



HAL
open science

Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state

Mickaël Thiery

► To cite this version:

Mickaël Thiery. Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state. Engineering Sciences [physics]. Ecole des Ponts ParisTech, 2005. English. NNT: . pastel-00001517

HAL Id: pastel-00001517

<https://pastel.hal.science/pastel-00001517>

Submitted on 24 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSEES

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Mickaël THIERY
Ingénieur des T.P.E.

SUJET DE THESE

**Modélisation de la carbonatation atmosphérique
des matériaux cimentaires**

**Prise en compte des effets cinétiques et des modifications
microstructurales et hydriques**

Soutenue le 19 septembre 2005 devant le Jury composé de :

| | | |
|------------------------|---|---|
| Président : | M. Abdelhafid KHELIDJ | (GeM Saint Nazaire) |
| Rapporteurs : | Mme. Ginette ARLIGUIE M. Jean-François DAÏAN | (LMDC Toulouse) (LTHE Grenoble) |
| Examineurs : | Mme. Karen L. SCRIVENER M. Benoit BARY M. Nouredine RAFAÏ | (EPFL Lausanne) (CEA Saclay) (LERM Arles) |
| Directeur de Thèse : | M. Patrick DANGLA | (LMSGC Marne-la-Vallée) |
| Conseillère d'études : | Mme. Géraldine VILLAIN | (LCPC Paris) |

Remerciements

Je présente à Monsieur Khelidj (Laboratoire GeM, Professeur à l'IUT de Saint-Nazaire et à l'Université de Nantes) mes remerciements respectueux pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes remerciements vont aussi à Madame Arliguie (Directrice du laboratoire L.M.D.C., Toulouse) et à Monsieur Daïan (Professeur au laboratoire L.T.H.E. à Grenoble) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Madame Sri-vener (Professeur à l'E.P.F.L., Lausanne) m'a fait l'honneur de s'intéresser à ce travail malgré ses lourdes charges. Je lui adresse mes plus vifs remerciements. Je témoigne aussi toute ma gratitude à Messieurs Bary (C.E.A., Saclay) et Rafai (L.E.R.M., Arles) qui se sont donnés la peine d'examiner cette thèse.

Je remercie Patrick Dangla (L.M.S.G.C., Marne-la-Vallée) qui a dirigé mes recherches. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses encouragements constants qui ont rendu ce travail possible.

Je tiens à remercier tout particulièrement Géraldine Villain (L.C.P.C., Paris), ma conseillère d'études. Elle a suivi au quotidien l'évolution de ma recherche : travailler ensemble a été un véritable plaisir. J'ai puisé abondamment dans sa générosité et sa créativité et ai largement bénéficié de l'enthousiasme qu'elle manifeste pour la Recherche. Elle n'a ménagé aucun effort, tant pour le démarrage que pour l'aboutissement de cette thèse.

Madame Baroghel-Bouny, Chef de la section Microstructure et Durabilité des Bétons (L.C.P.C, Paris) où j'ai réalisé cette thèse, a été critique avisée et a su débloquent des situations difficiles quand le doute s'est emparé de moi. J'ai apprécié la confiance qu'elle m'a manifesté en m'intégrant dans les nombreux projets de Recherche qu'elle pilote.

Je remercie aussi Pierre Rossi, Chef de la division Bétons et Composites Cimentaires (L.C.P.C., Paris), qui m'a accueilli dans son service et qui a témoigné de l'intérêt pour mes travaux de modélisation. Sa connaissance du matériau béton et ses conseils sur l'applicabilité des modèles du Génie Civil ont été précieux.

Je suis redevable à Olivier Coussy de nombreuses et fructueuses discussions au sujet de la thermodynamique des milieux poreux. Il m'a ouvert les yeux sur la description des couplages entre la chimie et les transports.

Monsieur Stefani a participé activement à l'élaboration du modèle analytique de carbonatation et à la compréhension de la théorie de Katz et Thompson pour la détermination de la perméabilité intrinsèque des matériaux cimentaires. Je l'en remercie vivement.

Les essais d'analyse thermique, chimique et de diffraction des rayons X ont été réalisés au service Physico-Chimie des Matériaux du L.C.P.C.. Je remercie à cet égard Gérard Platret, Etienne Massieu, Michèle Druon et Arnaud Plantet pour leur persévérance et pour le soin avec lequel ils ont réalisé ces essais. Il en va de même pour Fabienne Farcas qui a accepté de réaliser des spectrométries infrarouge à transformée de Fourier sur mes matériaux.

Je n'oublie pas non plus tout le personnel « durabiliste » de la section dans laquelle j'ai réalisé cette thèse. Pierre Roussel m'a aidé pour les gammadensimétries et Josette Gawsewitch pour les porosimétries au mercure. Jean-François Bouteloup a réalisé le sciage de mes matériaux. Je suis aussi redevable à Patrick Belin pour le soin avec lequel il a relu certains chapitres de ma thèse. Je pense aussi à Ludovic Routhe qui a retouché certaines figures du mémoire. Merci, enfin, à François Berthoumieux pour les services qu'il m'a apporté quant-à la gestion de mes missions en France et à l'Etranger pour valoriser mes travaux de Recherche.

Je remercie chaleureusement Marie-Aurélie pour avoir corrigé bon nombres de coquilles de mon mémoire et avoir été d'une aide précieuse sur l'utilisation du formidable traitement de texte LaTeX. Son soutien amical m'a accompagné tout au long de cette thèse.

Merci aussi à Marie, Sandrine, Jean-Louis et Nicolas pour leur gentillesse et leurs encouragements.

Je pense enfin à mes parents qui trouveront dans ce document le produit des efforts qu'en tous temps ils m'ont aidé à accomplir.

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Résumé | vii |
| Abstract | ix |
| Introduction générale | xi |
| I Résultats expérimentaux | 1 |
| 1 Etat des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires | 3 |
| 1.1 Introduction | 5 |
| 1.2 Quelques généralités sur le dioxyde de carbone | 5 |
| 1.3 La carbonatation des hydrates du béton | 9 |
| 1.4 Corrosion des armatures liée à la carbonatation | 15 |
| 1.5 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires | 20 |
| 1.6 Paramètres influençant la carbonatation | 26 |
| 1.7 Conclusions | 33 |
| 2 Présentation de la campagne expérimentale : matériaux, techniques et méthodes | 35 |
| 2.1 Introduction | 36 |
| 2.2 Matériaux de l'étude | 36 |
| 2.3 Essais de carbonatation accélérée en laboratoire | 39 |
| 2.4 Techniques de suivi de la progression de la carbonatation | 45 |
| 2.5 Techniques d'investigation de la microstructure | 55 |
| 2.6 Mesures des propriétés de transfert | 60 |
| 2.7 Conclusions | 64 |
| 3 Détermination de profils de porosité, de séchage et de carbonatation par gammadensimétrie | 67 |
| 3.1 Introduction | 69 |
| 3.2 Auscultation par gammadensimétrie : une mesure précise et non destructive | 70 |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.3 | Profils hydriques et profils de porosité déterminés par gammadensimétrie . . . | 78 |
| 3.4 | Etat hydrique initial des matériaux à l'issue du prétraitement (avant carbonatation accélérée) | 84 |
| 3.5 | Obtention de profils de carbonatation par gammadensimétrie | 88 |
| 3.6 | Analyses des profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie . . . | 100 |
| 3.7 | Conclusions | 108 |
| 4 | Dosage de la portlandite et des carbonates de calcium par analyse thermogravimétrique et profils de carbonatation | 111 |
| 4.1 | Introduction | 113 |
| 4.2 | Dosage par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique (A.T.G.-A.C.) | 113 |
| 4.3 | Dosage de $Ca(OH)_2$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation | 122 |
| 4.4 | Polymorphisme et stabilité thermique des carbonates de calcium formés au cours de la carbonatation | 134 |
| 4.5 | Dosage de $CaCO_3$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation | 141 |
| 4.6 | Conclusions | 147 |
| 5 | Etude de l'impact de la carbonatation sur la microstructure, les propriétés de transfert et l'état hydrique des matériaux cimentaires | 151 |
| 5.1 | Introduction | 153 |
| 5.2 | Mesures de la chute porosité associée à la carbonatation | 153 |
| 5.3 | Evolution des distributions poreuses après carbonatation | 160 |
| 5.4 | Evolution de la surface spécifique après carbonatation (mesures par porosimétrie au mercure) | 164 |
| 5.5 | Estimation qualitative de l'impact de la carbonatation sur la connectivité du réseau poreux | 168 |
| 5.6 | Impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert | 168 |
| 5.7 | Augmentation de la teneur en eau au cours de la carbonatation | 173 |
| 5.8 | Conclusions | 175 |
| II | Modélisation de la carbonatation atmosphérique | 177 |
| 6 | Modèles empiriques, semi-analytiques et analytiques de carbonatation | 179 |
| 6.1 | Introduction | 181 |
| 6.2 | Modèles empiriques | 181 |
| 6.3 | Modèles physico-chimiques analytiques : mise en équation simplifiée du problème de carbonatation | 183 |
| 6.4 | Modèle analytique de carbonatation à front raide | 187 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 6.5 | Modèle semi-analytique de Bakker : un modèle de carbonatation à front raide avec prise en compte des cycles de mouillage-séchage | 195 |
| 6.6 | Modèle analytique de carbonatation à front non raide : prise en compte des effets cinétiques | 200 |
| 6.7 | Conclusions | 212 |
| 7 | Modélisation numérique de la carbonatation | 215 |
| 7.1 | Introduction | 216 |
| 7.2 | Revue bibliographique des modèles numériques de carbonatation | 217 |
| 7.3 | Description du mécanisme physico-chimique de carbonatation | 219 |
| 7.4 | Description des transferts de matière | 232 |
| 7.5 | Equations de conservation | 237 |
| 7.6 | Méthode de résolution numérique | 239 |
| 7.7 | Conclusions | 245 |
| 8 | Comparaison des résultats du modèle numérique avec les résultats expérimentaux (calibration et validation) | 247 |
| 8.1 | Introduction | 249 |
| 8.2 | Calibration de la modélisation à partir des résultats expérimentaux obtenus sur la pâte <i>C45</i> | 249 |
| 8.3 | Simulations de la carbonatation accélérée de la pâte de ciment <i>C45</i> : profils et calculs de la profondeur de carbonatation | 254 |
| 8.4 | Etude de sensibilité | 267 |
| 8.5 | Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée des bétons <i>M25</i> , <i>M40</i> et <i>M50</i> | 268 |
| 8.6 | Conclusions | 277 |
| 9 | Conclusion générale et perspectives | 279 |
| A | Calculs de la correction et de l'incertitude sur l'épaisseur de matériau traversé par le faisceau | 305 |
| B | Présentation d'un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires | 309 |
| B.1 | Présentation théorique du modèle d'hydratation | 309 |
| B.2 | Simulations numériques de l'hydratation | 315 |
| C | Estimation de la surface spécifique et de la connectivité du réseau poreux par porosimétrie au mercure | 321 |

| | |
|---|------------|
| D Estimation de la conductivité électrique de la solution interstitielle saturant les pores des bétons | 325 |
| E Méthodes de Katz-Thompson : détermination indirecte de la perméabilité à l'eau liquide | 329 |

Résumé

La carbonatation atmosphérique est un des facteurs parmi les plus importants de la durabilité du béton armé. Elle repose sur l'action du CO_2 de l'atmosphère qui diffuse à travers le béton et se dissout en acide au contact de la solution interstitielle. Cette acidification du milieu induit une dissolution de la portlandite qui constitue la réserve de basicité du béton. La baisse du pH , d'une valeur de l'ordre de 13 à une valeur inférieure à 9, peut conduire à la corrosion des aciers du béton armé qui ne sont passivés et protégés qu'en milieu fortement basique.

L'objectif de la thèse est de construire un modèle physico-chimique de carbonatation des matériaux cimentaires permettant de prédire la chute du pH de la solution interstitielle, variable pertinente pour appréhender la corrosion des armatures. Une riche campagne d'analyses thermogravimétriques, de gammadensimétries et de porosimétries par intrusion de mercure, réalisées sur 3 bétons différents et plusieurs pâtes de ciment à base de *CEM I*, permet de comprendre les mécanismes physico-chimiques, de déterminer les conséquences de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique des matériaux, de calibrer et enfin de valider le modèle proposé à partir d'essais de carbonatation accélérée.

MOTS CLEFS

Bétons, carbonatation, portlandite, carbonates de calcium, gammadensimétrie, analyse thermogravimétrique, porosimétrie au mercure, microstructure, profils, diffusion, perméabilité, modélisation, cinétique chimique, équilibre chimique, séchage, volumes finis.

Abstract

Atmospheric carbonation is one of the most significant degradation factors in the durability of reinforced concrete structures. It entails the action of CO_2 in the atmosphere, which diffuses through the concrete and then dissolves when in contact with the pore solution. This phenomenon induces acidification of the medium, which leads to the dissolution of the hydrates composing the reserve of concrete basicity. Then the pH value abruptly decreases from a value of the order of 13 to one less than 9. It leads to the corrosion of the reinforced bars which are protected with a high pH level.

The aim of this work is to build up a physico-chemical modelling of carbonation of cement based materials which enables to predict the drop of the pH value in pore solution, given that the pH value constitutes a pertinent variables in comprehending reinforcement corrosion. A very informative experimental campaign (thermogravimetric analyses, gammadensitometry, mercury intrusion, etc.) is conducted on three different concrete mixes and many cement pastes (with cement *CEM I*). It is used to clarify the physico-chemical mechanism of carbonation in order to quantify the influence of carbonation on the microstructure and on the hydric state, to calibrate and eventually to validate the model with accelerated carbonation tests.

KEYWORDS

Concrete, carbonation, portlandite, calcium carbonates, gammadensitometry, thermogravimetric analysis, mercury porosimetry, microstructure, profiles, diffusion, permeability, modelling, chemical kinetic, chemical equilibrium, drying, finite volumes.

Introduction générale

La Direction des Routes du Ministère français de l'Équipement a conduit en 1997 des enquêtes d'Image Qualité des Ouvrages d'Art (enquête I.Q.O.A.) qui sont des évaluations précises du patrimoine national [Daly, 1999]. Il en est ressorti que les dégradations observées sur les ouvrages d'art en béton armé sont essentiellement dues à la corrosion des armatures. Par exemple, sur un échantillon de 315 ponts du réseau national (hors ponts métalliques et en maçonnerie), la base I.Q.O.A. indique que 89 d'entre eux sont atteints de corrosion, soit 28 % de l'échantillon. De plus, la plupart des désordres touchant les bâtiments est également liée à la corrosion des aciers.

Dans le système « béton armé », constitué du béton et des armatures en acier, la forte alcalinité ($pH \approx 13$) de la solution interstitielle contenue dans les pores permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, en perturber la stabilité chimique et dépassiver les armatures. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère et la pénétration des ions chlorure, provenant des eaux de mer, des embruns marins ou des sels de déverglaçage, sont les deux principales causes de ce phénomène.

La carbonatation consiste en l'action du CO_2 de l'atmosphère qui diffuse dans les pores du béton et se dissout en acide au contact de la solution interstitielle. Cette acidification du milieu conduit à la dissolution des hydrates, notamment de la portlandite $Ca(OH)_2$ qui joue un rôle de tampon sur le pH . Lorsque la portlandite a été entièrement consommée, ou qu'elle n'est plus accessible, le pH chute à une valeur inférieure à 9, permettant ainsi la corrosion des aciers. La carbonatation montre un second aspect : les microcristaux de carbonate de calcium $CaCO_3$ qui se forment à partir des hydrates sont bénéfiques, car ils obturent partiellement les pores du béton et augmentent sa résistance à la diffusion d'agents agressifs, tels que le CO_2 .

La façon la plus simple et la plus efficace de prédire la durée de vie des ouvrages consiste à évaluer la phase d'initiation (ou d'incubation) de la corrosion. En ce qui concerne la corrosion induite par la carbonatation, il s'agit de définir le temps nécessaire pour que le

premier lit des armatures soit dépassivé par l'action du dioxyde de carbone. Soulignons qu'il s'agit d'une démarche sécuritaire, puisque l'incubation de la corrosion ne conduit pas à une mise en danger immédiate de la structure.

Suivant cette approche, ce travail a pour principal objectif de fournir une modélisation physico-chimique de la carbonatation. Les données d'entrée doivent être des indicateurs de durabilité simples, mais suffisamment pertinents. La prédiction du pH de la solution interstitielle apparaît clairement comme une nécessité, puisqu'au regard de la corrosion des aciers le pH dans le matériau constitue la composante majeure de la durée de vie. Les changements de la microstructure et de l'état hydrique au cours de la carbonatation doivent être également pris en compte, afin de disposer d'un modèle qui décrive avec justesse le colmatage des pores et qui couple l'évolution de la composition chimique du matériau avec les modifications des propriétés de transfert.

La modélisation vise deux objectifs. D'une part, elle assiste l'ingénieur dans ses décisions pour la conception d'ouvrages dont la formulation et la mise en œuvre des matériaux doivent assurer pour la structure des performances de durabilité suffisantes. D'autre part, le recours à la modélisation permet une meilleure compréhension du rôle et de l'importance des différents phénomènes mis en jeu. De fait, les formulations de béton sont qualifiées à ce jour à partir d'expériences de carbonatation accélérée pratiquées en laboratoire. Ces essais cherchent à mettre en évidence des processus complexes, couplés et présentant de nombreuses non-linéarités, associant à la fois des mécanismes physiques de transfert et des réactions chimiques. L'analyse directe des résultats de ces expériences est alors délicate et à ce titre l'utilisation de modèles peut servir à découpler les phénomènes et à identifier des paramètres qu'il est impossible de caractériser directement à partir des expériences.

La modélisation de la carbonatation des matériaux cimentaires est rendue difficile du fait de certaines zones d'ombre qui persistent sur les mécanismes mis en jeu. La nature de la matière carbonatable dans un matériau cimentaire reste en effet problématique. Les modélisateurs intègrent la carbonatation du cristal $Ca(OH)_2$ et ne prennent généralement pas en compte la carbonatation des silicates de calcium hydratés ($C-S-H$), alors que ces derniers fixent théoriquement une quantité de CO_2 qui est non négligeable. Par contre, leur pouvoir tampon sur le pH de la solution interstitielle est plus faible que celui de $Ca(OH)_2$. Par ailleurs, il est reconnu que la vitesse de progression de la carbonatation diminue avec le temps, et ce d'autant plus vite que la formation de carbonates de calcium à partir des hydrates et le relargage d'eau de structure par la carbonatation colmatent partiellement les pores, ralentissant donc la pénétration du CO_2 et réduisant l'accessibilité des hydrates pour la dissolution. Dans ces conditions, l'évolution de la microstructure et de la teneur en eau suivant le degré de carbonatation doit être précisée.

Un des autres objectifs d'une campagne expérimentale est aussi de disposer de mesures

des données d'entrée des modèles qui doivent être, si possibles, conformes avec les indicateurs performantiels de durabilité identifiés dans la littérature (cf. [Baroghel-Bouny, 2004]).

Les sorties des modèles, tels le pH et les profils de $Ca(OH)_2$ et de $CaCO_3$, constituent des témoins de durée de vie pertinents. Leur mesure est donc indispensable pour calibrer et valider les modèles développés. Habituellement, une solution pH -métrique de phénolphthaléine est utilisée. Toutefois, comme cette technique ne repère que la profondeur correspondant à un pH de 9, elle ne permet pas d'apprécier une carbonatation partielle. Ainsi, pour suivre la pénétration de la carbonatation avec plus de précision, la détermination de l'ensemble du profil de carbonatation est requise. Des techniques et méthodes de mesure fiables de ces profils doivent donc être utilisées, voire développées si besoin est.

C'est dans ce contexte que ce travail de modélisation de la carbonatation a été commandé par le Laboratoire Central des Ponts et Chaussées. Dans un premier temps, on se limitera à une modélisation de la carbonatation de matériaux à base de ciment ordinaire *CEM I* sous conditions accélérées, pratiquées en laboratoire, tout en gardant à l'esprit que le modèle devra être suffisamment souple pour être utilisé *in fine* pour des conditions naturelles de carbonatation avec des cycles d'humidification-séchage. On s'appuiera sur une campagne expérimentale dont les objectifs sont (i) de clarifier certaines zones d'ombre au sujet du mécanisme physico-chimique de carbonatation, notamment sur la nature de la matière carbonatable, les cinétiques chimiques et le colmatage des pores, (ii) de fournir des évaluations précises des paramètres d'entrée du modèle et (iii) de calibrer et valider la modélisation proposée à partir des témoins de durée de vie mesurés.

Ce mémoire comporte deux parties : la première est liée aux aspects expérimentaux et la seconde est consacrée à la modélisation de la carbonatation. Ces deux parties sont découpées en huit chapitres.

PREMIERE PARTIE

Dans le chapitre I, on positionne l'étude expérimentale par rapport à un état des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires. Le chapitre II est dédié à la présentation des matériaux de l'étude (pâtes de ciment et bétons), ainsi qu'à celle du programme expérimental. Avec les chapitres III, IV et V, on traite des résultats expérimentaux obtenus lors des essais de carbonatation accélérée ; ils sont analysés et discutés en recoupant les différentes techniques de mesure. On commence par les résultats des essais de gammadensimétrie qui fournissent sur bétons des profils de carbonatation, exprimés en quantité de dioxyde de carbone fixée sur la matrice cimentaire (cf. chapitre III). Ensuite, le travail porte sur les profils de carbonatation déterminés par analyse thermogravimétrique, couplée à l'analyse chimique, en dosant la portlandite et les carbonates de calcium (cf.

chapitre IV). Globalement, la gammadensimétrie et l'analyse thermogravimétrique renseignent sur la nature de la matière carbonatable et sur le mécanisme de dégradation des hydrates, notamment en terme de cinétique. Enfin, un effort particulier est fait pour corrélérer la chute de porosité et l'augmentation de la teneur en eau observée au cours de la carbonatation à l'évolution de la composition chimique du matériau (cf. chapitre V).

SECONDE PARTIE

Dans le chapitre VI, après un bref état de l'art sur les modèles empiriques et analytiques de carbonatation des bétons, on propose une première modélisation simplifiée de la carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$. Les variations de porosité et de taux de saturation en eau liquide au cours de la carbonatation ne sont pas prises en compte et la cinétique de carbonatation de $Ca(OH)_2$ est écrite sous une forme simple qui permet au modèle de rester linéaire et analytiquement traitable. Bien que les hypothèses de ce modèle soient discutables et son champ d'utilisation limité, il a l'avantage d'aider à la compréhension des effets des cinétiques chimiques sur la carbonatation. Le chapitre VII est consacré à une modélisation plus complète de la carbonatation. Le modèle a pour principale originalité de faire appel à une description suffisamment fine du processus de carbonatation à l'échelle des pores pour prédire la chute du pH de la solution interstitielle. Les transferts en phase gazeuse et liquide sont écrits à l'échelle macroscopique. Les réactions de dissolution du CO_2 et de carbonatation de $Ca(OH)_2$, mais aussi des $C-S-H$, ainsi que les cinétiques chimiques associées, sont décrites, quantifiées et intégrées dans les bilans de matière. Les variations de porosité et de taux de saturation dues à la carbonatation sont également prises en compte. Parallèlement, les transferts hydriques entre le matériau et son environnement doivent être possibles. Le chapitre VIII constitue une calibration de cette modélisation à partir de profils de carbonatation accélérée obtenus sur une pâte de ciment. Les sorties du modèle sont confrontées avec les résultats de carbonatation accélérée sur bétons. On ajoute une étude de sensibilité du modèle portant sur les incertitudes des paramètres d'entrée.

Première partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 1

Etat des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Introduction | 5 |
| 1.2 | Quelques généralités sur le dioxyde de carbone | 5 |
| 1.2.1 | Le dioxyde de carbone dans l'atmosphère | 5 |
| 1.2.2 | Le dioxyde de carbone en solution aqueuse | 6 |
| 1.2.3 | Données physico-chimiques générales sur le dioxyde de carbone | 8 |
| 1.3 | La carbonatation des hydrates du béton | 9 |
| 1.3.1 | Carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$ | 9 |
| 1.3.2 | Carbonatation des silicates de calcium hydratés $C-S-H$ | 12 |
| 1.3.3 | Carbonatation des autres constituants des matériaux cimentaires | 14 |
| 1.3.4 | Aspects cristallographiques, morphologiques et chimiques des carbonates de calcium formés | 14 |
| 1.4 | Corrosion des armatures liée à la carbonatation | 15 |
| 1.4.1 | Quelques généralités sur la corrosion électrolytique | 15 |
| 1.4.2 | Corrosion des armatures du béton armé | 18 |
| 1.4.3 | Profondeur de carbonatation et corrosion | 19 |
| 1.5 | Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires | 20 |
| 1.5.1 | Evolution de la microstructure | 20 |
| 1.5.2 | Evolution des performances mécaniques | 23 |
| 1.5.3 | Evolution de la teneur en eau | 23 |
| 1.5.4 | Evolution des propriétés de transfert | 24 |
| 1.5.5 | Retrait de carbonatation | 25 |
| 1.6 | Paramètres influençant la carbonatation | 26 |
| 1.6.1 | Paramètres de formulation | 26 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.6.2 | Résistance mécanique à la compression | 27 |
| 1.6.3 | Indicateurs physico-chimiques performantiels de durabilité . . . | 27 |
| 1.6.4 | Caractéristiques de l'environnement | 31 |
| 1.6.5 | Cure des bétons et effets de paroi | 32 |
| 1.7 | Conclusions | 33 |

1.1 Introduction

La carbonatation des bétons correspond à un ensemble de mécanismes physiques et chimiques qui résultent de l'instabilité des phases $Ca(OH)_2$ et $C-S-H$ de la matrice cimentaire sous l'action du dioxyde de carbone CO_2 . Cette description phénoménologique occulte la complexité des mécanismes de dissolution et de précipitation et des transferts réellement mis en jeu. En vue de la modélisation de la carbonatation, il apparaît par conséquent utile de rappeler les informations nécessaires à la compréhension du mécanisme de diffusion-réaction du CO_2 dans les bétons.

Dans un premier temps, on revient sur quelques propriétés du CO_2 . Puis, on décrit les mécanismes réactionnels entre les hydrates du béton et le CO_2 . On aborde ensuite quelques généralités sur la corrosion des aciers liée à la carbonatation ; ces rappels sont l'occasion de présenter l'importance de mesurer avec précision le degré de carbonatation pour évaluer le risque réel de corrosion des armatures. Les conséquences de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique du matériau sont également rappelées. Enfin, une discussion porte sur le choix de paramètres pertinents pour traduire la susceptibilité d'un béton vis-à-vis de la carbonatation et servir de données d'entrée des modèles.

1.2 Quelques généralités sur le dioxyde de carbone

Toutes les considérations sur le comportement du béton sont généralement fondées sur l'hypothèse que l'air constituant le milieu ambiant ne réagit pas avec la pâte de ciment hydraté. Cependant, dans la réalité, l'air contient du CO_2 qui, en présence d'humidité, réagit avec le ciment hydraté ; l'agent réel est le CO_2 dissout dans la solution interstitielle des pores.

1.2.1 Le dioxyde de carbone dans l'atmosphère

L'action du CO_2 se manifeste à de faibles concentrations telles celles que l'on retrouve en milieu rural, où la fraction volumique en CO_2 est d'environ 0,03 %. Dans un local mal ventilé, ce pourcentage peut atteindre 0,1 % ; dans les grandes villes, le pourcentage moyen est de 0,3 % et peut atteindre 1 %. La paroi des tunnels routiers est un exemple de béton soumis à une concentration élevée de CO_2 .

Chaussadent [Chaussadent, 1999] montre que l'humidité relative influence peu la fraction volumique du CO_2 dans le mélange gazeux. En assimilant le CO_2 à un gaz parfait, sa concentration (en mol.L⁻¹) est donnée par :

$$[CO_2] = \alpha_{CO_2} \frac{p_{atm}}{RT} \quad (1.1)$$

α_{CO_2} est la fraction volumique en CO_2 , R la constante des gaz parfaits ($8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T (K) la température absolue et p_{atm} (Pa) la pression atmosphérique.

La figure 1.1 présente la concentration en CO_2 en fonction de la fraction volumique de CO_2 , pour une température de 20° C et une pression atmosphérique de 10^5 Pa .

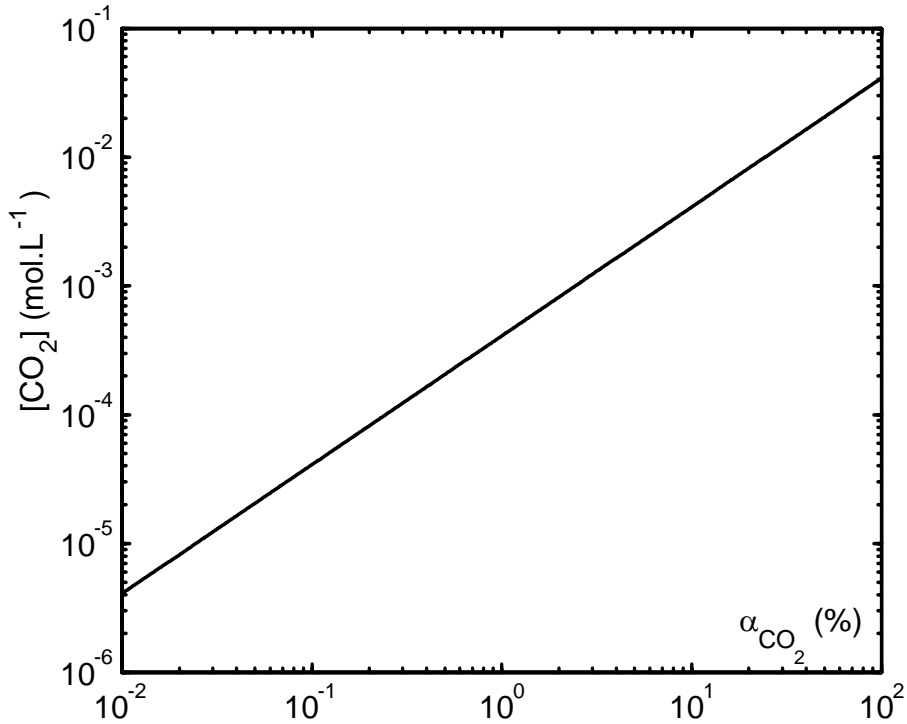


Fig. 1.1 – Concentration en CO_2 dans la phase gazeuse en fonction de la fraction volumique α_{CO_2} (à 20° C et sous une pression atmosphérique de 10^5 Pa).

1.2.2 Le dioxyde de carbone en solution aqueuse

Lorsqu'une solution est soumise à une pression partielle de CO_2 , le gaz se dissout et s'hydrate sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 , selon la réaction (\mathbf{R}_H) :



A l'équilibre, la loi de Henry exprime la concentration en H_2CO_3 dans la solution, en fonction de p_{CO_2} , la pression partielle en CO_2 :

$$[H_2CO_3] = H p_{CO_2} \quad (1.2)$$

avec $p_{CO_2} = \alpha_{CO_2} p_{atm}$

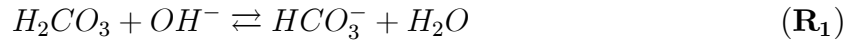
H est la constante de Henry pour le CO_2 ($\text{mol.L}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Elle dépend de la nature de l'électrolyte étudié et de la température. Pour une solution suffisamment diluée, on montre que H diffère peu de la constante de Henry H_0 pour l'eau pure (cf. [Danckwerts, 1970]).

En fonction de la concentration en CO_2 en phase gazeuse, la loi de Henry s'écrit aussi :

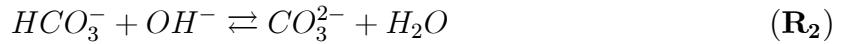
$$[H_2CO_3] = K_H[CO_2] \quad (1.3)$$

$$\text{avec } K_H = RT H_0$$

Dans l'eau, l'acide carbonique H_2CO_3 se comporte comme un diacide faible dont la dissociation a lieu en deux phases, désignées par les réactions.



$$K_1 = \frac{[HCO_3^-]}{[OH^-][H_2CO_3]} \quad (1.4)$$



$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[OH^-][HCO_3^-]} \quad (1.5)$$

Chacune de ces réactions est caractérisée par une équation d'équilibre (cf. équations 1.4 et 1.5) écrite en considérant que l'activité chimique des ions est égale à leur concentration. Cette hypothèse est acceptable lorsque la solution est suffisamment diluée. Usdowski [Usdowski, 1982] démontre en effet que, pour le système $CO_2 - H_2O$, ceci est le cas pour une pression partielle en CO_2 inférieure à 10^5 Pa. Ainsi, les coefficients d'activité $\gamma_i = a_i/[i]$ (a_i : l'activité chimique, $[i]$: la concentration de l'espèce i) sont proches de l'unité et l'erreur commise en assimilant les activités aux concentrations n'excède pas l'incertitude sur la détermination expérimentale des constantes d'équilibre.

A chacune de ces deux réactions de dissociation (\mathbf{R}_1) et (\mathbf{R}_2) correspond une acidité de l'acide carbonique H_2CO_3 : l'ion bicarbonate HCO_3^- et l'ion carbonate CO_3^{2-} . A l'équilibre, ces deux acidités ont des domaines de prédominance disjoints comme l'illustre la figure 1.2 : à 20° C, pour un pH supérieur à 10,3 c'est l'ion CO_3^{2-} qui prédomine et pour un pH compris entre 6,3 et 10,3 c'est l'ion HCO_3^- . Au cours de la carbonatation, le pH de la solution interstitielle du béton passe d'une valeur très basique, proche de 13,

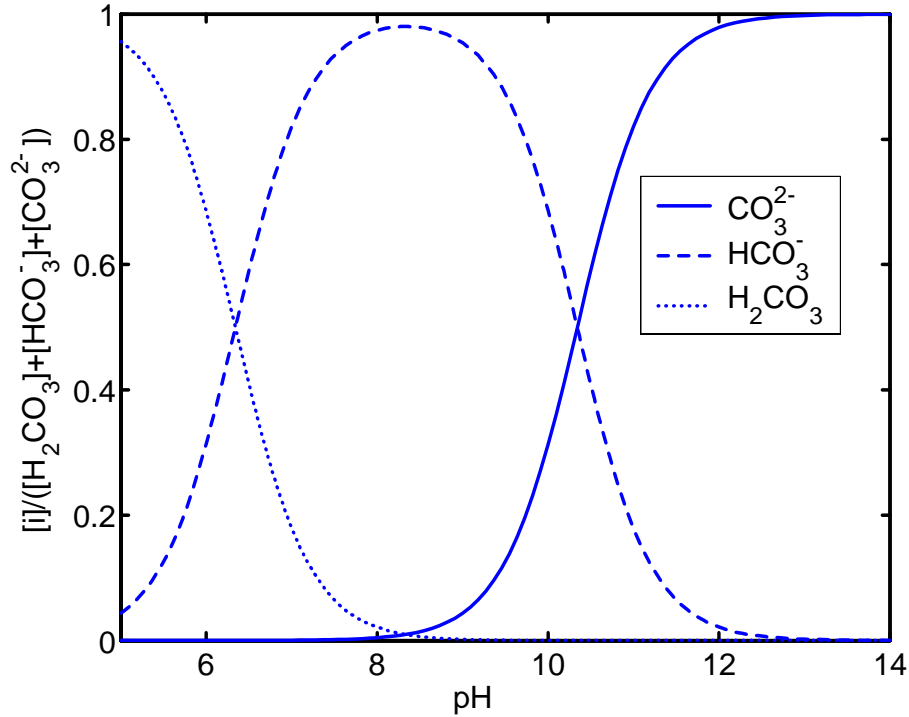


Fig. 1.2 – Fractions molaires des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (à $20^\circ C$ et à l'équilibre).

à une valeur inférieure à 9. L'existence de domaines de prédominance disjoints a donc un impact important sur le processus de carbonatation.

La réaction (\mathbf{R}_E) traduit l'autoprotolyse de l'eau et l'équation (1.6) est l'équilibre associé.



$$K_E = [OH^-][H^+] \quad (1.6)$$

1.2.3 Données physico-chimiques générales sur le dioxyde de carbone

Le tableau 1.1 rassemble quelques données sur le CO_2 à l'état gazeux et à l'état absorbé dans une solution aqueuse. On retiendra que les coefficients de diffusion en phase aqueuse du dioxyde de carbone ont un ordre de grandeur 10^4 fois plus faible qu'en phase gazeuse. Ce point sera utilisé ultérieurement pour simplifier la modélisation de la carbonatation (cf. chapitres VI).

| | |
|---|-----------------|
| Diamètre des molécule de CO_2 à l'état gazeux (nm) | 0,426 |
| Libre parcours moyen des molécules de CO_2 gazeux à 0° C (nm) | 63 |
| Viscosité dynamique du CO_2 gazeux à 20° C (Pa.s) | 1,48 |
| Coeff. de diffusion du CO_2 gazeux à 20° C ($m^2.s^{-1}$) | $1,6.10^{-5}$ |
| Coeff. de diffusion de H_2CO_3 à 20° C ($m^2.s^{-1}$) | $7,2.10^{-10}$ |
| Coeff. de diffusion de HCO_3^- à 20° C ($m^2.s^{-1}$) | $11,8.10^{-10}$ |
| Coeff. de diffusion de CO_3^{2-} à 20° C ($m^2.s^{-1}$) | $9,6.10^{-10}$ |

Tab. 1.1 – Caractéristiques du dioxyde de carbone en phase gazeuse et en phase liquide [Chaussadent, 1999].

1.3 La carbonatation des hydrates du béton

Le CO_2 , issu de l'environnement, pénètre sous forme gazeuse dans le milieu poreux qu'est le béton, se dissout dans la solution interstitielle des pores de la matrice cimentaire et réagit sur certains composés du béton pour former des carbonates de calcium. Les mécanismes prépondérants sont ceux de la carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$ et des silicates de calcium hydratés $C-S-H$.

1.3.1 Carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$

Les réactions d'hydratation des phases du clinker C_3S^1 (l'alite) et C_2S (la bélite) conduisent à la formation de portlandite $Ca(OH)_2^2$ qui cristallise sous forme de plaquettes hexagonales empilées dans les pores les plus larges laissés entre les grains de ciment en cours d'hydratation. Les cristaux de portlandite forment ainsi des agglomérats dont la taille, d'une dizaine de microns, augmente avec le rapport E/C . Chaussadent et al. [Chaussadent *et al.*, 2001] observent, au microscope électronique à balayage sur des fractures fraîches de pâtes de ciment, l'évolution de la taille moyenne des cristaux de portlandite en fonction du E/C . Les résultats sont consignés dans le tableau 1.2.

| | Taille moyenne des cristaux de $Ca(OH)_2$ (μm) | |
|-------|---|-----------|
| E/C | 1 mois | 2 ans |
| 0,25 | 4 – 10 | 8 – 15 |
| 0,35 | 10 – 20 | 10 – 30 |
| 0,45 | 10 – 30 | 20 – 40 |
| 0,60 | 80 – 100 | 100 – 120 |

Tab. 1.2 – Taille moyenne des amas de cristaux de portlandite en fonction de l'âge (conservation endogène) et du rapport E/C de pâtes de ciment [Chaussadent *et al.*, 2001].

¹Pour les cimentiers, C représente l'oxyde CaO , $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = F_2O_3$ et $H = H_2O$.

²La portlandite $Ca(OH)_2$ est aussi notée CH par les cimentiers.

Le passage en solution du CO_2 suivant les réactions (\mathbf{R}_H), (\mathbf{R}_1) et (\mathbf{R}_2) entraîne une baisse de la concentration en ions OH^- dans la solution interstitielle des pores, ce qui réduit le pH . Pour rétablir la basicité du milieu, la portlandite se dissout suivant la réaction (\mathbf{R}_P).



$$K_P = [Ca^{2+}][OH^-]^2 \quad (1.7)$$

Les ions calcium ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates suivant la réaction (\mathbf{R}_C) pour former du carbonate de calcium $CaCO_3$.



$$K_C = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (1.8)$$

La figure 1.3 illustre l'intervention combinée des trois phases : gazeuse, aqueuse et solide au cours du processus de carbonatation de la portlandite.

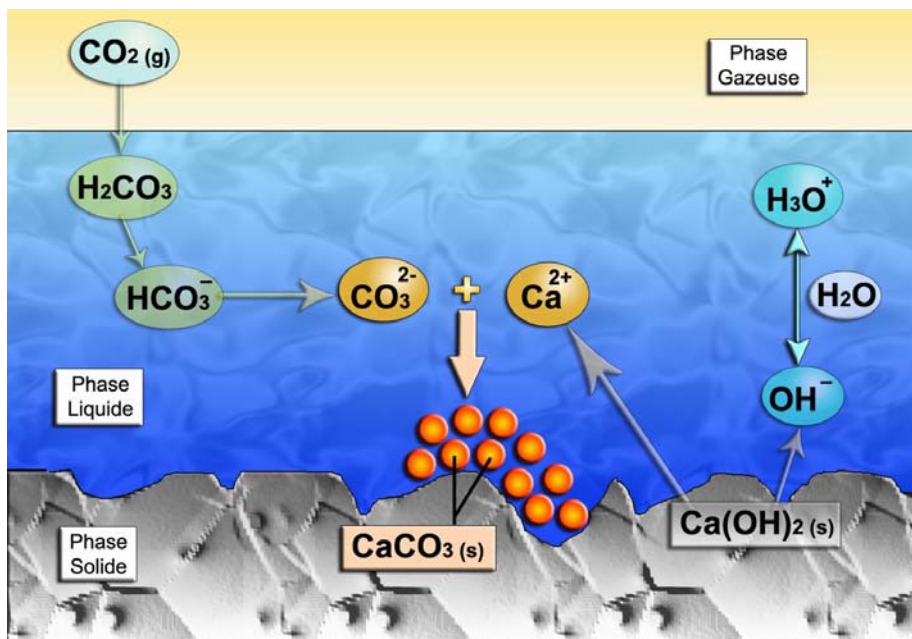
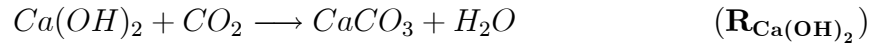


Fig. 1.3 – Mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$.

Dans le cadre d'une approche simplifiée, le mécanisme réactionnel de carbonatation de $Ca(OH)_2$ est synthétisé par la réaction chimique hétérogène suivante :



L'inconvénient de cette formulation est qu'elle masque toutes les étapes intermédiaires du mécanisme. En revanche, elle a l'avantage d'indiquer que la carbonatation de la portlandite s'accompagne globalement d'une libération d'eau de structure.

Les ions Ca^{2+} peuvent également réagir avec les ions HCO_3^- pour former des complexes tels que $CaHCO_3^+$ et $Ca(HCO_3)_2$, notamment lorsque les ions HCO_3^- sont prépondérants (pour un pH inférieur à 10,3, cf. figure 1.2). Cowie et Glasser [Cowie et Glasser, 1992] indiquent cependant que ces composés sont minoritaires dans les matériaux cimentaires carbonatés car, contrairement au carbonate de calcium $CaCO_3$, le bicarbonate de calcium $Ca(HCO_3)_2$ n'existe pas à l'état solide et ne peut pas précipiter. C'est pourquoi, on considère, dans la suite, que les ions Ca^{2+} précipitent uniquement sous forme de $CaCO_3$.

Il est possible de calculer la concentration en CO_2 en phase gazeuse pour laquelle le système $Ca(OH)_2 - CO_2 - CaCO_3 - H_2O$ est à l'équilibre : il faut alors associer aux équilibres (1.3), (1.4) et (1.5) de dissolution-dissociation du CO_2 en phase aqueuse les équilibres (1.7) de dissolution de $Ca(OH)_2$ et (1.8) de précipitation des carbonates de calcium. Il vient :

$$[CO_2] = \frac{K_C}{K_H K_1 K_2 K_P} \quad (1.9)$$

A 20° C, on calcule $[CO_2] = 3.10^{-15}$ mol.L⁻¹ (soit $\alpha_{CO_2} = 7,3.10^{-14}$ à la pression atmosphérique). Cette valeur est largement inférieure aux concentrations minimales qui sont observables dans l'atmosphère. De ce fait, les teneurs normales en CO_2 entraînent inévitablement la carbonatation de la portlandite.

Le pH de la solution interstitielle, qui correspond à l'équilibre du système $Ca(OH)_2 - CO_2 - CaCO_3 - H_2O$, est calculé en arrangeant les équations (1.3), (1.4), (1.5), (1.6), (1.7) et (1.9) avec la condition d'électroneutralité de la solution aqueuse, c'est-à-dire :

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (1.10)$$

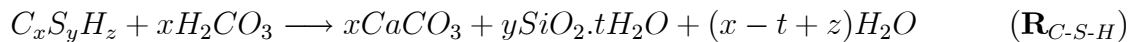
ce qui donne une équation dont la seule inconnue est la concentration en ions OH^- :

$$2\frac{K_P}{[OH^-]^2} + \frac{K_E}{[OH^-]} = \frac{K_C}{K_2 K_P} [OH^-] + 2\frac{K_C}{K_P} [OH^-]^2 + [OH^-]$$

Une résolution numérique indique que la solution de cette équation correspond à un pH de 12,4. La portlandite opère donc un effet tampon en maintenant le pH autour de cette valeur. Alors que cet hydrate n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique, cette caractéristique chimique lui confère un rôle fondamental dans le maintien de la durabilité des bétons. Cependant, le pH d'un matériau cimentaire est généralement supérieur à 12,4. On explique ce phénomène par la présence, même mineure, dans la solution interstitielle d'ions OH^- provenant des oxydes alcalins Na_2O et K_2O issus du ciment et éventuellement des additions minérales.

1.3.2 Carbonatation des silicates de calcium hydratés $C-S-H$

Les $C-S-H$ ³ proviennent, comme la portlandite, de l'hydratation des deux phases silicatées du clinker : C_3S et C_2S . La carbonatation des $C-S-H$ donne naissance à des carbonates de calcium, à un matériau siliceux hydraté (qualifié de gel de silice) et éventuellement à de l'eau libre. Cette réaction est considérée sous une forme topochimique (sans transport de matière ou phénomènes de dissolution-précipitation) entre phases hétérogènes :



Dunster [Dunster, 1989] propose un mécanisme de carbonatation des $C-S-H$. En suivant cette réaction par triméthylsilylation et par chromatographie en phase gazeuse, il met en évidence le passage par des intermédiaires de haut poids moléculaire dans la formation du matériau siliceux amorphe. Le CO_2 dissout en solution arrache des ions calcium aux $C-S-H$ en libérant des anions silicates. Les ions calcium précipitent avec les ions carbonates, tandis que les anions silicates peuvent se condenser avec d'autres silicates dans les $C-S-H$. Les espèces produites sont des intermédiaires qui peuvent à leur tour se condenser sur d'autres anions silicates pour finalement conduire à la formation de chaînes silicatées de plus en plus longues et de plus en plus pauvres en calcium, au point de mener à un matériau amorphe qui s'apparente à un gel de silice. Dunster conclut que la carbonatation des $C-S-H$ correspond à un processus de polymérisation des silicates formant des espèces qui ne sont plus représentatives des $C-S-H$ initiaux.

Groves et al. [Groves *et al.*, 1990] [Groves *et al.*, 1991] étudient également le mécanisme de carbonatation des $C-S-H$ présents dans des pâtes hydratées de C_3S . Les techniques utilisées sont la microscopie électronique à transmission, la diffraction X et l'analyse thermogravimétrique. Les auteurs [Groves *et al.*, 1990] indiquent que le $C-S-H$ externe

³Les silicates de calcium hydratés sont notés $C-S-H$ par souci de simplification des notations. Ils correspondent en fait à $CaO-SiO_2-H_2O$.

carbonaté garde une structure fibreuse, mais ces fibres sont constituées de silice microporeuse, noyées dans des microcristaux de carbonates de calcium. Le $C-S-H$ interne, quant à lui, devient inhomogène et se transforme en un gel microporeux très riche en silice. Dans [Groves *et al.*, 1991], Groves et al. suivent plus spécifiquement la carbonatation par résonance magnétique nucléaire. Ils constatent que les $C-S-H$ évoluent progressivement au cours de leur carbonatation avec un retrait du calcium et une polymérisation des silicates, jusqu'à donner naissance à un gel de $C-S-H$ pauvre en calcium qui se transforme, dans les derniers stades de la réaction, en un gel de silice. Ces résultats corroborent ceux de Dunster [Dunster, 1989], mais également les nombreux travaux qui ont mis en évidence la réduction du rapport molaire C/S^4 des $C-S-H$ par analyse X (cf. par exemple [Kobayashi *et al.*, 1994]).

Groves et al. mettent l'accent sur le fait que leurs observations proviennent de carbonatation avec du CO_2 pur, ce qui accélère considérablement la réaction de carbonatation par rapport à ce qu'elle aurait été en milieu atmosphérique. Leur principale remarque est qu'il faut rester très pondéré en ce qui concerne l'interprétation des résultats portant sur des tests de carbonatation accélérée. Sous carbonatation atmosphérique, ils observent en effet que les $C-S-H$ continuent à se polymériser à un degré élevé, mais sans formation de gel de silice. Certes, une attention particulière doit être portée à l'exploitation de résultats obtenus dans des ambiances de CO_2 pur comme modèle pour les pâtes carbonatées à l'air ; cependant, il faut souligner que les résultats obtenus par Groves et al. correspondent sans doute à une carbonatation naturelle partielle, puisque celle-ci n'a duré que deux mois et qu'elle a porté sur une tranche de pâte de C_3S de 0,5 mm d'épaisseur, tandis que Dunster a pu identifier par triméthylsilylation en carbonatation naturelle du gel de silice sur une pâte de ciment broyée, de rapport E/C équivalent, après trois mois de carbonatation naturelle. Il est donc difficile de trancher sur l'existence d'une différence de structure des $C-S-H$ selon les deux modes opératoires : carbonatation accélérée et carbonatation naturelle.

Ces $C-S-H$, qui représentent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, confèrent au matériau béton l'essentiel de sa résistance mécanique. En revanche, ils ont un pouvoir tampon sur le pH de la solution interstitielle plus faible que la portlandite. Par conséquent, leur prise en compte dans le mécanisme de carbonatation n'est pas indispensable. Néanmoins, ces hydrates induisent des modifications importantes de la microstructure qui doivent, quant à elles, être prises en compte. De plus, le fait que les $C-S-H$ consomment du CO_2 peut interférer avec la carbonatation de la portlandite. Ce point doit également être intégré dans les modèles.

⁴ CaO/SiO_2 .

1.3.3 Carbonatation des autres constituants des matériaux cimentaires

Le C_3A (la céélite) s'hydrate avec l'eau pour former des aluminates de calcium hydratés. L'hydratation du C_3A donne également de l'ettringite (le trisulfoaluminate de calcium) et du monosulfoaluminate de calcium qui sont créés à partir des sulfates présents dans le ciment.

Les aluminates hydratés sont sensibles à la carbonatation. Des études (notamment [Sauman et Lach, 1972]) indiquent qu'ils se carbonatent en produisant des carbonates de calcium, des hydroxydes d'aluminium et de l'eau.

La carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium produit du gypse qui est très soluble dans l'eau et très réactif. Elle peut donc conduire à des réactions secondaires [Grandet, 1975] [Nshikawa *et al.*, 1992] [Xiantuo *et al.*, 1994] [Zhou et Glasser, 2000] [Kouznetsova *et al.*, 2003]. Ainsi, si les produits de carbonatation se trouvent en présence de portlandite et d'eau, il peut se reformer de l'ettringite à partir des aluminates et du gypse libérés par la carbonatation.

Ces hydrates sont présents en petite quantité dans les matériaux cimentaires usuels à teneurs en sulfates et/ou en aluminates modérées (faible teneur en C_3A pour les ciments PM^5 et/ou ES^6). De plus, ils se carbonatent très vite. C'est pourquoi, leur carbonatation est généralement négligée dans la modélisation (cf. chapitre VII et VIII).

Il en est de même pour les alcalins Na_2O et K_2O contenus dans le ciment ou les additions minérales. En fait, tout se passe comme si la modélisation pouvait débiter quand la phase préliminaire de carbonatation de ces éléments est achevée. C'est l'approche que nous retiendrons dans la modélisation.

1.3.4 Aspects cristallographiques, morphologiques et chimiques des carbonates de calcium formés

Les carbonates de calcium naturels se forment en général dans un milieu où le pH est de l'ordre de 9 et où ils sont surtout en quasi-équilibre avec la solution. La carbonatation dans les bétons suit une filière très différente, puisque la phase cimentaire hydratée constitue un système polyphasé, plus ou moins humide, constamment hors équilibre et où le pH est très élevé. De ces différences découlent des processus de formation des carbonates de calcium distincts sur les plans cristallographiques et morphologiques.

⁵Prise Mer

⁶Eaux Sulfatées

Différentes phases cristallines de carbonates de calcium sont identifiées dans les matériaux cimentaires carbonatés : la calcite, la vatérite et l'aragonite. Ces trois formes ont bien la même formule chimique $CaCO_3$, mais elles sont distinctes sur le plan cristallographique : la calcite est rhomboédrique, l'aragonite orthorhombique et la vatérite hexagonale. De plus, la morphologie des précipités est très différente : les précipités de calcite s'apparentent à des macrocristaux cubiques dont la taille est de l'ordre du micromètre, tandis que les précipités de vatérite et d'aragonite sont des microcristaux de taille plus petite et de forme plutôt sphérique [Hostomsky et Jones, 1991] [Tai et Chen, 1998].

Sur le plan chimique, les études thermodynamiques relatives au système $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ datent de plus d'un demi-siècle. De nombreuses théories ont été proposées et plusieurs diagrammes d'équilibre ont été établis. Dans la plupart des cas, il est légitime de considérer que la constante d'équilibre K_C du $CaCO_3$ est identique pour les différentes phases cristallines. C'est également cette hypothèse que nous privilégierons dans la modélisation.

En substituant les équations (1.3), (1.4) et (1.5) de dissolution-dissociation du CO_2 , l'autoprotolyse de l'eau (1.6) et l'équilibre de précipitation de $CaCO_3$ (1.8) avec la condition d'électroneutralité de la solution interstitielle (1.10), il vient :

$$\frac{2K_C}{K_H K_1 K_2 [OH^-]^2 [CO_2]} + \frac{K_E}{[OH^-]} =$$

$$K_H K_1 [OH^-] [CO_2] + 2K_H K_1 K_2 [OH^-]^2 [CO_2] + [OH^-]$$

Il est alors possible d'exprimer, en fonction de la fraction volumique en CO_2 , le pH d'équilibre du système $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ correspondant à un matériau complètement carbonaté ou, tout du moins, où la portlandite n'est plus accessible (cf. figure 1.4).

1.4 Corrosion des armatures liée à la carbonatation

La carbonatation de la matrice cimentaire diminue le pH de la phase aqueuse des pores du béton qui n'offre alors plus de protection à l'acier.

1.4.1 Quelques généralités sur la corrosion électrolytique

Si on immerge un métal dans un électrolyte, des ions du métal passent en solution. Deux métaux différents immergés dans la même solution auront un potentiel différent et lorsqu'on relie les métaux par un conducteur, des électrons vont se déplacer du métal qui a le potentiel le plus bas (l'anode) vers le potentiel le plus élevé (la cathode). On réalise ainsi une pile électrolytique.

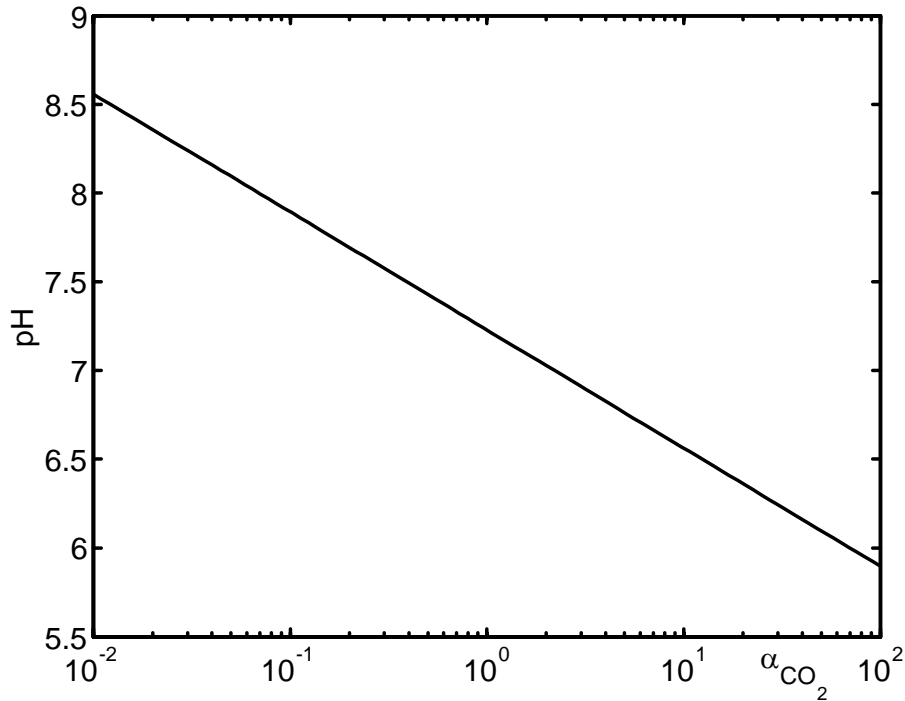


Fig. 1.4 – pH à l'équilibre du système $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ en fonction de la fraction volumique en CO_2 .

Une différence de potentiel peut également apparaître si un seul métal est utilisé et lorsque les deux électrodes sont placées dans des électrolytes différents. C'est ce qui se passe avec les armatures dans le béton armé : l'électrolyte se trouve dans les pores du béton et sa composition peut varier le long de l'armature, ce qui entraîne l'apparition de piles entre des points de potentiel différent.

Les réactions qui peuvent se produire sont les suivantes :

- 1) **La dissolution du fer à l'anode :** $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
- 2) **La décomposition de l'eau à la cathode :** $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \longrightarrow 2OH^-$
- 3) **La migration des ions OH^- vers l'anode :** $Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$

Une représentation schématique de ces réactions est donnée sur la figure 1.5.

L'hydroxyde de fer (II) $Fe(OH)_2$ n'est pas stable en solution aqueuse aérée : en présence d'oxygène, il se transforme en hydroxyde de fer (III) $Fe(OH)_3$, puis en oxydes de fer (cf. figure 1.5). Selon les conditions, la composition des produits d'oxydation est variable et peut être représentée par la formule suivante : $(FeO)_x(Fe_2O_3)_y(H_2O)_z$.

Retenons qu'il y a trois facteurs qui rendent possible la corrosion :

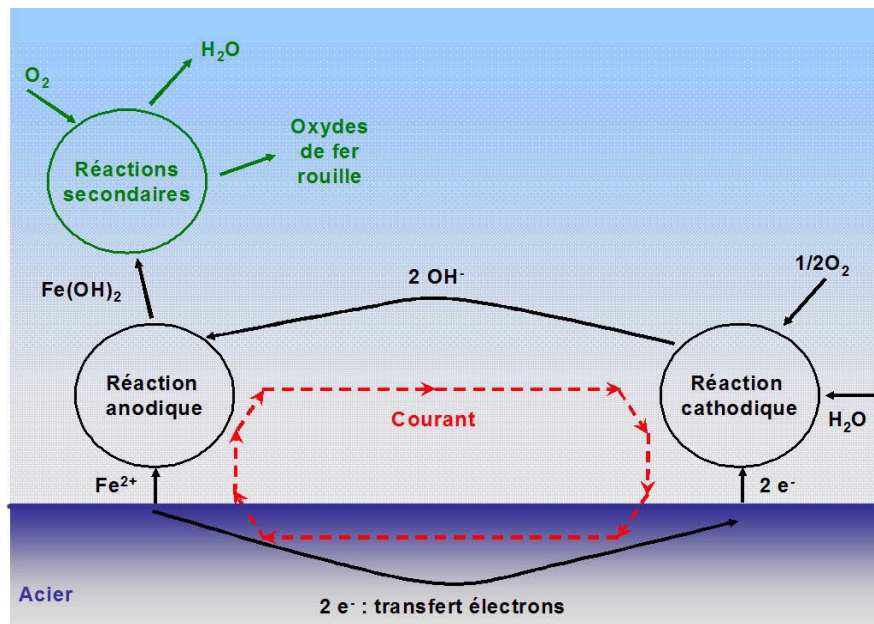


Fig. 1.5 – Représentation schématique de la réaction de corrosion des aciers [Houst, 1989].

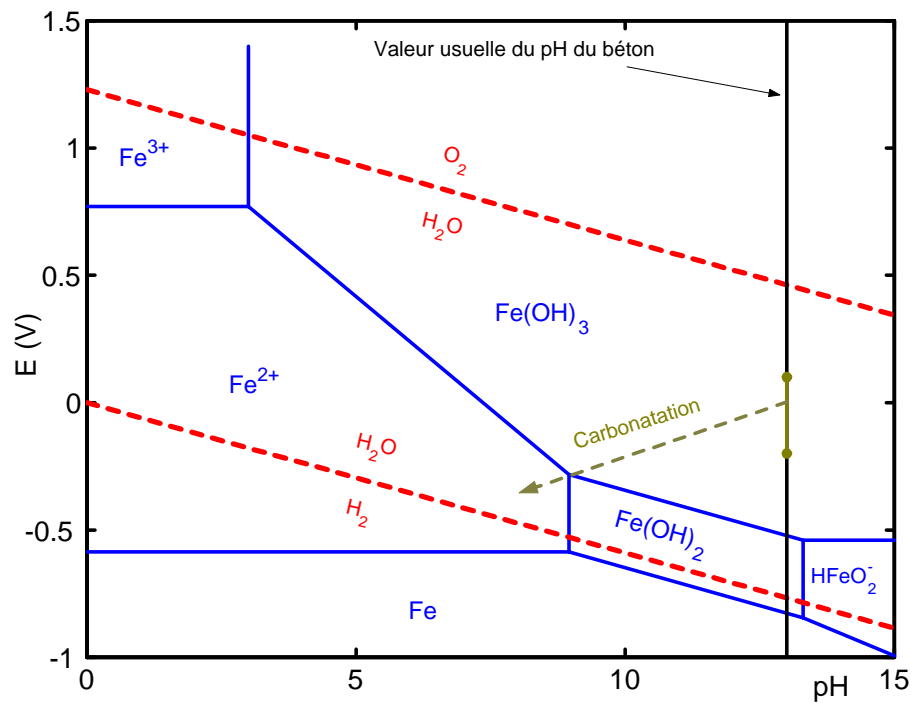


Fig. 1.6 – Diagramme de Pourbaix du système $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ à 25°C (le potentiel électrique est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

a) **La conductivité électrolytique du béton.** La présence d'eau est essentielle. Elle réagit avec l'oxygène à la cathode et permet d'établir le circuit des charges électriques et des ions entre l'anode et la cathode ;

b) **La présence d'oxygène.** L'oxygène (en phase gazeuse) est nécessaire à la cathode où il se combine avec l'eau et les électrons pour former les ions hydroxydes OH^- . Si le béton est saturé d'eau, la corrosion des aciers n'est donc pas possible. De plus, la présence d'oxygène à l'anode modifie la composition chimique des produits de corrosion ;

c) Lorsque la corrosion a lieu, les réactions qui se produisent dépendent de la **nature de l'électrolyte** (essentiellement de son pH) et du potentiel électrique de surface des aciers. L'effet de ces facteurs est montré sur le diagramme de Pourbaix simplifié⁷ du Fer (figure 1.6). On distingue trois cas de figure :

- Les zones de corrosion correspondant aux domaines de prédominances des espèces Fe^{2+} , Fe^{3+} et $HFeO_2^-$;
- Une zone d'immunité sans corrosion correspondant au domaine d'équilibre du fer Fe : les ions métalliques ne peuvent s'échapper de la surface du métal ;
- Deux zones de passivation correspondant à l'équilibre des hydroxydes de fer II $Fe(OH)_2$ et III $Fe(OH)_3$: à la place de la rouille se forme une pellicule protectrice d'hydroxydes de fer qui empêche la corrosion de l'acier.

1.4.2 Corrosion des armatures du béton armé

La solution dans les pores du béton est une solution alcaline qui a un pH proche de 13. Pour les structures exposées à l'air dans des conditions normales, les mesures de potentiel électrique des armatures donnent généralement des valeurs variant entre $-0,2$ V et $0,1$ V. Dans un tel milieu, l'acier est passivé (cf. figure 1.6). Or, la carbonatation du béton entraîne une baisse du pH à une valeur d'environ 9. Dans ce milieu, l'armature voit alors son potentiel électrique chuter vers les valeurs négatives. Elle se retrouve dans une zone de corrosion. La pathologie qui apparaît est une corrosion généralisée se traduisant par une diminution progressive de la section des armatures. De plus, la formation de rouille expansive exerce une pression sur le béton entourant l'armature. Cette pression est souvent suffisante pour provoquer l'éclatement du béton d'enrobage.

La présence d'eau est très importante pour la corrosion car elle diminue la résistance électrique. Ainsi, la corrosion est essentiellement un problème pour les bétons humides, mais non saturés d'eau puisque la vitesse de diffusion de l'oxygène devient comparative-ment nulle dans l'eau par rapport à celle dans l'air. On estime généralement que la vitesse de corrosion est maximale pour une humidité relative proche de 95 % [Tuutti, 1982].

⁷On parle de diagramme simplifié, car les oxydes de fer formés en présence d'oxygène à partir des hydroxydes de fer II et III ne sont pas représentés.

En plus de la carbonatation, la présence de chlorures dans l'eau des pores du béton est également défavorable du point de vue de la corrosion. Ces chlorures proviennent de l'eau de mer et/ou des sels de déverglaçage. Ils détruisent le film passivant qui protège le métal. La destruction de cette protection se produit localement sur les surfaces les plus sensibles, ce qui conduit à l'apparition de piqûres qui deviennent de petites anodes formant des piles de corrosion actives avec un pH très bas, d'environ 4 à 5. Le processus de corrosion des armatures par les chlorures s'amorce lorsque les chlorures atteignent l'armature en concentration suffisante pour dépassiver l'acier. Cette concentration limite est d'autant plus importante que le pH de la solution interstitielle est élevé, puisque le seuil critique de dépassivation des aciers correspond à un rapport $[Cl^-]/[OH^-]$ proche de 0,6 [Hausmann, 1967]. Dès lors, lorsque des chlorures sont présents dans les bétons carbonatés, le seuil de dépassivation est atteint plus facilement. En effet, une concentration en chlorures 10^4 fois plus petite suffit à initier la corrosion dans un matériau carbonaté, ce qui est confirmé expérimentalement par Chaussadent et Dron [Chaussadent et Dron, 1992]. Là encore, ceci justifie que le pH doit être une donnée de sortie indispensable des modèles de carbonatation.

1.4.3 Profondeur de carbonatation et corrosion

Du point de vue de la corrosion liée à la carbonatation, la vie de service d'une structure armée est subdivisée en une période d'initiation et une période de propagation de la corrosion. Lors de l'inspection d'ouvrages, il est donc indispensable de pouvoir estimer l'état de progression de la carbonatation dans la couche de béton d'enrobage, afin de savoir si le premier lit d'armatures est en danger ou d'estimer quand il le sera.

La profondeur de carbonatation est couramment mesurée au moyen d'un indicateur de pH , la phénolphthaléine, dont le pH de virage se situe autour de 9. Le béton non carbonaté se colore en rose tandis que le béton carbonaté ne change pas de couleur. L'inconvénient de cette méthode est que la ligne d'équi- pH qui correspond à la valeur limite de pH en dessous de laquelle il y a risque de corrosion pourrait en théorie être située derrière la ligne révélée par projection de phénolphthaléine en direction de la zone non carbonatée. D'ailleurs, Hamada [Hamada, 1968] montre que la corrosion peut être initiée pour un pH compris entre 10 et 11. Ceci est d'autant plus problématique, que le front de carbonatation n'est pas raide [Parrott et Killoh, 1989] [Rahman et Glasser, 1989] [Houst et Wittmann, 2002] [Lo et Lee, 2002] et que du dioxyde de carbone pénètre au-delà de la profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine et peut avoir déjà induit une chute de pH suffisante pour qu'il y ait corrosion des aciers. La figure 1.7 illustre schématiquement ce phénomène.

En définitive, pour estimer avec plus de précision le risque de corrosion des aciers, on requiert l'utilisation de profils de carbonatation. Du reste, le recours à des indicateurs

pH -métriques, dont les zones de virage sont distinctes de celle de la phénolphthaléine, est également possible.

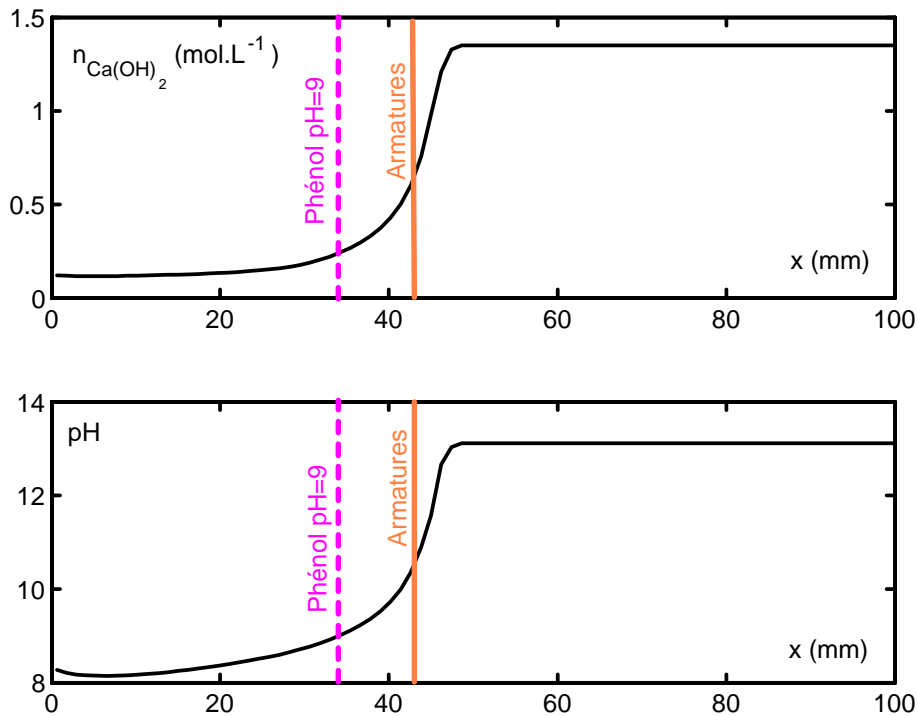


Fig. 1.7 – Forme du front de carbonatation. $n_{Ca(OH)_2}$ est la teneur en portlandite par unité de volume de béton.

1.5 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

Du point de vue du béton seul, on considère que la carbonatation a un effet bénéfique : en effet, en réduisant la porosité, elle améliore les performances mécaniques et limite la pénétration d'agents agressifs ; on parle d'un effet dit de « colmatage » des pores.

1.5.1 Evolution de la microstructure

Au niveau des modifications de la texture poreuse, il faut d'abord signaler que la réaction de carbonatation de la portlandite entraîne une augmentation du volume de la phase solide. Le tableau 1.3 fournit d'ailleurs les valeurs de volume molaire de la portlandite à comparer à celles des trois formes cristallines de carbonate de calcium.

Commençons par détailler l'impact de la carbonatation sur les matériaux à base de ciment *CEM I*. Pihlajavaara [Pihlajavaara, 1968] montre que la porosité, mesurée par intrusion de mercure, d'une pâte de ciment *CEM I* de $E/C = 0,3$ chute de 31,6 % à 25,6 %

après 32 mois de carbonatation naturelle. Houst et Wittmann [Houst et Wittmann, 1994], puis Ngala et Page [Ngala et Page, 1997], généralisent ce résultat sur des pâtes de ciment de E/C variant de 0,3 à 0,8 : ils observent des baisses de porosité en absolu allant de 10 % à 15 %.

| Cristaux | Volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) |
|--------------------------------------|---|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Portlandite | 33 |
| CaCO_3 Calcite | 35 |
| CaCO_3 Vatérite | 38 |
| CaCO_3 Aragonite | 34 |

Tab. 1.3 – Volume molaire de la calcite, de la vatérite, de l’aragonite et de la portlandite [Houst et Wittmann, 1989].

Les résultats de Ngala et Page [Ngala et Page, 1997] sont consignés dans le tableau 1.4. On y indique la chute $\Delta\phi$ de porosité accessible à l’eau entre l’état non-carbonaté et l’état carbonaté des différentes pâtes de ciment *CEM I*. En appliquant les formules de Bogue à partir de la composition chimique du ciment, on calcule les fractions massiques φ_{C_3S} et φ_{C_2S} des phases C_3S et C_2S du clinker. On trouve $\varphi_{C_3S} = 0,44$ et $\varphi_{C_2S} = 0,28$. En supposant que l’hydratation du ciment est complète et que les *C-S-H* formés ont pour stœchiométrie $C_3S_2H_3$, il est possible de calculer, à partir des formules (1.11) et (1.12), les teneurs en portlandite et en $C_3S_2H_3$ pour une hydratation complète du ciment par unité de volume de pâte de ciment (à l’état frais) :

$$n_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = \frac{\rho_C}{\frac{E\rho_C}{C\rho_E} + 1} \left[\frac{3\varphi_{C_3S}}{2M_{C_3S}} + \frac{\varphi_{C_2S}}{2M_{C_2S}} \right] \quad (1.11)$$

$$n_{C_3S_2H_3} = \frac{\rho_C}{\frac{E\rho_C}{C\rho_E} + 1} \left[\frac{\varphi_{C_3S}}{2M_{C_3S}} + \frac{\varphi_{C_2S}}{2M_{C_2S}} \right] \quad (1.12)$$

ρ_E est la masse volumique de l’eau liquide et ρ_C celle du ciment. M_i est la masse molaire de la phase i du clinker.

En considérant une différence maximale de volume molaire entre le carbonate de calcium et la portlandite (c’est-à-dire : $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ pour la forme vatérite comme forme cristalline du CaCO_3 , cf. tableau 1.3), on propose dans le tableau 1.4 une estimation de la baisse de porosité $\Delta\phi_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ liée à la seule carbonatation de la portlandite. Les résultats obtenus sous-estiment les valeurs expérimentales observées. Par conséquent, ce

| E/C | $\Delta\phi$ (%) | $n_{Ca(OH)_2}$ (mol.L ⁻¹) | $n_{C_3S_2H_3}$ (mol.L ⁻¹) | $\Delta\phi_{Ca(OH)_2}$ (%) |
|-------|---------------------|--|---|--------------------------------|
| 0,5 | 14,6 | 4,530 | 2,173 | 2,3 |
| 0,6 | 13,4 | 4,037 | 1,936 | 2,0 |
| 0,7 | 9,9 | 3,640 | 1,746 | 1,8 |

Tab. 1.4 – Relation entre la baisse de porosité (cf. [Ngala et Page, 1997]) et l'évolution de la composition chimique des matériaux cimentaires au cours de la carbonatation.

calcul met en exergue que la baisse de porosité est liée à la carbonatation d'autres hydrates que la portlandite, tels les *C-S-H*. Ce constat a été aussi présenté par Thiery et al. [Thiery *et al.*, 2003c] pour des bétons à base de *CEM I*.

Pour traduire dans les modèles cet effet de « colmatage », il faut pouvoir relier la baisse de porosité à l'évolution de la composition chimique du matériau cimentaire. Pour ce faire, il convient de connaître la variation de volume molaire associée à la carbonatation des *C-S-H*. C'est sur ce point que nous axerons notamment nos travaux dans le chapitre V.

La distribution de la taille des pores est également fortement modifiée par la carbonatation. Les mesures de porosité par porosimétrie au mercure réalisées par Pihlajavaara [Pihlajavaara, 1968] et Bier et al. [Bier *et al.*, 1987] indiquent que le volume des pores de rayon inférieur à 0,1 μm est réduit sur des pâtes de rapport E/C compris entre 0,3 et 0,5 (ciment *CEM I*). Par cette même technique, Houst et Wittmann [Houst, 1991] [Houst et Wittmann, 1994] complètent ces résultats en observant, qu'en plus de la baisse du volume des micropores, une macroporosité de rayon supérieur à 0,1 μm apparaît pour une pâte de ciment *CEM I* de $E/C = 0,8$. Miragliotta [Miragliotta, 2000] confirme cette tendance sur un béton de ciment ordinaire à fort $E/C = 0,62$. Toutefois, l'état actuel des connaissances ne permet pas d'expliquer ce phénomène.

Pour les matériaux à base de ciment *CEM I*, cette augmentation du volume des macropores est suffisamment limitée pour ne pas entraîner d'accroissement de la porosité totale. En revanche, pour les matériaux comportant des additions minérales, du type cendres volantes ou laitiers, ce phénomène est bien plus marqué [Ngala et Page, 1997], de telle sorte que la porosité puisse globalement augmenter. C'est notamment le cas si la teneur massique en laitier par rapport au liant excède 50 % ou si le mûrissement du laitiers est insuffisant [Ceukelaire et Nieuwenburg, 1993]. Pour les cendres volantes, l'accroissement de porosité n'est significatif que si le pourcentage de cendres dépasse 30 %. Ce comportement trouve vraisemblablement son origine dans la nature des hydrates formés à partir de ces ajouts minéraux qui est différente de celle des *C-S-H* et de la portlandite apparaissant lors de l'hydratation d'un ciment *CEM I*.

1.5.2 Evolution des performances mécaniques

La réduction de porosité liée à la carbonatation entraîne corrélativement une augmentation de résistance mécanique. La calcite qui s'est formée consolide la microstructure. Il est en effet bien connu que le carbonate de calcium est un excellent liant : c'est lui qui d'ailleurs assure l'essentiel de la résistance mécanique des mortiers de chaux. La résistance à la compression et à la flexion de bétons au ciment *CEM I* conservés dans une atmosphère de dioxyde de carbone peut augmenter au maximum de 30 % par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de CO_2 [Lea, 1970]. L'augmentation de résistance est d'autant plus marquée que le rapport E/C du matériau est bas [Young *et al.*, 1974].

On sait que ces améliorations des performances mécaniques peuvent être mises à profit dans certains procédés de traitement des bétons. La carbonatation accélérée n'est d'ailleurs pas sans intérêt pour l'industrie de la préfabrication, notamment pour des pièces minces non armées [Vénuat et Alexandre, 1968a]. Estoup [Estoup, 1987] va d'ailleurs jusqu'à carbonater ses bétons, sous conditions endogènes, en incorporant au moment du malaxage des produits susceptibles de dégager du dioxyde de carbone dans la masse, tels les polyisocyanates.

Contrairement aux matériaux cimentaires de ciment *CEM I*, on observe avec les ciments à base de laitiers et de cendres volantes une perte de résistance mécanique après carbonatation. Ceci est conforme à l'augmentation de porosité faisant suite à la carbonatation de ces matériaux (cf. § 1.5.1).

1.5.3 Evolution de la teneur en eau

La carbonatation induit localement une accumulation d'humidité dans les pores : Pihlajavaara observe sur matériaux carbonatés une augmentation de la teneur en eau évaporable par séchage à 105° C [Pihlajavaara, 1968]. Comme l'indiquent les réactions ($\mathbf{R}_{Ca(OH)_2}$) et (\mathbf{R}_{C-S-H}), la carbonatation de la portlandite et des *C-S-H* libère une partie de l'eau de structure des hydrates (cf. respectivement § 1.3.1 et 1.3.2). Ce point est aussi souligné par Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1968]. Cette eau relarguée peut évidemment participer à la composition de la solution interstitielle et contribuer au transport d'agents agressifs.

Toutefois, il n'existe pas encore de relation claire entre la quantité d'eau produite et l'évolution de la composition chimique au cours de la carbonatation. On ne connaît pas la fraction d'eau de structure véritablement libérée par la carbonatation des *C-S-H*. Ce point est crucial si on souhaite intégrer cet aspect dans une modélisation complète de la carbonatation des matériaux cimentaires et méritera toute notre attention dans le chapitre V de ce mémoire.

1.5.4 Evolution des propriétés de transfert

L'évolution de la microstructure, qui accompagne la carbonatation, a un impact sur les propriétés de transfert des matériaux cimentaires : coefficients effectifs de diffusion aux ions et aux gaz et perméabilité aux gaz et à l'eau liquide.

Le coefficient effectif de diffusion au gaz (oxygène ou hydrogène) est diminué après la carbonatation de matériaux à base de ciment *CEM I* [Daimon *et al.*, 1971]. L'effet de la carbonatation sur le coefficient de diffusion effectif des ions en solution est plus délicat à prévoir. En effet, il existe des interactions complexes entre les ions en solution et la surface des particules de *C-S-H* chargées négativement. Ainsi, une double couche électrique, présente à la surface des pores, freine la diffusion des anions. Le champ d'action de cette double couche est de l'ordre de grandeur du nanomètre, ce qui justifie que son action sur la diffusion des ions chlorures dans les pores du béton ne soit pas négligeable. Ainsi, alors que l'oxygène aqueux et l'ion chlorure ont des coefficients de diffusion très proches dans l'eau pure, Yu et Page [Yu et Page, 1991], Ngala *et al.* [Ngala *et al.*, 1995] et Castellote *et al.* [Castellote *et al.*, 2001] indiquent que le transfert des ions chlorures, dans des pâtes de ciment saturées d'eau, est considérablement ralenti comparativement à celui de l'oxygène. Or, la carbonatation modifie profondément la structure des *C-S-H* et réduit l'influence de cette double couche sur la diffusion des chlorures. Ce point explique que Ngala et Page [Ngala et Page, 1997] observent paradoxalement sur matériaux saturés une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures à l'issue de la carbonatation de pâtes de ciment *CEM I*.

Concernant l'effet de la carbonatation sur la perméabilité, il existe très peu de résultats dans la littérature scientifique. Soulignons que Meyer [Meyer, 1968] indique qu'en débit de la baisse de porosité occasionnée la carbonatation naturelle ne semble pas avoir d'impact sur la perméabilité à l'eau liquide d'éprouvettes de béton carbonatées prélevées par carottage sur ouvrage. Daimon *et al.* [Daimon *et al.*, 1971] arrivent aux mêmes conclusions pour la perméabilité aux gaz oxygène et hydrogène. Le faible impact de la carbonatation sur la perméabilité des matériaux cimentaires est vraisemblablement à corrélérer à la création d'une macroporosité capillaire qui viendrait masquer l'effet de la baisse de porosité (cf. § 1.5.1).

Il est observé par Meyer [Meyer, 1968] qu'un béton carbonaté sèche plus vite qu'un même béton non carbonaté. Ceci est un résultat attendu, si on considère que le séchage est essentiellement régi par le transfert convectif de l'eau liquide sous l'effet des gradients de pression capillaire [Mainguy *et al.*, 1999]. En effet, nous savons, en observant les isothermes de sorption, qu'à une humidité relative donnée une pâte de ciment carbonatée contient moins d'eau liquide qu'une même pâte non carbonatée [Pihlajavaara, 1968], en raison de la baisse de porosité qui accompagne la carbonatation. Ainsi, si la perméabi-

lité du matériau reste pratiquement inchangée après carbonatation, il est normal que la carbonatation accroisse sa vitesse de séchage.

1.5.5 Retrait de carbonatation

Comme on l'a déjà vu, la carbonatation entraîne une augmentation du volume de la phase solide. Il apparaît donc, à première vue, curieux que cette réaction induise un retrait et non un gonflement. Pourtant toutes les expériences mettent en évidence ce retrait. Afin d'expliquer cette apparente contradiction, trois explications ont été proposées dans la littérature.

Powers [Powers, 1962] indique que les cristaux de portlandite commencent par se dissoudre dans l'eau, puis sous l'effet de gradients hydrauliques et diffusifs, les ions Ca^{2+} peuvent migrer vers les espaces vides partiellement désaturés du milieu poreux. C'est dans ces vides que les ions calcium pourront former des carbonates de calcium dont l'expansion s'effectue librement sans exercer de contraintes dans la pâte. Ce faisant, les contraintes, initialement imposées sur les cristaux de portlandite, se trouvent libérées et la compressibilité de la pâte de ciment hydraté est augmentée. La dissolution de la portlandite fait disparaître certaines liaisons chimiques, tandis que la précipitation de carbonates de calcium en crée d'autres. Globalement, c'est donc le réarrangement de la microstructure qui occasionne du retrait. Cependant, il apparaît également que les matériaux cimentaires dépourvus de portlandite (exemple du béton cellulaire autoclavé) présentent aussi un retrait de carbonatation non-négligeable. De ce fait, la carbonatation d'autres hydrates que la portlandite est vraisemblablement impliquée dans le retrait de carbonatation.

La diminution de la quantité d'eau chimiquement liée aux $C-S-H$ est aussi avancée comme cause de retrait. Ainsi, selon Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1967] [Swenson et Sereda, 1968], le retrait de carbonatation ne serait pas uniquement dû à la carbonatation de $Ca(OH)_2$, mais s'expliquerait également par la déshydratation et par la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des $C-S-H$. Groves et al. [Groves *et al.*, 1990] ajoutent, qu'au cours de la carbonatation, le transfert du calcium des zones internes vers les zones externes des $C-S-H$ pourrait conduire au retrait de carbonatation du matériau.

Enfin, le retrait de carbonatation correspondrait à une forme de retrait de dessiccation associé à la production d'eau par carbonatation (cf. § 1.5.3). Par exemple, Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1967] [Swenson et Sereda, 1968] signalent que le transfert de leau libérée est freinée par la présence d'une gangue de $CaCO_3$ autour des cristaux de portlandite ; ce qui crée un gradient de teneur en eau à travers la couche de carbonates entre l'interface $Ca(OH)_2 - CaCO_3$ et les pores où l'humidité est plus facilement évacuée.

Globalement, ce gradient hydrique serait suffisant pour occasionner la fissuration de la gangue de carbonates de calcium et du retrait.

L'explication du retrait de carbonatation par du retrait de dessiccation reste cependant suspecte si on considère que l'augmentation de la teneur en eau due au relargage de l'eau des hydrates induit aussi un gonflement. En fait, pour comprendre ce mécanisme, il convient de rappeler que l'évolution de la microstructure au cours de la carbonatation et l'hystérésis présente entre les courbes de pression capillaire en sorption et en désorption justifient sans doute que la phase le retrait de dessiccation, qui accompagne le transfert de l'eau libérée par carbonatation, compense le gonflement produit initialement par l'imbibition.

Le phénomène de retrait de carbonatation est très complexe et il n'est pas encore prouvé que le retrait de carbonatation soit une cause notable de microfissuration des matériaux cimentaires. Il ne fera pas l'objet de cette étude.

1.6 Paramètres influençant la carbonatation

Les paramètres qui sont prépondérants dans le mécanisme de carbonatation sont liés à l'accessibilité au dioxyde de carbone (point de vue physique) et à la quantité de matière carbonatable (point de vue chimique). On propose ici des indicateurs de durabilité physico-chimiques pertinents et robustes pour exprimer la sensibilité d'un matériau vis-à-vis de la carbonatation et servir ainsi de données d'entrée pour les modèles.

1.6.1 Paramètres de formulation

De nombreuses recherches ont été réalisées pour connaître l'influence du E/C (C peut être remplacé par la quantité totale de liant L en qu'à d'ajout d'additions minérales) sur la vitesse de carbonatation : citons Vénuat et Alexandre [Vénuat et Alexandre, 1968b] qui illustrent notamment que la progression de la carbonatation dans des bétons de ciment $CEM I$ est facilitée quand le E/C augmente. Loo et al. [Loo *et al.*, 1994] ont étudié aussi l'influence de la teneur en ciment sur la carbonatation. Ils établissent que l'effet du dosage en ciment est insignifiant comparativement à celui du E/C .

Il est reconnu que l'utilisation dans un béton d'un liant à base de cendres volantes, de laitier ou même de fumées de silice accroît significativement la carbonatation par rapport à un béton de ciment $CEM I$. Cette évaluation se fonde sur la connaissance de la microstructure et de la composition chimique de la pâte de ciment durci résultant de l'utilisation de ciments composés. D'un point de vue chimique, les additions minérales conduisent à des matériaux à faible teneur en portlandite. Il résulte qu'une plus petite

quantité de CO_2 est nécessaire pour consommer toute la portlandite, de sorte que le pH chute plus facilement. D'un point de vue physique, il existe un autre effet, à savoir l'obtention d'une pâte de ciment hydraté moins connectée et éventuellement plus dense, ce qui abaisse le coefficient de diffusion au CO_2 . Même si pour les bétons à hautes performances, contenant de la fumée de silice, c'est clairement ce deuxième aspect qui prédomine, il est généralement difficile d'estimer lequel des effets chimique ou physique l'emporte. Dès lors, on retient que la seule donnée du rapport eau sur liant ne permet pas de savoir si la réduction de porosité ou de connectivité est suffisante pour compenser l'affaiblissement du pouvoir tampon de la solution interstitielle.

1.6.2 Résistance mécanique à la compression

Il a souvent été considéré qu'il était possible de corrélérer la profondeur de carbonatation à la résistance mécanique à la compression du béton. Cette affirmation est une simplification grossière. En effet, l'approche selon laquelle durabilité et résistance sont liées positivement est discutable [Neville, 2001]. Les changements de propriété des ciments (la finesse et la teneur en C_3S plus élevées, l'utilisation d'additions minérales, etc.) et l'ajout d'adjuvants font que les nouveaux ciments peuvent obtenir la même résistance mécanique qu'auparavant avec un E/C plus élevé et une durabilité donc réduite d'un point de vue chimique.

1.6.3 Indicateurs physico-chimiques performantiels de durabilité

Pour assurer la durabilité d'un béton de structure vis-à-vis d'agressions chimiques extérieures, les normes actuelles ($EN 206 - 1^8$ notamment) imposent des exigences en terme de moyens de formulation, portant sur le E/C maximum et le dosage en ciment minimum à utiliser en fonction de l'environnement extérieur. Ces critères constituent un progrès par rapport à l'époque où seule la résistance mécanique était considérée. Ils sont toutefois insuffisants pour traduire la durabilité des bétons actuels. De plus, ces paramètres de formulation sont inadaptés pour quantifier le phénomène de carbonatation et pour servir de données d'entrée dans des modèles physico-chimiques de prédiction de la durée de vie. Ce faisant, on s'oriente de plus en plus vers l'utilisation d'indicateurs de durabilité physiques et chimiques qui expriment directement les performances du matériau en terme de durabilité [Baroghel-Bouny, 2004]. On présente ici les indicateurs physico-chimiques performantiels qui conditionnent la vitesse de carbonatation.

⁸Norme européenne : bétons - Partie I : spécifications, performances, production et conformité. A.F.N.O.R., janvier 2000 et dispositions nationales.

INDICATEURS PHYSIQUES

La **porosité** ouverte ϕ d'un béton est tout à fait pertinente pour traduire la résistance d'un matériau cimentaire à la diffusion du dioxyde de carbone. Il existe plusieurs types de porosité qui diffèrent suivant le protocole expérimental adopté. La porosité accessible à l'eau ϕ_E est déterminée par pesée hydrostatique suivant le mode opératoire préconisé dans [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997a]. C'est la technique la plus simple et la plus praticable. Elle permet d'estimer la quasi-totalité du volume poreux du matériau. La porosité accessible au mercure ϕ_{Hg} peut aussi être utilisée, en gardant à l'esprit qu'elle sous-estime la porosité réelle, car elle ne donne accès qu'à une gamme réduite du spectre poral.

Le **taux (ou degré) de saturation des pores** S est la fraction du volume des vides connectés rempli par de l'eau liquide. La fraction gazeuse disponible pour le transfert du CO_2 est en effet $\phi(1 - S)$. Ainsi, si le matériau est saturé d'eau ($S = 1$), la diffusion du CO_2 n'est possible qu'à travers la solution interstitielle, ce qui freine considérablement la progression de la carbonatation. *A contrario*, si le taux de saturation est trop faible ($S \rightarrow 0$), la dissolution du CO_2 est fortement limitée et la cinétique de carbonatation des hydrates est alors très lente.

Le taux de saturation est lié à l'humidité relative HR régnant dans les pores. A température fixée T , le nombre de couches de molécule d'eau adsorbées sur la surface des pores est une fonction croissante de la pression partielle de l'eau dans la phase gazeuse, donc de l'hygrométrie. Au-delà d'une certaine humidité, l'accroissement de l'épaisseur de la couche adsorbée conduit à la condensation capillaire de l'eau dans les pores. A l'équilibre et à une température donnée, les isothermes de sorption-désorption décrivent ce phénomène [Baroghel-Bouny, 1994] en reliant le taux de saturation S à l'humidité relative HR qui est imposée. L'humidité relative peut être transformée suivant l'équation de Kelvin en pression capillaire $p_c = p_g - p_l$ qui est égale à la différence de pression entre celle de la phase gazeuse et celle de la phase liquide :

$$p_c = -\frac{\rho_E RT \ln HR}{M_{H_2O}} \quad (1.13)$$

M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau. R est la constante des gaz parfaits, T la température absolue et ρ_E la masse volumique de l'eau. HR est l'humidité relative régnant dans les pores.

Les **propriétés de transfert** du béton (perméabilité et coefficient de diffusion) jouent un rôle clé dans l'évaluation et la prévision de la durabilité des structures armées.

Pour ce qui concerne la carbonatation, c'est le transport du CO_2 par diffusion à travers la phase gazeuse du béton qui est important. Il est caractérisé par un **coefficient de dif-**

fusion effectif D_{CO_2} . A partir de mesures du coefficient de diffusion à l'azote sur des mortiers mis à l'équilibre à différentes hygrométries, Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] relie empiriquement le coefficient D_{CO_2} à la porosité ϕ_p de la phase « pâte de ciment hydraté » du mortier et à l'humidité relative imposée :

$$D_{CO_2} = 1,64 \cdot 10^{-6} \phi_p^{1,8} (1 - HR)^{2,2} \quad (1.14)$$

D_{CO_2} s'exprime alors en $m^2 \cdot s^{-1}$.

Les deux variables ϕ_p et HR ne semblent pas physiquement pertinentes pour exprimer la résistance que constitue un mortier humide à la diffusion du dioxyde de carbone. On choisit plutôt d'exprimer D_{CO_2} en fonction de la porosité ϕ totale du matériau et du taux de saturation S .

L'expression la plus commune pour décrire les effets de résistance d'un milieu poreux à la diffusion est la suivante :

$$D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \phi (1 - S) \tau_g \quad (1.15)$$

Le coefficient de diffusion au sein du milieu poreux est considéré comme proportionnel au coefficient de diffusion $D_{CO_2}^0$ donné à l'échelle microscopique, c'est-à-dire hors milieu poreux ($1,6 \cdot 10^{-5} m^2 \cdot s^{-1}$ à $25^\circ C$). Le facteur de proportionnalité s'exprime à partir de la réduction d'espace offerte au gaz pour diffuser $\phi(1 - S)$. On multiplie en général ce facteur par la tortuosité de la phase gazeuse τ_g traduisant l'allongement du chemin à parcourir par le gaz pour traverser le milieu poreux. On cale cette tortuosité en fonction de ϕ et de S à partir des résultats de Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] qui fournissent suffisamment de renseignements pour réaliser le passage de ϕ_p à ϕ à partir des formulations des matériaux et celui de HR à S grâce aux courbes de sorption des mortiers étudiés. Une loi est calée sous la forme $\tau_g = \phi^a (1 - S)^b$ avec $a = 1,74$ et $b = 3,20$. Au final, l'expression de D_{CO_2} est :

$$D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \phi^{2,74} (1 - S)^{4,20} \quad (1.16)$$

Le figure 1.8 fournit la comparaison entre les valeurs expérimentales de D_{CO_2} extraites des travaux de Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] et celles calculées avec l'équation (1.16).

La perméabilité quantifie l'aptitude d'un matériau à se laisser traverser par un fluide sous un gradient de pression totale. On définit en mécanique une perméabilité intrinsèque mesurée en m^2 , théoriquement indépendante de la nature du fluide. Cependant, Mainguy

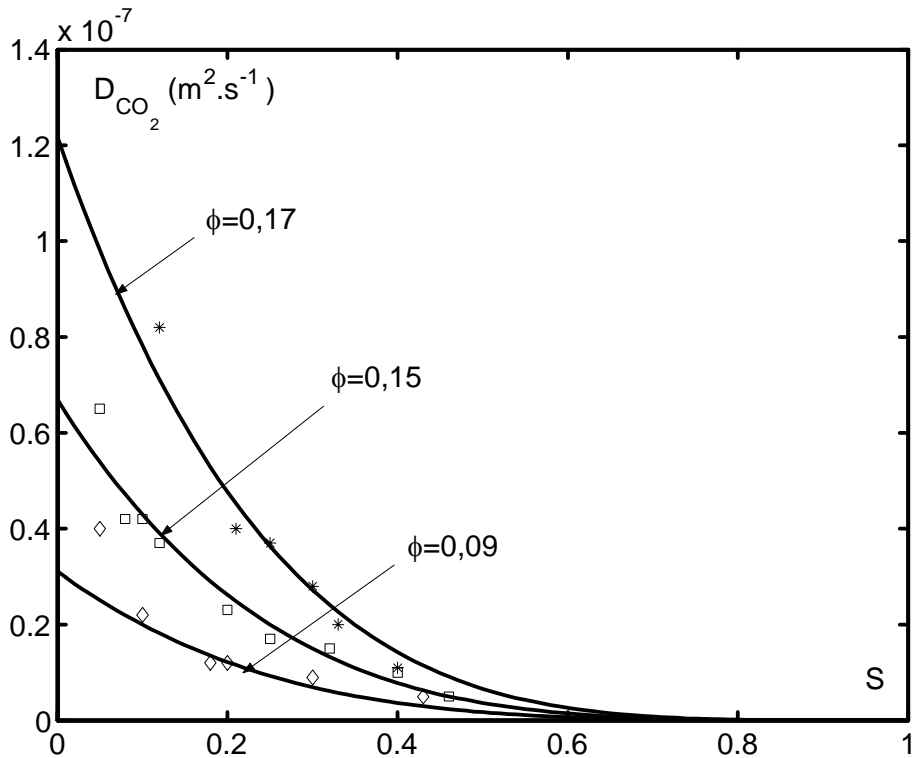


Fig. 1.8 – Calage de la loi d'évolution du coefficient de diffusion au CO_2 en fonction de la porosité ϕ et du taux de saturation S (mesures sur mortiers tirées de [Papadakis *et al.*, 1991b]).

et al. [Mainguy *et al.*, 1999] rappellent qu'il existe dans le cas des matériaux cimentaires une différence de valeur non négligeable (au moins deux ordres de grandeur) entre la perméabilité intrinsèque mesurée avec un gaz et celle avec de l'eau liquide. Cet écart est généralement imputé à une forte interaction physique entre les molécules d'eau et la matrice cimentaires à proximité des parois internes délimitant l'espace poreux du matériau. L'écoulement de l'eau liquide dans les matériaux cimentaires n'est alors décrit par la loi de Darcy que sous réserve de l'introduction d'une perméabilité intrinsèque spécifique à l'eau.

Mainguy et al. [Mainguy *et al.*, 1999] indiquent que, pour les milieux peu perméables comme les bétons, le transfert darcéen de l'eau liquide joue un rôle prépondérant dans le séchage : la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide est donc un paramètre fondamental pour décrire l'état hydrique des matériaux cimentaires. Etant donné que cet état hydrique conditionne fortement la pénétration du CO_2 , la **perméabilité intrinsèque à l'eau liquide** apparaît comme un indicateur de la durabilité des bétons vis-à-vis de la carbonatation.

Dans le cas des bétons ordinaires, la perméabilité à l'eau liquide peut être déterminée expérimentalement à partir d'un essai de perméabilité à l'eau sous pression

[Baroghel-Bouny, 2004]. Néanmoins, il n'existe pas encore de véritables recommandations consensuelles de la communauté scientifique sur le mode opératoire à utiliser. De plus, pour les bétons faiblement perméables (bétons ordinaires de bonne qualité et bétons de hautes à très hautes performances) la mesure directe de la perméabilité à l'eau liquide est délicate, voire impossible. Il faut alors envisager d'avoir recours à des méthodes indirectes combinant modèles et expériences. Citons notamment la méthode de Katz-Thompson fondée sur la théorie de la percolation et développée à l'origine pour les roches [Katz et Thompson, 1986] [Thompson *et al.*, 1999].

INDICATEURS CHIMIQUES

La **teneur initiale en portlandite** d'un béton est un indicateur chimique de durabilité important. C'est d'ailleurs une donnée d'entrée cruciale de la plupart des modèles de carbonatation.

La teneur en portlandite est mesurable par analyse chimique à partir d'une extraction à l'eau sucrée, puis d'un dosage au calcium. Cette méthode n'est applicable que si la quantité d'anhydres résiduels est faible. L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) permet également d'évaluer la teneur en $Ca(OH)_2$ en déterminant la surface du pic énergétique endothermique associé à la déshydratation de $Ca(OH)_2$ lors d'une élévation de température [Ramachandran, 1979]. La diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique peuvent être aussi utilisées pour quantifier la portlandite [Midgley, 1979].

Il existe par ailleurs des modèles qui, à partir d'une description de l'hydratation, permettent de calculer l'évolution au cours du temps de la teneur en portlandite. On cite notamment les approches de Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] et de Mounanga et al. [Mounanga *et al.*, 2004]. Les paramètres d'entrée sont la formulation du matériau et la composition chimique du ciment utilisé.

La **teneur en C-S-H** est un indicateur de durabilité, certes secondaire au vue de la prédiction du pH , mais indispensable pour estimer la résistance d'un béton à la carbonatation. Il est difficile expérimentalement de déterminer, aussi simplement que pour la portlandite, la teneur en C-S-H.

1.6.4 Caractéristiques de l'environnement

Il existe évidemment une étroite corrélation entre la **concentration en CO_2 de l'atmosphère** environnant le matériau et l'aptitude de celui-ci à se carbonater. Les épaisseurs carbonatées sont évidemment plus élevées dans les ambiances les plus riches en CO_2 .

La vitesse de carbonatation du béton dépend principalement de la facilité avec laquelle le dioxyde de carbone de l'air pénètre à l'intérieur de la matrice cimentaire. L'**hygrométrie**

de l'environnement extérieur est donc déterminante, puisqu'elle conditionne le taux de saturation du parement et donc la place laissée pour le transfert du CO_2 . C'est elle qui est la source des transferts hydriques de dessiccation ou d'humidification du matériau.

L'effet de la **température** sur la vitesse de carbonatation est assez incertain. D'une part, une élévation de température accélère les réactions chimiques (thermoactivation selon la loi d'Arrhenius). De surcroît, elle favorise le séchage des pores et ainsi l'accès du CO_2 dans la matrice cimentaire. D'autre part, une augmentation de la température diminue la solubilité du CO_2 (diminution de la constante de Henry H_0 , cf. § 1.2.2) et réduit la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse comme l'indique l'équation (1.1). Ces deux effets opposés amènent Chaussadent [Chaussadent, 1999] à proposer que des variations de températures raisonnables n'ont que peu d'influence sur la cinétique de carbonatation des bétons. C'est la raison pour laquelle on n'en tiendra pas compte dans notre modélisation.

1.6.5 Cure des bétons et effets de paroi

Les caractéristiques d'un béton durci dépendent grandement des conditions de conservation qui déterminent, dans une large mesure, les réactions d'hydratation et la porosité du matériau. Lorsque le durcissement d'un béton s'effectue dans l'eau, on observe une réduction progressive de la porosité. Il en est tout autrement si le mûrissement a lieu en contact direct avec l'atmosphère et si aucune précaution de cure humide n'est prise. Après démoulage ou décoffrage et en l'absence de cure, le béton d'enrobage proche de la surface perd rapidement son eau par dessiccation et l'hydratation de cette couche est limitée. Le degré d'hydratation est alors plus faible et la porosité plus élevée, ce qui facilite la carbonatation de cette zone.

En outre, durant la mise en place du béton, une partie des granulats vient s'immobiliser contre les parois du coffrage et, au cours de la vibration, le centre des gros granulats ne peut pas s'approcher plus près des parois du coffrage que de leur rayon. Le volume occupé par le vide entre les gros granulats est donc plus important que dans le béton de masse. Ce phénomène conditionne en partie la microstructure du béton de peau qui est plus riche en particules fines et en pâte de ciment. Cette zone est plus poreuse, ce qui contribue à faciliter la pénétration du dioxyde de carbone [Miragliotta, 2000], mais est aussi plus riche en hydrates, ce qui tend à ralentir la progression de la carbonatation et permet de maintenir un pH élevé plus longtemps. Cette deuxième caractéristique chimique est bien sûr à nuancer si la cure hydrique est insuffisante.

Ces phénomènes jouent un rôle important sur la durabilité des bétons. Cependant, leur prise en compte dans les modèles est délicate et, c'est pourquoi, notre étude porte sur des matériaux dont la cure sera suffisamment longue pour éviter tout problème de dessiccation de surface ; de plus, pour les bétons de laboratoire, on choisit des éprouvettes

suffisamment massives pour faire abstraction des effets de paroi liés au desserrement du squelette granulaire.

1.7 Conclusions

Ce premier chapitre s'est intéressé à un état des lieux sur la carbonatation des bétons. Certains points relatifs au mécanisme de carbonatation ont été précisés et d'autres méritent d'être éclaircis pour être intégrés *in fine* dans un modèle de carbonatation.

Eu égard aux résultats expérimentaux tirés de la littérature scientifique, les cinétiques des réactions chimiques liées à l'accessibilité des sites réactionnels semblent jouer un rôle crucial dans le processus de carbonatation : elles expliquent notamment que le front de carbonatation n'est pas raide et que du CO_2 diffuse au-delà de la profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine. Il convient donc de préciser le mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$.

L'effet « colmatage » des pores a été rappelé. Pour l'intégrer dans la modélisation, il manque une corrélation quantitative entre la chute de porosité et l'évolution de la composition chimique du matériau. Il en est de même pour le gain d'eau liquide qui fait suite à la carbonatation.

La carbonatation progressant de manière graduelle, il est ressorti de ce chapitre que l'utilisation de la phénolphthaléine est insuffisante pour estimer le risque de corrosion des armatures. De ce fait, les profils de carbonatation (en fonction du pH et des teneurs en $Ca(OH)_2$ et en $CaCO_3$) sont des témoins de durée de vie indispensables qui permettent, en plus d'une évaluation de l'état de dégradation du béton, de calibrer et de valider des modèles. La partie expérimentale qui suit se propose de présenter et de développer des techniques et des méthodes capables de fournir avec suffisamment de précision ces profils de carbonatation.

Des indicateurs de durabilité vis-à-vis de la carbonatation ont enfin été présentés. D'une manière générale, il apparaît que les facteurs relatifs au matériau prépondérants sont l'accessibilité et la quantité de matière carbonatable. L'accessibilité dépend prioritairement de la porosité, de l'état hydrique et de la perméabilité à l'eau liquide du matériau. La matière carbonatable est essentiellement composée de portlandite et de $C-S-H$. Ces indicateurs de durabilité, physiques ou chimiques, servent de données d'entrée des modèles de carbonatation. La communauté du génie civil doit donc disposer de méthodes expérimentales ou théoriques fiables pour les quantifier.

Chapitre 2

Présentation de la campagne expérimentale : matériaux, techniques et méthodes

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Introduction | 36 |
| 2.2 | Matériaux de l'étude | 36 |
| 2.2.1 | Formulation des matériaux | 36 |
| 2.2.2 | Confection et conservation des éprouvettes | 38 |
| 2.3 | Essais de carbonatation accélérée en laboratoire | 39 |
| 2.3.1 | Principe de l'essai de carbonatation accélérée | 40 |
| 2.3.2 | Protocole de carbonatation accélérée au L.C.P.C. | 40 |
| 2.3.3 | Prétraitement des échantillons | 43 |
| 2.4 | Techniques de suivi de la progression de la carbonatation | 45 |
| 2.4.1 | Les indicateurs colorés de pH | 47 |
| 2.4.2 | Le suivi de masse | 50 |
| 2.4.3 | La gammadensimétrie | 50 |
| 2.4.4 | Analyse thermogravimétrique et essais complémentaires | 52 |
| 2.5 | Techniques d'investigation de la microstructure | 55 |
| 2.5.1 | Mesures de la porosité accessible à l'eau | 55 |
| 2.5.2 | Porosimétrie par intrusion de mercure | 56 |
| 2.5.3 | Courbes de désorption | 58 |
| 2.6 | Mesures des propriétés de transfert | 60 |
| 2.6.1 | Mesures de la perméabilité au gaz | 62 |
| 2.6.2 | Mesures de la résistivité | 63 |
| 2.7 | Conclusions | 64 |

2.1 Introduction

L'état des lieux mené au chapitre I a permis de faire le point sur les connaissances actuelles au sujet de la carbonatation des bétons. Il apparaît que les profils sont indispensables pour suivre la progression de la carbonatation. L'impact de celle-ci sur la microstructure, l'état hydrique et les propriétés de transfert des matériaux cimentaires est clairement reconnu et son intégration dans la modélisation est fondamentale. Toutefois, une corrélation entre l'évolution des paramètres physiques caractérisant la microstructure et les propriétés de transfert et les transformations portant sur la composition chimique du matériau fait actuellement défaut.

Pour répondre à ces attentes, une campagne expérimentale de carbonatation accélérée sur des bétons et des pâtes de ciment à base de ciment *CEM I* a été conduite. Dans ce chapitre, nous en exposons le déroulement. Les matériaux de l'étude et le protocole de carbonatation accélérée sont d'abord présentés. Ensuite, nous traitons des techniques expérimentales utilisées.

2.2 Matériaux de l'étude

2.2.1 Formulation des matériaux

Le ciment utilisé est un ciment Portland ordinaire *CEM I 52,5 PM ES CP2* de la société Lafarge (usine de Saint-Vigor, près du Havre). Les compositions chimique et minéralogique sont respectivement données dans les tableaux 2.1 et 2.2.

PÂTES DE CIMENT

Cinq pâtes de ciment ont été gâchées avec des rapports E/C de 0,25 - 0,35 - 0,45 - 0,50 - 0,60. Ces pâtes sont désignées par *C25*, *C35*, *C45*, *C50* et *C60*. Pour l'investigation de la microstructure et pour le dosage des hydrates et des carbonates de calcium, les résultats sur les pâtes de ciment présentent une meilleure précision et une plus faible dispersion que ceux obtenus sur les bétons.

BÉTONS

Trois bétons ordinaires sont étudiés : *M25*, *M40* et *M50*. *M* désigne la résistance moyenne visée à la compression à 28 jours. La formulation des bétons *M25* et *M50* a été réalisée dans le cadre du projet national « *BHP 2000* » (cf. tableau 2.3). Le béton *M40* a été formulé par Henry [Henry, 2001]. Les principes de formulation sont donnés dans la référence [Larrard et Baroghel-Bouny, 2000]. Le *M25* étudié est un béton « bas de gamme » couramment employé dans le domaine du bâtiment, tandis que les bétons

| Constituants | | Ciment <i>CEM I</i> (%) |
|--------------------------|------------------------------------|---|
| Oxyde de calcium | CaO | 65,38 |
| Silice soluble | SiO₂ | 20,54 |
| Oxyde ferrique | Fe₂O₃ | 4,13 |
| Oxyde d'aluminium | Al₂O₃ | 3,59 |
| Oxyde de titane | <i>TiO₂</i> | 0,19 |
| Oxyde de magnésium | <i>MgO</i> | 0,86 |
| Oxyde de sodium | <i>Na₂O</i> | 0,18 |
| Oxyde de potassium | <i>K₂O</i> | 0,29 |
| Oxyde de manganèse | <i>MnO</i> | 0,07 |
| Anhydride sulfurique | <i>SO₃</i> | 2,67 |
| Résidu insoluble | <i>R.I.</i> | 0,84 |
| Perte à 1150° C | <i>P.A.F.</i> | 1,24 dont : <i>H₂O</i> : 0,36 <i>CO₂</i> : 0,88 |
| Total des éléments dosés | | 99,98 |

Tab. 2.1 – Composition chimique du ciment Portland utilisé : *CEM I 52,5 PM ES CP2* .

| Constituants | Teneur massique (%) |
|--------------------------------|---------------------|
| C₃S (alite) | 57,63 |
| C₂S (bélite) | 17,84 |
| C₄AF | 12,64 |
| C₃A | 2,22 |
| Carbonates | 2,00 |
| <i>CaO_t</i> | 0,71 |
| Gypse | 6,15 |
| Total | 99,19 |

Tab. 2.2 – Composition minéralogique potentielle du ciment Portland utilisé : *CEM I 52,5 PM ES CP2* (d'après la formule de Bogue).

$M40$ et $M50$ correspondent à des bétons d'ouvrage d'art. Les gravillons sont des granulats silico-calcaires concassés du Boulonnais. Le sable est un granulats silico-calcaire de Seine, dont le quartz est la phase principale. Dans le tableau 2.3, on indique les E/C totaux et efficaces des bétons étudiés en tenant compte du coefficient d'absorption des granulats.

| Constituants | $M25$ | $M40$ | $M50$ |
|--|----------------|----------------|----------------|
| Boulonnais 12, 5/20 (kg.m^{-3}) | 619 | 615 | 509 |
| Boulonnais 5/12, 5 (kg.m^{-3}) | 388 | 386 | 428 |
| Boulonnais 0/5 (kg.m^{-3}) | 453 | 452 | 406 |
| Sable de Seine 0/4 (kg.m^{-3}) | 446 | 445 | 400 |
| Ciment (kg.m^{-3}) | 230 | 300 | 410 |
| Eau d'ajout (kg.m^{-3}) | 193 | 187 | 197 |
| $(E/C)_{total}$ (-) | 0,84 | 0,62 | 0,48 |
| $(E/C)_{eff}$ (-) | 0,79 | 0,59 | 0,47 |
| G/C (-) | 8,29 | 6,33 | 4,25 |
| Air occlus (%) | 1,1 | 1,3 | 1,2 |
| Affaissement au cône d'Abrams (cm) | 20 | 18 | 16 |
| R_{28j}^{moy} (MPa) mesurée à 28 jours | $24,0 \pm 3,6$ | $41,0 \pm 1,0$ | $54,8 \pm 1,0$ |

Tab. 2.3 – Formulation des bétons.

2.2.2 Confection et conservation des éprouvettes

CONFECTION ET CONSERVATION ENDOGÈNE DES ÉPROUVETTES DE PÂTE DE CIMENT

Les pâtes de ciment gâchées sont coulées dans des moules cylindriques en P.V.C. ($h = 8$ cm et $\phi_{int} = 3,2$ cm). Afin de limiter la ségrégation avant prise, les moules sont mis en rotation pendant 24 heures. Après démoulage, les éprouvettes ont été enveloppées dans deux feuilles d'aluminium adhésif afin d'assurer une étanchéité convenable, empêchant tout échange hydrique avec l'extérieur. Les éprouvettes ainsi emballées sont conservées sous deux sacs plastiques étanches dans une salle où la température est maintenue à $20 \pm 1^\circ$ C et l'humidité relative à 80 ± 5 %. Cette cure étanche a été prolongée pendant plus d'une année et demie.

CONFECTION ET CURE HUMIDE DES ÉPROUVETTES DE BÉTON

Pour le gâchage des bétons, les constituants sont introduits du plus gros au plus fin à l'intérieur d'un malaxeur d'une capacité totale de 80 litres. Le malaxage dure 1 minute à sec et se prolonge de 2 minutes et 30 secondes après l'ajout de l'eau.

Pour la mise en œuvre des bétons, on procède au remplissage de deux types de moules cylindriques :

- Moules en P.V.C. de dimensions $h = 32$ cm et $\phi_{int} = 15,96$ cm ;
- Moules en carton de dimensions $h = 22$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm.

Les moules sont remplis en deux couches successives, chacune étant vibrée à l'aide d'une aiguille pendant la durée définie par la norme *NF P 18 - 422*¹ en fonction de la dimension des éprouvettes et du résultat de l'affaissement du béton au cône d'Abrams. Les éprouvettes de dimensions $h = 32$ cm et $\phi_{int} = 15,96$ cm servent à la mesure de la résistance mécanique, tandis que les éprouvettes $h = 22$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm sont utilisées pour les différents essais de durabilité.

Les éprouvettes sont conservées dans leur moule pendant 24 heures sous un linge humide. Après démoulage, elles sont immergées dans l'eau à $T = 20 \pm 0,5^\circ$ C jusqu'aux échéances prévues pour le lancement des essais : 28 jours pour les essais de résistance mécanique et 90 jours pour les essais de durabilité suivant les recommandations du guide A.F.G.C. [Baroghel-Bouny, 2004]. Pour les éprouvettes de béton, une cure humide sous eau est plus pratique qu'une cure étanche avec emballage sous papier d'aluminium.

Bien que la résistance moyenne à la compression (R_{28j}^{moy}) après 28 jours de cure humide ne soit pas directement liée à la notion de durabilité et ne constitue pas une donnée d'entrée pertinente des modèles de prédiction de la durée de vie, elle n'en est pas moins un paramètre indispensable à une bonne connaissance du matériau et à l'évaluation de sa qualité : les résultats pour les bétons de cette étude sont consignés dans le tableau 2.3.

SATURATION SOUS VIDE

Avant de procéder à tout type de préconditionnement et aux essais de carbonatation accélérée, les échantillons sont systématiquement saturés d'eau sous vide à l'issue de la cure humide. Le protocole expérimental de saturation est présenté dans la référence [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997a]. Cette étape permet de définir un état de référence avant de débiter tout essai de durabilité.

2.3 Essais de carbonatation accélérée en laboratoire

La carbonatation naturelle des éprouvettes est évidemment la méthode la plus proche de la réalité. Cependant, elle est très longue (il faut plusieurs dizaines d'années pour mettre en évidence le phénomène) et il est très difficile de maintenir pendant un tel temps des conditions d'ambiance constantes. Il faut donc disposer d'une méthode précise de

¹Norme d'essais « bétons » sur la mise en place du béton par aiguilles vibrantes, décembre 1981.

carbonatation en laboratoire, permettant d'accélérer le phénomène et de maintenir des conditions aux limites stables.

2.3.1 Principe de l'essai de carbonatation accélérée

Le principe de l'essai de carbonatation accélérée consiste à introduire du dioxyde de carbone dans une enceinte à humidité relative et température contrôlées dans laquelle sont placés les échantillons de béton et de pâte de ciment. A certaines échéances (généralement 3, 7, 14, 28 et 56 jours), les échantillons sont retirés de l'enceinte et pesés. A partir du fendage de deux éprouvettes, la profondeur de carbonatation est mesurée sur fractures fraîches à l'aide d'un indicateur coloré de pH . D'autres échantillons sont prélevés pour des essais complémentaires d'obtention de profils.

2.3.2 Protocole de carbonatation accélérée au L.C.P.C.

Les éprouvettes de béton utilisées pour la carbonatation accélérée ont pour dimensions $h = 5 - 10$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm. Elles sont prélevées par sciage (sous eau) dans des éprouvettes $h = 22$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm après une cure humide de 90 jours. Les prélèvements ont lieu à une distance suffisamment éloignée du fond de moule et de la surface talochée (au moins 5 cm) pour éviter les effets de paroi. Ces échantillons sont recouverts d'aluminium adhésif sur la paroi latérale et sur une des surfaces sciée pour favoriser un séchage et une carbonatation unidirectionnelle.

Les éprouvettes de pâte de ciment introduites dans l'enceinte de carbonatation ont pour dimension $h = 4$ cm et $\phi_{int} = 3,2$ cm : elles sont obtenues par sciage des éprouvettes $h = 8$ cm et $\phi_{int} = 3,2$ cm qui sont emballées dans deux couches de papier d'aluminium adhésif. Seule la surface sciée est exposée au séchage et à la carbonatation.

On dispose de deux enceintes de carbonatation accélérée dont les volumes sont de 25 litres et de 50 litres (cf. figure 2.1). L'alimentation en CO_2 est assurée à partir d'une bouteille de mélange CO_2 /air sous pression dont le débit est réglé à partir d'un manomètre. Les enceintes sont dotées de deux barboteurs : un premier à l'entrée de l'enceinte permet le passage du gaz à travers du glycol pour l'assécher, un second à la sortie assure une évacuation du CO_2 en excès et permet ainsi de maintenir une pression totale égale à la pression atmosphérique. Il est en effet important d'éviter les surpressions dans l'enceinte pour que le transfert du gaz CO_2 dans les corps d'épreuve se fasse avant tout par diffusion. Un petit ventilateur est placé dans la plus grande des enceintes pour réaliser le brassage et l'homogénéisation de l'atmosphère.

Les résultats des essais croisés du groupe A.F.P.C.-A.F.R.E.M. sur les « essais de carbonatation accélérée » [Rougeau, 1997] suggèrent qu'il est assez peu judicieux d'effectuer



Fig. 2.1 – Dispositif de carbonatation accélérée du L.C.P.C..

des essais avec une teneur en CO_2 faible (inférieure à 5 %), car à ce niveau la vitesse de carbonatation est très sensible à de petites évolutions de la teneur en CO_2 . En revanche, lorsque la teneur en CO_2 excède 80 %, la carbonatation progresse moins vite qu'avec une teneur en CO_2 intermédiaire. Ce phénomène est surtout observé pour les bétons dont la résistance mécanique excède les 40 MPa (cf. par exemple [Arliguié et Grandet, 1991]). Ces matériaux sont, en effet, peu poreux et ont majoritairement des pores de très faible dimension. Lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères riches en CO_2 , les réactions de carbonatation sont initialement très rapides et libèrent, en un laps de temps très court, une grande quantité d'eau dans le réseau poreux. L'eau ainsi libérée se trouve piégée en raison d'une faible perméabilité et va s'opposer à la diffusion du CO_2 dans les zones plus profondes. Pour les raisons qui viennent d'être évoquées, le taux de CO_2 retenu dans cette étude est de 50 %.

Un analyseur de CO_2 permet de quantifier la fraction volumique de CO_2 dans l'enceinte de carbonatation. La figure 2.2 illustre le suivi de la fraction volumique en CO_2 lors de la carbonatation accélérée du béton M50. A chaque échéance de prélèvement des échantillons dans l'enceinte, la teneur en CO_2 chute de 50 % à 0 % et reste proche 0 % pendant une dizaine d'heures, le temps de réaliser les essais nécessaires à l'obtention de profils. Puis, la teneur normale en CO_2 est rapidement rétablie.

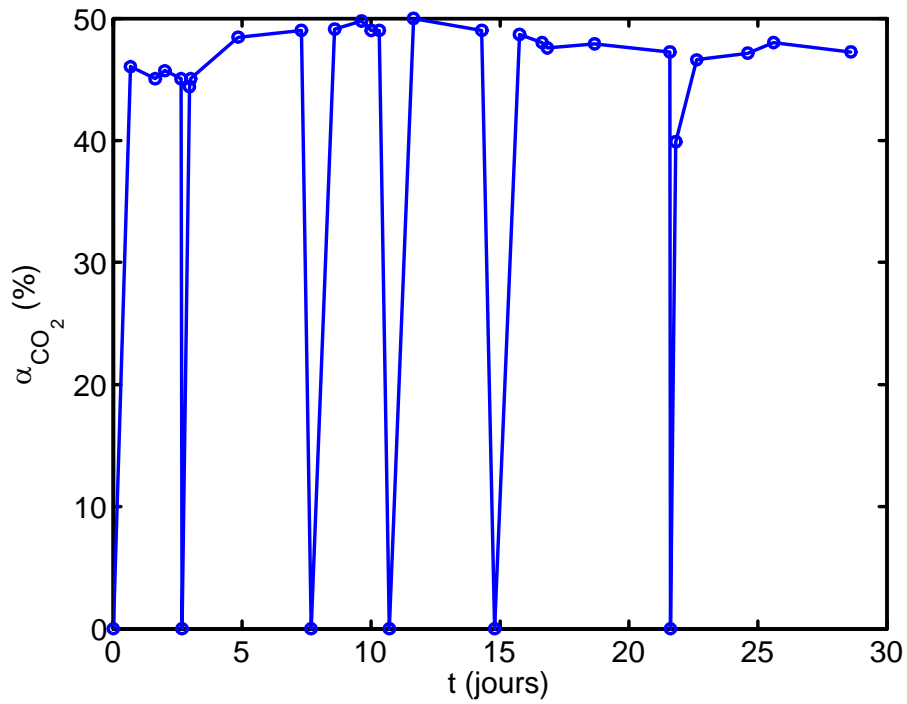


Fig. 2.2 – Suivi de la fraction volumique en CO_2 dans l'enceinte de carbonatation (carbonatation accélérée du béton $M50$) pendant 28 jours.

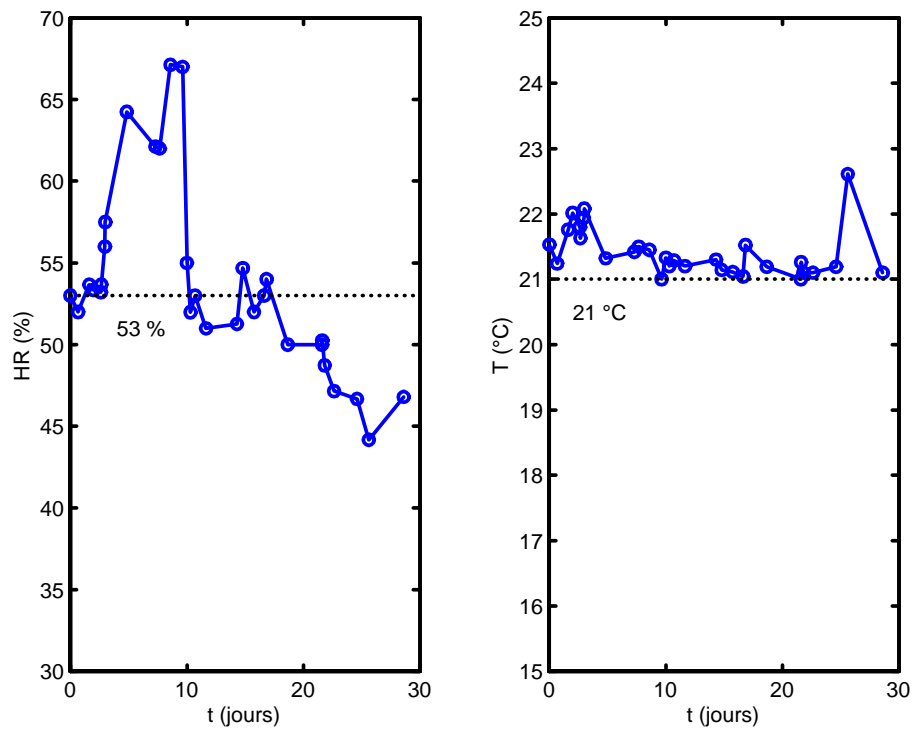


Fig. 2.3 – Suivi de l'humidité relative et de la température régnant dans l'enceinte de carbonatation (carbonatation accélérée du béton $M50$) pendant 28 jours.

Une solution saline saturée de nitrate de magnésium est disposée dans l'enceinte de carbonatation accélérée et régule l'humidité relative à $HR = 53 \pm 5 \%$. L'ensemble du dispositif est placé dans une salle de laboratoire dont la température est maintenue à $T = 21 \pm 1^\circ \text{C}$. Une sonde thermo-hygrométrique enregistre la température et l'humidité relative régnant dans l'enceinte (cf. figures 2.3). Généralement, on assiste au cours des premiers jours à une augmentation de l'humidité relative, sans doute attribuable aux échanges hydriques entre le matériau, qui voit sa teneur en eau liquide augmenter du fait de la carbonatation, et l'atmosphère de l'enceinte.

2.3.3 Prétraitement des échantillons

Les connaissances sur les conditions optimales de carbonatation ont conduit les expérimentateurs à retenir l'humidité relative comme paramètre prépondérant pour les essais de carbonatation accélérée (cf. [Arliuguie et Grandet, 1991] et § 1.6.3). A l'issue de la cure humide, les matériaux ont une hygrométrie très élevée. Leur carbonatation directe sous conditions accélérées est donc déconseillée, puisque la pénétration du CO_2 serait fortement ralentie. Un prétraitement des échantillons, sous forme de séchage, est donc indispensable. Il doit s'effectuer sur une durée limitée, afin de ne pas augmenter de façon importante la durée totale de l'essai. En outre, le séchage doit rester léger, d'une part, pour ne pas altérer la microstructure et déshydrater le matériau et, d'autre part, pour qu'une quantité d'eau suffisante soit présente dans les pores pour permettre la dissolution du gaz CO_2 . On cherche également à ce que le profil de séchage soit le plus homogène possible.

Vu que les matériaux cimentaires sont très denses, c'est l'étuvage qui s'avère comme étant le mode de séchage le plus efficace et le plus rapide pour sécher nos matériaux. Le mode opératoire développé par l'A.F.P.C.-A.F.R.E.M. [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997b] propose de sécher les corps d'épreuve pendant deux jours à 40°C dans une étuve ventilée. Avant carbonatation accélérée, les éprouvettes sont placées pour refroidissement pendant trois jours dans une enceinte où règne une humidité relative de $65 \pm 5 \%$. De nombreuses études signalent que ce prétraitement conduit à un séchage trop partiel des échantillons.

En effet, on met en évidence par gammadensimétrie dans [Thiery, 2000] que, sur un béton très poreux $B20$, ce mode de séchage reste très superficiel, n'affectant que le premier centimètre depuis la surface. Au-delà, il est observé que le taux de saturation dépasse les 90% (cf. figure 2.4). Ainsi, lorsque les corps d'épreuve sont placés dans l'enceinte de carbonatation accélérée, où règne en général une faible humidité relative (par exemple $HR = 53 \pm 5 \%$ ou $65 \pm 5 \%$), un transfert d'eau vers le milieu environnant se produit. L'eau résiduelle dans le matériau gêne la diffusion du CO_2 . Ce phénomène est d'autant plus marqué que la carbonatation libère de l'eau dans les pores du béton.

Citons les travaux du projet national « *BHP 2000* » [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b] :

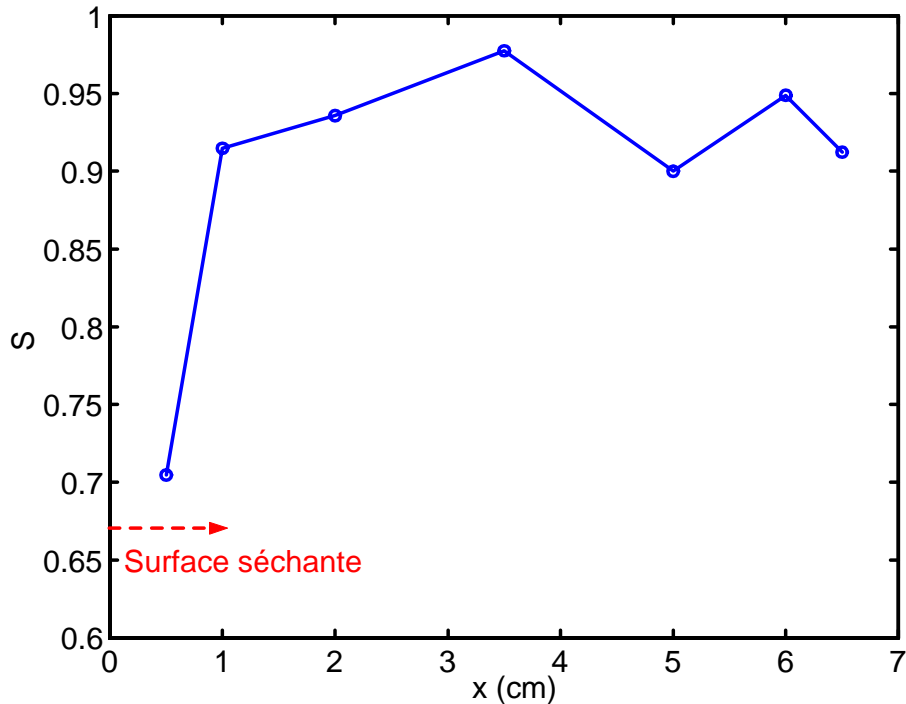


Fig. 2.4 – Profil de taux de saturation S (obtenu par gammadensimétrie) d’une éprouvette prismatique de béton $B20$ à l’issue du prétraitement de l’A.F.P.C.-A.F.R.E.M. [Thiery, 2000].

des bétons ont été carbonatés en laboratoire en conditions accélérées suivant le mode de prétraitement de l’A.F.P.C.-A.F.R.E.M. et *in situ* sur sites de vieillissement. Pour certains bétons (en l’occurrence le $M50$, béton de l’étude), on constate que la profondeur de carbonatation obtenue en laboratoire à l’échéance de 14 jours est nulle, tandis que la valeur mesurée sur site atteint les 4 mm après 4 ans et demi d’exposition. En plus d’une microstructure plus grossière en zone superficielle pour les bétons vieillis sur sites, une des principales explications réside dans la différence d’état hydrique entre les bétons préconditionnés suivant le protocole de l’A.F.P.C.-A.F.R.E.M. et les bétons des sites de vieillissement, globalement plus secs.

En somme, un autre mode de prétraitement des corps d’épreuve doit être proposé. On étudie dans [Thiery, 2000] la carbonatation accélérée de deux bétons très différents : un $B20$ et un $B60$. Il est suggéré d’étuver les bétons à 45°C pendant 14 jours. Ensuite, on prolonge cet étuvage pendant 14 jours en scellant les éprouvettes dans un sac plastique étanche, afin d’homogénéiser la répartition de l’humidité dans le matériau. Cette dernière étape fait suite aux travaux de Parrott [Parrott, 1994] qui utilise cette technique pour obtenir une distribution uniforme de l’humidité dans des éprouvettes destinées à des essais de perméamétrie au gaz. Avec ce préconditionnement (dit de type « Parrott »), la profondeur de carbonatation est nettement plus grande qu’avec celui de l’A.F.P.C.-A.F.R.E.M. pour les deux bétons $B20$ et $B60$ (cf. figure 2.5). Les matériaux ayant subi

exactement la même cure humide, ces résultats indiquent clairement que l'étuvage pendant 2 jours à 45° C du protocole de l'A.F.P.C.-A.F.R.E.M. sèche le matériau de façon beaucoup trop superficielle pour être efficace. Les résultats obtenus avec un prétraitement A.F.P.C.-A.F.R.E.M. ne vont pas dans le sens de la sécurité. Il n'est donc pas possible d'utiliser l'essai de carbonatation accélérée avec ce prétraitement à des fins d'évaluation de la résistance d'un béton à la carbonatation et, encore moins, de prédiction de la durabilité.

Dans [Thiery, 2000], on montre également que le scellage des corps d'épreuve dans un sac plastique pendant 14 jours ne permet pas d'homogénéiser la répartition de l'eau dans le matériau. La figure 2.6 illustre en effet que le profil de taux de saturation est quasiment identique avant et après scellage. On met donc en doute l'utilité d'une telle pratique pour le béton *B20* et, *a fortiori*, pour le béton *B60* qui est moins perméable. Enfin, soulignons que l'étuvage pendant 14 jours à 45° C laisse le cœur du béton *B20* (pourtant très poreux) encore très humide avec un taux de saturation avoisinant les 80 %.

Ces résultats amènent à retenir un étuvage systématique à 45° C pendant un mois pour tous nos matériaux (pâte de ciment et bétons), mais sans phase de scellage sous sac plastique, peu efficace. Par contre, afin d'uniformiser le profil hydrique après le préconditionnement, une autre solution est envisagée : elle consiste à placer à l'issue de l'étuvage les corps d'épreuve pendant un mois dans une chambre de dessiccation dans laquelle règne la même humidité relative que celle utilisée pendant la carbonatation accélérée, c'est-à-dire $HR = 53 \pm 5$ %. Cette conservation est adoptée pour les bétons (on parlera du mode de séchage *S1*). Pour les pâtes de ciment, le séchage à 45° C n'a pas lieu ; seule est pratiquée une conservation à $HR = 53$ % qui peut dépasser les 12 mois. Dans le cadre de travaux sur le prétraitement des essais de carbonatation accélérée en collaboration avec les Laboratoires Régionaux des Ponts et Chaussées [Villain *et al.*, 2006], un séchage accentué (température plus élevée) sera en plus testé pour les bétons les plus denses (*M40* et *M50*) : séchage *S2* (1 semaine à 45° C + 2 semaines à 60° C + 1 semaine à 45° C).

2.4 Techniques de suivi de la progression de la carbonatation

Ayant présenté le protocole de carbonatation accélérée (accompagné de prétraitement) des matériaux cimentaires de l'étude, on s'attache dans ce qui suit à exposer sommairement les techniques retenues pour suivre la progression de la carbonatation. Nous apporterons des précisions sur certaines d'entre elles (la gammadensimétrie et l'analyse thermogravimétrique) dans les chapitres III et IV.

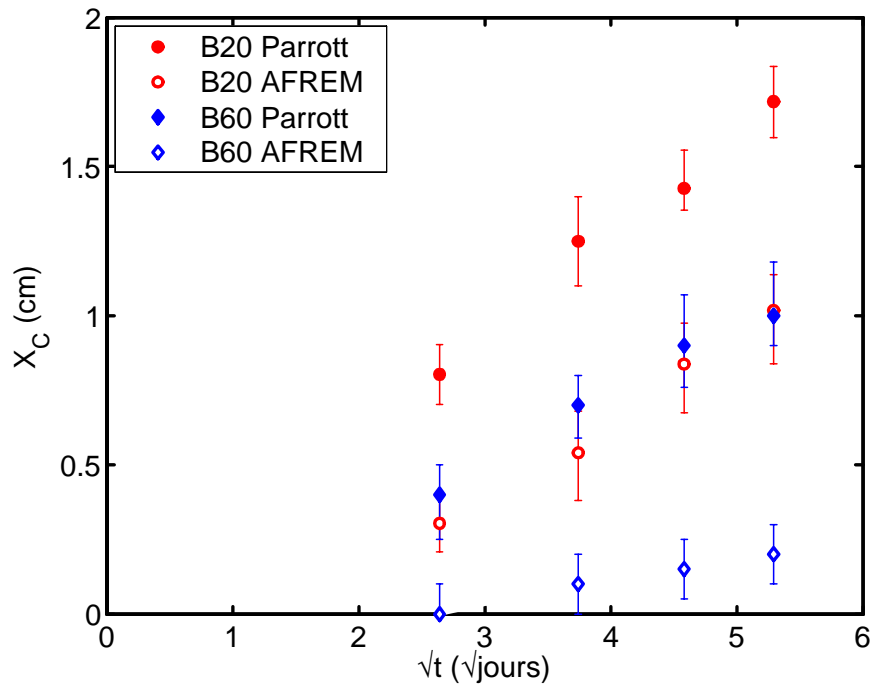


Fig. 2.5 – Profondeur de carbonatation (projection de phénolphthaléine) en fonction de la racine du temps pour les bétons *B20* et *B60* suivant deux modes de prétraitement : modes A.F.P.C.-A.F.R.E.M. et Parrott [Thiery, 2000].

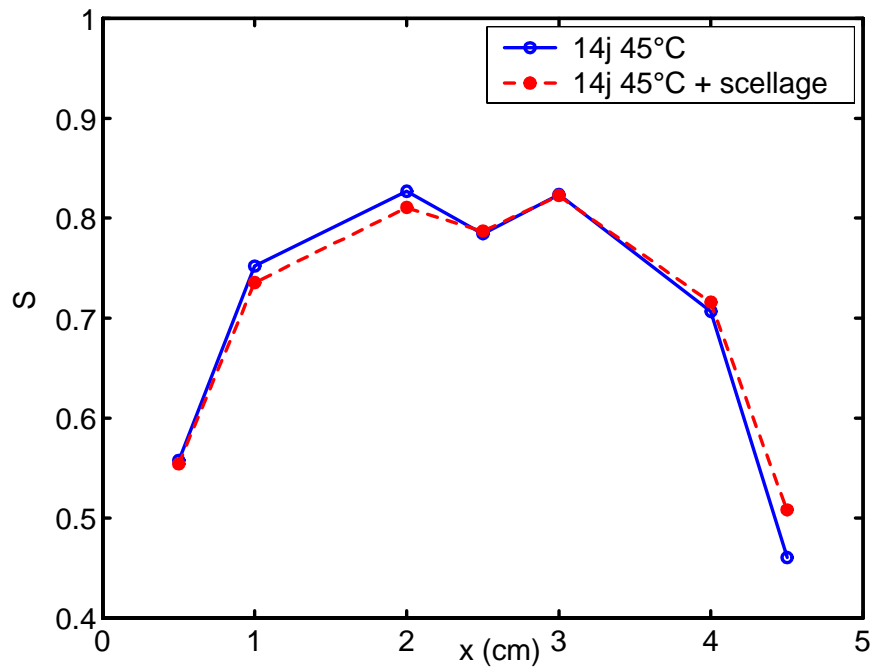


Fig. 2.6 – Profils de taux de saturation S pour le béton *B20* avant et après scellage [Thiery, 2000].

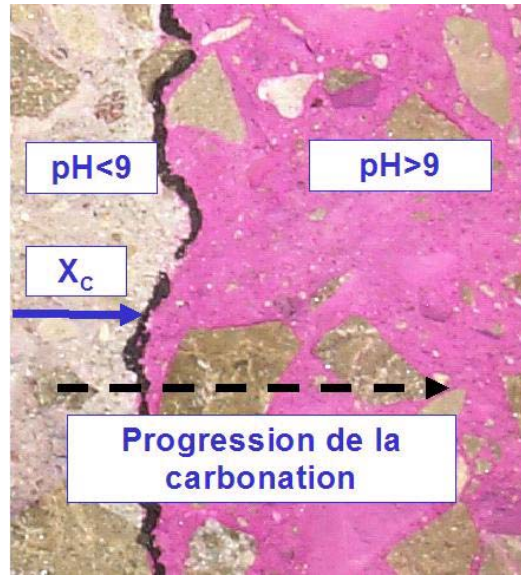


Fig. 2.7 – Front de carbonatation détecté par projection de phénolphthaléine sur une éprouvette de béton *M25* (14 jours de carbonatation accélérée).

2.4.1 Les indicateurs colorés de pH

Les mesures de l'épaisseur carbonatée sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur de pH . Elles sont réalisées à l'aide d'un décimètre et correspondent aux distances (au millimètre près) entre la surface externe et le front de coloration.

Pour les éprouvettes de béton $h = 5$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm, on repère dix points de mesure équidistants de un centimètre : seuls les huit points centraux sont retenus pour s'affranchir des effets de bord dus au CO_2 qui circule plus facilement entre l'aluminium adhésif et le matériau. Lorsque le front de carbonatation intercepte une interface entre pâte de ciment et granulat, on considère que la ligne d'équi- pH (on parle d'aussi de ligne iso- pH) passe derrière le granulat, cette démarche ayant tendance à surestimer la profondeur de carbonatation. A chaque échéance, on dispose donc de $8 \times 4 = 32$ mesures. La moyenne arithmétique est calculée et les valeurs minimale et maximale sont indiquées sur les graphiques par des barres d'erreur. L'écart entre la profondeur moyenne et les valeurs extrêmes peut être élevé (de 1 à 5 mm), ce qui traduit la forte irrégularité de la courbe équi- pH , due notamment à la présence de granulats (cf. figure 2.7).

Pour les pâtes de ciment, on travaille sur des éprouvettes $h = 4$ cm et $\phi_{int} = 3,2$ cm. Deux éprouvettes sont fendues à chaque échéance de mesure et nous réalisons de 3 à 4 mesures sur chaque morceau fendu. La procédure de lecture de l'épaisseur carbonatée est la même que les bétons.

Le changement de coloration d'un indicateur, lorsque le pH varie, ne s'effectue pas brusquement, mais s'étale sur un domaine de une à deux unités de pH . Ceci résulte de

l'existence d'un équilibre chimique entre les deux formes différemment colorées de l'indicateur. La variation de la couleur en fonction de la concentration en ions H^+ est due à la concentration de ces ions à l'équilibre. La forme acide de l'indicateur peut être représentée par $HInd$ et la forme basique par Ind^- . Le résultant de la réaction de dissociation de $HInd$ est donné par :



La loi d'action de masse pour la réaction (\mathbf{R}_{Ind}) correspond à l'équation (2.1). Elle indique comment le rapport de concentration des deux formes de l'indicateur varie avec $[H^+]$. Lorsque les deux formes existent en concentrations égales, le rapport $[HInd]/[Ind^-]$ est égal à 1 et par conséquent $[H^+] = K_{Ind}$. La valeur de pH qui correspond est le pK de l'indicateur, noté pK_{Ind} . Si on diminue le pH d'une unité en dessous du pK_{Ind} , on a $[HInd]/[Ind^-] = 10$: la forme acide de l'indicateur est ainsi 10 fois plus importante que la forme basique. Pour la plupart des indicateurs, le changement de couleur décelable à l'œil a lieu dans un domaine d'environ 1 à 2 unités de pH .

Les propriétés de quelques indicateurs colorés de pH sont présentées dans le tableau 2.4. Pour mesurer une profondeur de carbonatation, un indicateur coloré de pH doit présenter un contraste marqué entre la forme acide et la forme basique. De plus, il est important qu'une des deux colorations soit nettement distincte du ton gris naturel du béton. C'est pourquoi, nous retenons comme indicateurs potentiels : le rouge de crésol, la phénolphthaléine, la thymolphthaléine et le bleu de Nil.

Pour les bétons $M25$ et $M40$, la figure 2.8 illustre les profondeurs de carbonatation moyennes mesurées à partir des quatre indicateurs précités. Il est attendu que plus un indicateur a un pH de virage élevé et plus il indique une profondeur de carbonatation importante. A ce titre, nous observons que les courbes représentant la profondeur de carbonatation en fonction de la racine du temps se disposent les unes au dessus des autres dans l'ordre croissant du pH de virage, à l'exception des courbes liées à la phénolphthaléine et à la thymolphthaléine qui sont quasiment superposées, résultat cohérent avec ce qu'indiquent des références [Villain *et al.*, 2000] [Ounoughi *et al.*, 2000]. Cependant, il faut bien garder à l'esprit que les écarts entre les différentes courbes sont inférieurs aux incertitudes de mesure sur la profondeur de carbonatation, ce qui rend délicat l'utilisation de plusieurs indicateurs colorés en vue d'obtenir des profils de pH . Par conséquent, l'indicateur coloré que nous retenons prioritairement est la phénolphthaléine. De plus, la phénolphthaléine offre une lecture assez simple de la profondeur de carbonatation en raison de bons contrastes

| Indicateurs | Couleurs | Plage de virage | pK_{Ind} | Formulation |
|-------------------|-------------------------------|-----------------|------------|-----------------------------|
| Rouge de crésol | jaune rouge | 7,2 – 8,8 | 8,5 | 0,1 g / 100 mL d'éthanol |
| Phénolphthaléine | incolore rose | 8,0 – 9,9 | 9,0 | 0,1 g / 100 mL d'éthanol |
| Thymolphthaléine | incolore bleu | 9,3 – 10,5 | 9,8 | 0,1 g / 100 mL d'éthanol |
| Jaune d'alizarine | jaune clair jaune brúnatre | 10,0 – 12,1 | 11,0 | 0,1 g / 100 mL d'éthanol |
| Alizarine | rouge pourpre | 10,1 – 12,1 | 11,1 | 0,1 g / 100 mL d'éthanol |
| Bleu de Nil | bleu rouge | 10,1 – 11,1 | 10,4 | 0,1 g / 100 mL d'eau |

Tab. 2.4 – Propriétés de quelques indicateurs colorés de pH .

de couleur. C'est aussi l'indicateur pH -métrique le plus couramment utilisé dans le génie civil à l'heure actuelle.

D'autres techniques existent pour avoir accès au pH du béton. L'extraction de la phase liquide interstitielle peut être réalisée par pression d'un piston sur des éprouvettes de matériaux cimentaires après cure humide [Page et Vennessland, 1983] [Zelwer et Buil, 1989] [Sergi *et al.*, 1992]. Les possibilités d'analyse offertes par ces expériences sont toutefois limitées par la lourdeur du dispositif d'extraction qui recueille un très faible volume de liquide. De plus, cette technique ne fournit qu'une mesure globale du pH sur des échantillons (prélevés pas sciage) relativement massifs. Le grignotage d'échantillons de laboratoire ou de parement d'ouvrages est également possible. Cette technique, proposée notamment par Gatz *et al.* [Gatz *et al.*, 1997], repose sur un dosage potentiométrique des ions H^+ après dilution du broyat extrait. Elle a l'avantage d'indiquer un profil de pH assez précis, puisque le grignotage autorise des prélèvements fins par incréments de 0,5 mm d'épaisseur ; cependant, elle présente aussi des inconvénients qui obligent à beaucoup de prudence quant à l'exploitation des profils. Le grignotage tend, en effet, à mettre à nu des cristaux de portlandite qui étaient initialement difficilement accessibles par la solution interstitielle des pores du matériau, mais qui peuvent se dissoudre lors du dosage. En outre, cette méthode impose de connaître la teneur en eau liquide du matériau à chaque profondeur grignotée pour calculer la concentration en ions H^+ (et donc le pH) régnant dans les pores. Ceci est assez délicat en pratique, d'autant plus que le profil de teneur en eau est généralement très inhomogène et que la carbonatation humidifie localement le matériau.

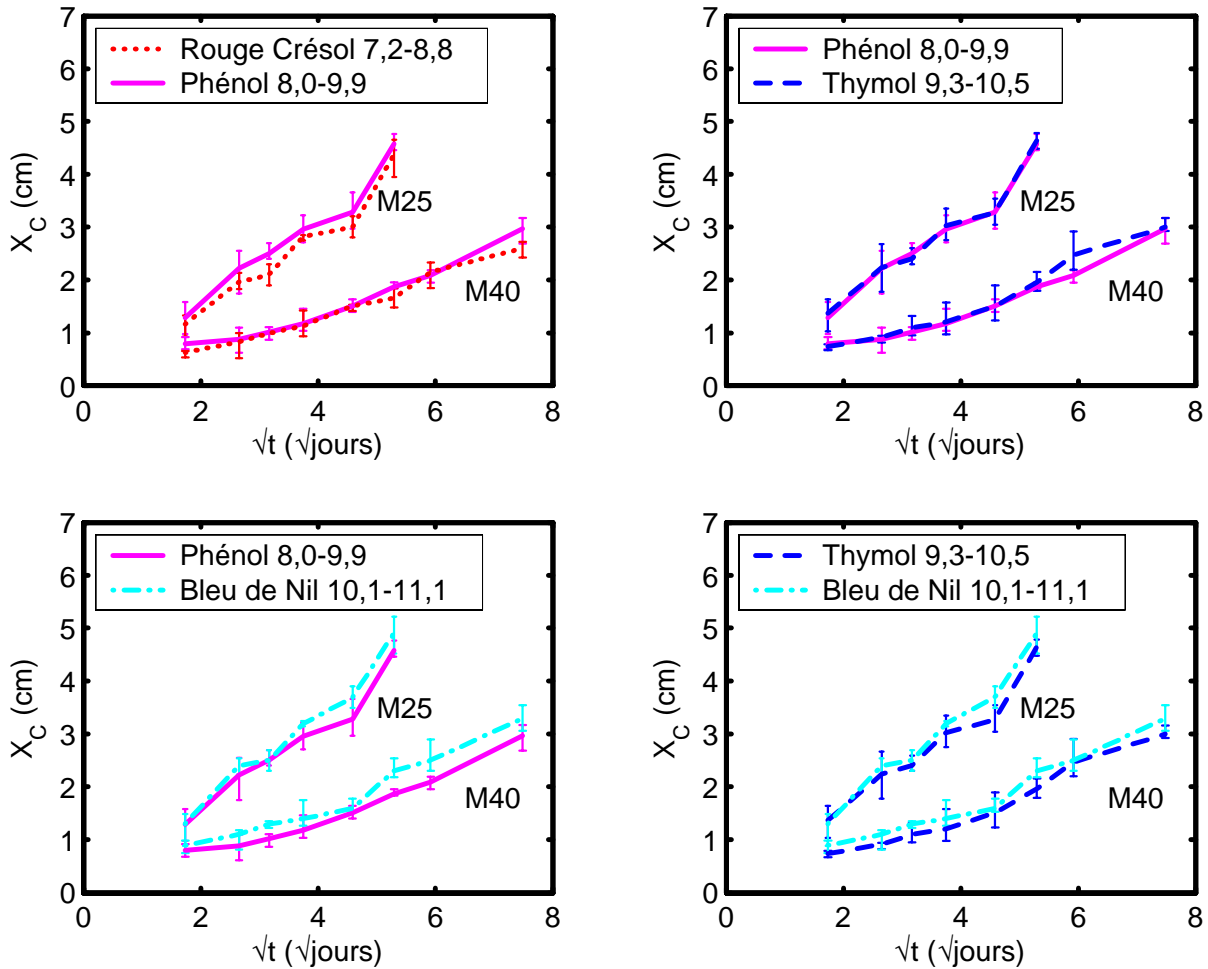


Fig. 2.8 – Profondeurs de carbonatation mesurées à partir de différents indicateurs colorés pour les bétons *M25* et *M40* (prétraitement *S1*).

2.4.2 Le suivi de masse

A chaque échéance de prélèvement dans l'enceinte de carbonatation accélérée, tous les échantillons sont pesés. En raison de l'importante quantité de CO_2 fixée sur la matrice cimentaire, les éprouvettes connaissent un gain de masse significatif. La figure 2.9 illustre ce phénomène en représentant, en fonction de la racine carrée du temps, le gain de masse absolu Δm divisé par la surface d'exposition A des éprouvettes au CO_2 , ce qui permet une quantification indépendante de la géométrie des corps d'épreuve.

2.4.3 La gammadensimétrie

La gammadensimétrie est une méthode d'essai non destructive, utilisée couramment pour mesurer la masse volumique des matériaux du génie civil. Elle est fondée sur l'absorption par la matière des rayons gamma émis par une source radioactive de Césium 137.

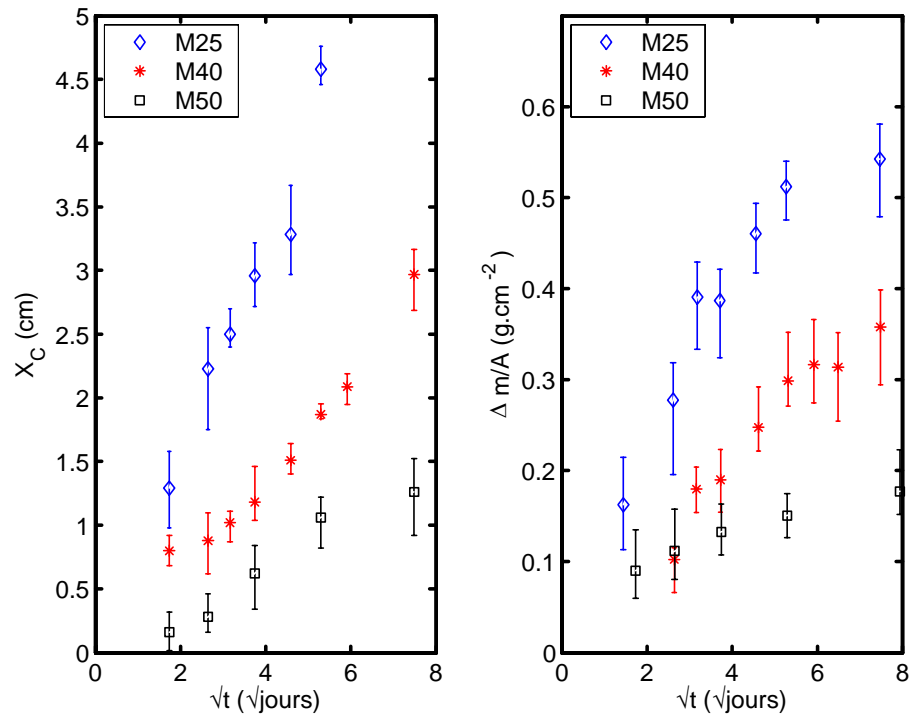


Fig. 2.9 – Profondeur X_C de carbonatation mesurée par projection de phénolphtaléine et suivi de masse $\Delta m/A$ pour les bétons de l'étude (prétraitement $S1$).

Lorsque la carbonatation progresse dans un matériau cimentaire, elle induit localement une augmentation significative de masse volumique. En reliant ce gain de masse volumique à la quantité de CO_2 fixée sur la matrice cimentaire, l'originalité de cette campagne expérimentale est d'utiliser la gammadensimétrie pour la détermination de profils de carbonatation des bétons et pour le suivi de leur évolution dans le temps sur une même éprouvette, sans la détruire. Les éprouvettes testées ont pour dimension $h = 10$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm.

Comme la réaction de carbonatation se produit dans un béton séché partiellement, et généralement de manière non homogène, il est essentiel de maîtriser le profil de séchage de nos matériaux à l'issue du prétraitement. La gammadensimétrie est utilisée à cet effet pour la détermination des profils hydriques avant carbonatation et, en plus, pour suivre l'évolution de l'état hydrique au cours de la carbonatation. La gammadensimétrie offre aussi la possibilité de mesurer des profils de porosité.

La méthode d'analyse des résultats de gammadensimétrie est présentée par Thiery et Villain dans les références [Thiery *et al.*, 2003c] [Villain *et al.*, 2004] et est précisée dans le chapitre III de ce mémoire.

2.4.4 Analyse thermogravimétrique et essais complémentaires

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), complétée par l'analyse chimique (A.C.), est un essai primordial servant pour l'analyse quantitative de la carbonatation. Cependant, il est indispensable de compléter l'essai d'A.T.G. par des techniques plus qualitatives : analyse thermodifférentielle (A.T.D.), diffraction des rayons X (D.R.X.) et spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F.), dont le but est de donner des renseignements sur la nature des produits de carbonatation présents dans nos échantillons.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Le principe de l'essai d'A.T.G. est exposé de manière complète dans l'ouvrage de Vallet [Vallet, 1972]. L'A.T.G. permet de quantifier dans un matériau cimentaire l'eau d'hydratation, la portlandite et les carbonates de calcium issus de la carbonatation ou contenus initialement dans les granulats. Contrairement à la gammadensimétrie qui révèle seulement l'ensemble du CO_2 fixé sur la matrice cimentaire, cette technique offre la possibilité de corrélérer la consommation des hydrates à la formation de carbonates de calcium, voire même de distinguer la carbonatation de la portlandite de celle des *C-S-H*.

L'A.T.G. consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une loi de chauffe dans une ambiance gazeuse donnée depuis la température ambiante jusqu'à $1150^\circ C$. Elle met en évidence, d'une façon quantitative, des variations de masse de l'échantillon correspondant à la déshydroxylation des hydrates (*C-S-H* et $Ca(OH)_2$) et à la décomposition du $CaCO_3$ de carbonatation et des granulats. La méthode d'exploitation et d'analyse des résultats d'A.T.G. est présentée dans le chapitre IV.

Pour obtenir des profils de carbonatation par A.T.G. (cf. par exemple [Villain et Platret, 2003]), une éprouvette de béton (ou de pâte de ciment) est sciée en tranches de 4 – 5 mm après 14 jours de carbonatation accélérée (2 – 3 mm pour les pâtes de ciment). Le sciage est effectué sous alcool pour éviter tout risque de lixiviation ou réhydratation de la matrice cimentaire. Une partie de la phase mortier (c'est-à-dire sable + pâte de ciment) est extraite au cœur des disques sciés et est ensuite broyée et divisée en quatre parties :

- La première est utilisée pour l'A.T.G. (avec une prise d'essai de 200 mg). En faisant porter l'A.T.G. sur la phase mortier, on réduit la fraction des granulats dans le prélèvement qui rendent difficile l'interprétation des courbes obtenues en masquant la décomposition de la portlandite et des carbonates de calcium néoformés. C'est la raison pour laquelle il n'est pas envisagé de porter l'analyse chimique sur un prélèvement réalisé sur la totalité d'une tranche de béton préalablement broyée ;
- La seconde partie (1 g) est utilisée pour analyse chimique en vue de la détermination de la composition minéralogique de l'échantillon prélevé. Le but est de reconstituer

la composition du prélèvement et, à partir d'un oxyde directeur (dit traceur du ciment), d'évaluer la quantité de ciment que contient l'échantillon analysé par A.T.G.. L'intérêt est de ramener nos calculs de teneur en portlandite ou en carbonates à un volume représentatif du matériau pour lequel la quantité d'hydrates pouvant se carbonater est indépendante du prélèvement ;

- La troisième partie (≈ 1 g) est dédiée à la diffraction des rayons X pour identifier les phases cristallines ;
- La quatrième (quelques milligrammes) sert à la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.

ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique fournit la composition élémentaire quantitative d'un échantillon donné, les espèces minérales étant dosées sous forme d'oxydes. Un oxyde pertinent est choisi pour doser le ciment. L'analyse chimique passe avant tout par la mise en solution partielle de l'échantillon par attaque acide. L'attaque idéale d'un béton durci ne devrait faire passer en solution que le liant en laissant intacts tous les granulats. Malheureusement, dans l'état actuel de nos connaissances, une telle attaque demeure du domaine de l'utopie, une partie des granulats se retrouvant toujours mise en solution. Nous utilisons au L.C.P.C. une attaque à l'acide nitrique dilué au 1/50^{ième} sur un gramme d'échantillon. Sur matériau cimentaire non carbonaté, cette attaque ne solubilise que le liant et la partie $CaCO_3$ des granulats ; le résidu insoluble contient majoritairement la partie siliceuse des granulats. En revanche, sur matériau carbonaté, les conséquences de l'attaque acide sont plus complexes, car les silicates du gel de silice formés à la suite de la carbonatation des *C-S-H* deviennent insolubles, comme l'indiquent Dunster [Dunster, 1989], Matsusato et al. [Matsusato *et al.*, 1992] et, plus récemment, Platret [Villain et Platret, 2003] [Platret, 2005].

Sur la mise en solution, on effectue les dosages des oxydes suivants : SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O et MnO . Les éléments SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO et MnO sont dosés par spectrométrie d'émission atomique alors que les alcalins Na_2O et K_2O sont dosés par spectrométrie d'absorption atomique. Le résidu insoluble est séparé par filtration, puis pesé après calcination à 1000° C.

ANALYSE THERMODIFFÉRENTIELLE

L'analyseur thermique utilisé permet de réaliser, parallèlement à l'essai d'A.T.G., un essai d'analyse thermodifférentielle (A.T.D.). Ce dernier consiste à chauffer simultanément l'échantillon et un témoin dont on est sûr qu'il ne subira aucune transformation durant l'expérience. Chaque événement (transformations allotropiques, décompositions, fusions, etc.) est accompagné d'une absorption ou d'un dégagement de chaleur qui se

traduit par une différence de température entre l'échantillon et un témoin inerte chimiquement. L'A.T.D. peut être quantitative. Toutefois, contrairement à l'A.T.G., une calibration préalable, à partir de substances pures, est nécessaire. Il faut bien admettre qu'une calibration préalable rend l'utilisation de l'A.T.D. plus contraignante, d'autant plus que Midgley [Midgley, 1979] montre que le dosage de $Ca(OH)_2$ par A.T.D. donne des résultats similaires aux dosages par A.T.G. avec de surcroît légèrement plus de dispersion. C'est la raison pour laquelle on préférera ici l'A.T.G. à l'A.T.D. pour le dosage de $Ca(OH)_2$ ou de $CaCO_3$.

DIFFRACTION DES RAYONS X

Cette technique (D.R.X.), essentiellement qualitative, s'impose lorsque l'on cherche à différencier les variétés cristallographiques d'un même minéral, telles les trois formes de carbonate de calcium : calcite, vaterite et aragonite. Néanmoins, elle ne permet pas d'identifier les composés semi-cristallins ou amorphes tels la portlandite amorphes, les carbonates de calcium néoformés amorphes ou le gel de *C-S-H*. Différentes techniques ont été mises au point pour doser directement certaines espèces comme $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$: étalon externe ou interne, addition, etc., toutes basées sur la relation qui existe entre l'intensité des raies de diffraction et la quantité de minéral correspondant présent dans l'échantillon comme l'indique Midgley [Midgley, 1979]. Mais, puisque la D.R.X. ne voit pas les formes amorphes de $Ca(OH)_2$ ou $CaCO_3$, elle sous-estime le dosage de ces éléments. De plus, la précision que l'on peut attendre de tels dosages est médiocre par rapport à celle de l'A.T.G.. Pour quantification, on préférera donc l'A.T.G. à la D.R.X..

Seules les pâtes de ciment de notre étude ont été analysées par D.R.X. car, pour les bétons, il est impossible de distinguer, par cette technique, les carbonates des granulats de ceux issus de la carbonatation.

SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER

Les prélèvements utilisés pour l'A.T.G. sont également analysés par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F.). Cette technique, exclusivement qualitative, n'a été appliquée qu'assez tardivement à la chimie minérale pour la caractérisation des matériaux cimentaires [Farcas et Touzé, 2001]. Elle permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre ; chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Pour l'étude de la carbonatation, l'intérêt de l'I.R.T.F. est d'identifier les produits de décomposition sous l'effet du CO_2 , notamment les différentes formes de carbonates de calcium et surtout le gel de silice amorphe indétectables par A.T.G., A.T.D. et D.R.X.. L'I.R.T.F. est pratiquée sur les pâtes de ciment. De plus,

l'I.R.T.F. permet d'identifier le CO_2 directement adsorbé sur la matrice cimentaire sans être passé en solution.

Même si le dosage de la portlandite est aussi possible à partir des résultats d'analyse microscopique par rétrodiffusion d'électrons (cf. [Scrivener, 2004]), il est reconnu [Patel, 1987] [Mouret *et al.*, 2001] que la quantification de $Ca(OH)_2$ par cette technique est moins fiable et moins précise que les méthodes plus classiques telles l'A.T.G. et la D.R.X., du fait d'une certaine difficulté qu'ont les expérimentateurs à distinguer $Ca(OH)_2$ des autres hydrates. Toutefois, la possibilité de mesurer des différences de teneur en portlandite, très localement à l'échelle microscopique, entre différentes régions serait particulièrement intéressante dans le cadre de l'étude de l'impact de la carbonatation sur la composition chimique du matériau près des granulats, au niveau de l'auréole de transition [Scrivener, 2004].

2.5 Techniques d'investigation de la microstructure

2.5.1 Mesures de la porosité accessible à l'eau

Des mesures de porosité accessible à l'eau ϕ_E sont réalisées sur nos matériaux, avant et après carbonatation. Le protocole expérimental utilisé est celui préconisé par l'A.F.P.C.-A.F.R.E.M. [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997a]. Les éprouvettes de bétons ont pour dimensions $h = 5$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm et celles de pâte de ciment $h = 4$ cm et $\phi_{int} = 3,2$ cm.

En premier lieu, la porosité accessible à l'eau est mesurée sur les éprouvettes à la sortie de la cure humide et donc dans un état non carbonaté (pour les bétons, les résultats sont donnés dans le tableau 2.5). En second lieu, la porosité est évaluée sur des éprouvettes totalement carbonatées de même dimension. Pour obtenir une carbonatation complète de nos éprouvettes, elles sont placées, non emballées d'aluminium, dans l'enceinte de carbonatation accélérée, tant que leur masse continue de croître et tant que la profondeur de carbonatation X_C , mesurée par projection de phénolphaléine, est inférieure ou égale à $h/2 = 2,5$ cm.

| Porosité | M25 | M40 | M50 |
|--------------|----------------|----------------|----------------|
| ϕ_E (%) | $14,8 \pm 0,5$ | $14,4 \pm 0,4$ | $13,6 \pm 0,3$ |

Tab. 2.5 – Porosité des bétons de l'étude. Valeurs moyennes obtenues systématiquement sur 3 éprouvettes après une cure humide de 90 jours.

2.5.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

On fait appel à la porosimétrie par intrusion de mercure pour caractériser l'évolution de la structure mésoporeuse et macroporeuse de nos matériaux au cours de la carbonatation. Le dispositif expérimental utilisé ici est celui du L.C.P.C.. Il s'agit d'un porosimètre équipé de deux postes basse et haute pression : « Pascal 140 » ($0,01 \text{ kPa} \leq p_{Hg} \leq 100 \text{ kPa}$) et « Pascal 440 » ($0,1 \text{ MPa} \leq p_{Hg} \leq 400 \text{ MPa}$) permettant d'accéder aux pores de rayon tel que $1,8 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ }\mu\text{m}$. Cette technique simple est plus complète que la mesure de la porosité accessible à l'eau, puisqu'elle permet la détermination de caractéristiques texturales des milieux poreux telles la distribution porale et la surface spécifique. En revanche, contrairement à la mesure de porosité accessible à l'eau, elle ne donne pas accès à la microporosité correspondant aux pores de rayon inférieur à 2 nm (porosité des *C-S-H*) et aux macropores de rayon supérieur à 60 μm (porosité capillaire créée lors du malaxage par exemple).

L'eau liquide ou la vapeur contenue dans les pores du matériau doit être enlevée par un séchage préalable des échantillons, afin que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au mercure. Le prétraitement est réalisé pour les bétons à partir d'un étuvage à 45° C sous vide en présence de gel de silice pendant 14 jours. Pour les pâtes de ciment, on procède à une cryosublimation de 48 heures avec immersion dans l'azote liquide. Pour plus de détails sur ces prétraitements, on se reportera au recueil des méthodes [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000a].

La porosimétrie par intrusion de mercure repose sur le caractère non mouillant du mercure. Pour le faire pénétrer dans un milieu poreux vide d'air, il faut lui appliquer une pression d'autant plus forte que la porosité est fine. La manipulation consiste à immerger sous vide dans un bain de mercure un échantillon sec. On lui applique une pression de mercure p_{Hg} que l'on augmente de manière incrémentale. On mesure alors le volume cumulé de mercure \mathcal{V} entrant dans les pores à chaque incrément et on en tire la relation $\mathcal{V} = \mathcal{V}(p_{Hg})$. Le rayon moyen r_p de la classe de pores envahis (supposés cylindriques) est calculé par l'équation de Washburn en fonction de la pression moyenne appliquée p_{Hg} :

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}}{p_{Hg}} \quad (2.2)$$

$\sigma_{Hg} = 0,474 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension superficielle du mercure et $\theta_{Hg} \approx 141^\circ$ l'angle de contact entre la surface solide et le mercure.

On obtient au total la courbe d'intrusion du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du rayon des pores accessibles. Par différentiation logarithmique, on construit également la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores : $\Delta V / \Delta \log r_p$.

La porosimétrie au mercure est praticable sur des échantillons de quelques cm^3 . Elle est donc tout à fait adaptée à l'investigation de la microstructure des pâtes de ciment. Par contre, son utilisation pour les bétons est plus délicate, car le volume de matière analysé n'est pas représentatif du matériau. Pour limiter la dispersion des résultats de porosité totale, on réalise l'essai de porosimétrie mercure sur un prélèvement de la phase mortier du béton, en évitant les gravillons.

On procède, pour caractérisation, à une porosimétrie mercure sur tous les échantillons de pâte de ciment à la sortie de la cure (cure en piscine de 90 jours pour les bétons et cure endogène de plus d'un an et demi pour les pâtes de ciment). Les figures 2.10, 2.11 et 2.12 regroupent les résultats de distribution poreuse obtenus par intrusion de mercure à l'issue de la phase de cure humide. Les courbes affichées correspondent à une distribution moyenne obtenue sur trois échantillons.

La distribution poreuse des bétons est monomodale dans le domaine $10 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ }\mu\text{m}$ (cf. figure 2.10). Le mode poreux principal est situé entre 10 nm et 100 nm. Il correspond à la porosité de l'architecture des amas d'hydrates (mode poreux inter-hydrates, cf. [Baroghel-Bouny, 1994]). Ce dernier est d'autant plus resserré et déplacé vers les petits pores que le rapport E/C est faible. Signalons que le développement des hydrates est suffisamment avancé pour que la classe de pores correspondant à l'espace poral situé initialement entre les grains de ciment anhydre ($100 \text{ nm} \leq r_p \leq 1000 \text{ nm}$) soit inexistante pour les trois bétons de l'étude. Dans le domaine des faibles tailles de pores ($r_p \leq 5 \text{ nm}$), l'ébauche d'un mode poreux est détecté. Il est associé à la porosité interne des $C-S-H$. Cependant, dans ce domaine, l'interprétation des résultats est délicate, car la pression appliquée par le mercure devient considérable, au point d'endommager la microstructure.

On qualifie également la distribution poreuse des pâtes de ciment de monomodale pour toutes les formulations de l'étude dans la gamme $10 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ }\mu\text{m}$ (cf. figures 2.11 et 2.12). Comme pour les bétons, le mode poreux inter-hydrates se déplace vers les plus petits pores lorsque le E/C diminue. Seul un reliquat de la porosité capillaire entre les grains de ciment anhydres subsiste pour les matériaux à fort E/C (0,6 et 0,5). Les valeurs de porosité accessible au mercure sont fournies dans le tableau 2.6.

| Porosité | C25 | C35 | C45 | C50 | C60 |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| ϕ_{Hg} (%) | $10,5 \pm 0,4$ | $13,1 \pm 0,5$ | $20,9 \pm 0,8$ | $26,9 \pm 1,1$ | $29,5 \pm 1,2$ |

Tab. 2.6 – Valeurs de porosité accessible au mercure sur pâtes de ciment à l'issue d'une cure endogène de plus d'une année et demie.

Globalement, la microstructure des matériaux de l'étude est bien stabilisée. La géométrie du réseau poreux est simple, car relativement monomodale, ce qui facilitera l'in-

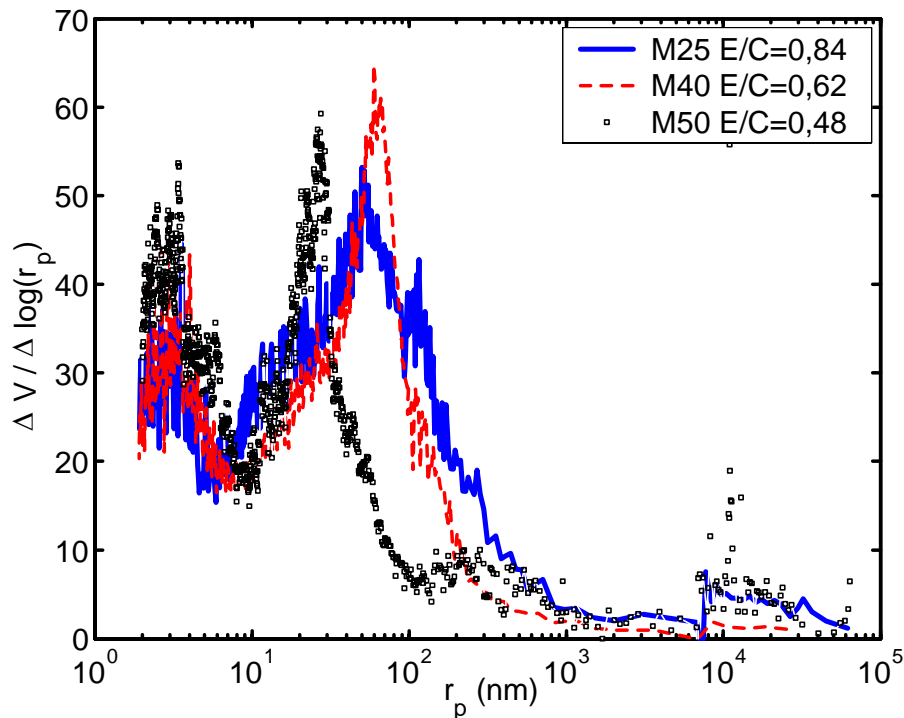


Fig. 2.10 – Distributions des tailles de pores des bétons étudiés (après 90 jours de cure en piscine).

interprétation des résultats lorsqu'il s'agira d'étudier l'impact de la carbonatation sur la microstructure (cf. chapitre V, § 5.3).

Comme Diamond l'a souligné dans son article de synthèse [Diamond, 2000] (propos rapportés dans [Scrivener, 2004], on doit rester très prudent quant à l'interprétation des distributions poreuses obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure et quant à leur utilisation, notamment en vue de la quantification des propriétés de transfert. L'auteur indique en effet qu'il y a une importante différence (au moins un ordre de grandeur) entre les tailles de modes poreux déduites de la porosimétrie par intrusion de mercure et de l'imagerie par électrons rétrodiffusés sur surfaces polies. Cet écart est principalement attribuable au fait que la porosimétrie au mercure mesure essentiellement le rayon des chemins d'accès aux pores. Ainsi, la porosité des régions les plus poreuses est comptabilisée pour le rayon des entrées.

2.5.3 Courbes de désorption

Les expériences de sorption de vapeur d'eau permettent de caractériser le matériau d'un point de vue textural [Baroghel-Bouny, 1994]. Cette technique est surtout utilisée, en ce qui nous concerne, pour déterminer les propriétés hydriques de nos matériaux *via* les isothermes de désorption de vapeur d'eau qui relie le taux de saturation S à l'humidité

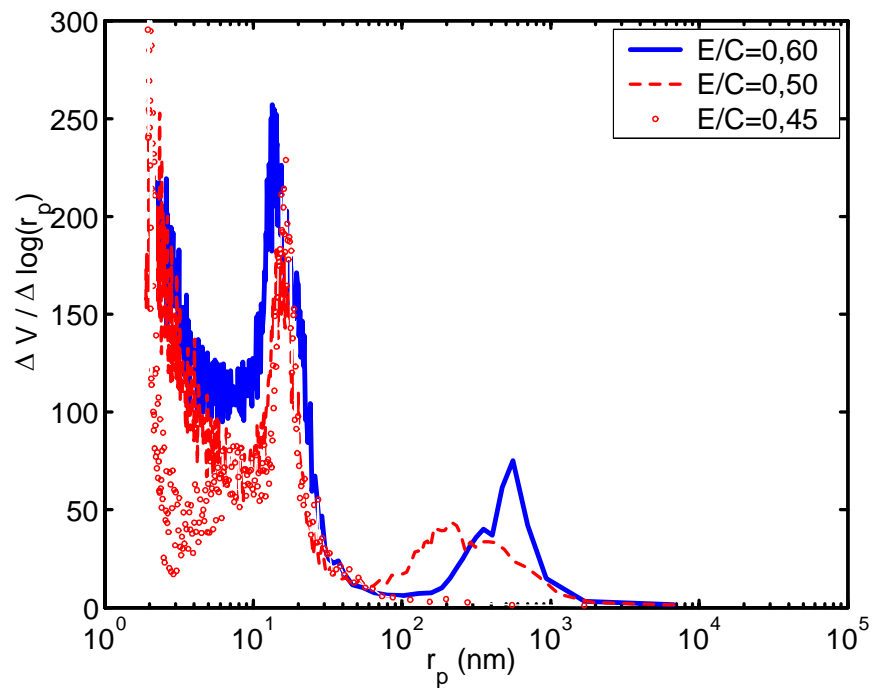


Fig. 2.11 – Distributions des tailles de pores des pâtes de ciment de E/C égal à 0,60, 0,50 et 0,45 (après 1 an et demi de cure endogène).

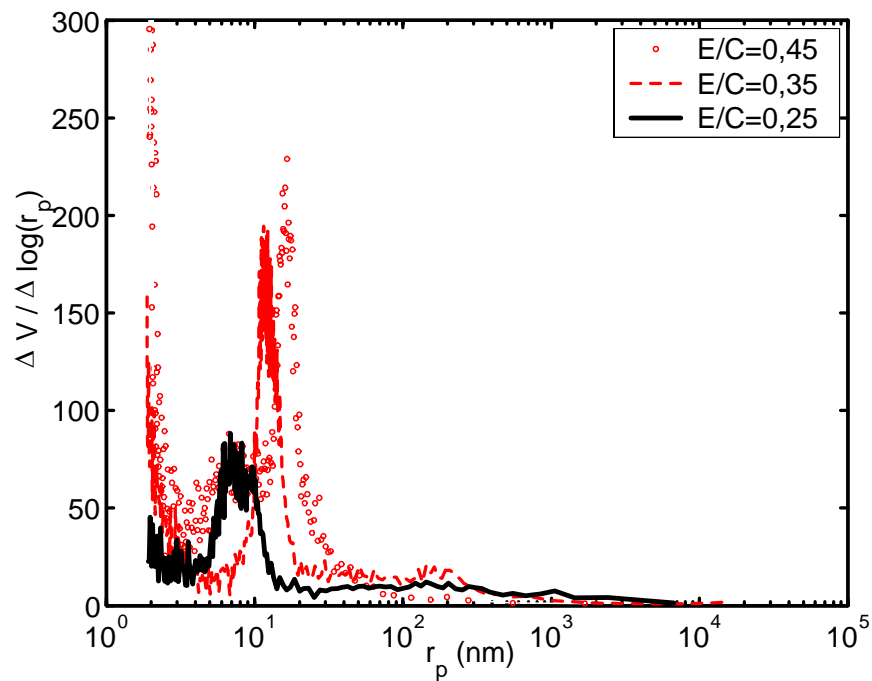


Fig. 2.12 – Distributions des tailles de pores des pâtes de ciment de E/C égal à 0,25, 0,35 et 0,45 (après 1 an et demi de cure endogène).

relative HR des pores.

Les isothermes de désorption d'une gamme étendue de bétons et de pâtes de ciment sont étudiés au L.C.P.C. depuis plus d'une dizaine d'années par Baroghel-Bouny : citons par exemple les références [Baroghel-Bouny et Chaussadent, 1993] [Baroghel-Bouny, 1994] [Baroghel-Bouny *et al.*, 1996] [Baroghel-Bouny *et al.*, 1999] [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000b]. Ces données servent à alimenter les modèles. La désorption du béton $M25$ a été étudiée au L.C.P.C. par Baroghel-Bouny. Pour le $M50$, on utilise les résultats portant sur un béton légèrement différent : BO de $E/C = 0,47$ et de ciment $CEM I 52,5 PM ES$ (usine du Teil). Faute de données, la courbe de sorption du $M40$ est une courbe intermédiaire entre celle du $M25$ et celle du $M50$. Les points de sorption de la pâte $C45$ sont approximés par ceux obtenus sur une pâte de ciment CN de même E/C , mais de ciment différent $CEM I 52,5 PM ES$ (usine du Teil).

| Paramètres | $M25$ | $M40$ | $M50 \sim BO$ | BH | $C45 \sim CN$ | CO | CH |
|--------------|-------|-------|---------------|-------|---------------|-------|-------|
| $\alpha (-)$ | 10,32 | 8,53 | 7,27 | 2,88 | 5,72 | 3,61 | 1,41 |
| $\beta (-)$ | 0,437 | 0,439 | 0,440 | 0,485 | 0,444 | 0,461 | 0,513 |

Tab. 2.7 – Paramètres α et β de la relation taux de saturation - hygrométrie 2.3.

Afin d'exprimer le taux de saturation comme une fonction continue et régulière de l'humidité relative, une courbe est calée à partir des résultats expérimentaux. La famille de fonctions utilisées est à deux paramètres α et β , et est définie par :

$$S = \left[1 + (-\alpha \ln HR)^{\frac{1}{1-\beta}} \right]^{-\beta} \quad (2.3)$$

Cette famille de fonctions correspond à celle introduite par van Genuchten [van Genuchten, 1980]. La technique pour déterminer les paramètres optimaux α et β est détaillée dans [Mainguy *et al.*, 1999] : elle consiste à minimiser l'écart quadratique entre la fonction (2.3) et les points expérimentaux. Les valeurs des paramètres α et β sont résumées dans le tableau 2.7. Les courbes issues de cette calibration sont présentées sur les figures 2.13 et 2.14. L'optimisation est réalisée sans prendre en compte les points obtenus aux fortes humidités relatives ($HR \geq 80\%$). En effet, aux très hautes humidités relatives, les échantillons sont dans un état hydrique très instable, car très sensible à de faibles variations thermohygrométriques. Ceci est d'autant plus marqué si le matériau a une faible porosité.

2.6 Mesures des propriétés de transfert

On présente brièvement deux techniques de mesures des propriétés de transfert qui seront utilisées pour évaluer l'impact de la carbonatation sur la perméabilité et la conduc-

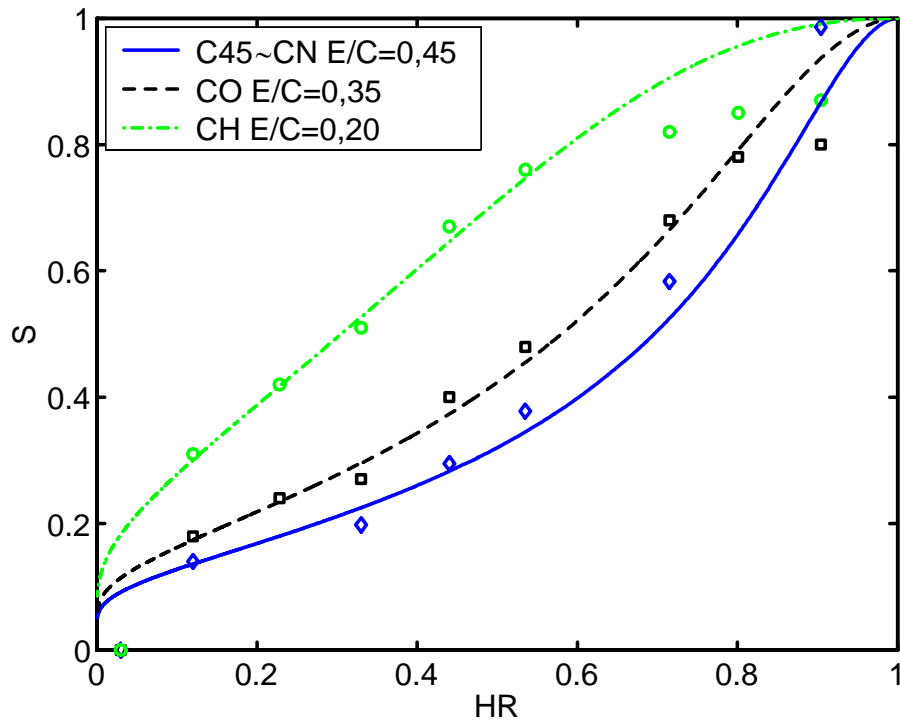


Fig. 2.13 – Courbes de désorption des pâtes de ciment de l'étude.

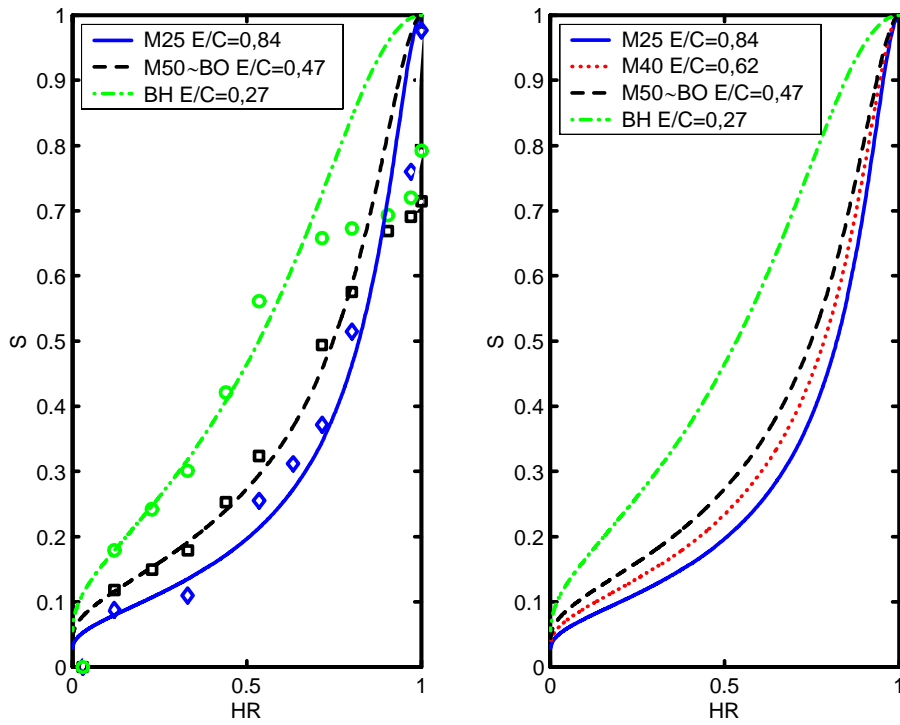


Fig. 2.14 – Courbes de désorption des bétons de l'étude.

tivité électrique.

2.6.1 Mesures de la perméabilité au gaz

L'essai de mesure de la perméabilité au gaz est réalisé avec un perméamètre à charge constante recommandé par CEMBUREAU [Kollek, 1989]. Le dispositif du L.C.P.C. comporte une cellule pouvant recevoir des éprouvettes de béton de dimension $h = 5$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm. Le gaz utilisé est de l'oxygène pur.

L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à une pression constante de gaz. La perméabilité apparente K_a (m^2) est déterminée à partir de la mesure du débit de gaz Q ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) en régime permanent. On parle de perméabilité apparente, car celle-ci dépend de la pression d'entrée du gaz dans la cellule :

$$K_a = \frac{2Qp_{atm}h\nu}{A(p^2 - p_{atm}^2)} \quad (2.4)$$

h (m) et A (m^2) sont respectivement l'épaisseur et la section du corps d'épreuve. ν (Pa.s) est la viscosité dynamique du gaz filtrant. p_{atm} (Pa) est la pression atmosphérique de sortie du gaz et p est sa pression d'admission (pression d'entrée).

Les éprouvettes testées sont protégées latéralement et confinées par une chambre à air en caoutchouc mise sous pression (1 MPa), ce qui assure un écoulement unidirectionnel du gaz. On teste pour chaque béton 3 éprouvettes non carbonatées et 3 carbonatées. Les mesures de K_a sont réalisées après séchage à 105° C des corps d'épreuve. L'A.F.P.C.-A.F.R.E.M. préconise de réaliser l'essai à une pression d'entrée $p = 0,2$ MPa [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997c]. Cependant, si on souhaite déterminer la perméabilité intrinsèque K_g du matériau, c'est-à-dire une perméabilité indépendante de la pression de gaz, il est nécessaire de réaliser des mesures à trois ou quatre pressions différentes (cf. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000a]). L'appareil CEMBUREAU utilisé permet des essais à des pressions d'entrée comprises entre 0,2 et 0,6 MPa. Le calcul de la perméabilité intrinsèque s'effectue en appliquant la méthode de Klinkenberg [Klinkenberg, 1941].

Les résultats de mesure de perméabilité intrinsèque au gaz K_g sur bétons sains sont consignés dans le tableau 2.8. Alors que la porosité accessible à l'eau apparaît comme un paramètre assez peu discriminant pour les trois formulations de béton (cf. tableau 2.5), la perméabilité au gaz décroît de façon marquée lorsque l'on passe d'un béton « bas de gamme » ($M25$) à un béton d'ouvrage d'art ($M50$). Baroghel-Bouny *et al.* [Baroghel-Bouny, 2004] [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004a] signalent également que la porosité accessible à l'eau reste un paramètre global, pas toujours discriminant, et que la perméabilité au gaz doit absolument être utilisée comme indicateur complémentaire.

| Caractéristique | M25 | M40 | M50 |
|-------------------------------------|--------------|---------------|------------|
| K_g (10^{-18} m ²) | 369 ± 98 | 217 ± 148 | 56 ± 8 |

Tab. 2.8 – Perméabilité intrinsèque au gaz des bétons de l'étude. Valeurs moyennes obtenues systématiquement sur 3 éprouvettes après une cure humide (90 jours) [Thiery *et al.*, 2003b] [Villain et Thiery, 2005a].

2.6.2 Mesures de la résistivité

La résistivité électrique ρ_{el} correspond à la résistance en ohms par unité de longueur entre deux faces opposées d'un cube unité du matériau étudié. Ainsi, si R (Ω) est la résistance d'une éprouvette de longueur h (m) et de section transversale A (m²) :

$$\rho_{el} = \frac{A}{h}R \quad (2.5)$$

La résistivité ρ_{el} est une propriété intrinsèque du matériau, car elle est indépendante du volume de l'échantillon testé, contrairement à la résistance R .

On utilise également la notion de conductivité électrique σ_{el} ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) définie par :

$$\sigma_{el} = \frac{1}{\rho_{el}} \quad (2.6)$$

Le mode opératoire de mesure de résistivité sur béton ne fait pas encore l'objet d'un véritable consensus de la communauté scientifique. Pour nos mesures, on s'est inspiré des travaux de Andrade [Andrade, 2001]. La mesure de résistivité est réalisée sur des éprouvettes de béton de dimension $h = 5$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm qui sont soit saines de toute carbonatation (après une cure humide de 90 jours), soit complètement carbonatées à l'issue d'une carbonatation accélérée la plus complète possible (cf. [Thiery *et al.*, 2003b] [Villain et Thiery, 2005a]). Les échantillons sont au préalable saturés d'eau sous vide. On fait l'hypothèse que pendant cette phase de saturation la solution interstitielle est en équilibre avec la matrice cimentaire. Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 2.15. On place deux électrodes sur les faces opposées de l'échantillon et, entre les faces de contact, on introduit deux éponges mouillées. Les électrodes sont connectées à une alimentation électrique de courant continu. Notons que la mesure de ρ_{el} devrait être réalisée sous courant alternatif, afin d'éviter des risques de polarisation des électrodes. Pour limiter tout de même ce phénomène, les mesures doivent être effectuées rapidement. Pour assurer un bon contact entre le béton et les électrodes *via* les éponges mouillées, on applique une masse de 2 kg. Les mesures de résistance R sont égales à la tension mesurée divisée par l'intensité du courant. Au total, six mesures de résistance ont été effectuées pour chaque éprouvette de béton (la tension variant 3 V à 30 V). Six éprouvettes ont été testées par béton : trois non carbonatées et trois carbonatées. La résistance des éponges

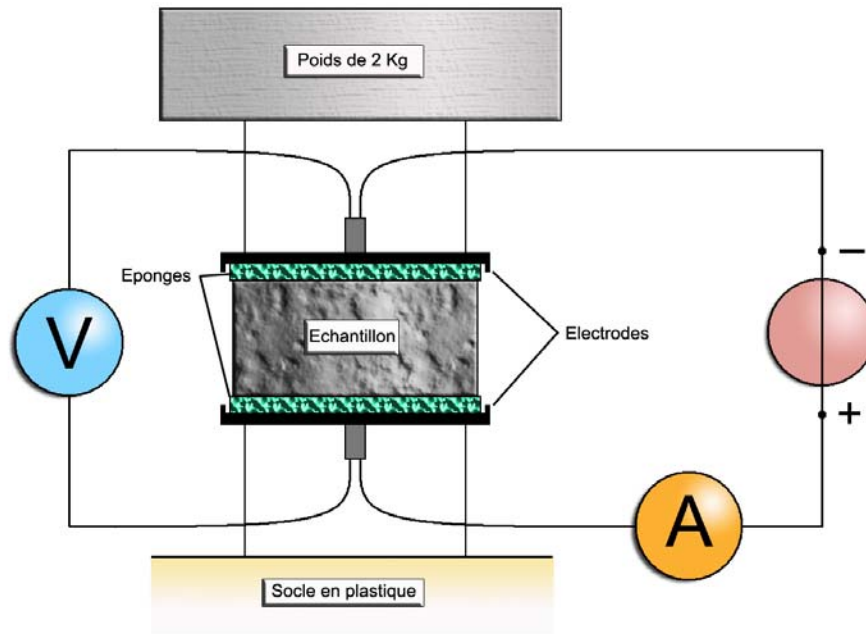


Fig. 2.15 – Dispositif de mesure de la résistivité.

est mesurée à part et est soustraite aux valeurs de résistance de l'ensemble « échantillon + éponges ».

2.7 Conclusions

Dans un premier temps, la procédure expérimentale adoptée pour les essais de carbonatation accélérée a été décrite. Le principe de base réside dans le choix et le contrôle d'une humidité relative proche de 53 % et d'une concentration en CO_2 de l'ordre de 50 %. Après cure humide de nos matériaux, un prétraitement par séchage est indispensable pour faciliter la pénétration du CO_2 . Il doit être efficace (sans pour autant trop assécher le matériau, faute de quoi la dissolution du CO_2 dans l'eau des pores est impossible) et rapide ; il doit conduire également à une répartition de l'humidité la plus homogène possible. On opte pour un étuvage à 45° C pendant 1 mois, suivi éventuellement d'un stockage dans une enceinte de dessiccation à $HR = 53\%$ (mode de séchage $S1$). L'étuvage pourra être prolongé pour les matériaux les plus denses comme le $M50$ suivant un mode de séchage $S2$: 1 semaine à 45° C + 2 semaines à 60° C + 1 semaine à 45° C.

Dans un deuxième temps, les techniques de suivi de la progression de la carbonatation ont été sommairement présentées. La mesure de la profondeur de carbonatation proprement dite est réalisée par projection d'un indicateur coloré, la phénolphthaléine, dont la simplicité de mise en œuvre permet une utilisation tant en laboratoire qu'*in situ*. L'ob-

tention de profils de carbonatation est possible à l'aide de la gammadensimétrie (pour les bétons) et de l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique (pour les bétons et les pâtes de ciment). Une quantification rigoureuse de $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ par A.T.G. nécessite le dosage par analyse chimique de la phase cimentaire dans les échantillons prélevés. Les chapitres III et IV préciseront et développeront ces techniques.

Dans un troisième temps, les moyens d'investigation de la microstructure et les méthodes d'estimation des propriétés de transfert ont été décrits. La porosimétrie au mercure présente des limites liées à l'hypothèse de pores cylindriques, à une non accessibilité de la microporosité et à des volumes de matière analysée très petits qui rendent délicat son emploi pour les bétons. En revanche, les données acquises par porosimétrie au mercure présentent l'avantage d'être complètes (porosité, distribution de tailles de pores et surface spécifique) et permettent une exploitation théorique et expérimentale efficace. C'est dans ce sens qu'elle sera utilisée pour caractériser la perméabilité de nos matériaux par la méthode de Katz-Thompson (cf. chapitre V, § 5.6.3 et annexe E). Plus classiquement, la mesure de porosité des bétons carbonatés et non carbonatés est réalisée par pesée hydrostatique et étuvage à 105° C sur des éprouvettes de volume représentatif. La perméabilité au gaz et la résistivité de nos matériaux sont également mesurées pour évaluer l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert.

Les différentes techniques énumérées sont utilisées pour suivre l'évolution de la carbonatation dans nos matériaux et comprendre les corrélations qui existent entre les transformations chimiques et les modifications microstructurales. Elles servent également à déterminer les paramètres d'entrée de nos modèles de carbonatation : porosité initiale, teneur initiale en $Ca(OH)_2$, état hydrique initial, etc.

Une des principales difficultés rencontrées dans ce genre de campagne expérimentale est d'identifier les causes susceptibles d'entraîner une dispersion sur les valeurs mesurées, c'est-à-dire les profondeurs de carbonatation, les résultats porosimétriques, les dosages de $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ par A.T.G., etc. Les causes possibles qui peuvent nuire à la répétabilité et à la reproductibilité des essais sont celles qui interviennent directement sur la carbonatation du béton ou sa porosité : l'hétérogénéité des éprouvettes du béton testé, l'état hydrique inhomogène des corps d'épreuve au démarrage et pendant l'essai de carbonatation accélérée, la concentration en dioxyde de carbone du mélange gazeux, etc. Ces éléments doivent être maîtrisés le plus rigoureusement possible puisqu'ils correspondent généralement aux paramètres d'entrée de base des modèles.

Chapitre 3

Détermination de profils de porosité, de séchage et de carbonatation par gammadensimétrie

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.1 | Introduction | 69 |
| 3.2 | Auscultation par gammadensimétrie : une mesure précise et non destructive | 70 |
| 3.2.1 | Principe de la mesure | 70 |
| 3.2.2 | Etude de la précision des mesures de masse volumique ρ | 74 |
| 3.3 | Profils hydriques et profils de porosité déterminés par gammadensimétrie | 78 |
| 3.3.1 | Profils de séchage | 78 |
| 3.3.2 | Profils de porosité | 82 |
| 3.3.3 | Profils de taux de saturation S | 84 |
| 3.4 | Etat hydrique initial des matériaux à l'issue du prétraitement (avant carbonatation accélérée) | 84 |
| 3.4.1 | Prétraitement $S1$ | 86 |
| 3.4.2 | Prétraitement $S2$ | 88 |
| 3.5 | Obtention de profils de carbonatation par gammadensimétrie 88 | |
| 3.5.1 | Profils de carbonatation de gain de masse volumique $\rho - \rho_0$ | 88 |
| 3.5.2 | Profils de teneur en dioxyde de carbone fixé dans le matériau | 93 |
| 3.5.3 | Suivi des changements de porosité et de l'état hydrique au cours de la carbonatation | 97 |
| 3.6 | Analyses des profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie | 100 |
| 3.6.1 | Nature du dioxyde de carbone mesuré par gammadensimétrie | 100 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.6.2 | Forme du front de carbonatation et effets cinétiques | 101 |
| 3.6.3 | Effet de surface | 103 |
| 3.6.4 | Influence de l'état hydrique initial sur la progression de la carbonatation | 103 |
| 3.7 | Conclusions | 108 |

3.1 Introduction

Une des étapes importantes de notre travail expérimental est l'utilisation de la gammadensimétrie (on parle aussi de gammamétrie) pour l'obtention de profils de carbonatation, de porosité et de séchage.

Le banc gammadensimétrique du L.C.P.C. a été conçu pour les contrôles de densité [Gabilly, 1965] [Gabilly, 1970] et des mesures de teneur en eau dans les bétons [Gauthier, 1968] [Attolou, 1985]. Concernant cette dernière utilisation, Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994] montre qu'il y a une parfaite correspondance entre la masse globale (déterminée par pesée) perdue au cours du séchage d'éprouvettes de béton et l'intégration, sur toute la hauteur de ces éprouvettes, des mesures gammadensimétriques. Le suivi de l'évolution des gradients de teneur en eau par gammadensimétrie est primordial pour comprendre le comportement et la dégradation des structures en béton, puisqu'au jeune âge ils peuvent influencer l'hydratation, donc la microstructure, ou encore les retraits qui diffèrent entre le cœur et la surface des structures susceptibles alors, sous ces conditions, de se fissurer [Khelidj *et al.*, 2002]. Le suivi des transferts d'eau est également fondamental pour la prévision de la durée de vie des structures, en tant que moyen de validation des modèles : on citera notamment à ce sujet les travaux de Mensi *et al.* [Mensi *et al.*, 1988] et de Baroghel-Bouny *et al.* [Baroghel-Bouny *et al.*, 1999].

Les recherches actuelles s'orientent vers le suivi de la pénétration d'agents délétères par gammadensimétrie. Villain *et al.* [Villain *et al.*, 2004] ont tenté, sans succès, d'utiliser cette technique pour obtenir des profils d'ions chlorure : en fait, la quantité d'ions chlorures ayant pénétré dans le béton semble trop faible pour entraîner une augmentation de masse volumique détectable. Par contre, il est possible d'avoir recours à cette technique pour mesurer la quantité de dioxyde de carbone qui pénètre et se fixe sur la matrice cimentaire lors de la carbonatation des bétons. La quantité de CO_2 fixée, à la fois en carbonatation naturelle et accélérée, est en effet suffisamment importante pour que l'absorption du rayonnement gamma soit modifiée. A notre connaissance, les seules références sur l'utilisation de la gammadensimétrie pour l'étude de la carbonatation correspondent aux travaux d'Attolou [Attolou, 1985] et, surtout, aux recherches plus récentes de Villain *et al.* [Villain et Platret, 2003] [Villain *et al.*, 2004] [Villain et Thiery, 2005b] et de Thiery *et al.* [Thiery *et al.*, 2003c].

On commence par une description de la technique de gammadensimétrie : principe et précision de la mesure de masse volumique. On présente ensuite la méthode d'obtention des profils de séchage, ainsi que le calcul de porosité et de taux de saturation. On traite enfin des profils de carbonatation. Leur forme est analysée pour mettre en évidence les effets des cinétiques des réactions chimiques. L'influence de l'état hydrique initiale sur la progression de la carbonatation est également discuté.

3.2 Auscultation par gammadensimétrie : une mesure précise et non destructive

3.2.1 Principe de la mesure

LE RAYONNEMENT GAMMA γ

La mesure de la masse volumique par gammadensimétrie est fondée sur l'absorption des rayons gamma γ issus d'une source radioactive de Césium 137. Les photons γ proviennent de la désintégration des isotopes radioactifs instables de Césium. L'énergie du photon émis est toujours la même (0,662 MeV).

ABSORPTION DES PHOTONS γ PAR LA MATIÈRE

Quand un photon γ rencontre un atome, plusieurs événements peuvent subvenir :

- Le photon γ traverse l'atome sans interagir ;
- Le photon γ heurte un électron atomique et lui transmet toute son énergie (effet photoélectrique) ;
- Le photon γ interagit avec les électrons auxquels il transmet une partie de son énergie : le photon est dévié de sa trajectoire et son énergie est inférieure à son énergie de départ (effet Compton).

D'autres phénomènes peuvent également avoir lieu : production de paires, réactions photonucléaires, diffusion Thompson et Rayleigh, etc. Cependant, ces phénomènes n'apparaissent que pour des énergies supérieures à l'énergie du photon γ émis lors de nos expériences : ici le phénomène majoritaire d'interaction du rayonnement γ avec la matière est donc l'effet Compton.

Quand un photon γ rencontre un atome, il existe une certaine probabilité que le photon interagisse avec cet atome. Celle-ci dépend de l'énergie du photon incident et de la nature de l'atome rencontré. Elle est donnée sous forme de coefficient d'absorption massique μ ($\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). Les coefficients μ correspondant aux différents éléments chimiques de la classification périodique sont donnés dans des tables pour le Césium 137 [Berger et Hubbell, 2001].

LA GAMMADENSIMÈTRE DU L.C.P.C.

La chaîne d'acquisition du banc de gammadensimétrie du L.C.P.C. est schématisée sur la figure 3.1. Une photographie est également présentée avec la figure 3.2. Le dispositif utilisé permet d'ausculter une éprouvette cylindrique de béton à différentes hauteurs grâce au robot qui la déplace verticalement dans le faisceau γ (supposé cylindrique de diamètre

égal à 6 mm). Pendant la durée de la mesure à une hauteur donnée, l'éprouvette, posée au centre d'un plateau, est animée d'un mouvement de rotation autour de son axe : la mesure correspond alors à la moyenne sur une tranche de béton de hauteur égale à 6 mm. L'option qui consiste à faire tourner l'éprouvette sur elle-même conduit à un lissage des distributions radiales.

CORRECTION DE TEMPS MORT

Après avoir traversé le matériau, le flux de photon transmis est mesuré par un détecteur et une chaîne de comptage. Le détecteur n'enregistre que les photons d'énergie égale à l'énergie des photons incidents (0,662 MeV), c'est-à-dire que seuls sont comptabilisés les photons n'ayant pas interagi avec la matière. Toutefois, le détecteur ne peut pas différencier deux informations séparées d'un intervalle de temps trop court que l'on appelle intervalle de temps mort. On corrige le taux de comptage $C = N/t$, où t est la durée de la mesure et N le nombre de photons ayant traversé l'éprouvette pendant t , par un paramètre Θ de temps mort. C est alors remplacé par $C/(1 - \Theta C)$. Cette correction est calculée annuellement par calibrage sur un bloc d'étalon d'aluminium (cf. [Gabilly, 1970] et [Villain et Roussel, 2002]). Dans la suite, la correction de temps mort est implicitement appliquée à tous les comptages.

LOI D'ABSORPTION DE LAMBERT

La loi d'absorption d'un flux N_0 de photons γ est donnée par la loi de Lambert :

$$N = N_0 \exp(-\mu\rho l) \quad (3.1)$$

N_0 est le nombre de photons incidents dans l'air et N est le nombre de photons ayant traversé l'éprouvette d'épaisseur l (m). Au droit de la zone traversée par le faisceau gamma, le béton a pour masse volumique ρ ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) et pour coefficient d'absorption massique μ ($\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$).

Connaissant μ et l et mesurant N et N_0 par gammamétrie, il est possible d'obtenir la masse volumique du matériau ρ d'une tranche de l'éprouvette de béton de hauteur 6 mm :

$$\rho = -\frac{1}{\mu l} \ln \left(\frac{N}{N_0} \right) \quad (3.2)$$

Un comptage à vide est réalisé au début et à la fin de l'analyse du matériau : N_0 correspond à la moyenne des deux valeurs obtenues. La durée de la mesure (t_0 à vide et t à travers le matériau) est optimisée en fonction de la masse volumique attendue et de l'épaisseur de matériau traversée grâce à des abaques statistiques [Gauthier, 1968]. Nous

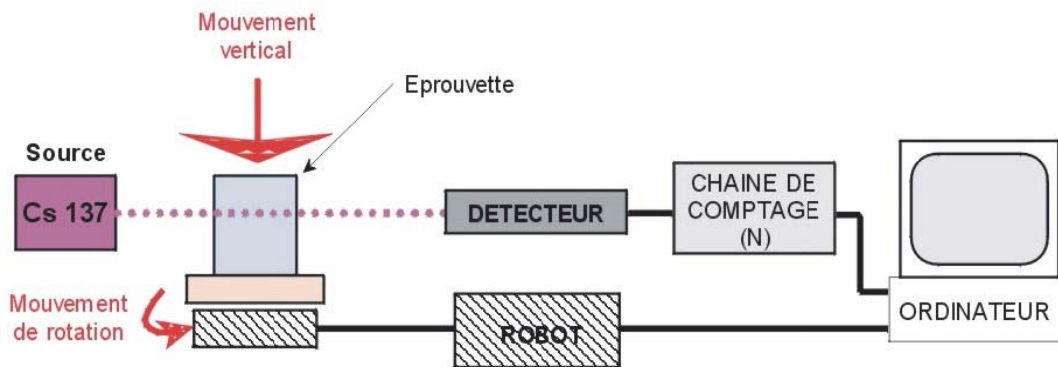


Fig. 3.1 – Chaîne d'acquisition du banc de gammadensimétrie du L.C.P.C..

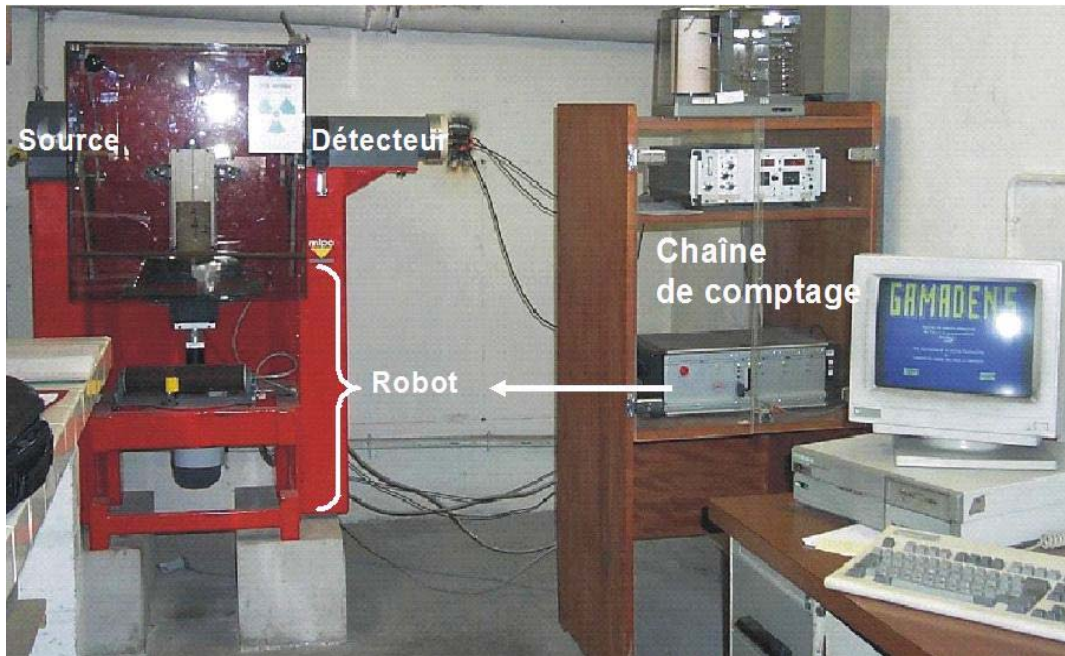


Fig. 3.2 – Photographie du banc de gammadensimétrie du L.C.P.C..

trouvons un temps de comptage $t = t_0 = 600$ s pour la dimension de nos éprouvettes de bétons.

CALCUL DU COEFFICIENT D'ABSORPTION MASSIQUE μ DU MATÉRIAU

Le coefficient d'absorption massique du matériau est calculé à partir de l'analyse chimique des constituants (ciment et granulats). Le tableau 3.1 indique le calcul du coefficient μ_{ciment} d'absorption du ciment utilisé ici. Dans l'analyse chimique, le résidu insoluble *R.I.* est assimilé à de la silice. La perte au feu *P.A.F.* correspond à l'eau perdue par le gypse et au CO_2 présent dans le ciment.

| Constituants | | Dosage φ_i (%) | μ_i ($cm^2 \cdot g^{-1}$) | $\mu_i \varphi_i$ ($cm^2 \cdot g^{-1}$) |
|--|------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|---|
| Oxyde de calcium | <i>CaO</i> | 65,38 | 0,0777 | 0,0508 |
| Silice soluble | <i>SiO₂</i> | 20,54 | 0,0773 | 0,0159 |
| Oxyde ferrique | <i>Fe₂O₃</i> | 4,13 | 0,0746 | 0,0031 |
| Oxyde d'aluminium | <i>Al₂O₃</i> | 3,59 | 0,0759 | 0,0027 |
| Oxyde de titane | <i>TiO₂</i> | 0,19 | 0,0771 | 0,0001 |
| Oxyde de magnésium | <i>MgO</i> | 0,86 | 0,0768 | 0,0007 |
| Oxyde de sodium | <i>Na₂O</i> | 0,18 | 0,0749 | 0,0001 |
| Oxyde de potassium | <i>K₂O</i> | 0,29 | 0,0760 | 0,0002 |
| Oxyde de manganèse | <i>MnO</i> | 0,07 | 0,0729 | 0,0000 |
| Anhydride sulfurique | <i>SO₃</i> | 2,67 | 0,0774 | 0,0021 |
| Résidu insoluble | <i>R.I.</i> | 0,84 | 0,0773 | 0,0006 |
| Perte à 1000° C | <i>P.A.F.</i> | 1,24 dont : | — | — |
| | | <i>H₂O</i> : 0,36 | 0,0857 | 0,0003 |
| | | <i>CO₂</i> : 0,88 | 0,0772 | 0,0007 |
| μ_{ciment} ($cm^2 \cdot g^{-1}$) | | | | $\sum_i \mu_i \varphi_i = 0,0774$ |

Tab. 3.1 – Calcul du coefficient d'absorption du ciment de l'étude.

Le coefficient d'absorption « initial » μ_{ini} de chaque béton est calculé à partir de la formulation. Le détail du calcul du coefficient d'absorption massique « initial » du béton *M25* est présenté dans le tableau 3.2. Le tableau 3.3 donne les valeurs de μ_{ini} pour les 3 bétons de l'étude.

Si on suppose que les bétons plongés en piscine s'hydratent sous conditions endogènes (sans échange d'eau avec l'extérieur), alors μ_{ini} correspond rigoureusement au coefficient d'absorption du béton à l'issue de la cure humide. Cependant, l'état du béton à la sortie de la cure ne correspond pas véritablement à l'état de référence choisi pour nos essais de gammadensimétrie, puisque tous nos bétons sont préalablement saturés d'eau (sous

| Constituants | Dosage (kg.m ⁻³) | φ_i (%) | μ_i (cm ² .g ⁻¹) | $\mu_i\varphi_i$ (cm ² .g ⁻¹) |
|---|------------------------------|-----------------|---|--|
| Granulats (kg.m ⁻³) | 1906 | 81,84 | 0,0769 | 0,0629 |
| Ciment (kg.m ⁻³) | 230 | 9,88 | 0,0774 | 0,0076 |
| Eau d'ajout (kg.m ⁻³) | 193 | 8,29 | 0,0857 | 0,0071 |
| μ_{ini} (cm ² .g ⁻¹) | | | | $\sum_i \mu_i\varphi_i = 0,0776$ |

Tab. 3.2 – Exemple de calcul du coefficient d'absorption pour le béton *M25*.

| Bétons | <i>M25</i> | <i>M40</i> | <i>M50</i> |
|---|------------|------------|------------|
| μ_{ini} (cm ² .g ⁻¹) | 0,0776 | 0,0776 | 0,0777 |

Tab. 3.3 – Coefficients d'absorption des différents bétons de l'étude.

vide). Or, lors de la saturation, de l'eau vient remplir les pores laissés vides par l'auto-dessiccation du matériau et non comblés par l'eau de la piscine lors de la cure humide, ce phénomène étant plus marqué sur les bétons à faible E/C car moins perméable. Le véritable coefficient d'absorption massique d'un béton ainsi saturé est donc théoriquement supérieur à μ_{ini} . Par exemple, pour le béton *M50* (présentant le plus faible E/C) la masse d'eau apportée lors de la saturation représente 0,016 %¹ de la masse finale de l'éprouvette en fin de saturation. La correction qui doit alors être apportée sur μ_{ini} est de l'ordre de 10⁻⁶ cm².g⁻¹, ce qui est largement inférieur à la précision avec laquelle μ est généralement donné (10⁻⁴ cm².g⁻¹). Il est donc légitime de considérer que le coefficient d'absorption massique est le même entre la fin de la cure humide et après la saturation sous vide.

3.2.2 Etude de la précision des mesures de masse volumique ρ

L'objectif est d'analyser les causes d'erreur lors d'une gammadensimétrie, d'appliquer d'éventuelles corrections et de déterminer l'incertitude sur la valeur finale de masse volumique à chaque hauteur. On utilise la méthode présentée dans le manuel de Lecollinet sur l'évaluation et l'expression des incertitudes de mesure [Lecollinet, 2004] et on se réfère à la norme *NF ENV 13005* sur les incertitudes de mesure.

On estime la correction à apporter sur la masse volumique de la manière suivante :

$$\delta_\rho = \sum_i \lambda_i \delta_i$$

Cette relation est connue sous le nom de « loi de composition des corrections ». δ_i est la correction portant sur la grandeur d'entrée E_i . λ_i est le coefficient de sensibilité associé à E_i : $\lambda_i = \partial\rho/\partial E_i$.

¹Valeur moyenne obtenue sur trois éprouvettes de béton.

En formulant une hypothèse d'indépendance des différentes sources d'incertitudes, l'incertitude type u_ρ sur la masse volumique est :

$$u_\rho = \sqrt{\sum_i (\lambda_i u_i)^2}$$

Cette relation est connue sous le nom de « loi de composition quadratique des incertitudes ». u_i est l'incertitude sur la grandeur d'entrée E_i .

PROTECTION DES ÉPROUVETTES À L'AIDE D'ALUMINIUM

Les deux couches de papier d'aluminium qui recouvrent les éprouvettes de béton sur les faces latérales entraînent une surestimation de la masse volumique. L'aluminium a une masse volumique $\rho_{Al} = 2,698 \text{ g.cm}^{-3}$ et le coefficient d'absorption massique de l'aluminium est $\mu_{Al} = 0,0747 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$. Les feuilles d'aluminium ont une épaisseur $e_{Al} = 0,0053 \text{ cm}$.

Les bandes d'aluminium utilisées pour l'emballage ont une longueur $\mathcal{L}_{Al} = 50 \text{ cm}$. Comme les éprouvettes de béton ont un périmètre $\pi\phi_{int} \approx 34,56 \text{ cm}$, inférieur à \mathcal{L}_{Al} , on a donc un chevauchement d'aluminium sur $\mathcal{L}_{Al} - \pi\phi_{int} \approx 15,44 \text{ cm}$.

Pour tenir compte de la protection d'aluminium dans le calcul de ρ , l'équation (3.2) doit être corrigée de la manière suivante :

$$\rho = \frac{1}{\mu l} \left[\ln \left(\frac{N_0}{N} \right) - 4\mu_{Al}\rho_{Al}e_{Al} \left(1 + \frac{\mathcal{L}_{Al} - 2\pi\phi_{int}}{2\pi\phi_{int}} \right) \right] \quad (3.3)$$

Après calculs, on estime que la correction devant être apportée sur $\ln(N_0/N)$ est donc :

$$\delta_{Al} = -4\mu_{Al}\rho_{Al}e_{Al} \left(1 + \frac{\mathcal{L}_{Al} - 2\pi\phi_{int}}{2\pi\phi_{int}} \right) \approx -6,2 \cdot 10^{-3} \quad (3.4)$$

ÉPAISSEUR TRAVERSÉE PAR LE FAISCEAU GAMMA

Quant à l'épaisseur traversée par le faisceau gamma, l'erreur la plus facile à identifier concerne la mesure du diamètre de l'éprouvette. Le diamètre correspond à la valeur moyenne à mi-hauteur, mesurée au pied à coulisse. Les déformations éventuelles des moules de carton peuvent induire une erreur sur l'épaisseur de béton traversée, qui varie en fonction de la hauteur. Cette erreur est évaluée à $u_{\phi_{int}} = 0,01 \text{ cm}$.

En raison de la géométrie du faisceau gamma (faisceau cylindrique de rayon $r_\gamma = 0,3 \text{ cm}$), l'épaisseur traversée l par le rayonnement n'est pas rigoureusement égale au diamètre $\phi_{int} = 2R_{int}$, mais est légèrement inférieure. Il est également possible que l'éprouvette soit décalée par rapport à l'axe du plateau du banc gamma d'un excentrement e . On calcule la correction à apporter dans l'annexe A.

Après calculs, on obtient que l'épaisseur traversée par le rayonnement gamma est égale à :

$$l = 2R_{int} - \frac{r_\gamma^2}{4R_{int}} - \frac{e^2}{2R_{int}} \quad (3.5)$$

Pour tenir compte du fait que l'intersection entre le faisceau γ et l'éprouvette n'est pas un cylindre, on applique une correction directe sur le calcul de l égal à :

$$\delta_{r_\gamma} = -\frac{r_\gamma^2}{4R_{int}} \approx -4,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \quad (3.6)$$

On considère un excentrement moyen de $e = 0,1 \pm 0,1$ cm. Comme l'excentrement moyen est compris entre l'intervalle $[0, e]$, on doit procéder au recentrage de la variable e autour de 0 dans $[-e/2, e/2]$ pour évaluer la correction à apporter sur l :

$$\delta_e = -\frac{e^2}{8R_{int}} \approx -0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad (3.7)$$

L'incertitude associée est :

$$u_e = -\frac{e^2}{8\sqrt{3}R_{int}} \approx -0,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \quad (3.8)$$

RAYONNEMENT ALÉATOIRE DE LA SOURCE RADIOACTIVE

Pour une durée suffisamment longue, le comptage N suit une loi normale de moyenne N et d'écart type \sqrt{N} . Il vient que l'incertitude sur $\ln(N_0/N)$ a pour expression

$$u_{N_0/N} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{1}{N_0} + \frac{1}{N}} \quad (3.9)$$

COEFFICIENT D'ABSORPTION MASSIQUE μ

Le coefficient d'absorption est donné dans les tables avec une précision de $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. On estime l'incertitude sur μ à :

$$u_\mu = 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

BILAN DES CORRECTIONS

Les trois corrections proposées avec les équations (3.4), (3.6) et (3.7) sont directement intégrées dans le calcul de la masse volumique. Les ordres de grandeur des corrections sur

| Corrections | δ_i | λ_i | $\lambda_i \delta_i$ |
|---|---|------------------|---|
| Aluminium | $\delta_{Al} = -6,8 \cdot 10^{-3}$ (Eq. 3.4) | $\frac{1}{l\mu}$ | $-7,9 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Intersection Faisceau γ / Eprouvette | $\delta_{r_\gamma} = -4,1 \cdot 10^{-3}$ cm (Eq. 3.6) | $-\rho/l$ | $0,9 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Excentrement | $\delta_e = -0,2 \cdot 10^{-3}$ cm (Eq. 3.7) | $-\rho/l$ | $0,05 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Correction totale $\delta_\rho = \sum_i \lambda_i \delta_i$ | | | $-6,8 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |

Tab. 3.4 – Bilan des corrections sur la mesure de masse volumique (béton *M50* saturé).

ρ sont illustrées dans le tableau 3.4 pour le béton *M50* saturé d'eau ($\mu = \mu_{ini}$ et $\rho = \rho_{sat}$). La correction prépondérante est celle sur le papier d'aluminium.

BILAN DES INCERTITUDES

Le tableau 3.5 regroupe le bilan des incertitudes sur la valeur de masse volumique du béton *M50* saturé. Au final, l'incertitude absolue est de $4,1 \cdot 10^{-3}$ kg.m⁻³, soit une incertitude relative de 0,16 %. Ce résultat est cohérent avec l'incertitude relative proposée par Khelidj et al. (0,2 %) dans [Khelidj *et al.*, 2002].

| Incertainces | u_i | $ \lambda_i $ | $ \lambda_i u_i $ |
|---|--|-----------------------|---|
| Diamètre éprouvette | $u_{\phi_{int}} = 0,01$ cm | ρ/l | $2,3 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Coeff. absorption massique | $u_\mu = 10^{-4}$ cm ² .g ⁻¹ | ρ/μ | $3,2 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Excentrement | $u_e = 0,1$ cm (Eq. 3.8) | $\frac{2\rho e}{l^2}$ | $0,04 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Comptage | $u_{N_0/N} = 7,1 \cdot 10^{-2}$ (Eq. 3.9) | $\frac{1}{l\mu}$ | $1,2 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |
| Incertaince totale $u_\rho = \sqrt{\sum_i (\lambda_i u_i)^2}$ | | | $4,1 \cdot 10^{-3}$ kg.m ⁻³ |

Tab. 3.5 – Bilan des incertitudes sur la mesure de masse volumique (béton *M50* saturé).

Comme l'incertitude sur l'excentrement est très faible, on la négligera par la suite. Remarquons que les erreurs liées à la protection d'aluminium, au diamètre de l'éprouvette et au coefficient d'absorption massique sont systématiques et sont parfaitement corrélées, contrairement à celles liées à l'excentrement et au caractère aléatoire de la source. Ainsi, en travaillant sur des rapports ou des variations de masse volumique, il convient de tenir compte des compensations possibles des incertitudes.

La figure 3.3 représente un profil de masse volumique pour une éprouvette de *M50* saturée. Les barres d'erreur sur ρ et sur la hauteur auscultée (liée au diamètre du faisceau de 6 mm) sont également indiquées. Il apparaît que cette mesure de masse est très sensible aux hétérogénéités du matériau représentées par les bulles d'air et/ou les gravillons.

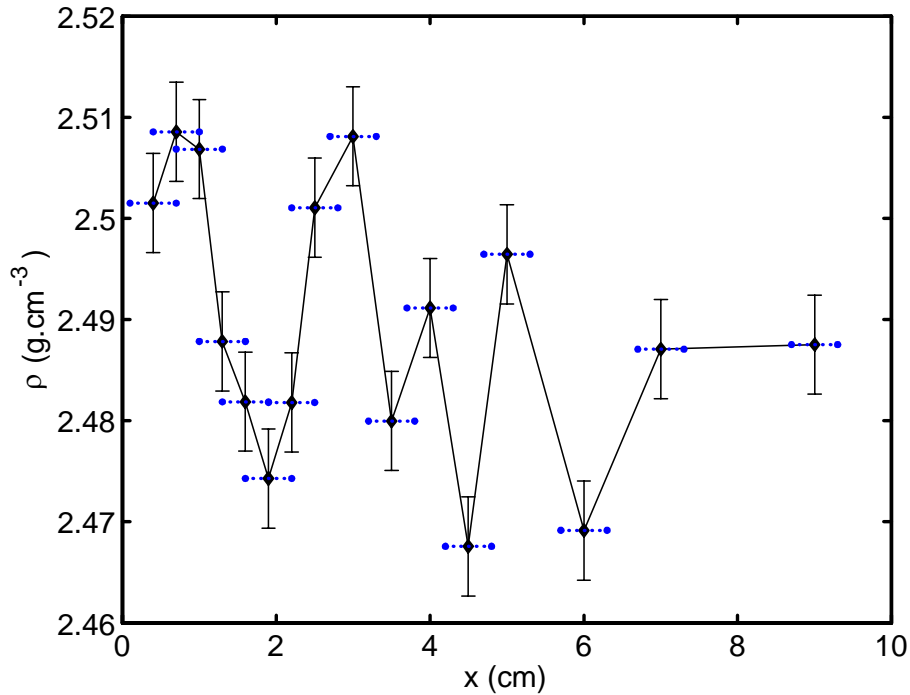


Fig. 3.3 – Profil de masse volumique sur une éprouvette de béton *M50* saturé.

3.3 Profils hydriques et profils de porosité déterminés par gammadensimétrie

L'état hydrique et la porosité des bétons conditionnent la pénétration des agents agressifs. La gammamétrie est une technique performante pour mesurer ces indicateurs de la durabilité.

Dans la suite, ρ_{sat} désigne la masse volumique du matériau (à une hauteur donnée) après saturation sous vide (instant t_{sat}), tandis que ρ_{sec} est la masse volumique après séchage à 105°C (instant t_{sec}) jusqu'à stabilisation de la masse, c'est-à-dire lorsque deux pesées consécutives, espacées de 24 heures, ne diffèrent pas de plus de 0,05 %. ρ est la masse volumique du matériau à un instant quelconque t .

3.3.1 Profils de séchage

Une variable pratique pour suivre le séchage d'un matériau est la différence relative de masse volumique entre t_{sat} et un instant t :

$$w = \frac{\rho - \rho_{sat}}{\rho_{sat}} \quad (3.10)$$

PRÉCISION DES PROFILS DE SÉCHAGE

En ne tenant pas compte des corrélations possibles entre les variables ρ et ρ_{sat} dans l'expression de w (3.10), Villain et Thiery [Villain et Thiery, 2005b] montrent que l'incertitude calculée sur w est anormalement élevée. Il convient donc de prendre en compte les corrélations qui existent entre ρ et ρ_{sat} . On part alors des hypothèses suivantes :

- Les incertitudes liées au caractère aléatoire de la source sont considérées non corrélées entre ρ et ρ_{sat} ;
- En revanche, les incertitudes liées à la présence de l'aluminium, au diamètre ϕ_{int} des éprouvettes (non constant sur une hauteur) et au coefficient d'absorption massique μ sont supposées parfaitement corrélées entre ρ et ρ_{sat} , puisque les mesures gammamétriques de ρ et ρ_{sat} sont réalisées sur la même éprouvette.

L'incertitude sur w s'écrit donc :

$$u_w^2 = u_{\frac{\rho}{\rho_{sat}}}^2 = \left(\frac{\rho}{\rho_{sat}} \right)^2 \left[\frac{1}{l^2} \left(\frac{1}{\rho^2 \mu^2} + \frac{1}{\rho_{sat}^2 \mu_{sat}^2} \right) u_{N_0/N}^2 + \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_{sat}} \right)^2 u_{\mu}^2 \right] \quad (3.11)$$

Après calculs, on trouve une incertitude absolue sur w d'à peu près 10^{-3} .

PRISE EN COMPTE DES VARIATIONS DE μ PENDANT LE SÉCHAGE

Le coefficient d'absorption massique de l'eau ($0,0857 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) étant grand par rapport à celui du béton ($\leq 0,0777 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour nos matériaux, cf. tableau 3.3), le départ d'eau durant le séchage modifie significativement le coefficient d'absorption du matériau, surtout à la surface des éprouvettes. Pour obtenir une mesure précise, il convient de recalculer le coefficient d'absorption, modifié à chaque échéance et pour chaque hauteur d'auscultation. La technique développée a été exposée lors des journées Ouvrages d'Art du Réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées [Thiery et Villain, 2003] et fait l'objet d'un développement de l'auteur dans les références [Thiery *et al.*, 2003c] et [Villain *et al.*, 2004].

Le tableau 3.6 regroupe les notations qui seront utilisées par la suite.

A l'étape t , le coefficient d'absorption massique μ s'exprime en fonction de la perte de masse d'eau de la tranche auscultée :

$$\mu = -\frac{m_{sat} - m}{m} \mu_E + \frac{m_{sat}}{m} \mu_{ini}$$

μ_E est le coefficient d'absorption de l'eau.

| Notations | t_{sat} | t |
|---|-------------------------------|--------|
| Comptage à travers le matériau en x | N^{sat} | N |
| Comptage à vide | N_0^{sat} | N_0 |
| Masse volumique (hauteur x) | ρ_{sat} | ρ |
| Coefficient d'absorption (hauteur x) | $\mu_{sat} \approx \mu_{ini}$ | μ |
| Masse de la tranche en x | m_{sat} | m |

Tab. 3.6 – Notations utilisées pour le recalcul du coefficient d'absorption massique lors du séchage du matériau entre t_{sat} et t .

En négligeant les variations de volume des éprouvettes dues au retrait de séchage, il vient :

$$\mu = \left(1 - \frac{\rho_{sat}}{\rho}\right) \mu_E + \frac{\rho_{sat}}{\rho} \mu_{ini} \quad (3.12)$$

Le rapport ρ_{sat}/ρ se calcule en fonction des comptages :

$$\frac{\rho_{sat}}{\rho} = \frac{\mu}{\mu_{ini}} \frac{\ln\left(\frac{N_0^{sat}}{N^{sat}}\right)}{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)} \quad (3.13)$$

En combinant les équations (3.12) et (3.13), on exprime μ en fonction de μ_{ini} et des comptages aux étapes t_{sat} et t , pour chaque hauteur :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_E} \left[1 - \left(1 - \frac{\mu_E}{\mu_{ini}}\right) \frac{\ln\left(\frac{N_0^{sat}}{N^{sat}}\right)}{\ln\left(\frac{N_0}{N}\right)} \right] \quad (3.14)$$

La figure 3.4a illustre l'écart entre le coefficient d'absorption d'un béton $M50$ donné par sa formulation $\mu = \mu_{ini}$ et celui obtenu après 1 mois de séchage à 45°C (séchage $S1$) et calculé avec la formule (3.14). La différence avoisine les $0,0003 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ près de la surface et peut dépasser les $0,001 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le béton le plus poreux $M25$ après un protocole de séchage identique. Avec un séchage plus poussé à 105°C , l'écart est important, pas uniquement près de la surface de séchage, mais sur toute la hauteur de l'éprouvette. Cette correction sur μ a un impact notable sur le calcul de la masse volumique, comme l'indique la figure 3.4b, puisque l'écart entre la masse volumique calculée avec le μ corrigé par le départ d'eau et celle estimée en prenant $\mu = \mu_{ini}$ dépasse, près de la surface, l'incertitude sur ρ . Les profils de w , avec et sans correction sur μ , sont présentés sur la figure 3.5.

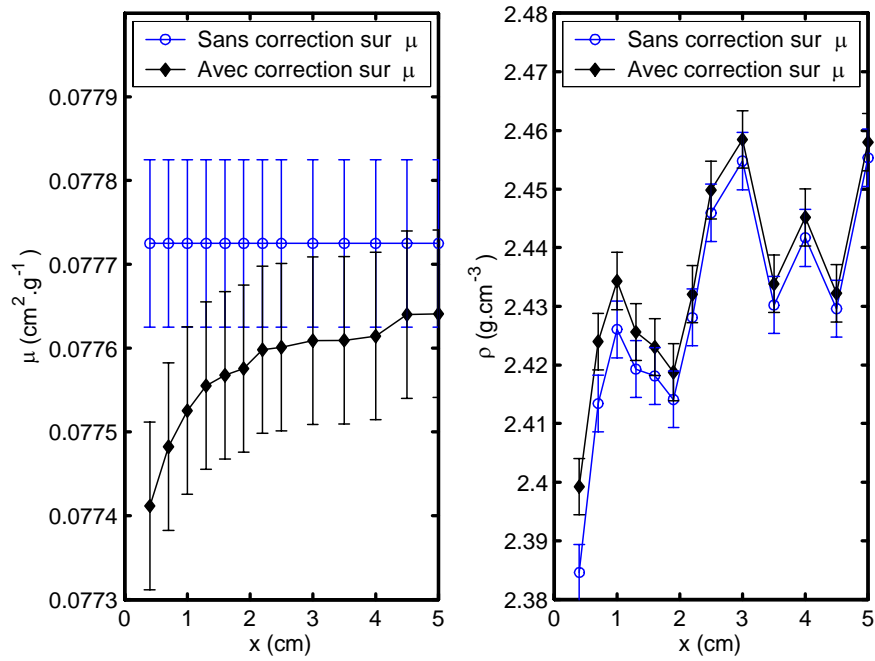


Fig. 3.4 – Effet de la correction de μ sur la masse volumique ρ d'une éprouvette de M50 (prétraitement S1). a- Calcul de μ . b- Masse volumique avec et sans correction sur μ .

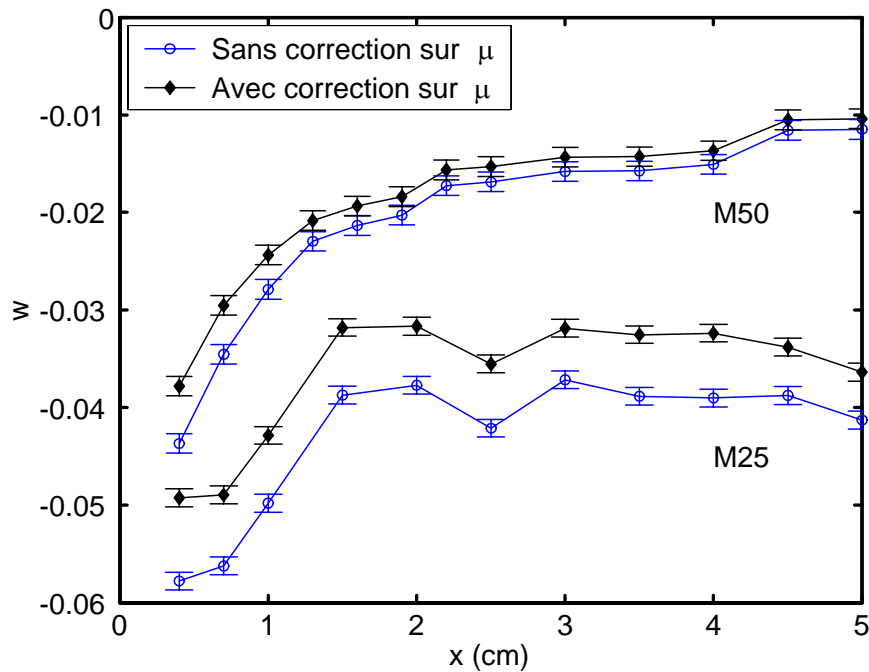


Fig. 3.5 – Influence de la correction de μ lié au départ d'eau sur le calcul de la perte relative de masse volumique ω pour deux éprouvettes de bétons M25 et M50 (prétraitement S1).

3.3.2 Profils de porosité

La porosité, obtenue par gammadensimétrie, est définie par la formule suivante :

$$\phi = \frac{\rho_{sat} - \rho_{sec}}{\rho_E} \quad (3.15)$$

ρ_E est la masse volumique de l'eau liquide. ρ_{sec} est la masse volumique du matériau sec après séchage à 105° C.

La formule (3.15) nécessite la connaissance du coefficient d'absorption massique du matériau sec pour le calcul de ρ_{sec} . Mais on peut calculer la porosité en s'affranchissant du calcul des coefficients d'absorption massique. La méthode est présentée par l'auteur dans les références [Thiery *et al.*, 2003c], [Thiery et Villain, 2003] et [Villain *et al.*, 2004] et est schématisée sur la figure 3.6. L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau saturé d'eau se décompose comme suit :

$$\ln \left(\frac{N_0^{sat}}{N^{sat}} \right) = \rho_{sec} \mu_{sec} + \rho_E \mu_E \phi l \quad (3.16)$$

L'absorption du rayonnement γ à travers le matériau séché à 105° C est :

$$\ln \left(\frac{N_0^{sec}}{N^{sec}} \right) = \rho_{sec} \mu_{sec} \quad (3.17)$$

En combinant les équations (3.16) et (3.17), il vient que la porosité, déterminée par gammadensimétrie, est égale à :

$$\phi = \frac{1}{\rho_E \mu_E l} \ln \left(\frac{N_0^{sat} N^{sec}}{N^{sat} N_0^{sec}} \right) \quad (3.18)$$

A partir des travaux de Villain et Thiery [Villain et Thiery, 2005b], on calcule l'incertitude sur ϕ :

$$u_\phi^2 = 2 \left(\frac{1}{\rho_E \mu_E l} \right)^2 u_{N_0/N}^2 + \left(\frac{\phi}{\mu_E} \right)^2 u_\mu^2 + \left(\frac{\phi}{l} \right)^2 u_{\phi_{int}}^2 \quad (3.19)$$

Grâce à un profil de porosité obtenu par gammamétrie (cf. figure 3.7), il est possible de définir une porosité moyenne $\langle \phi \rangle$ sur toute la hauteur H de l'éprouvette :

$$\langle \phi \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H \phi(x) dx$$

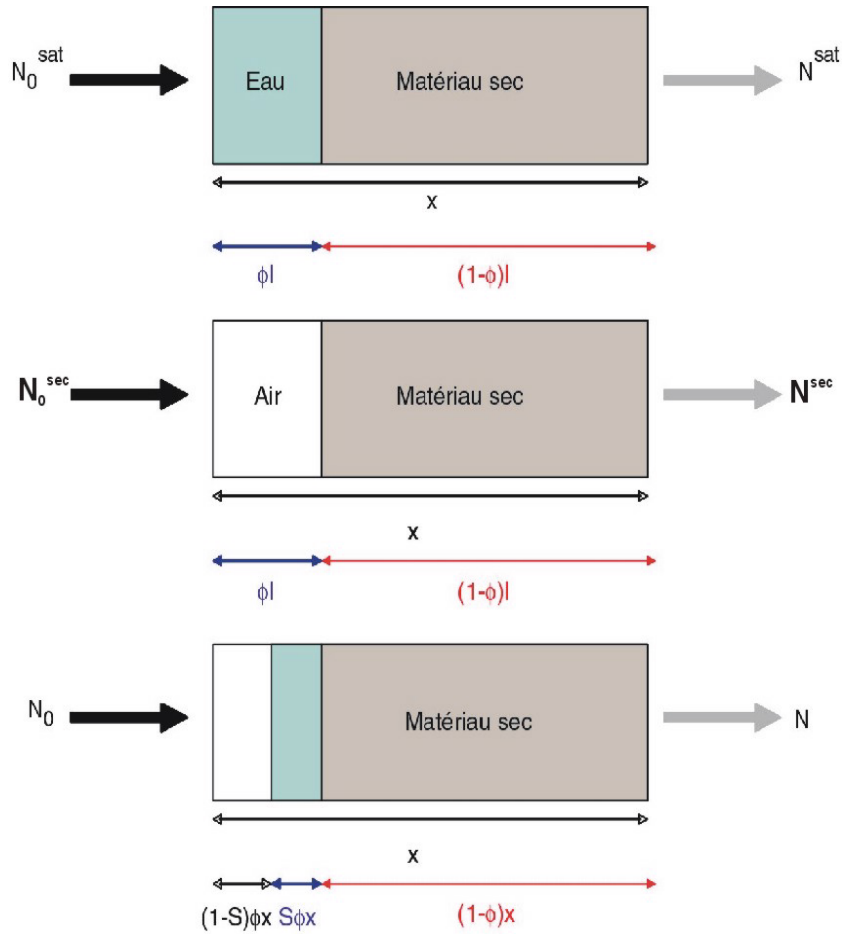


Fig. 3.6 – Schéma explicatif du calcul de la porosité ϕ et du taux de saturation S .

Cependant, les porosités ϕ sont évaluées en un nombre fini de points. Par conséquent, on approxime la valeur de l'intégrale $\int_0^H \phi(x)dx$ par la somme issue des fonctions en escalier de Riemann (méthode dite des « rectangles »). Les calculs de porosité mesurée par gammadensimétrie sont fournis dans le tableau 3.7 et sont comparés aux valeurs globales de porosité accessible à l'eau. Ces deux méthodes d'évaluation sont fondées sur le même principe, qui est la détermination du volume des pores à partir de la masse d'eau évacuée lors d'un séchage à 105° C. Elles fournissent des résultats semblables. On remarque tout de même une légère surestimation systématique par gammamétrie.

| Porosités | M25 | M40 | M50 |
|----------------------------------|------------|------------|------------|
| $\langle \phi \rangle$ (%) gamma | 15,8 ± 0,3 | 15,4 ± 0,3 | 13,9 ± 0,2 |
| ϕ_E (%) | 14,8 ± 0,5 | 14,4 ± 0,4 | 13,6 ± 0,3 |

Tab. 3.7 – Comparaisons des valeurs de porosité obtenues par gammamétrie avec les porosités accessibles à l'eau.

Notons que les bulles d'air et les granulates ont une influence notable sur la porosité,

ce qui est visible sur le profil de porosité de la figure 3.7, puisque la porosité varie entre 13,3 % et 14,8 %.

3.3.3 Profils de taux de saturation S

A partir des mesures de masse volumique par gammadensimétrie, on définit le taux de saturation par :

$$S = \frac{\rho - \rho_{sec}}{\rho_{sat} - \rho_{sec}} \quad (3.20)$$

Comme pour la porosité, il est possible de calculer le taux de saturation avec les seuls comptages en s'affranchissant des coefficients d'absorption. Pour une éprouvette de béton non saturé, l'épaisseur équivalente d'eau traversée par le faisceau γ est ϕSl . L'absorption du rayonnement γ se décompose alors de la manière suivante (cf. figure 3.6) :

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = \rho_{sec}\mu_{sec} + \rho_E\mu_E\phi Sl \quad (3.21)$$

En regroupant les équations (3.16), (3.17) et (3.21), on obtient :

$$S = \ln\left(\frac{N_0 N^{sec}}{N N_0^{sec}}\right) / \ln\left(\frac{N_0^{sat} N^{sec}}{N^{sat} N_0^{sec}}\right) \quad (3.22)$$

A partir des travaux de Villain et Thiery [Villain et Thiery, 2005b], on calcule l'incertitude sur la mesure du taux de saturation :

$$u_S^2 = 2 \frac{1 + S^2 - S}{(\rho_E\mu_E l \phi)^2} u_{N_0/N}^2 \quad (3.23)$$

On illustre avec la figure 3.8 les profils de taux de saturation obtenus sur trois éprouvettes de la même gâchée ayant subi le même prétraitement $S1$. Le taux de saturation S est évalué avec la formule (3.22) et l'incertitude sur la mesure de S avec l'équation (3.23). On note une répétabilité convenable sur la détermination des profils de taux de saturation par gammadensimétrie.

3.4 Etat hydrique initial des matériaux à l'issue du prétraitement (avant carbonatation accélérée)

Lors de la phase de prétraitement, l'étuvage des éprouvettes conduit à un état hydrique non homogène dans le matériau. Physiquement, la diffusion du CO_2 est facilitée en zone superficielle plus sèche ; par contre, chimiquement, si le taux de saturation est trop faible,

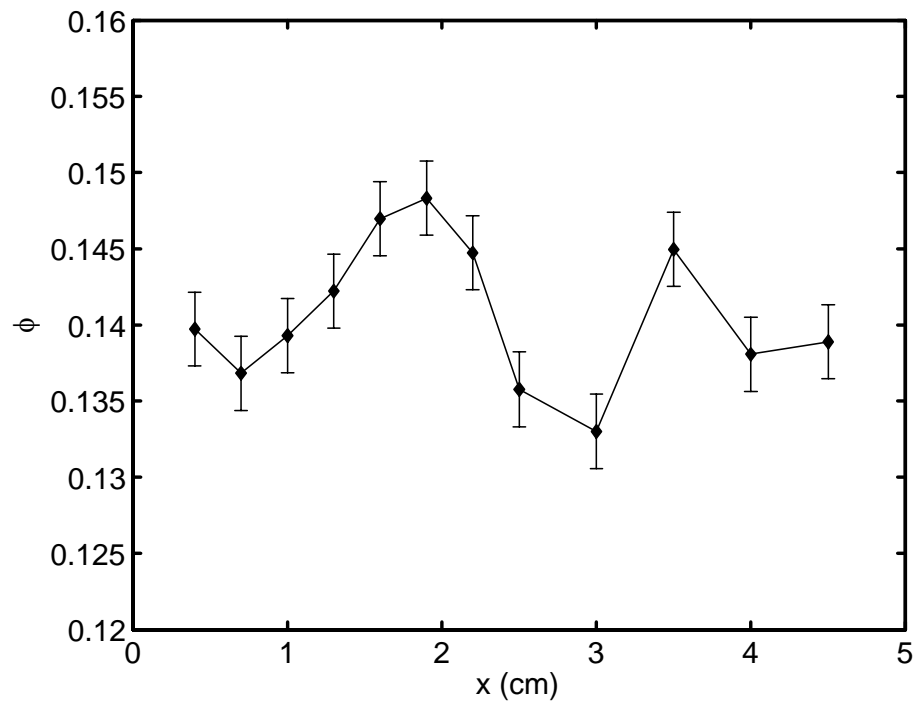


Fig. 3.7 – Profil de porosité obtenu par gammadensimétrie sur une éprouvette de M50.

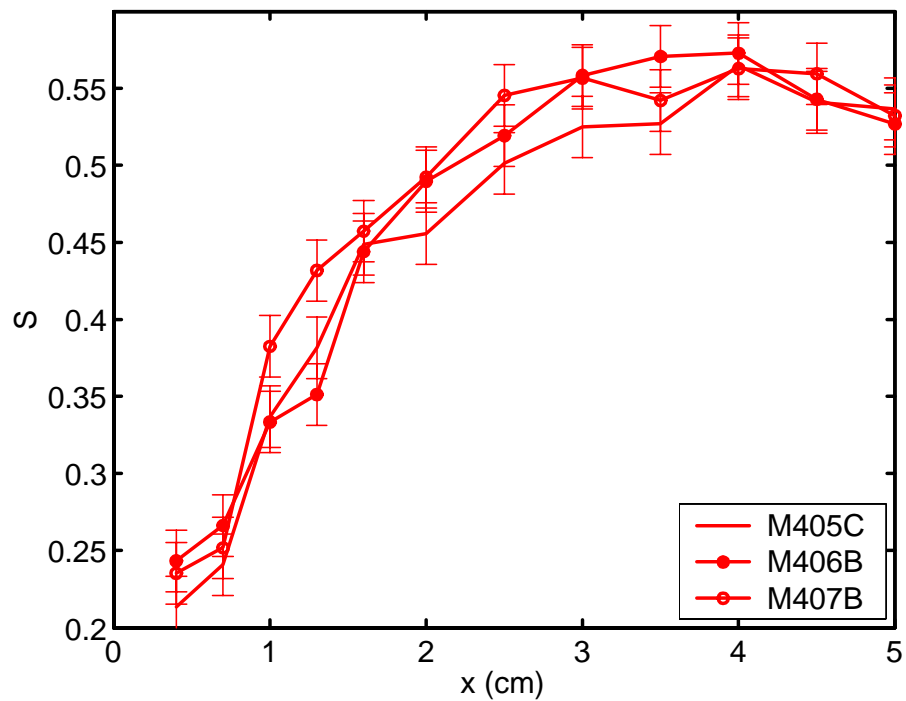


Fig. 3.8 – Profils de taux de saturation S gammamétriques pour trois éprouvettes de béton M40 (prétraitement S1).

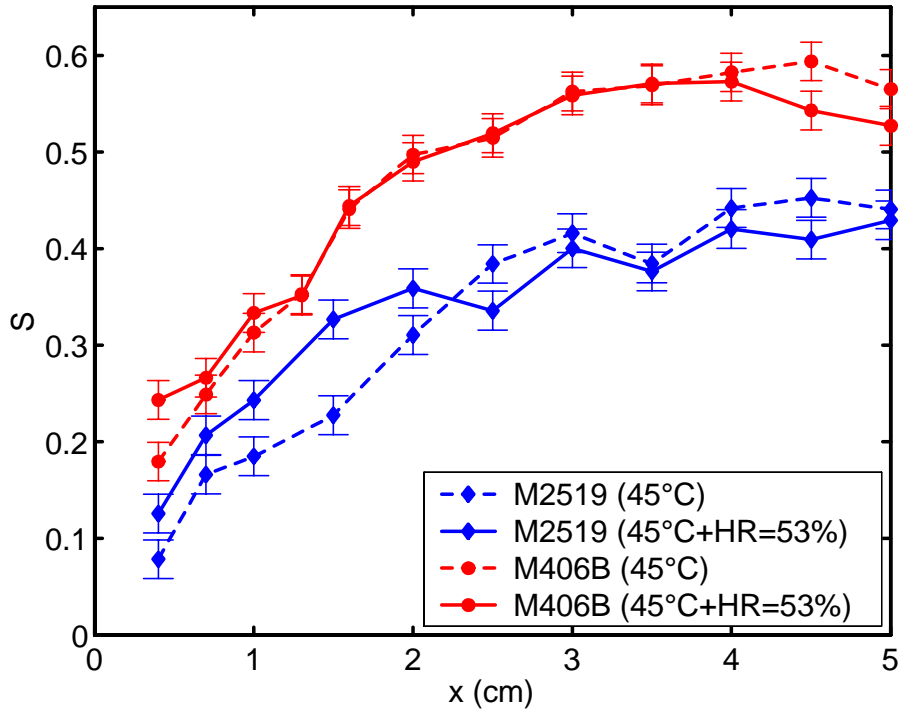


Fig. 3.9 – Influence de la conservation sous $HR = 53\%$ des éprouvettes de béton $M25$ et $M40$ pendant 1 mois après 1 mois d'étuvage à 45°C (prétraitement $S1$).

la dissolution du CO_2 est ralentie. Il est donc indispensable de connaître le profil de séchage de nos matériaux à l'issue du prétraitement. Les différents modes de prétraitement des échantillons par séchage sont présentés au paragraphe 2.3.3. du chapitre II.

3.4.1 Prétraitement $S1$

Le prétraitement de base correspond à un étuvage à 45°C pendant 1 mois. Pour homogénéiser les profils hydriques après cette étape, on tente une conservation pendant 1 mois en enceinte de dessiccation, où est imposée une humidité relative de 53% à partir d'une solution de nitrate de magnésium. On espère voir se redistribuer alors l'humidité dans le matériau : la surface trop sèche se réhumidifierait, tandis que l'eau excédentaire du cœur migrerait vers l'extérieur. La figure 3.9 illustre, pour une éprouvette de chaque béton $M25$ et $M40$, le profil de taux de saturation après séchage à 45°C pendant 1 mois et le profil après une conservation supplémentaire à $HR = 53\%$. Le rééquilibrage du profil hydrique est plus marqué pour le $M25$ que pour le $M40$, mais globalement cette deuxième étape du prétraitement est peu efficace. Elle le sera d'autant moins pour des bétons plus denses.

La figure 3.10a permet la comparaison des profils de taux de saturation S après le prétraitement $S1$. La superposition de ces profils est logique : plus un béton est initialement

poreux (fort E/C), plus le séchage est rapide et la chute de S prononcée, à la fois en surface et au cœur. Les gradients de taux de saturation sont importants et dépendent aussi de la nature du béton. Aussi, la différence de S entre le cœur et la surface des éprouvettes est-elle plus marquée pour le $M50$ ($\approx 40\%$) que pour le $M25$ ($\approx 30\%$).

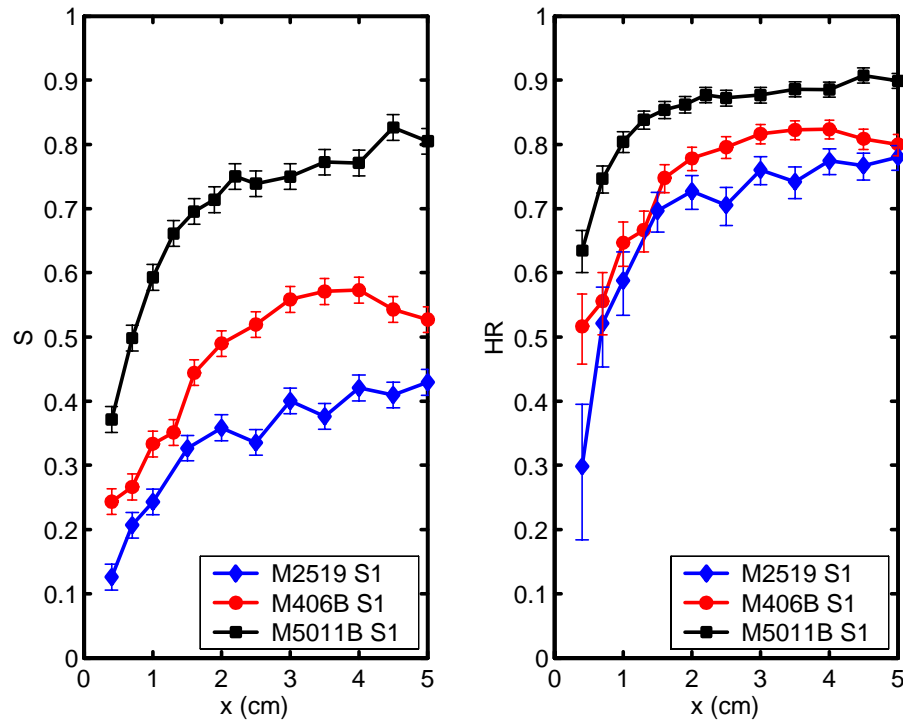


Fig. 3.10 – Comparaison des profils hydriques (en S et HR) pour les bétons de l'étude à l'issue du prétraitement $S1$.

Les profils hydriques peuvent être exprimés en fonction de l'humidité relative, le passage de S à HR étant possible à partir des courbes de désorption des matériaux (données au chapitre II, cf. § 2.5.3). La figure 3.10b, qui donne les profils d' HR des trois bétons de l'étude après prétraitement $S1$, apporte des informations complémentaires sur l'état hydrique après prétraitement. Ainsi, contrairement aux observations faites à partir de la figure 3.10a, c'est le $M50$ qui a le plus faible gradient d' HR entre le cœur et la surface. Ceci tient à la forme de la courbe de désorption dont la concavité est croissante lorsqu'on passe d'un béton « haut de gamme » à un béton « bas de gamme » (cf. figure 2.14). Du reste, il faut souligner que le $M50$ présente, à l'issue du séchage $S1$, une humidité relative encore très élevée ($\geq 80\%$) pour une profondeur supérieure à 1 cm. Dans un tel état hydrique, l'accessibilité des sites réactionnels (essentiellement ceux liés aux $C-S-H$) est réduite. Pour le $M40$, HR avoisine les 80 % pour $x \geq 2,5$ cm. Le profil du béton $M25$, plus poreux, montre que HR reste inférieure à 80 % sur toute la hauteur de l'éprouvette.

Le séchage $S1$ s'avère donc comme incomplet pour les bétons $M40$ et $M50$, un séchage

plus poussé $S2$ doit donc être proposé.

3.4.2 Prétraitement $S2$

Le prétraitement $S2$ correspond à un étuvage d'une semaine à $45^\circ C$ + une semaine à $60^\circ C$ + une semaine à $45^\circ C$. La comparaison des profils hydriques (en S et HR) à l'issue des prétraitements $S1$ et $S2$ est fournie sur la figure 3.11 pour le $M40$ et sur la figure 3.12 pour le $M50$. $S2$ permet d'obtenir, pour les deux bétons, un état hydrique globalement plus sec ($HR \leq 80\%$) sur toute la hauteur des éprouvettes. En revanche, les gradients de S et d' HR entre le cœur et la surface sont plus prononcés.

3.5 Obtention de profils de carbonatation par gammadensimétrie

Pour chaque béton, trois éprouvettes sont auscultées par gammadensimétrie à différentes échéances de carbonatation accélérée. Une des trois éprouvettes est sacrifiée et fendue à 14 jours pour déterminer le profil de teneur en portlandite et en carbonates par analyse thermogravimétrique (cf. chapitre IV).

3.5.1 Profils de carbonatation de gain de masse volumique $\rho - \rho_0$

MESURE DU GAIN DE MASSE VOLUMIQUE LIÉE À LA CARBONATATION

La carbonatation se traduit localement par une augmentation de masse volumique entre la fin du prétraitement (temps t_0) et une échéance donnée de carbonatation accélérée : $(\rho - \rho_0) \geq 0$. Cette augmentation progresse au cours de l'essai depuis la surface vers le cœur du matériau. En surface, elle peut atteindre $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ comme le montrent les figures 3.13 et 3.14 qui correspondent aux profils de gain de masse volumique obtenus à différentes échéances pour les trois bétons de la thèse. C'est pour le béton $M25$ que la carbonatation progresse le plus profondément. Soulignons que pour le $M50$, une erreur de manipulation a faussé les résultats sur l'éprouvette dont la carbonatation aurait dû être prolongée jusqu'à 56 jours. On ne présente donc que les résultats obtenus sur l'éprouvette carbonatée pendant 14 jours qui a servi à l'obtention d'un profil par A.T.G..

L'emballage des éprouvettes de béton par une couche d'aluminium adhésif n'est pas parfait. On a en effet observé que du CO_2 peut se « faufiler » le long de l'interface séparant l'aluminium du béton et conduire à une carbonatation latérale. Ce phénomène est surtout marqué sur le béton $M25$, le plus poreux, et aux échéances de carbonatation supérieures à 14 jours (cf. figure 3.15). La mesure gammamétrique intègre ces effets de bord, contrairement à la détermination de la profondeur de carbonatation par projection

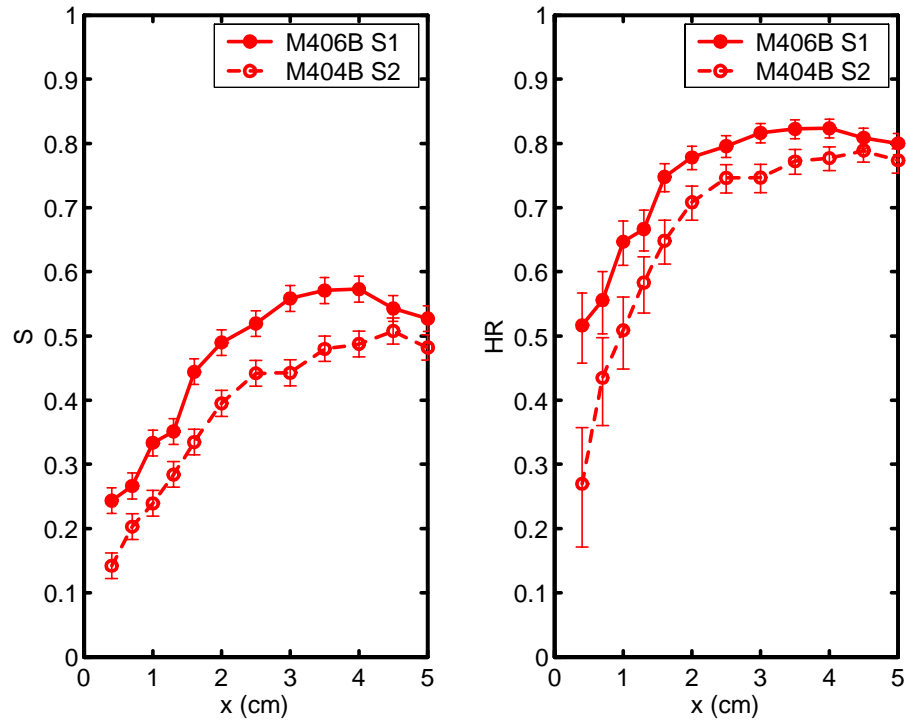


Fig. 3.11 – Comparaison des profils hydriques (en S et HR) pour le béton $M40$ à l'issue des prétraitements $S1$ et $S2$.

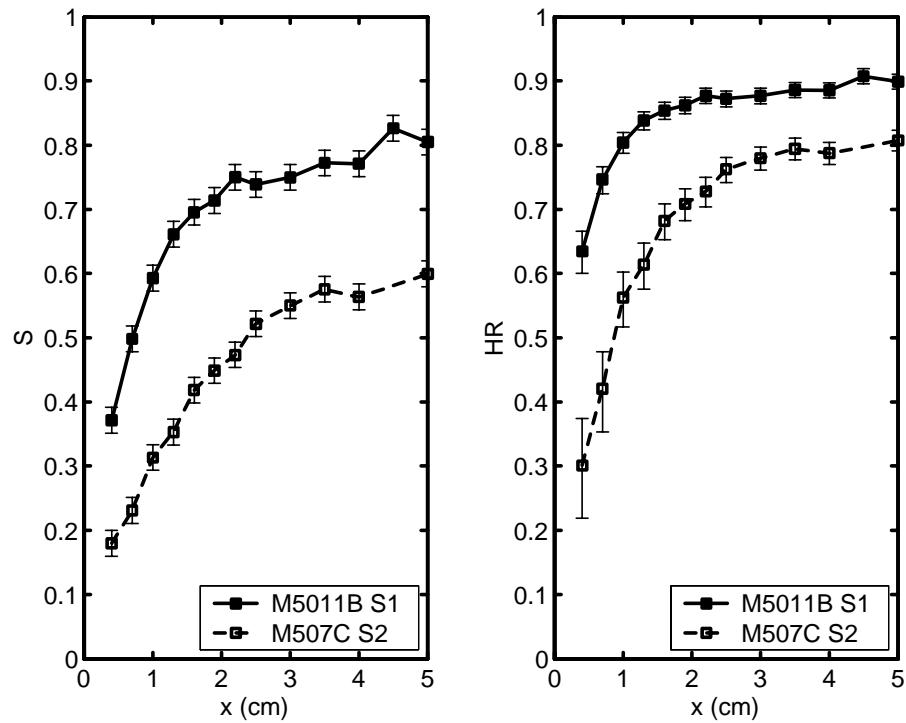


Fig. 3.12 – Comparaison des profils hydriques (en S et HR) pour le béton $M50$ à l'issue des prétraitements $S1$ et $S2$.

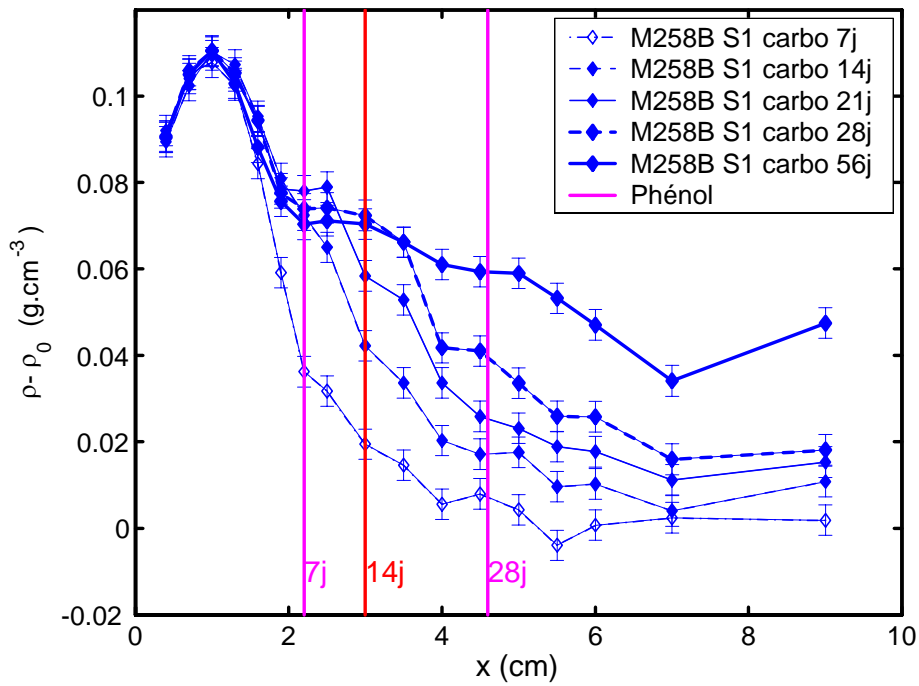


Fig. 3.13 – Profil de gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) à différentes échéances de carbonatation accélérée d'une éprouvette de béton M25 (prétraitement S1). Comparaisons avec les profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphtaléine.

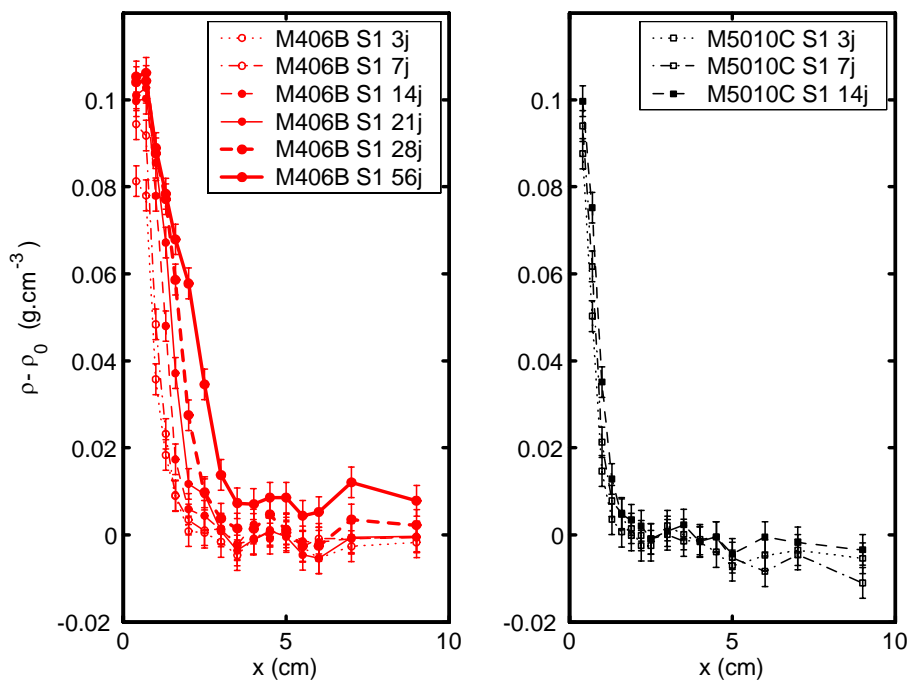


Fig. 3.14 – Profil de gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) à différentes échéances de carbonatation accélérée pour les bétons M40 et M50 (prétraitement S1).

de phénolphtaléine pour laquelle les bords peuvent être évités (cf. chapitre II, § 2.4.1). Ce n'est pas le cas non plus pour l'obtention de profils par A.T.G., car les prélèvements sont réalisés au cœur des tranches sciées (cf. chapitre IV). Les profils de carbonatation par gammadensimétrie doivent être donc étudiés avec prudence au pied du front de carbonatation : par exemple, après 56 jours de carbonatation accélérée pour le *M25*, la partie du profil correspondant à une profondeur supérieure à 6 cm surestime sans doute le gain de masse volumique (cf. figure 3.13).



Fig. 3.15 – Front de carbonatation détecté par projection de phénolphtaléine sur une éprouvette de béton *M25* après 14 jours de carbonatation accélérée.

PRÉCISION ET RÉPÉTABILITÉ

L'incertitude sur la mesure de $\rho - \rho_0$ est déduite du calcul d'incertitude sur la porosité (cf. équation 3.19) et est donné par la formule suivante :

$$(u_{\rho-\rho_0})^2 = \frac{1}{l^2} \left(\frac{1}{\mu^2} + \frac{1}{\mu_0^2} \right) u_{N_0/N}^2 + \left(\frac{\rho}{\mu} - \frac{\rho_0}{\mu_0} \right)^2 u_{\mu}^2$$

La répétabilité des profils de carbonatation mesurés par gammadensimétrie est illustrée avec la figure 3.16. On représente, pour les bétons *M25* et *M40* à l'échéance de 14 jours, les trois profils en $(\rho - \rho_0)$ obtenus avec trois éprouvettes de la même gâchée, ayant subi strictement le même prétraitement. Les écarts entre les trois courbes sont faibles, car ils restent limités par rapport aux incertitudes de mesure.

Du reste, il est légitime de s'interroger sur l'impact de la durée de l'auscultation par gammadensimétrie (≈ 4 h) hors enceinte de carbonatation sur la progression du phénomène. Sur la figure 3.16, les éprouvettes *M259B* et *M405C* ont été carbonatées en continu pendant 14 jours sans avoir été prélevées pour analyse à 3 ou 7 jours, contrairement aux autres éprouvettes. Comme l'écart n'est pas significatif, on déduit que l'interruption de l'essai accéléré n'a pas réellement d'influence sur le profil de carbonatation.

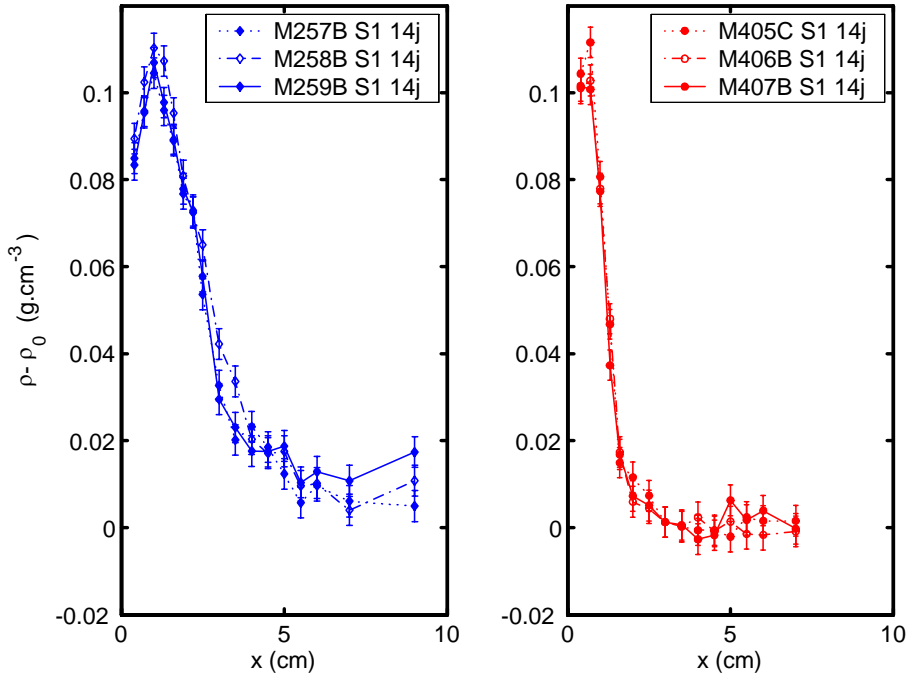


Fig. 3.16 – Répétabilité des profils de gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) pour les bétons *M25* et *M40* (prétraitement *S1*).

CONFRONTATION ENTRE PESÉES ET GAMMADENSIMÉTRIE

Pour valider les profils gammadensimétriques de carbonatation, il est intéressant de comparer l'augmentation de masse des éprouvettes déterminée par pesées avec l'intégration sur toute la hauteur de l'éprouvette des mesures de gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) par gammadensimétrie. Le gain de masse global Δm divisé par la surface A exposée au CO_2 se calcule à partir du profil gammamétrique de la manière suivante :

$$\frac{\Delta m}{A} = \int_0^H (\rho - \rho_0) dx \quad (3.24)$$

Les mesures gammadensimétriques sont effectuées en un nombre limité de points de profondeur $x_i \in [0, H = 10 \text{ mm}]$. Par conséquent, on évalue l'intégrale (3.24) à partir de la méthode des trapèzes, plus précise que la méthode des rectangles. On dispose au

total de N mesures de $(\rho - \rho_0)$. La première $(\rho - \rho_0)_{x=x_1}$ est positionnée en $x = 4$ mm et la dernière $(\rho - \rho_0)_{x=x_N}$ en $x = 90$ mm. Pour ajouter les valeurs aux extrémités, en $x = 0$ mm et $x = H$, on procède aux approximations suivantes :

$$\begin{aligned}(\rho - \rho_0)_{x=0} &= (\rho - \rho_0)_{x=x_1} \\ (\rho - \rho_0)_{x=H} &= (\rho - \rho_0)_{x=x_N}\end{aligned}$$

La technique de calcul de l'intégrale (3.24) est illustrée avec la figure 3.17. Le calcul de $\Delta m/A$ se fait donc à partir de l'approximation suivante :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta m}{A} \approx & \sum_{i=1}^{N-1} \frac{1}{2} [x_{i+1} - x_i] \left[(\rho - \rho_0)_{x=x_i} + (\rho - \rho_0)_{x=x_{i+1}} \right] \\ & + x_1 (\rho - \rho_0)_1 \\ & + [H - x_N] (\rho - \rho_0)_N\end{aligned}$$

Sur la figure 3.18, on représentens le gain de masse $\Delta m/A$, déterminé par pesée, de deux éprouvettes ($h = 10$ cm et $\phi_{int} = 11$ cm) de $M25$ et de $M40$ en fonction de la racine carrée du temps. Ces résultats sont comparés aux calculs de $\Delta m/A$ déduits des profils gammamétriques. La cohérence est tout à fait satisfaisante. Ceci confirme la validité et la précision des expériences gammadensimétriques pour l'obtention de profils de carbonatation.

3.5.2 Profils de teneur en dioxyde de carbone fixé dans le matériau

La gammamétrie illustre clairement un gain de masse local dans les éprouvettes au cours de leur carbonatation. Reste cependant à savoir si ce phénomène est uniquement associé à la fixation de CO_2 ou s'il est aussi dû à des transferts hydriques. Si la pénétration du CO_2 est identifiée comme en étant la principale source, il est possible d'exprimer les profils gammamétriques de carbonatation en quantité de matière de CO_2 , plus adaptés aux besoins de la modélisation.

CALCUL DES PROFILS DE TENEUR EN CO_2

On observe sur la figure 3.13 que pour le $M25$ le profil de $(\rho - \rho_0)$ se stabilise progressivement depuis la surface. En effet, entre 28 et 56 jours, on note que le profil est identique jusqu'à une profondeur de 3,5 cm, bien que du CO_2 continue de pénétrer dans le milieu poreux pour permettre une carbonatation au-delà. On remarque un comportement similaire pour le béton $M40$ (cf. figure 3.14), alors que pour le béton $M50$, le

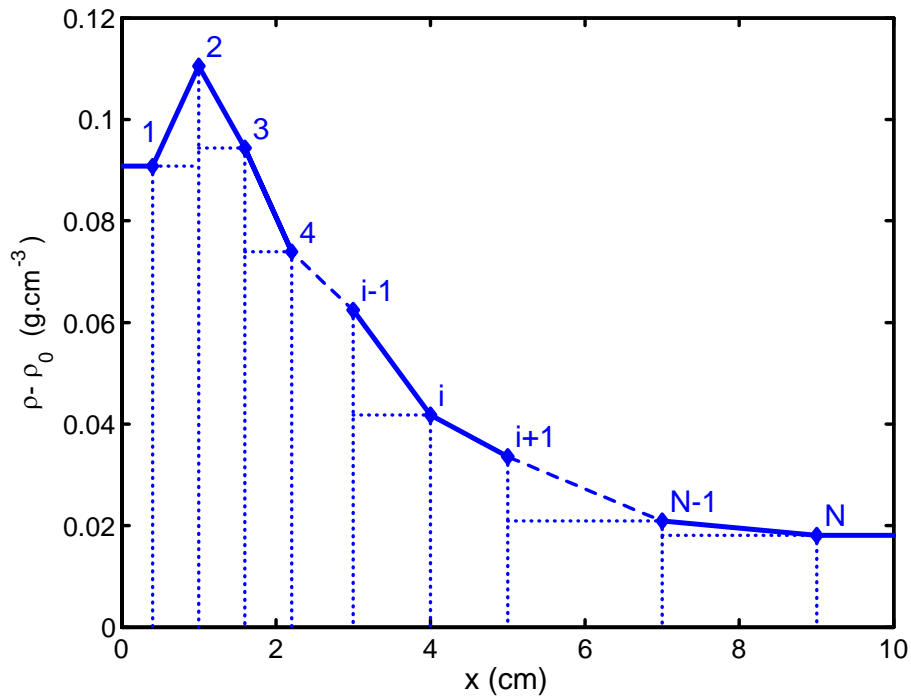


Fig. 3.17 – Principe de calcul du gain de masse global d'une éprouvette de béton auscultée par gammadensimétrie. Méthode des trapèzes.

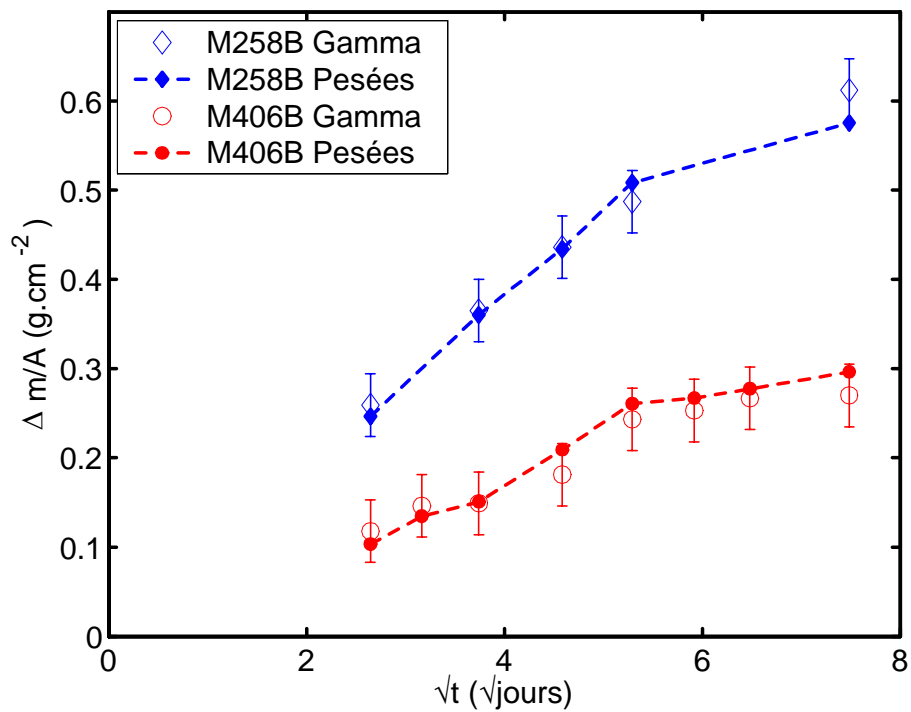


Fig. 3.18 – Gain de masse $\Delta m/A$ de deux éprouvettes de M25 et M40 au cours d'un essai de carbonatation accélérée. Comparaison entre gammadensimétrie et pesées.

moins poreux, ce phénomène n'est pas mis en évidence après 14 jours de carbonatation accélérée. Dans cette zone, que l'on qualifie de « saturation en CO_2 », aucune variation de masse volumique n'est détectable jusqu'à 56 jours de carbonatation pour les bétons $M25$ et $M40$. Dès lors, l'hypothèse affirmant qu'aucun séchage ne perturbe les profils de carbonatation est justifiée pour les bétons $M25$ et $M40$ à l'échelle des temps de l'essai accéléré (c'est-à-dire 56 jours) et pour une humidité $HR = 53\%$ régnant dans l'enceinte et une température de $21^\circ C$. *A fortiori*, pour le béton $M50$, moins perméable, ni l'eau encore présente dans les pores à l'issue du prétraitement, ni celle libérée par la réaction de carbonatation ne migrent vers l'extérieur. La dessiccation liée aux transferts hydriques de l'eau résiduelle après prétraitement et de l'eau libre relarguée par carbonatation est donc supposée comme étant négligeable par rapport au gain de masse de carbonatation correspondant à la fixation du CO_2 pour les trois bétons de l'étude et pour des échéances de carbonatation accélérée inférieure ou égale à 56 jours.

Soulignons que cette hypothèse n'est justement pas valable pour des échéances de carbonatation plus grandes (≥ 56 jours), puisqu'il est possible sur la figure 3.19 d'observer que la densité décroît sur quasiment toute la hauteur du profil après 112 jours de carbonatation accélérée.

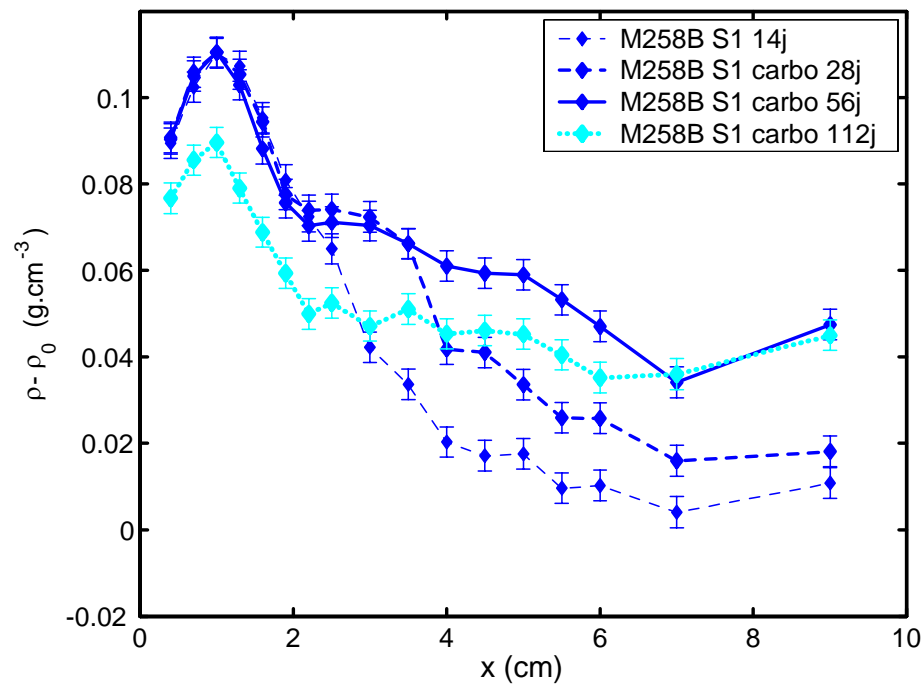


Fig. 3.19 – Gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) à différentes échéances de carbonatation accélérée d'une éprouvette de béton $M25$ (prétraitement $S1$).

Le fait que les transferts hydriques soient négligeables jusqu'à 56 jours de carbonatation

accélérée permet d'interpréter les profils des figures 3.13 et 3.14 en terme de quantité de CO_2 contenu dans le matériau (par unité de volume de milieu poreux) :

$$n_{CO_2} = \frac{\rho - \rho_0}{M_{CO_2}}$$

M_{CO_2} étant la masse molaire du dioxyde de carbone (44 g.mol^{-1}).

Par la suite, on exprime donc les profils gammamétriques en terme de quantité de CO_2 par unité de volume de milieu poreux. Ces profils sont notamment présentés par l'auteur dans les références [Thiery *et al.*, 2003c] et [Thiery et Villain, 2003] et sont tracés sur les figures 3.20a, b et c.

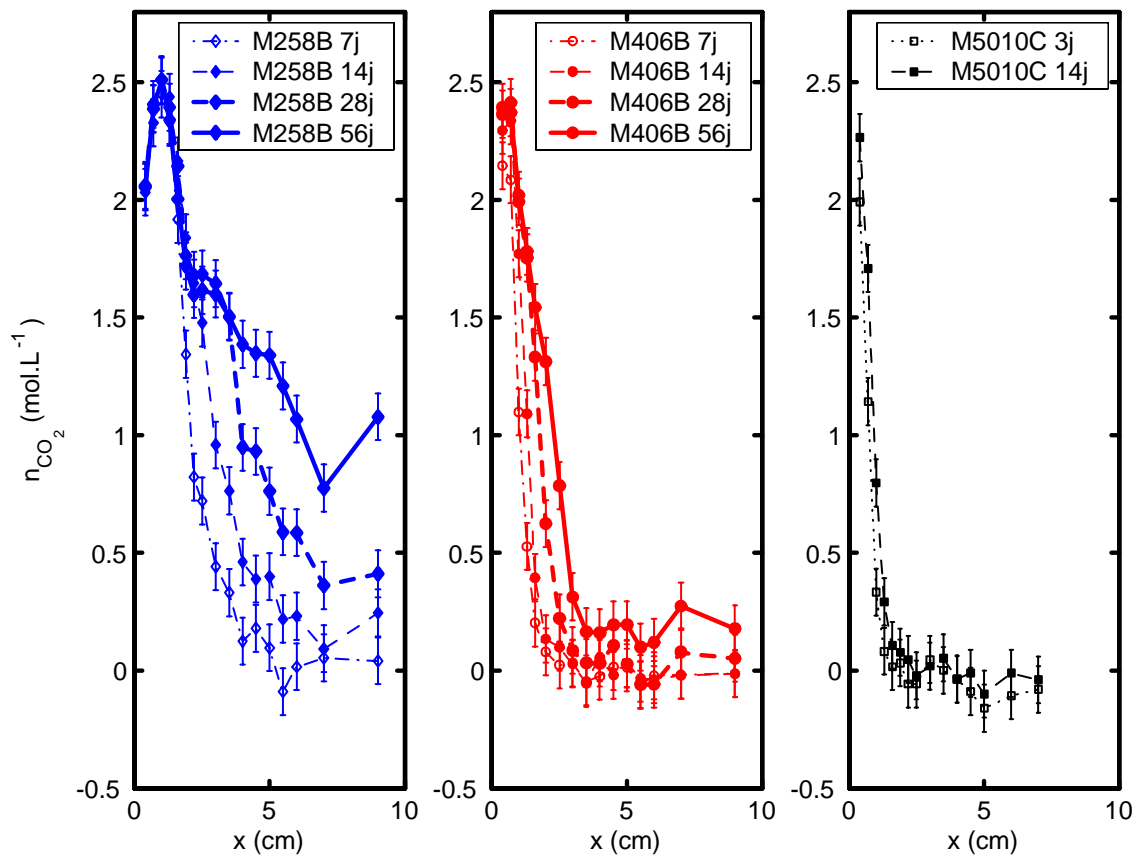


Fig. 3.20 – Profils de carbonatation exprimés en teneur en CO_2 pour les trois bétons $M25$, $M40$ et $M50$ (prétraitement $S1$).

CORRECTION SUR LE COEFFICIENT D'ABSORPTION MASSIQUE AU COURS DE LA CARBONATATION

La réaction de carbonatation, conduisant à la pénétration et à la fixation de CO_2 dans l'éprouvette de béton, modifie la masse volumique du matériau et donc ses propriétés d'absorption massique. Etant donné que le gain de masse volumique ($\rho - \rho_0$) est principalement lié à la fixation de CO_2 sur la matrice cimentaire, une démarche analogue à celle décrite pour prendre en compte la variation du coefficient μ pendant le séchage (cf. 3.3.1), peut être conduite pour améliorer la précision de mesure sur la variation de la teneur en dioxyde de carbone. Les variations du coefficient d'absorption massique, dues à la fixation du CO_2 par la matrice cimentaire, sont calculées entre l'état de référence après prétraitement ($t = t_0$) et une échéance de carbonatation accélérée ($t = t_C$). Les notations utilisées sont indiquées dans le tableau 3.8.

| Notations | t_0 | t_C |
|---------------------------------------|-------------|-------------|
| Comptage à travers le matériau en x | N^{t_0} | N^{t_C} |
| Comptage à vide | $N_0^{t_0}$ | $N_0^{t_C}$ |
| Coefficient d'absorption en x | μ_{t_0} | μ_{t_C} |

Tab. 3.8 – Notations utilisées pour le calcul de la masse volumique par gammadensimétrie entre la fin de prétraitement $t = t_0$ et une échéance de carbonatation $t = t_C$ à la hauteur h .

En suivant le même raisonnement que pour le calcul de la correction à apporter sur μ en fonction de l'évolution de la teneur en eau lors du séchage (cf. formule 3.14, § 3.3.1), on obtient la formule suivante :

$$\frac{1}{\mu_{t_C}} = \frac{1}{\mu_{CO_2}} \left[1 - \left(1 - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu_{t_0}} \right) \frac{\ln \left(\frac{N_0^{t_0}}{N^{t_0}} \right)}{\ln \left(\frac{N_0^{t_C}}{N^{t_C}} \right)} \right]$$

Etant donné que le coefficient d'absorption $\mu_{CO_2} = 0,0772 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$ du gaz CO_2 est très proche de celui des bétons étudiés, cette correction au cours de la carbonatation n'est pas significative par rapport à la précision avec laquelle μ est donné ($10^{-4} \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$). Elle ne sera donc pas appliquée.

3.5.3 Suivi des changements de porosité et de l'état hydrique au cours de la carbonatation

Les mesures de porosité et de taux de saturation par gammadensimétrie nécessitent un séchage à 105° C dommageable pour la microstructure. Or, étant donné qu'il est déconseillé de réutiliser une éprouvette après séchage à 105° C , il est impossible d'obtenir

un profil de ϕ ou de S sur une même éprouvette avant et après carbonatation. La seule manière de quantifier l'impact de la carbonatation sur la porosité et l'état hydrique est alors de comparer les profils sur deux éprouvettes : une saine et une carbonatée. Cependant, les fortes hétérogénéités du matériau impliquent de trop grandes dispersions pour que le seul effet de la carbonatation puisse être isolé proprement. On se propose donc de travailler sur une même éprouvette pour quantifier l'impact de la carbonatation sur l'état hydrique et la porosité du béton.

Les éprouvettes carbonatées ont été auscultées aux échéances suivantes :

- t_{sat} , après saturation à la sortie de la cure humide ;
- t_0 , après prétraitement ;
- t_C , après une échéance de carbonatation accélérée finale ;
- t_{C+sat} , après resaturation en eau ;
- t_{C+sec} , après séchage à 105° C.

Les éprouvettes carbonatées ne sont séchées à 105° C qu'après carbonatation : on ne dispose donc pas de mesure de la masse volumique ρ_{sec} sur matériau sain. En revanche, comme on connaît systématiquement ρ_{sat} après cure humide, on estime indirectement ρ_{sec} à partir d'une corrélation affine $\rho_{sec} = a\rho_{sat} + b$ construite, pour chaque béton, à partir d'une éprouvette destinée à la seule mesure de l'état hydrique du matériau avant carbonatation accélérée.

Il est possible de calculer les variations de masse volumique entre :

- entre t_C et t_0 : $\rho^C - \rho_0^{NC}$;
- entre t_{C+sec} et t_{sec} : $\rho_{sec}^C - \rho_{sec}^{NC}$;
- entre t_{C+sat} et t_{sat} : $\rho_{sat}^C - \rho_{sat}^{NC}$.

Les notations NC et C signifient respectivement « état non carbonaté » et « état carbonaté ».

Ces variations sont représentées sur la figure 3.21 pour le béton $M40$ après les prétraitements $S1$ et $S2$. Pour faire apparaître la baisse de porosité $\Delta\phi$ (prise positivement) et l'augmentation de la teneur en eau $\Delta\omega$ (kg.m^{-3}) qui font suite à la carbonatation, on écrit les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\rho^C - \rho_0^{NC} &= M_{CO_2} n_{CO_2} \\ \rho_{sec}^C - \rho_{sec}^{NC} &= M_{CO_2} n_{CO_2} - \Delta\omega \\ \rho_{sat}^C - \rho_{sat}^{NC} &= M_{CO_2} n_{CO_2} - \Delta\omega - \rho_E \Delta\phi\end{aligned}$$

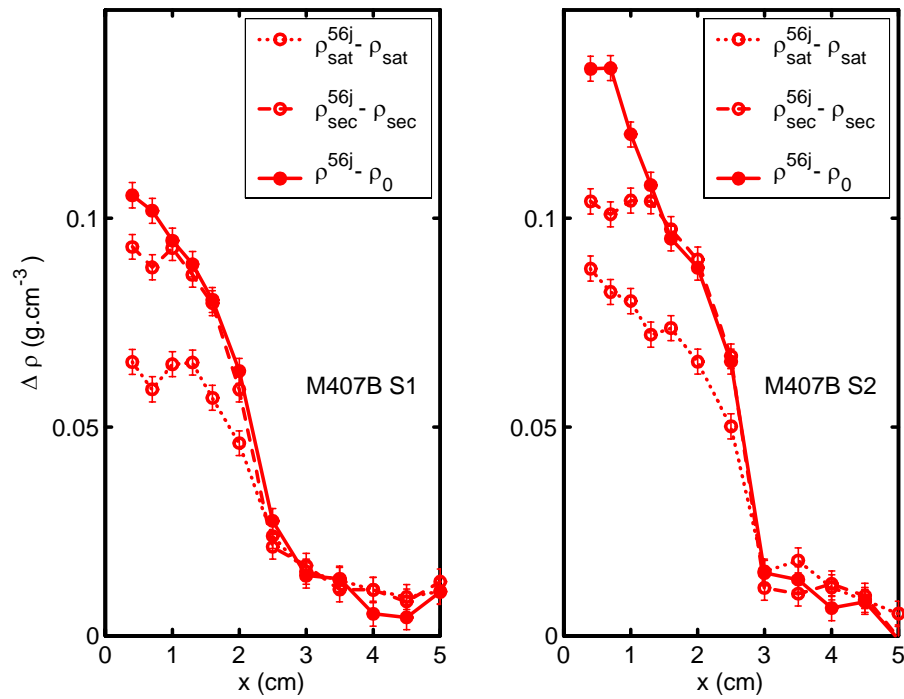


Fig. 3.21 – Profils de $(\rho^C - \rho_0^{NC})$, $(\rho_{sec}^C - \rho_{sec}^{NC})$ et $(\rho_{sat}^C - \rho_{sat}^{NC})$ pour le béton M40 après les prétraitements S1 et S2.

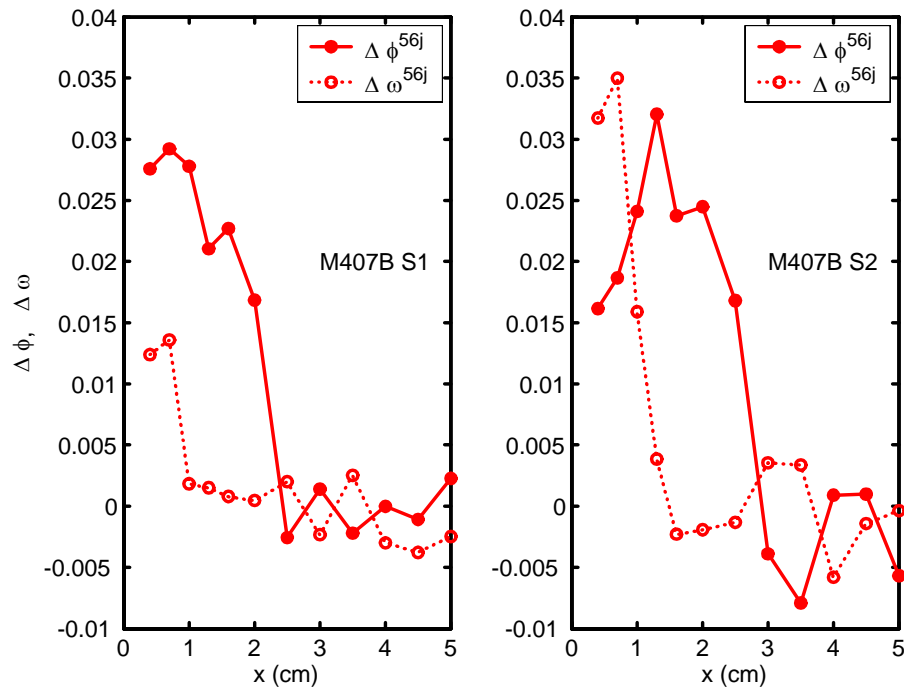


Fig. 3.22 – Profil de baisse de porosité $\Delta\phi$ et de gain d'eau par volume de béton $\Delta\omega$ pour le M40 après 56 jours de carbonatation accélérée. Prétraitements S1 et S2.

Cette démarche permet de faire apparaître, d'une part, la masse d'eau par unité de volume de milieu poreux $\Delta\omega$ apportée par la carbonatation (écart entre $\rho^C - \rho_0^{NC}$ et $\rho_{sec}^C - \rho_{sec}^{NC}$) et, d'autre part, la différence de porosité entre le béton carbonaté et béton non carbonaté $\Delta\phi$ (écart entre $\rho_{sec}^C - \rho_{sec}^{NC}$ et $\rho_{sat}^C - \rho_{sat}^{NC}$). Un exemple de résultat est donné sur la figure 3.22 pour le M40.

3.6 Analyses des profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie

3.6.1 Nature du dioxyde de carbone mesuré par gammadensimétrie

La mesure gammamétrique de n_{CO_2} , la teneur en CO_2 dans le matériau, intègre toutes les formes de dioxyde de carbone : sous forme gazeuse, sous forme dissoute (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}) et sous forme solide ($CaCO_3$). Ainsi :

$$n_{CO_2} = \phi(1 - S)[CO_2] + \phi S ([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) + n_{CaCO_3} \quad (3.25)$$

On représente sur la figure 3.23 la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse $[CO_2]$ et la concentration totale en CO_2 dans la solution interstitielle $[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$ en fonction de la fraction volumique de CO_2 dans la phase gazeuse α_{CO_2} . Ces courbes sont obtenues en considérant que toute la portlandite a réagi et que le CO_2 est en équilibre avec les carbonates de calcium : c'est la situation la plus favorable à la présence du dioxyde de carbone dans l'eau interstitielle. Lors des essais accélérés ($\alpha_{CO_2} = 50\%$), c'est à la surface des éprouvettes de béton que les concentrations en CO_2 en solution et en phase gazeuse sont maximales. En considérant une fraction en CO_2 de 50 % dans l'enceinte et un béton de porosité égale à 15 % et de taux de saturation de 50 %, on estime que la teneur totale en CO_2 en phase gazeuse et en phase aqueuse est au plus de :

$$\phi(1 - S)[CO_2] + \phi S ([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]) \approx 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Cette valeur est très faible par rapport à celles obtenues sur les profils gammamétriques (cf. figure 3.20). De plus, l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la mesure de n_{CO_2} est largement supérieure (en moyenne 0,1 mol.L⁻¹). De ce fait, il est légitime de considérer que les profils de carbonatation mesurés par gammadensimétrie correspondent essentiellement au CO_2 fixé sur la matrice cimentaire : la gammadensimétrie ne « voit » pas le CO_2 présent dans la phase gazeuse et dans la solution interstitielle qui tapisse les pores du béton.

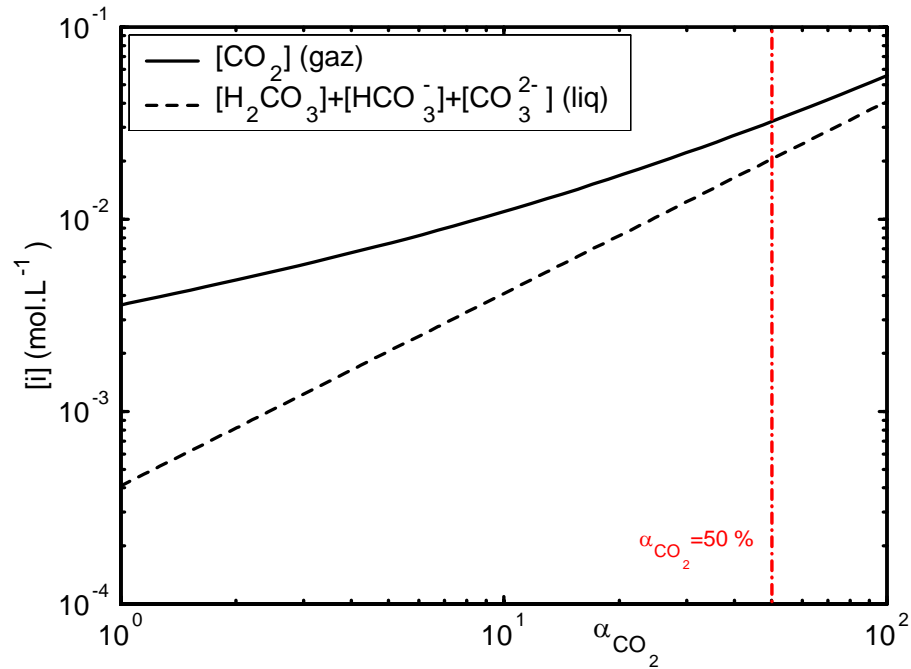


Fig. 3.23 – Concentration en CO_2 dans la phase gazeuse et dans la solution interstitielle en fonction de la fraction volumique en CO_2 α_{CO_2} . Situation où la toute la portlandite est carbonatée et que le CO_2 est en équilibre avec le $CaCO_3$.

Cependant, la gammadensimétrie comptabilise tout le CO_2 ayant pénétré dans le béton sans faire de distinction, que celui-ci ait réagi avec la portlandite $Ca(OH)_2$, les $C-S-H$ ou d'autres hydrates (ettringite, monosulfoaluminates, etc.), ou qu'il soit adsorbé à la surface de la matrice solide.

3.6.2 Forme du front de carbonatation et effets cinétiques

Les profils gammamétriques indiquent, pour les trois bétons de l'étude, que le front de carbonatation n'est pas raide (cf. figures 3.13 et 3.20 par exemple). La largeur du front est d'autant plus importante que le béton est initialement poreux. C'est l'écart qui existe entre les vitesses (ou cinétiques) des réactions chimiques et la vitesse à laquelle le CO_2 diffuse qui explique en partie ce comportement. En effet :

- Si les cinétiques chimiques sont infiniment plus rapides que la diffusion du CO_2 à travers le milieu poreux, le transfert du gaz par diffusion est alors limitant : le temps caractéristique des réactions chimiques est nettement inférieur au temps caractéristique de diffusion du CO_2 . Tout se passe comme si le CO_2 était instantanément immobilisé par les réactions chimiques, et ce tant que de la matière carbonatable est encore présente ;
- Si en revanche, comme c'est sans doute le cas pour la carbonatation, la vitesse

de diffusion est du même ordre de grandeur que les cinétiques chimiques, le front est graduel ; d'autant plus que le relargage d'eau dans les pores et la réduction de porosité tendent à réduire le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone.

Au cours du temps, l'augmentation de densité progresse avec la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine (cf. figure 3.13 pour le *M25*) ; elle correspond à la pénétration depuis l'extérieur du CO_2 qui interagit avec la solution interstitielle du matériau pour former des carbonates de calcium. La gammadensimétrie et la mesure de la profondeur de carbonatation par projection de phénolphthaléine donnent des résultats cohérents, mais la gammadensimétrie indique que la carbonatation agit plus profondément que ne le montre la phénolphthaléine : du dioxyde de carbone ayant diffusé plus loin a entamé une partie de la matière carbonatable et, sans doute, engagé une chute partielle du pH .

Le fait que les réactions chimiques ne soient pas instantanées implique que la chute de pH à la surface de l'éprouvette n'est pas immédiate. La phénolphthaléine ne commence à virer que lorsqu'une quantité suffisante de CO_2 a été fixée sur la matrice cimentaire. Ce résultat est illustré avec la figure 3.24 : la courbe de tendance reliant la profondeur de carbonatation X_C à $\Delta m/A$ (gain de masse des éprouvettes divisée par leur surface) ne passe pas par l'origine.

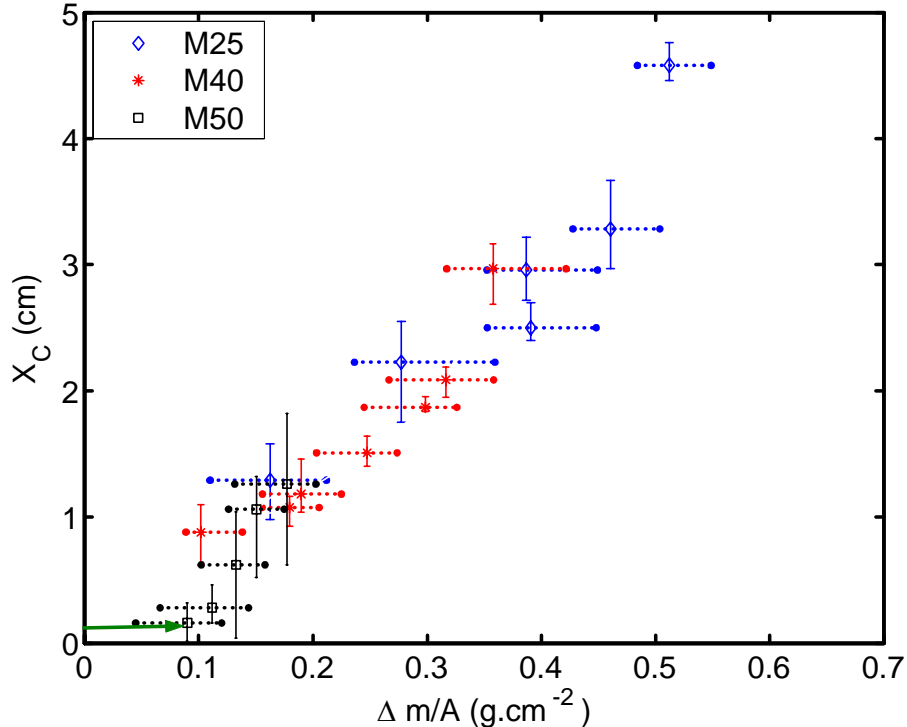


Fig. 3.24 – Profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine en fonction du gain de masse des éprouvettes. Prétraitement *S1* pour les trois bétons *M25*, *M40* et *M50*.

3.6.3 Effet de surface

En surface, lorsque la carbonatation est suffisamment importante, la quantité de CO_2 fixée, mesurée à 5 mm, est toujours inférieure à celle mesurée à 10 – 15 mm. Ce comportement est surtout marqué pour le béton *M25* (cf. figure 3.23). On trouve plusieurs explications à cet artefact de mesure :

- Une carbonatation naturelle pendant la phase de prétraitement des échantillons serait venu entamer une partie de la matière carbonatable ;
- Une modification des surfaces d'exposition serait due au sciage sous eau des éprouvettes de béton après cure humide en piscine. Un colmatage des pores par des débris ou une lixiviation des hydrates pourrait réduire la capacité de carbonatation ;
- Enfin, le matériau serait trop sec en surface et la dissolution du CO_2 serait freinée au point de bloquer la carbonatation. Cette troisième hypothèse reste toutefois discutable, puisqu'il est attendu que la libération théorique d'eau par la carbonatation réhumidifie la matrice cimentaire.

3.6.4 Influence de l'état hydrique initial sur la progression de la carbonatation

La figure 3.25 représente pour les bétons *M40* et *M50* les profils de teneur en CO_2 suivant le prétraitement : *S1* ou *S2*. La carbonatation progresse d'autant plus profondément que le matériau est sec et donc que de l'espace est laissé libre pour la diffusion du dioxyde de carbone à travers le réseau poreux. De plus, il apparaît que le niveau de la teneur en dioxyde de carbone mesurée « en zone de saturation en CO_2 » est nettement plus élevé après séchage *S2*.

TENEUR MAXIMALE EN CO_2 FIXÉ SUR LA MATRICE CIMENTAIRE

Sur la figure 3.26 est reportée la teneur maximale en dioxyde de carbone ($n_{CO_2}^{max}$) mesurée à chaque échéance sur le profil gammadensimétrique de carbonatation. Le point où la teneur n_{CO_2} est maximale est bien sûr localisé près de la surface d'exposition où la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse est la plus élevée.

La valeur $n_{CO_2}^{max}$ étant atteinte près de la surface exposée au CO_2 , ce sont essentiellement des questions de cinétique chimique qui gèrent ces variations, et non de transport de CO_2 . Or, comme la carbonatation n'est pas instantanée, la consommation des hydrates n'est pas immédiate et il faut un certain temps pour que la teneur $n_{CO_2}^{max}$ se stabilise ; ceci explique la croissance de $n_{CO_2}^{max}$ en fonction du temps sur la figure 3.26.

La figure 3.26 renseigne également sur l'influence de l'état hydrique initial sur le niveau de la teneur maximale en CO_2 fixé dans le matériau. Pour les bétons *M40* et *M50*, à toutes

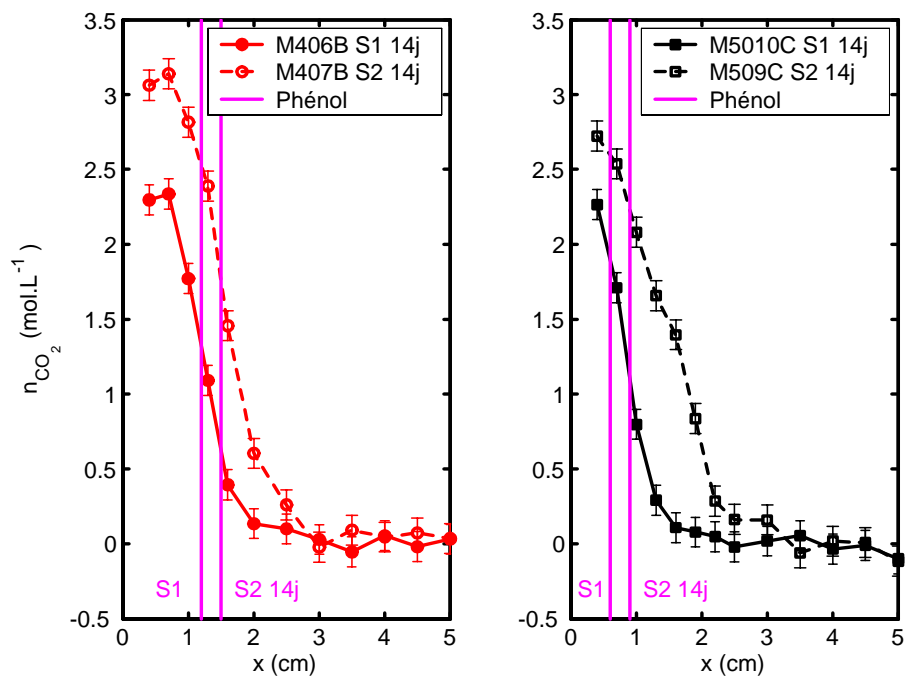


Fig. 3.25 – Influence du prétraitement (*S1* ou *S2*) sur la forme des profils de carbonatation pour les bétons *M40* et *M50*.

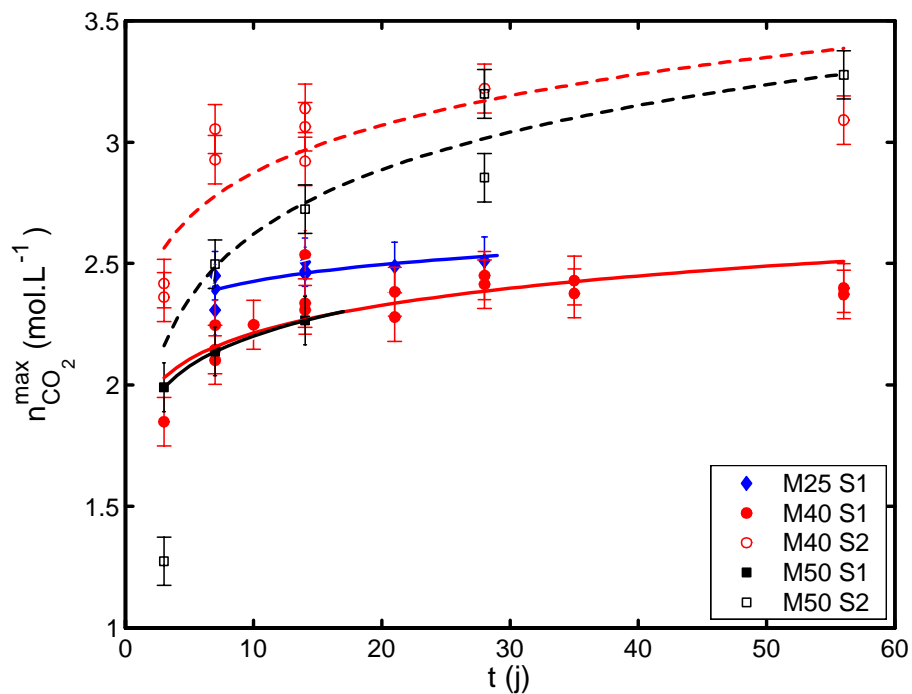


Fig. 3.26 – Teneur maximale en dioxyde de carbone relevée sur les profils de carbonatation à différentes échéances. Résultats pour les bétons *M25* (séchage *S1*), *M40* (*S1* et *S2*) et *M50* (*S1* et *S2*).

les échéances d'analyse, la teneur $n_{CO_2}^{max}$ après séchage *S2* excède de plus de 0,5 mol.L⁻¹ les valeurs obtenues avec prétraitement *S1*. Il convient d'interpréter ce résultat à la lumière de la relation qui existe entre l'état hydrique des matériaux cimentaires et la saturation en eau des pores suivant leur rayon.

Il est possible à partir de l'équation de Kelvin-Laplace (sous l'hypothèse que l'eau liquide est parfaitement mouillante) de relier le rayon du pore (r_p) et l'humidité relative HR en équilibre avec l'eau liquide condensée :

$$r_p = -\frac{2\sigma_E M_{H_2O}}{RT \rho_E \ln HR} \quad (3.26)$$

$\sigma_E = 0,0729$ N.m⁻¹ est la tension interfaciale entre l'eau liquide et la vapeur d'eau. ρ_E est la masse volumique de l'eau liquide.

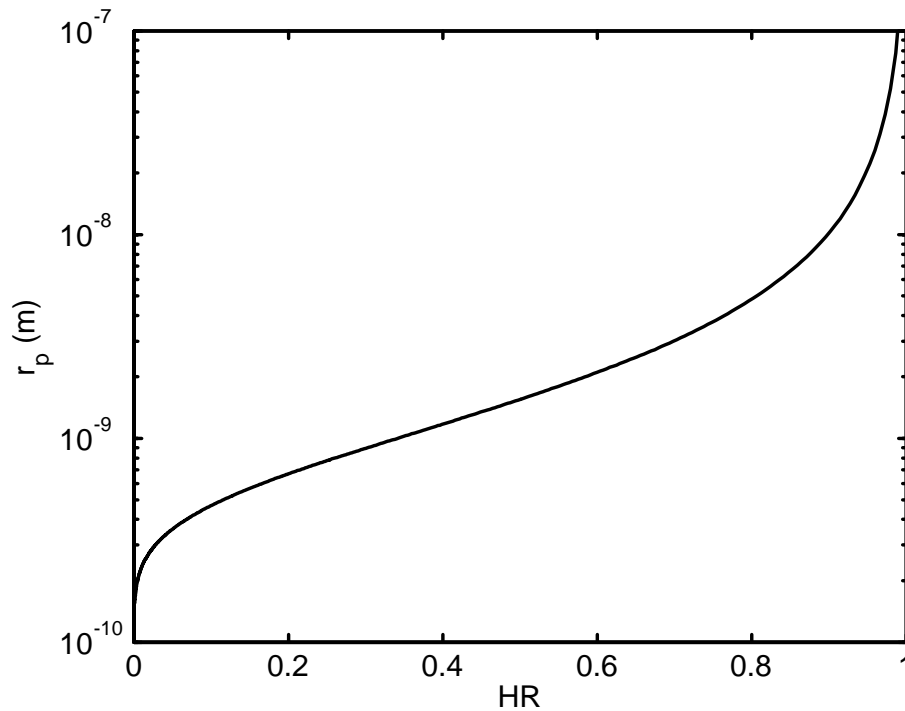


Fig. 3.27 – Relation entre la taille de pore saturé d'eau et l'humidité relative de la phase vapeur en équilibre avec l'eau liquide (relation de Kelvin-Laplace).

La courbe de la figure 3.27 représente r_p en fonction de HR . Pour tous nos matériaux, l'humidité relative après prétraitement est globalement inférieure à 90 % (pour les prétraitements *S1* et *S2*, cf. figures 3.10, 3.11 et 3.12), ce qui indique que les pores de rayon supérieur à 10 nm ne sont donc pas saturés d'eau. Les variations de l'état hydrique en fonction de la position dans l'éprouvette (écart entre la cœur et la surface) ou du prétraitement pratiqué (*S1* ou *S2*) affecte donc essentiellement les espaces inter et intrahydrates

des réseaux de *C-S-H*, les macrocristaux massifs de portlandite qui se situent dans des plus gros pores (capillaires) étant peu concernés. En somme, on retient que plus le béton est sec, plus les sites réactionnels (associés aux *C-S-H*) sont facilement accessibles au CO_2 et la teneur maximale en CO_2 pouvant se fixer sur la matrice élevée. En effet, on comprend que la carbonatation des *C-S-H*, de texture fine (échelle du nanomètre) et tortueuse, est physiquement ralentie lorsque le CO_2 en solution aqueuse doit migrer sur une longue distance pour atteindre les sites réactionnels. Ce raisonnement est donné à l'échelle des pores du matériau. Parallèlement, à l'échelle macroscopique, un taux de saturation trop élevé tend à freiner la diffusion du CO_2 en réduisant la fraction volumique de phase gazeuse libre pour son transfert.

En revanche, si le taux de saturation est trop bas, alors qu'à l'échelle du matériau, la diffusion du CO_2 est favorisée, la dissolution du CO_2 est quant à elle ralentie à l'échelle des pores ; ceci expliquerait qu'à l'échéance de 3 jours de carbonatation accélérée la valeur de $n_{CO_2}^{max}$ après *S2* est inférieure à celle après *S1* pour le *M50* (cf. figure 3.26). D'ailleurs, la forme du profil du *M50* (prétraité suivant *S2*) après 3 jours de carbonatation (cf. figure 3.28) confirme ce phénomène, puisqu'il indique que la réaction chimique a été cinétiquement défavorisée près de la surface par manque d'eau, par rapport à 1 à 2 cm plus en profondeur dans le béton, là où la teneur en CO_2 dans la phase gazeuse est pourtant plus faible, mais où le matériau est plus humide. Puis, l'apport d'eau par carbonatation près de la surface vient accélérer la cinétique de dissolution du CO_2 et permettre au profil de reprendre une forme plus standard à 7 jours.

EQUILIBRE HÉTÉROGÈNE DE CARBONATATION

Pour exprimer les profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie en terme de teneur en dioxyde de carbone fixé dans le matériau, on a défini au paragraphe 3.5.2 un état de « saturation en CO_2 ». A chaque hauteur se situant dans la zone de saturation en CO_2 , on associe une teneur en dioxyde de carbone \tilde{n}_{CO_2} . \tilde{n}_{CO_2} ne correspond pas à une constante (cf. figure 3.20) pour les bétons *M25* et *M40* : elle est effectivement plus élevée vers la surface, là où le taux de saturation est le plus faible. L'eau encore présente dans les pores les plus fins réduit l'accessibilité du CO_2 vers les sites réactionnels, ce qui se traduit par une diminution de la vitesse des réactions chimiques telle qu'à l'échelle des temps de l'essai accéléré il apparaît que la teneur maximale en CO_2 pouvant se fixer décroît quand le matériau est plus humide. Dans cette zone de saturation en CO_2 , les réactions chimiques sont tellement ralenties qu'on peut les considérer à l'équilibre. C'est la raison pour laquelle on parle d'équilibre hétérogène de saturation en dioxyde de carbone.

La figure 3.29 représente la fraction $\tilde{n}_{CO_2}/\tilde{n}_{CO_2}^{max}$ de CO_2 fixé sur la matrice cimentaire (par rapport à la teneur maximale $\tilde{n}_{CO_2}^{max}$ de CO_2 relevé dans la zone de saturation) en

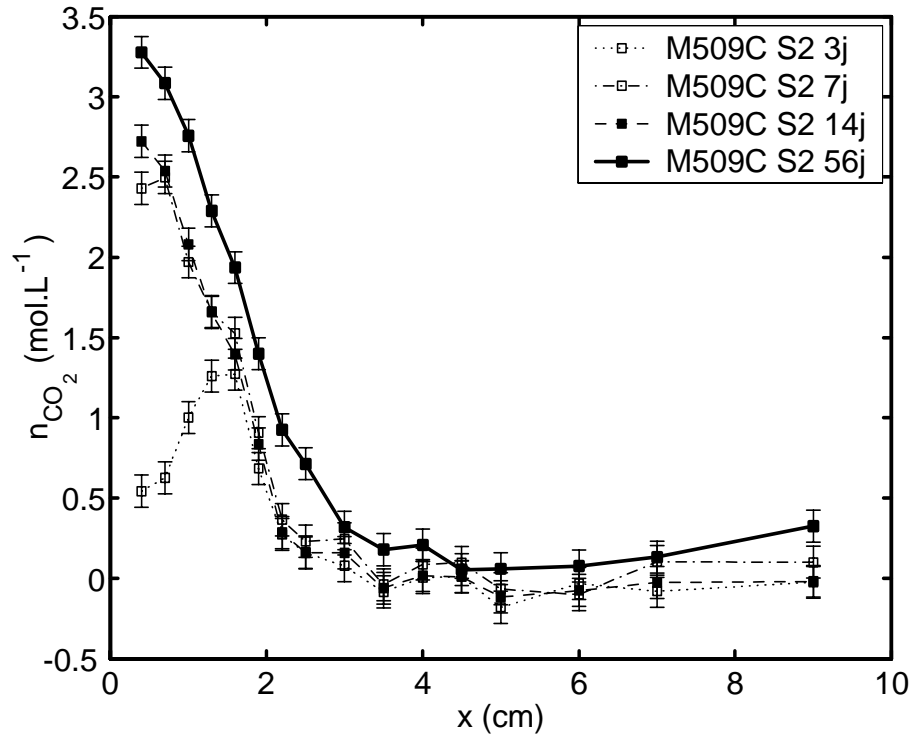


Fig. 3.28 – Profils « de carbonatation » exprimés en terme de teneur en dioxyde de carbone pour le M50 après prétraitement S2.

fonction de l'humidité relative régnant dans les pores. Aucun résultat concernant le M50 n'est fourni sur cette courbe, puisque pour ce béton l'équilibre de saturation n'est pas atteint, même après 56 jours de carbonatation accélérée avec le prétraitement S2, le plus puissant. Cette présentation des résultats est particulièrement intéressante, car elle permet une confrontation directe avec les données issues de la littérature, comme celles de Wiering [Wierig, 1984].

Wiering ne mesure pas de teneur en CO_2 fixé dans le matériau, mais indique (pour des bétons de $E/C = 0,6$ et $0,8$) la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine après 16 ans de carbonatation naturelle en conservant des échantillons à $20^\circ C$ et à différentes humidités relatives. En raisonnant sur un taux de carbonatation X_C/X_C^{max} , la comparaison avec nos résultats est possible. Pour Wiering, la carbonatation est optimale pour une humidité avoisinant les 60 % et diminue rapidement au-delà. Nos résultats localisent plutôt cet optimum autour de 40 %. Pour expliquer cet écart on envisage l'explication suivante : contrairement aux expériences de Wiering, pour lesquelles les échantillons restent à l'équilibre avec l'humidité environnementale au cours de la phase de carbonatation naturelle, nos éprouvettes ne présentent qu'un équilibre local à l'échelle de chaque tranche auscultée par gammadensimétrie et, comme la carbonatation vient libérer une partie de l'eau des hydrates, cet équilibre ne correspond ni à celui qui fait

suite au prétraitement, ni à celui qu'impose l'humidité de l'enceinte ($HR = 53 \%$). L'eau relarguée par carbonatation ne peut migrer que sur de courtes distances dans le matériau au cours de l'essai accéléré et a donc tendance à s'accumuler. Cette eau relarguée peut rétablir localement une cinétique plus rapide de dissolution du CO_2 , même si l'humidité initiale y était défavorable.

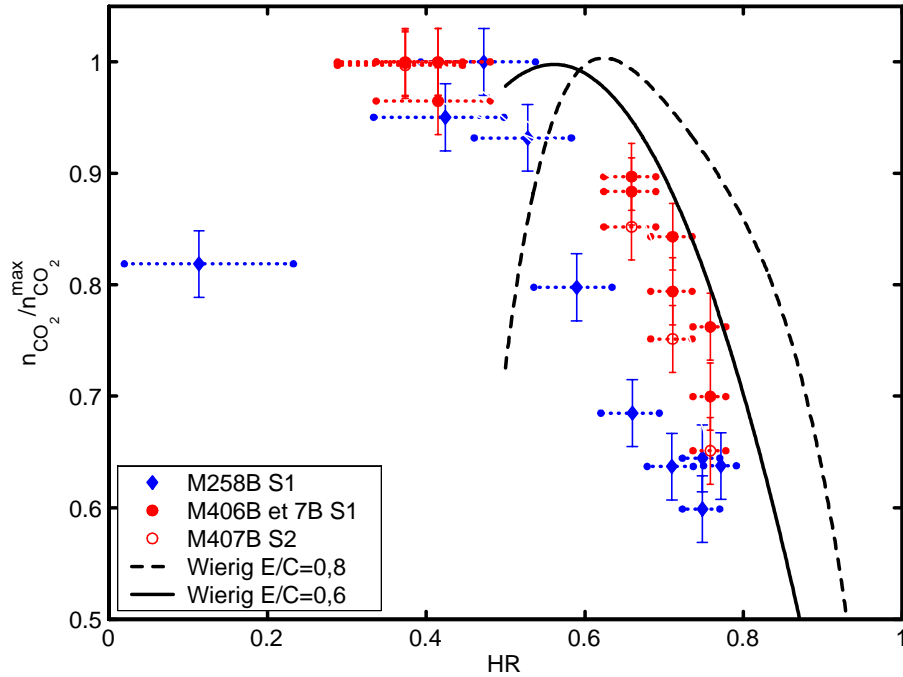


Fig. 3.29 – Taux de carbonatation $\tilde{n}_{CO_2}/\tilde{n}_{CO_2}^{max}$ relevé dans la zone de saturation hétérogène en CO_2 pour le M25 (prétraitement S1) et le M40 (S2). Comparaison avec les résultats de Wiering [Wierig, 1984].

3.7 Conclusions

On a montré dans ce chapitre que la gammadensimétrie est une méthode, non destructive, intéressante pour déterminer les profils de séchage, de porosité et de carbonatation.

La gammadensimétrie est un outil puissant de suivi du séchage, car elle fournit, à différentes hauteurs d'une éprouvette de béton, une mesure précise de la teneur en eau et du taux de saturation. On a établi qu'il était utile, pour gagner en précision, de prendre en compte la variation du coefficient d'absorption massique due au départ d'eau. Atteindre un équilibre hydrique à l'issue du prétraitement étant très difficile, la connaissance de la répartition de l'humidité dans les éprouvettes testées aide à l'interprétation des résultats de carbonatation accélérée. De plus, ces profils de séchage sont des données d'entrée primordiales pour les modèles.

Pour l'étude de la carbonatation accélérée, la gammadensimétrie est une technique avantageuse, puisqu'elle donne accès à des profils de teneur en CO_2 fixé sur la matrice cimentaire, de chute de porosité et de gain d'eau libérée. Contrairement à la détermination de profils de carbonatation par analyse thermogravimétrique (A.T.G.), la gammadensimétrie évite un travail long et pénible de sciage en tranches et d'essais tranche par tranche. La seule contrainte est l'obligation de disposer d'un état de référence t_0 , ce qui implique que cette technique ne peut être utilisée sur carottes d'ouvrage. De plus, la carbonatation se produit *in situ* au niveau d'une zone superficielle où plusieurs éléments (effet de peau, dessiccation précoce perturbant l'hydratation, etc.) rendent l'interprétation des effets de la carbonatation délicate.

Il est apparu que le front de carbonatation n'était pas raide du fait de réactions chimiques non-instantanées. Le virage de la phénolphthaléine a lieu dans une zone de carbonatation intermédiaire. Cependant, il est en effet difficile de savoir, avec les seuls résultats gammamétriques, à quel niveau de carbonatation de la portlandite, principal élément régulateur du pH dans un béton, correspond le virage de l'indicateur coloré utilisé. Il est en effet impossible à ce stade d'identifier un mécanisme de carbonatation des $C-S-H$ et de la portlandite : nature des cinétiques chimiques, priorité de la carbonatation de $Ca(OH)_2$ par rapport à celle des $C-S-H$, etc. ; seuls les profils obtenus par analyse thermogravimétrique peuvent fournir des renseignements complémentaires.

Enfin, l'état hydrique du matériau conditionne nettement la progression de la carbonatation. D'une part, le taux de saturation des pores est un élément capital qui gère le transport de l'agent agressif CO_2 à travers la phase gazeuse. D'autre part, à l'échelle des pores, la présence d'eau a un impact fort sur l'accessibilité des sites réactionnels.

Chapitre 4

Dosage de la portlandite et des carbonates de calcium par analyse thermogravimétrique et profils de carbonatation

Sommaire

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.1 | Introduction | 113 |
| 4.2 | Dosage par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique (A.T.G.-A.C.) | 113 |
| 4.2.1 | Principes de l'analyse thermogravimétrique | 113 |
| 4.2.2 | Dosage par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique | 115 |
| 4.2.3 | Analyse chimique et choix d'un traceur du ciment | 118 |
| 4.3 | Dosage de $Ca(OH)_2$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation | 122 |
| 4.3.1 | Calculs de la teneur initiale en $Ca(OH)_2$ à partir de modèles d'hydratation | 123 |
| 4.3.2 | Mesures par A.T.G.-A.C. de la teneur initiale en portlandite (confrontations avec les estimations des modèles d'hydratation) | 124 |
| 4.3.3 | Dosage en portlandite de broyats de pâte de ciment carbonatées | 126 |
| 4.3.4 | Profils de teneur en portlandite sur pâtes de ciment en cours de carbonatation | 128 |
| 4.3.5 | Profils de teneur en portlandite sur bétons en cours de carbonatation | 131 |
| 4.4 | Polymorphisme et stabilité thermique des carbonates de calcium formés au cours de la carbonatation | 134 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4.4.1 | Les différents modes de décomposition thermique de $CaCO_3$ identifiés par A.T.G. et A.T.D. | 136 |
| 4.4.2 | Résultats d'analyse thermique des gaz | 138 |
| 4.4.3 | Interprétation des modes de décomposition thermique du $CaCO_3$ | 140 |
| 4.5 | Dosage de $CaCO_3$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation | 141 |
| 4.5.1 | Profils de teneur en $CaCO_3$ sur pâtes de ciment carbonatées . | 141 |
| 4.5.2 | Profils de teneur en $CaCO_3$ sur bétons carbonatés | 146 |
| 4.6 | Conclusions | 147 |

4.1 Introduction

L'analyse thermogravimétrique (A.T.G.), combinée à l'analyse thermodifférentielle A.T.D. et associée aux données de la diffraction des rayons X (D.R.X.) et de la spectrométrie infrarouge (I.R.T.F.), complète les mesures gammadensimétriques présentées au chapitre III. L'A.T.G. permet en effet de distinguer la carbonatation de la portlandite de celle des autres hydrates, la D.R.X. d'identifier la nature cristalline des carbonates de calcium et l'I.R.T.F. de mettre en évidence le gel de silice formé à la suite de la carbonatation des *C-S-H*.

Si le dosage par A.T.G. de la portlandite et des carbonates de calcium $CaCO_3$ est indispensable pour analyser le mécanisme de carbonatation, il sert également à calibrer et à valider les modèles à partir de profils. De plus, la teneur initiale en portlandite intervient comme une donnée d'entrée cruciale dans la modélisation.

Dans un premier temps, on expose une méthode de dosage de la portlandite et des carbonates de calcium par A.T.G. couplée à l'analyse chimique (A.C.). Dans un deuxième temps, les teneurs en portlandite, mesurées expérimentalement, sont confrontées aux résultats de modèles d'hydratation. A partir du dosage de la portlandite de pâtes de ciment broyées ($E/C = 0,25$ à $0,6$), dans les états non carbonaté et carbonaté, et à partir de profils de teneur en $Ca(OH)_2$, le mécanisme de carbonatation est analysé. En troisième lieu, on identifie les différentes formes de carbonates de calcium formés suivant leur stabilité thermique et leur cristallinité. La quantité totale de $CaCO_3$ est comparée à celle produite uniquement par la carbonatation de la portlandite pour mettre en évidence la réaction du dioxyde de carbone avec d'autres hydrates, tels les *C-S-H*. Enfin, les profils de $CaCO_3$ sont confrontés pour les bétons aux profils gammamétriques de teneur en CO_2 fixé sur la matrice cimentaire.

4.2 Dosage par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique (A.T.G.-A.C.)

4.2.1 Principes de l'analyse thermogravimétrique

Les principes de base de l'analyse thermogravimétrique (A.T.G.) ont été donnés dans le chapitre II (cf. § 2.4.4). On précise ici l'exploitation des résultats qui peut en être faite et la nature des hydrates et des carbonates quantifiables suivant les plages de température.

L'analyseur thermique utilisé est de marque NETZSCH STA 409 (cf. figure 4.1). La vitesse de montée en température utilisée pour nos essais est de $10^\circ C.min^{-1}$. L'atmosphère est de l'air reconstitué (80 % N_2 et 20 % O_2). Un exemple de courbe A.T.G. est présenté

sur la figure 4.2. La première perte de masse est située entre 90°C et 400°C ; elle est principalement le résultat de la perte d'eau libre et de la déshydratation des $C-S-H$ et de l'ettringite. La deuxième perte de masse est observée entre 450°C et 550°C ; celle-ci correspond à la décomposition de la portlandite. Enfin, la troisième se produit sur une large plage de température allant d'à peu près 600°C à plus de 1000°C et est la conséquence de la décarbonatation du CaCO_3 des granulats et/ou produit par carbonatation. Pour une analyse plus complète, les résultats obtenus par A.T.G. sont dérivés et lissés afin d'obtenir les courbes de dérivées termogravimétriques (D.T.G.). Celles-ci sont intéressantes, puisqu'elles présentent des pics nets qui traduisent les points d'inflexion des courbes A.T.G.; elles font ainsi mieux ressortir des différentes réactions qui se produisent et permettent une lecture plus claire des plages de température de décomposition.

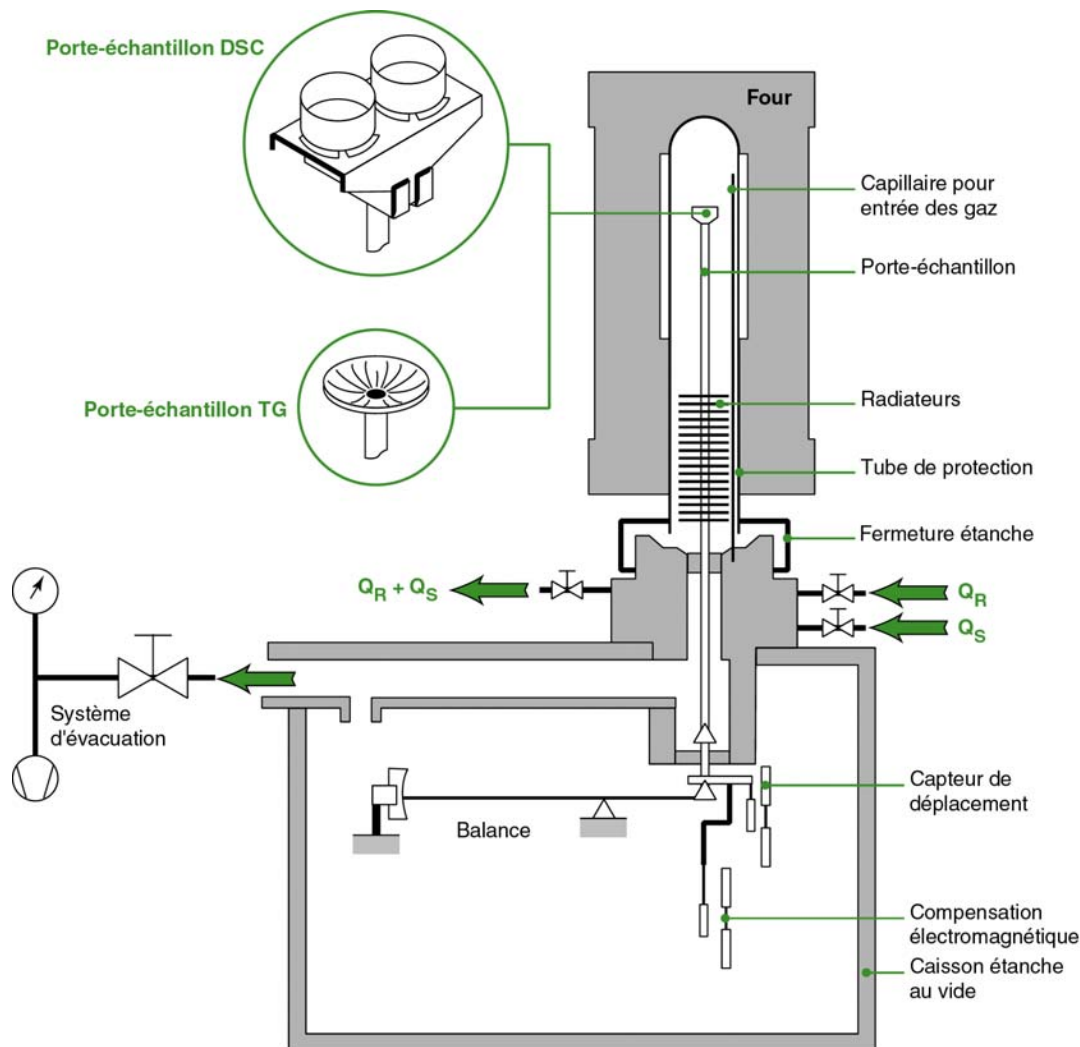


Fig. 4.1 – Principe de fonctionnement de la thermobalance d'analyse thermogravimétrique et thermodifférentielle.

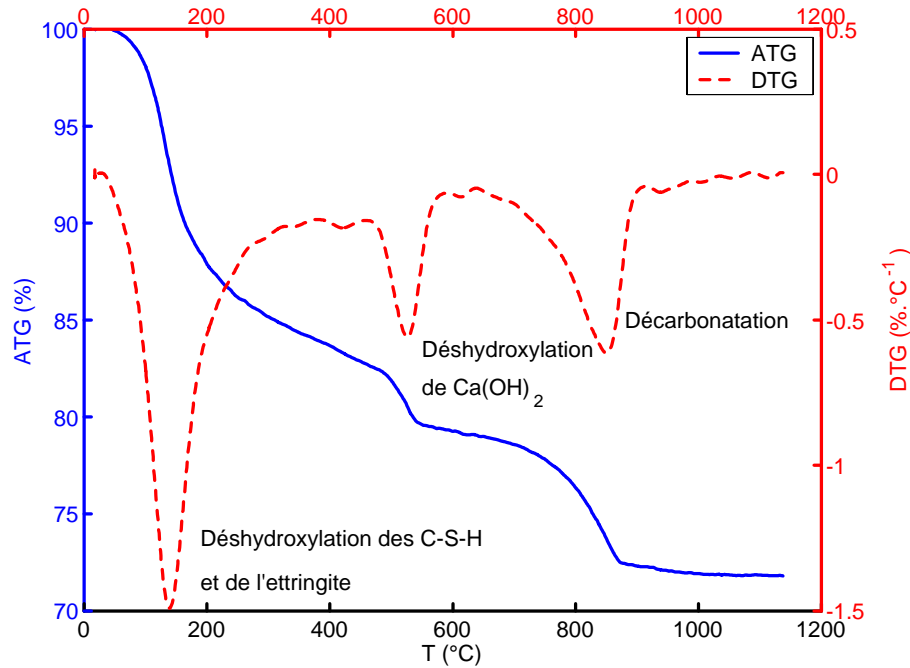


Fig. 4.2 – Exemple de courbes A.T.G. et D.T.G. pour une pâte de ciment *CEM I* partiellement carbonatée (pâte de ciment *C45*).

Pendant l'élévation de température, il est difficile de dissocier pour $T \leq 400^\circ \text{C}$ l'évaporation de l'eau libre du matériau de la déshydratation des *C-S-H* et de l'ettringite, ce qui rend la quantification des *C-S-H* délicate. En revanche, l'analyse de la mesure de la quantité d'eau libérée par la portlandite pour $450^\circ \text{C} \leq T \leq 550^\circ \text{C}$ est plus simple. Pour des pâtes de ciment dépourvues de filler calcaire, la quantification des carbonates de calcium néoformés au cours de la carbonatation ne pose pas de problèmes particuliers. Par contre, pour les bétons, comportant des granulats calcaires, la dichotomie entre carbonates néoformés et carbonates des granulats est plus épineuse. En effet, bien que les carbonates de calcium néoformés soient thermiquement moins stables et se décomposent à des températures plus basses ($600^\circ \text{C} \leq T \leq 900^\circ \text{C}$) que les cristaux plus massifs de calcite des granulats ($800^\circ \text{C} \leq T \leq 1000^\circ \text{C}$), les plages de température de décomposition de ces deux formes de carbonates ont tendance à se chevaucher comme l'indique la figure 4.3.

4.2.2 Dosage par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique

On ne peut pas se contenter d'une mesure par A.T.G. pour doser la portlandite et les carbonates de calcium. En effet, indépendamment du phénomène de carbonatation, la proportion des éléments dans l'échantillon prélevé varie pour les raisons suivantes :

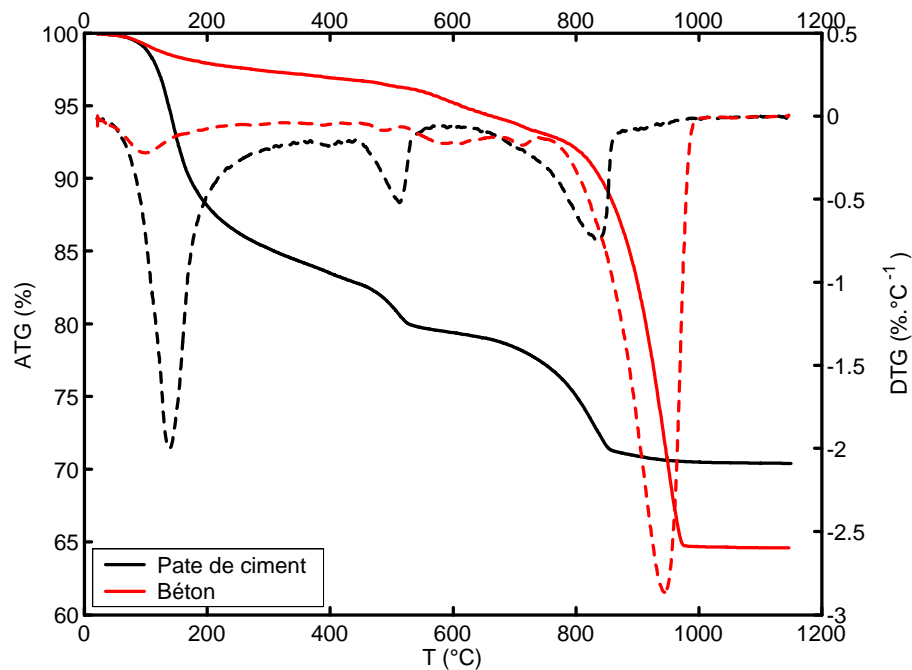


Fig. 4.3 – Exemples de courbes A.T.G. et D.T.G. sur des matériaux partiellement carbonatés : pâte de ciment *C45* et béton *M25*. Mise en évidence du chevauchement des plages de température de décomposition du $CaCO_3$.

- Pour les pâtes de ciment et les bétons :
 - Une ségrégation de la phase cimentaire lors de la gâchée est possible ;
 - L'état hydrique de l'éprouvette n'est pas homogène après le prétraitement et, pour une même masse de matériau prélevé, les échantillons proches de la surface contiennent en proportion moins d'eau et donc plus de phase cimentaire ;
 - Un échantillon carbonaté comporte moins de pâte de ciment en proportion (car plus de CO_2 fixé) qu'un échantillon extrait d'une zone saine.
- Plus spécifiquement pour les bétons : l'échantillon prélevé pour l'A.T.G. (200 mg) n'est pas représentatif du fait de la présence des gravillons.

Un dosage par analyse chimique (A.C.) de la fraction de ciment réellement présente dans l'échantillon permet une quantification pour un volume élémentaire représentatif de matériau et ce, indépendamment de la ségrégation de la phase cimentaire, ainsi que de l'état hydrique et de carbonatation (cf. Villain et Platret [Villain et Platret, 2003]). Les teneurs des différents éléments dosés doivent donc être ramenées à un même état de référence qu'on choisit comme étant le volume V_0 du matériau à l'issue de la cure. En supposant que les variations de volume liées aux retraits de séchage et de carbonatation sont négligeables, le volume V_0 reste inchangé au cours du prétraitement et de la carbonatation.

Si q_i est la quantité de matière de l'élément i contenue dans V_0 , la teneur en i dans le matériau est égale à :

$$n_i = \frac{q_i}{V_0}$$

En introduisant la masse molaire M_i de i :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \frac{m_i}{V_0}$$

L'A.T.G. fournit la fraction massique de i ($= m_i/m_{éch}$) dans l'échantillon prélevé de masse $m_{éch}$. Ainsi :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \frac{m_i}{m_{éch}} \frac{m_{éch}}{V_0}$$

L'A.C. indique la proportion massique de ciment dans l'échantillon : $m_{ciment}/m_{éch}$. Ainsi :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \frac{m_i}{m_{éch}} \frac{m_{éch}}{m_{ciment}} \frac{m_{ciment}}{V_0}$$

La formulation renseigne sur la fraction de ciment dans le matériau saturé d'eau de masse m_{sat} :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \frac{m_i}{m_{éch}} \frac{m_{éch}}{m_{ciment}} \frac{m_{ciment}}{m_{sat}} \frac{m_{sat}}{V_0}$$

m_{sat}/V_0 est la masse volumique du matériau saturé à l'issue de la cure humide. Pour les bétons, elle est donnée localement par gammadensimétrie au niveau de chaque tranche auscultée :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \times \underbrace{\frac{m_i}{m_{éch}}}_{\text{A.T.G.}} \times \underbrace{\frac{m_{éch}}{m_{ciment}}}_{\text{A.C.}} \times \underbrace{\frac{m_{ciment}}{m_{sat}}}_{\text{Formulation}} \times \underbrace{\rho_{sat}}_{\text{Gamma}} \quad (4.1)$$

Pour les pâtes de ciment, qu'il est plus délicat d'ausculter par gammamétrie, cette démarche est impossible. On se contente donc d'une évaluation globale de ρ_{sat} pour toute l'éprouvette à partir de la mesure de la porosité accessible à l'eau.

Pour les pâtes de ciment, la formule (4.1) devient donc :

$$n_i = \frac{1}{M_i} \times \underbrace{\frac{m_i}{m_{éch}}}_{\text{A.T.G.}} \times \underbrace{\frac{m_{éch}}{m_{ciment}}}_{\text{A.C.}} \times \underbrace{\frac{1}{E/C + 1}}_{\text{Formulation}} \times \underbrace{\rho_{sat}}_{\text{Poro } H_2O}$$

4.2.3 Analyse chimique et choix d'un traceur du ciment

On rappelle qu'il est nécessaire de pouvoir déterminer la fraction de ciment dans l'échantillon analysé pour ramener la quantité de $Ca(OH)_2$ ou de $CaCO_3$ quantifiée par A.T.G. à un volume élémentaire de matériau non carbonaté.

Sur le plan formel, tous les éléments dosés mis en solution par l'acide nitrique peuvent servir de traceur pour doser le ciment. Dans la réalité, il est nécessaire d'apporter un certain nombre de restrictions.

Tout d'abord, les différents éléments d'une analyse chimique ne sont pas dosés avec la même précision, tout dépend de l'élément dosé et de la technique utilisée. Il convient par conséquent de choisir les oxydes dont le dosage peut être considéré comme précis. A titre d'exemple, on estime que le dosage de Fe_2O_3 par I.C.P. est entâché d'une forte incertitude, comme l'indique Deloye [Deloye, 1978].

Ensuite, les éléments sont présents à des teneurs différentes, aussi y a-t-il un intérêt évident à employer un élément présent en quantité notable et à éviter des oxydes, tels TiO_2 , MgO , Na_2O , K_2O et MnO comme traceurs du ciment, car ils ne sont jamais dosés avec la même précision relative que les éléments majeurs. Par exemple, une erreur de 0,1 point sur une teneur en SiO_2 de 20 % dans le ciment représente une précision excellente : 0,5 % sur le dosage. La même erreur commise sur une teneur en MgO de 2 % correspond à une précision de 5 %. Sur des teneurs encore plus faibles de 0,2 % à 0,5 % que l'on rencontre pour les alcalins dans les bétons, la précision du dosage devient très mauvaise. Certains éléments provenant à la fois des granulats et du ciment, tels CaO et MgO , sont solubilisés lors de l'attaque acide ; il est donc plus délicat de les choisir pour les bétons, en raison de la complexité qu'ils entraînent dans le dosage du ciment, à moins de pouvoir quantifier correctement la phase calcaire des granulats par A.T.G..

Enfin, si l'emploi de SiO_2 pour doser le ciment est courant sur matériau sain, il n'est pas envisageable si le matériau est carbonaté, puisque la carbonatation des $C-S-H$ s'accompagne d'une insolubilisation de la silice du ciment lors de l'attaque acide (cf. [Dunster, 1989] [Matsusato *et al.*, 1992] [Villain et Platret, 2003] [Platret, 2005]).

DOSAGE DU CIMENT SUR PÂTES DE CIMENT

Le tableau 4.1 récapitule les résultats du calcul du dosage en ciment d'échantillons prélevés par sciage sur une éprouvette de pâte de ciment C45 ($E/C = 0,45$), depuis la surface d'exposition à l'atmosphère carbonique (tranche T1) après 14 jours de carbonatation accélérée.

Dans le tableau 4.1, % i ($= m_i/m_{éch}$) désigne le pourcentage massique de l'oxyde i mesuré par A.C. ($i = CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$ ou encore SiO_2). % ciment ($= m_{ciment}/m_{éch}$)

| Tranches | | T1 | T2 | T3 | T4 | T5 | T6 | T7 |
|------------------------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Profondeur (mm) | | 2 | 6 | 9 | 12,5 | 16,5 | 20,5 | 25,5 |
| % P.A.F. (A.T.G) | | 34,95 | 33,99 | 33,46 | 29,60 | 28,21 | 25,84 | 26,06 |
| CaO | % <i>CaO</i> (A.C.) | 42,72 | 43,79 | 44,02 | 46,48 | 47,51 | 49,14 | 49,38 |
| | % <i>ciment</i> | 65,34 | 66,98 | 67,33 | 71,09 | 72,67 | 75,16 | 75,33 |
| | Bilan | 99,48 | 100,14 | 99,95 | 99,81 | 99,97 | 100,07 | 100,65 |
| Al₂O₃ | % <i>Al₂O₃</i> (A.C.) | 2,56 | 2,63 | 2,72 | 2,82 | 2,84 | 2,89 | 2,99 |
| | % <i>ciment</i> | 71,31 | 73,26 | 75,77 | 75,55 | 79,11 | 80,50 | 83,29 |
| | Bilan | 105,37 | 106,34 | 108,29 | 107,18 | 106,34 | 105,35 | 108,31 |
| Fe₂O₃ | % <i>Fe₂O₃</i> (A.C.) | 3,08 | 3,23 | 3,35 | 3,51 | 3,55 | 3,57 | 3,71 |
| | % <i>ciment</i> | 74,58 | 78,21 | 81,11 | 84,99 | 95,96 | 86,44 | 89,83 |
| | Bilan | 108,60 | 111,23 | 113,57 | 113,53 | 113,10 | 111,21 | 114,27 |
| SiO₂ | % <i>SiO₂</i> (A.C.) | — | — | — | — | — | 15,18 | 15,10 |
| | % <i>ciment</i> | — | — | — | — | — | 73,51 | 73,90 |
| | Bilan | — | — | — | — | — | 99,35 | 99,96 |

Tab. 4.1 – Dosage du ciment. Reconstitution de la composition de prélèvements de pâtes de ciment réalisés pour l'obtention de profils de carbonatation (14 jours de carbonatation accélérée). Utilisation de quatre oxydes traceurs du ciment : *CaO*, *Al₂O₃*, *Fe₂O₃* et *SiO₂*.

correspond au calcul de la fraction massique de ciment à partir du dosage de l'oxyde *i*. On utilise la formule suivante :

$$\% \text{ ciment} = \frac{m_{\text{ciment}}}{m_{\text{éch}}} = \frac{m_i}{m_{\text{éch}}} \times \frac{m_{\text{ciment}}}{m_i} \quad (4.2)$$

Soulignons que le ciment contient inévitablement du *CO₂* et de l'eau comptés dans la perte au feu du ciment (1,24 % en masse pour notre ciment, cf. tableau 2.1). Ces éléments sont donc comptabilisés deux fois : dans la perte au feu (*P.A.F.*) de l'échantillon et dans la teneur en ciment calculée. A la quantité % *ciment* + % *P.A.F.* de l'échantillon on soustrait donc 1,24 % × % *ciment*.

Dès lors, le bilan de reconstitution de la composition massique de l'échantillon est égal à :

$$\text{Bilan} = \frac{m_{\text{ciment}}}{m_{\text{éch}}} + P.A.F. - \frac{1,24}{100} \times \frac{m_{\text{ciment}}}{m_{\text{éch}}} \quad (4.3)$$

Pour être fiable, le traceur du ciment doit fournir un bilan le plus proche possible de 100 %. Si c'est le cas pour *CaO* (cf. tableau 4.1), on observe que les oxydes *Al₂O₃* et *Fe₂O₃* entraînent un déséquilibre systématique, car ils sont dosés avec une précision relative faible en raison de leur faible concentration. Pour les pâtes de ciment, *CaO* semble

donc être un traceur fiable. L'utilisation de SiO_2 est impossible pour la zone carbonatée du fait de l'insolubilisation de la silice du ciment. Toutefois, cet oxyde donne d'excellents résultats en zone saine (tranches $T6$ et $T7$).

Le tableau 4.1 indique également que le pourcentage massique en ciment croît depuis la surface du matériau exposée au CO_2 vers le cœur (tranches $T1$ à $T7$). Ce phénomène est probablement dû à la fixation de CO_2 dans le matériau. La différence de pourcentage en ciment entre une tranche carbonatée et une non carbonatée avoisine au plus les 10 % (avec CaO comme traceur) et, si on fait l'hypothèse que cet écart est uniquement lié à la carbonatation, on trouve qu'il correspond à 0,13 gramme de CO_2 par gramme d'échantillon ; cette valeur est inférieure (mais tout en restant du même ordre de grandeur) à la proportion massique de CO_2 mesurée par A.T.G. dans la tranche carbonatée $T1$ ($\approx 0,19$ g/g). Que la chute de teneur en ciment en zone carbonatée soit expliquée par la carbonatation semble donc une hypothèse satisfaisante. En outre, il faut garder à l'esprit que l'écart d'état hydrique entre les tranches $T1$ et $T7$ a un effet sur la teneur en ciment qui est opposé à celui de la carbonatation. En effet, la tranche $T1$ est plus sèche que $T7$, ce qui tend à accroître sa teneur en ciment.

DOSAGE DU CIMENT SUR BÉTONS

Pour les bétons, le traçage du ciment est plus délicat que pour les pâtes de ciment : le problème porte, d'une part, sur la composition du résidu insoluble et, d'autre part, sur le dosage du carbonate de calcium des granulats.

En premier lieu, la composition du résidu insoluble ($R.I.$) est différente pour un échantillon de béton par rapport à celui d'une pâte de ciment. Pour la pâte de ciment, le $R.I.$ a en effet une origine exclusivement cimentaire, correspondant aux éléments insolubles du ciment et au gel de silice issu de la carbonatation des $C-S-H$. De ce fait, dans le calcul du bilan donné par l'équation (4.3), le $R.I.$ est déjà comptabilisé dans la fraction de ciment calculée à partir d'un des traceurs. Par contre, pour les bétons, comme le $R.I.$ regroupe également la partie siliceuse des granulats silico-calcaires, il est nécessaire de l'intégrer pour reconstituer le bilan de l'échantillon. Il faut cependant garder à l'esprit que la partie insoluble du ciment est alors comptabilisée deux fois : dans le $R.I.$ de l'échantillon mesuré par A.C. et dans le calcul de fraction massique de ciment. On soustrait donc au bilan la valeur $0,84/100 \times \% \text{ ciment}$, où 0,84 % est le pourcentage de $R.I.$ dans le ciment employé (cf. tableau 2.1). Du reste, il est impossible de décompter le gel de silice insoluble produit par la carbonatation des $C-S-H$: on attend donc un léger déséquilibre du bilan au-dessus de 100 %, plus marqué en zone carbonatée.

En second lieu, l'emploi de l'oxyde traceur CaO est rendu plus complexe du fait de la présence de granulats calcaires. En effet, le CaO dosé par analyse chimique englobe,

en plus du CaO provenant du ciment, le CaO du calcaire des granulats solubilisé lors de l'attaque acide. Pour calculer le dosage en ciment à partir de CaO , il convient donc de soustraire au CaO mesuré par analyse chimique le CaO provenant des seuls granulats. Le formule (4.2), utilisée pour les pâtes de ciment, doit donc être corrigée de la manière suivante :

$$\frac{m_{ciment}}{m_{éch}} = \frac{m_{CaO}}{m_{ciment}} \left[\frac{m_{CaO}}{m_{éch}} - \frac{m_{CaO}^G}{m_{éch}} \right] \quad (4.4)$$

où m_{CaO}^G désigne la masse de CaO des granulats. Elle est déterminée par A.T.G. en mesurant le CO_2 provenant de la décarbonatation du $CaCO_3$ des granulats (masse $m_{CO_2}^G$) :

$$m_{CaO}^G = m_{CO_2}^G \times \frac{M_{CaO}}{M_{CO_2}}$$

On remarque que la correction donnée par l'équation (4.4) n'est pas nécessaire si les traceurs Al_2O_3 et Fe_2O_3 sont utilisés. On utilise alors la formule (4.2).

Au final, pour les bétons, on écrit donc :

$$\mathbf{Bilan} = \frac{m_{ciment}}{m_{éch}} + P.A.F. + \frac{m_{CaO}^G}{m_{éch}} + R.I. - \left(\frac{1,24}{100} + \frac{0,84}{100} \right) \times \frac{m_{ciment}}{m_{éch}} \quad (4.5)$$

Le tableau 4.2 récapitule pour le béton M25 le bilan suivant l'oxyde directeur choisi : CaO , Al_2O_3 ou Fe_2O_3 .

Sur pâtes de ciment, on a constaté que la carbonatation entraînait une diminution de la fraction de ciment du fait de la présence de CO_2 dans les échantillons prélevés. Pareillement, on observe pour les bétons, quel que soit l'oxyde directeur choisi, une baisse de la teneur en ciment en zone carbonatée. Toutefois, le choix de CaO comme traceur amène à de trop grandes différences entre surface et cœur. L'ordre de grandeur est en effet de 7 %, soit plus de 0,5 gramme de CO_2 par gramme d'échantillon, ce qui excède largement la capacité de carbonatation d'un tel matériau. Ce comportement peut être expliqué par la présence des granulats. En effet, la masse de CaO provenant des granulats est surestimée dans les tranches carbonatées, car il est difficile de réaliser une dichotomie précise entre le CO_2 de carbonatation et le CO_2 des granulats. Par exemple, dans la formule (4.4), une légère surestimation absolue de $m_{CaO}^G/m_{éch}$ de 3 % entraîne une erreur sur le dosage en ciment d'à peu près 2 %. On remarque également que le fait d'avoir un bilan inférieur à 100 % avec CaO comme traceur du ciment est problématique compte tenu que le bilan donné par la formule (4.5) doit systématiquement induire un déséquilibre positif.

| | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Tranches | <i>T1</i> | <i>T2</i> | <i>T3</i> | <i>T4</i> | <i>T5</i> | <i>T6</i> | <i>T7</i> | <i>T8</i> |
| Profondeur (mm) | 3 | 11 | 19 | 27 | 35 | 43 | 51 | 73 |
| % <i>P.A.F.</i> (A.T.G.) | 31,56 | 30,00 | 33,54 | 30,93 | 30,25 | 27,93 | 29,04 | 29,47 |
| % <i>CaO</i> Granulats (A.T.G.) | 29,52 | 30,26 | 32,17 | 31,38 | 29,28 | 26,18 | 23,16 | 27,77 |
| % <i>R.I.</i> (A.C.) | 31,01 | 31,90 | 28,05 | 27,10 | 27,02 | 29,58 | 33,00 | 29,80 |
| % <i>CaO</i> (A.C.) | 34,11 | 35,13 | 37,16 | 39,05 | 35,80 | 35,59 | 33,02 | 36,53 |
| % <i>ciment</i> | 7,02 | 7,45 | 7,63 | 11,73 | 12,69 | 14,39 | 12,92 | 13,55 |
| Bilan | 98,97 | 99,45 | 101,23 | 100,90 | 97,20 | 97,78 | 99,26 | 100,31 |
| % Al_2O_3 (A.C.) | 0,45 | 0,45 | 0,39 | 0,47 | 0,47 | 0,57 | 0,55 | 0,46 |
| % <i>ciment</i> | 12,53 | 12,53 | 10,86 | 13,09 | 13,09 | 15,88 | 15,32 | 12,81 |
| Bilan | 104,36 | 104,43 | 104,40 | 102,23 | 99,37 | 99,24 | 100,20 | 99,59 |
| % Fe_2O_3 (A.C.) | 0,65 | 0,65 | 0,56 | 0,68 | 0,67 | 0,74 | 0,75 | 0,62 |
| % <i>ciment</i> | 15,63 | 15,63 | 13,46 | 16,35 | 16,11 | 17,79 | 18,03 | 14,90 |
| Bilan | 107,39 | 107,46 | 106,94 | 105,42 | 100,55 | 101,11 | 104,27 | 101,64 |

Tab. 4.2 – Dosage du ciment. Reconstitution de la composition de prélèvements de béton *M25* réalisés pour l’obtention de profils de carbonatation (14 jours de carbonatation accélérée). Utilisation de trois oxydes traceurs du ciment : *CaO*, Al_2O_3 et Fe_2O_3 .

En utilisant Al_2O_3 , les écarts de teneur en ciment entre surface et cœur sont plus cohérents que pour *CaO*. En outre, Fe_2O_3 donne systématiquement des résultats moins précis que Al_2O_3 .

En somme, alors que pour les pâtes de ciment *CEM I*, *CaO* est choisi comme traceur du ciment, c’est Al_2O_3 qui semble le plus approprié pour les bétons de l’étude.

4.3 Dosage de $Ca(OH)_2$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation

La teneur initiale en portlandite $Ca(OH)_2$ des matériaux cimentaires est un indicateur performantiel de la durabilité des structures en béton armé vis-à-vis de la carbonatation [Baroghel-Bouny, 2004], puisque la portlandite représente la réserve de basicité des matériaux cimentaires qui permet, en maintenant un *pH* élevé ($\geq 12,6$), de protéger par passivation les aciers de la corrosion. C’est ainsi une donnée d’entrée primordiale de la plupart des modèles de carbonatation.

Cependant, la quantification de la teneur initiale en portlandite nécessite des moyens expérimentaux lourds et coûteux (A.T.G. et A.C.). De plus, la mesure peut être entachée d’erreurs pour les bétons à base de granulats calcaires en raison de la difficulté de trouver

un bon traceur du ciment. Généralement, on a donc aussi recours à des calculs estimatifs de la teneur en portlandite à partir d'une description de l'hydratation de la phase cimentaire. Si ces modèles d'hydratation servent à estimer la teneur initiale en portlandite pour alimenter les modèles de carbonatations, ils sont aussi un moyen de valider les dosages de portlandite réalisés par A.T.G.-A.C..

4.3.1 Calculs de la teneur initiale en $Ca(OH)_2$ à partir de modèles d'hydratation

Applicables pour des ciments *CEM I*, les modèles de Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] et de Mounanga et al. [Mounanga *et al.*, 2004] fournissent des estimations satisfaisantes de la teneur initiale en portlandite d'un matériau dans le cas où l'eau est en excès par rapport au ciment (i.e. pour $E/C \geq 0,42$ d'après Powers [Powers, 1961]), sinon celle-ci est surestimée, car ces modèles ne prennent pas en compte le fait que de l'eau soit en défaut. On propose de corriger ces méthodes pour estimer la teneur en hydrates quel que soit le rapport E/C .

On présente donc en annexe B un modèle d'hydratation : réactions d'hydratation, cinétiques d'hydratation et calculs des teneurs en hydrates. On procède également dans cette annexe à des simulations numériques de l'hydratation de matériaux (bétons et pâtes de ciment) à base d'un ciment *CEM I* pour confronter l'évaluation numérique de la teneur en portlandite avec des données expérimentales tirées de la littérature scientifique [Mounanga *et al.*, 2004].

Les silicates de calcium hydratés (*C-S-H*) représentent une part non négligeable de la matière carbonatable dans les bétons. Leur quantification est cependant expérimentalement très délicate. On souhaite donc en général en réaliser une estimation théorique pour alimenter les modèles de carbonatation. Cela est possible à partir du modèle d'hydratation proposé. Le modèle d'hydratation présenté en annexe B permet également de calculer la teneur en hydrates sulfatés (ettringite et monosulfoaluminates) et de savoir notamment si la présence de ces éléments peut être négligée par rapport à la portlandite et aux *C-S-H*, auquel cas leur carbonatation n'a pas à être forcément prise en compte. Cela semble être d'ailleurs le cas pour les matériaux formulés à partir du ciment *CEM I 52,5 PM ES* utilisé ici.

4.3.2 Mesures par A.T.G.-A.C. de la teneur initiale en portlandite (confrontations avec les estimations des modèles d'hydratation)

L'analyse thermogravimétrique, couplée à l'analyse chimique, est utilisée pour mesurer la teneur initiale en portlandite des pâtes de ciment et des bétons de la thèse. Les mesures sont consignées sur les figures 4.4 et 4.5 et sont comparées aux sorties du modèle d'hydratation présenté en annexe B. On utilise aussi les estimations de la teneur en portlandite à partir de la formule proposée par l'A.F.G.C. [Baroghel-Bouny, 2004]. Cette dernière méthode revient à faire l'hypothèse que C_3S est la seule source de portlandite, ce qui conduit à :

$$n_{Ca(OH)_2} = \frac{\varphi_{C_3S} \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_{C_3S} \left(1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} \right)} \min\left(1, \frac{E}{C}/0,418\right) \quad (4.6)$$

où 0,418 correspond au rapport E/C nécessaire pour l'hydratation complète du C_3S . ϕ_{air} est le pourcentage d'air occlus sur béton frais (mesuré avec un aéromètre).

Pour les pâtes de ciment, les mesures de teneur en $Ca(OH)_2$ sont réalisées après une cure endogène d'une année et demie. Les simulations numériques sont menées à la même échéance. La teneur en $Ca(OH)_2$ présente un maximum pour $E/C = 0,45$ (cf. figure 4.4), ce qu'indiquent également nos résultats de simulation numérique. La teneur en $Ca(OH)_2$, calculée par le modèle d'hydratation développé, est systématiquement supérieure à celle mesurée, avec un écart qui reste néanmoins du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure. Cette surestimation peut être attribuée au fait que le modèle autorise, pour un temps infini, une hydratation complète de la quantité de ciment potentiellement hydratante (qui est inférieure à celle introduite initialement si l'eau est en défaut). En effet, en pratique, l'hydratation n'est pas complète étant donné que les plus gros grains de ciment ne s'hydratent pas totalement : à un certain stade de leur hydratation, ils sont recouverts d'une coquille dense qui empêche l'intérieur de réagir avec l'eau environnante. Quant au modèle analytique d'hydratation de l'A.F.G.C. (cf. équation 4.6), il sous-estime la quantité de portlandite, car il ne considère que les C_3S comme source de portlandite. En résumé, l'utilisation de ces deux modèles fournit pour les pâtes de ciment un encadrement convenable de la teneur en portlandite d'une amplitude proche de 1 mol.L⁻¹.

Pour les bétons, la figure 4.5 donne la teneur en portlandite prédite par les modèles et celle mesurée. Les mesures sont données après une cure sous eau de 90 jours et les calculs sont menés jusqu'à la même échéance. On note une bonne concordance pour les bétons $M40$ et $M50$. Ce n'est pas le cas pour le $M25$ pour lequel les estimations numériques sont inférieures à la teneur mesurée de plus de 0,2 mol.L⁻¹. Il est possible d'expliquer

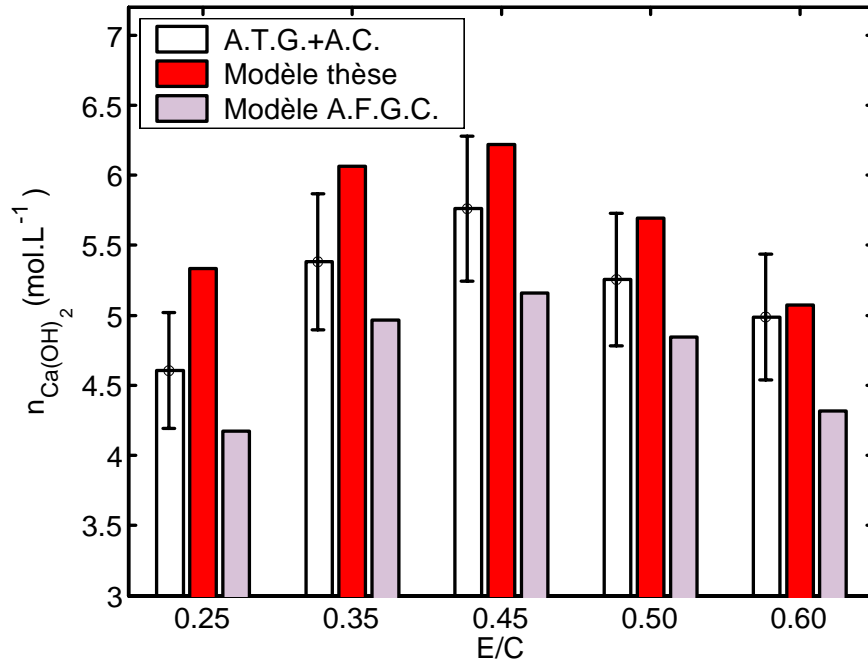


Fig. 4.4 – Teneurs en Ca(OH)_2 mesurées par A.T.G.-A.C. sur pâtes de ciment (après conservation endogène de plus d'un an et demi). Résultats du modèle d'hydratation et estimation prédictive du modèle de l'A.F.G.C. (équation 4.6).

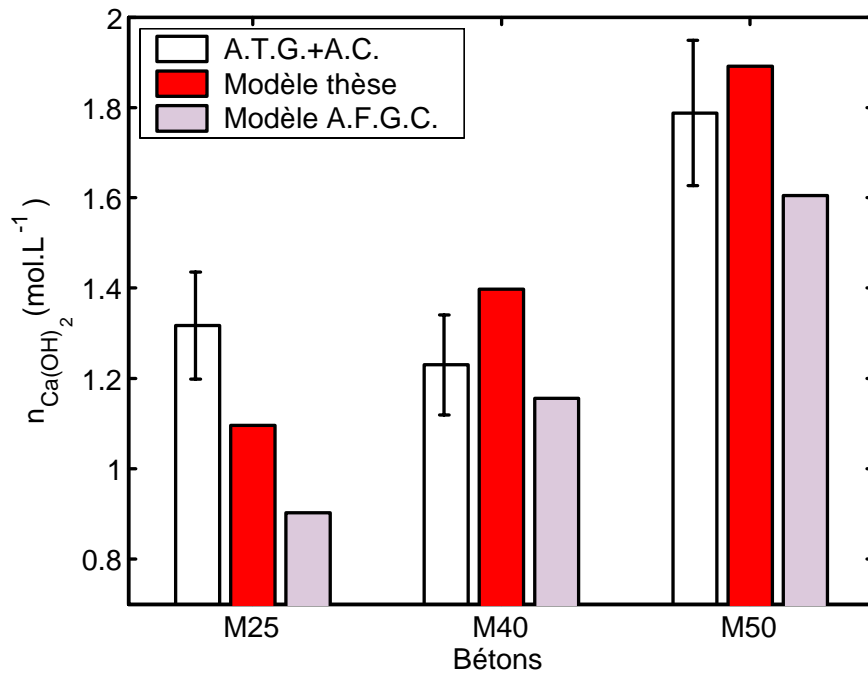


Fig. 4.5 – Teneurs en Ca(OH)_2 mesurées par A.T.G.-A.C. sur bétons (après après cure humide pendant 90 jours). Résultats du modèle d'hydratation et estimation prédictive du modèle de l'A.F.G.C. (équation 4.6).

cet écart en considérant la décroissance du rapport C/S des $C-S-H$ en fonction du E/C (cf. [Chaussadent *et al.*, 2001]). Ainsi, comme le $M25$ présente un E/C très élevé (0,82), le C/S de ses $C-S-H$ est sans doute très inférieur à 1,5, la valeur moyenne prise dans le modèle d'hydratation (cf. annexe B). De ce fait, l'hydratation d'une mole de C_3S ou de C_2S du clinker fournirait plus de portlandite lorsqu'elle a lieu pour le $M25$ (et donc moins de $C-S-H$) que pour le $M40$ et le $M50$. Cette explication rejoint celle que propose Baroghel-Bouny et al. dans la référence [Baroghel-Bouny *et al.*, 2002]

Notons, qu'en annexe B, on confronte également les résultats du modèle avec des mesures de teneur en portlandite au jeune âge sur des pâtes de ciment à base de $CEM I$. On note une excellente concordance entre les mesures expérimentales et les calculs.

Le modèle d'hydratation présenté fournit une estimation de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires à base de ciment $CEM I$ sur une large gamme de E/C . Sur la base d'une précision de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pour les bétons et de 1 mol.L^{-1} pour les pâtes de ciment, on peut admettre que les calculs et les mesures expérimentales sont cohérentes. Ce modèle constitue donc un moyen de calcul de la teneur initiale qui peut remplacer la mesure directe. Il semble en plus décrire convenablement l'évolution de la teneur en portlandite au cours du processus d'hydratation, et ce depuis le jeune âge du matériau.

Ce modèle d'hydratation devra prochainement intégrer la pouzzolanité des additions minérales (telles les cendres volantes) qui viennent consommer la portlandite pour former à long terme (plusieurs mois, voire plusieurs années) de nouveaux hydrates. On pourra notamment utiliser les modèles analytiques proposés par Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1992b] [Papadakis *et al.*, 1992a] [Papadakis, 2000].

4.3.3 Dosage en portlandite de broyats de pâte de ciment carbonatées

On procède dans ce paragraphe à la présentation des résultats de dosage de la portlandite sur des morceaux de pâte de ciment partiellement carbonatés sous conditions accélérées.

Après une cure étanche de plus d'une année et demie, les pâtes de ciment étudiées ont été broyées (petits morceaux au plus de quelques mm^3) et séchées pendant 48 heures à 45° C . Puis, elles ont été placées dans l'enceinte de carbonatation accélérée pendant 40 jours. Le dosage de la portlandite a ensuite été réalisé par A.T.G.-A.C. et confronté aux valeurs obtenues sur matériaux sains (cf. figure 4.6). L'écart de teneur en portlandite entre les états carbonatés et non carbonatés permet de calculer un niveau de carbonatation v (cf. figure 4.7) égal à :

$$v = \frac{n_{Ca(OH)_2}^0 - n_{Ca(OH)_2}}{n_{Ca(OH)_2}^0}$$

où $n_{Ca(OH)_2}^0$ est la teneur initiale en portlandite et $n_{Ca(OH)_2}$ celle après 40 jours de carbonatation accélérée.

La figure 4.6 indique que 40 jours de carbonatation n'ont pas conduit à une carbonatation totale de la portlandite. On remarque sur la figure 4.7 que le taux de carbonatation v est maximal pour $E/C = 0,45$.

Pour $E/C \geq 0,45$, le taux de carbonatation décroît en fonction du E/C . Ceci peut être relié à la taille des cristaux de portlandite qui augmente avec le rapport E/C [Chaussadent *et al.*, 2000]. En effet, si on assimile les amas de cristaux de portlandite à des sphères de rayon initial R_0 , la surface de portlandite $\mathcal{A}_{Ca(OH)_2}$ par unité de volume de matériau est :

$$\mathcal{A}_{Ca(OH)_2} = \frac{3n_{Ca(OH)_2}^0 \bar{v}_{Ca(OH)_2}}{R_0} \quad (4.7)$$

Ainsi, si le rayon des amas de $Ca(OH)_2$ augmente, la surface $\mathcal{A}_{Ca(OH)_2}$ diminue, et cela d'autant plus que la teneur initiale en portlandite est une fonction décroissante du E/C pour $E/C \geq 0,45$ (cf. figure 4.4). Or, comme $\mathcal{A}_{Ca(OH)_2}$ représente la disponibilité des sites réactionnels, plus elle est faible et plus la vitesse du processus de carbonatation est petite. De plus, pour un même taux de carbonatation, l'épaisseur de la gangue de carbonates de calcium qui vient recouvrir les cristaux de $Ca(OH)_2$ croît quand leur taille augmente et en limite l'accès.

Pour $E/C \geq 0,45$, la diminution du taux de carbonatation est plus délicate à interpréter. Effectivement :

- D'une part, il est attendu qu'une diminution du E/C accroisse la surface réactive $\mathcal{A}_{Ca(OH)_2}$, puisque les amas de portlandite deviennent plus petits (cf. équation 4.7) ;
- D'autre part, la diminution de $n_{Ca(OH)_2}^0$ quand le E/C décroît tend à réduire $\mathcal{A}_{Ca(OH)_2}$ (cf. équation 4.7).

Ces deux phénomènes rentrant en concurrence, c'est l'effet « diminution de la teneur initiale en portlandite » qui semble l'emporter. Il convient cependant d'apporter un bémol à cette analyse, car l'essai de carbonatation n'est pas pratiqué ici directement sur des cristaux de portlandite purs. Comme on travaille sur des broyats qui doivent être suffisamment massifs (quelques mm^3) pour pouvoir être analysés par porosimétrie au mercure (cf. chapitre V), les cristaux de portlandite sont loin d'être isolés. Ils sont imbriqués dans

une matrice cimentaire qui est d'autant plus compacte que le E/C est petit. Ainsi, plus le E/C diminue et plus les effets physiques de réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite à travers une matrice cimentaire de moins en moins poreuse l'emportent sur les effets chimiques liés à la seule cinétique de carbonatation de la portlandite.

4.3.4 Profils de teneur en portlandite sur pâtes de ciment en cours de carbonatation

A une échéance donnée de carbonatation accélérée, les éprouvettes de pâte de ciment peuvent être sciées depuis la surface exposée au CO_2 . Le sciage a lieu à sec à partir d'une scie à métaux et permet de réaliser des tranches de 2–3 mm d'épaisseur. Par A.T.G.-A.C. de chaque échantillon prélevé, on obtient un profil de teneur en portlandite.

La figure 4.8 représente deux profils de teneur en portlandite obtenus après 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de deux éprouvettes de pâte de ciment $C45$. On reporte aussi sur ce graphique les profondeurs de carbonatation détectées par projection de phénolphthaléine aux mêmes échéances.

Il apparaît que le virage de la phénolphthaléine a lieu alors que de la portlandite résiduelle est encore présente. Cette portlandite résiduelle n'est pas capable de stabiliser suffisamment le pH de la solution interstitielle au-dessus de 9, le pH de virage de la phénolphthaléine. Rahman et Glasser [Rahman et Glasser, 1989] et Dunster [Dunster, 1992] font la même observation sur des pâtes de ciment carbonatées en laboratoire par une atmosphère naturelle. Rahman et Glasser associent ce phénomène à l'existence de petits îlots où le pH est encore suffisamment élevé pour rester rose après projection de phénolphthaléine ; ces régions faiblement carbonatées correspondent à des zones concentrées en portlandite, faiblement accessibles.

La présence de portlandite résiduelle, difficilement carbonatable, est également mise en évidence et quantifiée (A.T.G.) par Dunster [Dunster, 1989] et Groves et al. [Groves *et al.*, 1990] [Groves *et al.*, 1991] en suivant au cours du temps la carbonatation de broyats de pâtes de ciment et de C_3S : la carbonatation de la portlandite se ralentit pareillement. Grandet [Grandet, 1975] et Dheilly et al. [Dheilly *et al.*, 2002] arrivent aux mêmes conclusions en carbonatant, sous conditions accélérées, des cristaux de portlandite pure. Ces auteurs remarquent notamment que la carbonatation est freinée dès que 50 % à 60 % de la portlandite est consommée.

A partir d'observations faites au microscope électronique à transmission, Groves et al. [Groves *et al.*, 1990] [Groves *et al.*, 1991] expliquent l'existence de ce résidu de portlandite difficilement carbonatable par le dépôt autour des cristaux massifs de portlandite de carbonates de calcium, sous forme d'une gangue tortueuse de faible porosité. Johnstone

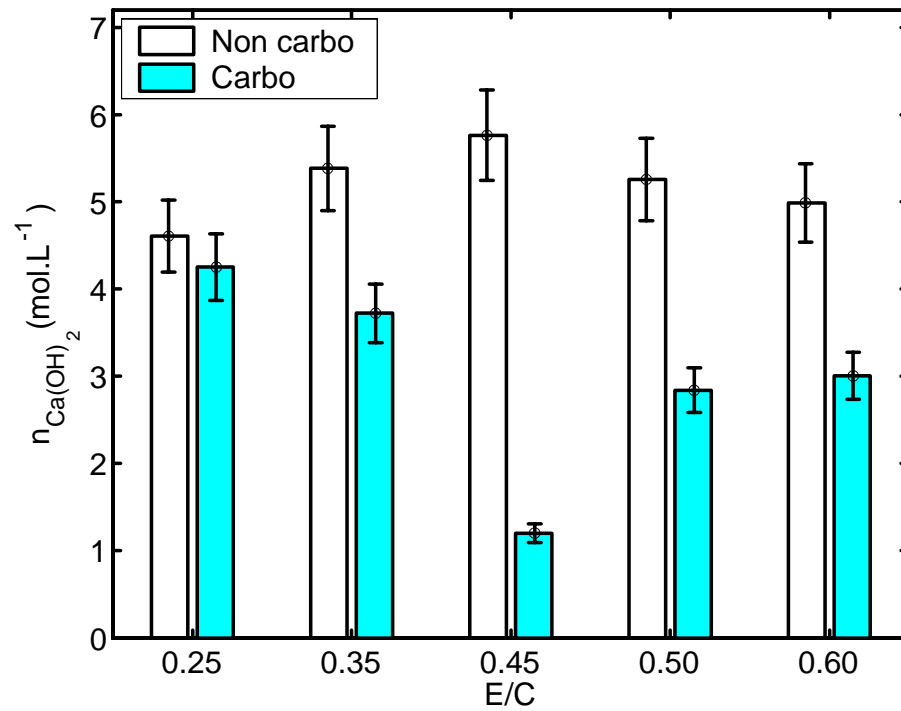


Fig. 4.6 – Teneur en $Ca(OH)_2$ mesurée par A.T.G-A.C. de broyats de pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées.

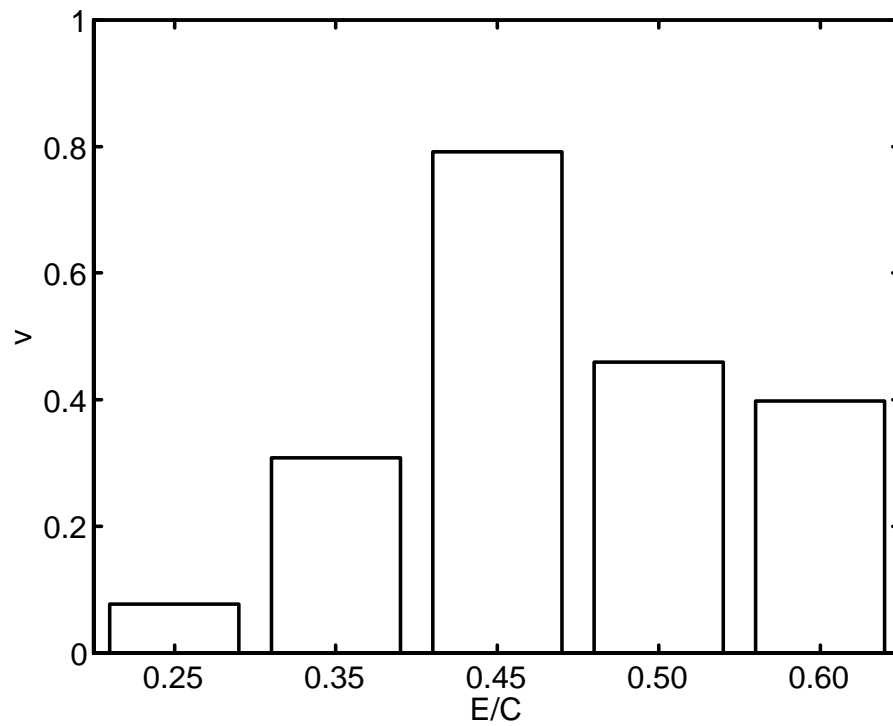


Fig. 4.7 – Niveau de carbonatation v de $Ca(OH)_2$ en fonction du E/C de broyats de pâtes de ciment carbonatées sous conditions accélérées.

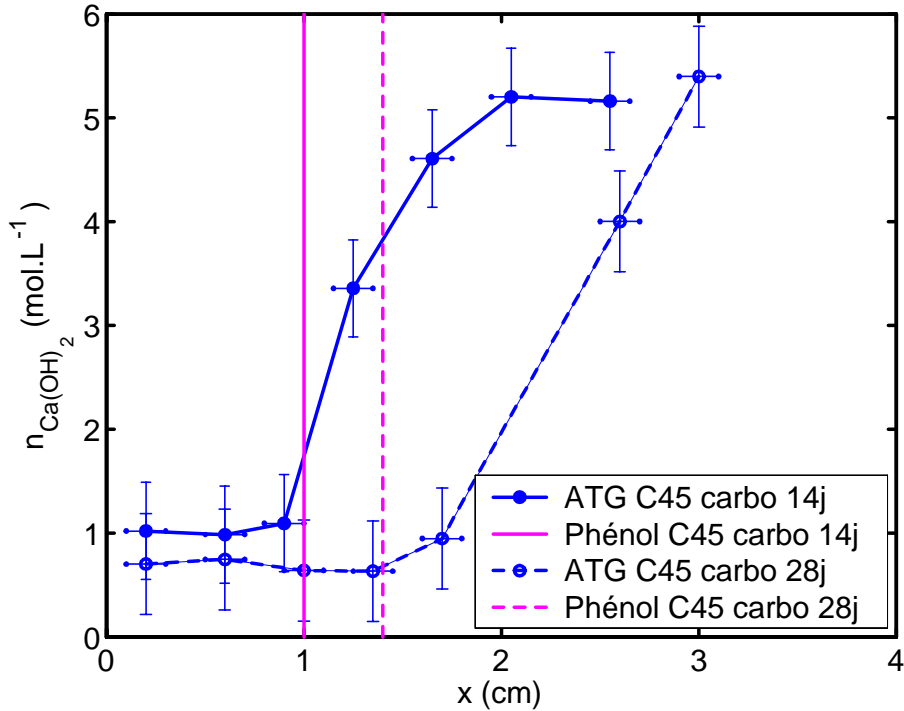


Fig. 4.8 – Profil de carbonatation exprimé en teneur en portlandite d’une pâte de ciment C45 carbonatée 14 jours et 28 jours sous conditions accélérées.

et Glasser [Johnstone et Glasser, 1992] arrivent aux mêmes conclusions à l’aide de la microscopie électronique à balayage. La figure 4.9, issue d’un examen au M.E.B, illustre un cristal de portlandite recouvert de microcristaux de carbonates de calcium à la suite de la carbonatation accélérée d’une pâte de ciment. L’accessibilité de la portlandite pour sa dissolution est donc progressivement réduite. C’est ce phénomène qui explique que la dissolution de la portlandite est freinée et que, pour un degré suffisant de carbonatation, le relargage d’ions OH^- devienne tellement difficile que le pH chute en dessous de 9 malgré la présence de portlandite résiduelle. Ce point doit donc faire l’objet d’une attention toute particulière pour la modélisation du mécanisme de carbonatation.

Glasson [Glasson, 1961] indique que la porosité de la gangue de carbonates de calcium recouvrant la portlandite dépend du pH de la solution interstitielle. Il montre que pour un pH supérieur à 12 la couche de $CaCO_3$ est plus poreuse que pour un pH intermédiaire compris entre 8 et 12. Cette constatation renforce encore plus l’idée que la dissolution de la portlandite se ralentit au cours de la progression de la carbonatation quand le pH diminue.

Il est important de souligner que cette présence de portlandite résiduelle semble plutôt caractéristique des essais de carbonatation réalisés sous conditions accélérées. En effet, les auteurs observent généralement qu’*in situ* la consommation de cet hydrate à la surface

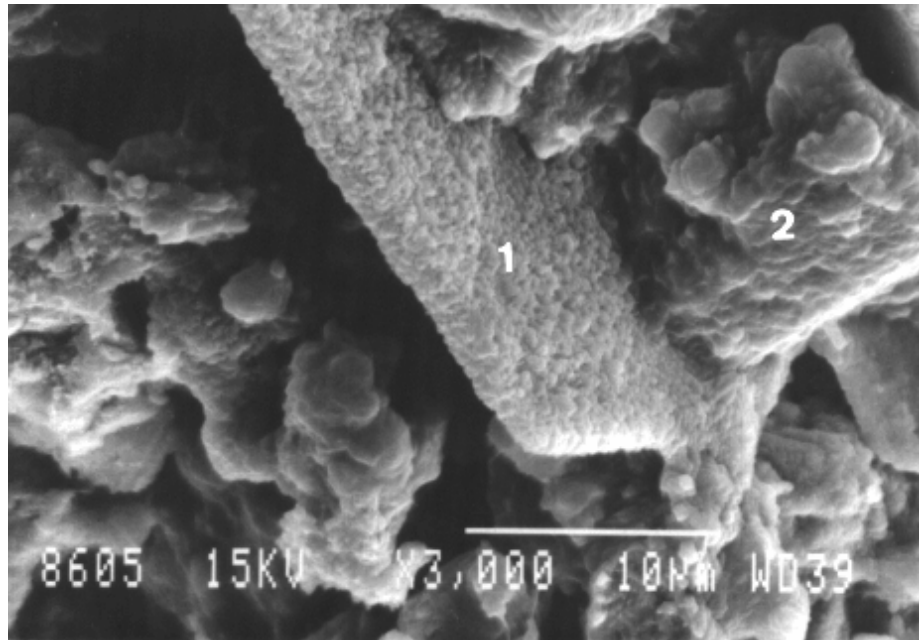


Fig. 4.9 – Point 1 : Microcristaux de carbonates de calcium recouvrant un cristal de portlandite (photographie prise au M.E.B. issue de [Rafaï *et al.*, 2002]). Point 2 : Carbonatation des *C-S-H*.

des carottes est totale. On se reportera notamment aux travaux de Parrott et Killoh [Parrott et Killoh, 1989], à ceux de Kobayashi *et al.* [Kobayashi *et al.*, 1994] et, plus récemment, aux résultats de Baroghel-Bouny *et al.* [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b]. Une explication réside dans la différence d'état d'hydratation entre les matériaux vieillissant *in situ*, qui sont moins bien hydratés, du fait de leur dessiccation précoce, et les matériaux de laboratoire, convenablement curés, qui ont une plus grande réserve en portlandite. De plus, les faibles concentrations en CO_2 dans l'atmosphère ralentissent les réactions de carbonatation, ce qui laisse le temps aux ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} de diffuser dans la solution interstitielle des pores, la précipitation de $CaCO_3$ n'ayant alors pas forcément lieu au voisinage direct des cristaux de portlandite.

4.3.5 Profils de teneur en portlandite sur bétons en cours de carbonatation

Après 14 jours de carbonatation accélérée, une éprouvette de chaque béton est sciée depuis la surface exposée au CO_2 . Le sciage a lieu sous alcool à partir d'une scie électrique à disques et permet de réaliser des tranches de 5 à 6 mm d'épaisseur. Par A.T.G.-A.C. de chaque échantillon prélevé, on obtient un profil de teneur en portlandite par béton (cf. figure 4.10). La figure 4.10 indique également les profondeurs de carbonatation obtenues par projection de phénolphthaléine. Comme pour la pâte de ciment C45, on remarque que le virage de l'indicateur coloré a lieu dans une zone de carbonatation intermédiaire de la

portlandite.

La figure 4.11 montre des profils de teneur en CO_2 fixé pour la carbonatation de la portlandite (après 14 jours de carbonatation accélérée) pour les trois bétons de l'étude. Ces profils correspondent à la différence entre la teneur en $Ca(OH)_2$ initiale à cœur (valeur maximale mesurée sur le profil) et celle à une profondeur donnée. On reporte également sur cette figure les profondeurs de carbonatation donnée par projection de phénolphtaléine.

On focalise notre analyse des résultats expérimentaux sur deux points :

- Le niveau de carbonatation à la surface de l'éprouvette, où ce sont essentiellement les réactions chimiques qui gèrent le processus de carbonatation par rapport au transfert de CO_2 ;
- La profondeur maximale de pénétration de la carbonatation, associée à la fois à des effets de cinétiques chimiques et au transfert de CO_2 .

Sur les profils de teneur en CO_2 nécessaire à la carbonatation de $Ca(OH)_2$, donnés sur la figure 4.11, il apparaît que le niveau de carbonatation en surface est d'autant plus élevé que le rapport E/C du béton est bas. Ceci est cohérent avec le résultat théorique selon lequel la teneur initiale en portlandite est plus élevée lorsque le matériau a un E/C faible (tout du moins pour un rapport E/C suffisamment élevé, soit en théorie $E/C \geq 0,42$, cf. figure 4.4). De surcroît, on a déjà signalé que plus le E/C est faible et plus la taille des cristaux de portlandite diminue et la réaction de carbonatation est facilitée. On note toutefois que l'écart de niveau de carbonatation entre les bétons $M25$ et $M40$ n'est pas net ; ce qui rejoint sans doute le résultat expérimental de la figure 4.5 qui montre que le contenu molaire initial en portlandite est légèrement supérieur pour le $M25$ par rapport au $M40$.

La figure 4.11 indique également que la profondeur maximale de pénétration de la carbonatation est globalement bien classée suivant le E/C du béton : elle croît lorsque le E/C augmente. En effet, quand le E/C augmente, le matériau est plus poreux et le prétraitement ($S1$ en l'occurrence) conduit à une dessiccation plus intense, agissant plus en profondeur comme le montre les profils gammamétriques de taux de saturation de la figure 3.10 du chapitre IV. Une plus forte porosité et un taux de saturation en eau plus faible se traduisent par une augmentation de la fraction volumique de gaz, facilitant le transfert du CO_2 et donc de la carbonatation.

L'influence de l'état hydrique sur la carbonatation peut être mise en évidence en analysant les profils de carbonatation de $Ca(OH)_2$ pour un même béton, prétraité suivant des modes de séchage différents. A ce titre, la figure 4.12 illustre deux profils de teneur en CO_2 nécessaire pour la carbonatation de la portlandite (déduits des résultats d'A.T.G.-A.C.) après 14 jours de carbonatation accélérée de deux éprouvettes de $M40$ prétraités

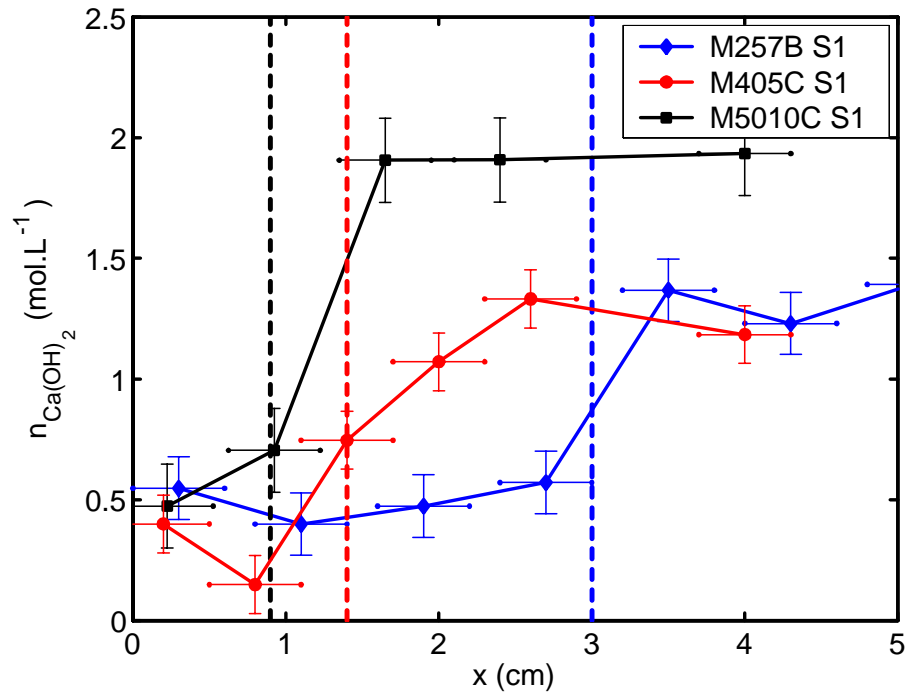


Fig. 4.10 – Profils de teneur en Ca(OH)_2 après 14 jours de carbonatation accélérée des trois bétons de l'étude (mesures par A.T.G.-A.C.). Profondeurs de carbonatation détectée par projection de phénolphaléine. Pretraitement S1.

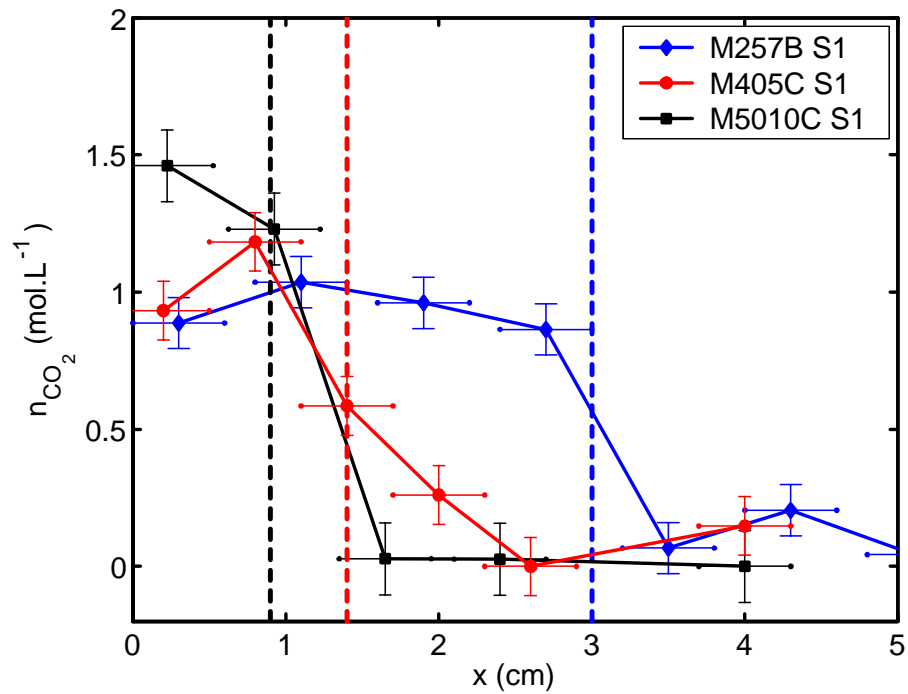


Fig. 4.11 – Profils de teneur en CO_2 nécessaire à la carbonatation de Ca(OH)_2 pour les trois bétons de l'étude (résultats déduits de mesures par A.T.G.-A.C.). Pretraitement S1.

suivant les modes de séchage $S1$ et $S2$. Cette figure montre qu'un séchage plus poussé augmente le niveau de carbonatation de la portlandite en surface ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $S1$ contre $1,6 \text{ mol.L}^{-1}$ pour $S2$) en accroissant l'accessibilité des cristaux de portlandite et permet à la carbonatation d'agir plus profondément dans le matériau.

La figure 4.13 regroupe le profil de teneur en CO_2 nécessaire à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et le profil gammadensimétrique (cf. chapitre III) donnant la teneur total en CO_2 fixé dans le matériau après 14 jours de carbonatation accélérée des bétons $M25$ et $M40$ prétraités suivant $S1$. Pour chaque béton, ces deux profils sont déduits de mesures réalisées sur une même éprouvette qui est, dans un premier temps, analysée par gammamétrie et, dans un deuxième temps, sciée depuis la surface en fines tranches sur lesquelles sont pratiquées les analyses thermiques et chimiques. On enregistre que la quantité de CO_2 fixé au total dans le matériau excède celle juste nécessaire pour la carbonatation de la portlandite. On met ainsi en évidence la carbonatation d'autres hydrates que la portlandite (essentiellement les silicates de calcium hydratés, $C-S-H$).

4.4 Polymorphisme et stabilité thermique des carbonates de calcium formés au cours de la carbonatation

On a vu que l'analyse thermogravimétrique, couplée à l'analyse chimique, permet d'obtenir des profils de teneur en portlandite. On s'attache dans la suite à la détermination de profils de teneur en carbonate de calcium formé au cours de la carbonatation. Pour ce faire, il convient cependant de connaître avec précision la plage de température qu'il faut retenir pour quantifier les carbonates de calcium néoformés. Ce point semble *a priori* relativement problématique, étant donné que les carbonates de calcium formés présentent, contrairement à la portlandite, un polymorphisme marqué qui est associé à des différences de cristallinité et de stabilité thermique.

Sur le plan des différences de cristallinité des carbonates de calcium formés, des essais de diffraction des rayons X ont été réalisés sur des prélèvements de pâte ce ciment $C45$ dans les états non carbonaté (tranches à cœur) et carbonaté (tranche en surface). On enregistre la raie de diffraction caractéristique de la calcite ($3,035 \text{ \AA}$) sur matériau sain, ce qui correspond à la quantité, même mineure, de carbonate de calcium inévitablement présent dans le ciment. Après carbonatation, en plus de la raie de la calcite, on identifie les raies principales des formes vaterite et aragonite de $CaCO_3$ (resp. $3,294 \text{ \AA} / 2,730 \text{ \AA} / 1,820 \text{ \AA}$ et $3,397 \text{ \AA} / 2,702 \text{ \AA}$). On retrouve donc les trois formes cristallines du carbonate de calcium : calcite, vaterite et aragonite.

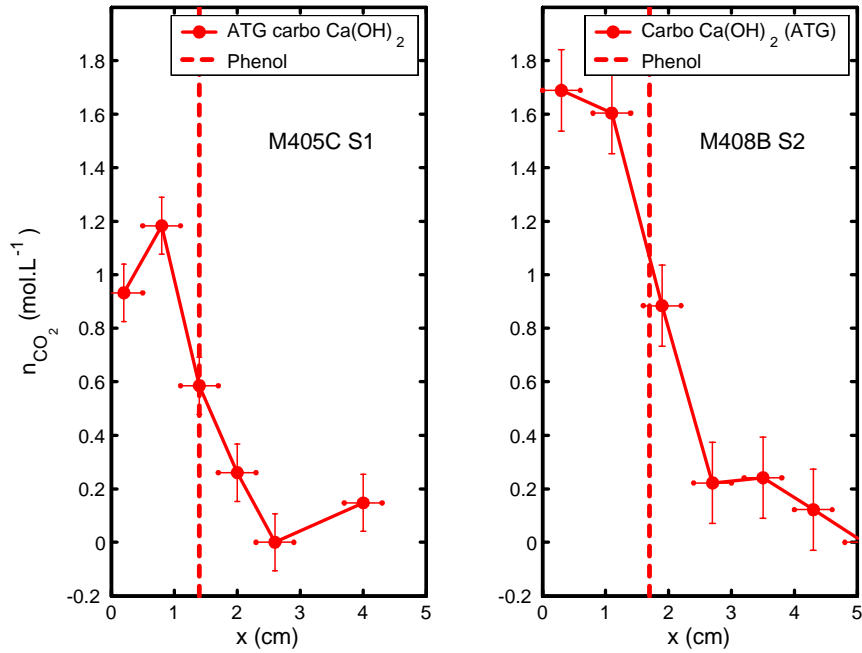


Fig. 4.12 – Profils de teneur en CO_2 nécessaire pour carbonater $Ca(OH)_2$ après 14 jours de carbonatation accélérée (mesure par A.T.G.-A.C.). Béton M40. Influence du prétraitement : S1 ou S2.

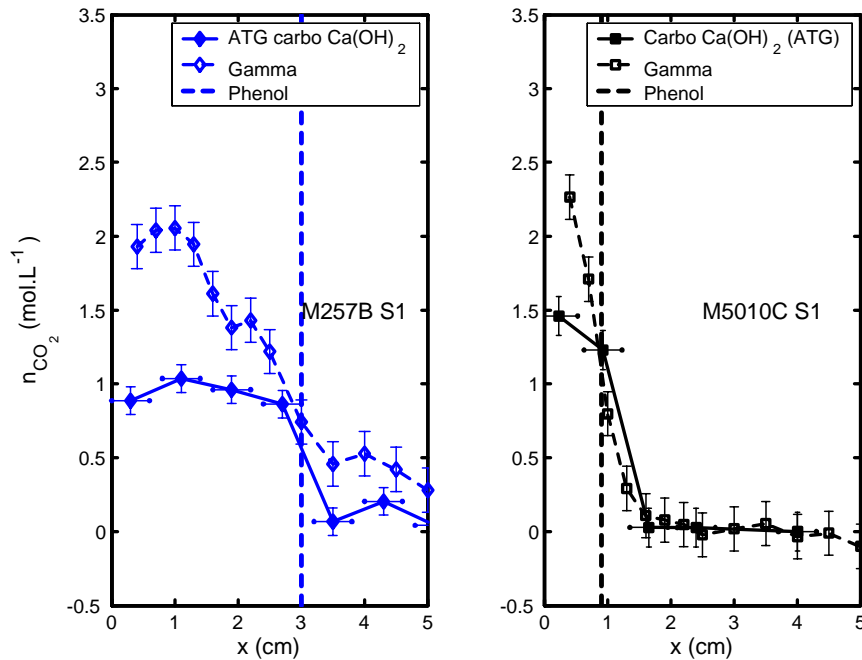


Fig. 4.13 – Profils de teneur en CO_2 nécessaire pour carbonater $Ca(OH)_2$ après 14 jours de carbonatation accélérée (déduits des mesures par A.T.G.-A.C.) pour les bétons M25 et M50 prétraités suivant S1. Comparaison avec le profil gammamétrique obtenu à la même échéance sur la même éprouvette.

Sur le plan des différences de stabilité thermique, on étudie les résultats d'analyse thermique. La figure 4.14 représente ainsi les diagrammes de dérivée thermogravimétrique (D.T.G.) correspondant à l'analyse thermique de prélèvements par sciage depuis la surface d'une éprouvette de pâte de ciment *C45* carbonatée sous conditions accélérées pendant 14 jours. Sur la figure 4.15, seuls sont indiqués les résultats obtenus sur la plage de température 550–950° C. La figure 4.16 regroupe les diagrammes d'analyse thermodifférentielle (A.T.D.) des mêmes prélèvements.

Sur le prélèvement à cœur (tranche *T7*), aucune perte de masse liée à la présence de $CaCO_3$ n'est signalée par A.T.G. entre 550 et 950° C (cf. figure 4.15), marquant ainsi l'absence de toute carbonatation du matériau.

La courbe A.T.D. (cf. figure 4.16) présente un pic exothermique entre 700 et 750° C qui est généralement associé à une transformation allotropique (sans perte de masse) des silicates des *C-S-H*.

4.4.1 Les différents modes de décomposition thermique de $CaCO_3$ identifiés par A.T.G. et A.T.D.

Les figures 4.15 et 4.16 montrent l'existence de trois modes de décomposition entre 550–950° C qui apparaissent au fur et à mesure de la progression de la carbonatation.

Les tranches *T4* et *T5* sont prélevées dans une zone partiellement carbonatée où la consommation de la portlandite est encore très incomplète. La décomposition lors de la montée en température du $CaCO_3$ formé est localisée des pics en D.T.G. et en D.T.A. autour de 800–850° C. C'est le premier mode de décomposition (**Mode I**). Le pic D.T.G. est très étalé, indiquant une perte de masse dès 600° C. Le mode allotropique de décomposition des silicates des *C-S-H* (entre 700 et 750° C), encore détectable sur la courbe D.T.A. de la tranche *T5* (cf. figure 4.16), est complètement masqué par ce mode de décomposition du $CaCO_3$ à partir de la tranche *T4*.

Pour les tranches *T3* et *T2*, deux modes de décomposition apparaissent sur les diagrammes D.T.G. et D.T.A.. Le premier mode (Mode I) s'est déplacé vers les températures plus élevées autour de 850–900° C. Un second mode de décomposition (**Mode II**) apparaît autour de 700–750° C, tandis qu'une perte de masse significative pour une température comprise entre 550 et 650° C doit être signalée.

La tranche *T1* est prélevée en surface et est directement exposée au CO_2 . La carbonatation y est donc très prononcée. On distingue trois modes de perte de masse : les modes I et II déjà signalés sur les autres tranches et un troisième mode (**mode III**) centré autour de 600° C qui s'étend sur une plage allant de 550° C (voire 500° C) à 680° C. On enregistre

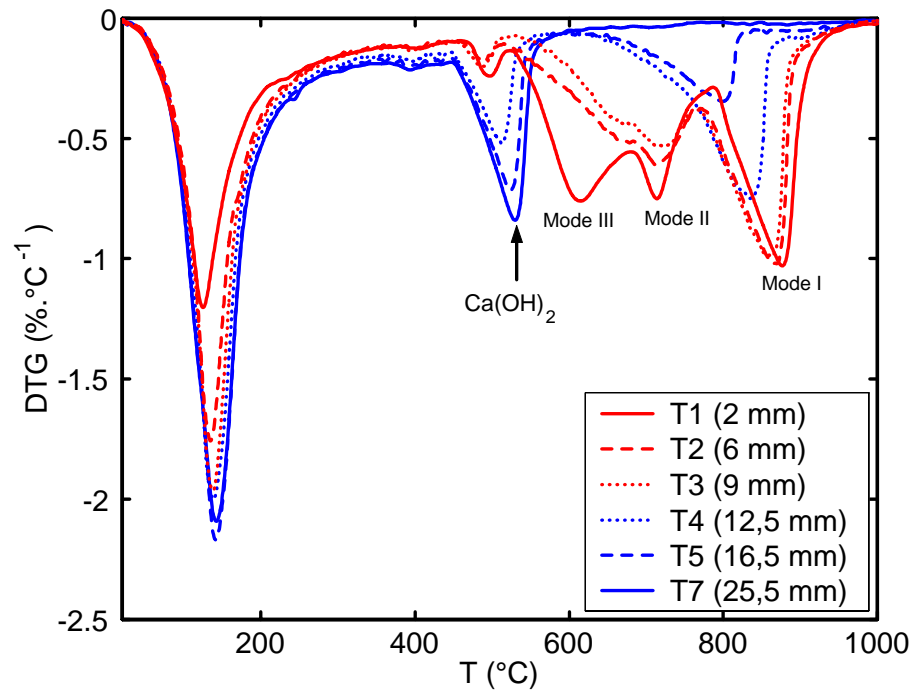


Fig. 4.14 – Diagramme D.T.G. pour différents échantillons de pâte de ciment *C45* prélevés depuis la surface sur une éprouvette carbonatée pendant 14 jours.

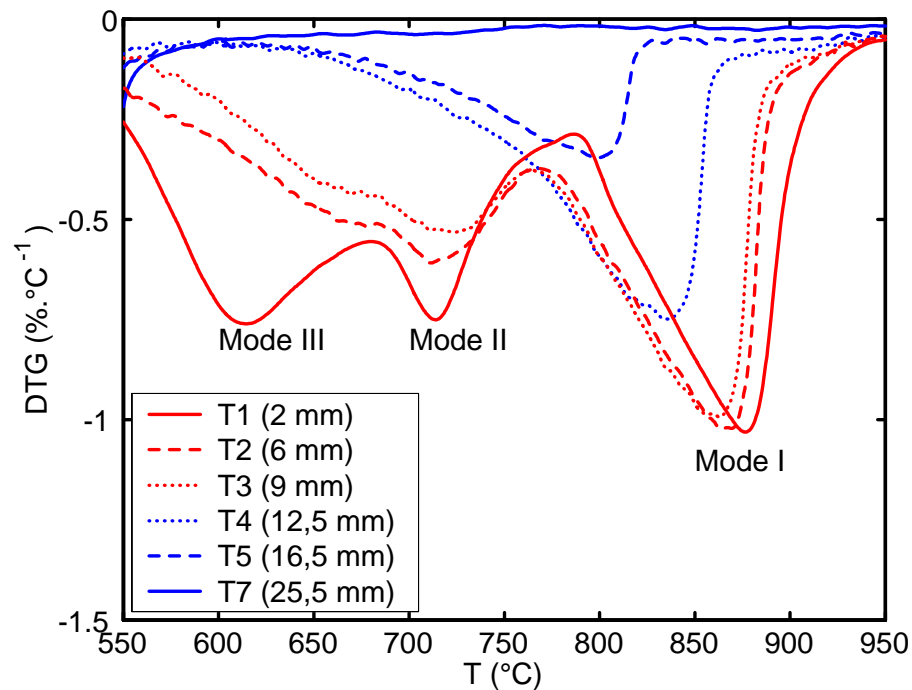


Fig. 4.15 – Diagramme D.T.G. pour différents échantillons de pâte de ciment *C45* prélevés depuis la surface sur une éprouvette carbonatée pendant 14 jours (zoom sur 550 – 950 $^\circ\text{C}$ de la figure 4.14).

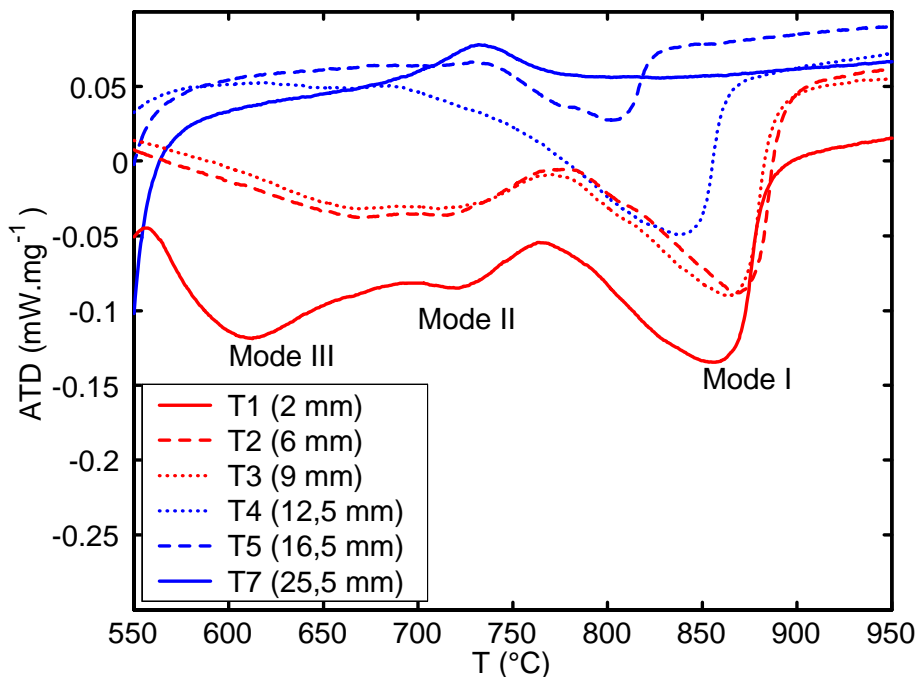


Fig. 4.16 – Diagramme A.T.D. (plage 550 – 950 ° C) pour différents échantillons de pâte de ciment C45 prélevés depuis la surface sur une éprouvette carbonatée pendant 14 jours.

également sur l'analyse A.T.D. de la tranche *T1* trois pics endothermiques localisés au niveau des mêmes plages de température (cf. figure 4.16).

En somme, on définit trois plages de température, chacune étant associée à un mode de décomposition du $CaCO_3$: mode I pour $780^\circ C \leq T \leq 990^\circ C$, mode II pour $680^\circ C \leq T \leq 780^\circ C$ et enfin mode III pour $550^\circ C \leq T \leq 680^\circ C$. Ces plages de température sont ajustables suivant l'échantillon analysé et ne sont données qu'à titre indicatif. Il est impossible de réaliser une dichotomie rigoureuse entre ces trois modes, puisque leurs plages de température se chevauchent avec la vitesse de chauffe utilisée ($10^\circ C.min^{-1}$) et ont tendance à se déplacer vers les plus basses températures quand le niveau de carbonatation augmente.

4.4.2 Résultats d'analyse thermique des gaz

On n'enregistre aucun phénomène thermique significatif sur la tranche saine *T7* sur la plage 550 – 950° C : il est donc indéniable que la perte de masse (modes I, II et III) entre 550 et 950° C est associée à la carbonatation du matériau. Toutefois, il est difficile de savoir si cette perte de masse est uniquement liée à un dégagement de CO_2 faisant suite à la dissociation des carbonates de calcium ou si cette perte est aussi constituée d'eau se décomposant à haute température. Pour lever cette ambiguïté, l'analyse des gaz de thermolyse est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse branché directement sur

l'analyseur thermique. Les essais ont été effectués sur un échantillon de la tranche $T1$ (la plus carbonatée) par le laboratoire d'essais de l'entreprise NETZSCH (cf. rapport [Schindler, 2004]). Les résultats d'identification des gaz émis sont fournis sur la figure 4.17 et sont confrontés avec la courbe D.T.G.. Il s'avère que, sur la plage de température $550 - 950^\circ \text{C}$, la perte de masse est essentiellement due à la libération de CO_2 . Pour $500^\circ \text{C} \leq T \leq 550^\circ \text{C}$, une légère perte de CO_2 vient s'ajouter à une partie de l'eau de déshydratation de la portlandite. Ce phénomène restant assez mineur (moins de 0,5 % sur une perte de CO_2 entre $550 - 950^\circ \text{C}$ de plus de 7,1 %), on choisit de ne pas en tenir compte. L'analyse des gaz de thermolyse confirme également que le dosage du CO_2 est rendu difficile par un départ continu d'eau des hydrates jusqu'à 700°C environ. Pour s'affranchir de ce bruit de fond, on soustrait systématiquement à la perte de masse entre 550 et 950°C sur les tranches carbonatées celle mesurée sur la tranche saine $T7$.

En outre, on remarque avec la figure 4.17 que la perte de CO_2 en dessous de 400°C , qui correspondrait éventuellement à du CO_2 adsorbé sur la matrice cimentaire ou absorbé en solution aqueuse (sous formes de H_2CO_3 , de HCO_3^- ou de CO_3^{2-}), n'est pas significative. Pour ce qui concerne le CO_2 adsorbée sur la matrice, ce résultat a été confirmé par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (I.R.T.F.), puisque les spectres I.R.T.F. en zones carbonatées ne présentent pas de bande caractéristique de la double liaison $\text{C} = \text{O}$.

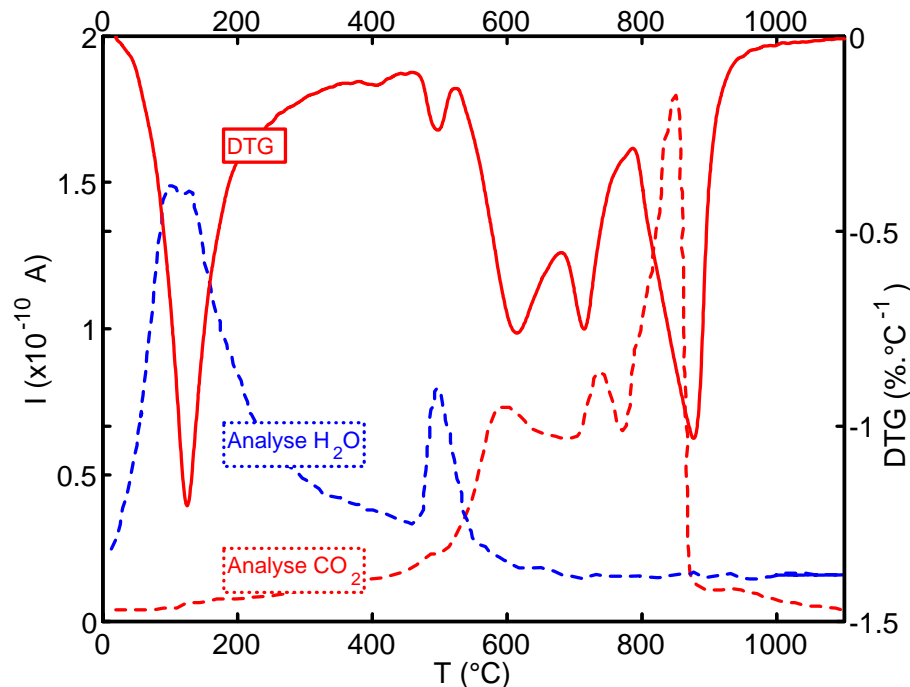


Fig. 4.17 – Courbes D.T.G. et d'analyse des gaz (CO_2 et H_2O) par spectrométrie de masse d'une tranche ($T1$) prélevée à la surface d'une éprouvette de pâte de ciment $C45$ (14 jours de carbonatation accélérée).

4.4.3 Interprétation des modes de décomposition thermique du $CaCO_3$

Même si il apparaît clairement que l'essentiel du CO_2 fixé dans le matériau l'est sous forme de carbonate de calcium, à ce stade, les essais utilisés ne permettent pas de savoir sous quelle forme de carbonate de calcium se fixe le CO_2 dans le matériau : calcite, vaterite ou aragonite, carbonate de calcium plus ou moins bien cristallisé, etc. L'interprétation de nos résultats expérimentaux peut être poussée plus loin à la lumière des études tirées de la littérature.

Sauman [Sauman, 1971] attribue le mode I de décomposition du $CaCO_3$ à la présence de calcite néoformée par carbonatation, la calcite étant la forme cristalline des carbonates de calcium la plus stable thermiquement. Selon le même auteur, les formes métastables, vaterite et aragonite, se transforment allotropiquement par chauffage en calcite vers $500^\circ C$ (sans perte de masse). Ce phénomène se traduit par un très léger pic exothermique sur les diagrammes A.T.D., à peine identifiable sur nos courbes. La calcite ainsi créée se dissocie thermiquement à une température de l'ordre de $700^\circ C$, inférieure à celle de la calcite de carbonatation. On associe cette dissociation au mode II de décomposition du $CaCO_3$. On rappelle d'ailleurs que la présence des formes vaterite et aragonite a été mise en évidence par D.R.X..

En considérant que le mode II est associé aux phases vaterite et aragonite, on observe avec nos résultats d'A.T.G. que la présence de ces formes métastables devient significative lorsque le niveau de carbonatation est suffisant. Il faut corroborer ce résultat avec les recherches en chimie minérale relatives à la précipitation des carbonates de calcium suivant la composition chimique de la solution aqueuse. Par exemple, Tai et Chen [Tai et Chen, 1995] [Chen *et al.*, 1997] [Tai et Chen, 1998] constatent qu'à $20^\circ C$ la calcite précipite pour un $pH \geq 11$ tandis que les formes vaterite et aragonite se forment pour un pH inférieur. On rapporte également dans la littérature que les phases métastables, vaterite et aragonite, évoluent au cours du temps vers la calcite selon un processus de dissolution-reprécipitation. Ce mécanisme fait l'objet d'une description complète dans l'article de Ogino et al. [Ogino *et al.*, 1987]. Pour nos matériaux, qui sont séchés pour accélérer le mécanisme de carbonatation, la solution interstitielle est un simple film d'eau de quelques nanomètres et, ce faisant, le processus de stabilisation des phases vaterite et aragonite sous forme de calcite peut être très long, voire ne jamais se produire.

Enfin, plusieurs auteurs indiquent la présence de carbonates de calcium amorphes faiblement cristallisés et/ou finement divisés ($\leq 0,1 \mu m$) obtenus par carbonatation de la portlandite [Moorehead, 1986] et surtout des $C-S-H$ [Cole et Kroone, 1960] [Sauman, 1971] [Baird *et al.*, 1975]. Kondo et al. [Kondo *et al.*, 1969] estiment par D.R.X. la quantité de carbonates de calcium formés au cours de la carbonatation accélérée de

pâtes de ciment. Ils montrent par dosage chimique qu'elle sous-estime la quantité totale de dioxyde de carbone absorbé sur la matrice cimentaire. De là, les auteurs introduisent la possibilité de formation de carbonates de calcium amorphes. D'ailleurs, selon Brecevic [Brecevic, 1989], du carbonate de calcium amorphe apparaît préférentiellement par rapport aux formes cristallines de $CaCO_3$ lorsque le pH du milieu est bas ($pH \leq 9$), ce qui est le cas lorsque les matériaux cimentaires sont en phase ultime de carbonatation. Comme pour les phases vatérite et aragonite, les carbonates de calcium amorphes évoluent, selon un processus complexe de dissolution-reprécipitation, vers une forme de calcite mieux cristallisée en présence d'eau et au bout d'un temps suffisamment long, conditions non remplies dans le cadre d'un essai de carbonatation accélérée. On aurait dès lors tendance à associer ces carbonates de calcium amorphes au troisième mode de décomposition, correspondant à la forme de $CaCO_3$ la plus instable thermiquement.

L'analyse de la stabilité thermique des carbonates de calcium formés à la suite de la carbonatation accélérée de matériaux cimentaires à base de *CEM I* a mis en évidence l'existence de carbonates de calcium de nature différente : de la calcite bien cristallisée et très stable thermiquement, des carbonates de calcium métastables (vatérite et aragonite) et des carbonates de calcium amorphes dont la stabilité thermique est la plus faible. Il est possible que ce polymorphisme soit aussi caractéristique des essais de carbonatation accélérés, précédés d'un prétraitement, alors que des conditions naturelles de carbonatation laisseraient le temps, en présence d'eau, aux carbonates les moins bien cristallisés d'évoluer vers une forme plus stable. Enfin, à ce stade il est difficile de savoir à la carbonatation de quel hydrate ($Ca(OH)_2$ ou *C-S-H*) on doit associer l'existence de ces différentes formes de carbonate de calcium. On propose d'éclaircir ce point à partir des profils de teneur en carbonate de calcium.

4.5 Dosage de $CaCO_3$ par A.T.G.-A.C. et profils de carbonatation

4.5.1 Profils de teneur en $CaCO_3$ sur pâtes de ciment carbonatées

Une preuve que des composés autres que la portlandite peuvent aussi être carbonatés est que la quantité de $CaCO_3$ formés excède celle qui correspondrait à la seule carbonatation de la portlandite. Ce phénomène a été constaté sur les bétons en confrontant les résultats gammamétriques aux dosages de la portlandite par A.T.G.-A.C. (cf. § 4.3.5). Il peut être également déduit des seuls résultats d'A.T.G.-A.C. en dosant la portlandite et la totalité des carbonates de calcium (Modes I, II et III) sur pâtes de ciment carbonatées sous conditions accélérées.

A ce titre, la figure 4.18 représente le profil de teneur en $CaCO_3$ correspondant à la quantité de carbonates produit par la seule carbonatation de $Ca(OH)_2$ pour la pâte de ciment $C45$ carbonatée 14 jours sous conditions accélérées (cf. § 4.3.5 pour la méthode de calcul). On compare cette courbe avec les trois profils de teneur en $CaCO_3$ déduits des contributions des trois modes de décomposition du $CaCO_3$ (Mode I, Modes I+II et Modes I+II+III, cf. § 4.4.1). Comme les plages de température de ces trois modes se chevauchent, il est difficile d'en réaliser une séparation rigoureuse. En revanche, le profil correspondant aux trois modes I+II+III est fiable, puisqu'il exprime la totalité du $CaCO_3$ présent dans l'échantillon et ne nécessite pas de distinction des plages de température.

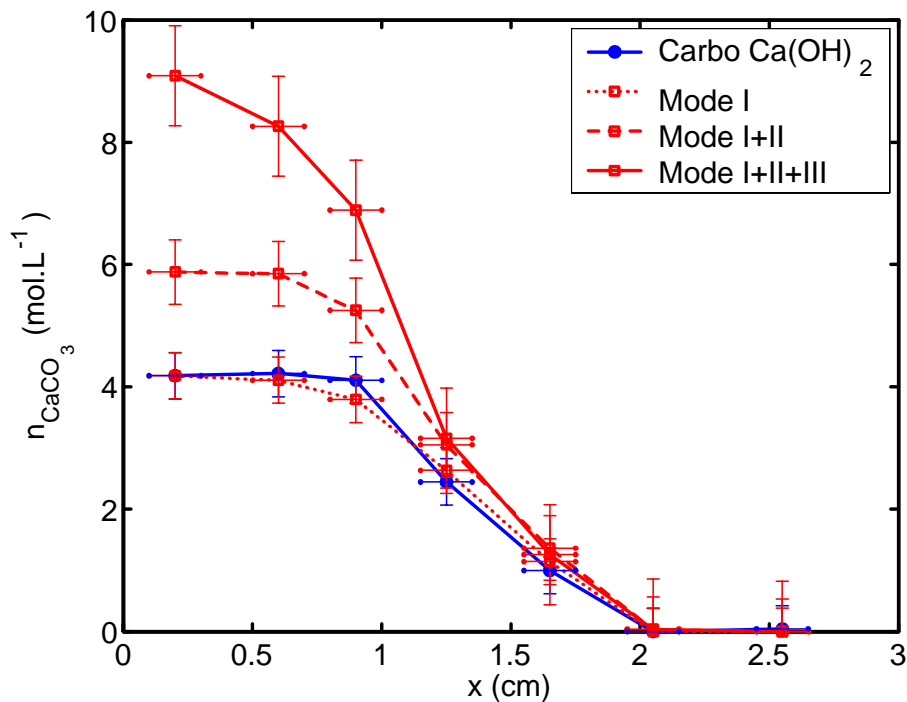


Fig. 4.18 – Profils de teneur en $CaCO_3$ pour la pâte $C45$ après 14 jours de carbonatation accélérée. Profils correspondant au $CaCO_3$ produit par la seule carbonatation de $Ca(OH)_2$ et aux trois modes de décomposition du $CaCO_3$ identifiés par A.T.G..

Sur la figure 4.18, le profil de teneur en $CaCO_3$ correspondant à la carbonatation de la seule portlandite est en dessous du profil associé à la totalité du $CaCO_3$ dosé (Modes I+II+III). Ce résultat est encore une fois la preuve que la carbonatation du matériau étudié concerne d'autres éléments que la portlandite (essentiellement les $C-S-H$). Il a déjà été observé en 1960 par Cole et Kroone [Cole et Kroone, 1960] qui confrontent des mesures de teneur en portlandite carbonatée par analyse thermodifférentielle à des mesures par analyse chimique de la quantité totale de dioxyde de carbone fixé sur la matrice cimentaire. Plus récemment, Rahman et Glasser [Rahman et Glasser, 1989], Groves et al. [Groves *et al.*, 1990] [Groves *et al.*, 1991] et Kobayashi et al. [Kobayashi *et al.*, 1994]

dressent le même bilan en dosant la portlandite carbonatée et les carbonates de calcium par analyse thermogravimétrique. Le dosage des carbonates de calcium que ces auteurs proposent est cependant incomplet, car leur plage de température reste limitée aux modes II et III.

Notons qu'un autre moyen de mettre en évidence la carbonatation des $C-S-H$ est d'identifier le gel de silice produit par cette réaction. Ce produit de carbonatation est difficilement repérable par D.R.X.. Sa présence est par contre mise en évidence par I.R.T.F.. On observe sur les diagrammes I.R.T.F. des tranches prélevées en zone non carbonatée une bande autour de $960 - 970 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux $C-S-H$, alors qu'en zone atteinte cette caractéristique disparaît au bénéfice d'une bande autour de 1020 cm^{-1} et d'un épaulement à 1200 cm^{-1} signifiant la présence de gel de silice. Des résultats identiques sont rapportés dans la littérature au cours de la carbonatation directe de $C-S-H$ de synthèse [Baird *et al.*, 1975] et de pâte de C_3S hydratée [Slegers et Rouxhet, 1976].

La comparaison des profils de teneur en $CaCO_3$ sur la figure 4.18 permet de dégager certaines pistes au sujet du mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. En dépit de la difficulté qui se pose si on cherche à quantifier les carbonates pour chaque mode de décomposition, il apparaît tout de même que le profil de teneur en $CaCO_3$ associé à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ coïncide assez bien avec celui du $CaCO_3$ associé au mode I. La carbonatation de la portlandite conduirait donc préférentiellement à la formation de carbonates de calcium de type calcite, les plus stables thermiquement. La carbonatation des $C-S-H$ produirait en revanche des carbonates moins stables thermiquement : carbonates métastables (vatérite et aragonite) et carbonates amorphes.

De ces observations, il vient ainsi que la quantité de $CaCO_3$ produite par la carbonatation des $C-S-H$ peut être calculée à partir de l'écart entre le profil de teneur en $CaCO_3$ associé à la carbonatation de la portlandite et celui lié à la totalité du $CaCO_3$ (Modes I+II+III).

On représente ainsi sur la figure 4.19 les profils de teneur en $CaCO_3$ produit par la carbonatation de la portlandite et des $C-S-H$ sur une pâte de ciment C45 après 14 et 28 jours de carbonatation accélérée. On indique en plus la teneur maximale en $CaCO_3$ produit si l'intégralité de la portlandite ou des $C-S-H$ est consommée. Pour la portlandite, cette valeur limite est déduite du dosage par A.T.G.-A.C. et, pour les $C-S-H$, elle est estimée à partir du modèle d'hydratation décrit en annexe B (en supposant que chaque mole de $C-S-H$ consomme trois moles de $CaCO_3$ au cours de sa carbonatation). Ces profils illustrent que les carbonatations de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$ ne sont pas instantanées par rapport à la diffusion du CO_2 à travers la phase gazeuse, puisque les fronts de carbonatation correspondant ne sont pas raides. Il semble aussi que la carbonatation de ces deux hydrates peut être simultanée, après une première phase où la carbonatation de

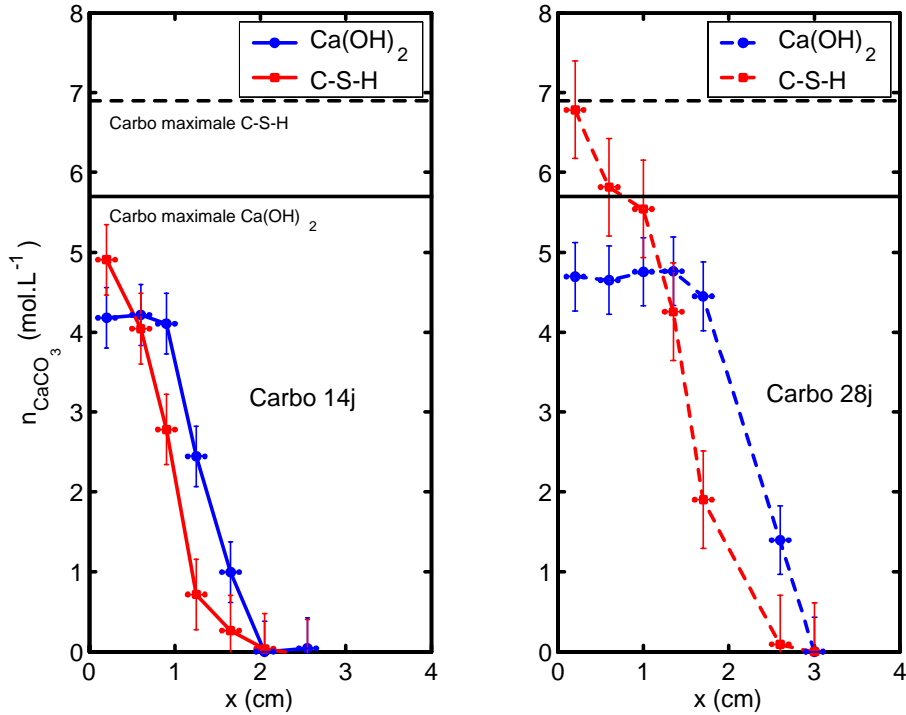


Fig. 4.19 – Profil de teneur en $CaCO_3$ produit par la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. Carbonatation d'une pâte de ciment C45 pendant 14 et 28 jours.

$Ca(OH)_2$ apparaît comme prioritaire. La consommation de la portlandite se ralentit au cours du processus et se stabilise lorsque son niveau de carbonatation est suffisamment élevé (70 % après 14 jours de carbonatation par exemple) alors que le gel de $C-S-H$ réagit continûment, à vitesse relativement constante, jusqu'à atteindre après 28 jours un niveau de carbonatation maximal en surface.

Le fait que la carbonatation des $C-S-H$ puisse progresser de façon concurrente avec celle de la portlandite est souvent signalé dans la littérature. Citons notamment les travaux de Matsusato et al. [Matsusato *et al.*, 1992]. Ces observations rejoignent aussi celles, plus anciennes, de Hunt et Tomes [Hunt et Tomes, 1962] qui indiquent que les $C-S-H$ continuent de se carbonater tandis que la consommation de la portlandite est bloquée. Une explication physico-chimique de ce phénomène est que les $C-S-H$ offrent une grande surface réactive. Dès lors, la formation de carbonates de calcium ne vient pas en réduire l'accessibilité de manière aussi marquée que pour les macrocristaux de portlandite. Il apparaît ainsi que les considérations thermodynamiques, qui permettent de démontrer que la carbonatation des $C-S-H$ est consécutive à celle de la portlandite (cf. [Chaussadent, 1999]), restent insuffisantes pour décrire le processus de carbonatation.

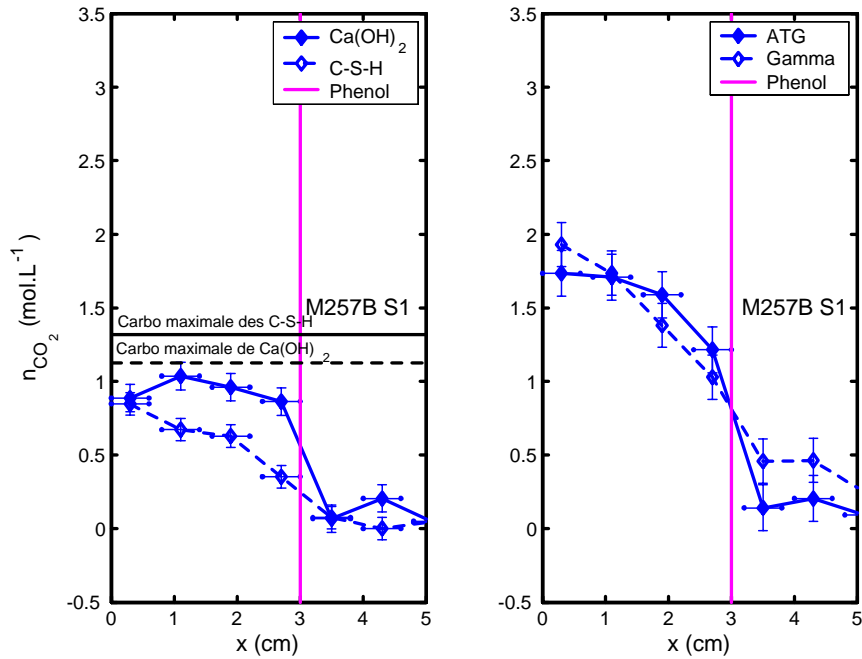


Fig. 4.20 – a) Profils de teneur en CO_2 correspondant à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. b) Profil de teneur en CO_2 obtenu par gammadensimétrie comparé au profil de teneur en CO_2 correspondant à la totalité du $CaCO_3$ dosé par A.T.G. Résultats sur le béton M25 après 14 jours de carbonatation accéléré, prétraitement S1.

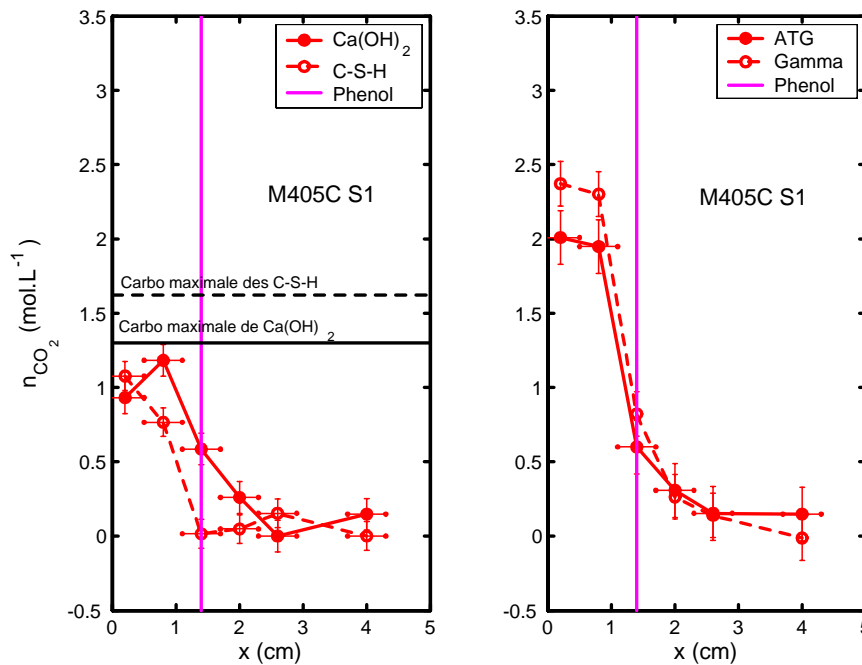


Fig. 4.21 – a) Profils de teneur en CO_2 correspondant à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. b) Profil de teneur en CO_2 obtenu par gammadensimétrie comparé au profil de teneur en CO_2 correspondant à la totalité du $CaCO_3$ dosé par A.T.G. Résultats sur le béton M40 après 14 jours de carbonatation accéléré, prétraitement S1.

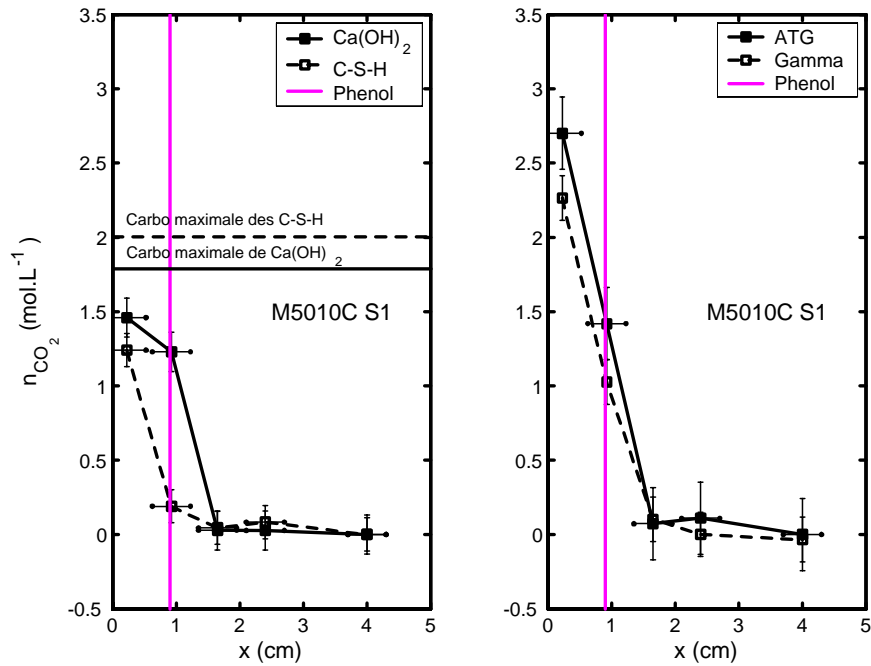


Fig. 4.22 – a) Profils de teneur en CO_2 correspondant à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. b) Profil de teneur en CO_2 obtenu par gammadensimétrie comparé au profil de teneur en CO_2 correspondant à la totalité du $CaCO_3$ dosé par A.T.G. Résultats sur le béton M50 après 14 jours de carbonatation accéléré, prétraitement S1.

4.5.2 Profils de teneur en $CaCO_3$ sur bétons carbonatés

Les figures 4.20a, 4.21a et 4.22a donnent, pour les bétons de l'étude, les profils de teneur en CO_2 correspondant à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des $C-S-H$. Les résultats présentent de grandes similarités avec ceux obtenus sur pâtes de ciment :

- La carbonatation de $Ca(OH)_2$ est stabilisée près de la surface (pour le M25), tandis que la carbonatation des $C-S-H$ continue de progresser ;
- Il reste de la portlandite en zone carbonatée où le virage de la phénolphthaléine a déjà eu lieu.

Comme pour la pâte de ciment (cf. figure 4.19), la carbonatation de $Ca(OH)_2$ apparaît prioritaire par rapport à celle des $C-S-H$ et marque une avance ≈ 1 cm pour le M40 (cf. figure 4.21a) et de $\approx 0,8$ cm pour le M50 (cf. figure 4.22a). Il n'en demeure pas moins qu'il existe une zone où la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et celle des $C-S-H$ sont concomitantes. Ce zonage présente de grandes similitudes avec celui signalé par Villain et Platret dans [Villain et Platret, 2003].

Les profils de teneur en $CaCO_3$ total produit par la carbonatation sont plus délicats à obtenir à partir des mesures par A.T.G. pour les bétons que pour les pâtes de ciment,

puisqu'il ne suffit pas de sommer les contributions des modes I, II et III. En effet, la décomposition des $CaCO_3$ sur la plage de température du mode I ne peut pas être quantifiée du fait de la présence des carbonates des granulats. Néanmoins, à partir des résultats sur pâtes de ciment, on a pu mettre en évidence que le mode I correspondait principalement à la carbonatation de la portlandite (cf. § 4.5.1). Ainsi, pour tracer le profil de teneur en $CaCO_3$ total, on somme les contributions des modes II et III avec la quantité de carbonates produite par la carbonatation de la portlandite. De là, il est possible de calculer les profils de teneur en CO_2 correspondant à la quantité totale de $CaCO_3$ produit par carbonatation et dosé par A.T.G.-A.C. pour les trois bétons *M25*, *M40* et *M50*.

Avec les figures 4.20b, 4.21b et 4.22b, on confronte ces profils obtenus par A.T.G.-A.C. avec les profils de carbonatation mesurés par gammamétrie après 14 jours de carbonatation sous conditions accélérées (prétraitement *S1*). On note une bonne concordance entre les profils de carbonatation mesurés par gammamétrie et ceux obtenus par A.T.G.. Pour le *M25* (cf. figure 4.20b), l'écart est plus significatif à l'aval du front de carbonatation, ce que l'on attribue à l'effet de bord lié aux fuites de CO_2 le long du papier d'aluminium d'emballage, phénomène visible par gammadensimétrie et non par A.T.G., car le prélèvement pour l'A.T.G. est réalisé au cœur de la tranche sciée (cf. § 3.5.1). Ce phénomène est moins marqué sur les deux autres bétons en raison de leur plus faible porosité et sans doute d'une meilleure adhérence entre la surface du béton et l'aluminium.

Le fait que les profils gammadensimétriques rejoignent les profils de teneur en CO_2 associé au $CaCO_3$ de carbonatation dosé par A.T.G. valide l'hypothèse (émise dans le chapitre III, § 3.5.2), selon laquelle le séchage au cours de la carbonatation accélérée n'est pas suffisant pour être détectée par gammadensimétrie. De cette concordance entre A.T.G.-A.C. et gammadensimétrie, on déduit que le CO_2 fixé dans le matériau, enregistré par gammadensimétrie, correspond essentiellement à du CO_2 chimiquement fixé sous forme de carbonates de calcium et que la part adsorbée sur la matrice solide et celle dissoute dans l'eau des pores sont négligeables.

4.6 Conclusions

La teneur initiale en portlandite est un paramètre essentiel du processus de carbonatation qui intervient, à la fois, pour estimer la sensibilité d'un matériau cimentaire à la carbonatation et comme donnée d'entrée des modèles. L'obtention de profils en portlandite $Ca(OH)_2$ est indispensable, d'une part, pour évaluer l'état de carbonatation d'un béton et, d'autre part, pour servir de moyen de validation des modèles. Toutefois, le dosage de $Ca(OH)_2$ est délicat et on a montré qu'il était indispensable de réaliser, en parallèle de l'A.T.G., une analyse chimique pour doser la phase cimentaire réellement présente dans l'échantillon prélevé et ainsi pour exprimer tous nos dosages par rapport à un volume de

référence. Un traceur du ciment a par conséquent été proposé : pour les pâtes de ciment *CEM I*, c'est CaO qui le plus fiable en zones carbonatée et non carbonatée, alors que pour les bétons le choix est plus délicat, puisque CaO ne peut pas être utilisé sur matériau carbonaté en raison de l'impossibilité de réaliser par A.T.G. une dichotomie suffisamment précise entre les carbonates de calcium des granulats et ceux qui sont néoformés après carbonatation ; on a donc alors recours à Al_2O_3 comme traceur, même si la précision de son dosage est moindre.

L'utilisation de l'A.T.G.-A.C. est une solution relativement coûteuse, complexe et fastidieuse pour estimer la teneur en portlandite. C'est pourquoi, on a proposé un modèle d'hydratation simple qui calcule pour un ciment *CEM I* la teneur en $Ca(OH)_2$ au cours du temps, quelle que soit la valeur du rapport E/C . Des simulations numériques ont été comparées à des mesures, réalisées dans le cadre de la thèse ou tirées de la littérature, de teneur en portlandite sur des pâtes de ciment et des bétons. On a noté une bonne concordance entre les mesures et les résultats de modélisation.

Des profils de teneur en portlandite, obtenus après carbonatation accélérée, ont été présentés. Ils mettent en évidence que la consommation des cristaux de portlandite est cinétiquement freinée au cours du processus de carbonatation, ce que l'on peut attribuer à la formation de carbonates de calcium qui viennent les recouvrir. Ainsi, cette réduction d'accessibilité conduit à la subsistance de portlandite résiduelle alors que l'indicateur *pH*-métrique, la phénolphthaléine, indique un $pH \leq 9$. Pour les besoins de la modélisation, il conviendra d'introduire une cinétique de dissolution de la portlandite, décrivant la réduction d'accessibilité des cristaux.

Concernant les carbonates de calcium, les résultats d'A.T.G. et d'A.T.D. (complétés par les diagrammes D.R.X. et I.R.T.F.) ont montré qu'ils présentent une grande variabilité de stabilité thermique. Les A.T.G. et A.T.D., réalisées sur échantillons prélevés depuis la surface exposée à l'atmosphère enrichie en CO_2 , ont mis en évidence que la stabilité thermique des carbonates se dégrade lorsque le niveau de carbonatation augmente. Trois modes de décomposition du $CaCO_3$ se détachent au cours de l'avancement du processus de carbonatation. Les travaux de recherche relevés dans la littérature indiquent que le premier mode ($780^\circ C \leq T \leq 990^\circ C$) correspondrait à la dissociation du CO_2 d'une forme bien cristallisée de $CaCO_3$, la calcite, tandis que le mode II ($680^\circ C \leq T \leq 780^\circ C$) serait associé à la décarbonatation des formes métastables, vatérite et aragonite. Enfin, le mode III ($550^\circ C \leq T \leq 680^\circ C$) apparaît pour un état ultime de carbonatation et serait lié à la décomposition de formes amorphes de $CaCO_3$. La formation de calcite proviendrait préférentiellement à la carbonatation des gros cristaux de $Ca(OH)_2$, alors que la vatérite, l'aragonite et les carbonates amorphes seraient produits après carbonatation des *C-S-H*.

Cette analyse des diagrammes d'A.T.G., couplée aux résultats d'A.C., a permis de

réaliser des profils de teneur en $CaCO_3$ produit par carbonatation. Pour les bétons, une comparaison de ces profils obtenus par A.T.G.-A.C. avec les profils gammamétriques a révélé une bonne cohérence.

Enfin, en soustrayant à la quantité totale de $CaCO_3$, dosé par A.T.G. dans les prélèvements, la teneur en $CaCO_3$ produite par la carbonatation de la portlandite, il a été possible de calculer des profils de teneur en $CaCO_3$ provenant de la carbonatation des $C-S-H$. Alors que la gammadensimétrie indique une carbonatation de l'ensemble des hydrates, l'A.T.G.-A.C. permet donc d'en dissocier la consommation. On a ainsi montré que leur carbonatation n'est pas instantanée par rapport à la diffusion du CO_2 , puisque les fronts de carbonatation associés ne sont pas raides. En outre, il a été établi que les réactions de consommation de ces deux hydrates sont relativement simultanées, après une première phase où la carbonatation de la portlandite est prioritaire par rapport à celle des $C-S-H$. La carbonatation de la portlandite se stabilisant rapidement en raison d'une réduction d'accessibilité liée à la formation de carbonates de calcium; par contre, celle des $C-S-H$ progresse continûment, à vitesse à peu près constante, jusqu'à atteindre un niveau de carbonatation quasiment total.

Chapitre 5

Etude de l'impact de la carbonatation sur la microstructure, les propriétés de transfert et l'état hydrique des matériaux cimentaires

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | Introduction | 153 |
| 5.2 | Mesures de la chute porosité associée à la carbonatation | 153 |
| 5.2.1 | Résultats sur pâtes de ciment | 154 |
| 5.2.2 | Résultats sur bétons | 155 |
| 5.2.3 | Profils de chute de porosité sur pâtes de ciment et bétons | 157 |
| 5.3 | Evolution des distributions poreuses après carbonatation | 160 |
| 5.3.1 | Distributions poreuses sur pâtes de ciment | 160 |
| 5.3.2 | Distributions poreuses sur bétons | 162 |
| 5.4 | Evolution de la surface spécifique après carbonatation (mesures par porosimétrie au mercure) | 164 |
| 5.4.1 | Quelques rappels sur les mesures de surface spécifique des matériaux cimentaires | 165 |
| 5.4.2 | Interprétation de la réduction de la surface spécifique des matériaux cimentaires après carbonatation | 167 |
| 5.5 | Estimation qualitative de l'impact de la carbonatation sur la connectivité du réseau poreux | 168 |
| 5.6 | Impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert | 168 |
| 5.6.1 | Evolution de la conductivité | 168 |
| 5.6.2 | Evolution de la perméabilité au gaz | 170 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.6.3 | Evolution de la perméabilité à l'eau liquide prédite par la méthode de Katz-Thompson | 171 |
| 5.7 | Augmentation de la teneur en eau au cours de la carbonatation | 173 |
| 5.8 | Conclusions | 175 |

5.1 Introduction

On étudie dans ce chapitre l'impact de la carbonatation sur la microstructure, les propriétés de transfert et l'état hydrique des matériaux cimentaires, afin de mieux comprendre l'effet dit de « colmatage » des pores qui accompagne la carbonatation. Ce travail est réalisé sur les matériaux présentés au chapitre II qui sont formulés à partir d'un ciment ordinaire *CEM I* (cf. § 2.2.1). On ne considère pas ici les matériaux qui contiennent des additions minérales (cendres volantes, laitiers, fumées de silice, etc.). Les résultats de cette étude ont fait l'objet de quatre publications : [Thiery *et al.*, 2003b] [Thiery *et al.*, 2003c] [Thiery *et al.*, 2005b] [Villain et Thiery, 2005a].

On présente en premier lieu une étude expérimentale sur la chute de porosité qui accompagne la carbonatation des pâtes de ciment et des bétons. Les techniques employées sont la mesure de la porosité accessible à l'eau, la porosimétrie au mercure et la gammadensimétrie. En connaissant l'état de carbonatation de nos matériaux par analyse thermogravimétrique (couplée à l'analyse chimique, cf. chapitre IV, § 4.2), on cherche à relier analytiquement la diminution de porosité à l'évolution de la composition chimique du matériau. Cette démarche doit fournir *in fine* une loi de comportement qui pourra être intégrée dans la modélisation. On s'intéresse aussi aux changements de répartition des modes poreux dus à l'action de la carbonatation. On présente enfin, sur un plan plutôt qualitatif, l'impact de la carbonatation sur la distribution poreuse, la surface spécifique et la connectivité des matériaux cimentaires.

En second lieu, on aborde l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert, telles la conductivité électrique et la perméabilité (à l'eau liquide et au gaz). Sur la base des résultats de porosimétrie au mercure et de mesure de conductivité électrique, la méthode de Katz et Thompson est utilisée pour estimer la perméabilité à l'eau liquide d'éprouvettes de bétons, carbonatées et non carbonatées.

En troisième lieu, on traite des changements d'état hydrique qu'occasionne la carbonatation. Le gain de teneur en eau, faisant suite à la libération de l'eau de structure des hydrates, est mesuré par gammadensimétrie (cf. chapitre III, § 3.5.3). On suit la même démarche que pour la baisse de porosité induite par la carbonatation en corrélant cette augmentation de la teneur en eau à l'évolution de la composition chimique du matériau.

5.2 Mesures de la chute porosité associée à la carbonatation

Comme on a pu le voir dans le chapitre I bibliographique, il est reconnu que la carbonatation des matériaux à base de ciment *CEM I* ordinaire entraîne une nette réduction

de leur porosité (cf. § 1.5.1). Cependant, dans l'état actuel des connaissances, on ne sait pas corrélérer ce phénomène à la consommation des hydrates. On a simplement montré que la variation de volume molaire entre la portlandite et les carbonates de calcium ne suffit pas pour traduire la baisse de porosité observée expérimentalement et que, ce faisant, la carbonatation des *C-S-H* doit être prise en compte. On se propose donc de calculer la variation de volume molaire associée à l'attaque des *C-S-H*.

5.2.1 Résultats sur pâtes de ciment

Dans un premier temps, on s'est attaché à la mesure de la chute de porosité d'une pâte de ciment *C45* ($E/C = 0,45$) prise dans les états non carbonaté et carbonaté. Les résultats sont consignés dans le tableau 5.1. Le fait que les mesures de porosité accessible à l'eau soient supérieures à celles obtenues par intrusion de mercure est couramment constaté et discuté dans la littérature (par exemple par Baroghel-Bouny et al. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2001] et par Villain et Thiery [Villain *et al.*, 2004]). La raison de ce comportement tient à ce que le mercure, dans la gamme de pression utilisée, a accès à une porosité plus limitée que l'eau. Les deux techniques indiquent une baisse de porosité semblable après carbonatation qui est de l'ordre de 7 – 8 %. La conclusion est alors que le domaine poreux affecté par la chute de porosité liée à la carbonatation correspond à la gamme de pores investis par le mercure ($1,8 \text{ nm} \leq r_p \leq 60 \text{ }\mu\text{m}$).

| Porosités | Etat non carbonaté | Etat carbonaté | Variation $\Delta\phi$ |
|--------------------------|--------------------|----------------|------------------------|
| ϕ_E (%) Poro H_2O | $40,0 \pm 1,6$ | $32,7 \pm 1,3$ | 7,3 |
| ϕ_{Hg} (%) | $20,8 \pm 0,5$ | $13,1 \pm 0,8$ | 7,7 |

Tab. 5.1 – Porosité d'une pâte de ciment *C45* ($E/C = 0,45$) après cure endogène de plus d'une année et demie et après carbonatation stabilisée. Valeurs obtenues par mesure de la porosité accessible à l'eau et par porosimétrie par intrusion de mercure.

Des broyats (quelques mm^3) de pâtes de ciment *C25*, *C35*, *C45*, *C50* et *C60* ont été carbonatés en conditions accélérées pendant 40 jours. Puis, la composition chimique, avant et après carbonatation, a été déterminée par analyse thermique couplée à l'analyse chimique : dosages de $Ca(OH)_2$ et du $CaCO_3$ produit. De plus, la baisse de porosité induite par la carbonatation a été mesurée par porosimétrie au mercure.

On a montré dans le chapitre IV à partir du modèle d'hydratation développé qu'avec le ciment *CEM I* utilisé les teneurs en hydrates sulfatés (ettringite et monosulfoaluminates) sont faibles (cf. § 4.3.1 et annexe B) et qu'ainsi leur carbonatation peut être négligée par rapport à celle des autres hydrates. On considère donc que la baisse de porosité $\Delta\phi$ (comptée positivement) est seulement associée à la carbonatation de $Ca(OH)_2$ et des *C-S-H* ; on calcule la baisse de porosité $\Delta\phi$ de la manière suivante :

$$\Delta\phi = \bar{v}_{CaCO_3} n_{CaCO_3} - \bar{v}_{Ca(OH)_2} \left[n_{Ca(OH)_2}^0 - n_{Ca(OH)_2} \right] + \Delta\bar{v}_{C-S-H} \left[n_{C-S-H}^0 - n_{C-S-H} \right] \quad (5.1)$$

où $n_{Ca(OH)_2}^0$ (resp. n_{C-S-H}^0) est la teneur initiale en portlandite (resp. $C-S-H$). n_{CaCO_3} est la teneur en carbonates formés à la suite de la carbonatation de $Ca(OH)_2$. $\bar{v}_{Ca(OH)_2}$ ($33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et \bar{v}_{CaCO_3} (en moyenne $37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ d'après [Papadakis *et al.*, 1989]) correspondent respectivement aux volumes molaires de $Ca(OH)_2$ et de $CaCO_3$. Alors que ces valeurs sont assez bien identifiées dans la littérature (cf. § 1.5.1), $\Delta\bar{v}_{C-S-H}$, la variation de volume molaire liée à la carbonatation des $C-S-H$, est mal connue.

En supposant que la quantité d'ions Ca^{2+} en solution est négligeable par rapport à la quantité de Ca fixée sur la matrice solide sous forme de $Ca(OH)_2$ ou de $CaCO_3$, on considère que la quantité de portlandite disparue sert intégralement à la formation de carbonates de calcium, ainsi : $n_{Ca(OH)_2}^0 - n_{Ca(OH)_2} = n_{CaCO_3}$. De plus, sous l'hypothèse que le $C-S-H$ a pour stoechiométrie $C_3S_2H_3$, il vient :

$$\Delta\phi \approx \left[\bar{v}_{CaCO_3} - \bar{v}_{Ca(OH)_2} \right] n_{CaCO_3} + \frac{1}{3} \Delta\bar{v}_{C-S-H} n_{CaCO_3}^{C-S-H} \quad (5.2)$$

où $n_{CaCO_3}^{C-S-H}$ est la teneur en $CaCO_3$ produit à partir des $C-S-H$. Elle peut être calculée par A.T.G.-A.C. à partir du dosage de $Ca(OH)_2$ (avant et après carbonatation, permettant de calculer par différence le $CaCO_3$ produit par la carbonatation de $Ca(OH)_2$) et selon la quantification de la totalité de $CaCO_3$ produit. La méthode de calcul est détaillée au paragraphe 4.5.1.

On choisit la valeur de $\Delta\bar{v}_{C-S-H}$ qui minimise l'écart entre les mesures de $\Delta\phi$ et les valeurs calculées à partir de l'équation (5.2). Les résultats de cette analyse inverse sont présentés sur la figure 5.1. On trouve une valeur optimale de $\Delta\bar{v}_{C-S-H}$ égale à $39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.2.2 Résultats sur bétons

La mesure de porosité accessible à l'eau sur bétons est préférable à celle par porosimétrie par intrusion de mercure en raison des fortes hétérogénéités du matériau et du faible volume prélevé pour cette dernière technique.

Comme pour les pâtes de ciment, il est possible de comparer, pour les bétons $M25$, $M40$ et $M50$, la baisse de porosité accessible à l'eau à celle calculée à partir de la formule (5.2). Les résultats sont fournis sur la figure 5.2. On note une bonne concordance entre les mesures directes de $\Delta\phi$ et les estimations indirectes avec $\Delta\bar{v}_{C-S-H} = 39 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

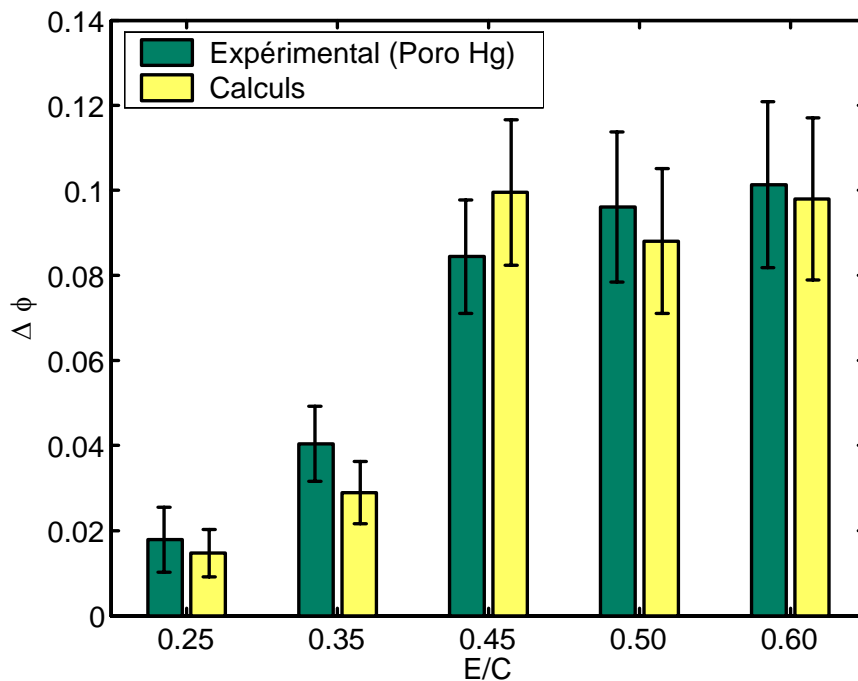


Fig. 5.1 – Baisse de porosité $\Delta\phi$ estimée par porosimétrie au mercure et calculée théoriquement à partir de l'équation (5.2). Résultats obtenus après 40 jours de carbonatation accélérée de différentes pâtes de ciment.

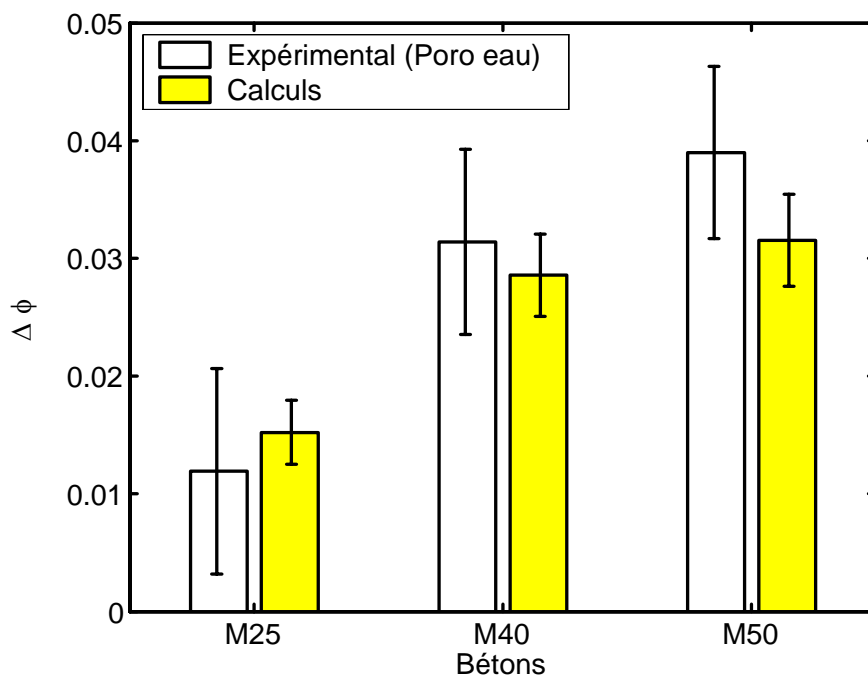


Fig. 5.2 – Baisse de porosité $\Delta\phi$ estimée par pesée hydrostatique (entre les états non carbonatés et carbonatés) et calculée théoriquement à partir de l'équation (5.2). Résultats obtenus après carbonatation accélérée « complète » de bétons (prétraitement S1).

5.2.3 Profils de chute de porosité sur pâtes de ciment et bétons

On se focalise ici sur les profils de chute de porosité après carbonatation. Il est notamment intéressant d'évaluer par recoupement la cohérence des différentes techniques d'obtention de profils :

- les profils obtenus par gammadensimétrie (cf. chapitre III) ;
- les profils obtenus par A.T.G.-A.C. (cf. chapitre IV) ;
- et les profils obtenus par porosimétrie au mercure présentés dans ce chapitre.

PROFILS DE POROSITÉ SUR PÂTES DE CIMENT

A l'échéance de 14 jours de carbonatation accélérée d'une éprouvette *C45*, des prélèvements ont été réalisés par sciage pour l'obtention d'un profil de carbonatation par A.T.G.-A.C.. En parallèle, sur les reliquats d'échantillons sciés, on a procédé à des porosimétrie par intrusion de mercure. La figure 5.3 montre le profil de porosité obtenu ; on repère une chute de porosité marquée $\Delta\phi$, de la surface vers le cœur sain. La figure 5.4 représente le profil de baisse de porosité associé en considérant que la porosité à cœur représente celle du matériau non carbonaté. Connaissant les profils de teneur en $CaCO_3$ produit par carbonatation de la portlandite et des *C-S-H*, on peut calculer, avec la formule (5.2), la chute de porosité théorique attendue du fait de l'évolution de la composition chimique du matériau. Les résultats sont consignés sur la figure 5.4. On note une excellente cohérence entre les mesures et les estimations théoriques de $\Delta\phi$.

PROFILS DE POROSITÉ SUR BÉTONS

Les profils de porosité sur bétons sont obtenus par gammadensimétrie (cf. § 3.3.2). La figure 5.5 illustre deux profils de porosité donnés par gammadensimétrie : sur une éprouvette saine de *M25* et une éprouvette carbonatée 14 jours en conditions accélérées. On ajoute en plus sur cette figure un profil déterminé par porosimétrie par intrusion de mercure pour lequel on note une plus grande dispersion du fait de la non-représentativité volumique de l'échantillon prélevé pour analyse.

Il paraît à première vue légitime de quantifier la baisse de porosité en comparant le profil gammamétrique de porosité d'une éprouvette saine avec celui d'une éprouvette carbonatée. On rappelle que les éprouvettes analysées sont forcément différentes et, ce faisant, du fait de la présence des hétérogénéités granulaires, la quantification de la chute de porosité n'est pas précise. C'est pourquoi, on a développé dans le chapitre III (cf. § 3.5.3) une méthode de détermination du profil de chute de porosité $\Delta\phi$ à partir d'enregistrements gammadensimétriques sur une même éprouvette.

Les résultats obtenus sur une éprouvette de béton *M40* après 14 jours de carbonatation accélérée (prétraitement *S1*) sont consignés sur la figure 5.6. On peut également estimer

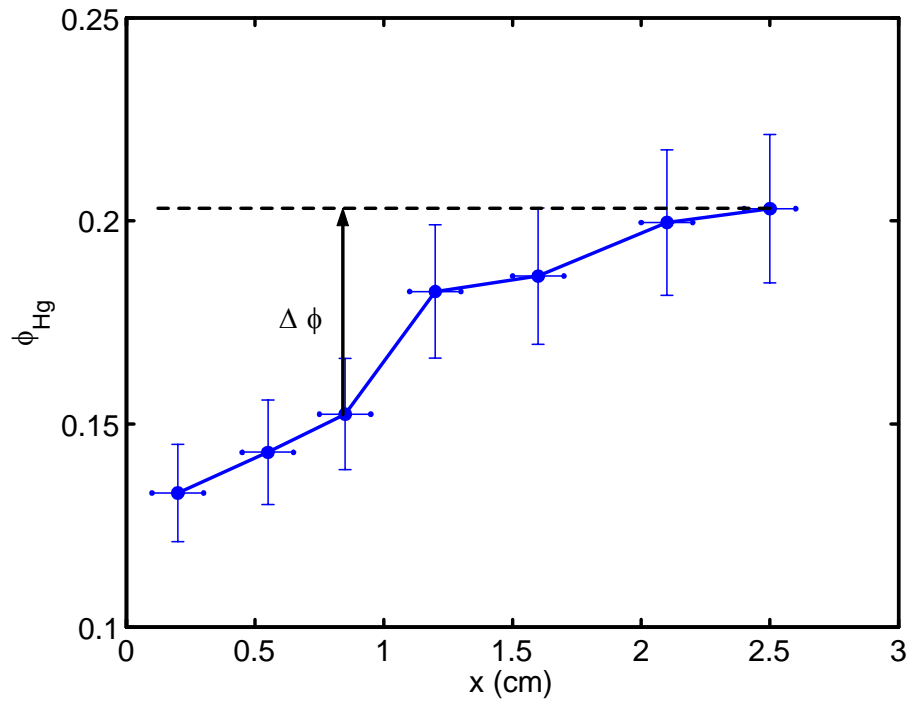


Fig. 5.3 – Profil de porosité (porosimétrie au mercure) obtenu après 14 jours de carbonatation accélérée d’une éprouvette de matériau C45.

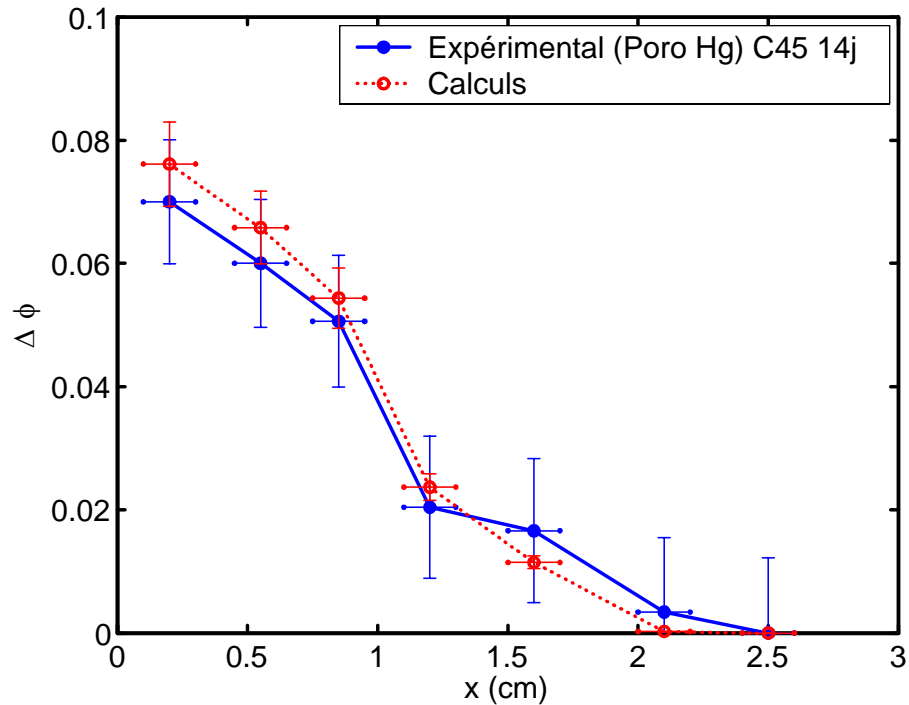


Fig. 5.4 – Profil de baisse de porosité mesurée par porosimétrie au mercure sur une éprouvette de matériau C45 après 14 jours de carbonatation accélérée. Confrontation avec le calcul théorique de la formule (5.2).

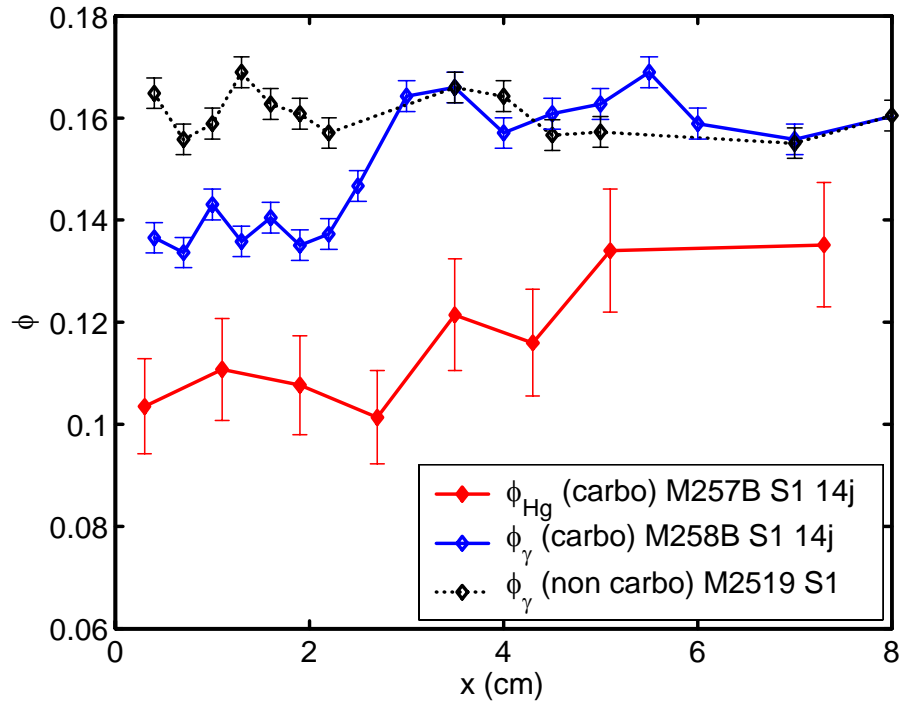


Fig. 5.5 – Profils de porosité (obtenus par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure) du béton *M25* après 14 jours de carbonatation accélérée (prétraitement *S1*). Comparaison avec le profil de porosité d’une éprouvette non carbonatée obtenu par gammadensimétrie.

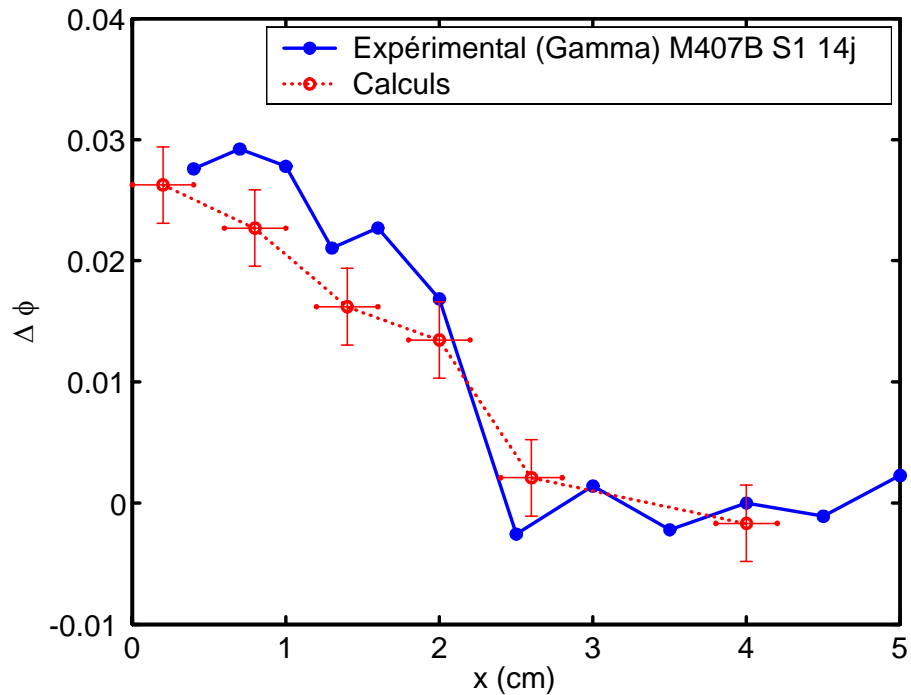


Fig. 5.6 – Profil de baisse de porosité mesurée par gammadensimétrie sur une éprouvette de *M40* après 14 jours de carbonatation accélérée (prétraitement *S1*). Confrontation avec le calcul théorique de la formule (5.2).

la chute de porosité à partir de l'équation (5.2). Il apparaît que le profil calculé rejoint le profil expérimental de manière satisfaisante.

5.3 Evolution des distributions poreuses après carbonatation

5.3.1 Distributions poreuses sur pâtes de ciment

Pour les pâtes de ciment *C25*, *C35*, *C50* et *C60*, les courbes de distribution poreuse relatives aux états non carbonaté (après cure endogène) et carbonaté (40 jours de carbonatation accélérée) sont réunies sur un même graphique (cf. figure 5.7). La figure 5.8 présente les distributions poreuses, à différentes profondeurs, d'une éprouvette de pâte *C45*, sciée depuis la surface exposée à l'atmosphère enrichie en CO_2 .

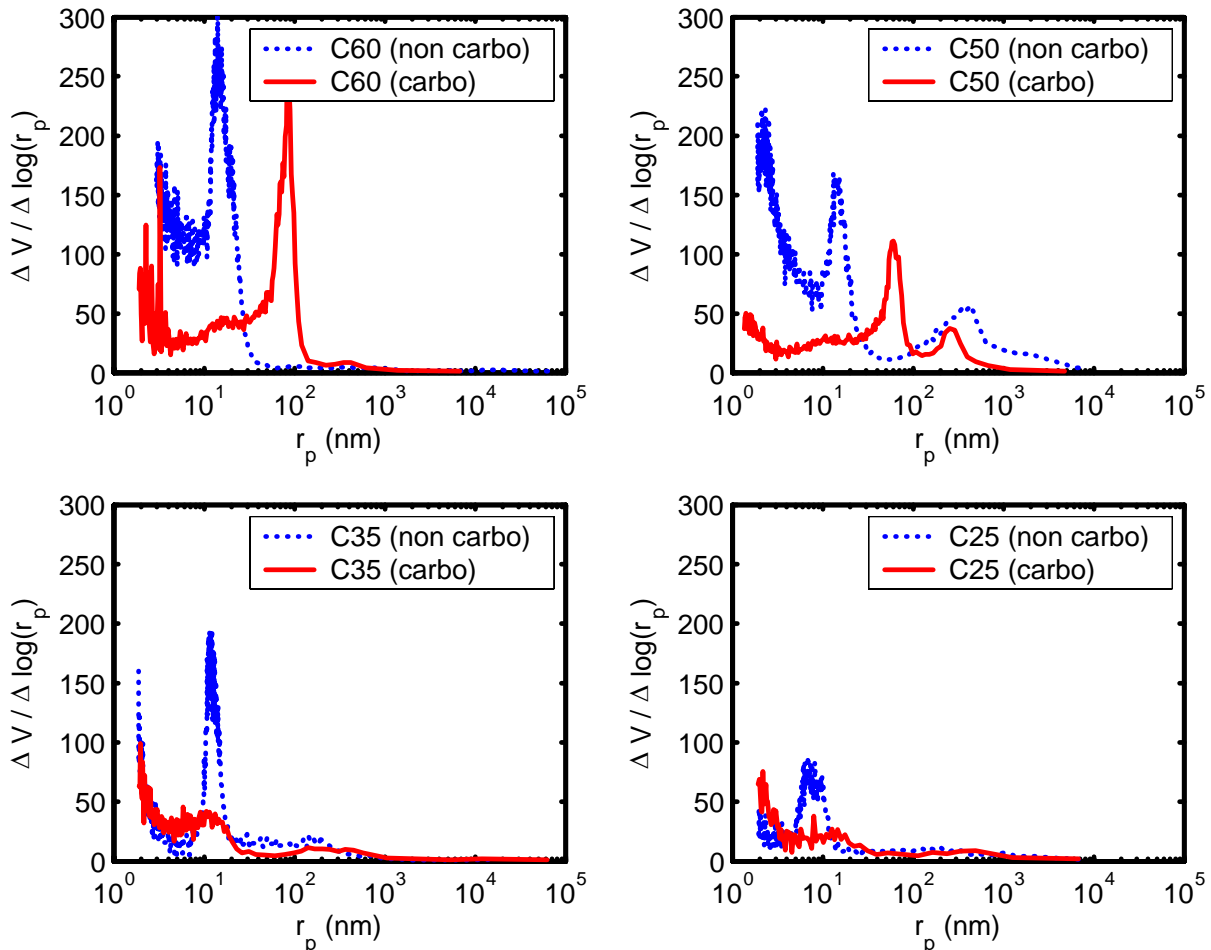


Fig. 5.7 – Distribution poreuse des pâtes de ciment *C60*, *C50*, *C35* et *C25* avant et après 40 jours de carbonatation accélérée.

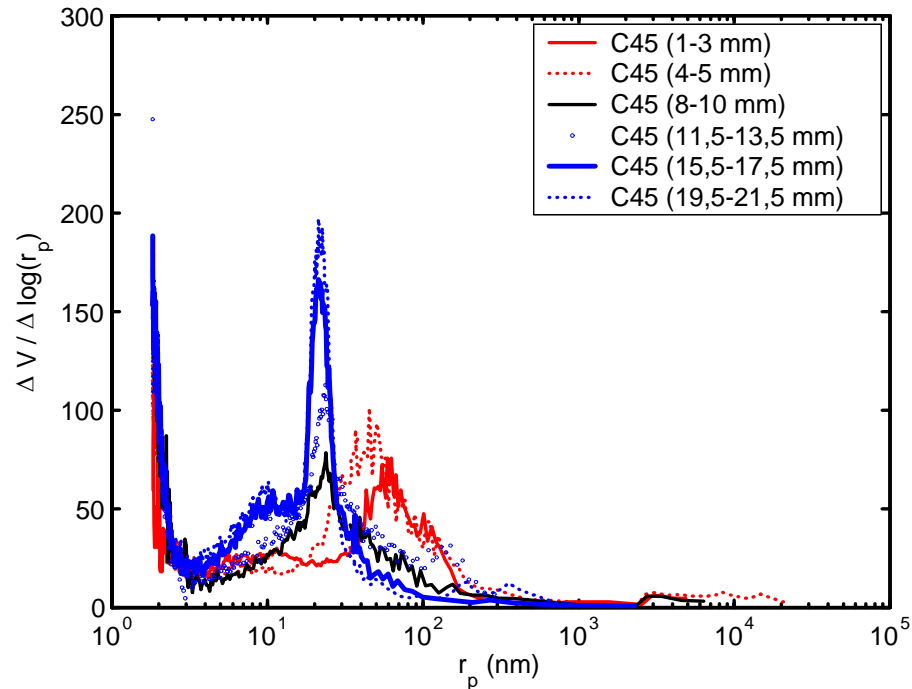


Fig. 5.8 – Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de pâte de ciment C45. Prélèvements depuis la surface exposée à l'atmosphère carbonique (14 jours de carbonatation accélérée).

On observe globalement que la réduction globale de porosité $\Delta\phi$ après carbonatation se traduit par une diminution de l'aire sous la courbe de la distribution poreuse. Ces distributions poreuses montrent en particulier que la carbonatation affecte systématiquement le mode poreux principal interhydrates en réduisant la fraction de pores de taille comprise entre 10 et 20 nm pour C35, C45, C50 et C60 et entre 6 et 10 nm pour C25, cette dernière pâte possédant, initialement à l'état sain, un mode poreux interhydrates déplacé vers les plus petits pores (cf. § 2.5.2). *A contrario*, on note que le volume poreux est déplacé après carbonatation vers les plus gros pores (80-100 nm) pour les pâtes de ciment C45, C50 et C60 avec création d'une macroporosité d'autant plus marquée que le rapport E/C est élevé.

Il est possible que l'apparition de cette macroporosité soit plus associée au niveau de carbonatation qu'à la microstructure et à la composition chimique initiales du matériau. A ce titre, le plus faible niveau de carbonatation des pâtes C25 et C35 après 40 jours de carbonatation accélérée (on a montré au § 4.3.3 que la carbonatation de la portlandite de ces pâtes n'est pas totale) pourrait justifier l'absence de création d'une macroporosité autour de 100 nm. La figure 5.8 permet d'ailleurs d'étayer cette dernière hypothèse, puisqu'elle illustre l'évolution de la microstructure en fonction du niveau de carbonatation sur la pâte de ciment C45, dans la mesure où la quantité d'hydrates carbonatés augmente avec la profondeur depuis la surface exposée à l'atmosphère carbonique. Progressivement,

il apparaît que l'espace poral du mode interhydrates situé entre 10 et 20 nm est réduit lorsque la teneur en carbonates de calcium formés augmente ; puis, pour un niveau de carbonatation suffisamment élevé, une macroporosité apparaît entre 80 et 100 nm.

On relève dans la littérature deux explications possibles pour justifier l'apparition d'un mode de macroporosité après carbonatation :

- La première est émise par Eitel [Eitel, 1966] qui indique que le gel de silice formé après la carbonatation des *C-S-H* est de structure très poreuse et possède une porosité marquée autour de 200 nm ;
- La seconde est associée à la carbonatation des cristaux de portlandite. Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1968] signalent que l'apparition de cette macroporosité pourrait être la conséquence de fissures et de craquelures de la gangue de $CaCO_3$ qui entoure les cristaux de portlandite. En effet, l'eau libérée par la carbonatation de la portlandite peut difficilement transférer à travers cette couche de carbonates et le gradient hydrique ainsi généré entre l'interface $Ca(OH)_2 - CaCO_3$ et le pore entraîne un retrait à l'origine de microfissures.

Le fait que des matériaux pauvres en portlandite, à base de cendres volantes ou de laitiers, voient aussi leur microstructure évoluer avec la création d'une macroporosité (cf. Bier et Kropp [Bier *et al.*, 1987]), renforce la première hypothèse. En revanche, en carbonatant des pâtes de chaux hydratée compactées sous conditions accélérées, Moorehead [Moorehead, 1986] appuie la seconde compte tenu qu'il observe une création de macropores autour de 100 nm. Globalement, il est difficile de trancher entre ces deux explications. Il est probable qu'elles contribuent, toutes les deux, à la justification du phénomène observé.

5.3.2 Distributions poreuses sur bétons

Sur les figures 5.9, 5.10 et 5.11, on enregistre pour les bétons *M25*, *M40* et *M50* l'évolution de la distribution poreuse depuis la surface des éprouvettes exposées à l'atmosphère.

Pour les bétons de l'étude, l'évolution de la distribution poreuse au cours de la carbonatation présente les mêmes particularités que celles observées pour les pâtes de ciment. Le béton *M25* (cf. figure 5.9) voit la porosité du mode poreux principal interhydrates progressivement décroître au cours du processus et une macroporosité apparaît autour de 200 nm, lorsque le niveau de carbonatation devient très élevé, près de la surface d'exposition. Rappelons que l'essai de porosimétrie au mercure trouve ses limites pour un rayon d'investigation inférieur à 10 nm, compte tenu du niveau élevé de pression appliquée ; c'est pourquoi l'apparition d'un mode poreux entre 2 et 10 nm n'est pas jugée significative et semble très aléatoire.

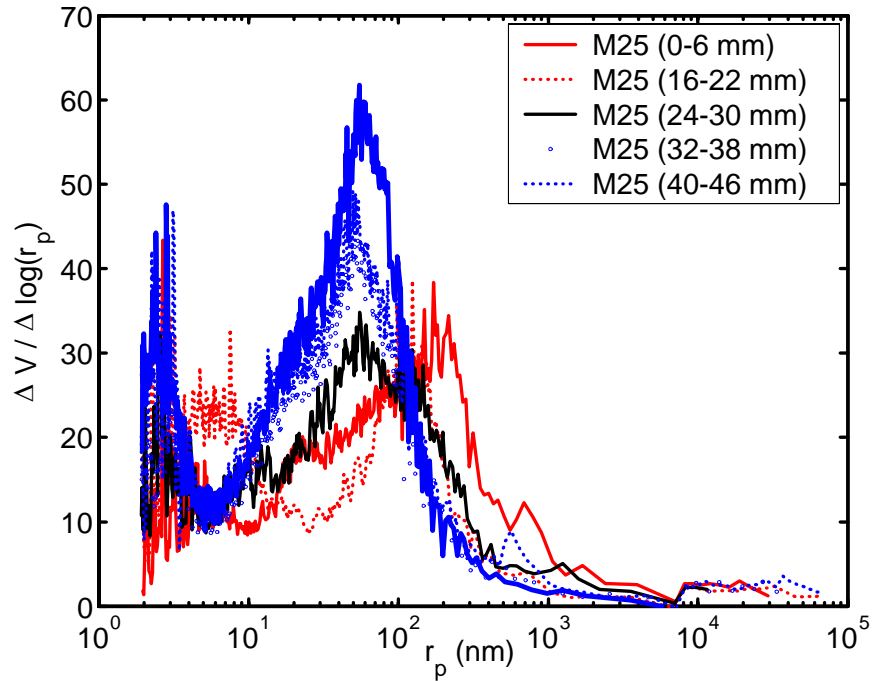


Fig. 5.9 – Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de béton *M25*. Prélèvements depuis la surface exposée à l'atmosphère carbonique (14 jours de carbonatation accélérée).

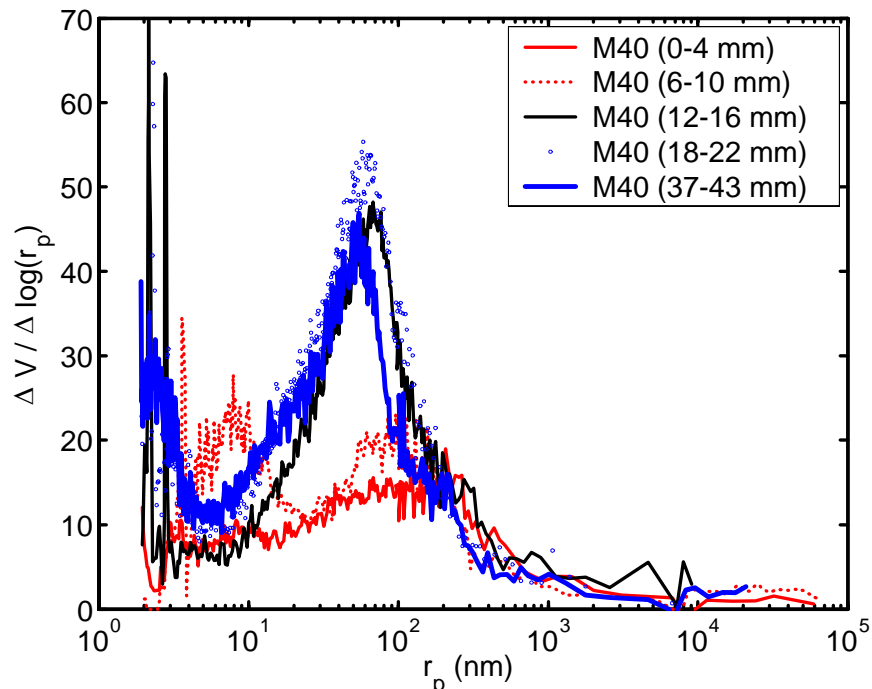


Fig. 5.10 – Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de béton *M40*. Prélèvements depuis la surface exposée à l'atmosphère carbonique (14 jours de carbonatation accélérée).

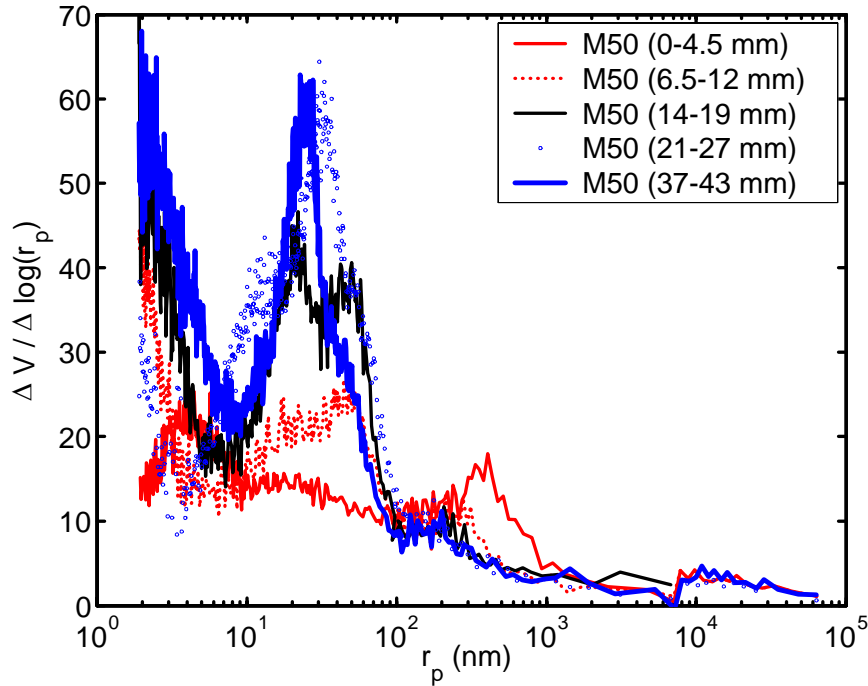


Fig. 5.11 – Distributions poreuses pour différentes tranches d'une éprouvette de béton *M50*. Prélèvements depuis la surface exposée à l'atmosphère carbonique (14 jours de carbonatation accélérée).

Pour le béton *M40* (cf. figure 5.10), on ne note pas de création de macroporosité, tandis que le béton *M50* (cf. 5.11) présente une légère majoration de l'espace poral autour de 400 nm qui ne semble pas représentative et qui pourrait être exceptionnellement due à la présence de bulles d'air dans l'échantillon analysé.

Retenons que l'effet de la carbonatation sur la distribution poreuse des bétons est plus délicat à interpréter. En effet, d'un échantillon à un autre, on a pu observer une forte disparité que l'on peut expliquer par la présence de plus ou moins d'interfaces pâte-granulats dans les échantillons analysés, dans la mesure où c'est au niveau de cette frontière que les cristaux de $Ca(OH)_2$ sont les plus nombreux et les plus massifs ([Zimbelmann, 1985] [Bentur et Cohen, 1987] [Scivener et Gartner, 1988] [Hoshino, 1988] [Bentz *et al.*, 1992]) et donc les plus propices à la microfissuration de la couche de carbonates les entourant au cours de leur carbonatation.

5.4 Evolution de la surface spécifique après carbonatation (mesures par porosimétrie au mercure)

On expose en annexe C une méthode de calcul de la surface spécifique \mathcal{A}_S des matériaux cimentaires à partir de la courbe d'intrusion de mercure. Le résultat est couramment

exprimé en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, unité de surface par unité de masse d'échantillon, ce qui est problématique, puisque, du fait de la fixation de CO_2 , la fraction massique de la phase cimentaire est plus faible si le matériau est carbonaté. Pour ramener le résultat de la mesure à une même quantité d'hydrates, il est pertinent de raisonner en $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$, unité de surface par unité de volume apparent de matière, sous l'hypothèse bien entendu que le volume apparent évolue peu au cours de la carbonatation (ce qui revient à négliger le retrait de carbonatation). Pour ce faire, on multiplie la surface spécifique \mathcal{A}_S par la masse volumique apparente fournie lors de l'essai de porosimétrie au mercure. On choisit d'appeler la surface par unité de volume apparent « surface volumique » \mathcal{A}_V .

La figure 5.12 indique pour les pâtes de ciment $C25$, $C35$, $C45$, $C50$ et $C60$ les surfaces volumique \mathcal{A}_V et spécifique \mathcal{A}_S avant et après 40 jours de carbonatation accélérée. On observe une réduction de la surface volumique quel que soit le E/C , réduction d'autant plus importante que le niveau de carbonatation est élevé. Globalement, il importe de remarquer que, indépendamment du E/C , la surface \mathcal{A}_V se stabilise après carbonatation entre 30 et 40 $\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ (soit une surface spécifique \mathcal{A}_S comprise entre 15 et 20 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

La figure 5.13 renseigne sur l'allure des profils de surfaces \mathcal{A}_V et \mathcal{A}_S sur une éprouvette de pâte $C45$ après 14 jours de carbonatation accélérée : la chute de surface est graduelle depuis la surface extérieure.

5.4.1 Quelques rappels sur les mesures de surface spécifique des matériaux cimentaires

Il est courant de déterminer la surface spécifique des matériaux cimentaires par des mesures de sorption physique de gaz, tels l'azote et la vapeur d'eau grâce à la théorie B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller [Brunauer *et al.*, 1938]). L'application de ces techniques a été synthétisée par Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994], Rarick et al. [Rarick *et al.*, 1994] et Thomas et al. [Thomas *et al.*, 1999]. La surface spécifique de pâtes de ciment mesurée par adsorption d'eau \mathcal{A}_{H_2O} avoisine généralement les 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et est relativement constante (cf. [Jennings et Tennis, 1994]). En revanche, la surface spécifique déduite de l'adsorption d'azote \mathcal{A}_{N_2} est inférieure à celle obtenue par sorption de molécules d'eau et varie entre 30 et 100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La porosimétrie par intrusion de mercure indique quant à elle des valeurs de surface spécifique \mathcal{A}_S sur pâtes de ciment comprises entre 10 et 70 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La variabilité de \mathcal{A}_{N_2} et \mathcal{A}_S dépend de la technique de prétraitement employée et surtout du rapport E/C du matériau.

Les différences entre \mathcal{A}_{H_2O} , \mathcal{A}_{N_2} et \mathcal{A}_S tiennent à une raison principale qui est la limitation d'accessibilité de la porosité des $C-S-H$ suivant la taille des molécules : H_2O est une molécule plus petite que la molécule de N_2 , elle-même plus petite que la molécule

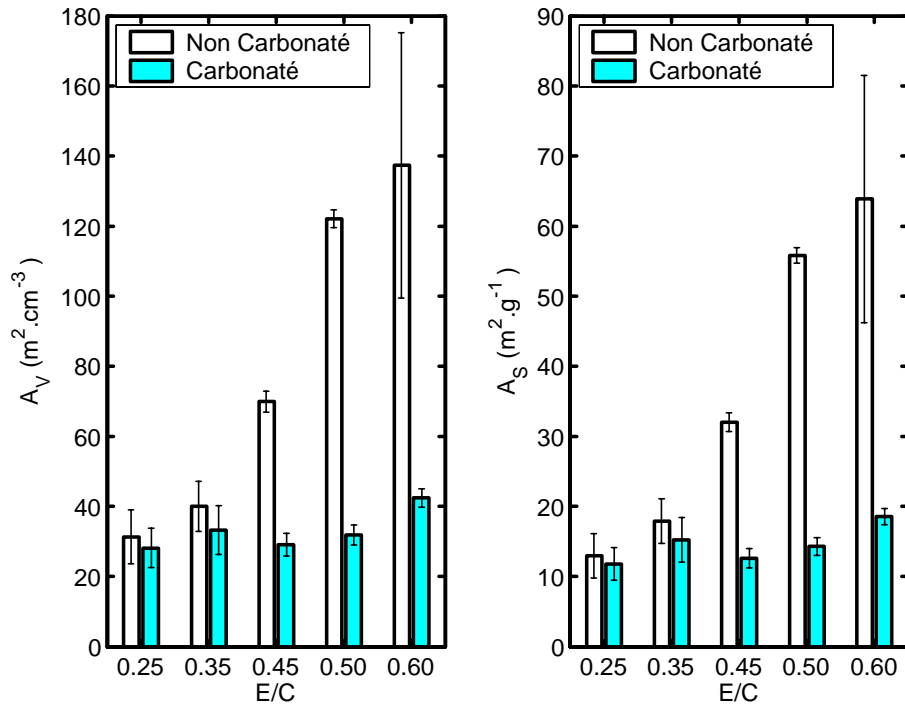


Fig. 5.12 – Surfaces volumique A_V ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) et spécifique A_S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) de différentes pâtes de ciment *CEM I* avant et après 40 jours de carbonatation accélérée (mesures par porosimétrie au mercure). La cure des matériaux est endogène et a été maintenue pendant une année et demie.

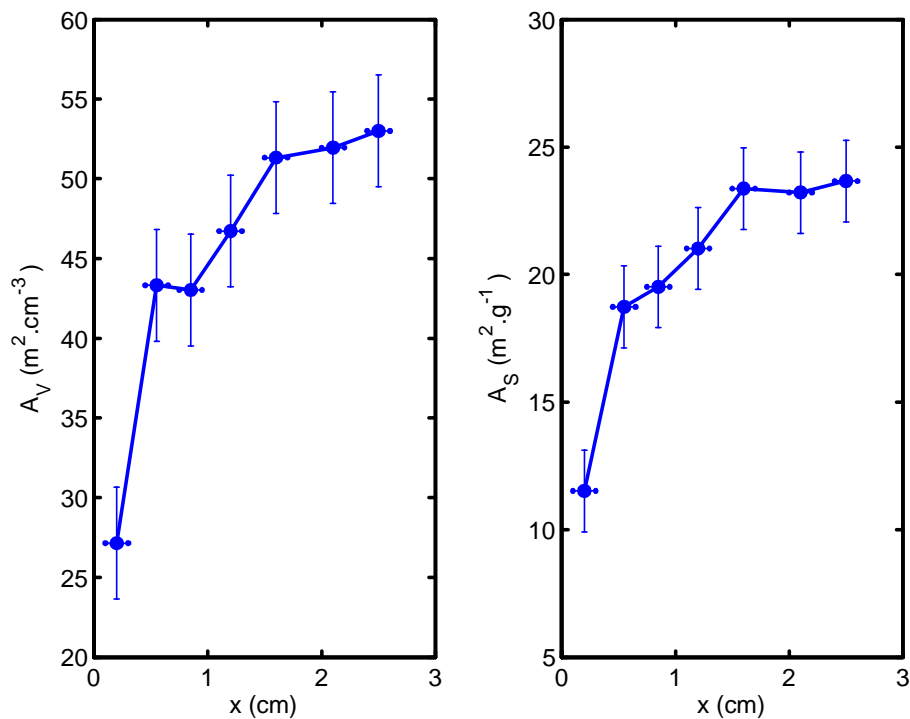


Fig. 5.13 – Profils de surface volumique A_V ($\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$) et spécifique A_S ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtenus par porosimétrie au mercure sur une éprouvette de pâte *C45* après 14 jours de carbonatation accélérée.

de mercure Hg . De plus, les pressions appliquées lors de l'essai de porosimétrie au mercure ne dépasse généralement pas 400 MPa, ce qui donne seulement accès à des pores de taille supérieur à 1,8 nm et masque une majeure partie de la porosité des $C-S-H$ dont la surface spécifique représente une grande partie de celle du matériau. La difficulté d'accès de la microporosité est plus marquée quand le E/C décroît. En effet, on observe généralement que la surface spécifique obtenue avec N_2 ou Hg croît avec le E/C (cf. figure 5.12 pour la porosimétrie au mercure), car la surface de la pâte de ciment devient alors de plus en plus irrégulière. En revanche, la surface mesurée avec H_2O dépendrait bien moins du rapport E/C , la molécule de H_2O étant capable de suivre toutes les petites irrégularités et de pénétrer tous les espaces inter-particulaires des $C-S-H$.

5.4.2 Interprétation de la réduction de la surface spécifique des matériaux cimentaires après carbonatation

Le fait que la carbonatation réduise la surface spécifique des matériaux cimentaires a déjà été observé par sorption d'azote. Ainsi, Rarick et al. [Rarick *et al.*, 1994] remarquent que, pour un même matériau et un même prétraitement, la valeur de la surface spécifique \mathcal{A}_{N_2} est d'autant plus faible que la durée de stockage des échantillons avant mesure est importante. C'est Thomas et al. [Thomas *et al.*, 1996] qui en 1996 clarifient ce phénomène : ils écartent la piste d'une réhumidification des échantillons, puisqu'en les séchant la baisse de surface spécifique est toujours observée (de $70 - 75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $38 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour une pâte de ciment $CEM I$ de $E/C = 0,5$); de là, les auteurs mettent en avant la possibilité d'une carbonatation naturelle des matériaux pendant le stockage. En carbonatant le même matériau sous atmosphère de CO_2 pur, les auteurs enregistrent une chute de surface spécifique de $70 - 75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $40 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ si le CO_2 est sec et de $70 - 75 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $14 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ en présence de CO_2 humide, l'humidité apportée par le CO_2 facilitant la dissolution des hydrates.

Que ce soit par adsorption d'azote ou par porosimétrie au mercure, il est cependant difficile de savoir si la baisse de surface spécifique observée est liée à une réduction réelle de la surface des hydrates ou est simplement inhérente à une limitation de l'accessibilité des pores aux molécules de N_2 et de Hg du fait de la formation de carbonates de calcium. Soulignons tout de même les résultats partiels de Johannesson et Utgenannt [Johannesson et Utgenannt, 2001] qui tendent à privilégier l'hypothèse d'une réduction réelle de la surface spécifique. Ces auteurs remarquent en effet une baisse de la surface spécifique, accessible aux molécules d'eau, d'un mortier de $CEM I$ ($E/C = 0,55$) de $31,8$ à $29,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après carbonatation accélérée, la mesure étant réalisée par gravimétrie continue d'adsorption d'eau.

5.5 Estimation qualitative de l'impact de la carbonatation sur la connectivité du réseau poreux

Comme cela est mentionné dans l'annexe C, la mesure du pourcentage de volume de mercure piégé dans l'échantillon entre l'intrusion et l'extrusion lors de la porosimétrie au mercure est un moyen d'évaluer qualitativement la connectivité du réseau poreux du matériau. On ne présente pas ici de quantification réelle de cette connectivité, mais on se limite à identifier si la carbonatation réduit ou pas la connectivité de la microstructure.

D'une part, on serait amené à penser que cette propriété est diminuée compte tenu de la formation de carbonates de calcium qui tendent à combler la porosité. D'autre part, on vient aussi de montrer que la distribution des pores pouvait évoluer de telle sorte qu'une macroporosité (et donc éventuellement de nouvelles connexions) apparaisse pour les matériaux à forts E/C ($\geq 0,45$) (cf. § 5.3).

La figure 5.14 représente le pourcentage Λ de mercure piégé dans l'échantillon entre l'intrusion et l'extrusion de mercure des pâtes $C25$, $C35$, $C45$, $C50$ et $C60$. On représente Λ dans les états non-carbonaté et carbonaté. Sur matériaux sains, on observe que Λ diminue (c'est-à-dire que la connectivité augmente) quand le E/C croît. Après carbonatation, la connectivité du réseau est systématiquement inférieure : la formation de carbonates vient fermer l'accès de certaines connexions et réduit donc l'accessibilité des pores. Ce phénomène n'est donc pas compensé par la création de macropores pour les matériaux de $E/C \geq 0,45$.

5.6 Impact de la carbonatation sur les propriétés de transfert

5.6.1 Evolution de la conductivité

Des mesures de résistivité ont été réalisées sur des éprouvettes de béton ($M25$, $M40$ et $M50$) dans les états carbonaté et non carbonaté [Jaafar, 2003] [Thiery *et al.*, 2003b] [Villain et Thiery, 2005a].

Le mode opératoire de mesure de la résistivité d'éprouvettes de béton saturé d'eau est décrit dans le chapitre II (cf. § 2.6.2). La conductivité électrique est déduite en prenant l'inverse de la résistivité : $\sigma_{el} = 1/\rho_{el}$. Les valeurs obtenues sur bétons sain et carbonaté sont consignées dans le tableau 5.2. La conductivité de la solution interstitielle σ_0 est estimée à partir de solutions modèles reconstituées (cf. annexe D). La porosité retenue est

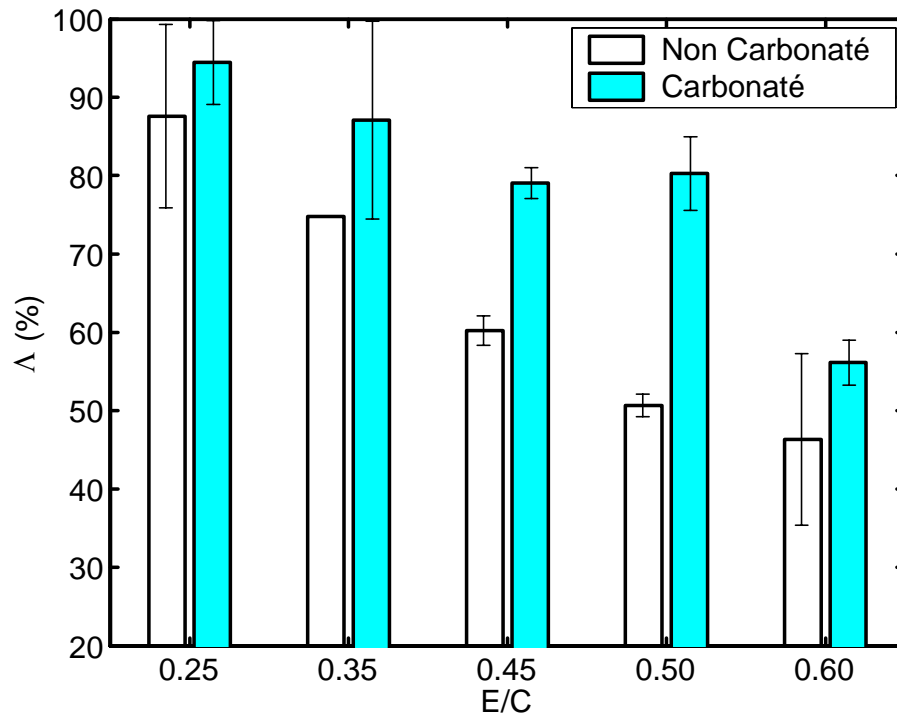


Fig. 5.14 – Mesure par porosimétrie au mercure du pourcentage Λ de mercure piégé entre intrusion et extrusion pour différentes pâtes de ciment *CEM I* avant et après 40 jours de carbonatation accélérée.

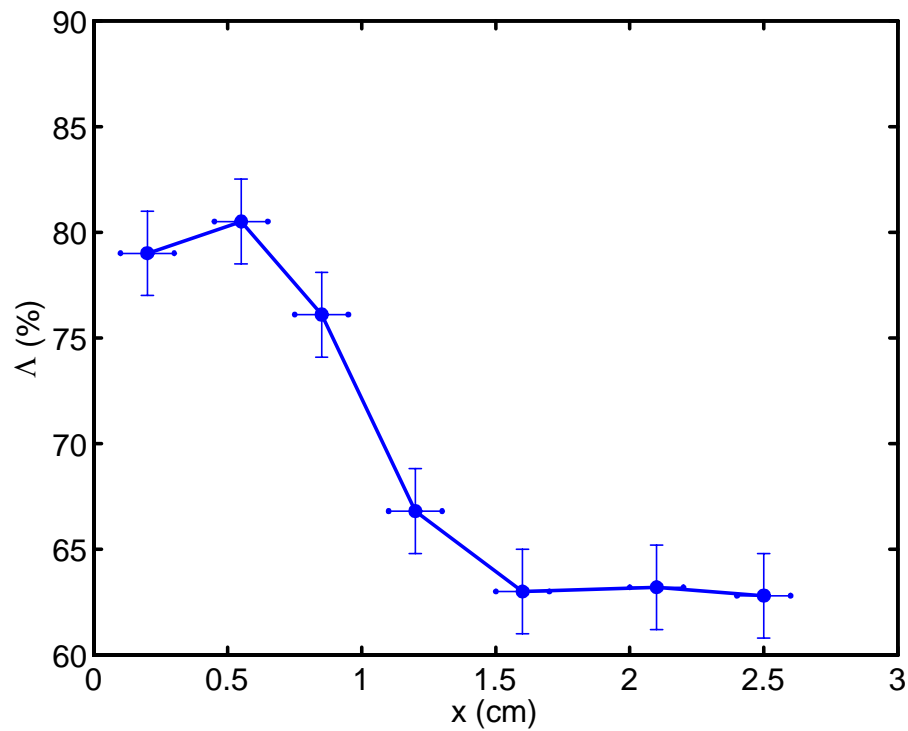


Fig. 5.15 – Profil de pourcentage Λ de mercure piégé obtenu par porosimétrie au mercure sur une éprouvette de pâte C45 après 40 jours de carbonatation accélérée.

| | | σ_{el} ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) | σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) | ϕ_E (%) | $\frac{\sigma_{el}}{\sigma_0}$ (-) | τ_{el} (-) |
|-----|------------|--|---|-----------------|---------------------------------------|--------------------|
| M25 | Non carbo. | $9,52 \cdot 10^{-3}$ | 3,6 | 14,8 | $0,0026 \pm 0,0012$ | $0,018 \pm 0,005$ |
| | Carbo. | $2,67 \cdot 10^{-3}$ | 1,3 | 13,7 | $0,0020 \pm 0,0009$ | $0,015 \pm 0,004$ |
| M40 | Non carbo. | $9,34 \cdot 10^{-3}$ | 6,0 | 14,4 | $0,0015 \pm 0,0007$ | $0,011 \pm 0,003$ |
| | Carbo. | $2,20 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 | 11,4 | $0,0008 \pm 0,0004$ | $0,007 \pm 0,002$ |
| M50 | Non carbo. | $6,99 \cdot 10^{-3}$ | 6,0 | 13,6 | $0,0012 \pm 0,0006$ | $0,008 \pm 0,002$ |
| | Carbo. | $0,50 \cdot 10^{-3}$ | 2,5 | 9,9 | $0,0002 \pm 0,0001$ | $0,002 \pm 0,001$ |

Tab. 5.2 – Calcul de la tortuosité à partir des mesures de conductivité électrique du béton et de la solution interstitielle et de porosité accessible à l'eau.

la porosité accessible à l'eau ϕ_E . Le calcul de la quantité $\sigma_{el}/(\sigma_0\phi_E)$ permet d'évaluer la tortuosité « électrique » τ_{el} du réseau poreux (saturé d'eau).

Il existe un grand nombre de techniques expérimentales permettant d'évaluer (indirectement) le facteur de formation ou la tortuosité : signalons notamment les essais de diffusion d'ions (Cl^- principalement) en régimes stationnaire ou non-stationnaire, la migration d'ions sous champ électrique, l'essai de diffusion de l'eau tritiée et les mesures de conductivité électriques (sous courant continu ou alternatif). Toutefois, ces méthodes présentent entre elles de grandes disparités comme l'a montré Daïan [Daïan, 2001] et une valeur de tortuosité doit toujours être assortie du mode opératoire utilisé pour sa détermination.

Sur matériaux non carbonatés, il apparaît que la conductivité électrique σ_{el} décroît quand le rapport E/C diminue. L'effet de la carbonatation se traduit par un abaissement de σ_{el} . Cependant, il est difficile de tirer des conclusions directes sur l'évolution des propriétés de transfert liées aux changements microstructuraux du matériau, car la mesure de σ_{el} dépend étroitement de la conductivité du fluide saturant le milieu poreux. A cet effet, il convient donc d'avoir recours au facteur de formation ($F = \sigma_0/\sigma_{el}$), à la conductivité relative (σ_{el}/σ_0) ou à la tortuosité électrique ($\tau_{el} = 1/(F\phi_E) = \sigma_{el}/(\sigma_0\phi_E)$).

En dépit d'une importante incertitude entâchant les valeurs de σ_{el}/σ_0 et τ_{el} (cf. tableau 5.2), on observe que la conductivité relative σ_{el}/σ_0 et la tortuosité sont réduites par la carbonatation. Le fait qu'un milieu poreux carbonaté voie sa tortuosité diminuer est cohérent avec les résultats de densification de la microstructure et de réduction de connectivité qui ont été observées.

5.6.2 Evolution de la perméabilité au gaz

Le tableau 5.3 fournit les valeurs de perméabilité intrinsèque au gaz K_g obtenues sur les bétons de l'étude dans les états non carbonatés et carbonatés. Le protocole expérimental

de mesure est précisé dans le chapitre II (cf. § 2.6.1).

On note que la carbonatation conduit à un accroissement de la perméabilité intrinsèque au gaz pour le béton le plus poreux *M25* et une réduction pour le *M40*. La perméabilité intrinsèque du *M50* est inchangée. Contrairement aux transports électro-diffusifs qui dépendent essentiellement de la porosité, de la tortuosité et de la connectivité du réseau poreux, la perméabilité est également régie par la taille des pores par lesquels le fluide s'écoule. Par conséquent, malgré les chutes de porosité et de tortuosité induites par la carbonatation, l'augmentation de la perméabilité sur *M25* serait une conséquence directe de l'évolution des modes poreux vers la création de pores de plus grande taille (cf. § 5.3.2). En revanche, le *M40*, présentant un comblement de la porosité existante sans déplacement de la distribution poreuse vers les macropores, voit logiquement sa perméabilité décroître. Pour le *M50*, l'apparition d'une légère macroporosité autour de 400 nm dans un état ultime de carbonatation est cohérente avec la stabilisation de la perméabilité K_g après carbonatation. Notons, néanmoins, que ces conclusions obtenues sur *M50* sont encore très partielles étant donné que les changements de distribution poreuse après carbonatation méritent d'être confirmés par une seconde campagne expérimentale. De plus, la grande incertitude de mesure qui entoure les valeurs de perméabilité au gaz rend délicate l'interprétation des résultats sur *M50*.

| | | K_g ($K_g \times 10^{18} \text{ m}^2$) |
|------------|------------|---|
| <i>M25</i> | Non carbo. | 369 ± 98 |
| | Carbo. | 800 ± 277 |
| <i>M40</i> | Non carbo. | 217 ± 148 |
| | Carbo. | 91 ± 38 |
| <i>M50</i> | Non carbo. | 56 ± 40 |
| | Carbo. | 57 ± 38 |

Tab. 5.3 – Perméabilité intrinsèque au gaz des bétons de l'étude dans les états non carbonaté et carbonaté.

5.6.3 Evolution de la perméabilité à l'eau liquide prédite par la méthode de Katz-Thompson

En annexe E, on présente la méthode de Katz-Thompson qui permet d'estimer la perméabilité à l'eau liquide K_l à partir du rayon critique de percolation obtenu par porosimétrie au mercure et d'une mesure de résistivité électrique.

Sur les bétons sains de l'étude, la distribution est relativement monomodale, ce qui permet une détermination de d_c sans trop de problèmes. Par contre, l'obtention de d_c

sur bétons carbonatés est plus délicate. Alors que pour le *M25* le déplacement de la porosité vers les plus gros pores est net et que la lecture de d_c est possible (d_c passe de 60 à 200 nm) (cf. figure 5.9), sur *M40* (cf. figure 5.10), la carbonatation se traduisant par un comblement de la porosité autour du mode poreux principal, l'augmentation de d_c de 40 à 100 nm n'est qu'artificielle, puisque vraisemblablement la porosité autour de 100 nm après carbonatation était déjà présente sur matériau sain et que la carbonatation ne dégage donc pas de nouveau chemin d'écoulement du mercure (cf. § 5.3.2). Il en est de même pour le *M50* si on considère que la macroporosité observée autour de 400 nm sur matériau carbonaté n'est pas significative (cf. figure 5.11). On choisit donc de ne pas appliquer la méthode de Katz-Thompson sur les bétons *M40* et *M50* carbonatés.

| | | $\frac{\sigma_{el}}{\sigma_0}$ (-) | $r_c = \frac{d_c}{2}$ (nm) | $K_l = 0,0308 \frac{\sigma_{el}}{\sigma_0} r_c^2$ ($K_l \times 10^{20} \text{ m}^2$) |
|------------|------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|
| <i>M25</i> | Non carbo. | 0,0026 | 60 | $28,8 \pm 18,4$ |
| | Carbo. | 0,0020 | 200 | $252,6 \pm 151,5$ |
| <i>M40</i> | Non carbo. | 0,00156 | 40 | $7,7 \pm 4,6$ |
| | Carbo. | — | — | — |
| <i>M50</i> | Non carbo. | 0,00116 | 30 | $3,2 \pm 1,9$ |
| | Carbo. | — | — | — |

Tab. 5.4 – Calcul de la perméabilité à l'eau selon la méthode de Katz-Thompson pour les bétons de l'étude.

Les résultats de calcul de K_l sont consignés dans le tableau 5.4. Comme cela a été souligné dans le chapitre I (cf. § 1.6.3), on note une différence de plusieurs ordres de grandeur entre perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (cf. tableau 5.4) et perméabilité intrinsèque au gaz (cf. tableau 5.3). De tels écarts ont déjà été reportés dans la littérature scientifique par Perraton et al. [Perraton *et al.*, 1992] et Baroghel-Bouny et al. [Baroghel-Bouny *et al.*, 1999]. Ils mettent en évidence qu'il n'existe pas (ou tout du moins d'une manière qui soit accessible par la mesure) de perméabilité réellement intrinsèque pour les liquides et pour les gaz, dans le cas des matériaux à base de ciment (peu perméables). Quoi qu'il en soit, la tendance dégagée est la même : comme la perméabilité au gaz, la perméabilité à l'eau augmente après carbonatation pour le *M25*. L'effet « réduction de σ_{el}/σ_0 » du fait de l'abaissement de la porosité et de la tortuosité ne contrebalance pas l'effet « élargissement des canaux pour les transferts ».

5.7 Augmentation de la teneur en eau au cours de la carbonatation

La carbonatation s'accompagne d'une libération d'eau initialement chimiquement liée aux hydrates (cf. chapitre I, § 1.5.3). Cependant, les recherches passées n'ont pas permis d'identifier quelle part de l'eau des hydrates est relarguée dans les pores sous forme d'eau libre.

La figure 5.16 représente le profil de taux de saturation S de deux éprouvettes de M40, une saine après prétraitement S2 et une carbonatée après 14 jours d'exposition au CO_2 . La méthode d'obtention d'un profil de taux de saturation a été présentée dans le chapitre III (cf. § 3.3.3). On observe une nette augmentation du taux de saturation après carbonatation qui est d'autant plus importante qu'on se rapproche de la surface où le taux de carbonatation est le plus élevé. Cet accroissement de S a toutefois deux origines bien distinctes : d'une part l'augmentation de la teneur en eau libre ω ($kg.m^{-3}$) provenant de la libération de l'eau de structure et d'autre part la réduction de la porosité ϕ du matériau liée à la densification de la microstructure. En effet, rappelons que S s'exprime en fonction de ω et ϕ suivant l'équation :

$$S = \frac{1}{\rho_E} \frac{\omega}{\phi}$$

Pour s'affranchir de ce double impact de ω et ϕ sur S , on visualise les effets de la carbonatation sur la seule teneur en eau. Une méthode a été présentée au chapitre III (cf. § 3.5.3) pour calculer un profil de gain de teneur en eau $\Delta\omega$ à partir de mesures gammamétriques sur une même éprouvette de béton, permettant ainsi d'éviter la dispersion liée aux hétérogénéités granulaires.

La figure 5.17 illustre un profil de $\Delta\omega$ pour une éprouvette de béton M40 après 14 jours de carbonatation accélérée. La libération d'eau libre peut avoir deux origines : la carbonatation de la portlandite et celle des $C-S-H$. Comme première approximation, on propose de représenter l'augmentation de la teneur en eau en considérant uniquement la carbonatation de la portlandite (une mole de H_2O libérée par mole de $Ca(OH)_2$ carbonatée). Le profil de carbonatation de $Ca(OH)_2$, obtenu par A.T.G.-A.C. (cf. chapitre IV, § 4.3.4 pour les pâtes de ciment et § 4.3.5 pour les bétons), permet de calculer un profil d'accroissement de teneur en eau faisant suite à la carbonatation de cet hydrate (cf. figure 5.17). Ce profil calculé théoriquement à partir de l'évolution de la composition chimique du matériau rejoint celui mesuré par gammadensimétrie, ce qui indique que l'hypothèse, selon laquelle la carbonatation de la portlandite est la principale source de libération d'eau de structure dans les pores, semble satisfaisante. Quant aux $C-S-H$, il est envisageable

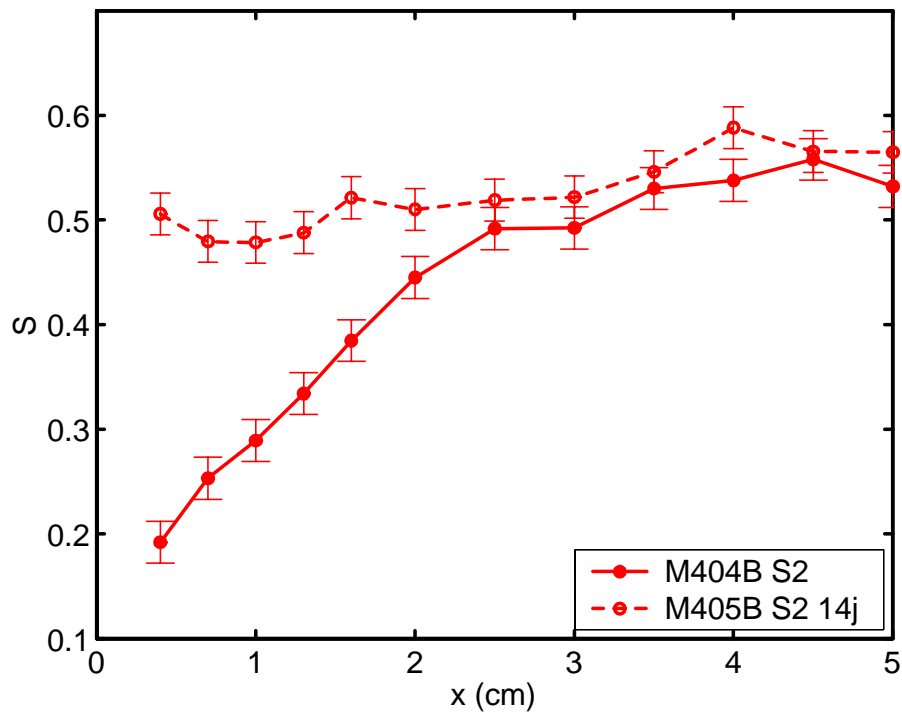


Fig. 5.16 – Profils de taux de saturation (obtenus par gammadensimétrie) avant et après 14 jours de carbonatation accélérée pour le béton M40 prétraité suivant S2.

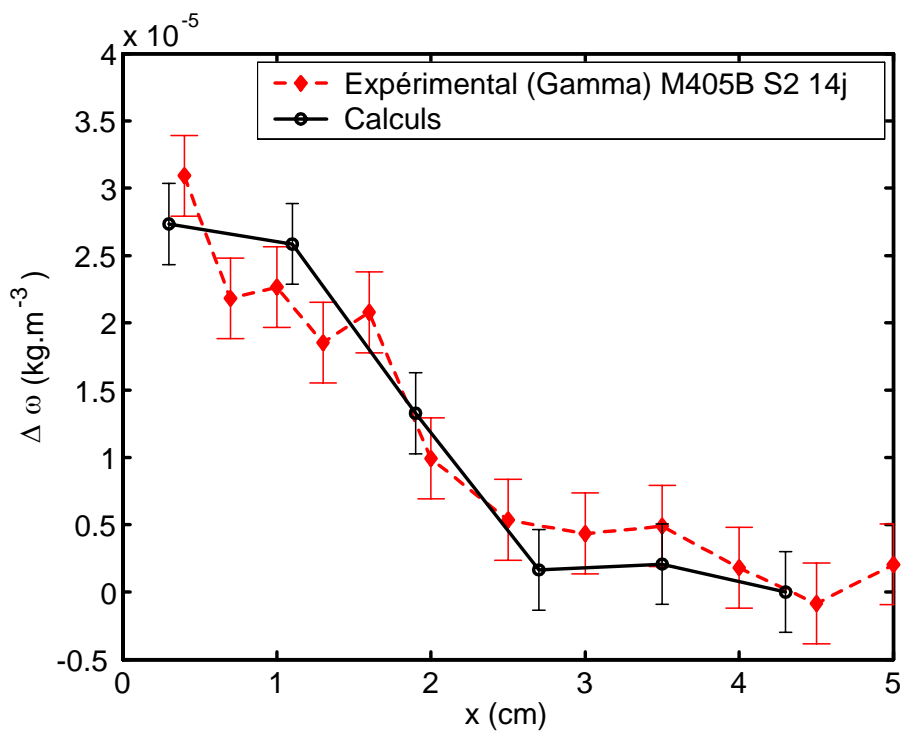


Fig. 5.17 – Profil de gain de teneur en eau $\Delta\omega$ après 14 jours de carbonatation accélérée : mesure par gammadensimétrie et estimation en supposant que seule la portlandite est source d'eau libérée au cours de sa carbonatation.

que l'eau libérée par leur carbonatation soit intégrée au gel de silice formé ou reste piégée dans leur microstructure (compacte et tortueuse).

5.8 Conclusions

Ce chapitre a proposé une étude expérimentale sur l'action de la carbonatation accélérée sur la porosité des matériaux à base de ciment *CEM I*. On d'abord a montré que la réduction de porosité accompagnant la carbonatation n'est pas uniquement due à la carbonatation de la portlandite, mais aussi à celle des *C-S-H*. On a ensuite exhibé une loi d'évolution analytique de la baisse de porosité en fonction du niveau de carbonatation de la portlandite et des *C-S-H*, la modélisation devant y faire tout particulièrement référence (cf. chapitre VIII).

L'autre propos a été d'examiner l'impact de la carbonatation accélérée sur la morphologie du réseau poreux à partir des courbes de distribution poreuse obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure. On a ainsi établi que la carbonatation, en plus d'une réduction globale de l'espace poreux autour du mode poreux principal interhydrates (entre 10 et 100 nm), pouvait s'accompagner de la création d'une macroporosité autour entre 100 et 200 nm. Ce phénomène est observable sur les matériaux à fort E/C ($M25$ et pâtes de ciment de E/C supérieur à 0,45) à base de *CEM I*. A ce stade, on ne sait pas si ces observations sont encore valables lorsque la carbonatation a lieu en conditions naturelles. De plus, il est délicat de savoir si ce comportement est à corrélérer avec la carbonatation des cristaux de portlandite ou s'il est attribuable à la carbonatation des *C-S-H*. Une campagne d'observations de la microstructure au microscope électronique à balayage apporterait de précieux renseignements.

Plus qualitativement, ce chapitre a été aussi l'occasion de montrer que la carbonatation diminuait la surface spécifique et la connectivité des matériaux cimentaires.

Faces aux nombreux bouleversements microstructuraux qu'induit la carbonatation, il était logique que ce chapitre se focalise également sur l'évolution des propriétés de transfert. Grâce à des mesures de résistivité électrique sur bétons carbonaté et non carbonaté, on a trouvé que la conductivité électrique relative σ_{el}/σ_0 (par rapport à la conductivité du fluide saturant) et la tortuosité sont réduites après carbonatation, résultat attendu sur le plan théorique étant donné que la porosité et la connectivité du réseau poreux sont diminuées après carbonatation.

Expérimentalement, par mesure de la perméabilité au gaz ou par estimation de la perméabilité à l'eau liquide par la méthode de Katz-Thompson, on a dégagé quelques conclusions partielles sur l'impact de la carbonatation sur la perméabilité des matériaux

cimentaires. Contrairement aux transferts électro-diffusifs, la taille des canaux d'écoulement joue un rôle primordial sur la perméation. Ainsi, la perméabilité (au gaz) est logiquement diminuée après carbonatation accélérée des bétons dont la distribution poreuse n'évolue pas vers la création de macropores, ce qui correspond aux bétons initialement les moins poreux. Par contre, le béton *M25* montre un accroissement de sa perméabilité (au gaz et à l'eau) en raison de l'apparition d'un nouveau mode vers les plus gros pores.

Le dernier propos de ce chapitre a été d'étudier l'évolution de l'état hydrique des matériaux cimentaire faisant suite à la libération de l'eau de structure des hydrates au cours de leur carbonatation. En corrélant des profils gammamétriques de gain de teneur en eau à des profils de carbonatation de la portlandite obtenus par A.T.G.-A.C., on a montré que la carbonatation de la portlandite semblait être à l'origine de ce relargage d'eau libre. C'est un point crucial qui devra être exploité pour la modélisation.

Deuxième partie

Modélisation de la carbonatation atmosphérique

Chapitre 6

Modèles empiriques, semi-analytiques et analytiques de carbonatation

Sommaire

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.1 | Introduction | 181 |
| 6.2 | Modèles empiriques | 181 |
| 6.3 | Modèles physico-chimiques analytiques : mise en équation simplifiée du problème de carbonatation | 183 |
| 6.3.1 | Equation de conservation de la masse | 183 |
| 6.3.2 | Equation de la cinétique chimique | 184 |
| 6.3.3 | Loi de transport du CO_2 | 185 |
| 6.3.4 | Conditions initiales et aux limites | 185 |
| 6.3.5 | Propagation d'un front de carbonatation | 186 |
| 6.3.6 | Etude dimensionnelle du problème | 186 |
| 6.4 | Modèle analytique de carbonatation à front raide | 187 |
| 6.4.1 | Cas d'un temps grand devant le temps caractéristique de réaction chimique | 187 |
| 6.4.2 | Loi de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle | 192 |
| 6.4.3 | Analyse critique du modèle à front raide | 194 |
| 6.5 | Modèle semi-analytique de Bakker : un modèle de carbonatation à front raide avec prise en compte des cycles de mouillage-séchage | 195 |
| 6.5.1 | Hypothèses du modèle de Bakker | 195 |
| 6.5.2 | Mise en pratique du modèle de Bakker | 197 |
| 6.5.3 | Analyse critique du modèle de Bakker | 198 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 6.6 | Modèle analytique de carbonatation à front non raide : prise en compte des effets cinétiques | 200 |
| 6.6.1 | Effet de bord | 200 |
| 6.6.2 | Résolution analytique du problème pour une petite valeur du paramètre ε | 201 |
| 6.6.3 | Calibration de la cinétique de carbonatation par analyse inverse sur la pâte C45 | 205 |
| 6.6.4 | Validation du modèle analytique à front non raide | 209 |
| 6.6.5 | Analyse critique du modèle de carbonatation analytique à front non raide | 210 |
| 6.7 | Conclusions | 212 |

6.1 Introduction

Selon Tuutti [Tuutti, 1982], la durée de vie des structures en béton armé et précontraint est fonction de deux périodes qui gouvernent les processus de dégradation par corrosion des aciers : i) la période d'incubation de la corrosion qui correspond au temps que mettent les agents agressifs pour atteindre le premier lit d'armatures et ii) la période de propagation de la corrosion. Selon le même auteur, la façon la plus simple et la plus efficace d'augmenter la durée de vie des ouvrages consiste à accroître cette phase d'incubation. C'est aussi l'approche qui est choisie dans le guide de l'A.F.G.C. [Baroghel-Bouny, 2004]. En négligeant la contribution de la propagation de la corrosion pour le calcul de la durée de vie, cette hypothèse est sans doute abusive, notamment pour les parties d'ouvrage protégées des eaux de pluie et les parties de bâtiment en intérieur, dont les aciers peuvent être rapidement dépassivés par carbonatation du fait d'un environnement sec, mais qui possèdent une durée de vie très longue, puisque leur teneur en eau est trop faible pour que la corrosion s'amorce. En revanche, l'évaluation de la durée de la phase d'incubation est une méthode fiable pour connaître la durabilité des structures en extérieur, soumises à des cycles d'humidification-séchage, car la phase de corrosion est alors bien plus courte que la phase de propagation.

On se focalise ici sur les modèles qui prédisent la durée de cette période d'initiation par carbonatation. L'objectif de ce sixième chapitre est essentiellement de présenter les principaux modèles de carbonatation empiriques, semi-analytiques et analytiques. On insiste sur les approches conceptuelles développées, en identifiant quels sont les points communs et les différences fondamentales et en menant, selon le cas, une analyse critique. A la place d'un classement exhaustif et détaillé, on préfère présenter, par ordre croissant de raffinement, les grandes familles de modèles.

6.2 Modèles empiriques

Depuis les années 1970, pour prédire la profondeur de carbonatation X_C , de nombreux modèles empiriques ont été développés en se fondant sur les profondeurs de carbonatation X_C mesurées par projection de phénolphtaléine sur des éprouvettes de laboratoire carbonatées sous conditions accélérées ou sur carottes d'ouvrages. Une synthèse bibliographique, assez exhaustive, a été menée par Parrott [Parrott, 1987]. Ces modèles se présentent sous la forme :

$$X_C = At^\lambda \quad (6.1)$$

A se rapporte à des données de type « matériau » (E/C , dosage en ciment, résistance mécanique, etc.). λ est généralement pris égal à 0,5.

Il faut souligner que les premières échéances de mesure de X_C (en général, 7 jours pour la carbonatation accélérée et quelques années pour la carbonatation *in situ*), utilisées pour caler une loi empirique, sont généralement déjà trop tardives et ne permettent pas d'identifier le comportement du matériau pour de courtes durées d'exposition au CO_2 . Il est donc possible qu'une évolution en racine carrée du temps ne soit que la caractéristique d'un comportement asymptotique. De surcroît, de nombreuses investigations (par exemple [Wierig, 1984] rapporté par Parrott [Parrott, 1987]) attestent que les cycles d'humidification-séchage tendent à réduire la vitesse de carbonatation, en abaissant le paramètre λ , jusqu'à des valeurs proches de 0,25 – 0,35.

La loi (6.1) a été corrigée par Daimon et al. [Daimon *et al.*, 1971] (cf. équation 6.2) en soustrayant une phase d'initiation de la carbonatation (durée t_i) pour tenir compte d'une période de séchage du matériau quand la diffusion du CO_2 est initialement bloquée par des pores capillaires saturés d'eau. Compte tenu des effets cinétiques, mis en évidence dans les chapitres III avec les profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie et IV avec les profils de teneur en $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ obtenus par analyse thermogravimétrique, on pourrait aussi attribuer cet ajustement à la non instantanéité des réactions chimiques, puisqu'un certain temps t_i est alors nécessaire pour que la carbonatation complète de la surface exposée ait lieu.

$$\begin{cases} X_C = 0 \text{ pour } 0 \leq t \leq t_i \\ X_C = A(t - t_i)^\lambda \text{ pour } t \geq t_i \end{cases} \quad (6.2)$$

On a vu dans les paragraphes 1.6.1 et 1.6.2, que, face à la grande diversité des liants hydrauliques utilisés de nos jours, les données d'entrée « matériau » de ces modèles empiriques (E/C , teneur en ciment, résistance mécanique à la compression, etc.) ne sont plus pertinentes pour traduire la complexité de la durabilité des matériaux cimentaires. Par exemple, les additions minérales couramment utilisées consomment une partie de la portlandite par l'intermédiaire de réactions pouzzolaniques (cas des cendres volantes) tout en conférant au matériau une porosité réduite et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la finesse des particules utilisées qui viennent combler une partie des vides (cas des fumées de silice). Ainsi, alors que d'un point de vue strictement chimique ces nouveaux matériaux sont peu durables en raison d'une faible teneur en portlandite, d'un point de vue physique ils constituent une barrière efficace à la pénétration du CO_2 . Un compromis doit donc être trouvé pour formuler convenablement ces matériaux en vue d'assurer leur durabilité. Seuls des modèles physico-chimiques, où interviennent directement comme données d'entrée des indicateurs de durabilité physiques (comme la porosité) et chimiques (comme la teneur en portlandite), peuvent actuellement répondre à ce genre de problématique.

L'hygrométrie de l'environnement, les conditions de cure et la concentration en CO_2 dans l'atmosphère sont des variables essentielles qui ne sont généralement pas prises en

compte dans les modèles empiriques. C'est pourquoi, ces modèles ne sont utilisables que pour une certaine concentration en CO_2 et des conditions climatiques pour lesquelles ils ont été calés et validés. Or, il est indispensable qu'un modèle de carbonatation fasse intervenir ces paramètres environnementaux comme données d'entrée, pour permettre notamment la prédiction correspondante.

Dès lors, l'enjeu pratique de la modélisation de la carbonatation doit reposer sur une « modélisation raisonnée », qui, au lieu de s'appuyer principalement sur des « recettes empiriques », ferait appel à des principes physiques et chimiques, clairs et pertinents.

6.3 Modèles physico-chimiques analytiques : mise en équation simplifiée du problème de carbonatation

Le processus physico-chimique de carbonatation des bétons ne peut pas se modéliser aisément du fait de la complexité de la composition et de la microstructure des matériaux cimentaires. De surcroît, la carbonatation des hydrates engendre une modification du volume des pores, leur colmatage partiel avec le temps, des variations de teneurs en eau dues à la carbonatation, etc. En outre, il existe des gradients de teneur en eau de la surface vers le cœur du matériau en raison des cycles d'humidification-séchage. L'eau peut transférer à travers le matériau par diffusion de la vapeur d'eau ou succion capillaire de la phase liquide. Enfin, la pénétration de la carbonatation est la combinaison de processus complexes associant des réactions chimiques (de vitesse variable) à des transferts de gaz (CO_2) et d'espèces en solution.

Il est donc légitime de commencer par la présentation de modèles physico-chimiques simplifiés qui donnent accès à des résultats analytiques. Les variations de porosité ϕ et de taux de saturation S au cours de la carbonatation ne sont pas prises en compte. On considère une porosité répartie initialement de manière homogène et un degré de saturation, constant en temps et en espace, qui est donné par l'équilibre hygrométrique du béton avec l'humidité relative ambiante. L'hydratation du ciment est supposée stabilisée. La portlandite est prise comme étant l'unique source de matière carbonatable et on ne tient pas compte des interactions chimiques entre les phases solide et aqueuse, ce qui rend impossible la prédiction du pH .

6.3.1 Equation de conservation de la masse

Une modélisation simplifiée repose avant tout sur l'équation de conservation de la matière écrite pour l'élément carbone C :

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_C \quad (6.3)$$

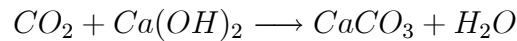
où n_C est le contenu molaire (ou teneur) de l'élément carbone (quantité de matière par unité de volume de matériau cimentaire, mol.L⁻³) et \mathbf{w}_C le flux molaire correspondant (mol.m⁻².s⁻¹).

Le carbone est présent en phase gazeuse dans le CO_2 , en phase liquide dans les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} et en phase solide dans $CaCO_3$. On note c_l la somme des concentrations des espèces H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution aqueuse. $[CO_2]$ est la concentration en CO_2 en phase gazeuse. n_{CaCO_3} désigne le contenu molaire de CO_2 fixé sur la phase solide sous forme de $CaCO_3$ correspondant uniquement à la carbonatation de $Ca(OH)_2$. Ainsi, il est possible d'écrire :

$$n_C = \phi(1 - S)[CO_2] + \phi S c_l + n_{CaCO_3} \quad (6.4)$$

6.3.2 Equation de la cinétique chimique

Sans rentrer dans les détails du mécanisme réactionnel, on choisit une cinétique globale pour la réaction



Différentes expressions de cinétique chimique sont possibles et le choix le plus simple est celui d'une cinétique linéaire de la forme :

$$\overset{\circ}{\xi} = \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = \frac{\phi S}{\tau} (c_l - c_l^{eq}) \quad (6.5)$$

où τ est le temps caractéristique de la réaction chimique et c_l^{eq} la concentration en CO_2 en solution à l'équilibre. Sa valeur peut être négligée car elle est très petite devant les valeurs courantes de c_l .

On suppose une loi d'équilibre linéaire entre le CO_2 en phase gazeuse et le CO_2 en phase aqueuse qui peut exister sous forme de H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} :

$$c_l = k[CO_2] \quad (6.6)$$

En tenant compte de ces simplifications, la loi de cinétique chimique (6.5) s'écrit :

$$\overset{\circ}{\xi} = \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} \approx \frac{\phi S k}{\tau} [CO_2] \quad (6.7)$$

Remarquons que la cinétique de carbonatation s'arrête quand le taux de saturation S s'annule. Ceci traduit que lorsque la phase liquide disparaît dans un matériau cimentaire sa carbonatation est impossible.

6.3.3 Loi de transport du CO_2

Etant donné que le coefficient de diffusion du CO_2 en phase gazeuse est 10^4 fois supérieur à celui des espèces dérivées en phase liquide, on suppose que l'élément carbone se transporte uniquement dans la phase gazeuse par diffusion, ce qui donne $\mathbf{w}_C = \mathbf{w}_{CO_2}$. La loi de transport du CO_2 suit une loi de diffusion classique en milieu poreux :

$$\mathbf{w}_{CO_2} = -D_{CO_2}(\phi, S) \mathbf{grad} [CO_2] \quad (6.8)$$

Dans le cadre d'un problème unidirectionnel $x \in [0, +\infty[$, la combinaison des équations (6.3), (6.4) et (6.8) conduit à l'équation suivante :

$$\phi(1 - S + kS) \frac{\partial [CO_2]}{\partial t} + \overset{\circ}{\xi} = D_{CO_2} \frac{\partial^2 [CO_2]}{\partial x^2} \quad (6.9)$$

où $\overset{\circ}{\xi}$ représente la loi de cinétique de carbonatation :

$$\begin{cases} \overset{\circ}{\xi} = \frac{\phi S k}{\tau} [CO_2] \text{ si } n_{CaCO_3} \leq n_{Ca(OH)_2}^0 \\ \overset{\circ}{\xi} = 0 \text{ si } n_{CaCO_3} = n_{Ca(OH)_2}^0 \end{cases} \quad (6.10)$$

où $n_{Ca(OH)_2}^0$ est la teneur initiale en portlandite.

6.3.4 Conditions initiales et aux limites

La condition à la limite en $x = 0$ traduit le contact permanent du matériau cimentaire avec une atmosphère agressive de concentration en CO_2 fixée à $[CO_2]_0$. Les conditions initiales expriment que le matériau est non dégradé au départ.

Mathématiquement, on a donc pour les conditions initiales :

$$\begin{cases} [CO_2](t = 0, \forall x \geq 0) = c_i^{eq} \approx 0 \\ n_{Ca(OH)_2}(t = 0, \forall x \geq 0) = n_{Ca(OH)_2}^0 \\ n_{CaCO_3}(t = 0, \forall x \geq 0) = 0 \end{cases} \quad (6.11)$$

et pour la condition à la limite :

$$[CO_2](\forall t > 0, x = 0) = [CO_2]_0 \quad (6.12)$$

6.3.5 Propagation d'un front de carbonatation

La loi de cinétique (6.10) exprime qu'il existe un front de carbonatation localisé en $x = X_C(t)$ délimitant deux zones, l'une où la portlandite est entièrement carbonatée (pour $x \leq X_C$), l'autre où le matériau est en cours de carbonatation (pour $x > X_C$). Dans la suite, on se propose de déterminer analytiquement la position de ce front en fonction du temps.

6.3.6 Etude dimensionnelle du problème

On réalise les changements de variables suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} u = \frac{[CO_2]}{[CO_2]_0} \quad v = 1 - \frac{n_{Ca(OH)_2}}{n_{Ca(OH)_2}^0} \\ \varepsilon = \frac{\phi(1 - S + kS)[CO_2]_0}{n_{Ca(OH)_2}^0} \\ D = \frac{D_{CO_2}}{\phi(1 - S + kS)} \\ T = \frac{(1 - S + kS)\tau}{kS} \end{array} \right. \quad (6.13)$$

ε a une signification particulière : c'est le rapport de la teneur du CO_2 en phase gazeuse et liquide (par unité de volume de béton) par la teneur en matière carbonatable (ici, seulement la portlandite). ε exprime la capacité de fixation en CO_2 du matériau cimentaire. La notation v a déjà introduite dans le chapitre IV (cf. § 4.3.3) et correspond au taux de carbonatation de la portlandite.

L'étude des invariants par les transformations affines de toutes les grandeurs figurant dans les équations du problème est réalisée par Mainguy dans le cas de la lixiviation [Mainguy *et al.*, 1999]. En s'inspirant de cette technique pour notre problème de carbonatation, on montre que les fonctions u et v dépendent du paramètre ε et des seules variables z et γ définies par :

$$z = \frac{x}{\sqrt{DT}} \quad \text{et} \quad \gamma = \frac{t}{T} \quad (6.14)$$

Le problème à résoudre se ramène alors à :

$$\text{a) } \frac{\partial u}{\partial \gamma} + \frac{1}{\varepsilon} \frac{\partial v}{\partial \gamma} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad \text{b) } \frac{\partial v}{\partial \gamma} = \begin{cases} \varepsilon u & \text{si } v < 1 \\ 0 & \text{si } v = 1 \end{cases} \quad (6.15)$$

Avec comme conditions initiales :

$$\begin{cases} u(\gamma = 0, \forall z \geq 0) \approx 0 \\ v(\gamma = 0, \forall z \geq 0) = 0 \end{cases} \quad (6.16)$$

et pour la condition à la limite :

$$u(\forall \gamma > 0, z = 0) = 1 \quad (6.17)$$

6.4 Modèle analytique de carbonatation à front raide

On propose de simplifier la modélisation présentée ci-dessus en considérant un temps caractéristique de réaction chimique tendant vers 0 (i.e. $\gamma \rightarrow +\infty$). On montre alors que le front de carbonatation est raide, séparant une zone intégralement carbonatée d'une zone saine.

6.4.1 Cas d'un temps grand devant le temps caractéristique de réaction chimique

Dans le cas où $\gamma \rightarrow +\infty$, il est intéressant d'introduire la variable de Boltzmann y :

$$y = \frac{z}{2\sqrt{\gamma}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (6.18)$$

Cette variable est parfaitement adaptée, alors que son utilisation ne possède pas d'intérêt majeur dans le cas général où la cinétique intervient.

Lorsque la variable γ tend vers l'infini, les fonctions u et v n'en dépendent plus et peuvent être exprimées en fonction de la seule variable y . u et v sont alors dites auto-similaires ou auto-semblables. La propriété d'auto-similarité est intéressante, car elle permet de passer d'un problème aux dérivées partielles à un problème posé sous la forme d'équations différentielles ordinaires, pour lequel la construction d'une solution analytique est plus facile.

En fonction de la variable y , le problème (6.15) se ramène à :

$$\text{a) } 2y \frac{du}{dy} + \frac{2}{\varepsilon} y \frac{dv}{dy} = -\frac{d^2u}{dy^2} \quad \text{b) } -\frac{1}{2\gamma} \frac{dv}{dy} = \begin{cases} \varepsilon u \text{ si } v < 1 \\ 0 \text{ si } v = 1 \end{cases} \quad (6.19)$$

Les conditions initiales sont :

$$\begin{cases} u(y \rightarrow +\infty) \approx 0 \\ v(y \rightarrow +\infty) = 0 \end{cases} \quad (6.20)$$

La condition à la limite est :

$$u(y = 0) = 1 \quad (6.21)$$

C'est l'équation (6.19b) qui indique que si $\gamma \rightarrow +\infty$ alors le front de carbonatation est forcément raide. En effet, en zone partiellement carbonatée ($v < 1$), comme la dérivée dv/dy doit restée physiquement bornée, la seule possibilité qu'il y ait compatibilité entre le membre de gauche et celui de droite est que u soit nulle, c'est-à-dire, qu'à l'aval du front, le CO_2 n'ait pas pénétré et que le matériau soit complètement exempt de toute carbonatation (i.e. $v = 0$).

Il existe donc une valeur de $y = Y_C$ (qualifié d'invariant du problème) qui donne la position du front de carbonatation X_C :

$$\forall t \in [0, +\infty[\quad X_C(t) = 2Y_C\sqrt{Dt} \quad (6.22)$$

La figure 6.1 illustre les fonctions u et v en fonction de y de part et d'autre du front localisé en $y = Y_C$.

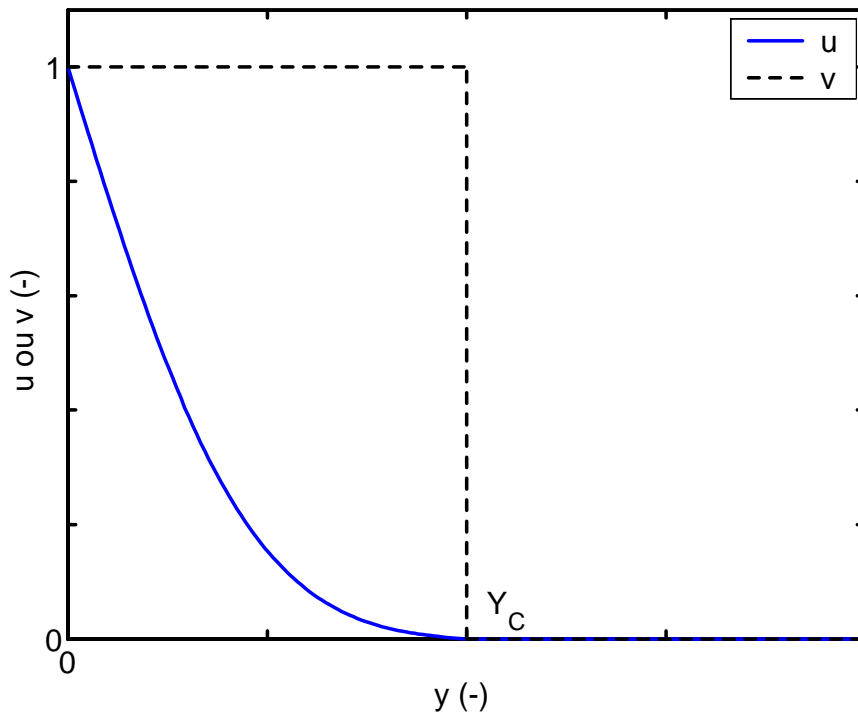


Fig. 6.1 – Localisation du front de carbonatation en $y = Y_C$.

On retrouve avec l'équation (6.22) un résultat, généralement déduit de mesures de profondeur de carbonatation par projection de phénolphtaléine, selon lequel l'évolution du front est en racine carrée du temps.

Pour $y \geq Y_C$, le matériau n'est pas atteint par la carbonatation, donc $u = 0$ et $v = 0$. Par contre, à l'amont du front de carbonatation, le matériau est complètement carbonaté ($v = 1$) et l'équation différentielle donnant u est :

$$\forall y \in]0, Y_C[\quad 2y \frac{du}{dy} = -\frac{d^2u}{dy^2} \quad (6.23)$$

avec comme condition $u(y = 0) = 1$. Alors que la fonction v est discontinue à la traversée du front, u doit être raccordée en $y = Y_C$, ce qui impose $u(y = Y_C) = 0$. Ainsi, la solution particulière de (6.23) est :

$$\forall y \in [0, Y_C] \quad u(y) = 1 - \frac{\operatorname{erf}(y)}{\operatorname{erf}(Y_C)} \quad (6.24)$$

On rappelle que la fonction erf est donnée par :

$$\forall y \geq 0 \quad \operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-a^2) da$$

La détermination de Y_C nécessite le calcul de la dérivée de u pour $y \rightarrow Y_C^-$. Ceci peut se faire par une lecture de l'équation (6.19a) au sens des distributions. En effet, comme $v(y) = 1 - H(y - Y_C)$ (avec H la fonction de Heaviside), il vient :

$$\forall y \geq 0 \quad 2y \frac{du}{dy} - \frac{2}{\varepsilon} Y_C \delta(y - Y_C) = -\frac{d^2u}{dy^2} \quad (6.25)$$

avec δ la fonction de Dirac.

La fonction u est continue en Y_C . Par contre, sa dérivée par rapport à y est *a priori* discontinue en Y_C et peut donc s'écrire comme la somme d'une fonction f continue et d'un heaviside multiplié par une constante \mathcal{C} :

$$\forall y \geq 0 \quad \frac{du}{dy} = f(y) + \mathcal{C}H(y - Y_C)$$

Compte tenu de la forme générale que prend la dérivée de u par rapport à y , l'intégration de l'équation (6.25) entre Y_C^- et Y_C^+ conduit à :

$$\begin{aligned} - \left[\frac{du}{dy} \right]_{y=Y_C} &= \int_{Y_C^-}^{Y_C^+} 2a \frac{du}{dy} da - \frac{2}{\varepsilon} Y_C \int_{Y_C^-}^{Y_C^+} \delta(a - Y_C) da \\ &= -\frac{2}{\varepsilon} Y_C \end{aligned}$$

où $[.]$ désigne le saut de la fonction entre crochets au point indiqué.

Il vient donc que la dérivée de u pour $y \rightarrow Y_C^-$ est égale $-\frac{2}{\varepsilon}Y_C$. En dérivant (6.24) en Y_C^- , on montre de là que Y_C doit satisfaire :

$$\varepsilon e^{-Y_C^2} = \sqrt{\pi}Y_C \operatorname{erf}(Y_C) \quad (6.26)$$

Le calcul de l'invariant Y_C peut aussi se faire en écrivant la conservation de la matière au droit du front de carbonatation. En effet, le flux de CO_2 arrivant au niveau de la position du front s'écrit à l'instant t et au point X_C :

$$\forall t \in [0, +\infty[\quad -D_{CO_2} \frac{\partial [CO_2]}{\partial x}(t, X_C) = \frac{D_{CO_2}[CO_2]_0}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{e^{-Y_C^2}}{\operatorname{erf}(Y_C)} \quad (6.27)$$

A l'aval du front de carbonatation, la quantité de CO_2 fixé à l'instant t est donnée par :

$$\forall t \in [0, +\infty[\quad n_{Ca(OH)_2}^0 \frac{dX_C}{dt}(t) = \sqrt{\frac{D}{t}} Y_C \quad (6.28)$$

Pour satisfaire la conservation de la matière au niveau du front, on égalise les équations (6.27) et (6.28) et on montre alors que Y_C est solution de l'équation (6.26).

L'invariant Y_C ne dépend que du paramètre ε qui est extrêmement faible, même sous conditions de carbonatation accélérée. Par exemple pour le béton $M25$ de l'étude, en prenant $n_{Ca(OH)_2}^0 \approx 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf. chapitre IV, § 4.3.1 pour le dosage de $Ca(OH)_2$), $[CO_2]_0 = 0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ (carbonatation accélérée avec 50 % de CO_2), une porosité $\phi = 0,148$ (porosité accessible à l'eau, cf. chapitre II, tableau 2.5), un taux de saturation de 0,35 et $k = 1$, on trouve $\varepsilon \approx 2.10^{-3}$. Or, une faible valeur du paramètre ε permet d'exprimer directement Y_C en fonction de ε :

$$Y_C \approx \sqrt{\frac{\varepsilon}{2}} \quad (6.29)$$

Cette approximation est valable pour $\varepsilon \leq 0,2$ comme l'indique la figure 6.2, ce qui englobe largement l'ensemble des matériaux cimentaires usuels.

Il est possible d'exprimer analytiquement la profondeur de carbonatation X_C en fonction de la racine carrée du temps et ainsi d'identifier la valeur du paramètre A (cf. équation 6.1), donné en général de manière empirique :

$$X_C = \underbrace{\sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]_0}{n_{Ca(OH)_2}^0}}}_A \sqrt{t} \quad (6.30)$$

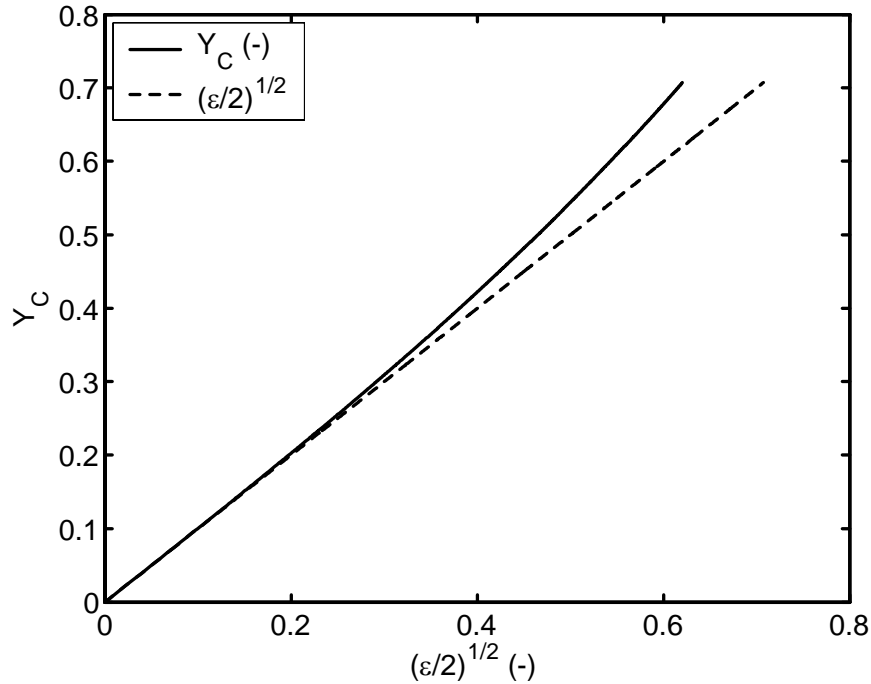


Fig. 6.2 – Valeurs de Y_C en fonction de $\sqrt{\frac{\varepsilon}{2}}$.

Ce résultat a déjà été proposé par Ying-Yu et Qui-Dong [Ying-Yu et Qui-Dong, 1987] et par Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1989] [Papadakis *et al.*, 1991a] [Papadakis et Vayenas, 1991] [Papadakis *et al.*, 1992a]. Ces auteurs écrivent directement que la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO_2 , c'est-à-dire que les réactions chimiques de carbonatation sont supposées instantanées par rapport à la diffusion des gaz ; en d'autres termes, les molécules de CO_2 ne peuvent pas diffuser plus loin que le front de carbonatation, tant qu'il reste des hydrates à carbonater.

Papadakis et al. proposent de considérer en plus que les $C-S-H$ peuvent se carbonater ; ils remplacent ainsi dans l'équation (6.30) $n_{Ca(OH)_2}^0$ par la teneur $n_{Ca(OH)_2}^0 + 3n_{C_3S_2H_3}^0$ (en supposant que la stœchiométrie des $C-S-H$ est $C_3S_2H_3$). En choisissant $Ca(OH)_2$ comme unique source de matière carbonatable, l'approche est évidemment sécuritaire, puisqu'elle surestime la profondeur de carbonatation. Dans les références [Papadakis *et al.*, 1992b] [Papadakis *et al.*, 1992a] [Papadakis, 2000], Papadakis et al. introduisent en outre la notion de pouzzolanité des additions minérales, ajoutées dans ou avec les ciments, qui consomment une partie de la portlandite. Les auteurs indiquent plusieurs formules simples qui permettent de corriger la teneur en matière carbonatable en tenant compte de la pouzzolanité.

Dans la formule (6.30), le coefficient de diffusion effectif au CO_2 gaz (D_{CO_2}) dépend de la porosité et du taux de saturation du matériau. On peut utiliser la formule semi-

empirique présentée dans le chapitre I (cf. § 1.6.3, équation 1.16). Or, pour $x \leq X_C$, la pénétration du CO_2 est régie par de la diffusion pure à travers un matériau intégralement carbonaté. Ce faisant, dans l'équation (6.30), le coefficient D_{CO_2} dépend de caractéristiques microstructurales et hydriques qui correspondent à l'état carbonaté.

Le paramètre ε restant petit devant 1 et comme $Y_C \approx \sqrt{\varepsilon/2}$ (cf. équation 6.29), on peut simplifier l'expression (6.24) donnant la concentration en CO_2 en zone carbonatée pour $y \leq Y_C$ (i.e. $x \leq X_C(t)$). On obtient un profil linéaire de CO_2 en zone carbonatée :

$$\forall t \in [0, +\infty[\quad \forall x \in [0, X_C(t)] \quad u(t, x) = 1 - \frac{x}{X_C(t)}$$

Pour le béton *M25*, les profils de u et v après 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée sont fournis sur la figure 6.3, tandis que la figure 6.4 représente la profondeur de carbonatation en fonction du temps. Le modèle de Papadakis fournit une prédiction satisfaisante de la carbonatation accélérée du *M25* pour les courtes échéances ($t \leq 14$ jours).

6.4.2 Loi de passage entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle

Une loi de passage doit permettre de calculer une profondeur de carbonatation pour des conditions naturelles d'exposition en fonction d'un résultat de carbonatation accélérée. La formule (6.30) offre la possibilité d'une telle démarche entre les essais accélérés et la carbonatation naturelle, sous l'hypothèse que l'état hydrique du matériau ne varie pas dans le temps et qu'il reste *in situ* à l'équilibre avec l'humidité environnementale moyenne. On propose d'analyser si cette loi de passage est acceptable.

Le temps de carbonatation naturelle t^{ext} nécessaire pour obtenir la même profondeur de carbonatation que sous conditions accélérées (appliquées pendant une durée t^{labo}) est donnée par la formule suivante :

$$\frac{t^{ext}}{t^{labo}} = \frac{[CO_2]_0^{labo} D_{CO_2}^{labo}}{[CO_2]_0^{ext} D_{CO_2}^{ext}} \quad (6.31)$$

Pour tenir compte des différences d'état hygrométrique entre le laboratoire et l'extérieur, on considère la loi d'évolution de D_{CO_2} en fonction de ϕ et S citée dans le chapitre I (cf. équation 1.16) et on fait directement intervenir dans l'équation (6.31) les états hydriques des matériaux sous conditions d'exposition naturelle et sous conditions de laboratoire à travers les taux de saturation S^{ext} et S^{labo} :

$$\frac{t^{ext}}{t^{labo}} = \frac{[CO_2]_0^{labo}}{[CO_2]_0^{ext}} \left(\frac{1 - S^{labo}}{1 - S^{ext}} \right)^{4,2} \quad (6.32)$$

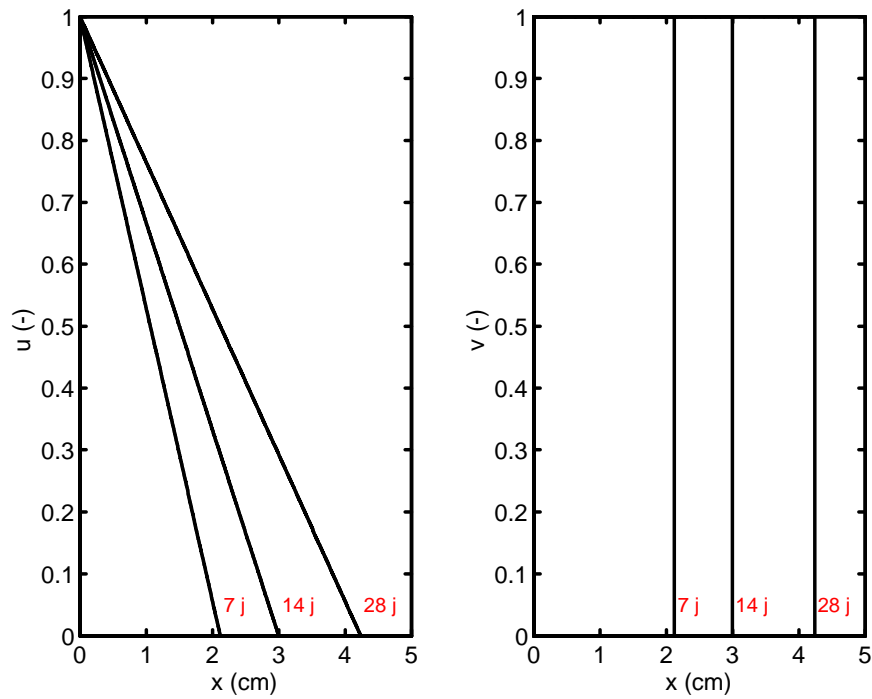


Fig. 6.3 – Profils calculés (modèle à front raide) de u et v à l'issue de 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée (50 % de CO_2) d'une éprouvette de M25.

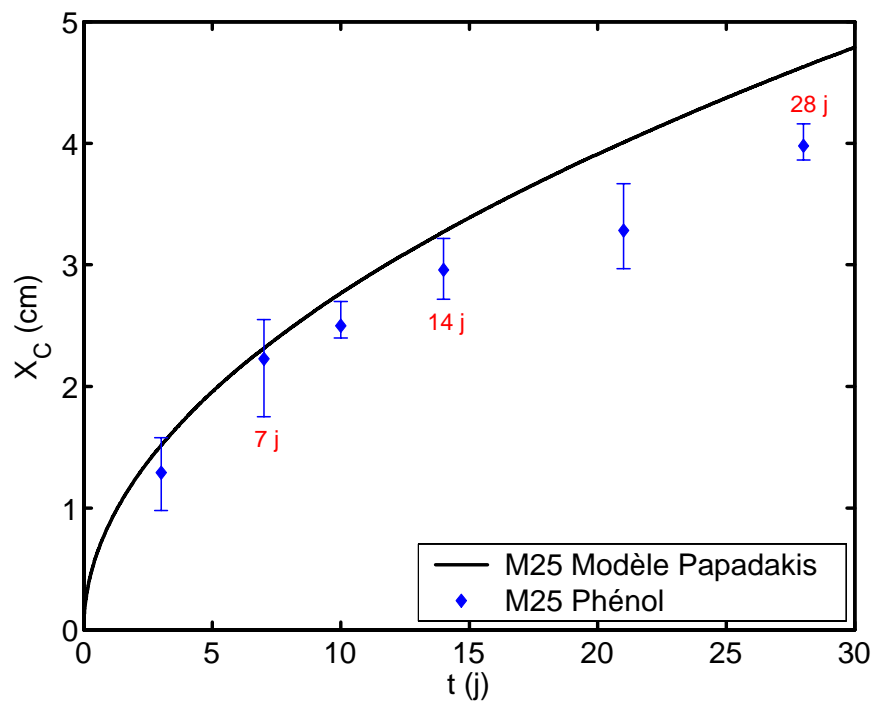


Fig. 6.4 – Evolution de la profondeur de carbonatation X_C en fonction du temps pour le béton M25 carbonaté sous conditions accélérées (modèle de Papadakis à front raide). Comparaison avec les résultats de projection de phénolphtaléine.

Pour le béton *M25*, on note une profondeur de carbonatation par projection de phénolphtaléine d'à peu près 1,2 cm après 3 jours de carbonatation accélérée (avec un prétraitement *S1*, cf. chapitre II, § 2.3.3). La profondeur de carbonatation mesurée en laboratoire à l'échéance de 3 jours équivaut avec l'équation (6.32), pour des conditions naturelles, à une exposition de 8,2 années. Par ailleurs, on dispose de résultats de carbonatation *in situ* après 4 années d'exposition en zone périurbaine à Melun (banlieue parisienne) sur sites de vieillissement (cf. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b]). L'humidité relative moyenne extérieure est proche de 78 % et la teneur en CO_2 moyenne de 0,05 %. La profondeur de carbonatation mesurée sur site par projection de phénolphtaléine est de 1 cm.

Cette loi de passage tend donc à sous-estimer la profondeur de carbonatation *in situ*. Cette constatation (déjà rapportée dans [Sanjuan *et al.*, 2003]) est de prime abord déroutante, puisque la carbonatation *in situ* s'effectue avec des cycles de mouillage-séchage qui ne sont pas pris en compte dans le modèle à front raide et qui devraient venir naturellement freiner la pénétration du CO_2 . On oublie en fait que cet écart est aussi lié aux effets de peau observés pour les bétons de site qui se traduisent par une porosité plus forte et une teneur en matière carbonatable plus faible au niveau des parements dont le décoffrage est généralement trop précoce pour que leur hydratation soit du même niveau que celle des bétons de laboratoire. Cette propriété du béton près de la surface d'exposition au CO_2 tend à faciliter la progression de la carbonatation et à compenser l'effet contraire qu'induisent les cycles de mouillage-séchage. Sans dosage de la portlandite et mesure de la porosité près du parement, il convient donc d'utiliser ces lois de passage entre carbonatation accélérée et carbonatation naturelle avec énormément de précautions.

6.4.3 Analyse critique du modèle à front raide

Un tel modèle de carbonatation à front raide a bien sûr l'avantage d'être très simple d'emploi. Ses données d'entrée correspondent de plus aux indicateurs de durabilité couramment sélectionnés (cf. guide A.F.G.C. [Baroghel-Bouny, 2004]). En partant du principe que le front de carbonatation est raide, ce modèle permet de prendre en compte, au travers des propriétés de transfert, le colmatage de la microstructure lors de la carbonatation. De plus, il peut considérer d'autres hydrates que la portlandite en tant que matière carbonatable.

Cependant, ce modèle ne prend pas en compte les gradients d'humidité qui peuvent exister, d'une part en raison du prétraitement par étuvage qui intervient avant l'essai de carbonatation accéléré et, d'autre part, du fait des cycles d'humidification-séchage lorsque la carbonatation a lieu *in situ*. Enfin, on a pu constater (cf. chapitres III, IV et V) que les profils de carbonatation accélérée (CO_2 fixé, teneurs en hydrates et en carbonates de calcium, porosité, etc.) ne sont pas raides et, ce faisant, que l'hypothèse d'une cinétique de carbonatation infiniment rapide est abusive.

6.5 Modèle semi-analytique de Bakker : un modèle de carbonatation à front raide avec prise en compte des cycles de mouillage-séchage

Le béton, prétraité par séchage, est exposé dans l'enceinte de carbonatation accélérée à une humidité relative constante. Le transfert d'humidité est dû à l'écart d'humidité relative entre l'extérieur et les pores du matériau, au gradient hydrique initial résultant du prétraitement et à l'apport d'eau libre par carbonatation. Toutefois, à l'échelle des temps de l'essai de carbonatation accélérée (56 jours au maximum), on a pu se rendre compte par gammadensimétrie (cf. chapitre III, § 3.5.2) que les transferts de séchage restaient limités. Le modèle de carbonatation à front raide, qui ne tient pas compte des transferts hydriques, est donc plutôt adapté pour la prédiction de la profondeur de carbonatation sous conditions accélérées.

On peut s'interroger toutefois sur la pertinence du modèle à front raide pour de telles conditions hydriques sachant qu'elles sont très peu favorables à la corrosion des aciers. La prédiction trouve son utilité si elle est valide pour des conditions climatiques qui conduisent à la corrosion, c'est-à-dire, dans la pratique, les cycles de mouillage-séchage. Le seul modèle analytique simple, qui, à notre connaissance, permette d'évaluer le degré de carbonatation d'un béton soumis à des conditions climatiques variables dans le temps, est le modèle de Bakker [Bakker, 1988].

6.5.1 Hypothèses du modèle de Bakker

Les bases de ce modèle sont les suivantes :

- La carbonatation se propage suivant un front raide et la modélisation de sa progression est donnée par la formule analytique (6.30) : $X_C = A\sqrt{t}$;
- Le séchage du matériau est décrit par la pénétration d'un front raide, évoluant en racine carrée du temps et séparant une zone où l'humidité est maximale ($HR = 100\%$) d'une autre où l'humidité est égale à celle fixée à l'extérieur : $X_S = B\sqrt{t}$;
- L'étape limitante est la phase de carbonatation par rapport au séchage : c'est-à-dire $A < B$;
- L'imbibition du matériau est instantané par rapport au séchage et à la carbonatation;
- Enfin, la carbonatation est impossible quand le matériau est imbibé ($HR = 100\%$) et le processus de carbonatation peut débuter dès que le béton commence à sécher.

La figure 6.5 illustre comment Bakker couple la carbonatation avec les effets climatiques. Le béton, initialement humide, sèche pendant une durée t_s et se carbonate; la

profondeur de carbonatation atteinte est $X_C(1)$. Au-delà de t_s , le béton est imbibé pendant t_h , ce qui ramène la profondeur de séchage à 0. La profondeur de carbonatation est conservée, mais n'évolue plus. Au temps $t_s + t_h$, le béton connaît une nouvelle phase de séchage. La carbonatation ne reprend que quand le front de séchage a atteint la profondeur de carbonatation $X_C(1)$ acquise au précédent cycle d'humidification-séchage. A l'échéance $2t_s + t_h$, la profondeur de carbonatation atteinte est $X_C(2)$. Ensuite, le béton connaît un nouveau cycle et ainsi de suite.

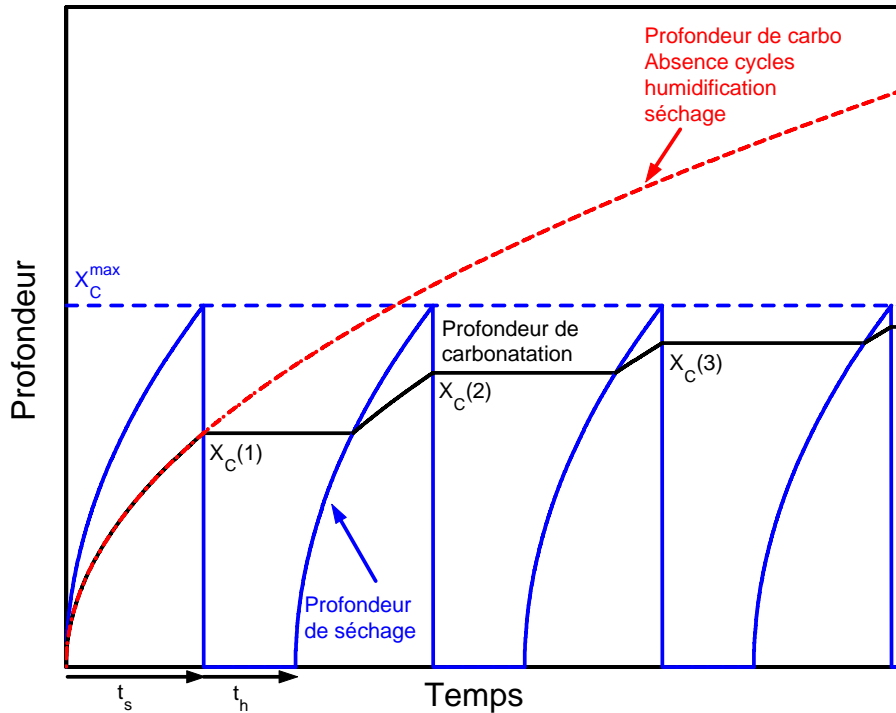


Fig. 6.5 – Prise en compte de l'influence des cycles de mouillage sur la progression de la carbonatation (Modèle de Bakker [Bakker, 1988]).

On détermine la profondeur de carbonatation du béton en tenant compte des cycles de mouillage-séchage si on introduit un temps effectif de carbonatation, calculé en soustrayant, à l'âge réel du béton, la durée totale des phases de mouillage et le temps que met le front de séchage pour atteindre le front de carbonatation après chaque période d'imbibition.

Après n cycles, l'âge réel du béton est égal à :

$$t(n) = nt_s + (n - 1)t_h$$

Le temps effectif $t_{ef}(n)$ de carbonatation est donné de manière itérative par :

$$\begin{cases} t_{eff}(1) = t_s \\ t_{eff}(n) = nt_s - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{X_C(i)^2}{B^2} \text{ pour } n \geq 2 \end{cases}$$

où $X_C(i)$ est la profondeur de carbonatation après $i \leq n - 1$ cycles. $X_C(i)$ est donnée par :

$$X_C(i) = A\sqrt{t_{eff}(i)}$$

On remarque que la profondeur de carbonatation ne peut pas excéder la valeur maximale que prend la profondeur de séchage, c'est-à-dire $B\sqrt{t_s}$ (cf. figure 6.5).

6.5.2 Mise en pratique du modèle de Bakker

On choisit d'illustrer les résultats du modèle de Bakker sur le béton *M25* soumis à la carbonatation naturelle avec cycles d'humidification-séchage. On doit pour ce faire calculer les cinétiques de séchage et de carbonatation.

CINÉTIQUE DE SÉCHAGE SELON BAKKER

La profondeur atteinte par le front de séchage dans le béton est décrite par la relation :

$$X_S = \sqrt{\frac{2D_{H_2O}([H_2O]^{HR=100\%} - [H_2O]^{HR=65\%})}{\Delta n_{H_2O}^0}} \sqrt{t}$$

où D_{H_2O} est le coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau dans le matériau.

Pour un béton ordinaire, Bakker propose de prendre $D_{H_2O} = 4,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour décrire un séchage de $HR = 100\%$ à 65% . $[H_2O]^{HR=100\%} - [H_2O]^{HR=65\%}$ est la différence de concentration en vapeur d'eau dans la phase gazeuse entre l'aval du front de séchage ($HR = 100\%$) et l'extérieur ($HR = 65\%$) : elle est égale à $0,335 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ à 20° C . $\Delta n_{H_2O}^0$ représente la quantité en eau (par unité de volume de béton) s'évaporant quand l'humidité relative du matériau passe de 100% à 65% . Si ΔS est la variation de taux de saturation correspondante (elle est déduite de la courbe de désorption du matériau, cf. § 2.5.3), on exprime $\Delta n_{H_2O}^0$ en fonction de ΔS , de la porosité ϕ et du volume molaire de l'eau \bar{v}_{H_2O} : $\Delta n_{H_2O}^0 = \phi \Delta S / \bar{v}_{H_2O}$. Pour le *M25*, on trouve $\Delta n_{H_2O}^0 \approx 6170 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ et la cinétique de séchage s'écrit alors $X_S = 72 \cdot 10^{-7} \sqrt{t}$ (avec t en secondes), ce qui est cohérent avec le résultat de Bakker qui propose $X_S = 67 \cdot 10^{-7} \sqrt{t}$ pour un béton ordinaire.

CINÉTIQUE DE CARBONATATION (MODÈLE À FRONT RAIDE)

En ce qui concerne la cinétique de carbonatation du *M25*, on distingue deux cas : d'une part, la cinétique correspondant aux caractéristiques du béton de laboratoire et, d'autre part, la cinétique associée au béton du site de vieillissement de Melun (cf. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b]), les différences portant essentiellement sur la teneur en portlandite ($\approx 1,2 \text{ mol.L}^{-1}$ en laboratoire contre $\approx 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ *in situ* au niveau de la surface). Pour le *M25* de laboratoire, la cinétique de carbonatation naturelle est $X_C = 6,6 \cdot 10^{-7} \sqrt{t}$ et pour le *M25 in situ* la cinétique est donnée par $X_C = 11,3 \cdot 10^{-7} \sqrt{t}$. Indépendamment des cycles de mouillage-séchage, la carbonatation du béton de laboratoire est donc plus lente que celle du béton de site du fait d'une plus faible teneur en portlandite.

Sans cycles de mouillage séchage, la figure 6.6 montre, à partir du modèle à front raide, les cinétiques de carbonatation pour le béton de laboratoire et pour le béton *in situ* (caractéristiques du béton du site de vieillissement). On indique également la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine sur le site de Melun. On remarque que cette mesure est inscrite entre les profondeurs prédites en utilisant soit les caractéristiques du matériau de laboratoire, soit celles du matériau de site vieillissant.

La figure 6.6 illustre par ailleurs pour le béton *M25* (caractéristiques du béton du site de vieillissement) des cinétiques de carbonatation suivant la fréquence des cycles d'humidification-séchage : 6 heures de pluie 1 fois par semaine ($t_s + t_h = 1$ semaine), 1 fois par mois ($t_s + t_h = 1$ mois) ou encore 2 fois par an ($t_s + t_h = 0,5$ année). On remarque, qu'en raison des cycles, la courbe $t \rightarrow X_C(t)$ n'évolue pas en racine carrée du temps et tend asymptotiquement vers la valeur de profondeur maximale de séchage : $B\sqrt{t_s}$. C'est en supposant une fréquence d'humidification de 6 heures par mois, que l'on se rapproche au mieux de la profondeur de carbonatation mesurée sur le site de Melun au bout de 4 années d'exposition. Bakker signale dans [Bakker, 1993] que, pour les Pays-Bas, la fréquence d'humidification correcte est de 6 heures par semaine.

6.5.3 Analyse critique du modèle de Bakker

Le modèle de Bakker est simple d'emploi car il fournit une prédiction de la carbonatation naturelle sur la base d'assez peu de données d'entrée et à partir d'un algorithme facilement programmable. De plus, comparativement au modèle à front raide, il montre clairement l'importance des cycles d'humidification-séchage sur la carbonatation.

Néanmoins, la modélisation du séchage que propose Bakker pose certains problèmes. D'une part, on sait que le front de séchage n'est pas raide (cf. [Mainguy, 1999]). D'autre part, le coefficient effectif de diffusion qu'utilise Bakker n'apparaît pas très accessible ;

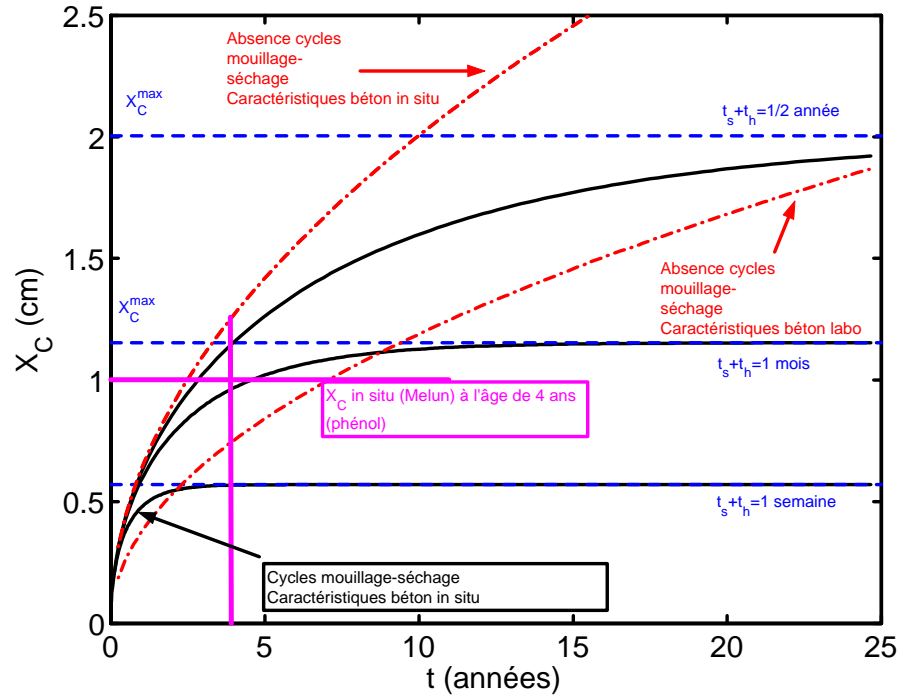


Fig. 6.6 – Effets des cycles de mouillage-séchage sur la profondeur de carbonatation d'un béton. Cas du béton M25 soumis à la carbonatation *in situ* (site de vieillissement de Melun).

cette quantité est en effet délicate à mesurer compte tenu qu'il est très difficile de dissocier le transport d'eau liquide du transport de la vapeur. De plus, comme le souligne Chaussadent [Chaussadent, 1999], le coefficient effectif de diffusion de la vapeur d'eau qu'utilise Bakker apparaît très élevé par rapport aux valeurs référencées dans la littérature : par exemple, même si la diffusivité hydrique se rapporte à la fois au transport de la vapeur d'eau et à la capacité d'adsorption-désorption du matériau et est donc inférieur au coefficient de diffusion effectif indiqué par Bakker, les auteurs Villain et Thiery [Villain et Thiery, 2005a] mesurent pour le M25, à partir de l'essai à la coupelle, une diffusivité hydrique nettement plus petite (4 ordres de grandeur) avoisinant $5.10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ autour de $HR = 65 \%$, alors que Bakker propose $D_{H_2O} = 4,8.10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. En fait, il faut bien prendre conscience que le coefficient D_{H_2O} qu'utilise Bakker est adapté à sa modélisation du séchage d'un matériau cimentaire à partir d'un état imbibé ($HR = 100 \%$) jusqu'à un état d'équilibre correspondant à $HR = 65\%$, alors que les valeurs de diffusivité hydrique référencées dans la littérature sont généralement mesurées sur un intervalle d'humidité relative étroit (cf. [Perrin *et al.*, 1998]).

6.6 Modèle analytique de carbonatation à front non raide : prise en compte des effets cinétiques

Dans cette section, on revient au cas où le temps caractéristique τ de réaction chimique de carbonatation ne peut pas être considéré comme infiniment petit. De ce fait, les solutions du problème ne sont plus auto-similaires et il est préférable de revenir à la variable z introduite avec l'équation (6.14a) plutôt que d'utiliser la variable de Boltzmann y employée pour traiter le problème de propagation d'un front raide de carbonatation (cf. équation 6.18). Avec les variables z et γ (pour γ , cf. équation 6.14b) et le paramètre ε , on reprend le problème de diffusion-réaction sous sa forme adimensionnée (6.15), avec les conditions initiales (6.16) et les conditions aux limites (6.17). Les travaux qui suivent ont été publiés par Thiery et al. dans l'article [Thiery *et al.*, 2004b].

6.6.1 Effet de bord

La deuxième équation du système (6.15) montre que, du fait de la cinétique, la carbonatation du bord du matériau en $z = 0$ n'est pas instantanée et prend un certain temps d'initiation t_i . Ce phénomène est à l'origine d'un effet de surface. Ce temps est déterminé à partir de l'équation (b) du système (6.15) écrite en $z = 0$ au bord de l'éprouvette où $u = 1$ (c'est-à-dire $[CO_2] = [CO_2]_0$) :

$$\frac{\partial v}{\partial \gamma} = \begin{cases} \varepsilon & \text{si } v < 1 \\ 0 & \text{si } v = 1 \end{cases}$$

Ainsi, le contenu molaire de $CaCO_3$ formé en surface est donc donné par :

$$\begin{cases} \forall \gamma < 1/\varepsilon & v(\gamma, z = 0) = \varepsilon\gamma \\ \forall \gamma \geq 1/\varepsilon & v(\gamma, z = 0) = 1 \end{cases}$$

Ce faisant, pour $\gamma = 1/\varepsilon$, c'est-à-dire $t = t_i = T/\varepsilon$, la carbonatation du bord de l'éprouvette est complète. Pour $\gamma < 1/\varepsilon$ ($t < t_i$), la surface est en cours de carbonatation et pour $\gamma \geq 1/\varepsilon$ ($t \geq t_i$) un front de carbonatation progresse dans le matériau et sépare une zone complètement carbonatée ($v = 1$) d'une autre où de la portlandite est encore présente ($v < 1$). On localise ce front en $z = Z_C$ ($\iff X = X_C$).

On remarquera que le temps d'initiation de la carbonatation $t_i = T/\varepsilon$ est d'autant plus grand que le paramètre ε est petit : il sera donc plus élevé en situation de carbonatation naturelle que pour une carbonatation accélérée.

Pour $\gamma < 1/\varepsilon$, u vérifie l'équation suivante :

$$\frac{\partial u}{\partial \gamma} + u = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2}$$

Avec comme condition initiale :

$$u(\gamma = 0, \forall z \geq 0) \approx 0$$

et pour condition à la limite :

$$u(\forall \gamma > 0, z = 0) = 1$$

La solution générale est donnée par Danckwerts [Danckwerts, 1950] [Danckwerts et Sharma, 1966], par Crank [Crank, 1995] et par Mainguy [Mainguy, 1999] :

$$\forall \gamma < 1/\varepsilon \quad \forall z \geq 0 \quad u(\gamma, z) = \cosh(z) - \frac{1}{2} \left[e^{-z} \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\gamma}} - \sqrt{\gamma} \right) + e^z \operatorname{erf} \left(\frac{z}{2\sqrt{\gamma}} + \sqrt{\gamma} \right) \right] \quad (6.33)$$

Il vient également que :

$$\forall \gamma < 1/\varepsilon \quad \forall z \geq 0 \quad v(\gamma, z) = \varepsilon \int_0^\gamma u(a, z) da \quad (6.34)$$

6.6.2 Résolution analytique du problème pour une petite valeur du paramètre ε

Comme on l'a vu précédemment (cf. § 6.4.1), le paramètre ε est très petit devant 1 pour les matériaux cimentaires, ce qui permet d'établir une solution analytique pour le problème (6.15) assorti de ses conditions initiales et à la limite.

On introduit une nouvelle variable η définie par :

$$\eta = \varepsilon \gamma = \frac{t}{t_i}$$

Cette nouvelle variable permet un repérage direct du temps nécessaire pour la carbonatation complète de la surface du matériau en $\eta = 1$.

EFFET DE SURFACE POUR $\eta < 1$

Pour $z \ll 2\eta/\varepsilon$, l'équation (6.34) se simplifie et s'écrit alors :

$$\forall \eta < 1 \quad \forall z \ll \frac{2\eta}{\varepsilon} \quad u(\eta, z) = \cosh(z) - \sinh(z) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\eta/\varepsilon}\right)$$

La fonction erf devenant très proche de 1 lorsque son argument dépasse 2, c'est-à-dire $\eta \geq 4\varepsilon$, on a alors :

$$\forall \eta \in [4\varepsilon, 1[\quad \forall z \ll \frac{2\eta}{\varepsilon} \quad u(\eta, z) = e^{-z}$$

Ainsi, pour $\varepsilon \ll 1$ et tant que toute la portlandite n'a pas été consommée en $z = 0$, le profil de u en fonction de z se stabilise rapidement sous la forme d'une exponentielle décroissante de la variable z , indépendamment de η (cf. figure 6.7).

De là, à partir de l'équation (6.34), on a aussi :

$$\forall \eta \in [4\varepsilon, 1[\quad \forall z \ll \frac{2\eta}{\varepsilon} \quad v(\eta, z) = \eta e^{-z}$$

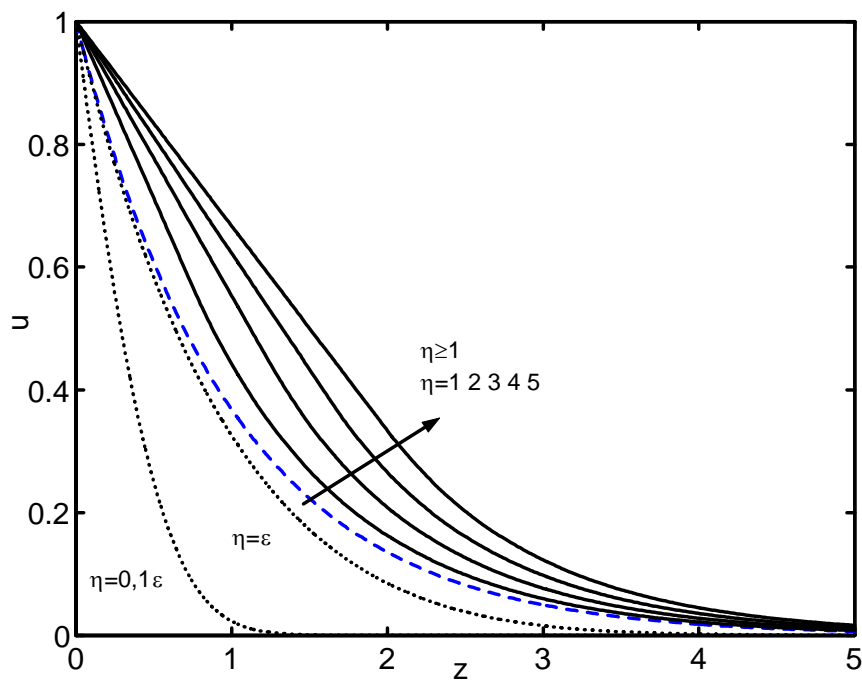


Fig. 6.7 – Profils de la variable u en fonction de z pour différentes valeurs de η .

CAS $\eta \geq 1$

En fonction des variables z et η , le système (6.15) s'écrit :

$$\text{a) } \underbrace{\varepsilon \frac{\partial u}{\partial \eta}}_{\text{Négligé}} + \frac{\partial v}{\partial \eta} = \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad \text{b) } \frac{\partial v}{\partial \eta} = \begin{cases} u & \text{si } v < 1 \\ 0 & \text{si } v = 1 \end{cases} \quad (6.35)$$

avec comme conditions initiales :

$$\begin{cases} u(\eta = 1, \forall z \geq 0) = e^{-z} \\ v(\eta = 1, \forall z \geq 0) = \eta e^{-z} \end{cases} \quad (6.36)$$

et comme condition à la limite :

$$u(\forall \eta \geq 1, z = 0) = 1 \quad (6.37)$$

Etant donné que $\varepsilon \ll 1$, le terme $\varepsilon \partial u / \partial \eta$ peut être négligé dans l'équation (6.35a) et le système d'équation (6.35) devient indépendant du paramètre ε . Exprimées en fonction des variables z et η , les solutions u et v du problème ne dépendent plus de ε .

Pour $z < Z_C(\eta)$, $v = 1$ et ainsi $\partial^2 u / \partial z^2 = 0$ d'après (6.35a). La fonction u admet alors comme solution :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \forall z < Z_C(\eta) \quad u(\eta, z) = 1 + [u_Z(\eta) - 1] \frac{z}{Z_C(\eta)}$$

$u_Z(\eta)$ correspondant à la valeur prise par u en $z = Z_C(\eta)$.

Pour $z > Z_C(\eta)$, $v(z) < 1$ et ainsi $\partial^2 u / \partial z^2 = u$. La fonction u , solution bornée de (6.35a), s'écrit alors :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \forall z > Z_C(\eta) \quad u(\eta, z) = u_Z(\eta) e^{-[z - Z_C(\eta)]}$$

L'équation (b) du système (6.35) permet d'exprimer v sous la forme suivante :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \forall z > Z_C(\eta) \quad v(\eta, z) = \int_1^\eta u_Z(a) e^{-[z - Z_C(a)]} da + e^{-z} \quad (6.38)$$

Raccordement des solutions en $z = Z_C(\eta)$. Les fonctions u et v présentent une discontinuité de leurs dérivées partielles par rapport aux variables d'espace z et de temps η . Les relations d'Hadamard [Hadamard, 1903] imposent alors :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \left[\frac{\partial f}{\partial \eta} \right]_{z=Z_C(\eta)} = - \frac{dZ_C}{d\eta} \left[\frac{\partial f}{\partial z} \right]_{z=Z_C(\eta)} \quad \text{avec } f = u \text{ ou } v \quad (6.39)$$

[.] désigne le saut de la fonction entre crochets à la traversée de la discontinuité en $z = Z_C(\eta)$.

La relation d'Hadamard (6.39) est appliquée à v au droit du front de carbonatation en $z = Z_C(\eta)$. A partir de l'équation (6.38), les sauts des dérivées partielles de v par rapport aux variables z et η sont calculés :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \left[\frac{\partial v}{\partial z} \right]_{z=Z_C(\eta)} = -v(\eta, Z_C(\eta)) \text{ et } \left[\frac{\partial v}{\partial \eta} \right]_{z=Z_C(\eta)} = u_Z(\eta) \quad (6.40)$$

La fonction v doit être physiquement continue en Z_C , ainsi :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad v(\eta, Z_C(\eta)) = v(\eta, z < Z_C(\eta)) = 1$$

Compte tenu de la continuité de v en Z_C , la relation d'Hadamard (6.39), appliquée à v à l'aide des équations de (6.40), donne :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad u_Z(\eta) = \frac{dZ_C}{d\eta} \quad (6.41)$$

On note que pour la fonction u la condition d'Hadamard est automatiquement vérifiée :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad \left[\frac{\partial u}{\partial \eta} \right]_{z=Z_C(\eta)} = -\frac{dZ_C}{d\eta} \left(-u_Z(\eta) - [u_Z(\eta) - 1] \frac{1}{Z_C(\eta)} \right) = -\frac{dZ_C}{d\eta} \left[\frac{\partial u}{\partial z} \right]_{z=Z_C(\eta)}$$

Il est possible d'exprimer la dérivée seconde de u par rapport à z à l'aide d'une fonction continue en z et une fonction de Dirac :

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = f(\eta, z) + \left[\frac{\partial u}{\partial z} \right]_{z=Z_C(\eta)} \delta(z - Z_C(\eta)) + \mathcal{C}H(z - Z_C(\eta))$$

En injectant cette expression de dans l'équation (6.35) écrite au sens des distributions, on montre que $\left[\frac{\partial u}{\partial z} \right]_{z=Z_C(\eta)}$ est nul et ainsi que $\frac{\partial u}{\partial z}$ est continue en $z = Z_C(\eta)$. De là, il vient que :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad u_Z(\eta) = \frac{1}{1 + Z_C(\eta)} \quad (6.42)$$

Les équations (6.41) et (6.42) permettent d'écrire que Z_C est solution de l'équation différentielle suivante :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad [1 + Z_C(\eta)] \frac{dZ_C}{d\eta} = 1$$

avec comme condition initiale :

$$Z_C(1) = 0$$

La solution est donnée par :

$$\forall \eta \in [1, +\infty[\quad Z_C(\eta) = \sqrt{2\eta - 1} - 1 \quad (6.43)$$

En combinant les équations (6.38) et (6.41), on peut exprimer :

$$\begin{aligned} \forall \eta \in [1, +\infty[\quad \forall z > Z_C(\eta) \quad v(\eta, z) &= \int_1^\eta \frac{dZ_C}{da} e^{-[z-Z_C(a)]} da + e^{-z} \\ &= \int_1^\eta \frac{d}{da} (e^{-[z-Z_C(a)]}) da + e^{-z} \\ &= (e^{-[z-Z_C(\eta)]} - e^{-[z-0]}) + e^{-z} \\ &= e^{-[z-Z_C(\eta)]} \end{aligned}$$

Les expressions analytiques des fonctions Z_C , u et v sont récapitulées dans le tableau 6.1. Elles sont également représentées sur les figures 6.7 (pour u) et 6.8 (pour v).

A un temps donné (ou un η donné), on peut quantifier la largeur du front de carbonatation à partir de la tangente à la courbe $z \rightarrow v(\eta, z)$ et de son intersection avec l'axe des abscisses (cf. figure 6.8). On trouve que cette largeur vaut $z = 1$. Ramenée à la variable d'espace x , cette largeur vaut $\delta = \sqrt{DT}$ soit :

$$\delta = \sqrt{\frac{D_{CO_2}\tau}{k\phi S}} \quad (6.44)$$

Notons que pour un temps caractéristique (τ ou T) tendant vers 0, la variable η devient grande devant 1 et alors $\forall \eta \in [1, +\infty[\quad Z_C(\eta) = \sqrt{2\eta}$, ce qui rejoint la solution correspondant à la propagation d'un front raide de carbonatation (cf. équation 6.30).

6.6.3 Calibration de la cinétique de carbonatation par analyse inverse sur la pâte C45

Ce modèle simplifié de carbonatation à front non raide nécessite le calage du paramètre cinétique τ/k . Une analyse inverse permet de l'évaluer à partir des profils de carbonatation

| |
|--|
| $\forall \eta \in [4\varepsilon, 1[\quad \forall z \ll \frac{2\eta}{\varepsilon} \quad \begin{cases} u(\eta, z) = e^{-z} \\ v(\eta, z) = \eta e^{-z} \end{cases}$ |
| $\forall \eta \in [1, +\infty[\quad Z_C(\eta) = \sqrt{2\eta - 1} - 1$ |
| $\forall z \leq Z_C(\eta) \quad \begin{cases} u(\eta, z) = 1 + [u_Z(\eta) - 1] \frac{z}{Z_C(\eta)} \\ v(\eta, z) = 1 \end{cases}$ |
| $\forall z \geq Z_C(\eta) \quad \begin{cases} u(\eta, z) = \frac{1}{1+Z_C(\eta)} e^{-[z-Z_C(\eta)]} \\ v(\eta, z) = e^{-[z-Z_C(\eta)]} \end{cases}$ |

Tab. 6.1 – Tableau récapitulatif des formes analytiques des fonction u et v .

accélérée obtenus par analyse thermogravimétrique sur la pâte de ciment $C45$. Considéré comme indépendant de la formulation, sa valeur est ensuite utilisée pour appliquer ce modèle simplifié aux bétons.

La calibration est réalisée à partir de la pâte de ciment $C45$ de $E/C = 0,45$ (pour les caractéristiques du ciment, cf. chapitre II, tableau 2.1). Ses caractéristiques physico-chimiques sont rappelées dans le tableau 6.2.

Des mesures de porosité accessible à l'eau ont été réalisées par pesée hydrostatique (cf. chapitres II, tableau 2.6 et cf. chapitre V, tableau 5.1). ϕ désigne la porosité du matériau sain et ϕ_C celle du matériau complètement carbonaté. S représente le taux de saturation moyen du matériau sain et S_C celui du matériau carbonaté. S et S_C sont déterminées par pesées. Lorsque le temps caractéristique de la réaction chimique tend vers 0, le front de carbonatation est raide. Il est alors légitime de prendre pour la porosité et le taux de saturation moyen les valeurs caractéristiques du matériau carbonaté, puisque le transport de gaz CO_2 se fait intégralement, dans ce cas, à travers la zone carbonatée (cf. § 6.4.1). Par contre, pour un temps caractéristique de réaction chimique quelconque, cette hypothèse n'est plus valable car la diffusion du CO_2 se fait en partie à travers un matériau partiellement dégradé. Néanmoins, pour disposer de résultats analytiques simples, les valeurs de ϕ_C et de S_C caractéristiques du matériau totalement carbonaté sont choisies.

Le modèle simplifié ne permet pas de prendre en compte le fait que de la portlandite est présente à l'amont du front de carbonatation détecté par la pulvérisation de phénol-phtaléine, c'est-à-dire pour $x < X_C$ (cf. chapitre IV, § 4.3.4). Une teneur résiduelle d'à peu près $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ est mesurée dans cette zone pour la pâte $C45$ après 14 jours de carbonatation accélérée. Cette portlandite constitue une réserve de matière non carbonatable ou du moins trop lentement carbonatable à l'échelle de temps de l'essai accéléré.

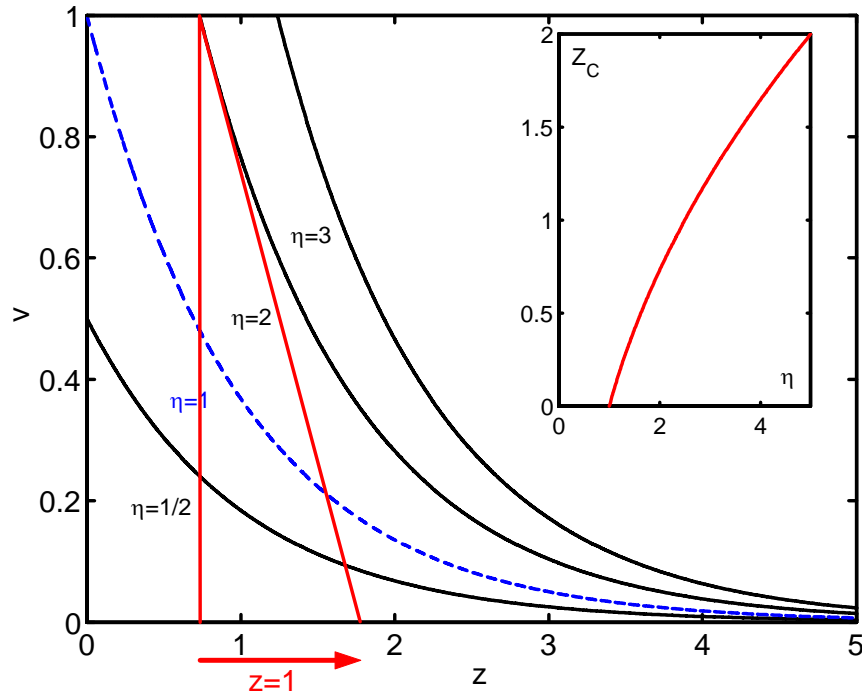


Fig. 6.8 – Profils de v en fonction de z pour différentes valeurs de η .

Elle est donc soustraite à la concentration de portlandite mesurée au cœur du matériau ($\approx 5,6 \text{ mol.L}^{-1}$). On évalue ainsi la concentration de portlandite potentiellement carbonatable que l'on note $n_{Ca(OH)_2}^0 : n_{Ca(OH)_2}^0 \approx 5,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (cf. tableau 6.2). La même démarche est appliquée pour les bétons.

| Caractéristiques | Pâte <i>C45</i> | Béton <i>M25</i> | Béton <i>M50</i> |
|--|--------------------|---------------------|---------------------|
| E/C | 0,45 | 0,84 | 0,48 |
| $n_{Ca(OH)_2}^0$ (mol.L ⁻¹) | 5,0 | 0,9 | 1,5 |
| Porosité ϕ | 0,400 | 0,148 | 0,136 |
| Porosité du matériau carbonaté ϕ_C | 0,327 | 0,134 | 0,096 |
| Taux de saturation S | 0,49 | 0,28 | 0,24 |
| Taux de saturation du matériau carbonaté S_C | 0,60 | 0,39 | 0,44 |

Tab. 6.2 – Caractéristiques physico-chimiques des matériaux étudiés.

A l'échéance de 14 jours de carbonatation accélérée, la largeur du front de carbonatation (définie plus haut) est une longueur caractérisant la progression de la carbonatation dans le matériau, elle est repérée sur le profil expérimental $x \rightarrow v(t, x)$ (cf. figure 6.9). Par lecture graphique, on obtient $\delta = \sqrt{DT} = 0,8 \text{ cm}$. Cette largeur est exprimée en fonction des paramètres physico-chimiques du problème avec l'équation (6.44).

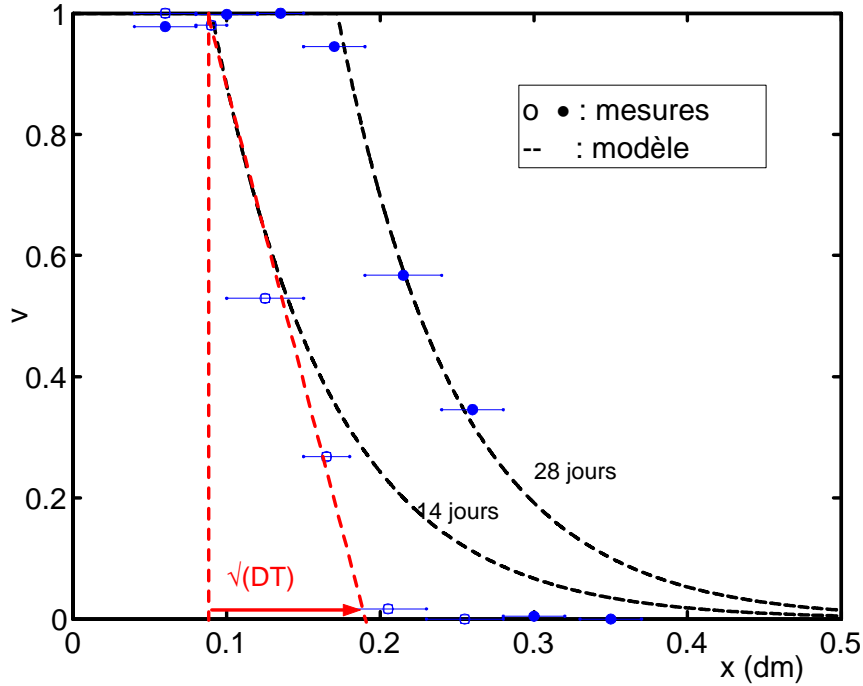


Fig. 6.9 – Pourcentage de portlandite carbonatée (v) pour la pâte C45 après 14 et 28 jours de carbonatation accélérée.

Il convient de repasser à la profondeur de carbonatation $t \rightarrow X_C(t)$ à partir de la fonction $\eta \rightarrow Z_C(\eta)$. La profondeur de carbonatation X_C est écrite en fonction de δ et de t_i dans l'équation (6.45).

$$X_C(t) = \delta \left(\sqrt{2 \frac{t}{t_i} - 1} - 1 \right) \quad (6.45)$$

A partir de cette équation, la connaissance de δ et de X_C après 14 jours de carbonatation accélérée ($X_C \approx 1$ cm) permet l'identification de t_i . On trouve $t_i = 3,9 \cdot 10^5$ s (soit ≈ 4 jours et 14 heures). L'équation (6.46) fournit l'expression de t_i en fonction des caractéristiques physico-chimiques du problème. De là, il est possible de calculer la constante cinétique τ/k , soit 320 s.

$$t_i = \frac{n_{Ca(OH)_2}^0}{[CO_2]_0 \phi_C S_C} \left(\frac{\tau}{k} \right) \quad (6.46)$$

En réinjectant τ/k dans l'équation (6.44), on évalue le coefficient de diffusion au CO_2 de la pâte de ciment C45 carbonatée à environ $4,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Cette valeur obtenue par analyse inverse rejoint celle qui peut être calculée à partir de l'expression $D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \phi_C^{2,74} (1 - S_C)^{4,20}$ (citée dans le chapitre I, cf. équation 1.16), soit $D_{CO_2} = 2,0 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, on rappelle que les expressions de $u(\eta, z)$ et $u(\eta, z)$ retenues ici (cf. tableau 6.1) pour un temps d'exposition inférieur à t_i (i.e. $\eta \leq 1$) ne sont valables que sous la condition $z \ll 2\eta/\varepsilon$, c'est-à-dire :

$$\frac{x}{t} \ll 2\sqrt{\frac{D_{CO_2}kS_C}{\phi_C^2(1-S+kS)^2\tau}} \quad (6.47)$$

On trouve qu'à l'échéance de 14 jours de carbonatation x doit alors être très petit devant 38 m ; on vérifie donc *a posteriori* que la condition (6.47) est largement remplie.

On peut remarquer que cette calibration à partir du profil $x \rightarrow v(t, x)$ après 14 jours de carbonatation (cf. figure 6.9) ne permet pas de traduire la forme du profil expérimental au niveau du pied du front de carbonatation. Cet écart est sans doute attribuable à la forme simplifiée de la cinétique chimique (linéaire en $[CO_2]$, cf. équation 6.7) choisie dans le cadre de cette approche analytique simplifiée.

6.6.4 Validation du modèle analytique à front non raide

VALIDATION SUR PÂTE DE CIMENT C45

La calibration de τ/k étant effectuée à partir des résultats expérimentaux après 14 jours de carbonatation accélérée, le profil de portlandite carbonatée peut être aussi calculé à l'échéance de 28 jours. Il est cohérent avec les données expérimentales (cf. figure 6.9), bien que, comme pour le profil à 14 jours de carbonatation accélérée, le modèle ne reproduise pas convenablement la forme du profil expérimental au pied du front.

De même, la figure 6.10 indique que la profondeur X_C prédite par le modèle après 7 et 28 jours de carbonatation accélérée est cohérente avec les profondeurs mesurées par projection de phénolphtaléine. On rappelle sur la figure 6.10 que la calibration a lieu à l'échéance de 14 jours.

Par ailleurs, sur la figure 6.10, on repère également le temps t_i nécessaire pour que la carbonatation du bord de l'éprouvette soit suffisamment avancée pour permettre le virage de l'indicateur pH -métrique. Remarquons enfin que, sur cette même figure, la profondeur de carbonatation, modélisée en supposant que le temps caractéristique de réaction chimique τ tend vers 0, s'écarte nettement des données expérimentales obtenues avec la pâte de ciment.

VALIDATION SUR BÉTONS

La valeur de τ/k calée sur la pâte de ciment C45 est maintenant utilisée pour calculer la profondeur de carbonatation pour les bétons M25 et M50. Les caractéristiques physico-chimiques de ces bétons sont fournies dans le tableau 6.2. Les résultats du modèle, en

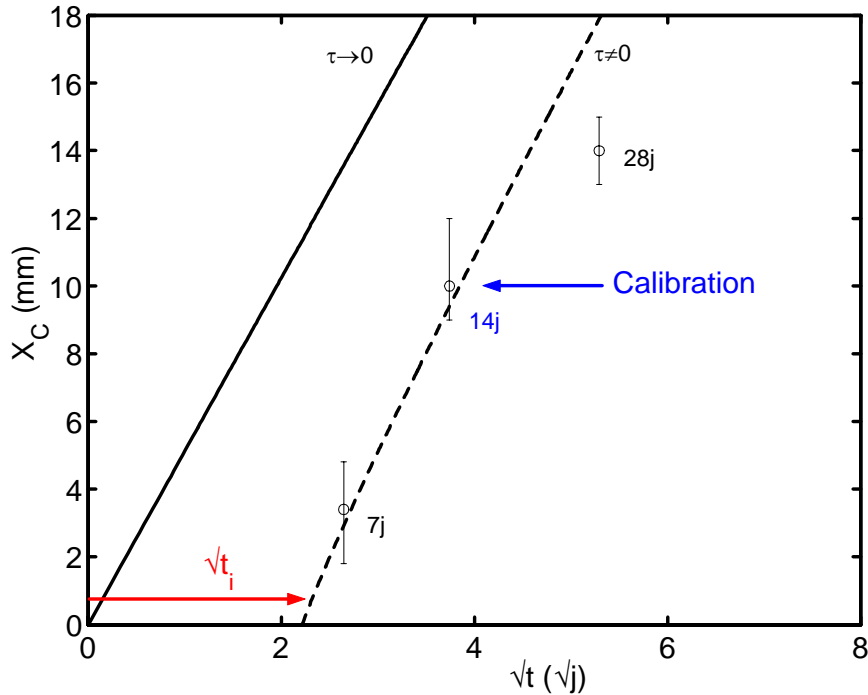


Fig. 6.10 – Profondeurs de carbonatation accélérée (X_C en fonction de la racine carrée du temps) mesurées (projection de phénolphthaléine) et prédites à partir du modèle analytique à front non raide. Résultats pour la pâte de ciment C45.

terme de profondeur de carbonatation, sont représentés sur la figure 6.11. Les sorties du modèle s'écartent nettement des valeurs expérimentales obtenues pour $\tau \neq 0$. La durée t_i de carbonatation du bord semble être notamment surestimée. Par contre, en faisant tendre le temps τ caractéristique de la réaction chimique vers 0, il faut souligner une meilleure concordance entre mesures et modèle. On note que t_i tend dans ce cas aussi vers 0.

6.6.5 Analyse critique du modèle de carbonatation analytique à front non raide

Il apparaît donc que le paramètre cinétique τ/k , calé sur la pâte de ciment, ne peut pas être réintroduit dans le modèle simplifié pour prédire la carbonatation des bétons. Ainsi, τ/k dépend de la formulation du matériau et n'est pas seulement inhérent à la seule nature ciment et des hydrates formés.

On rappelle la cinétique chimique simplifiée utilisée :

$$\xi = \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} \approx \frac{k}{\tau} \phi S[CO_2] \quad (6.48)$$

Le coefficient k caractérise la dissolution-dissociation du CO_2 dans la solution inter-

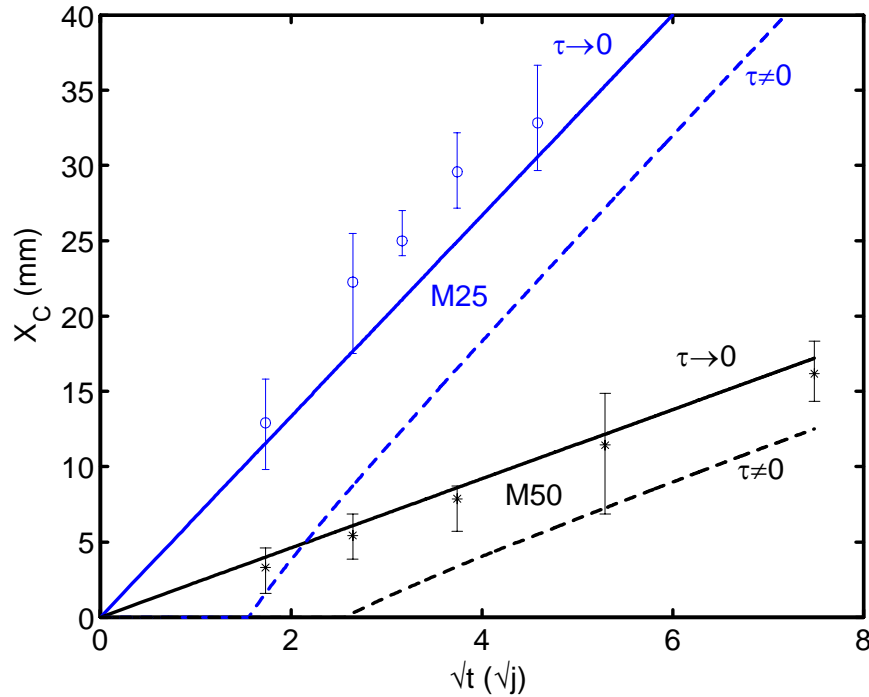


Fig. 6.11 – Profondeurs de carbonatation accélérée (X_C en fonction de la racine carrée du temps) mesurées (par projection de phénolphthaléine) et prédites à partir du modèle analytique à front non raide. Résultats pour les bétons *M25* et *M50*.

stentielle du matériau : il est donc indépendant de la formulation du matériau et est le même pour un béton et pour une pâte de ciment. C'est donc le temps caractéristique τ de la réaction de carbonatation qui est dépendant du facteur « formulation ». Alors que les cinétiques des réactions homogènes de dissolution et de dissociation du CO_2 (cf. chapitre I, § 1.2.2) sont inhérentes à la seule chimie du passage du CO_2 en solution aqueuse, la dissolution de la portlandite et la précipitation de la calcite sont des réactions hétérogènes dont les cinétiques dépendent de la surface de portlandite et de calcite par unité de volume de matériau ; elles sont donc aussi fonction des teneurs en portlandite et en calcite, différentes entre un béton et une pâte de ciment : le béton *M25* contient en effet 5 fois moins de portlandite que la pâte de ciment *C45* par unité de volume de milieu poreux (cf. tableau 6.2).

Soulignons, de plus, que cette approche simplifiée est encore très loin de fournir une description acceptable de la carbonatation, puisqu'elle ne tient pas compte des points suivants (par ordre décroissant d'importance) :

- Du domaine de prédominance des espèces chimiques HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (ce qui empêche d'ailleurs ce modèle de prédire le pH) ;
- Du fait que de la portlandite résiduelle est détectée à l'avant du front de carbonatation déterminé par pulvérisation de phénolphthaléine, dans une zone où le pH a chuté

- en dessous de 9 ;
- Des variations de porosité et du taux de saturation au cours de la carbonatation (effet de colmatage) ;
- Des variations du taux de saturation dues au séchage du matériau (significatives pour la carbonatation naturelle) ;
- De la carbonatation des *C-S-H* qui consomme du CO_2 ;
- Et, enfin, des transferts ioniques par diffusion ou par convection de l'eau liquide.

6.7 Conclusions

Le chapitre VI avait pour objectif de présenter des modèles de carbonatation simples, semi-analytiques ou analytiques, ces modèles étant tirés de la littérature scientifique ou déduits de développements théoriques menés dans le cadre de la thèse. Au final, ces approches simplifiées doivent fournir une estimation de la profondeur de carbonatation avec une précision juste suffisante, tout en restant d'emploi pratique pour la profession.

En premier lieu, on a présenté les approches empiriques, qui ont débouché depuis les années 1970 sur de nombreux modèles. Leur emploi est souvent limité aux conditions environnementales (thermo-hygrométriques et de concentration en CO_2) pour lesquelles ils ont été calibrés et validés. De plus, leur utilisation pour un liant différent (comportant des additions minérales par exemple) de celui qui a permis la détermination de la loi empirique peut fournir des prédictions très approximatives. Enfin, il s'avère que les données d'entrée de ces modèles portent généralement sur les moyens de formulation (E/C , dosage en ciment, etc.) et/ou les performances mécaniques (résistance mécanique à la compression), alors qu'on s'oriente de plus en plus de nos jours vers l'utilisation d'indicateurs de durabilité performantiels de nature physico-chimique.

Le caractère empirique implique un appui sur des bases techniques anciennes, maintenant dépassées. C'est pourquoi, l'autre propos de ce chapitre a été d'examiner des approches théoriques simplifiées, débouchant sur des modèles analytiques intégrant comme données d'entrée des indicateurs performantiels de durabilité (essentiellement la porosité, l'état hydrique et la teneur en matière carbonatable).

Le premier modèle présenté est un modèle analytique à front de carbonatation raide qui repose sur l'hypothèse que les réactions chimiques sont instantanément à l'équilibre. On montre alors que la carbonatation progresse suivant une loi en racine carrée du temps dont les coefficients peuvent être explicités en fonction de données physico-chimiques. Or, l'existence d'un front raide de carbonatation est remise en cause par les profils expérimentaux qui indiquent que le matériau peut être partiellement carbonaté à l'aval du

front détecté par la projection de phénolphthaléine. Par ailleurs, cette modélisation n'est pas adaptée à la prédiction de l'état de carbonatation d'un matériau soumis à des cycles d'humidification-séchage.

Le modèle de Bakker permet de pallier ce dernier inconvénient. Tout en considérant la propagation d'un front raide de carbonatation, l'auteur ajoute la possibilité de cycles de mouillage-séchage en supposant que l'imbibition est instantanée et que la carbonatation du matériau est impossible s'il est saturé d'eau. Il s'avère alors que la profondeur de carbonatation est asymptotiquement majorée par la profondeur de séchage maximale et n'évolue pas en racine carrée du temps. Le modèle de Bakker illustre que les cycles de mouillage-séchage freinent de manière notable la pénétration de la carbonatation. Néanmoins, il importe de souligner que l'approche du séchage choisie par Bakker suscite quelques interrogations : (i) sur le fait que le séchage progresse, comme la carbonatation, en racine carrée du temps suivant un front raide et (ii) sur la valeur du coefficient de diffusion qui est choisie. Enfin, sur le plan méthodologique, on a montré que la précision du modèle de Bakker pouvait être améliorée pour prédire la carbonatation naturelle si les données d'entrée du modèle, se référant au matériau, correspondaient à des mesures sur site, prenant en compte la dessiccation précoce des parements, et non sur des éprouvettes de laboratoire.

Globalement, on retient que le modèle à front raide et le modèle de Bakker ont pour principal défaut de ne pas intégrer les cinétiques des réactions chimiques qui viennent adoucir la forme du front de pénétration. On a donc également porté notre attention sur un modèle de carbonatation simplifié à front non raide.

En ne prenant pas en compte le colmatage des pores par réduction de porosité et en considérant que l'état hydrique du matériau n'évolue pas au cours de la carbonatation, il est possible d'exhiber des résultats analytiques avec une cinétique de réaction chimique proportionnelle à la concentration en CO_2 en phase gazeuse. Ce modèle permet d'identifier l'importance des effets cinétiques sur la forme du front de carbonatation. Il montre notamment qu'un certain temps est nécessaire pour que la surface du matériau soit entièrement carbonatée. On retiendra aussi que les cinétiques hétérogènes (i.e. faisant intervenir des phases différentes), comme la dissolution des cristaux de portlandite, apparaissent comme primordiales. En effet, cette approche simplifiée, qui repose sur le choix d'une cinétique intrinsèque « globale » qui synthétise la vitesse de la réaction $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$, est mise en défaut puisqu'on ne peut pas identifier un paramètre cinétique (temps caractéristique τ) inhérent à la seule réaction chimique. Par là même, l'utilisation de τ , calé sur pâtes de ciment, ne peut pas être généralisée à des matériaux dont la formulation est différente comme des bétons à base du même ciment. Cette approche ne rend en fait pas compte des particularités de formulation des matériaux, notamment à travers la surface spécifique réactive de portlandite qui varie suivant

les teneurs en hydrates et donc la formulation du matériau. Il convient ainsi de proposer une description plus fine du mécanisme de carbonatation sur le plan des cinétiques et des équilibres à prendre en compte. De plus, en reconnaissant le caractère non raide du front de carbonatation, la prédiction du pH , la consommation d'autres hydrates que la portlandite et l'évolution de la porosité et du taux de saturation au cours de la carbonatation sont incontournables si on souhaite décrire avec suffisamment de précision l'allure du front de carbonatation et, ainsi, anticiper la mise en danger potentielle des aciers.

Chapitre 7

Modélisation numérique de la carbonatation

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.1 | Introduction | 216 |
| 7.2 | Revue bibliographique des modèles numériques de carbonatation | 217 |
| 7.3 | Description du mécanisme physico-chimique de carbonatation | 219 |
| 7.3.1 | Cinétique de dissociation de H_2CO_3 (réaction R_1) | 221 |
| 7.3.2 | Cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$ (réaction R_P) | 222 |
| 7.3.3 | Mécanisme de carbonatation des silicates de calcium hydratés $C-S-H$ | 229 |
| 7.3.4 | Autres espèces dont la carbonatation n'est pas prise en compte | 230 |
| 7.3.5 | Lois d'évolution de la porosité et de l'état hydrique | 230 |
| 7.3.6 | Volumes molaires partielles de la solution interstitielle | 231 |
| 7.4 | Description des transferts de matière | 232 |
| 7.4.1 | Transport du CO_2 à travers la phase gazeuse | 232 |
| 7.4.2 | Transport de l'eau liquide | 233 |
| 7.4.3 | Transport des ions en solution | 234 |
| 7.5 | Equations de conservation | 237 |
| 7.6 | Méthode de résolution numérique | 239 |
| 7.6.1 | Récapitulatif des inconnues du problème | 239 |
| 7.6.2 | Récapitulatif des équations du problème | 240 |
| 7.6.3 | Choix des inconnues et variables principales | 240 |
| 7.6.4 | Conditions initiales et conditions aux limites | 242 |
| 7.6.5 | Discretisation par les volumes finis | 243 |
| 7.7 | Conclusions | 245 |

7.1 Introduction

Les enseignements des chapitres expérimentaux III et IV sur les profils de carbonatation, du chapitre V sur l'impact de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique des matériaux cimentaires et du chapitre VI sur les modélisations simplifiées de la carbonatation permettent de dresser les points importants qu'un modèle de carbonatation doit comporter :

- 1) A partir des profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie et analyse thermogravimétrique, on a montré l'importance des **effets cinétiques** qui adoucissent le front de carbonatation et qui expliquent que le matériau puisse être partiellement carbonaté à l'aval de la profondeur détectée par projection de phénolphtaléine. Ces effets cinétiques sont très marqués pour les cristaux de portlandite, dont l'accessibilité est réduite au fur et à mesure du processus, du fait des dépôts de carbonate de calcium à leur surface. On a en plus mis en avant qu'il était peu approprié de modéliser la carbonatation de la portlandite en utilisant une cinétique macroscopique pour la réaction globale $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ et qu'il convenait d'approfondir les mécanismes de passage en solution du CO_2 , de dissolution de $Ca(OH)_2$ et de précipitation de $CaCO_3$;
- 2) Il est essentiel qu'une modélisation de la carbonatation décrive avec suffisamment de précision les **interactions chimiques** (à travers des équilibres et/ou des cinétiques) entre les espèces de la solution interstitielle pour que la prédiction de l'évolution du pH soit possible ;
- 3) Le **colmatage des pores** est suffisamment marqué pour les matériaux à base de ciment *CEM I* pour qu'il soit intégré dans la modélisation. Ce colmatage est lié à la baisse de la porosité et à la libération dans les pores de l'eau des hydrates ;
- 4) La **carbonatation des C-S-H** ne peut pas être négligée, puisque ces hydrates représentent une partie significative de la matière carbonatable. De surcroît, leur carbonatation serait une des principales causes des modifications microstructurales.

Pour décrire convenablement la carbonatation naturelle, les modèles doivent aussi considérer :

- 1) Les **transferts hydriques** pour prendre en compte les cycles de mouillage-séchage ;
- 2) Les **transferts ioniques** qui, à l'échelle des temps de la carbonatation naturelle, justifient notamment que la carbonatation se poursuive dans des zones complètement saturées d'eau.

Le modèle présenté ici intègre les effets cinétiques observés expérimentalement à travers : (i) des cinétiques intrinsèques d'activation des réactions chimiques, (ii) des cinétiques

liées à la limitation d'accès des sites réactionnels. De plus, le modèle décrit précisément le mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$ pour donner accès au pH , tout en intégrant les transferts hydriques et ioniques et l'évolution de la porosité et du taux de saturation. La carbonatation des $C-S-H$ est prise en compte, sans toutefois considérer les interactions de cet hydrate avec la solution interstitielle.

Dans ce chapitre, on établit les bases conceptuelles du modèle numérique. Après une brève revue bibliographique, la première étape concerne le mécanisme physico-chimique de carbonatation en terme d'équilibres et de cinétiques chimiques ; elle présente également les lois d'évolution de la microstructure et de l'état hydrique en fonction du degré de carbonatation. La deuxième étape porte sur les équations de transport macroscopiques pour le CO_2 , l'eau liquide et les ions. Enfin, on détaille les bilans de matière sur lesquels reposent la mise en œuvre numérique par volumes finis. Cette approche de la modélisation a été exposée dans les communications suivantes : [Thiery *et al.*, 2003a] [Thiery *et al.*, 2004a] [Thiery *et al.*, 2004b] [Thiery *et al.*, 2005a] [Thiery *et al.*, 2005b].

7.2 Revue bibliographique des modèles numériques de carbonatation

Il existe plusieurs modèles numériques qui intègrent, de manière plus ou moins complète, ces différentes exigences, généralement selon une approche physico-chimique pour réduire le caractère empirique des prédictions.

Le modèle de Saetta *et al.* [Saetta *et al.*, 1993] permet de simuler la profondeur de carbonatation en tenant compte des transferts hydriques et thermiques dans le béton. Les auteurs considèrent la carbonatation de la portlandite avec une cinétique globale pour la réaction $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$. La vitesse de la réaction croît en fonction de la concentration en CO_2 et diminue avec le degré d'avancement, pour tenir compte du fait que la carbonatation s'autofreine. Les simulations numériques indiquent que le front de carbonatation n'est pas raide. Toutefois, en ne décomposant pas suffisamment le mécanisme de carbonatation, Saetta *et al.* ne peuvent pas prédire la chute du pH . De plus, les auteurs négligent la chute de porosité après carbonatation, la prise en compte du colmatage des pores n'ayant lieu qu'à travers l'augmentation de la teneur en eau liquide due à la libération de l'eau chimiquement liée à $Ca(OH)_2$. Il faut noter que Saetta *et al.* [Saetta *et al.*, 1995] ont ensuite élargi le champ d'application du modèle à des configurations géométriques à deux dimensions, comme au niveau de l'angle d'une structure. Plus tard, Steffens *et al.* [Steffens *et al.*, 2002] complètent la modélisation de Saetta *et al.* en améliorant la description des transferts hydriques. Ils introduisent notamment une loi de sorption analytique qui relie la teneur en eau à l'humidité relative des pores. En plus

d'une simulation de la carbonatation naturelle d'éléments de structure $2D$ exposés à des conditions environnementales variables, le modèle est directement utilisé pour évaluer le risque réel de corrosion suivant l'état hydrique du matériau. Enfin, récemment, Saetta et Vitaliani [Saetta et Vitaliani, 2004] procèdent à une étude de sensibilité du modèle de Saetta et al. [Saetta *et al.*, 1993] en tenant compte de la variabilité des paramètres d'entrée. Il semble que ce sont les variations de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère qui affectent le plus le taux de carbonatation.

Le modèle de Ishida et Maekawa [Ishida et Maekawa, 2000] permet de simuler les fluctuations du pH en introduisant les équilibres en solution entre les espèces provenant de la dissolution-dissociation du CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}), les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions hydroxydes (OH^-). Les auteurs choisissent d'attribuer une cinétique à la seule réaction de précipitation des carbonates de calcium $CaCO_3$. Bien que cette démarche permette d'obtenir la propagation d'un front de carbonatation graduel en modulant la constante de vitesse de la loi de cinétique, elle ne semble pas judicieuse, puisqu'on admet généralement en chimie que la précipitation du carbonate de calcium est quasiment immédiate, comparativement aux processus de dissolution, tel celui de la portlandite. Par ailleurs, Ishida et Maekawa tiennent compte (sur les matériaux à base de *CEM I*) du colmatage des pores par la réduction de porosité provoquée par la carbonatation : ils utilisent à cet effet la loi de Saeki et al. [Saeki *et al.*, 1991] qui relie la réduction de porosité à la seule carbonatation de la portlandite, la carbonatation des *C-S-H* n'étant pas considérée. Cette description de la carbonatation, validée sur la base d'essais de carbonatation accélérée, est implantée dans le code de calculs *DuCOM*[®] [Maekawa et Ishida, 2002] pour coupler la carbonatation avec l'évolution de l'hydratation et de la microstructure au cours de la prise du matériau, ainsi qu'avec les transferts hydriques.

Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] proposent quant à eux un modèle qui couple les transferts de CO_2 dans la phase gazeuse avec ceux de l'eau liquide et des ions calcium Ca^{2+} en solution aqueuse dans les pores. Comme la carbonatation repose sur une décalcification-dissolution de la matrice cimentaire due à la diminution de la concentration des ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle (compte tenu de la précipitation de $CaCO_3$), Bary et Sellier utilisent un modèle chimique de lixiviation des hydrates (cf. [Adenot, 1992]) gouverné par la seule concentration en ions Ca^{2+} . Cette approche permet de prendre en compte la carbonatation de l'ensemble des phases hydratées : la portlandite, les *C-S-H*, l'ettringite et le monosulfoaluminate. Toutefois, les auteurs n'indiquent pas comment relier la concentration en ions Ca^{2+} au pH . Ce modèle est appliqué sur un béton à base de *CEM I*, sous conditions de carbonatation accélérées. Barry et Sellier observent qu'un transport des ions Ca^{2+} , par diffusion en phase aqueuse et par convection dans le mouvement d'ensemble de l'eau liquide, se manifeste de la zone non carbonatée (riche en Ca^{2+}) vers la zone carbonatée (pauvre en Ca^{2+}), induisant de là un début de décalcification et donc

d'augmentation de la porosité à l'aval du front de carbonatation, ce phénomène n'ayant jamais été observé expérimentalement à notre connaissance. Les auteurs introduisent une cinétique chimique (par commodité numérique) qui correspond à la précipitation de la calcite ; néanmoins la constante de vitesse utilisée est telle que la formation de calcite est quasi-instantanée. Sinon, les autres réactions chimiques (dissolution de la portlandite et des *C-S-H*) sont à l'équilibre. Cette quasi-absence de cinétique chimique se traduit par des fronts carbonatation relativement raides. Avec ce modèle, la formation de carbonate de calcium en zone carbonatée conduit à des variations importantes de porosité, voire à l'annulation de cette variable au droit du front de carbonatation.

Certains auteurs se sont attachés à considérer la présence de fissures dans leur modélisation de la carbonatation. Les microfissures diffuses (d'origine thermique, mécanique ou hydrique) peuvent être prises en compte indirectement à travers les propriétés du matériau (porosité, coefficient de diffusion, etc.), tandis que la diffusion du CO_2 dans les macrofissures peut être simulée avec une modélisation $2D$. Isgor et Razaqpur [Isgor et Razaqpur, 2004] adoptent cette deuxième solution avec une modélisation par des éléments finis pour décrire la carbonatation, couplée aux transferts hydriques et thermiques, sur des structures fissurées. Ces auteurs montrent l'impact notable de la présence de macrofissures sur la pénétration de la carbonatation dont la profondeur peut être localement triplée.

7.3 Description du mécanisme physico-chimique de carbonatation

On commence par présenter dans cette section le mécanisme de carbonatation de la portlandite $Ca(OH)_2$ pour ensuite aborder la cinétique de carbonatation des *C-S-H*.

Les réactions chimiques qui interviennent dans le mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$ sont rappelées dans le tableau 7.1. On y indique les lois d'action de masse (lois d'équilibre) et les valeurs des constantes d'équilibre associées. Les équilibres sont écrits en concentration et non en activité. Cette hypothèse est acceptable lorsque la solution est suffisamment diluée. Usdowski [Usdowski, 1982] démontre que, pour les systèmes $CO_2 - H_2O$ et $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$, l'hypothèse est vérifiée pour une pression partielle en CO_2 inférieure à 10^5 Pa (cf. chapitre I, § 1.2.2). Bien que dans les matériaux cimentaires, où de nombreuses espèces sont dissoutes, cette hypothèse trouve ses limites, on l'admet en première approximation.

Dans le tableau 7.1, $\overset{\circ}{\zeta}_i$ ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) représente le taux d'avancement de la réaction chimique (\mathbf{R}_i). Si celle-ci est à l'équilibre, la loi d'action de masse est vérifiée et $\overset{\circ}{\zeta}_i$ est

| Réactions | Equilibres | Taux d'avancement |
|---|---|----------------------------|
| $(\mathbf{R}_H) \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ | $K_H = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]}$ | $\overset{\circ}{\zeta}_H$ |
| $(\mathbf{R}_1) \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | $K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{OH}^-]}$ | $\overset{\circ}{\zeta}_1$ |
| $(\mathbf{R}_2) \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | $K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}$ | $\overset{\circ}{\zeta}_2$ |
| $(\mathbf{R}_P) \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ | $K_P = [\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ | $\overset{\circ}{\zeta}_P$ |
| $(\mathbf{R}_C) \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ | $K_C = \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}$ | $\overset{\circ}{\zeta}_C$ |
| $(\mathbf{R}_E) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ | $K_E = [\text{OH}^-][\text{H}^+]$ | $\overset{\circ}{\zeta}_E$ |

Tab. 7.1 – Mécanisme réactionnel de carbonatation de la portlandite.

| Réactions | Constantes d'équilibres |
|---|-------------------------|
| $(\mathbf{R}_H) \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ | $K_H = 0,94$ |
| $(\mathbf{R}_1) \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_1 = 7,66$ |
| $(\mathbf{R}_2) \text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ | $\log K_2 = 3,66$ |
| $(\mathbf{R}_P) \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$ | $\log K_P = -5,19$ |
| $(\mathbf{R}_C) \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$ | $\log K_C = 8,36$ |
| $(\mathbf{R}_E) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ | $\log K_E = -14$ |

Tab. 7.2 – Constantes d'équilibre des étapes du mécanisme de carbonatation de la portlandite données à 25° C [Cowie et Glasser, 1992].

indéterminé; par contre, si la réaction n'est pas à l'équilibre, $\overset{\circ}{\zeta}_i$ est donné explicitement par une loi de cinétique chimique en fonction des concentrations des espèces en solution; la loi d'action de masse ne peut pas alors être écrite.

Le tableau 7.2 indique les valeurs des constantes d'équilibre des différentes étapes du mécanisme de carbonatation de la portlandite.

Pour les besoins de la modélisation, il convient d'exprimer un taux d'avancement $\overset{\circ}{\zeta}_i$ de la réaction (\mathbf{R}_i) par unité de volume de matériau poreux. Pour ce faire, on multiplie $\overset{\circ}{\zeta}_i$ par la fraction volumique d'eau liquide ϕS si la réaction est homogène et a lieu en phase liquide (cas des réactions \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 et \mathbf{R}_E): $\overset{\circ}{\xi}_i = \phi S \overset{\circ}{\zeta}_i$. En revanche, si la réaction est hétérogène et fait intervenir des phases distinctes (cas des réactions \mathbf{R}_H , \mathbf{R}_P et \mathbf{R}_C), on passe de $\overset{\circ}{\zeta}_i$ à $\overset{\circ}{\xi}_i$ à partir de la surface des interfaces par unité de volume de matériau.

Selon Juvekar et Sharma [Juvekar et Sharma, 1973], les étapes cinétiquement limitantes pour le mécanisme de carbonatation de $Ca(OH)_2$ sont la dissolution de $Ca(OH)_2$ (réaction \mathbf{R}_P) et la dissociation de H_2CO_3 (réaction \mathbf{R}_1). Ces réactions sont donc caractérisées par une loi de cinétique et ne sont pas considérées à l'équilibre, contrairement aux autres.

7.3.1 Cinétique de dissociation de H_2CO_3 (réaction \mathbf{R}_1)

Selon Danckwerts [Danckwerts, 1970], la cinétique de dissociation de H_2CO_3 (réaction \mathbf{R}_1) peut s'écrire sous la forme :

$$\overset{\circ}{\zeta}_1 = k_1 \left([H_2CO_3][OH^-] - \frac{[HCO_3^-]}{K_1} \right) \quad (7.1)$$

$\overset{\circ}{\zeta}_1$ représente le taux d'avancement de la réaction (\mathbf{R}_1), c'est-à-dire le nombre de moles de H_2CO_3 consommées par cette réaction par unité de temps et de volume de solution interstitielle. k_1 est une constante de vitesse que Danckwerts [Danckwerts, 1970] estime autour de $6000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

On exprime un taux d'avancement de la réaction (\mathbf{R}_1) par unité de volume de matériau poreux :

$$\overset{\circ}{\xi}_1 = \phi S k_1 \left([H_2CO_3][OH^-] - \frac{[HCO_3^-]}{K_1} \right) \quad (7.2)$$

De prime abord, on peut se demander la raison pour laquelle Danckwerts [Danckwerts, 1970] et Juvekar et Sharma [Juvekar et Sharma, 1973] considèrent qu'il est plus pertinent d'associer une cinétique à la réaction de dissociation \mathbf{R}_1 qu'à la réaction \mathbf{R}_2 qu'ils considèrent à l'équilibre. On propose de comprendre ce résultat à partir de simulations numériques.

On considère une solution aqueuse initialement à l'équilibre avec les phases solides $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$. On impose brutalement dans cette solution une forte teneur en H_2CO_3 ($0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), provenant de la dissolution du CO_2 de la phase gazeuse (correspondant à 50 % de CO_2 en phase gazeuse). Les réactions chimiques du tableau 7.1 sont alors déstabilisées. On écrit que les réactions (\mathbf{R}_1) et (\mathbf{R}_2) ont une cinétique chimique : pour (\mathbf{R}_1), on utilise la cinétique (7.1) (avec $k_1 = 6000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$) et, pour (\mathbf{R}_2), on choisit une loi de cinétique calquée sur celle de (\mathbf{R}_1) :

$$\overset{\circ}{\zeta}_2 = k_2 \left([HCO_3^-][OH^-] - \frac{[CO_3^{2-}]}{K_2} \right)$$

La précipitation du carbonate de calcium (réaction \mathbf{R}_C) est maintenue à l'équilibre. Par contre, on suppose que la dissolution de $Ca(OH)_2$ (réaction \mathbf{R}_P) n'a pas le temps de s'établir : on fixe donc une cinétique ζ_P^o nulle.

Le calcul de l'évolution des concentrations des différentes espèces en solution au cours du temps est mené numériquement sous *Matlab*[®] (méthode itérative de Newton-Raphson). On choisit deux valeurs de k_2 :

- $k_2 = 6000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, la même constante de vitesse que la cinétique de la réaction (\mathbf{R}_1);
- $k_2 = 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, une constante de vitesse infiniment grande, signifiant l'équilibre de la réaction (\mathbf{R}_2).

Les simulations de l'évolution du pH suivant la valeur de k_2 sont représentées sur la figure 7.1. On observe que la chute du pH est plus rapide avec une constante de vitesse $k_2 = 6000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ qu'avec $k_2 = 10^8 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$. A première vue, il est surprenant que le pH chute plus rapidement si la cinétique de la réaction (\mathbf{R}_2) est limitée que lorsque cette même réaction est quasi-instantanée (i.e. $k_2 \rightarrow +\infty$). La décroissance du pH est initiée au départ par la consommation d'ions OH^- du fait des réactions (\mathbf{R}_1) et (\mathbf{R}_2). Il est donc logique d'observer dans un premier temps (c'est-à-dire, à très court terme, jusqu'à peu près 1 s) que la baisse du pH soit plus accentuée lorsque la réaction (\mathbf{R}_2) est à l'équilibre (infiniment rapide) que lorsqu'elle a une cinétique. Puis, dès que le pH devient inférieur à 10,3, la réaction (\mathbf{R}_2) change de sens (en fait, HCO_3^- devient l'espèce prépondérante, alors que pour $pH > 10,3$, CO_3^{2-} prédomine, cf. chapitre I, figure 1.2). Ceci induit une production d'ions OH^- qui tend à freiner la chute du pH , ce que l'on observe au-delà d'une seconde sur la figure 7.1. Ce faisant, si la réaction (\mathbf{R}_2) a une vitesse qui est limitée, ce phénomène, qui tend en fait à contrebalancer la consommation d'ions OH^- par la réaction (\mathbf{R}_1) (qui est toujours orientée de la gauche vers la droite, puisque le pH reste suffisamment élevé pour que H_2CO_3 ne prédomine pas), est atténué.

En résumé, ces simulations numériques justifient le choix d'associer une cinétique à la réaction (\mathbf{R}_1) tandis que la réaction (\mathbf{R}_2) est prise à l'équilibre, puisqu'en donnant une vitesse à la réaction (\mathbf{R}_2) on accélère globalement la chute du pH .

7.3.2 Cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$ (réaction \mathbf{R}_P)

En ce qui concerne les réactions (\mathbf{R}_P) et (\mathbf{R}_C), la plus lente est la réaction (\mathbf{R}_P). En effet, la précipitation est en général plus rapide que la dissolution, puisque cette dernière est fonction de l'accessibilité des sites réactionnels. Or, cette accessibilité des cristaux de $Ca(OH)_2$ est réduite lorsque la calcite les recouvre (cf. chapitre IV, § 4.3.4 et 4.3.5) et vient freiner la diffusion des espèces CO_3^{2-} , Ca^{2+} et OH^- . En assimilant les amas de

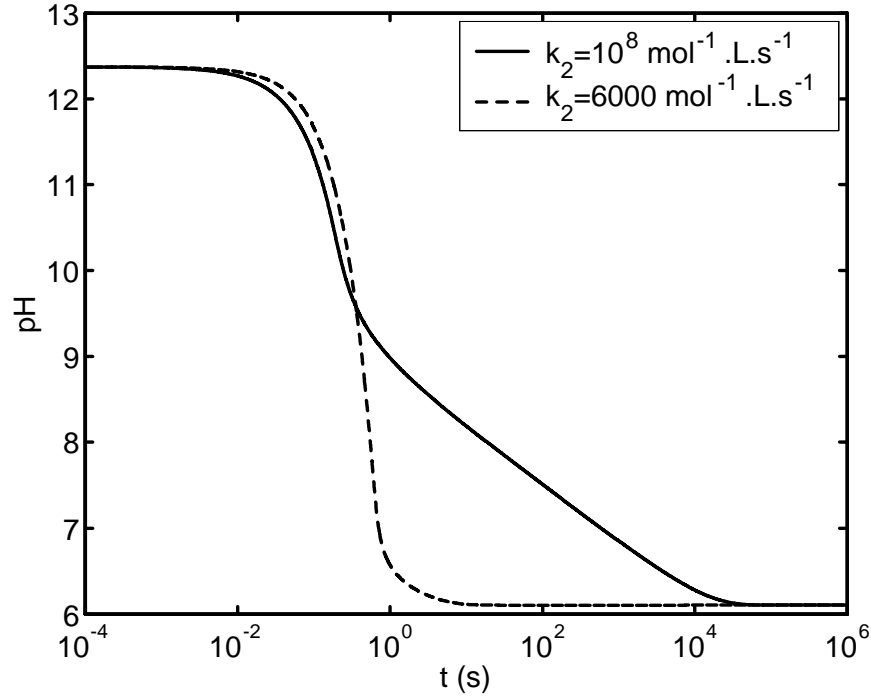


Fig. 7.1 – Calcul de l'évolution du pH au cours du temps, résultant de la déstabilisation par une concentration en H_2CO_3 élevée ($0,02 \text{ mol.L}^{-1}$) d'une solution aqueuse, initialement à l'équilibre avec les phases solides $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$. Cas où la cinétique de dissociation de HCO_3^- (\mathbf{R}_2) est quasiment à l'équilibre ($k_2 = 10^8 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) ou possède une cinétique limitante ($k_2 = 6000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$).

cristaux de $Ca(OH)_2$ à des sphères, on se propose d'établir une loi de cinétique prenant en compte cette limitation d'accessibilité de $Ca(OH)_2$.

La figure 7.2 illustre la géométrie retenue pour le modèle. Le rayon des sphères de portlandite R_P diminue au cours de la carbonatation. Il est initialement égal à R_0 . La gangue de calcite est de rayon extérieur R_C .

On suppose que la cinétique propre de la réaction de dissolution de $Ca(OH)_2$ a pour forme :

$$\overset{\circ}{\xi}_P = -s_P h \Delta_P(r = R_P) = s_P j \quad (7.3)$$

s_P est la surface des sphères de portlandite par unité de volume de matériau poreux et h une constante égale à $5,6.10^{-4} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (cf. [Ramachandran et Sharma, 1969]). j est le nombre de moles de Ca^{2+} produites par unité de temps et de surface de portlandite en $r = R_P$. $\Delta_P(R_P \leq r \leq R_C)$ représente l'affinité de la réaction chimique de dissolution de la portlandite (divisée par le produit RT de la constante des gaz parfaits par la température absolue) :

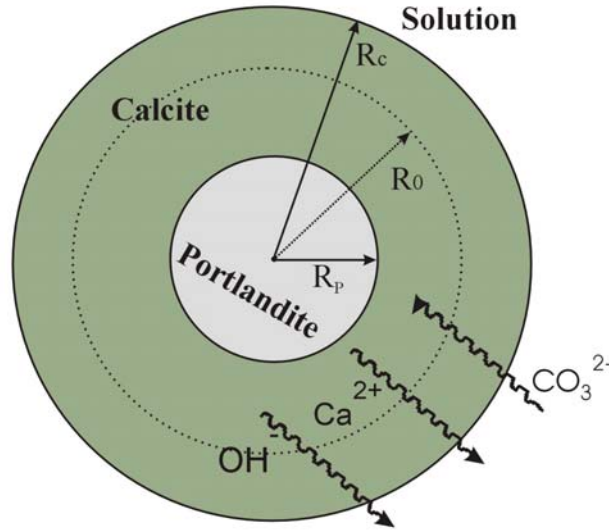


Fig. 7.2 – Amas de portlandite de forme sphérique recouvert d’une couche de calcite venant ralentir la diffusion des espèces CO_3^{2-} , Ca^{2+} et OH^- .

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad \mathbb{A}_P(r) = \ln \left(\frac{[Ca^{2+}](r)[OH^-]^2(r)}{K_P} \right)$$

où les concentrations varient dans la gangue de $CaCO_3$ et sont prises en $r \in [R_P, R_C]$.

L’expression (7.3) de la cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$ est cohérente avec l’approche thermodynamique des transferts dans les milieux poreux réactifs (cf. [Coussy, 1995]). En effet, en associant le premier et le second principe de la thermodynamique (on obtient l’inégalité de Clausius-Duheim) et en découplant la dissipation d’énergie chimique $\Phi_P = -\overset{\circ}{\xi}_P \mathbb{A}_P$ des autres dissipations (liées aux transports de matière par exemple), on établit la positivité de Φ_P . Pour la loi de cinétique $\overset{\circ}{\xi}_P$, le choix le plus simple consiste alors à adopter une forme linéaire où $\overset{\circ}{\xi}_P$ est proportionnelle à l’affinité chimique *via* un coefficient négatif¹.

La cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$ (7.3) est exprimée en fonction de l’affinité chimique $\mathbb{A}_P(R_P)$ (et donc des concentrations) au droit de la surface du cristal de portlandite en $r = R_P$. Cette expression de cinétique chimique est difficilement exploitable,

¹Remarquons que la loi de cinétique chimique (7.2) choisie pour la réaction (\mathbf{R}_1) correspond à une forme générale qui est couramment adoptée par les chimiste et qui n’est pas proportionnelle à l’affinité chimique. Elle n’en demeure pas moins compatible avec le résultat thermodynamique énoncé plus haut ($-\overset{\circ}{\xi}_i \mathbb{A}_i \geq 0$), puisque $\overset{\circ}{\xi}_1$ peut s’écrire aussi sous la forme :

$$\overset{\circ}{\xi}_1 = -\phi S k_1 \frac{[HCO_3^-]}{K_1} [1 - \exp(-\mathbb{A}_1)]$$

car pour les besoins de la modélisation on utilise plutôt l'affinité de la solution interstitielle $\mathbb{A}_P(R_C)$. On cherche donc à relier dans la suite $\mathbb{A}_P(R_P)$ à $\mathbb{A}_P(R_C)$.

Trois espèces diffusent dans la gangue de $CaCO_3$: Ca^{2+} , OH^- et CO_3^{2-} . On note $\tilde{\mu}_i$ le potentiel chimique de l'espèce i :

$$\tilde{\mu}_i = \tilde{\mu}_i^0 + RT \ln [i]$$

où $\tilde{\mu}_i^0$ est le potentiel standard à la température absolue T et à la pression atmosphérique. R est la constante des gaz parfaits.

Les équations de bilan pour les espèces Ca^{2+} , OH^- et CO_3^{2-} diffusant dans la gangue de calcite s'écrivent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_{Ca^{2+}}}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{w}_{Ca^{2+}} - \overset{\circ}{\xi}_C \\ \frac{\partial n_{CO_3^{2-}}}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{w}_{CO_3^{2-}} - \overset{\circ}{\xi}_C \\ \frac{\partial n_{OH^-}}{\partial t} &= -\text{div } \mathbf{w}_{OH^-} \end{aligned}$$

Aucun terme source n'apparaît dans l'équation de conservation de OH^- étant donné que la production d'ions OH^- a lieu à l'interface entre la portlandite et la calcite. Ainsi, seuls les nombres de moles n_{OH^-} et $n_{Ca^{2+}} - n_{CO_3^{2-}}$ se conservent dans la couche de calcite formée. En régime stationnaire, les flux correspondant vérifient donc :

$$\begin{aligned} \forall r \in [R_P, R_C] \quad r^2 w_{OH^-}(r) &= \text{constante} \\ \forall r \in [R_P, R_C] \quad r^2 [w_{Ca^{2+}}(r) - w_{CO_3^{2-}}(r)] &= \text{constante} \end{aligned}$$

Or, on a en $r = R_P$:

$$\begin{aligned} w_{OH^-}(r = R_P) &= 2j \\ w_{Ca^{2+}}(r = R_P) &= j \\ w_{CO_3^{2-}}(r = R_P) &= 0 \end{aligned}$$

Il vient donc que :

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad w_{OH^-}(r) = \frac{2R_P^2}{r^2} j \quad (7.4)$$

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad w_{Ca^{2+}}(r) - w_{CO_3^{2-}}(r) = \frac{R_P^2}{r^2} j$$

La dissipation d'énergie liée aux transports des trois espèces Ca^{2+} , OH^- et CO_3^{2-} s'écrit :

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad -w_{Ca^{2+}}(r) \frac{\partial \tilde{\mu}_{Ca^{2+}}}{\partial r} - w_{CO_3^{2-}}(r) \frac{\partial \tilde{\mu}_{CO_3^{2-}}}{\partial r} - w_{OH^-}(r) \frac{\partial \tilde{\mu}_{OH^-}}{\partial r} \geq 0$$

Compte tenu de l'équilibre de précipitation de $CaCO_3$ ($\tilde{\mu}_{Ca^{2+}} + \tilde{\mu}_{CO_3^{2-}} = \text{constante}^2$) et des relations 7.4, on a :

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad -\frac{R_P^2}{r^2} j \frac{\partial \mathbb{A}'_P}{\partial r} \geq 0$$

avec $\mathbb{A}'_P = \tilde{\mu}_{Ca^{2+}} + 2\tilde{\mu}_{OH^-} = RT\mathbb{A}_P$, l'affinité chimique de la réaction de dissolution de $Ca(OH)_2$.

On peut donc écrire en première approximation une loi de diffusion sous la forme :

$$\forall r \in [R_P, R_C] \quad \frac{R_P^2}{r^2} j = -D \frac{\partial \mathbb{A}_P}{\partial r}$$

Considéré comme indépendant de la formulation du matériau, le paramètre de transfert D devra être calé par la suite sur les données expérimentales obtenues sur une pâte de ciment (cf. chapitre VIII).

En intégrant cette dernière relation entre R_P et R_C :

$$\begin{aligned} -D [\mathbb{A}_P(R_C) - \mathbb{A}_P(R_P)] &= j \int_{R_P}^{R_C} \frac{R_P^2}{r^2} dr \\ &= j R_P^2 \int_{R_P}^{R_C} \frac{1}{r^2} dr \\ &= j R_P^2 \left[\frac{1}{R_P} - \frac{1}{R_C} \right] \end{aligned}$$

²L'équilibre chimique de précipitation de $CaCO_3$ impose : $\mu_{Ca^{2+}} + \mu_{CO_3^{2-}} = \mu_{CaCO_3}$. Vu que l'activité chimique de $CaCO_3$ est prise égale à l'unité, on a aussi : $\mu_{Ca^{2+}} + \mu_{CO_3^{2-}} = \text{constante} = \mu_{CaCO_3}^0$.

A partir de l'équation (7.3), on déduit que le flux j s'écrit aussi $j = -h\mathbb{A}_P(r = R_P)$. On obtient dès lors une expression permettant de relier $\mathbb{A}_P(R_P)$ à $\mathbb{A}_P(R_C)$:

$$\mathbb{A}_P(R_P) = \frac{\mathbb{A}_P(R_C)}{1 + \frac{h}{D} \frac{R_P(R_C - R_P)}{R_C}} \quad (7.5)$$

L'affinité chimique $\mathbb{A}_P(R_C)$ à la surface de la couche de calcite s'exprime à l'aide des concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans la solution interstitielle :

$$\mathbb{A}_P(R_C) = \ln \left(\frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{K_P} \right) \quad (7.6)$$

On peut exprimer les rayons R_P et R_C , ainsi que la surface s_P (cf. équation 7.3), en fonction de la fraction molaire $v \in [0, 1]$ de $Ca(OH)_2$ carbonatée, donnée par :

$$v = 1 - \frac{n_{Ca(OH)_2}}{n_{Ca(OH)_2}^0}$$

On obtient les relations suivantes où \bar{v}_i est le volume molaire du cristal i et $n_{Ca(OH)_2}^0$ est la teneur initiale en portlandite :

$$\begin{aligned} R_P(v) &= R_0(1 - v)^{1/3} \\ R_C(v) &= R_0 \left(1 - v + \frac{\bar{v}_{CaCO_3}}{\bar{v}_{Ca(OH)_2}} v \right)^{1/3} \\ s_P(v) &= \frac{3}{R_0} n_{Ca(OH)_2}^0 \bar{v}_{Ca(OH)_2} (1 - v)^{2/3} \end{aligned}$$

Finalement, compte tenu de l'équation (7.5) le taux d'avancement $\overset{\circ}{\xi}_P$ (cf. équation 7.3) de la réaction de dissolution de $Ca(OH)_2$, exprimé en fonction des concentrations en Ca^{2+} et OH^- dans la solution interstitielle, est donné par :

$$\overset{\circ}{\xi}_P = - \frac{s_P(v)}{\frac{1}{h} + \frac{1}{D} \frac{R_P(v)[R_C(v) - R_P(v)]}{R_C(v)}} \ln \left(\frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{K_P} \right) \quad (7.7)$$

Avec l'équation (7.8), on exprime $\overset{\circ}{\xi}_P$ suivant le taux d'avancement $\overset{\circ}{X}_P$ qui correspond à une situation où la réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite par les carbonates de calcium n'est pas prise en compte, ce qui revient en fait à assimiler l'affinité chimique $\mathbb{A}_P(R_P)$, qui gouverne la cinétique (7.3) au niveau de l'interface séparant la portlandite

et la gangue de carbonates de calcium, à l'affinité qui règne dans la solution interstitielle $\mathbb{A}_P(R_C)$. Ainsi :

$$\overset{\circ}{\xi}_P = -\frac{\partial n_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = \overset{\circ}{X}_P \frac{1}{1 + \frac{h}{D} \frac{R_P(v) [R_C(v) - R_P(v)]}{R_C(v)}} \quad (7.8)$$

$\overset{\circ}{X}_P$ est donnée par :

$$\overset{\circ}{X}_P = -h s_P(v) \ln \left(\frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{K_P} \right)$$

Le rapport $\overset{\circ}{\xi}_P/\overset{\circ}{X}_P$ est tracé en fonction du taux de carbonatation v de la portlandite sur la figure 7.3a. On remarque les deux points suivants :

- Quand $v = 0$, $\overset{\circ}{\xi}_P/\overset{\circ}{X}_P = 1$ puisque les affinités chimiques $\mathbb{A}_P(R_P)$ et $\mathbb{A}_P(R_C)$ coïncident ($R_P = R_C = R_0$);
- Quand $v = 1$, le cristal de portlandite est entièrement consommé et le flux de diffusion des ions à travers la couche de calcite est instantanément nul sous l'hypothèse de stationnarité. Il en découle un équilibre immédiat entre la solution interstitielle et le cœur de la sphère de carbonate de calcium : c'est-à-dire $\mathbb{A}_P(r = 0 = R_P) = \mathbb{A}_P(R_C)$. Dans ce cas, on a bien $\overset{\circ}{\xi}_P/\overset{\circ}{X}_P = 1$.

Pour $v = 1$, bien que $\overset{\circ}{\xi}_P/\overset{\circ}{X}_P = 1$, le taux de réaction $\overset{\circ}{\xi}_P$ s'annule compte tenu du fait que la portlandite est alors entièrement consommée et que la surface spécifique $s_P(v)$ de ce cristal est nul. Sur la figure 7.3b, on représente le rapport $\overset{\circ}{\xi}_P(v)/\overset{\circ}{X}_P(v = 0)$ en fonction de v . Indépendamment de l'activation chimique de la réaction (à travers une affinité chimique non nul), le rapport $\overset{\circ}{\xi}_P(v)/\overset{\circ}{X}_P(v = 0)$ exprime la décroissance de la cinétique de dissolution de la portlandite en raison des seuls effets physiques liés à la réduction d'accessibilité et à la décroissance de la surface de $Ca(OH)_2$ quand la carbonatation progresse.

La forme prise par la cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$ dépend bien sûr grandement de la géométrie des amas des cristaux de portlandite et le choix d'une géométrie sphérique qui est fait ici répond essentiellement à un besoin de simplifier la mise en œuvre numérique. Nous avons conscience que la véritable disposition des cristaux de $Ca(OH)_2$ dans une matrice cimentaire est loin de correspondre à cette modélisation. C'est pourquoi le paramètre D à calibrer apparaît aussi comme une variable d'ajustement qui vient corriger la cinétique de l'écart qu'induit l'hypothèse géométrique grossière qui est utilisée.

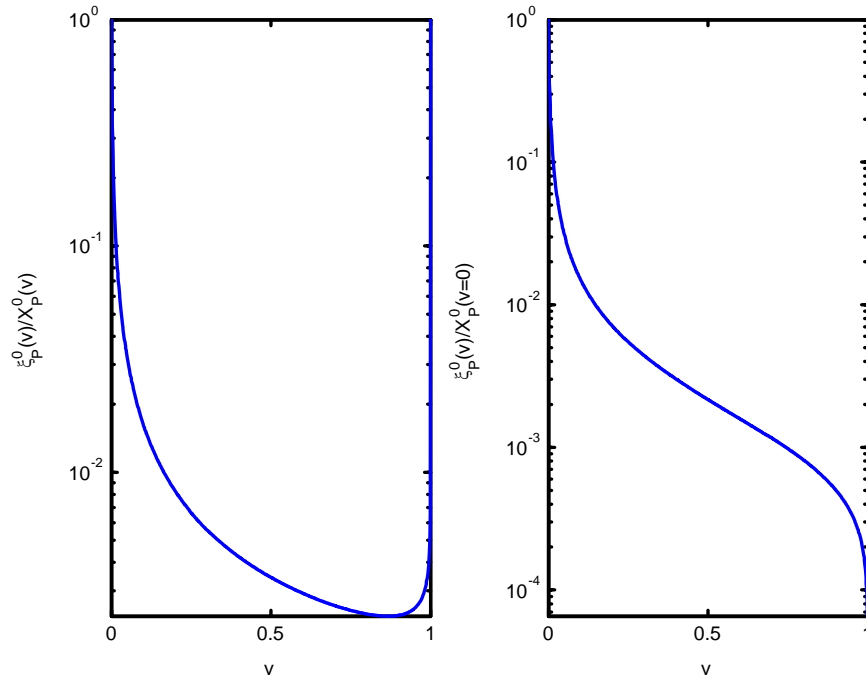
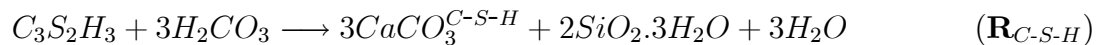


Fig. 7.3 – Rapports $\frac{\xi_P^0}{X_P^0}$ et $\frac{\xi_P^0}{X_P^0(v=0)}$ en fonction du taux de carbonatation de la portlandite v .

7.3.3 Mécanisme de carbonatation des silicates de calcium hydratés $C-S-H$

La carbonatation des silicates de calcium hydratés ($C-S-H$) doit être prise en compte dans le modèle pour traduire la consommation de CO_2 et la diminution de porosité qu'elle entraîne. Cependant, une description très macroscopique du mécanisme chimique suffit, étant donné que les $C-S-H$ ont un pouvoir tampon sur le pH de la solution interstitielle plus faible que $Ca(OH)_2$. Ceci tient au fait que la solubilité du $C-S-H$ est inférieure à celle de la portlandite (cf. [Ishida et Maekawa, 2000]). La composition minéralogique du $C-S-H$ est approximativement représentée par $C_3S_2H_3$ (cf. chapitre IV et annexe B). On rappelle que la réaction de carbonatation des $C-S-H$ peut s'écrire alors sous la forme suivante³ :



Cette carbonatation produit une forme de carbonate de calcium plus ou moins bien cristallisé (noté ici $CaCO_3^{C-S-H}$) par rapport au carbonate de calcium créé après carbonatation de la portlandite (cf. chapitre IV, § 4.4).

³La notation des cimentiers ($C = CaO$, $S = SiO_2$ et $H = H_2O$) est seulement adoptée pour l'écriture de $C-S-H$.

La cinétique de carbonatation des *C-S-H* est supposée du premier ordre par rapport à la concentration en H_2CO_3 en phase liquide :

$$\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} = -\frac{\partial n_{C-S-H}}{\partial t} = \phi S \frac{K_H}{\tau_{C-S-H}} [CO_2] \quad (7.9)$$

K_H est la constante de Henry (cf. chapitre I, équation 1.3 ou tableau 7.1 du présent chapitre). τ_{C-S-H} est le temps caractéristique de la réaction chimique de carbonatation des *C-S-H*. τ_{C-S-H} est calibré à partir des travaux de Grandet [Grandet, 1975] sur la carbonatation de *C-S-H* de synthèse. On trouve $\tau_{C-S-H} \approx 3000$ s.

Dans le modèle proposé ici, la carbonatation des *C-S-H* et celle de la portlandite sont simultanées, mais de vitesses différentes. La vitesse de carbonatation des *C-S-H* est indépendante du taux d'avancement de la réaction, contrairement à la portlandite dont la consommation est autofreinée quand la carbonatation progresse.

7.3.4 Autres espèces dont la carbonatation n'est pas prise en compte

On suppose que les matériaux cimentaires (bétons et pâtes de ciment) obtenus à partir du ciment *CEM I* utilisé (cf. chapitre II) sont pauvres en ettringite et en monosulfoaluminates comparativement à la portlandite et aux silicates de calcium hydratés. Cette hypothèse a pu être validée par le modèle d'hydratation présenté en annexe B. Ceci amène donc à négliger la carbonatation de l'ettringite et des monosulfoaluminates.

Dans la solution interstitielle d'un béton, il faut aussi noter la présence d'ions sodium Na^+ et potassium K^+ , présents en très petite quantité et uniquement sous forme aqueuse. Bien que ces ions forment des carbonates en présence de CO_2 , on considère ici la seule précipitation des carbonates de calcium à partir des ions Ca^{2+} dont la réserve est importante du fait de la présence des cristaux de portlandite. Il est reconnu cependant que les ions Na^+ et K^+ causent des fluctuations importantes du pH qu'ils majorient autour de 13, au-dessus de la valeur imposée par l'équilibre de $Ca(OH)_2$ avec la solution interstitielle. De plus, il est possible que la présence de carbonates de sodium et de potassium vienne aussi perturber le pH . C'est pourquoi, pour décrire avec précision l'évolution du pH , il conviendrait de considérer ces bases en plus des ions Ca^{2+} . Toutefois, pour une première approximation, la présence d'ions Na^+ et K^+ n'est pas prise en compte ; elle pourra être introduite dans une prochaine étude.

7.3.5 Lois d'évolution de la porosité et de l'état hydrique

On a établi au chapitre V (cf. § 5.2) une loi d'évolution de la porosité en fonction de l'état de carbonatation de la portlandite et des *C-S-H*. On rappelle donc que la baisse de

porosité liée à la carbonatation est égale à :

$$\Delta\phi = \bar{v}_{CaCO_3} n_{CaCO_3} - \bar{v}_{Ca(OH)_2} \left[n_{Ca(OH)_2}^0 - n_{Ca(OH)_2} \right] + \Delta\bar{v}_{C-S-H} \left[n_{C-S-H}^0 - n_{C-S-H} \right] \quad (7.10)$$

n_{CaCO_3} est la teneur en carbonates de calcium formés à la suite de la carbonatation de $Ca(OH)_2$. $\Delta\bar{v}_{C-S-H}$ est la variation de volume liée à la carbonatation d'une mole de $C-S-H$.

On a aussi pu observer au chapitre V (cf. § 5.3) que la carbonatation pouvait impliquer d'importantes modifications de la distribution poreuse avec création d'une macroporosité qui occasionnait sur les matériaux initialement très poreux une augmentation de la perméabilité, en dépit de la baisse de porosité mesurée. Cependant, il est très délicat de tenir compte de ce phénomène dans la modélisation et, pour le moment, on se contente seulement d'une prise en compte de la baisse de porosité induite par la carbonatation.

En outre, on a montré au chapitre V (cf. § 5.7) que l'augmentation de la teneur en eau était essentiellement liée à la carbonatation de la portlandite qui libère de l'eau liquide, initialement piégée chimiquement. Par contre, l'eau de structure des $C-S-H$ resterait fixée dans les hydrates après carbonatation ; ainsi, dans l'écriture de la réaction de carbonatation de $C-S-H$ (cf. réaction \mathbf{R}_{C-S-H}), les trois moles d'eau du $C-S-H$ se retrouvent dans le gel de silice $2SiO_2.3H_2O$.

7.3.6 Volumes molaires partielles de la solution interstitielle

La variation de volume total dV_{aq} , subie par la solution interstitielle des pores du béton lors de modifications des quantités des différents composants (à température constante), s'exprime par la différentielle suivante :

$$dV_{aq} = \sum_i \frac{\partial V_{aq}}{\partial q_i} dq_i \quad (7.11)$$

où q_i est la quantité de matière des différentes espèces en solution.

Dans l'équation (7.11), les dérivées partielles sont les volumes molaires partiels \bar{v}_i des différentes espèces en solution. La différentielle (7.11) peut être intégrée pour donner le volume total de la solution :

$$V_{aq} = \sum_i \bar{v}_i q_i$$

Après division de cette équation par le volume V_{aq} , on obtient l'équation suivante (que l'on intitule « bilan volumique de la solution interstitielle ») :

$$\sum_i \bar{v}_i [i] = 1 \quad (7.12)$$

Les valeurs des volumes molaires sont particulièrement difficiles à obtenir, surtout qu'elles dépendent de la composition de l'électrolyte (à part $\bar{v}_{H_2O} = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ qui est relativement bien identifié et stable). Si on fait l'hypothèse que le mélange aqueux qui compose la solution interstitielle est suffisamment dilué par l'eau, la concentration $[H_2O]$ est nettement supérieure à celle des autres espèces et il est possible de considérer dès lors que $\bar{v}_{H_2O}[H_2O] \approx 1$, ce qui fixe la concentration $[H_2O]$ à $0,055 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Ceci est une simplification qui aurait pu être adoptée ici ; on propose cependant de garder l'équation (7.12) dans la suite, en utilisant des valeurs approchées des volumes molaires \bar{v}_i en fonction du rayon des espèces r_i et de leur charge ionique z_i . En effet, on rapporte généralement dans la littérature (cf. [Atkins, 1990] par exemple) que le volume molaire a pour expression (en négligeant les interactions entre les molécules) :

$$\bar{v}_i = \frac{4}{3} \pi r_i^3 N_A - 4,2 \frac{z_i^2}{r_i} \quad (7.13)$$

où N_A est la constante d'Avogadro.

On vérifiera alors *a posteriori* après calculs si l'hypothèse d'une concentration $[H_2O]$ constante peut être envisagée (cf. chapitre VIII, figure 8.12).

7.4 Description des transferts de matière

7.4.1 Transport du CO_2 à travers la phase gazeuse

Comme Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004], on retient l'hypothèse que la pression totale de gaz p_g est constante et égale à la pression atmosphérique : on suppose donc l'absence de mouvement d'ensemble de la phase gazeuse par transport darcéen. Par conséquent, le transport du CO_2 se résume à de la diffusion simple à travers la phase gazeuse. Comme pour le modèle simplifié du chapitre VI (cf. § 6.3.3), on adopte l'expression suivante du flux molaire de diffusion du CO_2 :

$$\mathbf{w}_{CO_2} = -D_{CO_2}(\phi, S) \mathbf{grad} [CO_2] \quad (7.14)$$

$D_{CO_2}(\phi, S)$ est le coefficient de diffusion du CO_2 à travers un milieu poreux de porosité ϕ et de taux de saturation S . Il est égal au produit du coefficient de diffusion du CO_2 hors milieu poreux $D_{CO_2}^0$ par un facteur de résistance f qui dépend de la porosité et du taux de saturation du matériau. Une expression de $f(\phi, S)$ a été proposée pour les matériaux cimentaires dans le chapitre I (cf. équation 1.16).

7.4.2 Transport de l'eau liquide

Dans ce travail, on suppose que les transferts d'humidité sont essentiellement régis par les mouvements de l'eau liquide par convection sous l'action des gradients de pression capillaire. Ceci revient à dire en fait que le transport d'humidité par la phase vapeur est négligé par rapport à celui par la phase liquide. Mainguy et al. [Mainguy, 1999] [Mainguy *et al.*, 1999] [Baroghel-Bouny *et al.*, 1999] [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000b] [Mainguy *et al.*, 2001] établissent que cette hypothèse est satisfaisante pour décrire le séchage des matériaux cimentaires très peu perméables, cette approche ayant été validée pour des matériaux de perméabilité intrinsèque à l'eau liquide inférieure à 10^{-20} m². Cependant, les matériaux dont on cherche à modéliser la carbonatation sont relativement poreux et ont une perméabilité élevée. D'ailleurs, les bétons étudiés ici possèdent une perméabilité intrinsèque à l'eau liquide évaluée par la méthode de Katz-Thompson (cf. chapitre V, § 5.6.3) supérieure à 10^{-20} m². Il est donc possible qu'une telle description simplifiée du séchage soit abusive ; mais, dans le cadre d'une première étape de modélisation, nous optons tout de même pour cette approche.

L'expression de la vitesse de filtration \mathbf{V}_l du fluide est donnée par la loi de Darcy :

$$\mathbf{V}_l = -\frac{K_l}{\nu} k_{rl}(S) \mathbf{grad} p_l \quad (7.15)$$

p_l et ν sont la pression et la viscosité dynamique de l'eau liquide. K_l désigne la perméabilité intrinsèque du matériau à l'eau liquide.

On considère que K_l dépend de la porosité ϕ du matériau suivant l'expression suivante, tirée des travaux de van Genuchten [van Genuchten, 1980] et utilisée par Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] dans leur modèle de carbonatation :

$$K_l = K_l^0 \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^2 \left(\frac{1 - \phi_0}{1 - \phi} \right)^2 \quad (7.16)$$

K_l^0 correspond à la perméabilité intrinsèque du matériau dans son état non carbonaté, c'est-à-dire lorsque sa porosité est ϕ_0 . Elle peut être évaluée par la méthode de Katz-Thompson. K_l est une fonction croissante de la porosité et ainsi, au cours de la carbonatation, la perméabilité intrinsèque du matériau est également réduite du fait du colmatage des pores.

Dans l'équation (7.15), la fonction k_{rl} vient corriger K_l des variations du taux de saturation S . Une forme acceptable de $k_{rl}(S)$ est également proposée (pour les sables) par van Genuchten [van Genuchten, 1980] :

$$k_{rl}(S) = \sqrt{S} [1 - (1 - S^{1/m})^m]^2 \quad (7.17)$$

Cette dernière expression est utilisée par Mainguy [Mainguy, 1999] [Mainguy *et al.*, 1999] pour les matériaux cimentaires.

A l'échelle d'un pore du béton, l'eau liquide coexiste avec la phase gazeuse. Ces deux phases sont séparées par une interface à la traversée de laquelle la pression est discontinue. Le saut de pression est appelée pression capillaire. A l'échelle macroscopique, la pression capillaire est définie comme la différence des pressions de l'eau et du gaz : $p_c = p_g - p_l$. Dans le cas d'un milieu isotrope, à matrice indéformable et en conditions isothermes, on montre [Coussy, 1995] [Dangla et Coussy, 1998] que la pression capillaire est une fonction de la saturation S . La fonction $S \rightarrow p_c(S)$ dépend du matériau étudié et de la température. En outre, la relation $p_c(S)$ n'est pas la même lorsque le matériau sèche ou au contraire se charge d'eau. Ce phénomène (appelé hystérésis) se traduit pas une courbe de sorption différente de la courbe de désorption. De plus, on suppose ici que la pression de gaz p_g reste constante et égale à la pression atmosphérique. La courbe de pression capillaire $S \rightarrow p_c(S)$ est sans aucun doute modifiée par la carbonatation, puisque que, comme cela a été rappelé dans le chapitre V, la microstructure est perturbée par la carbonatation. Mais, faute de résultats expérimentaux traduisant la loi d'évolution de la courbe de pression capillaire au cours de la carbonatation, on suppose qu'elle reste inchangée.

La vitesse de filtration de l'eau liquide s'exprime en fonction du gradient de taux de saturation S de la manière suivante :

$$\mathbf{V}_l = \frac{K_l}{\nu} k_{rl}(S) \frac{dp_c}{dS} \mathbf{grad} S \quad (7.18)$$

7.4.3 Transport des ions en solution

Le flux molaire de l'espèce i en solution est donnée par l'expression suivante :

$$\mathbf{w}_i = -D_i \mathbf{grad} [i] - \frac{z_i F}{RT} D_i \mathbf{grad} \psi + [i] \mathbf{V}_l \quad (7.19)$$

F est la constante de Faraday, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue. z_i est la valence ionique.

Le premier terme de l'équation (7.19) est la partie diffusive du transport. Comme les différents ions ne diffusent pas à la même vitesse, il apparaît un potentiel électrique ψ dont le gradient tend à ralentir (resp. accélérer) les espèces les plus (resp. les moins) mobiles. La présence de ce champ électrique crée un mouvement de conduction des ions représenté par le deuxième terme de l'équation (7.19). Le troisième terme de l'équation (7.19) correspond à la partie convective du transport avec \mathbf{V}_l la vitesse de filtration de l'eau liquide.

L'expression du coefficient de diffusion D_i de l'espèce i en fonction de la porosité ϕ et du taux de saturation S est donnée par l'équation (7.20).

$$D_i = \frac{D_i^0}{D_{Ca^{2+}}^0} \times 2,35 \cdot 10^{-13} \exp(9,95\phi) \frac{1}{[1 + 625(1 - S)^4]} \quad (7.20)$$

D_i^0 est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i en solution hors milieu poreux (cf. tableau 7.3). L'expression (7.20) dépend de la porosité ϕ suivant des mesures de coefficients de diffusion aux ions Ca^{2+} sur pâtes de ciment saturées [Tognazzi, 1998]. Le fait d'évaluer le coefficient de diffusion effectif des anions à partir de celui des ions calcium est sans doute excessif, puisque les interactions des ions avec la surface des pores dépendent fortement de leur valence (positive ou négative). Il conviendrait par exemple de caler les coefficients de diffusion des anions (HCO_3^- , CO_3^{2-} et OH^-) à partir de mesures de coefficients de diffusion aux ions chlorure.

Dans l'expression (7.20), la dépendance en S se fait à travers $(1/[1 + 625(1 - S)^4])$; elle est proposée par Bazant et Najjar [Bazant et Najjar, 1972] et utilisée par Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] dans leur modèle de carbonatation pour décrire la diffusion des ions Ca^{2+} à travers les bétons non saturés.

| Espèces | Coefficient de diffusion ($10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) |
|-------------|--|
| H^+ | 93,1 |
| OH^- | 52,7 |
| Ca^{2+} | 7,93 |
| H_2CO_3 | 7,2 |
| HCO_3^- | 11,8 |
| CO_3^{2-} | 9,55 |

Tab. 7.3 – Coefficient de diffusion en phase aqueuse à 25° C.

Le champ électrique $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} \psi$ doit vérifier l'équation de Poisson :

$$\text{div } \Omega \mathbf{grad} \psi = -q \quad (7.21)$$

où q est la charge électrique et Ω la constante diélectrique du matériau (égale au produit de la permittivité du vide par celle du matériau homogénéisé). Il faut reconnaître que cette constante est particulièrement délicate à déterminer pour un milieu poreux comme le béton.

En supposant que la surface du solide est non-chargée, Moyne et Murad [Moyne et Murad, 2002] montrent par homogénéisation périodique, au premier ordre d'approximation, que le champ électrique $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} \psi$ s'établit de telle sorte que la solution reste globalement électroneutre ($q = 0$).

Moyne et Murad obtiennent également l'expression de la conservation macroscopique de la charge. Elle se traduit en tout point du milieu poreux homogénéisé par :

$$\frac{\partial \phi S q}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{I} = 0 \quad (7.22)$$

Le courant électrique a pour expression :

$$\mathbf{I} = F \sum_j z_j \mathbf{w}_j = \mathbf{0}$$

Les conditions aux limites aux frontières du milieu poreux sont :

$$\mathbf{I} \cdot \mathbf{e} = 0 \quad (7.23)$$

où \mathbf{e} est la normale sortante à la frontière du domaine étudié.

La solution étant initialement électriquement neutre, on montre avec l'équation (7.22) que la condition d'électroneutralité est réalisée en imposant la nullité du courant électrique \mathbf{I} . Pour une géométrie unidimensionnelle, avec les équations (7.22) et (7.23), on établit de plus que la condition d'électroneutralité induit la nullité du courant.

La nullité du courant électrique se traduit par :

$$-\sum_j z_j D_j \mathbf{grad} [j] - \left(\sum_j \frac{F z_j^2 D_j}{RT} \right) \mathbf{grad} \psi + \underbrace{\left(\sum_j z_j [j] \right)}_{q/F=0} \mathbf{v}_l = \mathbf{0}$$

Au final, il est donc possible d'exprimer $\mathbf{grad} \psi$ en fonction des gradients de concentration :

$$\mathbf{grad} \psi = - \frac{\sum_j z_j D_j \mathbf{grad} [j]}{\sum_j \frac{F z_j^2 D_j}{RT}} \quad (7.24)$$

En introduisant cette expression de $\mathbf{grad} \psi$ (7.24), le flux \mathbf{w}_i (cf. équation 7.19) de l'espèce i en solution est donné par :

$$\mathbf{w}_i = -D_i \mathbf{grad} [i] + z_i D_i \frac{\sum_j z_j D_j \mathbf{grad} [j]}{\sum_j z_j^2 D_j} + [i] \mathbf{V}_l \quad (7.25)$$

En somme, on choisit un champ électrique $\mathbf{E} = -\mathbf{grad} \psi$ de telle sorte que la courant \mathbf{I} reste nul, ce qui équivaut, si la solution interstitielle est électroneutre initialement et pour une géométrie $1D$, à l'électroneutralité de la solution interstitielle des pores du béton en tous points et à tout instant. C'est aussi ce qui est proposé dans les références [Truc *et al.*, 2000] [Snyder et Marchand, 2001] [Snyder et Marchand, 2001] [Sugiyama *et al.*, 2003].

7.5 Equations de conservation

On écrit les équations macroscopiques de conservation de la matière :

Pour le dioxyde de carbone CO_2 (en phase gazeuse) :

$$\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{CO_2} - \overset{\circ}{\xi}_H \quad (7.26)$$

où $n_{CO_2} = \phi(1 - S)[CO_2]$ désigne le contenu molaire en CO_2 par unité de volume de matériau poreux.

Pour les espèces en solution :

$$\frac{\partial n_{H_2CO_3}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{H_2CO_3} + \overset{\circ}{\xi}_H - \overset{\circ}{\xi}_1 - 3\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} \quad (7.27)$$

$$\frac{\partial n_{HCO_3^-}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{HCO_3^-} + \overset{\circ}{\xi}_1 - \overset{\circ}{\xi}_2 \quad (7.28)$$

$$\frac{\partial n_{CO_3^{2-}}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{CO_3^{2-}} + \overset{\circ}{\xi}_2 - \overset{\circ}{\xi}_C \quad (7.29)$$

$$\frac{\partial n_{Ca^{2+}}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{Ca^{2+}} + \overset{\circ}{\xi}_P - \overset{\circ}{\xi}_C \quad (7.30)$$

$$\frac{\partial n_{OH^-}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{OH^-} + 2\overset{\circ}{\xi}_P + \overset{\circ}{\xi}_E - \overset{\circ}{\xi}_1 - \overset{\circ}{\xi}_2 \quad (7.31)$$

$$\frac{\partial n_{H^+}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{H^+} + \overset{\circ}{\xi}_E \quad (7.32)$$

$$\frac{\partial n_{H_2O}}{\partial t} = -\text{div} \mathbf{w}_{H_2O} + \overset{\circ}{\xi}_1 + \overset{\circ}{\xi}_2 + 3\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} - \overset{\circ}{\xi}_H - \overset{\circ}{\xi}_E \quad (7.33)$$

où $n_i = \phi S[i]$ désigne le contenu molaire de l'espèce i en solution par unité de volume de matériau poreux.

Pour les phases solides :

$$\frac{\partial n_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = -\overset{\circ}{\xi}_P \quad (7.34)$$

$$\frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = \overset{\circ}{\xi}_C \quad (7.35)$$

$$\frac{\partial n_{C-S-H}}{\partial t} = -\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} \quad (7.36)$$

$$\frac{\partial n_{CaCO_3^{C-S-H}}}{\partial t} = 3\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} \quad (7.37)$$

$$\frac{\partial n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O}}{\partial t} = \overset{\circ}{\xi}_{C-S-H} \quad (7.38)$$

L'élimination des 7 taux de réaction $\overset{\circ}{\xi}_i$ des 13 équations de bilan précédentes conduit à 6 équations de conservation sans terme source : 4 d'entre elles correspondent naturellement à la conservation du nombre de moles des éléments chimiques C , O , Ca et H . Parallèlement, on peut former 7 équations de conservation avec un terme source égal à $\overset{\circ}{\xi}_i$. Nous retiendrons celle qui correspond à $\overset{\circ}{\xi}_1$. Elle est associée au nombre de moles de la quantité $Q = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CaCO_3$. Les réactions chimiques qui sont à l'équilibre ont un taux d'avancement indéterminé. Il est donc inutile de retenir les équations correspondantes. Finalement, on retient les équations de conservation de C , O , Ca , H et Q .

On adopte les notations suivantes pour les contenus molaires n_i et les flux \mathbf{w}_i :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_C = n_{CO_2} + n_{H_2CO_3} + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{CaCO_3} + n_{CaCO_3^{C-S-H}} \\ \mathbf{w}_C = \mathbf{w}_{CO_2} + \mathbf{w}_{H_2CO_3} + \mathbf{w}_{HCO_3^-} + \mathbf{w}_{CO_3^{2-}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_O = 2n_{CO_2} + 3n_{H_2CO_3} + 3n_{HCO_3^-} + 3n_{CO_3^{2-}} + n_{OH^-} + n_{H_2O} \\ \quad + 2n_{Ca(OH)_2} + 3n_{CaCO_3} \\ \quad + 10n_{C-S-H} + 3n_{CaCO_3^{C-S-H}} + 7n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O} \\ \mathbf{w}_O = 2\mathbf{w}_{CO_2} + 3\mathbf{w}_{H_2CO_3} + 3\mathbf{w}_{HCO_3^-} + 3\mathbf{w}_{CO_3^{2-}} + \mathbf{w}_{OH^-} + \mathbf{w}_{H_2O} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_H = 2n_{H_2CO_3} + n_{HCO_3^-} + n_{OH^-} + n_{H^+} + 2n_{H_2O} + 2n_{Ca(OH)_2} \\ \quad + 6n_{C-S-H} + 6n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O} \\ \mathbf{w}_H = 2\mathbf{w}_{H_2CO_3} + \mathbf{w}_{HCO_3^-} + \mathbf{w}_{OH^-} + \mathbf{w}_{H^+} + 2\mathbf{w}_{H_2O} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{Ca} = n_{Ca^{2+}} + n_{Ca(OH)_2} + n_{CaCO_3} + 3n_{C-S-H} + n_{CaCO_3^{C-S-H}} \\ \mathbf{w}_{Ca} = \mathbf{w}_{Ca^{2+}} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n_Q = n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{CaCO_3} \\ \mathbf{w}_Q = \mathbf{w}_{HCO_3^-} + \mathbf{w}_{CO_3^{2-}} \end{array} \right.$$

Les 5 équations de bilan sur C , O , Ca , H et Q s'écrivent alors :

$$\frac{\partial n_C}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_C \quad (7.39)$$

$$\frac{\partial n_O}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_O \quad (7.40)$$

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_H \quad (7.41)$$

$$\frac{\partial n_{Ca}}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_{Ca} \quad (7.42)$$

$$\frac{\partial n_Q}{\partial t} = -\text{div } \mathbf{w}_Q + \overset{\circ}{\xi}_1 \quad (7.43)$$

Dans l'équation de bilan sur la quantité Q (7.43), le taux d'avancement $\overset{\circ}{\xi}_1$ est donné par l'équation (7.2).

7.6 Méthode de résolution numérique

La résolution numérique est menée pour une géométrie $1D$. On considère une éprouvette de béton de longueur H exposée en $x = 0$ à une atmosphère de concentration en CO_2 et d'humidité relative fixées. L'échantillon est recouvert de papier d'aluminium sur toutes ses faces, sauf la face transversale en $x = 0$.

Différentes méthodes numériques sont envisageables pour résoudre ce modèle de carbonatation : les éléments finis, les différences finies et les volumes finis. Les méthodes des différences finies et des volumes finis sont très proches. En particulier, pour un problème à une dimension, ces deux méthodes sont équivalentes si celle des différences finies est écrite sous forme conservative. La technique des volumes finis est la plus souvent utilisée pour la résolution de problèmes de transferts associés à des réactions chimiques car elle respecte parfaitement les équations de bilan. C'est celle que nous choisissons pour mettre en œuvre numériquement notre problème de carbonatation.

7.6.1 Récapitulatif des inconnues du problème

On en dénombre 16 inconnues pour le problème exposé :

- La concentration en CO_2 en phase gazeuse : $[CO_2]$;
- Les concentrations des espèces chimiques en solution : $[H_2CO_3]$, $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$, $[OH^-]$, $[H^+]$;
- La concentration en eau : $[H_2O]$;
- Les contenus molaires des phases solides : $n_{Ca(OH)_2}$, n_{CaCO_3} , n_{C-S-H} , $n_{CaCO_3^{C-S-H}}$, $n_{2SiO_2.3H_2O}$;

- Les caractéristiques physiques : porosité ϕ , taux de saturation S et pression capillaire p_c .

7.6.2 Récapitulatif des équations du problème

On dispose des 4 équations de bilan de matière sur les éléments C , O , H et Ca (équations 7.39, 7.40, 7.41, 7.42) et d'une équation de bilan sur la quantité $Q = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CaCO_3$ (7.43).

En terme de cinétique chimique, on considère les cinétiques de dissolution de $Ca(OH)_2$ (écrite en 7.7) et de carbonatation des $C-S-H$ (mentionnée en 7.9). On ajoute les cinétiques de formation du carbonate de calcium $CaCO_3^{C-S-H}$ (7.37) et du gel de silice $2SiO_2.3H_2O$ (7.38).

Les lois d'équilibre à intégrer correspondent à l'équilibre de Henry (\mathbf{R}_H), à la dissociation de HCO_3^- (\mathbf{R}_2), à la précipitation de $CaCO_3$ (\mathbf{R}_C) et à l'autoprotolyse de l'eau (\mathbf{R}_E) (cf. tableau 7.1).

Les équations physiques à prendre en compte sont le bilan de volume de la solution interstitielle (7.12) donné par la définition des volumes molaires partiels, la loi d'évolution de la porosité (cf. équation 7.10) et la relation $S \longrightarrow p_c(S)$ liant le taux de saturation en eau liquide à la pression capillaire.

Les 16 équations du problème continu sont récapitulées dans le tableau (7.4).

| Bilans | Cinétiques | Equilibres | Eq. physiques |
|-----------------------|--|---|---------------------------------------|
| Elt. C (7.39) | $\frac{\partial n_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = -\overset{\circ}{\xi}_P$ (7.8) | $K_H = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]}$ | $\sum_i \bar{v}_i [i] = 1$ |
| Elt. O (7.40) | $\frac{\partial n_{C-S-H}}{\partial t} = -\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H}$ (7.9) | $K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][OH^-]}$ | |
| Elt. H (7.41) | $\frac{\partial n_{CaCO_3^{C-S-H}}}{\partial t} = 3\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H}$ | $K_C = \frac{1}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}$ | Loi d'évolution de la porosité ϕ |
| Elt. Ca (7.42) | $\frac{\partial n_{2SiO_2.3H_2O}}{\partial t} = \overset{\circ}{\xi}_{C-S-H}$ | $K_E = [OH^-][H^+]$ | |
| Elt. Q (7.43) | | | $S \longrightarrow p_c(S)$ |

Tab. 7.4 – Récapitulatif des équations du problème continu.

7.6.3 Choix des inconnues et variables principales

Le modèle à résoudre comporte beaucoup d'inconnues et d'équations (au nombre de 16 au total). C'est pourquoi, il nous faut choisir les plus adaptées à la modélisation.

Les variables et les équations ainsi retenues deviendront les variables et les équations principales du problème discret.

Les 5 inconnues principales que nous retenons sont la concentration $[CO_2]$ en phase gazeuse, les concentrations $[OH^-]$ et $[HCO_3^-]$ dans la solution interstitielle, le contenu molaire n_{CaCO_3} en $CaCO_3$ et le taux de saturation S en eau liquide. Pour les équations principales, on choisit dans un premier temps les 5 équations de conservation (7.39), (7.40), (7.41), (7.42) et (7.43). A chaque équation principale on associe une variable inconnue (cf. tableau 7.5).

| Bilans | Inconnues |
|---|--------------|
| 1/ Bilan sur l'élément C (7.39) | $[CO_2]$ |
| 2/ Bilan sur l'élément O (7.40) | $[OH^-]$ |
| 3/ Bilan sur l'élément H (7.41) | S |
| 4/ Bilan sur l'élément Ca (7.42) | n_{CaCO_3} |
| 5/ Bilan sur l'élément Q (7.43) | $[HCO_3^-]$ |

Tab. 7.5 – Récapitulatif des équations principales du problème associées aux variables principales.

A partir des inconnues principales citées, il est possible d'explicitier analytiquement les autres variables du problème. Les équations d'équilibre permettent d'exprimer les concentrations $[H_2CO_3]$, $[CO_3^{2-}]$, $[Ca^{2+}]$ et $[H^+]$ en fonction des inconnues principales : $[H_2CO_3] = K_H[CO_2]$, $[CO_3^{2-}] = K_2[HCO_3^-][OH^-]$, $[Ca^{2+}] = 1/(K_C K_2[HCO_3^-][OH^-])$ et $[H^+] = K_E/[OH^-]$.

L'équation (7.12) permet de calculer la concentration en eau $[H_2O]$ en fonction des inconnues principales du problème :

$$[H_2O] = \frac{1}{\bar{v}_{H_2O}} \left(1 - \sum_{i \neq H_2O} \bar{v}_i [i] \right) \quad (7.44)$$

Les contenus molaires en portlandite ($n_{Ca(OH)_2}$) et en $C-S-H$ (n_{C-S-H}) sont exprimés à partir des inconnues principales en intégrant respectivement les lois de cinétique (7.7) et (7.9). Ainsi, sous forme discrète, on exprime les contenus molaires au temps $t + \Delta t$ en fonction des contenus molaires au temps t (les taux de réaction $\overset{\circ}{\xi}_P$ et $\overset{\circ}{\xi}_{C-S-H}$ s'exprimant eux mêmes en fonction des inconnues principales) :

$$\begin{aligned} n_{Ca(OH)_2}^{t+\Delta t} &= n_{Ca(OH)_2}^t - \Delta t \overset{\circ}{\xi}_P^{t+\Delta t} \\ n_{C-S-H}^{t+\Delta t} &= n_{C-S-H}^t - \Delta t \overset{\circ}{\xi}_{C-S-H}^{t+\Delta t} \end{aligned}$$

Compte tenu de la stoechiométrie de la réaction de carbonatation des $C-S-H$ (cf. réaction \mathbf{R}_{C-S-H}), il est aisé d'exprimer $n_{CaCO_3^{C-S-H}}$ et $n_{2SiO_2.3H_2O}$ en fonction de la quantité de $C-S-H$ carbonaté :

$$\begin{aligned} n_{CaCO_3^{C-S-H}} &= \frac{1}{3}(n_{C-S-H}^0 - n_{C-S-H}) \\ n_{2SiO_2.3H_2O} &= (n_{C-S-H}^0 - n_{C-S-H}) \end{aligned}$$

Enfin, la pression capillaire p_c est liée au taux de saturation grâce à la courbe de désorption du matériau.

7.6.4 Conditions initiales et conditions aux limites

Pour la configuration géométrique 1D étudiée, les conditions initiales sont les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} [CO_2](t = 0, \forall x \geq 0) = 3,0 \cdot 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1} \\ [OH^-](t = 0, \forall x \geq 0) = 2,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \\ S(t = 0, \forall x \geq 0) = S_0(x) \\ n_{CaCO_3}(t = 0, \forall x \geq 0) = 0 \text{ mol.L}^{-1} \\ [HCO_3^-](t = 0, \forall x \geq 0) = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

Les concentrations initiales en CO_2 , HCO_3^- et OH^- correspondent à l'équilibre du système aqueux $Ca(OH)_2 - CaCO_3 - CO_2 - H_2O$ (cf. chapitre I, § 1.3.1). Le taux de saturation initial $S_0(x)$ n'est pas nécessairement homogène et est déduit de mesures gammadensimétriques (cf. chapitre III, § 3.4).

Les conditions aux limites au niveau de la surface de contact avec l'extérieur (en $x = 0$) sont :

- Pour $[CO_2]$ et S , les conditions aux limites sont de type Dirichlet :

$$\left\{ \begin{array}{l} [CO_2](\forall t > 0, x = 0) = [CO_2]_{ext} \\ S(\forall t > 0, x = 0) = S_{ext} \end{array} \right.$$

S_{ext} est le taux de saturation régnant dans les pores du matériau, imposé par l'humidité de l'atmosphère extérieure. Les flux associés à ces deux conditions aux limites (\mathbf{w}_{CO_2} et \mathbf{w}_{H_2O}) sont non nuls. Du point de vue numérique, il en est de même pour les flux principaux associés à chacune des ces inconnues principales : \mathbf{w}_C et \mathbf{w}_H ;

- Pour les autres inconnues principales ($[OH^-]$, n_{CaCO_3} et $[HCO_3^-]$), on n'impose pas de conditions particulières. Les flux principaux (\mathbf{w}_O , \mathbf{w}_{Ca} et \mathbf{w}_Q) associés à chacune de ces inconnues principales sont donc nuls.

En $x = L$, l'éprouvette étant enveloppée de papier d'aluminium, on impose la nullité de tous les flux principaux.

7.6.5 Discrétisation par les volumes finis

On trouvera une description générale de la méthode des volumes finis dans [Eymard *et al.*, 2000].

On note \mathbf{X} le vecteur des inconnues principales du problème :

$$\mathbf{X} = \begin{pmatrix} [CO_2] \\ [OH^-] \\ S \\ n_{CaCO_3} \\ [HCO_3^-] \end{pmatrix}$$

Pour un problème de géométrie 1D, la conservation de la matière s'écrit vectoriellement sous la forme :

$$\frac{\partial \mathbf{n}(\mathbf{X})}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{w}(\mathbf{X}) + \mathbf{F}(\mathbf{X}) \quad (7.45)$$

où $\mathbf{n}(\mathbf{X})$ désigne le vecteur des contenus molaires principaux :

$$\mathbf{n}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} n_C \\ n_O \\ n_H \\ n_{Ca} \\ n_Q \end{pmatrix}$$

Le flux $\mathbf{w}(\mathbf{X})$ est donné par :

$$\mathbf{w}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} w_C \\ w_O \\ w_H \\ w_{Ca} \\ w_Q \end{pmatrix}$$

Ce flux s'écrit :

$$\mathbf{w}(\mathbf{X}) = -\Pi(\mathbf{X}) \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial x} \quad (7.46)$$

où $\Pi(\mathbf{X})$ est une matrice 5×5 . On souligne que cette matrice n'est pas diagonale.

Dans l'équation (7.45), $\mathbf{F}(\mathbf{X})$ est un terme source lié aux cinétiques chimiques :

$$\mathbf{F}(\mathbf{X}) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \xi_1(\mathbf{X}) \end{pmatrix}$$

On note \mathcal{H} le domaine de calcul $1D$. Il est recouvert par un nombre fini de segments p_i (de longueur L_i) appelés volumes de contrôle suivant la terminologie de la méthode des volumes finis. Les centres des volumes x_i sont les points où sont localisées les inconnues discrètes de notre problème. La demi-longueur des volumes de contrôle aux extrémités de \mathcal{H} permet de garder un pas constant entre les centres x_i . Les conditions aux limites sont imposées sur les deux volumes de contrôles situés aux extrémités. La discrétisation en temps est notée avec un exposant n . Le pas de temps est Δt .

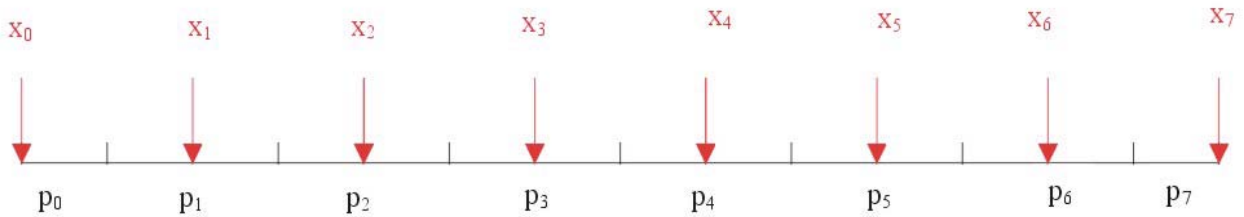


Fig. 7.4 – Discrétisation spatiale $1D$ par les volumes finis.

L'intégration spatiale de l'équation de bilan (7.45) est réalisée sur chaque sous-domaine p_i . La dérivée en temps est approchée par un schéma d'Euler implicite

$$SL_i \frac{\mathbf{n}(\mathbf{X}_i^{n+1}) - \mathbf{n}(\mathbf{X}_i^n)}{\Delta t} = S(\mathbf{w}_{i-1,i} - \mathbf{w}_{i,i+1}) + SL_i \mathbf{F}(\mathbf{X}_i^{n+1}) \quad (7.47)$$

où S est la section de l'éprouvette.

Le terme $S(\mathbf{w}_{i-1,i} - \mathbf{w}_{i,i+1})$ correspond à l'intégration du terme de divergence sur le volume de contrôle p_i dans l'équation de bilan (7.45). $S\mathbf{w}_{i,i+1}$ est une approximation de l'intégrale $\int_{\partial p_i p_{i+1}} \mathbf{w}(\mathbf{X}) dS$ où $\partial p_i p_{i+1}$ est l'interface entre les volumes p_i et p_{i+1} :

$$\mathbf{w}_{i,i+1} = -\frac{S}{L_i} \frac{\Pi(\mathbf{X}_i^n) + \Pi(\mathbf{X}_{i+1}^n)}{2} (\mathbf{X}_{i+1}^{n+1} - \mathbf{X}_i^{n+1}) \quad (7.48)$$

Pour que le schéma décrit soit conservatif, la moyenne des valeurs sur chaque sous-domaine p_i et p_{i+1} est choisie dans l'équation (7.48) pour approcher le terme de transport $\Pi(\mathbf{X})$. De plus, une approximation implicite du gradient de \mathbf{X} dans (7.48) est utilisée, afin d'obtenir une meilleure stabilité du schéma numérique.

L'équation (7.48) est réinjectée dans (7.47). Le résultat est alors traité numériquement car la solution \mathbf{X}^{n+1} au pas de temps $n + 1$ ne s'exprime pas directement en fonction de \mathbf{X}^n en raison des non-linéarités que contiennent \mathbf{n} et \mathbf{F} en fonction de la variable \mathbf{X} . Il faut utiliser un schéma numérique itératif de Newton-Raphson pour déduire \mathbf{X}^{n+1} de la valeur de \mathbf{X}^n . Enfin, afin de minimiser le temps total de calcul, le pas de temps Δt est automatiquement ajusté en fonction de la variation relative des inconnues : il est donc d'autant plus petit que la variation relative maximale des inconnues principales est grande.

7.7 Conclusions

Par rapport aux modèles numériques existants, l'originalité de notre travail est de prendre en compte les effets cinétiques liés à la non-instantanéité des réactions chimiques du fait de la réduction d'accessibilité des sites réactionnels. Le modèle propose de surcroît une description suffisamment fine du mécanisme de carbonatation de la seule portlandite pour permettre la simulation du pH . Au-delà de la prédiction de la profondeur de la carbonatation, le modèle permet d'obtenir comme données de sortie bon nombre de profils, véritables témoins de la durée de vie du matériau : profils de teneur en carbonates de calcium, profils de teneur en hydrates, profil de porosité, profil hydrique, profil de pH , etc.. En outre, on prend en considération le colmatage des pores, compte tenu de la réduction de porosité et de l'apport d'eau libre après carbonatation. Sur le plan des transferts, l'approche, tout en étant relativement complète, reste assez classique : transfert de CO_2 par diffusion, transfert hydrique par mouvement de l'eau liquide et transport électro-diffusif des espèces en solution. La description des transferts hydriques et ioniques n'a, *a priori*, que peu d'intérêt dans le cadre des simulations numériques des essais de carbonatation accélérés ; elle est en revanche indispensable pour la prédiction de la pénétration de la carbonatation naturelle sur des matériaux soumis à des cycles d'humidification-séchage.

L'originalité du modèle est également de s'appuyer, d'une part, sur des observations expérimentales qui ont orienté certains choix sur les mécanismes à décrire et, d'autre

part, sur des essais de carbonatation accélérés dont l'objectif est de calibrer et de valider la modélisation. Le seul paramètre inconnu du modèle est le coefficient d'accessibilité de la portlandite D qui apparaît dans la loi de cinétique de dissolution de cet hydrate qui se recouvre de carbonates de calcium au cours de la carbonatation. Estimé comme seulement dépendant de la nature du ciment utilisé, ce paramètre d'ajustement devra être calibré à partir de résultats de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment, pour être ensuite utilisé pour simuler la carbonatation accélérée de différents bétons.

Chapitre 8

Comparaison des résultats du modèle numérique avec les résultats expérimentaux (calibration et validation)

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 8.1 | Introduction | 249 |
| 8.2 | Calibration de la modélisation à partir des résultats expérimentaux obtenus sur la pâte C45 | 249 |
| 8.2.1 | Données d'entrée du modèle : caractéristiques physico-chimiques de la pâte C45 | 249 |
| 8.2.2 | Calibration de D et k_1 | 250 |
| 8.3 | Simulations de la carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 : profils et calculs de la profondeur de carbonatation | 254 |
| 8.3.1 | Profils de teneur en hydrates et de carbonatation | 254 |
| 8.3.2 | Profils de pH et loi d'évolution de la profondeur de carbonatation | 257 |
| 8.3.3 | Profils de porosité et de taux de saturation | 259 |
| 8.3.4 | Effet de surface | 259 |
| 8.3.5 | Electroneutralité et profil de potentiel électrique | 261 |
| 8.3.6 | Profil de concentration en Ca^{2+} | 263 |
| 8.3.7 | Comparaison avec les résultats de simulations numériques de modèles existant | 264 |
| 8.3.8 | Influence de l'état hydrique sur la progression de la carbonatation | 265 |
| 8.4 | Etude de sensibilité | 267 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 8.5 | Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée des bétons <i>M25</i>, <i>M40</i> et <i>M50</i> | 268 |
| 8.5.1 | Données d'entrée du modèle : caractéristiques physico-chimiques des bétons | 268 |
| 8.5.2 | Simulation numérique de la carbonatation accélérée du béton <i>M25</i> | 270 |
| 8.5.3 | Simulations numériques de la carbonatation accélérée des bétons <i>M40</i> et <i>M50</i> | 274 |
| 8.6 | Conclusions | 277 |

8.1 Introduction

Le chapitre VII a permis d'établir les bases théoriques d'une modélisation relativement complète du processus de carbonatation des matériaux cimentaires, associant la pénétration du CO_2 , les réactions chimiques (caractérisées par une cinétique ou une loi d'équilibre), le colmatage des pores et les transferts hydriques et ioniques utiles en vue de simulations de la carbonatation naturelle. Le modèle développé fait appel à des paramètres physico-chimiques (constantes d'équilibre, constantes de vitesse, coefficients de diffusion hors milieu poreux, etc.) qui sont intrinsèques, c'est-à-dire indépendants de la formulation du matériau. A ce stade, seul le paramètre D , caractérisant l'accessibilité des cristaux de portlandite, n'a pas pu être identifié à partir des différentes données issues de la littérature scientifique.

On présente dans ce dernier chapitre une étape incontournable de tout travail de modélisation qui consiste en la confrontation des données de sortie du modèle avec des résultats expérimentaux :

- On réalise dans un premier temps des simulations numériques de la carbonatation accélérée de la pâte de ciment $C45$. On propose une calibration du paramètre D sur la base des résultats expérimentaux obtenus à l'échéance de 14 jours. Les différents profils que peut fournir le modèle comme données de sortie sont analysés au regard des résultats obtenus à partir de modèles existants, le but étant d'appréhender les failles du modèle et de comprendre certains points obscurs du mécanisme de carbonatation ;
- Dans un second temps, pour valider ce travail de modélisation, les différentes mesures effectuées au cours de la campagne de carbonatation accélérée des trois bétons de l'étude ($M25$, $M40$ et $M50$) sont comparées aux résultats numériques du modèle.

8.2 Calibration de la modélisation à partir des résultats expérimentaux obtenus sur la pâte $C45$

8.2.1 Données d'entrée du modèle : caractéristiques physico-chimiques de la pâte $C45$

Les conditions de carbonatation accélérée de la pâte de ciment $C45$ ont été exposées au chapitre II (cf. § 2.3.2). On admet que l'état hydrique du matériau est homogène à l'issue de la phase de prétraitement (avant carbonatation accélérée) correspondant à une mise à l'équilibre de plus d'une année et demie à $HR = 53 \%$.

La porosité initiale ϕ_0 du matériau est prise égale à 40% (porosité accessible à l'eau) et

sa perméabilité intrinsèque à l'eau liquide initiale K_l^0 est estimée autour de 2.10^{-19} m^2 qui est la valeur qu'indique Daïan [Daïan, 2001] (en utilisant la méthode de Katz-Thompson I, cf. annexe E) pour une pâte de ciment (CN) de même E/C mais de ciment CEM I différent (ciment Le Teil). La courbe de sorption du matériau est choisie comme étant celle de cette même pâte CN équivalente (cf. chapitre II, 2.5.3).

La teneur initiale en portlandite ($n_{Ca(OH)_2}^0$) a été déterminée par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse chimique A.T.G.-A.C. (cf. chapitre IV, § 4.3.2); on a trouvé 5,6 mol.L⁻¹. La teneur initiale en C-S-H (n_{C-S-H}^0) peut être estimée à partir du modèle d'hydratation présenté en annexe B : on propose $n_{C-S-H}^0 = 2,4 \text{ mol.L}^{-1}$.

Chaussadent [Chaussadent *et al.*, 2000] [Chaussadent *et al.*, 2001] fournit une estimation de la taille moyenne des amas de cristaux de portlandite en fonction du E/C de pâtes de ciment à base de CEM I (ciment Le Teil) âgées de 2 ans. Ainsi, pour une pâte de $E/C = 0,45$, il indique que cette taille est comprise en moyenne entre 20 et 40 μm . On fixe donc le rayon moyen R_0 des amas de cristaux de $Ca(OH)_2$ à 30 μm . Cette valeur est très approximative, d'autant plus que la portlandite se rencontre dans les bétons aussi bien sous forme isolée que sous forme d'amas. Une estimation d'une taille moyenne des cristaux de portlandite est donc à prendre avec précautions, car elle peut sous-estimer l'impact des petits cristaux dissimulés dans la pâte de ciment. Une étude de sensibilité permettra de juger de la sensibilité du modèle aux variations de ce paramètre.

Le tableau 8.1 récapitule pour la pâte C45 les données physico-chimiques servant de données d'entrée aux simulations numériques de carbonatation accélérée.

| Données d'entrée | C45 |
|---|-----------------------------|
| ϕ_0 (%) | 40,0 |
| K_l^0 (10^{-20} m^2) | 20 |
| S_0 (-) | HR = 53 % (profil homogène) |
| Courbe $p_c(S)$ | CN |
| $n_{Ca(OH)_2}^0$ (mol.L ⁻¹) | 5,6 |
| n_{C-S-H}^0 (mol.L ⁻¹) | 2,4 |
| R_0 (μm) | 30 |

Tab. 8.1 – Caractéristiques physico-chimiques de la pâte C45.

8.2.2 Calibration de D et k_1

On va procéder à l'identification du paramètre cinétique D . Pour ce faire, on compare la teneur en portlandite prédite par le modèle au bord de l'éprouvette en $x = 0$ après 14 jours de carbonatation accélérée à celle mesurée dans la première tranche sciée, soit

environ $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$. Il est plus judicieux de réaliser l'identification de D en $x = 0$ que sur la globalité d'un profil de teneur en portlandite. En effet, au bord de l'éprouvette, là où la concentration en CO_2 et le taux de saturation sont fixés, on s'affranchit des phénomènes de transport du CO_2 et de l'eau liquide, dont la description présente inévitablement quelques faiblesses ; on isole ainsi les seuls effets chimiques à l'origine de la consommation de la portlandite. Le résultat de la calibration est présenté sur la figure 8.1 : on trouve $D = 1,1.10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.s^{-1}$. On représente également sur la figure 8.1 la consommation de la portlandite lorsque la réduction d'accessibilité de ce cristal par la formation de carbonates de calcium n'est pas prise en compte (c'est-à-dire $D \rightarrow +\infty$). La chute de la teneur en portlandite est alors quasiment instantanée, car elle est seulement régie par la vitesse d'activation de la dissolution.

Les profils de teneur en portlandite calculés avec la valeur de D ajustée à $1,1.10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.s^{-1}$ sont regroupés sur la figure 8.2. On remarque une assez bonne concordance entre le profil prédit à l'échéance de 14 jours de carbonatation accélérée et le profil expérimental obtenu par A.T.G.-A.C. des tranches sciées depuis la surface.

Les calculs ont jusqu'ici été réalisés avec une constante de vitesse $k_1 = 6000 \text{ mol}^{-1}.L.s^{-1}$ proposée par Danckwerts [Danckwerts, 1970] pour l'étape de dissociation de H_2CO_3 ($H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O$). Cependant, les simulations réalisées avec une telle valeur de k_1 indiquent une chute marquée du pH localisée au niveau de l'abscisse pour laquelle la teneur en $Ca(OH)_2$ commence à décroître (cf. figure 8.3). En fait, la consommation des ions OH^- lors de la dissociation de H_2CO_3 est dans ce cas tellement rapide qu'elle n'est pas compensée par la production d'ions OH^- due à la dissolution de $Ca(OH)_2$. Si on considère que le virage de la phénolphtaléine a lieu autour de $pH = 9$, on identifie une profondeur de carbonatation à l'échéance de 14 jours égale à 1,4 cm (cf. figure 8.3), ce qui est supérieure à la valeur relevée expérimentalement à partir de l'indicateur de pH , soit à peu près 1 cm. Ce faisant, on propose d'améliorer la calibration du modèle en identifiant la valeur de k_1 qui donne une profondeur de carbonatation calculée égale à la valeur mesurée par projection de phénolphtaléine après 14 jours de carbonatation accélérée. En gardant $D = 1,1.10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.s^{-1}$, on s'aperçoit que la valeur de k_1 qui semble satisfaire cette condition est de $100 \text{ mol}^{-1}.L.s^{-1}$.

Bien évidemment, il convient de calibrer simultanément les paramètres D et k_1 . Néanmoins, on a observé que ces deux paramètres sont relativement indépendants. En effet, le fait d'abaisser k_1 jusqu'à $100 \text{ mol.m}^{-2}.s^{-1}$ influence peu la cinétique de dissolution de la portlandite.

La calibration des paramètres D (à partir de la cinétique de dissolution de la portlandite simulée en $x = 0$) et k_1 (selon la profondeur de carbonatation calculée à l'échéance de 14 jours) est menée de manière itérative : on identifie dans un premier temps une

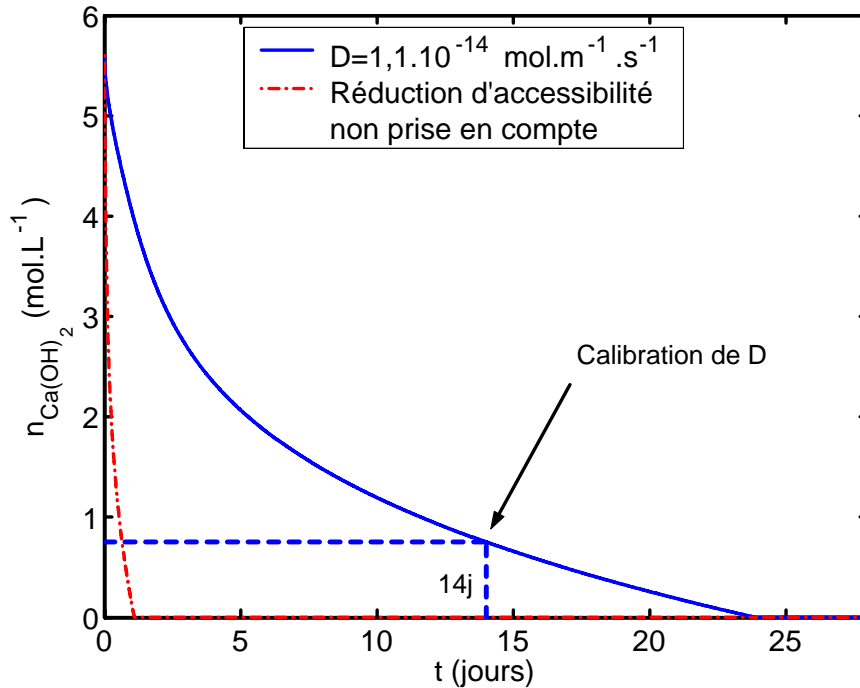


Fig. 8.1 – Calibration du paramètre D sur la courbe de cinétique de consommation de la portlandite au bord de l'éprouvette en $x = 0$ (courbe en trait plein). Courbe de consommation de la portlandite en $x = 0$ si la réduction d'accessibilité du fait de la formation de la gangue de carbonates de calcium n'est pas prise en compte (courbe en pointillés).

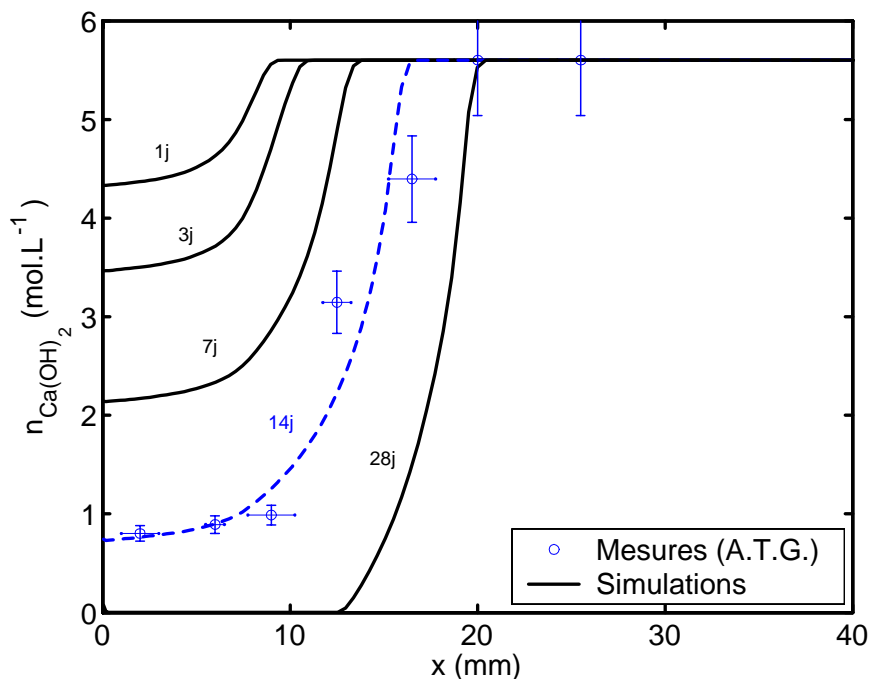


Fig. 8.2 – Profils calculés de teneur en portlandite après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 ($D = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_1 = 6000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) et profil mesuré (A.T.G.-A.C.) à l'échéance de 14 jours.

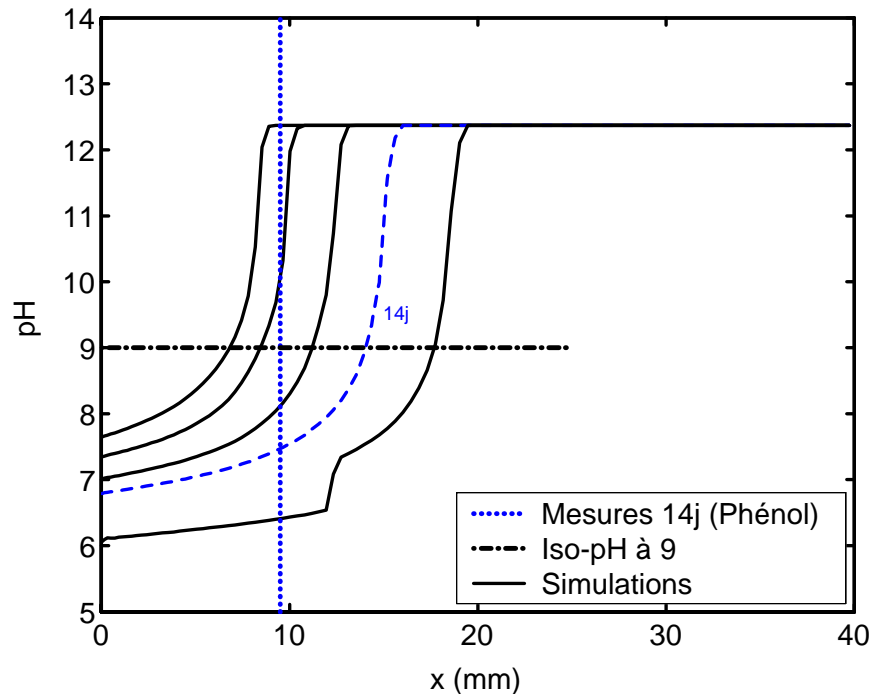


Fig. 8.3 – Profils de pH calculés après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 ($D = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_1 = 6000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) et profondeur de carbonatation obtenue par projection de phénolphtaléine à l'échéance de 14 jours.

valeur de D en fixant $k_1 = 6000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$, on obtient alors le couple de paramètres ($D^1 = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_1^1 = 6000 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$). Puis k_1 est réajustée en fixant $D = D^1$, on obtient ($D^2 = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$, $k_1^2 = 150 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$). D est ensuite de nouveau calibré en gardant $k_1 = k_1^2$. Cette procédure itérative est menée jusqu'à ce que les deux critères établis sur la cinétique de dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et sur la profondeur de carbonatation soient satisfaits pour une tolérance donnée. Finalement, on trouve que le couple de paramètres qui convient est :

$$D = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1} \quad \text{et} \quad k_1 = 175 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$$

Il est bien sûr légitime de s'interroger sur la pertinence du réajustement du paramètre k_1 . La valeur de k_1 donnée dans la littérature par Danckwerts [Danckwerts, 1970] est mesurée en laboratoire sur des solutions aqueuses idéales dont les dimensions sont infiniment plus grandes que le libre parcours moyen des molécules. Ceci n'est pas le cas dans un matériau cimentaire où les dimensions des pores sont de l'ordre du nanomètre et où l'épaisseur du film aqueux qui les tapisse ne représente que quelques Ångströms [Baroghel-Bouny, 1994]. Ainsi, dans un tel environnement aqueux, le transport des ions à l'échelle microscopique, qui dans une large mesure contrôle les cinétiques chimiques, est régi par des mécanismes complexes qui sont différents de ceux qui existent en dehors

des milieux poreux. Les forces d'interactions entre les molécules et les parois des pores jouent notamment un rôle déterminant. De plus, il faut rappeler que les cinétiques ont été écrites en fonction des concentrations et non des activités, il est donc possible que cette simplification oblige à sous-estimer la constante de vitesse k_1 .

8.3 Simulations de la carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 : profils et calculs de la profondeur de carbonatation

Les paramètres cinétiques du modèle D et k_1 calibrés ($D = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_1 = 175 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$), on présente maintenant les différents profils que peut fournir le modèle.

8.3.1 Profils de teneur en hydrates et de carbonatation

La figure 8.4 illustre des profils de teneur en portlandite pour différentes échéances de carbonatation accélérée. La calibration de D ayant lieu à la surface de l'éprouvette en $x = 0$, la concordance entre l'allure générale du profil de $n_{Ca(OH)_2}$, simulé après 14 jours d'essai accéléré, et le profil expérimental indique la pertinence de la modélisation des couplages « chimie - transports » qui est menée. Les effets cinétiques liés au ralentissement de la dissolution de $Ca(OH)_2$ au cours du processus de carbonatation quand la formation des carbonates de calcium vient réduire l'accessibilité de ce cristal apparaissent clairement sur la figure 8.4 : alors que le front de consommation de la portlandite est plutôt raide vers l'aval, il s'adoucit nettement lorsqu'on se rapproche du bord de l'éprouvette où le niveau de carbonatation est élevé et où les effets cinétiques se font le plus sentir.

La figure 8.5 regroupe les profils de teneurs en $C-S-H$. On ne présente pas de validation expérimentale de ces profils compte tenu de la difficulté de doser cet hydrate. Contrairement aux profils de teneur en portlandite, on note que la consommation des $C-S-H$ par carbonatation est relativement régulière sur toute la largeur du profil. Ceci tient au fait que, dans la vitesse de carbonatation des $C-S-H$, on n'a pas introduit d'effet cinétique lié à la réduction d'accessibilité des sites réactionnels, comme semble le justifier les résultats expérimentaux du chapitre IV (cf. § 4.5.1).

La figure 8.6 montre les profils de concentration en CO_2 dans la phase gazeuse et, comme pour les profils de teneurs en $C-S-H$, il est impossible d'en fournir une validation expérimentale.

En revanche, avec la figure 8.7, on juxtapose, à l'échéance de 14 jours d'essai accéléré, le profil calculé de teneur totale en carbonates de calcium provenant de la carbonatation

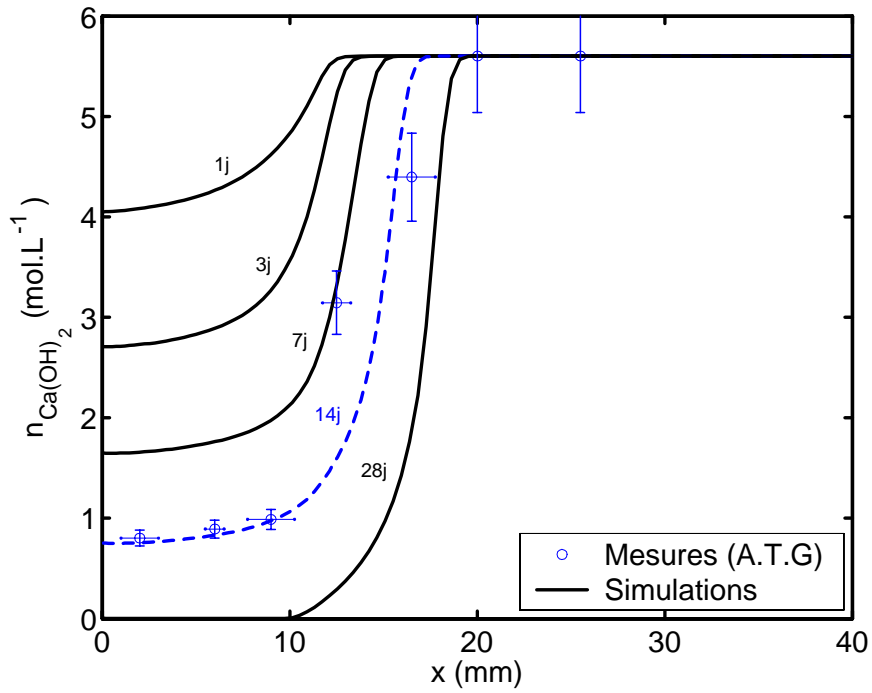


Fig. 8.4 – Profils calculés de teneur en portlandite après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 ($D = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ mol.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_1 = 175 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{s}^{-1}$) et profil mesuré (A.T.G.-A.C.) à l'échéance de 14 jours.

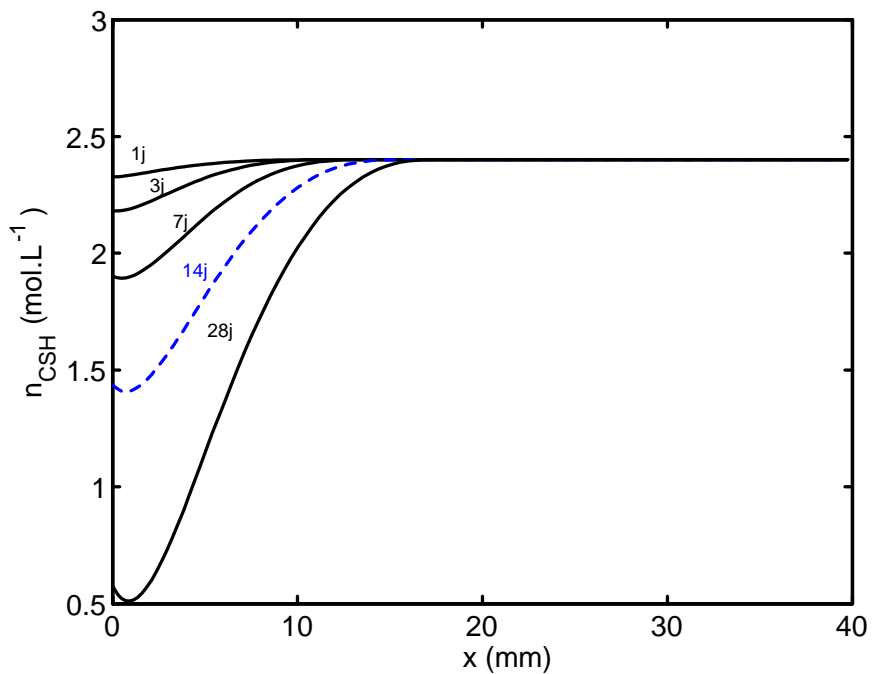


Fig. 8.5 – Profils calculés de teneur en C-S-H après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45.

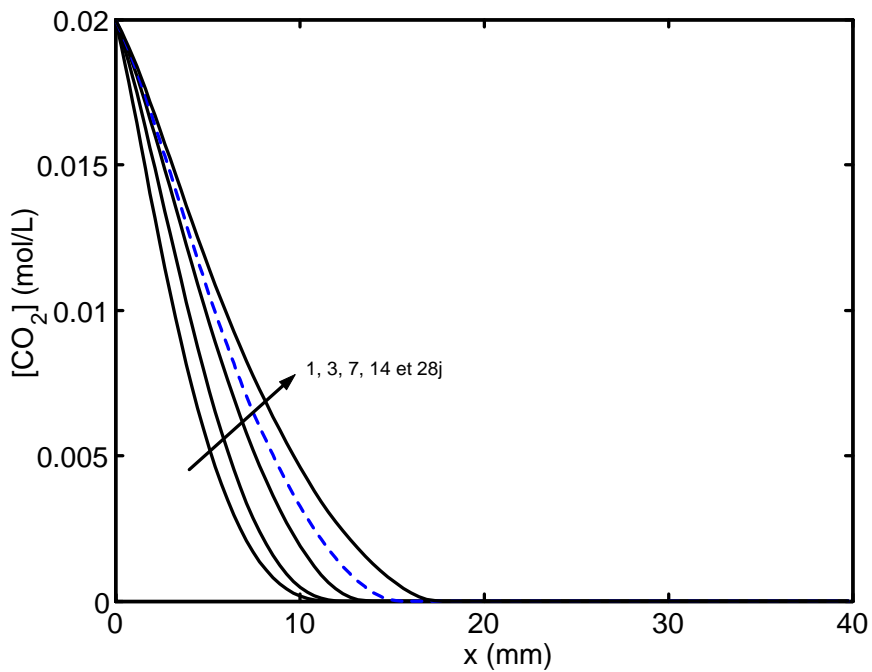


Fig. 8.6 – Profils calculés de concentration en CO_2 après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45.

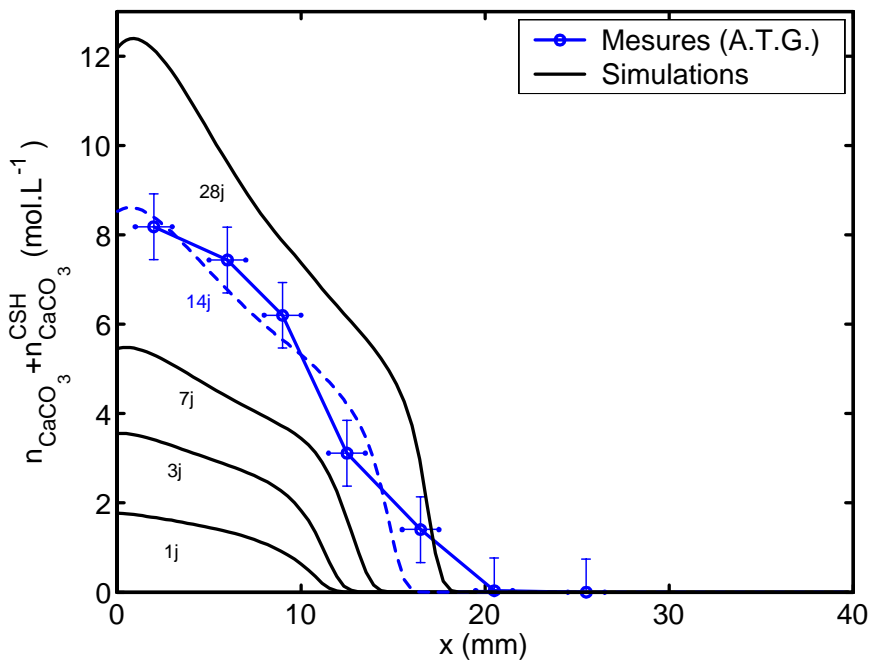


Fig. 8.7 – Profils calculés de teneur totale en carbonates de calcium après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 et profil mesuré par A.T.G.-A.C. à l'échéance de 14 jours.

de la portlandite et des $C-S-H$ avec le profil expérimental déduit du dosage par A.T.G.-A.C. (cf. chapitre IV, § 4.5.1) : on note un accord satisfaisant entre les mesures et les résultats de modélisation. On distingue deux zones sur les profils de teneur en carbonates de calcium : une première relativement étroite, la plus proche de la zone saine, qui est essentiellement associée à la carbonatation de la portlandite et une seconde, la plus proche de la surface, qui correspond principalement à la carbonatation des $C-S-H$.

8.3.2 Profils de pH et loi d'évolution de la profondeur de carbonatation

La figure 8.8 représente les profils de pH calculés. On y ajoute les valeurs des profondeurs de carbonatation relevées expérimentalement par projection de phénolphthaléine après 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée. En déterminant la profondeur de carbonatation X_C à partir de l'abscisse pour laquelle le pH est de 9, on simule l'évolution de X_C en fonction du temps (cf. figure 8.9).

Les profondeurs mesurée et calculée coïncident après 14 jours d'essai accéléré, puisque la calibration est menée à cette même échéance. En revanche, les simulations s'écartent d'au plus 3 mm des mesures de profondeur de carbonatation pour 7 et 28 jours. Il reste cependant à savoir si ces écarts sont réellement significatifs, compte tenu des incertitudes qui pèsent sur les données d'entrée. Une analyse de sensibilité du modèle doit permettre d'éclaircir ce point.

On remarque que, comme avec le modèle simplifié (cf. chapitre VI, § 6.6.1), un certain temps t_i est nécessaire à la carbonatation complète du bord de l'éprouvette en $x = 0$ ($t_i \approx 4$ jours).

En outre, la profondeur de carbonatation X_C ne commence à suivre une loi en racine du temps qu'au bout de 14 jours de carbonatation accélérée. La modélisation indique donc que l'idée souvent admise d'une progression de la profondeur de carbonatation en racine du temps ne correspond qu'à un comportement asymptotique.

Il convient de noter, après 28 jours de carbonatation, une chute importante du pH ($pH \rightarrow 6$) jusqu'à une dizaine de millimètres de profondeur (cf. figure 8.8). Ce comportement correspond à la consommation de toute la portlandite et illustre une des limites du modèle proposé. En effet, le pouvoir tampon des $C-S-H$ sur le pH de la solution interstitielle a été négligé par rapport à celui de la portlandite. Or, en l'absence de portlandite, ce sont les $C-S-H$, encore présents après 14 jours de carbonatation accélérée, comme l'indique la figure 8.5, qui « prennent le relais » et régulent le pH de la solution interstitielle en se dissolvant, évitant ainsi que le matériau ne devienne acide ($pH < 7$).

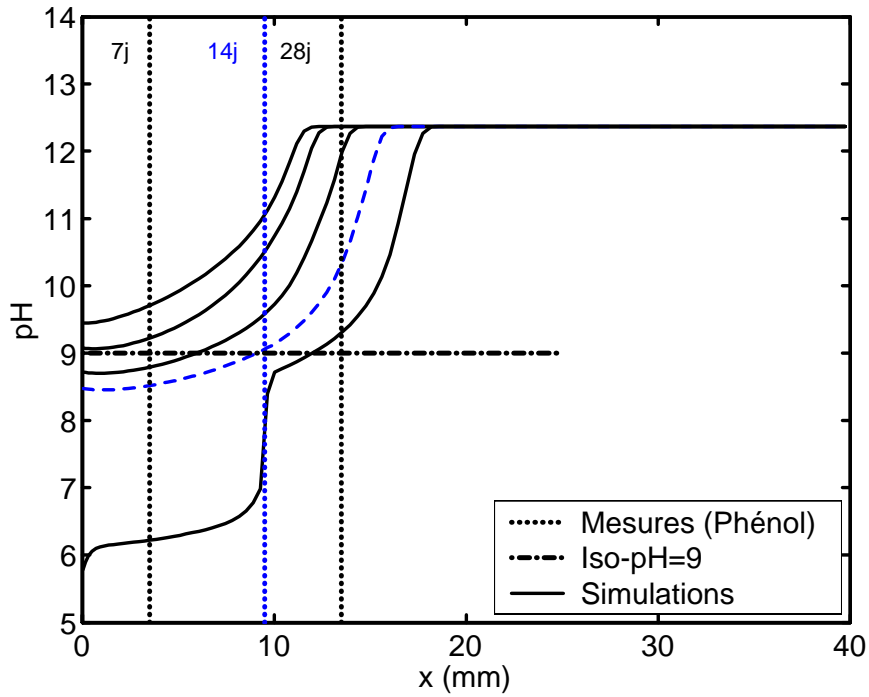


Fig. 8.8 – Profils de pH calculés après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 et profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine aux échéances de 7, 14 et 28 jours.

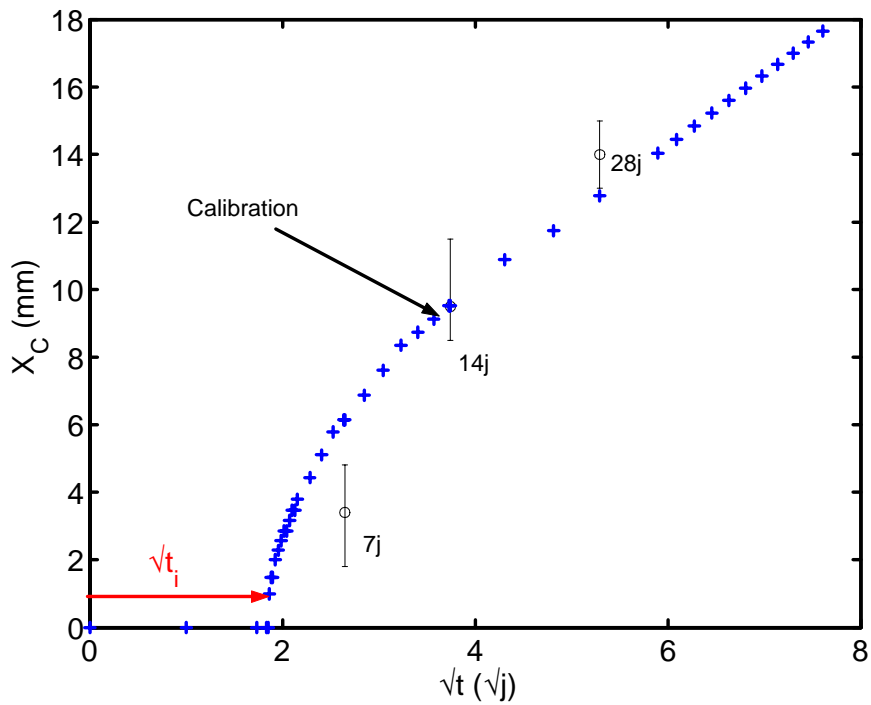


Fig. 8.9 – Profondeur de carbonatation X_C calculée et mesurée par projection de phénolphthaléine en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment C45.

8.3.3 Profils de porosité et de taux de saturation

La figure 8.10 montre les profils de chute de porosité à différentes échéances de carbonatation accélérée. On note que le colmatage des pores suit la progression du front de carbonatation. L'allure des profils de chute de porosité est identique à celle des profils de teneur totale en $CaCO_3$ (cf. figure 8.7) : on retrouve un premier zonage qui correspond à une baisse de porosité essentiellement liée à la carbonatation de la portlandite et un second associé à la carbonatation des $C-S-H$. Comme convenu dans la modélisation, la carbonatation de la portlandite induit une décroissance de la porosité plus faible que celle des $C-S-H$, du fait d'une plus grande différence de volume molaire entre les produits et les réactifs dans le cas de la carbonatation $C-S-H$ (cf. chapitre V, § 5.2). Le profil de chute de porosité déduit des mesures de porosimétrie au mercure après 14 jours de carbonatation accélérée est également indiqué sur la figure 8.10 ; à part au niveau du pied du front de carbonatation, on note une assez bonne cohérence entre calculs et mesures.

La figure 8.11 illustre des profils hydriques exprimés en taux de saturation S pour différentes échéances de carbonatation accélérée. La libération d'eau chimiquement liée à la portlandite et la réduction de la porosité au cours de la carbonatation justifient l'augmentation du taux de saturation en zone carbonatée. La condition d'équilibre hydrique entre le bord de l'éprouvette et l'environnement impose en plus un transfert hydrique de séchage de l'intérieur vers l'extérieur de l'échantillon, ce qui justifie la forme en cloche que prend le profil de taux de saturation. On remarque globalement une augmentation significative du taux de saturation qui peut atteindre +15 %.

La figure 8.12 représente le profil calculé de concentration en eau $[H_2O]$ obtenu après 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45. En fait, $[H_2O]$ est calculée à partir de l'équation (7.44) qui correspond au bilan de volume de la solution interstitielle (cf. équation 7.12). Les volumes molaires des différentes espèces en solution (hormis l'eau) ont été estimés très approximativement à partir de l'équation (7.13). On remarque que la concentration en eau reste quasiment constante ($\approx 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$) sur toute la largeur du profil de carbonatation. Ainsi, comme annoncé au paragraphe 7.3.6, il est possible d'admettre que la concentration en eau dans la solution interstitielle est constante (c'est-à-dire que la solution aqueuse des pores est suffisamment diluée).

8.3.4 Effet de surface

Sur la figure 8.10, on remarque que la chute de porosité est inférieure en surface sur quelques millimètres de profondeur, depuis la surface exposée au CO_2 . Cette particularité doit être corrélée avec une carbonatation ralentie des $C-S-H$ dans cette même zone (cf. figure 8.5), puisque sur la figure 8.4 la cinétique de carbonatation de la portlandite n'est affectée par aucun effet de bord similaire (cf. figure 8.4). Ce comportement est expliqué

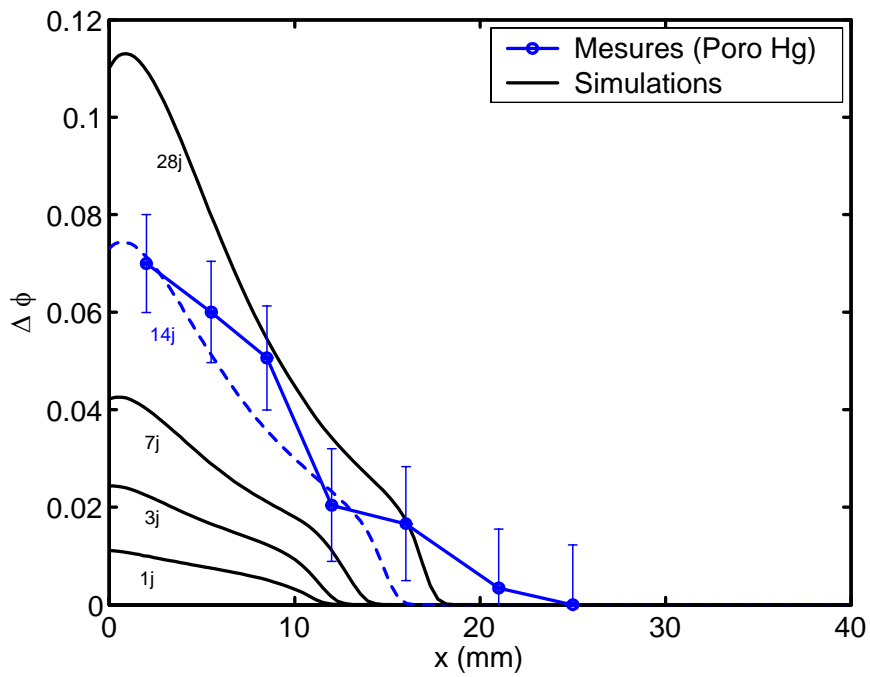


Fig. 8.10 – Profils calculés de chute de porosité $\Delta\phi$ après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte C45 et profil expérimental (porosimétrie au mercure réalisés sur des tranches sciées depuis la surface) après 14 jours de carbonatation accélérée.

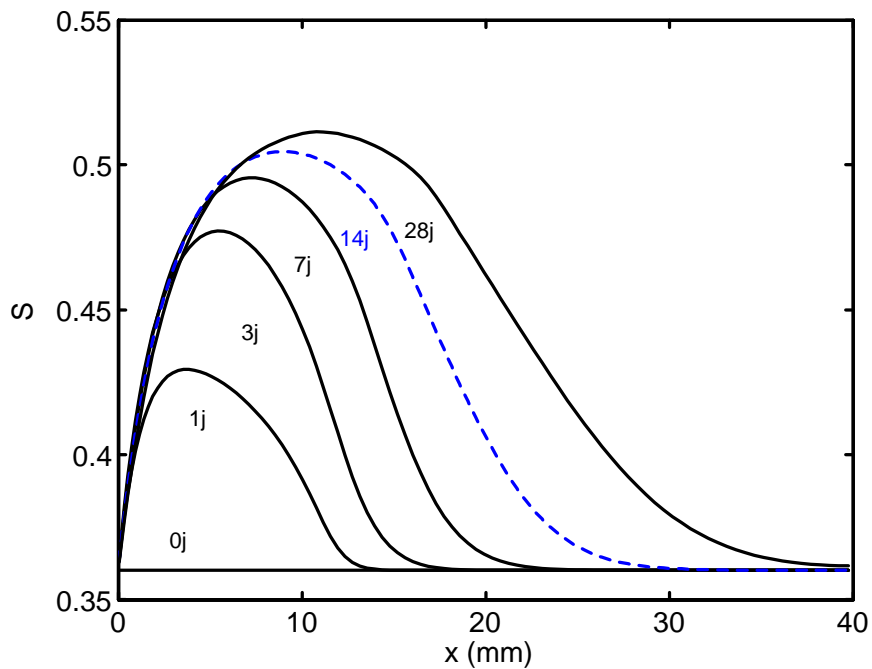


Fig. 8.11 – Profils calculés de taux de saturation S après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte C45.

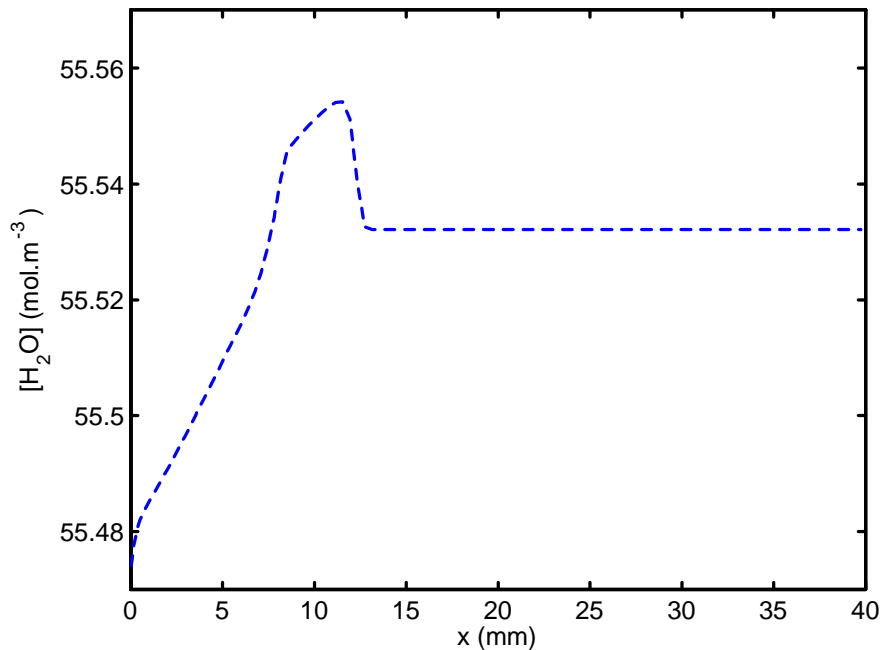


Fig. 8.12 – Profil calculé de concentration en eau $[H_2O]$ obtenu après 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45.

chimiquement par la forme de la cinétique de carbonatation des $C-S-H$ (cf. chapitre VII, équation 7.9) qui est proportionnelle au taux de saturation S du matériau. Or, S est une fonction croissante de la profondeur localement sur une dizaine de millimètres depuis le bord de l'éprouvette (cf. figure 8.11). Ainsi, plus on s'éloigne de la surface exposée au CO_2 et plus la carbonatation des $C-S-H$ est facilitée.

8.3.5 Electroneutralité et profil de potentiel électrique

La figure 8.13 représente les profils de charge (q/F) et de potentiel ψ électriques après 14 jours de carbonatation accélérée. On vérifie que la solution aqueuse des pores reste effectivement électroneutre ($q = 0$) au cours de la carbonatation, aux défauts numériques près notamment près de la surface. Pour satisfaire l'électroneutralité de la solution interstitielle, un potentiel électrique est généré localement au droit du front de carbonatation ; son amplitude est de 40 mV, qui est du même ordre de grandeur que le potentiel électrique (dit de membrane) que relèvent Zhang et Buenfeld [Zhang et Buenfeld, 1997] à travers une éprouvette de mortier lors d'un essai de diffusion d'ions chlorure.

On rappelle que l'approche simplifiée consiste dans ce travail à imposer la nullité du courant dans l'éprouvette (cf. chapitre VII, § 7.4.3). Cette condition équivaut pour un problème 1D à admettre l'électroneutralité de la solution interstitielle. Une autre

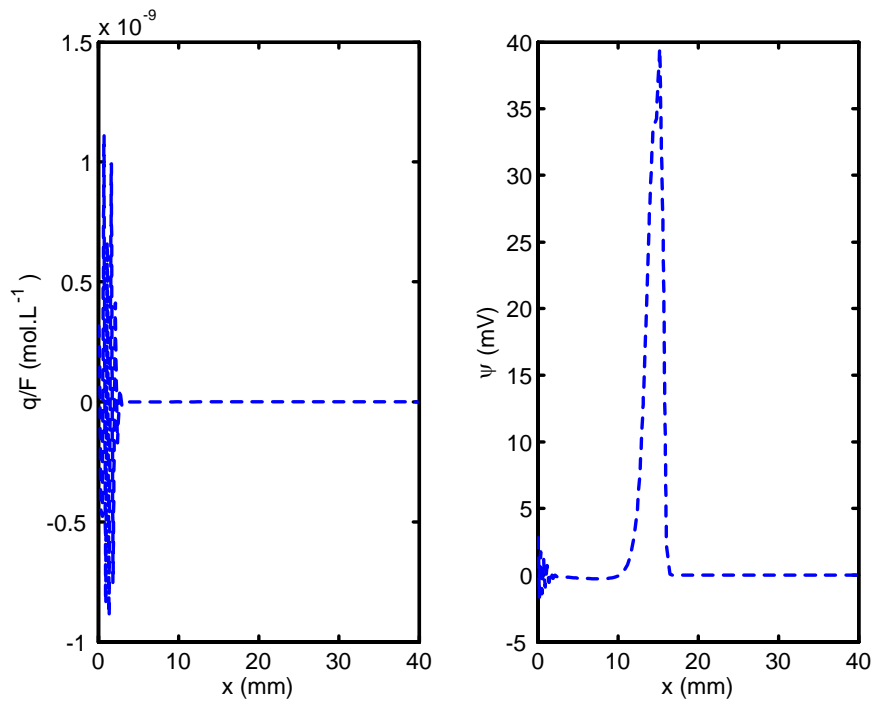


Fig. 8.13 – Profils de la charge électrique q et du potentiel électrique ψ à l'échéance de 14 jours de carbonatation accélérée de la pâte C45.

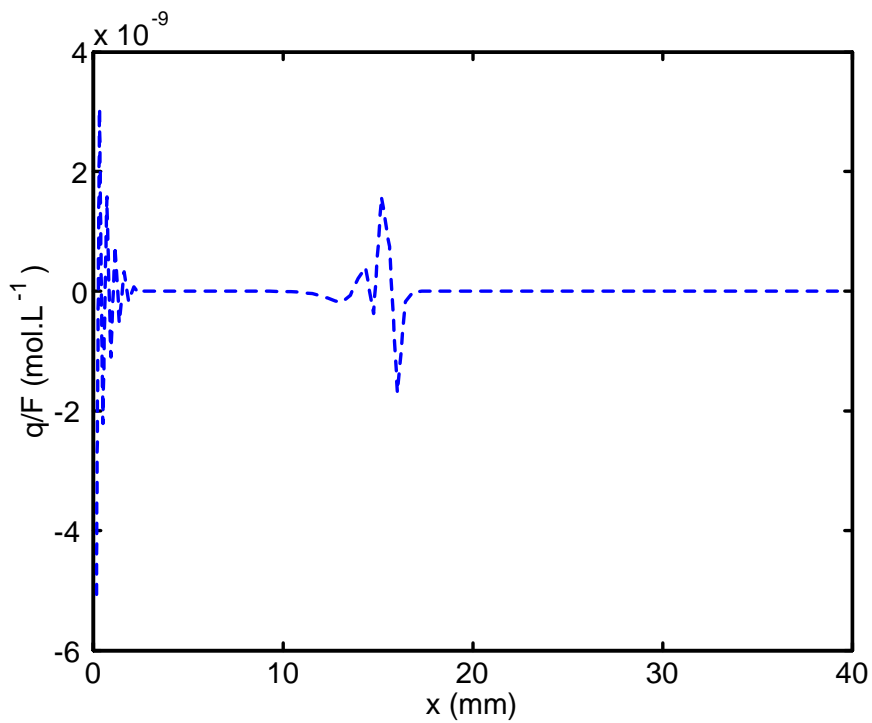


Fig. 8.14 – Calcul de la charge électrique q nécessaire pour que l'équation de Poisson soit satisfaite (28 jours de carbonatation accélérée de la pâte C45).

méthode, plus rigoureuse, aurait consisté à prendre en compte directement l'équation de Poisson (cf. équation 7.21), sans postuler la nullité du courant. Il est possible de valider la simplification qui est faite ici en injectant le potentiel électrique ψ simulé avec notre modèle dans l'équation de Poisson pour calculer *a posteriori* la charge électrique q . La constante diélectrique Ω , qui intervient dans l'équation de Poisson (7.21), est égale à $\tilde{\varepsilon}_0 \tilde{\varepsilon}_r$, le produit de la permittivité du vide ($\tilde{\varepsilon}_0 = 8,854.10^{-12} \text{ C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$) par la permittivité relative du matériau $\tilde{\varepsilon}_r$. Pour une pâte de ciment de $E/C = 0,5$ à base de ciment *CEM I*, Fabbri et al. [Fabbri *et al.*, 2005] proposent $\tilde{\varepsilon}_r = 15$ pour un taux de saturation proche de 0,5. Les résultats de calcul de q (cf. figure 8.14) indiquent que la charge électrique reste quasiment nulle (aux défauts numériques près) et, ce faisant, que l'hypothèse, qui consiste à supposer la nullité du courant au lieu de prendre en compte l'équation de Poisson, est valable.

8.3.6 Profil de concentration en Ca^{2+}

La figure 8.15 montre les profils de concentration en ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle pour différentes échéances de carbonatation accélérée. La limite entre la zone saine et la zone carbonatée (à l'avant du front de carbonatation) correspond à une chute brutale et importante de la concentration en ions Ca^{2+} du fait de la précipitation des carbonates de calcium qui est instantanée (on remarquera que l'échelle de l'axe des concentrations est logarithmique).

Aux échéances de 1, 3, 7 et 14 jours de carbonatation accélérée, on observe une légère augmentation de la concentration en zone carbonatée. Ce phénomène est attribuable au fait que le *pH* passe alors en dessous de 10,3 et que l'espèce HCO_3^- devient prédominante devant CO_3^{2-} (cf. chapitre I, § 1.2.2). L'équilibre de dissociation $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$ se déplace alors dans le sens de la consommation des ions CO_3^{2-} . Or, l'équilibre de précipitation de $CaCO_3$, qui se traduit par la loi d'action de masse $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = 1/K_C$, justifie que si la concentration $[CO_3^{2-}]$ est amenée à être réduite alors la concentration $[Ca^{2+}]$ augmente. Les ions Ca^{2+} proviennent soit de la dissolution de la portlandite si celle-ci n'est pas épuisée, soit de la dissolution des cristaux de carbonate de calcium dans le cas contraire.

Enfin, sur la figure 8.15, l'allure du profil de concentration en ions Ca^{2+} après 28 jours de carbonatation accélérée semble étrange, car la concentration augmente tellement en zone carbonatée qu'elle rejoint pratiquement son niveau initial avant carbonatation. Ce comportement est attribuable à la chute prononcée du *pH* ($\rightarrow 6$) localement dans la zone où la portlandite a disparu (cf. figure 8.8) et n'est pas admissible. La non prise en compte du mécanisme de dissolution des *C-S-H* est *a priori* responsable de ce phénomène.

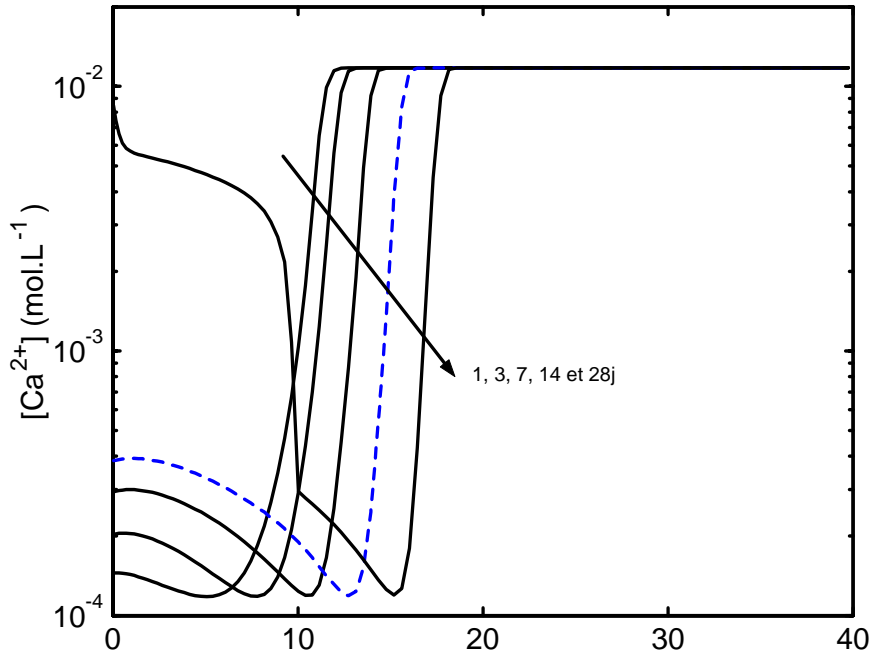


Fig. 8.15 – Profils calculés de concentration en Ca^{2+} après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45.

8.3.7 Comparaison avec les résultats de simulations numériques de modèles existant

Il convient d'analyser si l'allure générale des profils obtenus ici rejoint les résultats de simulations numériques relevés dans la littérature.

Les profils de teneur en portlandite et en carbonates de calcium sont relativement proches des données de sortie des modèles numériques de Saetta et al. [Saetta *et al.*, 1993], Steffens et al. [Steffens *et al.*, 2002] et Ishida et al. [Ishida et Maekawa, 2000] : ils traduisent notamment que le front de carbonatation n'est pas raide. En revanche, le modèle développé a l'avantage de fournir une description plus précise de la cinétique de carbonatation de la portlandite près du bord de l'éprouvette (sur une largeur d'à peu près 1 cm). A une échéance donnée, on observe en effet que le niveau de carbonatation de $Ca(OH)_2$ est globalement constant, depuis la surface exposée à l'atmosphère, sur une profondeur qui augmente au cours du processus (cf. figure 8.4). Ceci corrobore les observations faites à l'aide des profils expérimentaux (cf. chapitre IV, § 4.3.4).

Les profils de pH calculés par Ishida et al. [Ishida et Maekawa, 2000] sur des bétons sont cohérents du point de vue de leur allure générale avec les résultats que nous présentons. Sur le plan de la chimie de la solution interstitielle, la modélisation qu'ils proposent est relativement proche de la nôtre, puisqu'elle décrit les interactions entre les espèces provenant du processus de dissolution-précipitation de $Ca(OH)_2$ et $CaCO_3$ en présence

de CO_2 , la dissolution des $C-S-H$ n'étant pas prise en compte. Le pH qu'ils prédisent en zone complètement carbonatée n'est pas aussi bas que celui que nous calculons (≈ 6 contre ≈ 9 pour Ishida et al.), ce qui s'explique par le fait que la concentration en CO_2 qu'ils imposent dans l'atmosphère est plus faible que la notre (3 % contre 50%).

Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] observent numériquement une lixiviation des hydrates à l'aval du front de carbonatation, là où aucune molécule de dioxyde de carbone n'a encore pu pénétrer et le $CaCO_3$ précipiter. Cette lixiviation se traduit par une augmentation de la porosité. Les auteurs justifient ce phénomène par la diffusion des ions Ca^{2+} de la zone saine vers la zone carbonatée qui est pauvre en ions Ca^{2+} . Le modèle développé ici traduit aussi ce comportement après 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45. La figure 8.16 indique d'ailleurs que de la portlandite commence à être dissoute en zone non carbonatée (où le CO_2 n'a pas encore diffusé et le $CaCO_3$ précipité) à l'aval du front de carbonatation entre les deux lignes en pointillés sur une largeur d'un peu moins de 2 mm. Cependant, contrairement à Bary et Sellier, cette diffusion des ions Ca^{2+} de la zone saine vers la zone carbonatée ne s'accompagne pas d'une décroissance de la concentration en ions Ca^{2+} à l'arrière du front de carbonatation comme le montre la figure 8.15. En effet, dans l'espace non attaqué par le CO_2 , la condition d'électroneutralité et la conditions d'équilibre de précipitation de $Ca(OH)_2$ fixent dans notre modèle les concentrations de toutes les espèces en solution.

8.3.8 Influence de l'état hydrique sur la progression de la carbonatation

Il est bien établi que la carbonatation est maximale quand l'humidité relative HR de l'atmosphère avoisine les 50 – 60 % en conditions de carbonatation naturelle. Une faible teneur en eau dans le matériau rend en effet la dissolution du CO_2 difficile tandis qu'une trop forte teneur en eau limite la diffusion du CO_2 à travers la phase gazeuse. Il est pertinent de se demander si notre modèle confirme ce résultat.

Pour ce faire, on réalise des simulations numériques de carbonatation accélérée (50 % de CO_2) sur la pâte C45 en imposant différentes valeurs d'humidité relative dans l'enceinte, allant de 5 % à 95 % par pas de 5 %. L'humidité relative régnant dans le matériau à l'état initial est répartie de manière homogène et est la même que celle imposée à l'extérieur (variant donc aussi entre 5 % à 95 % par pas de 5 %). En relevant la profondeur de carbonatation après 14 jours de carbonatation accélérée en fonction de l'humidité relative appliquée, on obtient la figure 8.17. On observe que la carbonatation est optimale pour une humidité relative comprise entre 30 % et 40 %. Pour une teneur en CO_2 de 7 %, Saeki et al. [Saeki *et al.*, 1991] confirment expérimentalement que le niveau de carbonatation est maximal autour de $HR = 30$ %. Dans le cadre de notre campagne expérimental

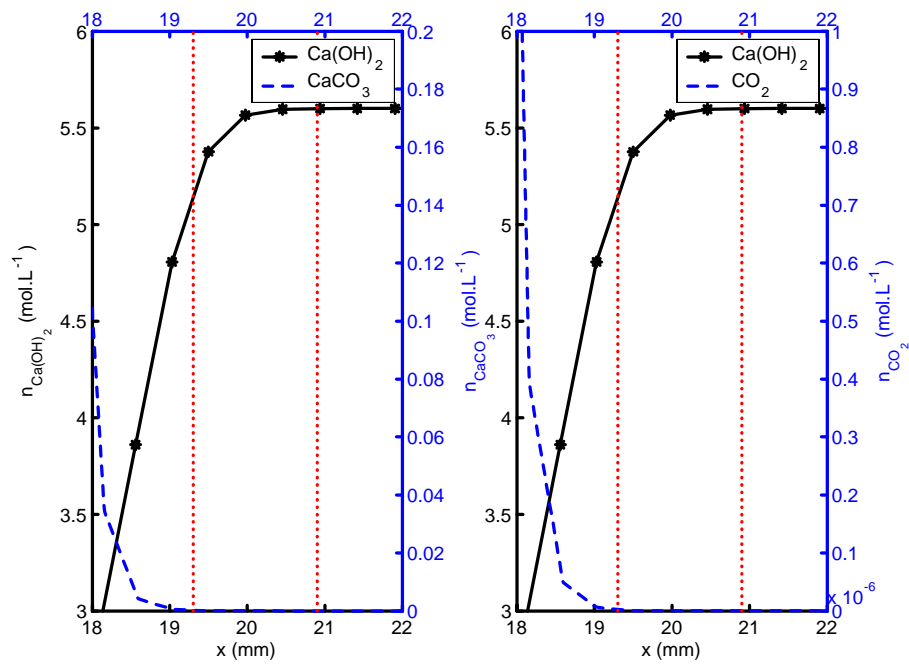


Fig. 8.16 – Profils calculés de teneur en Ca(OH)_2 , en CaCO_3 et en CO_2 au niveau de l'avant du front de carbonatation après 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45.

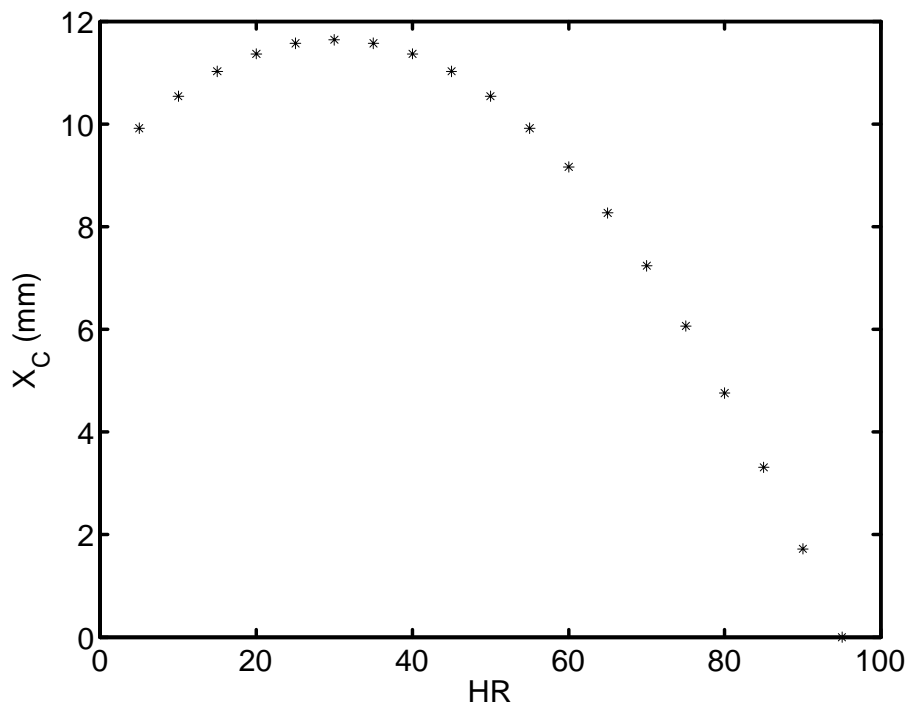


Fig. 8.17 – Relation entre l'humidité relative extérieure et la profondeur de carbonatation X_C après 14 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 (simulations numériques).

de suivi de la progression de la carbonatation par gammadensimétrie (cf. chapitre III, § 3.6.4), on localise l'optimum de carbonatation autour de 40 %. Par contre, pour des conditions de carbonatation naturelle, Saeki et al. [Saeki *et al.*, 1991] montrent (comme Wiering [Wierig, 1984] d'ailleurs) que la profondeur de carbonatation est maximale pour une humidité relative supérieure, de l'ordre de 50 %–60 %, et qu'elle tend à s'annuler pour une humidité relative inférieure à 30 %, alors qu'en conditions de carbonatation accélérée nos simulations numériques de la figure 8.17 et les mesures de Saeki et al. montrent que la profondeur de carbonatation est non nulle pour de faibles valeurs d'humidité (même pour $HR \approx 5\%$). Cette différence tient sans doute au fait que les échéances de carbonatation accélérée sont si courtes (quelques semaines généralement) que l'eau libérée lors de la carbonatation des hydrates n'a pas le temps d'être évacuée par séchage et que localement le matériau présente alors une humidité relative bien plus élevée que celle qui règne à l'extérieur.

8.4 Etude de sensibilité

Dans le but d'analyser l'importance des différentes données d'entrée du modèle de carbonatation sur la qualité de la prédiction, une étude de sensibilité a été entreprise. Les sept paramètres retenus sont :

- Cinq paramètres « matériau » : deux de nature physique (la porosité initiale ϕ_0 et la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l^0), deux de nature chimique (les teneurs initiales en portlandite $n_{Ca(OH)_2}^0$ et en $C-S-H$ n_{C-S-H}^0) et un dernier physico-chimique correspondant à la taille R_0 des amas de cristaux de portlandite ;
- Deux paramètres environnementaux : la concentration extérieure en CO_2 $[CO_2]_{ext}$ et l'humidité relative extérieure HR_{ext} .

Différentes sources d'erreur sont possibles dans l'estimation de ces paramètres. Les valeurs de référence utilisées pour cette analyse de sensibilité sont celles qui ont été données au paragraphe 8.2.1 et sont rappelées sur la figure 8.18. L'étude consiste à analyser séparément les effets d'une variation de chacun de ces paramètres d'entrée (par rapport à la valeur de référence) sur la profondeur de carbonatation calculée après 14 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment $C45$. Pour la porosité initiale ϕ_0 et la teneur initiale en portlandite $n_{Ca(OH)_2}^0$, la variation choisie correspond aux incertitudes de mesure liées aux problèmes de répétabilité et de reproductibilité. Les variations sur la perméabilité K_l^0 et sur la teneur initiale en $C-S-H$ (n_{C-S-H}^0) sont fixées de manière arbitraire : on considère que K_l^0 peut fluctuer entre 8.10^{-20} m² et 5.10^{-19} m² et on prend une variation relative sur n_{C-S-H}^0 de $\pm 20\%$. La taille initiale moyenne des cristaux de portlandite R_0 est une donnée sur laquelle pèse une grande imprécision. Pour la pâte $C45$, on a donc fait varier ce paramètre entre 20 et 40 μm .

Les paramètres environnementaux $[CO_2]_{ext}$ et HR_{ext} sont aussi estimés avec une certaine erreur. En effet, ils varient localement près de la surface de l'éprouvette lors de l'essai de carbonatation accélérée : pour $[CO_2]_{ext}$ du fait de la consommation de CO_2 par carbonatation et pour HR_{ext} en raison de l'humidification du matériau lors de la carbonatation qui libère l'eau des hydrates. Enfin, il faut bien voir que l'estimation, à partir de la courbe de sorption, du taux de saturation du matériau correspondant à HR_{ext} n'est qu'approximative. De plus, l'humidité relative qui règne initialement dans l'éprouvette de pâte *C45* n'est pas vraiment homogène à l'issue du prétraitement. On fait l'hypothèse que ces différentes sources d'erreur peuvent être représentées par des variations absolues de HR_{ext} et de $[CO_2]_{ext}$ de l'ordre de $\pm 10\%$.

Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure 8.18. Elle indique que les paramètres n_{C-S-H}^0 et R_0 ont peu d'influence sur les résultats de prédiction. Les paramètres ϕ_0 , $n_{Ca(OH)_2}^0$, K_l^0 et $[CO_2]_{ext}$ jouent un rôle majeur, puisque les variations de ces paramètres entraînent des écarts sur la profondeur de carbonatation pouvant atteindre 1 mm. Ce sont les variations de HR_{ext} qui impliquent les écarts les plus importants.

Au final, en combinant le jeu de données d'entrée qui surestime ou sous-estime la profondeur de carbonatation, il est possible d'exprimer le résultat de la modélisation par un fuseau de courbe $\sqrt{t} \longrightarrow X_C(t)$, délimité par une courbe majorante et une courbe minorante (cf. figure 8.19).

8.5 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux de carbonatation accélérée des bétons *M25*, *M40* et *M50*

Les paramètres D et k_1 du modèle ayant été identifiés à partir des résultats de carbonatation de la pâte de ciment *C45*, le modèle peut maintenant être confronté avec les données expérimentales de carbonatation accélérée obtenues sur les bétons *M25*, *M40* et *M50* formulés avec le même ciment que la pâte *C45*. Les conditions de carbonatation accélérées de ces bétons ont été présentées dans le chapitre II (cf. § 2.3.2). On indique que le prétraitement appliqué avant carbonatation correspond au mode de séchage *S1* (cf. § 2.3.3).

8.5.1 Données d'entrée du modèle : caractéristiques physico-chimiques des bétons

Le tableau 8.2 regroupe les caractéristiques physico-chimiques des trois bétons étudiés.

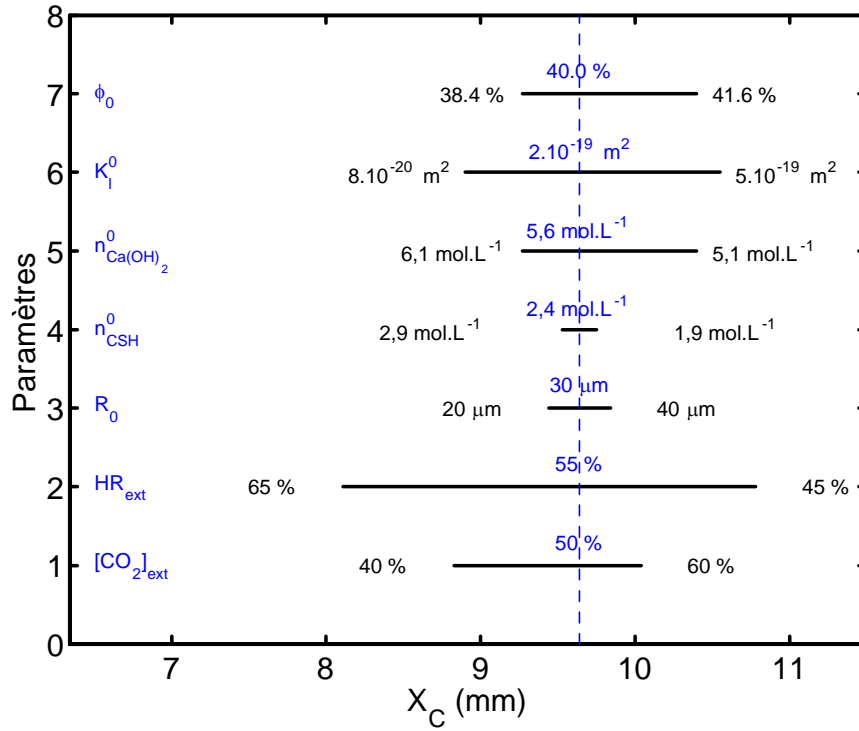


Fig. 8.18 – Effets de variations des données d’entrée du modèle de carbonatation sur la profondeur de carbonatation après 14 jours de carbonatation accélérée de la pâte C45.

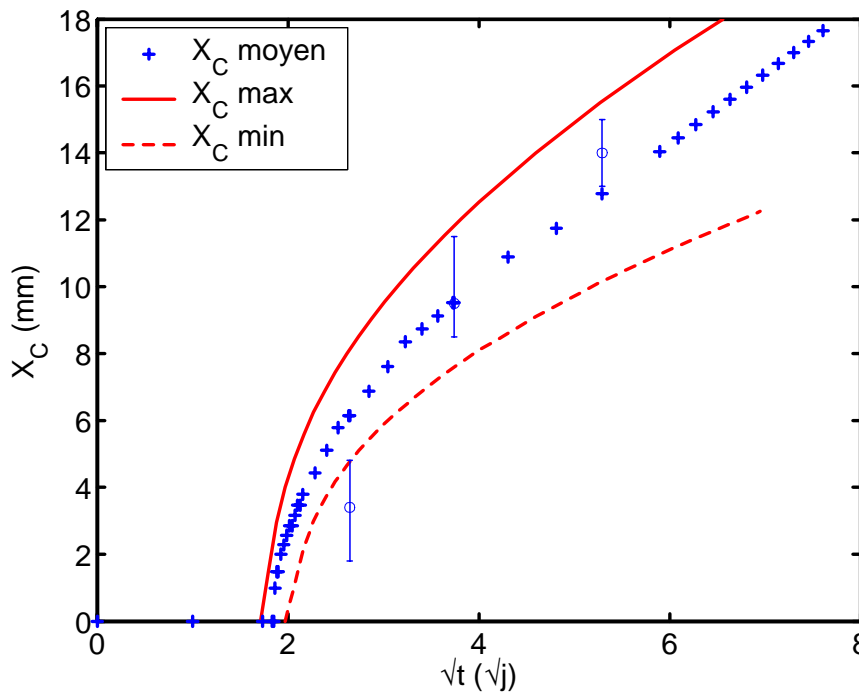


Fig. 8.19 – Profondeur de carbonatation calculée en fonction de la racine carrée du temps (pâte de ciment C45 carbonatée sous conditions accélérées). Comparaison avec les courbes X_C correspondant aux écarts paramètres d’entrée qui surestiment et une sous-estiment X_C .

Le taux de saturation initial S_0 des éprouvettes n'est pas homogène à l'issue du prétraitement (1 mois à $45^\circ C$, prétraitement $S1$). On mesure dès lors un profil de taux de saturation par gammadensimétrie à l'état initial (cf. chapitre III, § 3.4). La courbe de sorption du béton $M25$ a été obtenue expérimentalement dans le cadre des travaux de Baroghel-Bouny sur la sorption-désorption des matériaux cimentaires (cf. chapitre II, § 2.5.3) tandis que celle du $M50$ est approchée par la courbe d'un béton ordinaire BO étudié dans la référence [Baroghel-Bouny, 1994]. La courbe du $M40$ est calculée de telle sorte qu'elle soit intermédiaire entre celle du $M25$ et celle du BO .

Pour estimer le rayon R_0 des amas de cristaux de $Ca(OH)_2$, on se réfère à la porosité de la phase cimentaire des bétons (eau + ciment). En faisant l'hypothèse que les granulats ne sont pas poreux, la porosité de la phase cimentaire des bétons est calculée à partir de leur porosité accessible à l'eau et de leur formulation. Alors que les porosités de la phase cimentaire des bétons $M25$ et $M40$ (resp. 55 % et 51 %) se rapprochent de la porosité d'une pâte de $E/C = 0,6$ pour laquelle $R_0 \approx 110 \mu\text{m}$ d'après Chaussadent et al. [Chaussadent *et al.*, 2000] [Chaussadent *et al.*, 2001], celle du $M50$ (41 %) est assimilable à la porosité d'une pâte de $E/C = 0,45$ pour laquelle $R_0 \approx 30 \mu\text{m}$. Cette estimation de R_0 est bien sûr extrêmement sommaire, mais comme on a pu le voir avec l'analyse de sensibilité menée sur la pâte de ciment $C45$ (cf. § 8.4), le modèle de carbonatation est assez peu sensible aux variations de ce paramètre.

| | $M25$ | $M40$ | $M50$ |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| ϕ_0 (%) | 14,8 | 14,4 | 13,6 |
| K_l^0 (10^{-20} m^2) | 30 | 8 | 3 |
| S_0 (-) | Profil γ | Profil γ | Profil γ |
| Courbe $p_c(S)$ | $M25$ | $M25/BO$ | BO |
| $n_{Ca(OH)_2}^0$ (mol.L^{-1}) | 1,3 | 1,2 | 1,8 |
| n_{C-S-H}^0 (mol.L^{-1}) | 0,42 | 0,53 | 0,74 |
| R_0 (μm) | 110 | 110 | 30 |

Tab. 8.2 – Caractéristiques physico-chimiques des bétons étudiés.

8.5.2 Simulation numérique de la carbonatation accélérée du béton $M25$

On choisit de détailler en particulier les résultats de la simulation numérique de la carbonatation accélérée du béton $M25$.

Le profil de $Ca(OH)_2$ obtenu par A.T.G.-A.C. à la suite de 14 jours de carbonatation accélérée est donné sur la figure 8.20. La figure 8.21 représente le profil calculé de teneur

totale en carbonates de calcium à l'issue de 14 jours de carbonatation accélérée correspondant à la carbonatation de la portlandite et des *C-S-H*. Il est comparé avec les mesures réalisées par A.T.G.-A.C. et par gammadensimétrie (cf. chapitre IV, § 4.5.2). Les profils simulés rejoignent assez bien les profils expérimentaux. L'écart avec les résultats de gammadensimétrie à l'aval du front de carbonatation vers la zone saine est associé l'écart qui a été relevé entre gammadensimétrie et A.T.G.-A.C. et discuté et justifié aux paragraphes 3.5.1 et 4.5.2. Le profil de teneur en $CaCO_3$ calculé présente un zonage indiquant que la carbonatation de $Ca(OH)_2$ est prioritaire par rapport à celle des *C-S-H*.

Le profil de pH calculé est représenté sur la figure 8.22. La chute importante du pH après 56 jours de carbonatation accélérée jusqu'à 30 mm de profondeur correspond à la disparition de la portlandite dans cette même zone.

La figure 8.23 illustre la profondeur de carbonatation calculée par le modèle en fonction de la racine carrée du temps. Les profondeurs de carbonatation calculées coïncident très bien avec celles mesurées par projection de phénolphthaléine pour les différentes échéances de mesure, l'écart entre modèle et expérience étant inférieur aux incertitudes sur la mesure. On remarque sur la figure 8.23 que la variation de X_C en fonction du temps ne suit une loi en racine carrée qu'au bout d'un temps suffisamment long (14 jours de carbonatation accélérée) pour une profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine d'à peu près 3 cm. Il convient de garder à l'esprit qu'une telle échéance de carbonatation peut correspondre à plusieurs dizaines d'année dans le cas de la carbonatation naturelle. Ainsi, à titre indicatif, la profondeur de carbonatation naturelle (sur site de vieillissement *BHP 2000*) du même béton *M25* est égale à environ 1 cm à l'échéance de 4 ans d'exposition (cf. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b]).

Comme pour la pâte de ciment *C45*, on observe sur la figure 8.23 qu'un certain temps est nécessaire pour que la carbonatation soit initiée au niveau de la surface exposée (≈ 1 jour). C'est là que réside notamment l'avantage de ce modèle sophistiqué de carbonatation par rapport au modèle analytique à front non raide présenté dans le chapitre VI qui peut rendre compte de cet effet de bord sur la pâte de ciment, mais pas sur les bétons.

La figure 8.23 présente également les deux courbes minorante et majorante calculées en faisant varier les paramètres d'entrée du modèle. On note que les barres d'erreur portant sur la profondeur de carbonatation déterminée expérimentalement restent inscrites à l'intérieur du fuseau de résultats, ce qui confirme la fiabilité du modèle développé.

Le figure 8.24 représente les résultats de simulation numérique de chute de porosité après 14 jours de carbonatation accélérée du béton *M25*. On ajoute le profil expérimental déduit de la mesure par A.T.G.-A.C. des teneurs en carbonates de calcium produits par

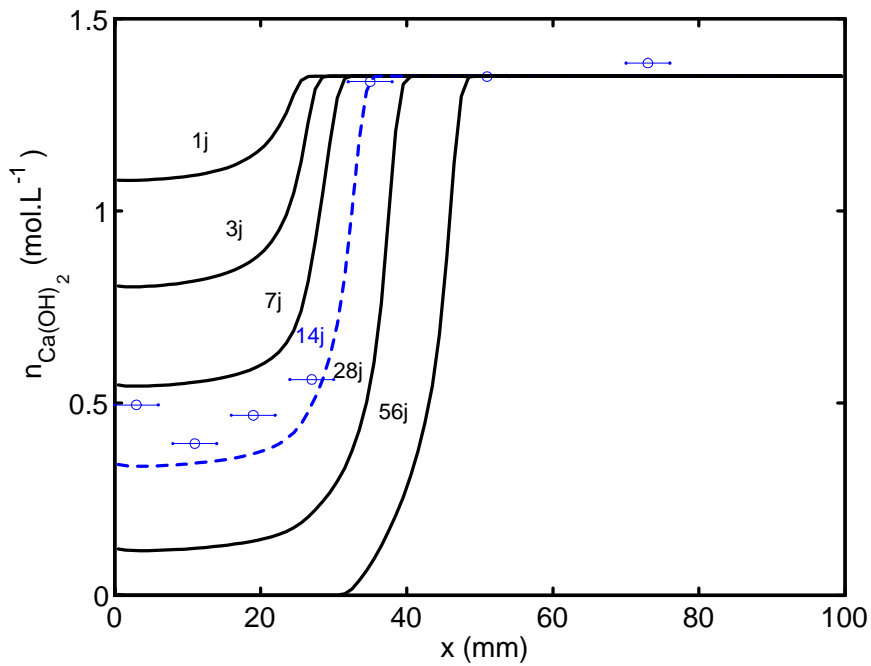


Fig. 8.20 – Profils calculés de teneur en Ca(OH)_2 après 1, 7, 14, 28 et 56 jours de carbonatation accélérée du béton $M25$ et profil expérimental obtenu par A.T.G.-A.C. après 14 jours de carbonatation accélérée.

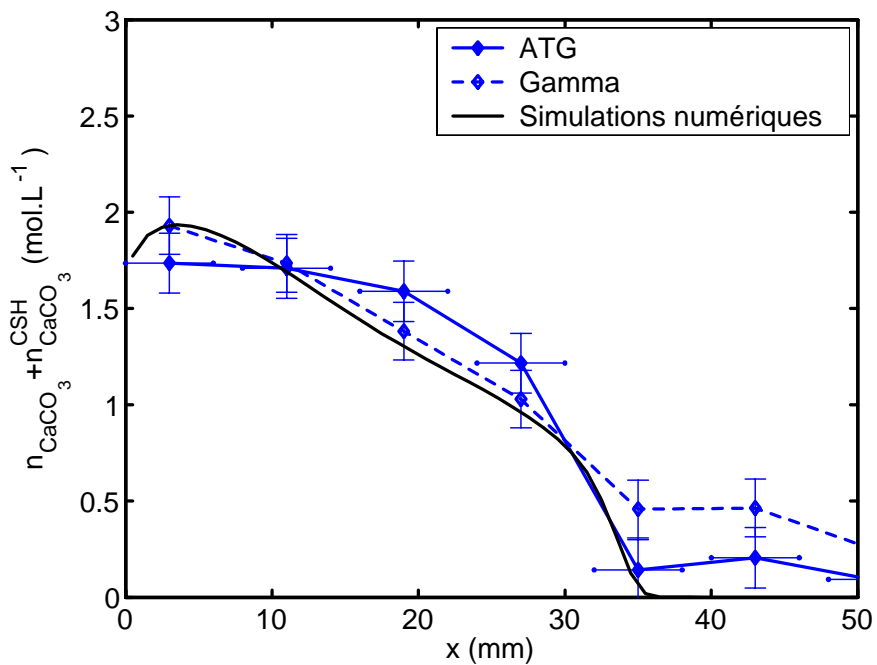


Fig. 8.21 – Profils calculés de teneur total en carbonates de calcium pour le béton $M25$ (14 jours de carbonatation accélérée) et profils expérimentaux obtenus par A.T.G.-A.C. et par gammadensimétrie.

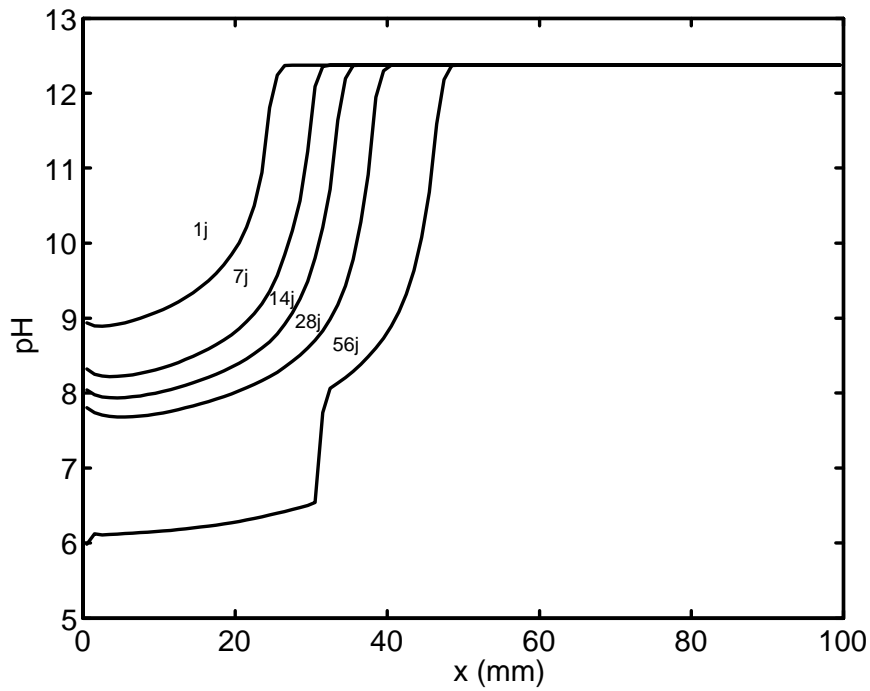


Fig. 8.22 – Profils calculés de pH après 1, 7, 14, 28 et 56 jours de carbonatation accélérée sur le béton $M25$.

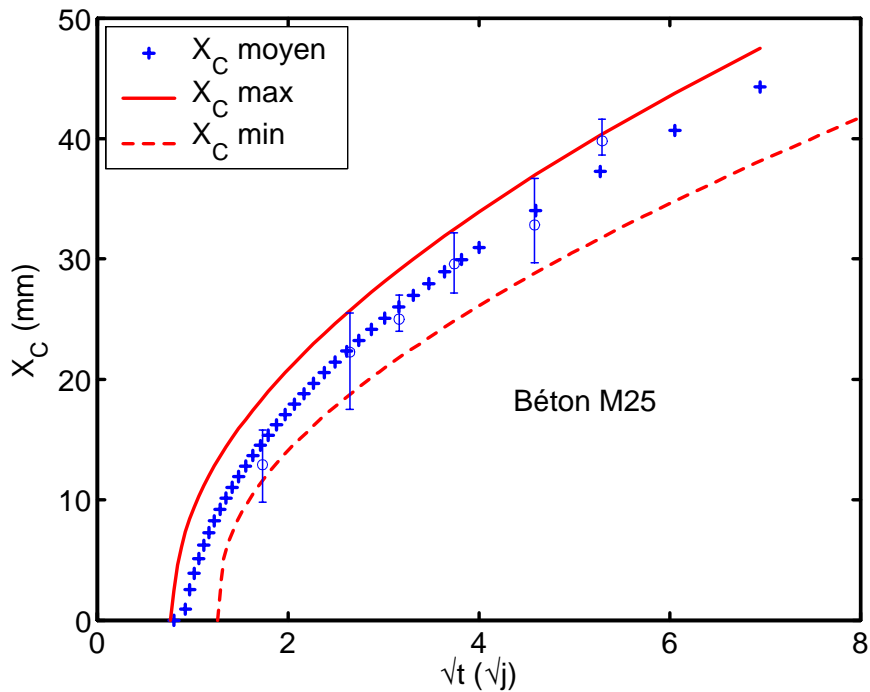


Fig. 8.23 – Profondeurs de carbonatation X_C calculée et mesurée par projection de phénophtaléine en fonction de la racine carrée du temps (béton $M25$). Encadrement par les courbes majorante et minorante suivant les variations des paramètres d'entrée.

carbonatation de la portlandite et des $C-S-H$ pondérées par les variations de volumes molaires qui accompagnent la carbonatation de ces deux hydrates (cf. équation 5.2). Là encore, on note une cohérence satisfaisante entre le profil expérimentale et le profil numérique.

Le profil calculé du taux de saturation S après 14 jours de carbonatation accélérée est représenté sur la figure 8.25. On reporte également sur cette figure les profils de taux de saturation mesurés par gammadensimétrie à l'issue du prétraitement et à l'échéance de 14 jours. Le profil initial de taux de saturation mesuré par gammadensimétrie après prétraitement est utilisé comme donnée d'entrée du modèle. Le profil simulé après carbonatation est cohérent avec les mesures réalisées par gammadensimétrie, à l'incertitude de mesure près bien sûr.

8.5.3 Simulations numériques de la carbonatation accélérée des bétons $M40$ et $M50$

La figure 8.26 illustre les résultats de simulations numériques de la carbonatation accélérée des bétons $M25$, $M40$ et $M50$ (prétraités suivant le mode de séchage $S1$). On compare les profondeurs mesurées par projection de phénolphtaléine avec les profondeurs calculées.

Globalement, les résultats de simulations numériques pour les bétons $M40$ et $M50$ sont en accord avec les mesures expérimentales obtenues par projection de phénolphtaléine. On note un écart à l'échéance de 56 jours de carbonatation accélérée pour le béton $M40$ correspondant à une sous-estimation de la profondeur de carbonatation. Pour le $M50$, le modèle surestime le temps d'initiation de la carbonatation par rapport aux résultats expérimentaux, les calculs restant cohérents avec les mesures sur le long terme.

Il apparaît que plus le matériau a une porosité initiale faible, plus la profondeur de carbonatation suit rapidement une loi en racine carrée du temps. Ceci tient au fait que plus la porosité et le coefficient de diffusion effectif au CO_2 sont bas, plus le transport du CO_2 est cinétiquement limitant par rapport aux réactions chimiques et plus l'hypothèse d'instantanéité des réactions de carbonatation par rapport à la diffusion du CO_2 est légitime. Notons de plus que le coefficient de diffusion du CO_2 est d'autant plus réduit que le taux de saturation du matériau est élevé après prétraitement et donc que sa porosité initiale est faible.

On remarque enfin que la phase d'initiation t_i de la carbonatation en surface ($x = 0$) est d'autant plus longue que la porosité initiale est basse. Compte tenu des formes des cinétiques chimiques adoptées pour la dissociation de H_2CO_3 (cf. équation 7.2) et la

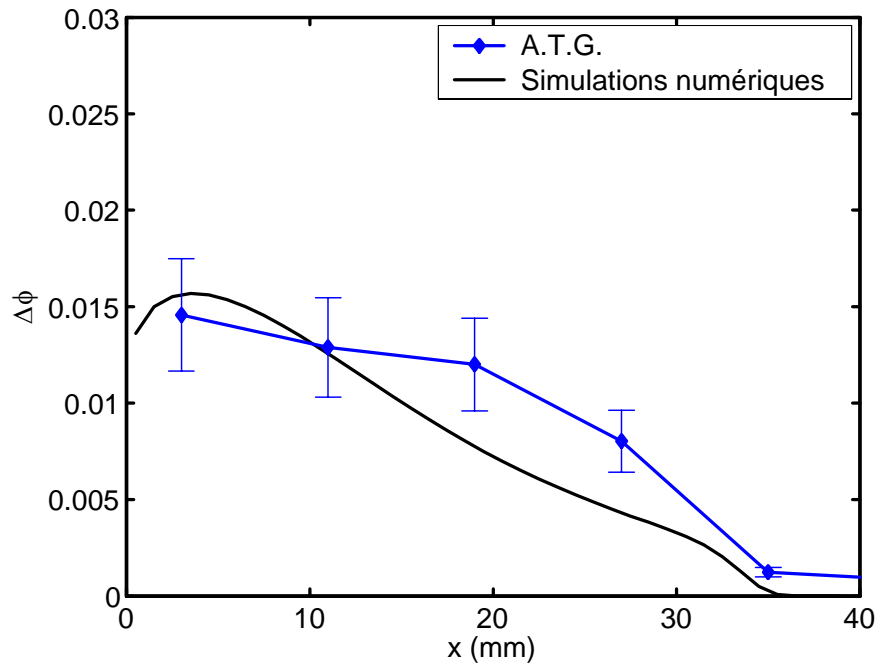


Fig. 8.24 – Profil calculé de chute de porosité $\Delta\phi$ après 14 jours de carbonatation accélérée du béton *M25* et profil expérimental obtenu à partir des résultats d’A.T.G.-A.C..

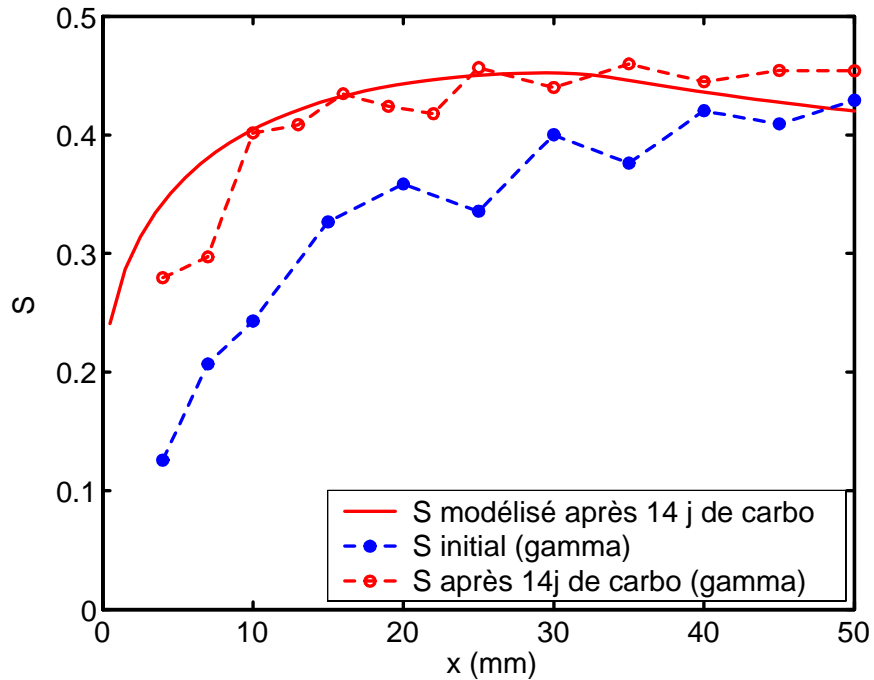


Fig. 8.25 – Profils de taux de saturation calculé et mesuré par gammadensimétrie avant et après 14 jours de carbonatation accélérée du béton *M25* (prétraitement *S1*).

dissolution de $Ca(OH)_2$ (cf. équation 7.7), la baisse du pH en surface est en effet d'autant plus rapide que la porosité du matériau est élevée et sa teneur en portlandite faible, ce qui va dans le sens des résultats de simulations numériques. De même, plus la porosité initiale est élevée, plus la taille des cristaux de portlandite est importante, leur cinétique de dissolution lente et plus le pH chute rapidement. En revanche, le taux de saturation en $x = 0$ est plus important pour le $M25$ que pour le $M50$ en raison de la forme des courbes de sorption (cf. chapitre II, § 2.5.3) ce qui tendrait à accélérer la cinétique de dissociation de H_2CO_3 et, dès lors, la baisse du pH . Cet effet est cependant contrebalancé par l'action des autres paramètres précités (ϕ_0 , $n_{Ca(OH)_2}^0$ et R_0), les différences entre les courbes de sorption suivant les bétons n'induisant pas des écarts assez marqués sur le taux de saturation initial en surface ($M25$: 20 %, $M40$: 24 % et $M50$: 28 %) pour entraîner des modifications suffisantes des vitesses des réactions chimiques. Le temps d'incubation t_i est par contre indépendant de la teneur initiale en $C-S-H$, puisque le modèle ne tient pas compte de la dissolution de cet hydrate qui pourrait venir réguler le pH . De même, la perméabilité K_l^0 n'intervient pas dans t_i étant donné que le taux de saturation est imposé en surface *via* l'humidité relative extérieure et la courbe de sorption du matériau.

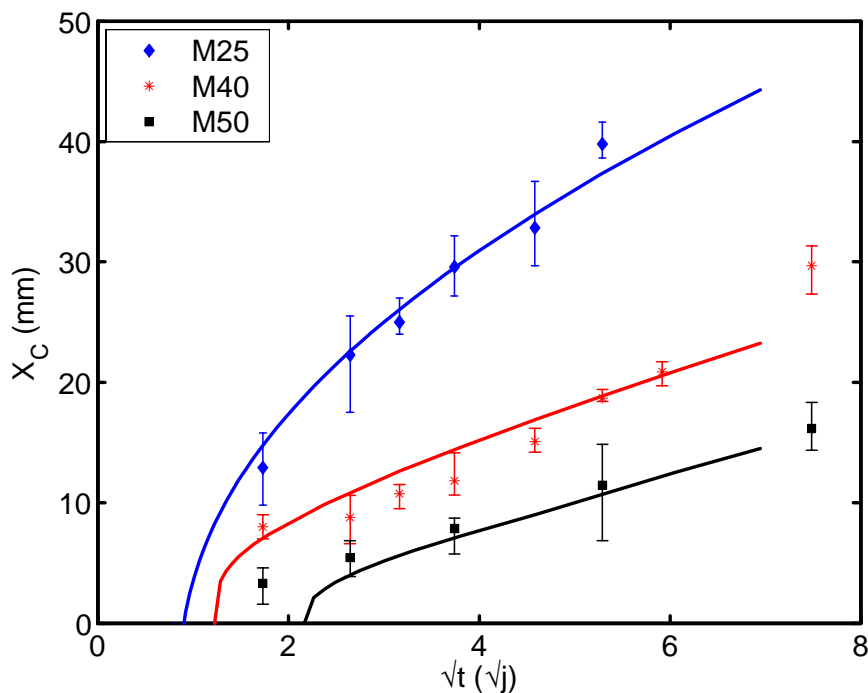


Fig. 8.26 – Profondeur de carbonatation X_C calculée et mesurée par projection de phénophtaléine en fonction de la racine carrée du temps pour les trois bétons $M25$, $M40$ et $M50$. Prétraitement $S1$ et conditions de carbonatation accélérée.

8.6 Conclusions

Le modèle numérique de carbonatation présenté au chapitre VII a été calibré et validé à partir d'essais de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment et des bétons à base de ciment ordinaire *CEM I*.

Deux paramètres intrinsèques k_1 et D , caractérisant les cinétiques chimiques, ont été ajustés à partir de la teneur en portlandite mesurée dans la tranche prélevée à la surface d'une pâte de ciment et la profondeur de carbonatation après 14 jours de carbonatation accélérée. L'ensemble du profil de teneur en portlandite, calculé à l'échéance de 14 jours, est alors cohérent avec le profil expérimental, ce qui atteste de la fiabilité de la description faite dans le modèle des couplages entre les réactions chimiques et les transferts. Pareillement, le profil de porosité prédit à la même échéance rejoint le profil expérimental obtenu par porosimétrie au mercure sur des tranches sciées depuis la surface exposée, ce qui valide la description proposée du colmatage des pores. De plus, les profondeurs de carbonatation simulées à 7 et 28 jours sont en adéquation avec les profondeurs de neutralisation de la phénolphthaléine.

Etant donné que les paramètres k_1 et D sont indépendants de la formulation du matériau et ne sont inhérents qu'à la nature du ciment, ils ont été injectés dans le modèle pour la simulation numérique de la carbonatation accélérée de trois bétons formulés avec le même ciment que la pâte servant à la calibration. On note une cohérence tout fait satisfaisante des profils calculés (de teneur en portlandite et en carbonates de calcium, de porosité et de taux de saturation) et des prédictions de la profondeur de carbonatation avec les mesures expérimentales.

Le modèle donne également quelques résultats intéressants qui permettent d'améliorer la compréhension du mécanisme de carbonatation et qui sont en accord avec les observations faites dans la littérature scientifique. A ce titre, le modèle développé indique une lixiviation possible de la portlandite à l'aval du front de carbonatation, là où le CO_2 n'a pas encore pénétré, ce phénomène étant dû à la diffusion des ions Ca^{2+} vers la zone carbonatée. Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004] relèvent avec leur modèle le même comportement, mais de manière plus accentuée compte tenu d'une durée de carbonatation accélérée plus élevée. Le modèle présenté a également permis de quantifier l'influence de l'humidité relative de l'environnement sur la profondeur de pénétration de la carbonatation. Les calculs indiquent sur la pâte de ciment *C45*, à base de *CEM I*, un maximum de carbonatation pour HR avoisinant les 40 %. Saeki et al. [Saeki *et al.*, 1991] signalent expérimentalement la même tendance pour des conditions de carbonatation accélérée, tandis que l'optimum semble être déplacé autour de 50 % – 60 % pour des conditions de carbonatation naturelle.

Chapitre 9

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette recherche a été de proposer une modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires sur la base d'une campagne expérimentale destinée :

- d'une part à mieux comprendre le mécanisme physico-chimique de carbonatation, notamment pour améliorer la description de la forme du front liée aux effets de cinétique chimique et pour intégrer dans le modèle les évolutions microstructurales et hydriques ;
- d'autre part à calibrer et valider le modèle à partir de différents témoins de durée de vie selon la terminologie en vigueur dans le guide de l'Association Française du Génie Civil [Baroghel-Bouny, 2004] : profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine, profils de teneur en hydrates et en carbonates de calcium, profils de porosité, profils hydriques, etc..

L'étude a été restreinte à des matériaux à base de ciment ordinaire *CEM I* pour des conditions de carbonatation accélérée avec une forte teneur en CO_2 (50 %) et un prétraitement par étuvage qui a été optimisé pour faciliter la progression de la carbonatation. Néanmoins, le modèle a été établi de telle sorte qu'il aussi soit utilisable *in fine* pour des conditions de carbonatation naturelle avec des cycles d'humidification-séchage.

CAMPAGNE EXPÉRIMENTALE

L'effort a été porté sur le développement de techniques expérimentales de suivi de la progression de la carbonatation *via* différents profils obtenus par gammadensimétrie et par analyse thermogravimétrique.

La première technique originale utilisée est la gammadensimétrie. Nous avons montré qu'elle permettait, à partir du gain de masse volumique, de quantifier avec précision et de manière non destructive la fixation de dioxyde de carbone sur la matrice cimentaire dans une éprouvette de béton. Les profils obtenus correspondent à la totalité du dioxyde de

carbone fixé dans le matériau et ne distinguent pas la carbonatation de la portlandite de celle des *C-S-H*. Ils indiquent que le front de carbonatation n'est pas raide, mais graduel sur une largeur de 1 à 2 cm, largeur d'autant plus importante que la porosité du matériau est grande. En outre, la gammadensimétrie a l'avantage d'être une technique complète permettant aussi de déterminer des profils de porosité et de teneur en eau liquide et, ce faisant, de suivre l'impact de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique du matériau. La seule contrainte est l'obligation de disposer d'un état de référence, ce qui implique que la gammamétrie ne peut être utilisée sur carottes d'ouvrage. En effet, la carbonatation se produit dans une zone superficielle où plusieurs causes (effet de peau, dessiccation précoce perturbant l'hydratation, etc.) rendent délicate l'interprétation des effets de la carbonatation sur la masse volumique.

La seconde technique expérimentale employée est l'Analyse Thermogravimétrique, couplée à l'Analyse Chimique (A.T.G.-A.C.). L'A.T.G. est une technique de quantification de la portlandite et des carbonates de calcium qui a déjà largement fait ses preuves. On l'a complété ici par une analyse chimique des échantillons testés en A.T.G. pour gagner en précision et réaliser un dosage pour un volume élémentaire représentatif du matériau, indépendamment de la ségrégation éventuelle de la phase cimentaire, ainsi que de l'état hydrique et de carbonatation. A ce titre, l'A.C. est utilisée pour déterminer la fraction de phase cimentaire dans l'échantillon prélevé pour l'A.T.G.. Pour ce faire, un oxyde traceur du ciment a dû être proposé. La silice des *C-S-H* carbonatés devenant insoluble, le choix de SiO_2 comme oxyde directeur est impossible. Pour les pâtes de ciment dépourvues de filler calcaire, c'est CaO qui semble le plus approprié en zone carbonatée et non carbonatée, alors que pour les bétons le choix de CaO est plus contraignant, car cet oxyde est difficilement utilisable sur matériau carbonaté en raison de l'impossibilité de réaliser une dichotomie précise par A.T.G. entre les carbonates de calcium des granulats et ceux néoformés par carbonatation; on a donc eu recours à Al_2O_3 , même si la précision sur le dosage est alors moindre. Une étude sur bétons formulés avec des granulats purement siliceux aurait permis de s'affranchir de cette difficulté.

L'A.T.G.-A.C. a fourni des renseignements précieux quant à l'étude et la modélisation de la carbonatation.

En premier lieu, l'A.T.G.-A.C. a permis de déterminer la teneur en portlandite sur matériaux sains pour être intégrée comme donnée d'entrée dans les modèles de carbonatation. Une confrontation entre les mesures et les estimations à partir de deux modèles d'hydratation (dont un développé dans le cadre de la thèse) a montré une bonne concordance.

En deuxième lieu, les résultats d'A.T.G. (complétés par l'Analyse ThermoDifférentielle, la Diffraction des Rayons X et la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier) ont indiqué que le polymorphisme des carbonates de calcium néoformés se traduisait par

des différences de stabilité thermique importantes. Lorsque le niveau de carbonatation s'accroît, cette stabilité se dégrade, ce qui correspond à la formation de carbonates de calcium de plus en plus métastables, voire amorphes. Il est apparu que la carbonatation de la portlandite conduisait préférentiellement à une forme stable de carbonate de calcium, la calcite, tandis que les formes métastables, vaterite et aragonite, provenaient de la carbonatation des *C-S-H*. Une analyse par spectrométrie de masse des gaz émis lors de l'analyse thermique a permis de déterminer précisément la plage de température associée à la décomposition du $CaCO_3$ de carbonatation, autorisant ainsi pour les pâtes de ciment un dosage précis du $CaCO_3$ néoformé par carbonatation ; pour les bétons à base de granulats calcaires le dosage reste plus délicat, du fait de la présence du $CaCO_3$ des granulats, dont la plage de température de décomposition se chevauche avec celle du $CaCO_3$ de carbonatation le plus stable. Une analyse plus fine permet cependant de contourner cette difficulté en considérant que le $CaCO_3$ néoformé le plus stable correspond à la carbonatation de la portlandite, relativement facile à doser.

En troisième lieu, les A.T.G.-A.C., réalisées sur des prélèvements de matériau par sciage, ont permis d'exhiber des profils de teneurs en portlandite et en carbonate de calcium néoformés. En soustrayant à la quantité totale de $CaCO_3$ dosé, la teneur en $CaCO_3$ produit par carbonatation de $Ca(OH)_2$, nous avons déterminé des profils de carbonatation des *C-S-H*, sous l'hypothèse que la carbonatation des autres hydrates, comme l'ettringite et le monosulfoaluminate, est négligeable. On a ainsi montré que la carbonatation de la portlandite et des *C-S-H* n'est pas instantanée par rapport à la diffusion du CO_2 , puisque les fronts de carbonatation ne sont pas raides. En outre, il a été établi que la carbonatation simultanée de la portlandite et des *C-S-H* est possible, après une première phase où la carbonatation de $Ca(OH)_2$ apparaît comme prioritaire. Enfin, ces profils ont indiqué que la carbonatation de la portlandite se stabilise rapidement à un niveau de carbonatation partielle en raison d'une réduction d'accessibilité liée à la formation de carbonates de calcium formant une gangue autour des cristaux de $Ca(OH)_2$, alors que la carbonatation des *C-S-H* a lieu jusqu'à atteindre un niveau qui peut être total, sans ralentissement de sa cinétique quand le degré de carbonatation augmente.

L'impact de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique de nos matériaux a également été examiné. Par des recoupements entre les mesures de porosité (accessible au mercure ou à l'eau) et de dosage des carbonates de calcium et de la portlandite par A.T.G.-A.C., le colmatage des pores a été quantifié en reliant analytiquement la chute de porosité due à la carbonatation à la quantité de $CaCO_3$ produite à partir de $Ca(OH)_2$ et des *C-S-H*. La modélisation proposée a fait appel à cette loi de comportement. De plus, des profils de chute de porosité (déterminés par gammamétrie et par porosimétrie au mercure) ont été présentés ; ils ont notamment servi à la validation du modèle de carbonatation.

Quant à la libération de l'eau de structure des hydrates au cours de leur carbonatation, on a montré que la portlandite en est essentiellement à l'origine en corrélant les profils gammamétriques de teneur en eau avec les profils obtenus par A.T.G.-A.C. Ce point a aussi été exploité pour la modélisation.

L'analyse de l'impact de la carbonatation sur la distribution poreuse et les propriétés de transfert est restée très qualitative. La distribution porale de nos matériaux est fortement perturbée par la carbonatation. En effet, en plus d'une réduction du volume de pores autour du mode poreux principal inter-hydrates (localisé par porosimétrie par intrusion de mercure entre 10 et 100 nm), nous avons observé que la carbonatation de nos matériaux pouvait conduire à la création d'une macroporosité au-delà de 100 nm pour des forts E/C ($E/C > 0,45$ pour les pâtes de ciment étudiées). Différentes explications sont proposées dans la littérature scientifique : la carbonatation des $C-S-H$, le retrait de dessiccation de l'eau de structure libérée par les hydrates, le retrait de la gangue de carbonates de calcium entourant les cristaux de portlandite, etc., mais seule une étude fine corrélant ces résultats microstructuraux obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure avec des imageries au microscope électronique à balayage ou par rétrodiffusion d'électrons pourraient aider à éclaircir cette zone d'ombre.

Il est apparu que cette évolution microstructurale n'avait pas un impact anodin sur les propriétés de transfert telle que la perméabilité. En effet, on a observé que les perméabilités au gaz et à l'eau liquide (estimée par la méthode de Katz et Thompson) étaient accrues sur le béton à plus fort E/C de la gamme étudié. Ajoutons enfin que les conséquences des perturbations microstructurales induites sur la perméabilité sont délicates à intégrer dans une modélisation de la carbonatation.

A ce stade, ces conclusions sur l'impact de la carbonatation sur la microstructure sont bien sûr restreintes à la carbonatation de matériaux à base de ciment ordinaire $CEM I$. Il conviendrait maintenant d'étudier des matériaux contenant des additions minérales de type cendres volantes, laitiers ou fumées de silice pour donner du sens à l'augmentation possible de la porosité qui accompagne leur carbonatation.

Les différents profils de carbonatation (profils gammamétriques, profils de teneur en hydrates et en carbonates de calcium, profils de porosité, profils de teneur en eau, etc.) étudiés dans ce mémoire restent relativement macroscopiques, permettant une analyse à une échelle de 2 à 5 mm suivant le degré d'hétérogénéité du matériau et la finesse de la technique employée. Les méthodes d'obtention de profils présentées sont tout à fait adaptées pour l'étude de la carbonatation accélérée d'éprouvettes de laboratoire homogènes, perturbées par le seul phénomène de carbonatation. Sur des matériaux vieillis *in situ*, une analyse plus fine serait indispensable compte tenu des interactions possibles, sur de faibles épaisseurs, entre la carbonatation et des perturbations annexes telles que des effets

de paroi liés à la dessiccation précoce du parement, à la lixiviation des hydrates par les eaux de pluie, etc. Scrivener indique dans un article récent [Scrivener, 2004] que l'imagerie par électrons rétrodiffusés doit permettre de répondre à ce genre de problématique en offrant la possibilité d'une analyse fine (de plus en plus quantitative par ailleurs) à l'échelle microscopique de l'état de dégradation du matériau en dissociant les différentes pathologies précitées.

MODÉLISATION DE LA CARBONATATION ATMOSPHÉRIQUE

Le premier modèle présenté repose sur une approche simplifiée de la carbonatation, sans prendre en compte la carbonatation des *C-S-H*, le colmatage des pores et les transferts ioniques et hydriques. En revanche, ce modèle considère que la réaction chimique de carbonatation de $Ca(OH)_2$ possède une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en CO_2 . Il a alors l'avantage de fournir des résultats analytiques qui permettent d'identifier l'importance des cinétiques chimiques sur le processus de carbonatation. On retiendra ainsi que la cinétique de dissolution des cristaux de portlandite est primordiale. L'approche simplifiée repose sur le choix d'une cinétique *homogène* pour la réaction globale de carbonatation de $Ca(OH)_2$ écrite sous une forme *hétérogène* faisant intervenir les phases distinctes : $CO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$. Cette démarche, que l'on peut qualifier de « macroscopique » sur le plan de la cinétique chimique, est mise en défaut, puisqu'elle ne permet pas d'exhiber des paramètres cinétiques intrinsèques, indépendants de la formulation du matériau. Calibré sur une pâte de ciment, le temps caractéristique de réaction chimique ne peut pas être généralisé aux bétons. Ces difficultés seraient contournées si cette approche tenait compte de la surface de portlandite réactive, étant donné que la réaction chimique considérée fait intervenir des processus de dissolution.

Le modèle numérique plus complet développé permet de pallier ces manques. Les réactions chimiques traduisant la carbonatation de la portlandite (dissolution et dissociation du CO_2 , dissolution de $Ca(OH)_2$ et précipitation de $CaCO_3$) sont écrites à l'échelle du pore ; en faisant intervenir les surfaces réactives lorsque les réactions sont hétérogènes. L'originalité de ce travail est essentiellement d'introduire deux cinétiques chimiques pour les réactions les plus limitantes : une cinétique pour la dissociation de H_2CO_3 en phase aqueuse et une cinétique de dissolution de la portlandite qui dépend fortement de la réduction d'accessibilité liée à la formation de carbonates de calcium. Le modèle est calé sur les résultats de carbonatation accélérée d'une pâte de ciment à partir de deux paramètres cinétiques estimés comme dépendants uniquement de la nature du ciment. Les lois de transport du CO_2 , de l'eau liquide et des ions en solution et les bilans de matière sont écrits à l'échelle macroscopique.

Le modèle prédit convenablement la décroissance de la teneur en portlandite, la création de carbonates de calcium et la chute du pH (tant que $Ca(OH)_2$ est accessible) au cours de la carbonatation accélérée d'une pâte de ciment et de trois bétons. On note en plus une bonne concordance entre la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine et la profondeur calculée pour laquelle le pH est de 9. Un résultat original de cette modélisation est qu'elle traduit, en raison des effets cinétiques, qu'un certain temps est nécessaire pour que la carbonatation s'initie en surface. Le modèle montre aussi que l'évolution de la profondeur de carbonatation en racine carrée du temps ne correspond en fait qu'à un comportement asymptotique. En confrontant les résultats de calculs avec les profils expérimentaux obtenus par gammadensimétrie et par porosimétrie au mercure, on montre que les profils de porosité et de teneur en eau simulés traduisent convenablement l'effet de colmatage des pores. Le modèle indique que l'optimum de carbonatation a lieu pour une humidité relative avoisinant les 40 %, ce qui est cohérent avec des données tirées de la littérature scientifique. De même, le phénomène de lixiviation de la portlandite à l'aval du front de carbonatation s'accorde avec d'autres travaux de modélisation récents qui mettent en évidence le même phénomène [Bary et Sellier, 2004].

Sans rentrer dans les détails du mécanisme de dissolution-précipitation, le modèle tient aussi compte de la carbonatation des $C-S-H$ qui consomment une partie du CO_2 et contribuent de manière non négligeable à la chute de porosité. Cependant, il serait intéressant dans l'avenir d'intégrer dans le modèle le pouvoir tampon des $C-S-H$ sur le pH de la solution interstitielle, pour améliorer la description de la décroissance du pH quand la portlandite est entièrement consommée ou n'est plus accessible.

Il est important de rappeler que le modèle a été calibré et validé à partir de matériaux à base de ciment $CEM I 52,5 PM ES$. Dans le cas des ciments $CEM I$ à plus forte teneur en C_3A , on ne connaît pas exactement l'importance de la carbonatation de l'ettringite et celle des monosulfoaluminates qui devraient sans doute être décrites dans le modèle proposé. Pareillement, il conviendrait d'envisager la possibilité d'intégrer dans notre modèle la pouzzolanité de certaines additions minérales qui viennent consommer une partie de la portlandite du matériau en formant de nouveaux hydrates susceptibles également de se carbonater.

Ce modèle est calibré et validé à partir d'essais accélérés de carbonatation pour lesquels la concentration en CO_2 et les conditions hydriques sont très différentes de ce qui est observé *in situ*. En conditions naturelles, la concentration en CO_2 est en effet 1500 fois plus faible et des cycles d'humidification-séchage sont possibles. Le modèle développé permet déjà de prendre en compte les cycles d'humidification-séchage pour des matériaux à très faible perméabilité (perméabilité intrinsèque à l'eau liquide $K_l \ll 10^{-19} \text{ m}^2$ [Coussy, 2004]) en se restreignant à la description des transferts hydriques à partir du seul

mouvement darcéen de l'eau liquide sous l'action des gradients de pression capillaire. Pour décrire la carbonatation naturelle de matériaux cimentaires relativement perméables, tels que les bétons employés dans le bâtiment (par exemple le béton *M25* étudié dans ce mémoire), il conviendrait d'ajouter dans notre modèle une prise en compte du transport diffusif de la vapeur d'eau, en décrivant la phase gazeuse comme un mélange ternaire de CO_2 , d'air sec et de vapeur d'eau.

Il est établi dans la littérature, notamment par Castel et al. [Castel *et al.*, 1999] [Castel *et al.*, 2001], que la fissuration des matériaux cimentaires (sous l'effet de chargements et/ou de contraintes de traction générées par le retrait thermique, d'auto-dessiccation et de dessiccation) facilite la pénétration du CO_2 et peut réduire drastiquement la durée de vie des structures armées. La description géométrique de la microfissuration (en termes de densité, de largeur et de profondeur) est délicate. C'est pourquoi, elle pourrait être intégrée dans des paramètres macroscopiques tels que la porosité du matériau (dont dépendent les coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et des ions en solution) et la perméabilité à l'eau liquide. En ce qui concerne la macrofissuration, une description géométrique directe de la fissure est indispensable, ce qui impose de mettre en oeuvre numériquement notre modèle sur des configurations à deux dimensions. Un couplage entre ce modèle de carbonatation et le modèle probabiliste de fissuration discrète développé par Rossi et al. [Rossi et Wu, 1992] est d'ailleurs prévu dans le cadre des futures opérations de recherche du L.C.P.C. (2006 – 2009) : « Mesure de l'impact de la fissuration du béton sur le comportement mécanique et la durabilité des structures en composites cimentaires » et « Approche performantielle et probabiliste de la durée des ouvrages en béton armé ».

Bibliographie

- [Adenot, 1992] ADENOT, F. (1992). *Durabilité des bétons : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997a] A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997a). Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau. In OLLIVIER, J. P., éditeur : *Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité"*, pages 121–124. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.).
- [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997b] A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997b). Essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté. In OLLIVIER, J. P., éditeur : *Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité"*, pages 153–158. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.).
- [A.F.P.C.-A.F.R.E.M., 1997c] A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997c). Essai de perméabilité aux gaz du béton durci. In OLLIVIER, J. P., éditeur : *Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité"*, pages 125–134. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.).
- [Andrade, 2001] ANDRADE, C. (2001). Concrete resistivity measurement procedure. Rapport technique, Institute of Construction Science "Eduardo Toroja", C.S.I.C., Madrid, Spain.
- [Arliguie et Grandet, 1991] ARLIGUIE, G. et GRANDET, J. (1991). Représentativité des résultats d'essais accélérés de carbonatation sur éprouvettes de béton. In *La détérioration des Matériaux de Construction*, pages 245–253, La Rochelle (France). Association pour l'Etude et la Sauvegarde des Matériaux et Laboratoire de Construction Civile et Maritime (Université de Poitiers - IUT de La Rochelle).
- [Atkins, 1990] ATKINS, P. W. (1990). *Physical Chemistry*. Oxford University Press, Oxford, quatrième édition.
- [Attolou, 1985] ATTOLOU, A. (1985). Etude du séchage du béton par gammadensimétrie. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

- [Baird *et al.*, 1975] BAIRD, T., CAIRNS-SMITH, A. G. et SNELL, D. S. (1975). Morphology and CO_2 uptake in tobermorite gel. *Journal of Colloid Interface Science*, 50(2):387–391.
- [Bakker, 1988] BAKKER, R. F. M. (1988). Initiation period. In SCHIESSL, P., éditeur : *Corrosion of Steel in Concrete*, pages 22–54. R.I.L.E.M., Chapman and Hall.
- [Bakker, 1993] BAKKER, R. F. M. (1993). Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions. Rapport technique, C.M.I.J. bv. Laboratorium, Imuiden, Hollande.
- [Baroghel-Bouny, 1994] BAROGHEL-BOUNY, V. (1994). *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthodes, analyse et interprétations*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Baroghel-Bouny, 2004] BAROGHEL-BOUNY, V. (2004). *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction – Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle sur la base d'indicateurs de durabilité*. Association Française du Génie Civil.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2001] BAROGHEL-BOUNY, V., AMMOUCHE, A. et HORNAIN, H. (2001). Matrices cimentaires : Analyse de la microstructure et des propriétés de transfert. *Revue Française du Génie Civil*, 5(2-3):149–177.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004a] BAROGHEL-BOUNY, V., AMMOUCHE, A., HORNAIN, H. et GAWSEWITCH, J. (2004a). Vieillissement des bétons en milieu naturel : Une expérience pour le XXI^e siècle – II – Caractérisation microstructurale sur éprouvettes de bétons de résistance 25 à 120 MPa. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (228):76–86.
- [Baroghel-Bouny et Chaussadent, 1993] BAROGHEL-BOUNY, V. et CHAUSSADENT, T. (1993). Caractérisation de la texture d'un béton durci à partir des isothermes de sorption de vapeur d'eau. *Bulletin de Liaison des Ponts et Chaussées*, (187):69–75.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000a] BAROGHEL-BOUNY, V., CHAUSSADENT, T., CROQUETTE, G., DIVET, L., GAWSEWITCH, J., GODIN, J., HENRY, D., PLATRET, G. et VILLAIN, G. (2000a). *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*, volume 58 de *Techniques et Méthodes des laboratoires des ponts et chaussées*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2004b] BAROGHEL-BOUNY, V., GAWSEWITCH, J., BELIN, P., OUNOUGH, K., ARNAUD, S., OLIVIER, G. et BISSONNETTE, B. (2004b). Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérience pour le XXI^e siècle – IV – Résultats issus des prélèvements effectués sur les corps d'épreuve de différents sites aux premières échéances. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (249):49–100.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 1996] BAROGHEL-BOUNY, V., GODIN, J. et GAWSEWITCH, J. (1996). Microstructure and moisture properties of high-performance concrete. In 4th

- International Symposium on Utilization of High-performance concrete*, pages 1–11, Paris, France.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2000b] BAROGHEL-BOUNY, V., MAINGUY, M. et COUSSY, O. (2000b). Isothermal drying in weakly permeable cementitious materials : assessment of water permeability. In MARCHAND, J., BEAUDOIN, J. J., HOOTON, R. D. et THOMAS, M. D. A., éditeurs : *Materials science of concrete special volume : transport in cement-based materials. International conference on ions and mass transport in cement-based materials.*, Toronto, Canada.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 1999] BAROGHEL-BOUNY, V., MAINGUY, M., LASSABATERE, T. et COUSSY, O. (1999). Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture properties for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 29(8):1225–1238.
- [Baroghel-Bouny *et al.*, 2002] BAROGHEL-BOUNY, V., MOUNANGA, P., LOUKILI, A. et KHELIDJ, A. (2002). From chemical and microstructural evolution of cement paste to the development of autogenous deformations. In *Proceedings of the A.C.I. Fall 2002 Convention, Session "Autogenous deformation of concrete"*, Phoenix (Etats-Unis). A.C.I. Special Publication.
- [Bary et Sellier, 2004] BARY, B. et SELLIER, A. (2004). Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research*, 34(10):1859–1872.
- [Bazant et Najjar, 1972] BAZANT, Z. P. et NAJJAR, L. J. (1972). Non-linear water diffusion in non-saturated concrete. *Mat. Struct.*, 5(25):3–20.
- [Beltzung et Wittman, 2000] BELTZUNG, F. et WITTMAN, F. (2000). Dissolution of cement and early chemical shrinkage of cement paste. In BAROGHEL-BOUNY, V. et AÏTCIN, P., éditeurs : *Proceedings of Int. R.I.L.E.M. Workshop on Shrinkage of Concrete*, pages 91–97. R.I.L.E.M.
- [Bentur et Cohen, 1987] BENTUR, A. et COHEN, M. D. (1987). *Journal of the American Ceramic Society*, 70:738.
- [Bentz *et al.*, 1992] BENTZ, D. P., STUTZMAN, P. E. et GARBOCZI, E. J. (1992). *Cement and Concrete Research*, 22:891.
- [Berger et Hubbell, 2001] BERGER, M. J. et HUBBELL, J. H. (2000–2001). Photon attenuation coefficients. In *Handbook of Chemistry and Physics*, pages 10.207–10.211. C.R.C. Press, 81st édition.
- [Bier *et al.*, 1987] BIER, T. A., KROPP, J. et HILSDORF, H. K. (1987). Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste. In MASO, J. C., éditeur : *Durability of Construction Materials*, pages 927–934, London-New York. Chapman and Hall.

- [Brecevic, 1989] BRECEVIC, L. (1989). Solubility of amorphous calcium carbonate. *Journal of Crystal Growth*, 98:504–510.
- [Brunauer *et al.*, 1938] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. et TELLER, E. J. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, 60:309.
- [Castel *et al.*, 2001] CASTEL, A., ARLIGUIE, G., CHAUSSADENT, T. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2001). La microfissuration superficielle a-t-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons? *Revue Française du Génie Civil*, 5(2-3):231–248.
- [Castel *et al.*, 1999] CASTEL, A., FRANÇOIS, R. et ARLIGUIE, G. (1999). Effect of loading on carbonation penetration in reinforced concrete elements. *Cement and Concrete Research*, 29:561–565.
- [Castellote *et al.*, 2001] CASTELLOTE, M., ALONSO, C., ANDRADE, C., CHADBURN, G. A. et PAGE, C. (2001). Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests. *Cement and Concrete Research*, 31:621–625.
- [Ceukelaire et Nieuwenburg, 1993] CEUKELAIRE, L. D. et NIEUWENBURG, D. V. (1993). Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete. *Cement and Concrete Research*, 23(2):442–452.
- [Chaussadent, 1999] CHAUSSADENT, T. (1999). *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*. Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Chaussadent *et al.*, 2000] CHAUSSADENT, T., BAROGHEL-BOUNY, V., HORNAIN, H., RAFAI, N. et AMMOUCHE, A. (2000). Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonatation process. In MALHOTRA, V., éditeur : 5th C.A.N.M.E.T./A.C.I. *International Conference on Durability of Concrete*, pages 523–237, Barcelogne (Espagne). A.C.I.
- [Chaussadent *et al.*, 2001] CHAUSSADENT, T., BAROGHEL-BOUNY, V., RAFAI, N., AMMOUCHE, A. et HORNAIN, H. (2001). Influence du rapport E/C sur l'hydratation, la microstructure et les déformations endogènes de pâtes de ciment durcies. *Revue Française de Génie Civil*, 5(2/3):217–230.
- [Chaussadent et Dron, 1992] CHAUSSADENT, T. et DRON, Y. R. (1992). Influence of hydroxyls, carbonates and chlorides ions on the pitting corrosion of steel in concrete. *Materiales de Construcción*, 42(226):49–62.
- [Chen *et al.*, 1997] CHEN, P.-C., TAI, C. Y. et LEE, K. C. (1997). Morphology and growth rate of calcium carbonate crystals in a gas-liquid-solid reactive crystallizer. *Chem. Engng. Sci.*, 52(21/22):4171–4177.
- [Cole et Kroone, 1960] COLE, W. F. et KROONE, B. (1960). Carbon dioxide in hydrated portland cement. *ACI Journal*, 31(12):1275–1295.

- [Coussy, 1995] COUSSY, O. (1995). *Mechanics of Porous Continua*. John Wiley and Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester (England).
- [Coussy, 2004] COUSSY, O. (2004). *Poromechanics*. John Wiley and Sons, Ltd, Chichester (England).
- [Cowie et Glasser, 1992] COWIE, J. et GLASSER, F. P. (1992). The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide. *Advances in Cement Research*, 4(15):119–134.
- [Crank, 1995] CRANK, J. (1995). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford Science Publications.
- [Daïan, 2001] DAÏAN, J. F. (2001). Evaluation des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires : étude critique des modèles. *Revue Française du Génie Civil*, 5(2/3):179–202.
- [Daimon et al., 1971] DAIMON, M., AKIBA, T. et KONDO, R. (1971). Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. *Journal of The American Ceramic Society*, 54(9):423–428.
- [Daly, 1999] DALY, A. F. (1999). Modelling of deterioration in bridges. Rapport technique, Transport Research Laboratory – European Commission under Transport.
- [Danckwerts, 1950] DANCKWERTS, P. V. (1950). Absorption by simultaneous diffusion and chemical reaction. *Trans. Faraday Soc.*, 46:300–304.
- [Danckwerts, 1970] DANCKWERTS, P. V. (1970). *Gas-Liquid Reactions*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- [Danckwerts et Sharma, 1966] DANCKWERTS, P. V. et SHARMA, M. M. (1966). The absorption of carbon dioxide into solutions of alkalis and amines. *The Chemical Engineer*, 44(3):244–256.
- [Dangla et Coussy, 1998] DANGLA, P. et COUSSY, O. (1998). Non linear poroelasticity for unsaturated porous materials : an energy approach. In et AL., J. F. T., éditeur : *Poromechanics : a tribute to M. A. Biot*, pages 59–64, Louvain (Belgique). Balkema.
- [Deloye, 1978] DELOYE, F.-X. (1978). *L'analyse minéralogique. Application aux bétons durcis en liaison avec la pérennité des ouvrages*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI.
- [Dheilly et al., 2002] DHEILLY, R. M., TUDO, J., SEBAÏDI, Y. et QUÉNEUDEC, M. (2002). Influence of storage conditions on the carbonation of powdered $Ca(OH)_2$. *Construction and Building Materials*, 16(3):155–161.
- [Diamond, 2000] DIAMOND, S. (2000). Mercury porosimetry : an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 23:1517–1525.

- [Dunster, 1989] DUNSTER, A. M. (1989). An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2(7):99–106.
- [Dunster, 1992] DUNSTER, A. M. (1992). A comparative between the carbonation of OPC and PFA concrete in a mass concrete structure. *Advances in Cement Research*, 4(14):69–74.
- [Eitel, 1966] EITEL, W. (1966). *Silicate Science*, volume V. Ceramics and hydraulic binders. Academic Press, New York.
- [Estoup, 1987] ESTOUP, J.-M. (1987). *Etude de la carbonatation endogène du béton et de ses applications à l'industrie du béton manufacturé*. Thèse de doctorat, Université Paris 6.
- [Eymard et al., 2000] EYMARD, R., GALLOUET, T. et HERBIN, R. (2000). *Handbook of numerical analysis*, chapitre The finite volume method. P. G. Ciarlet et J. L. Lions.
- [Fabbri et al., 2005] FABBRI, A., FEN-CHONG, T. et COUSSY, O. (2005). Freezing/thawing curves and characterization of porous network by a capacitive sensor based apparatus. In ABOUSLEIMAN, CHENG et ULM, éditeurs : *Poromechanics - Biot Centennial (1905-2005)*, pages 567–572, Oklahoma City (U.S.A.). Taylor and Francis Group, London.
- [Farcas et Touzé, 2001] FARCAS, F. et TOUZÉ, P. (2001). La spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (I.R.T.F.). Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (230):77–88.
- [Gabilly, 1965] GABILLY, Y. (1965). Portique d'essai L.C.P.C. aux rayons gamma. *Bulletin de Liaison des Laboratoires Routiers des Ponts et Chaussées*, (11):15–17.
- [Gabilly, 1970] GABILLY, Y. (1970). Le banc d'essai à rayonnement gamma. In CHEVRIER, J.-P., éditeur : *Numéro spécial P, Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, Paris.
- [Gatz et al., 1997] GATZ, H., GUSIA, P. et KUHL, M. (1997). *Bohrverfahren zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe und des Chloridgehaltes von Beton*. Berichte des Bundesanstalt für Straßenwesen. B.A.S.T.
- [Gauthier, 1968] GAUTHIER, C. (1968). Optimisation des mesures de rayonnement : application aux mesures de masse volumique par gammadensimétrie. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Glasson, 1961] GLASSON, D. R. (1961). Reactivity of lime and related oxides, part VI : crystal changes in carbonated lime at different temperature. *J. appl. Chem.*, 11:28–34.
- [Grandet, 1975] GRANDET, J. (1975). *Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux*. Thèse de doctorat es sciences physiques, Université Paul Sabatier, Toulouse.

- [Groves *et al.*, 1991] GROVES, G. W., BROUGH, A., RICHARDSON, I. G. et DOBSON, C. M. (1991). Progressive changes in the structure of hardened C_3S cement pastes due to carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(11):2891–2896.
- [Groves *et al.*, 1990] GROVES, G. W., RODWAY, D. I. et RICHARDSON, I. G. (1990). The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3(11):117–125.
- [Hadamard, 1903] HADAMARD, J. (1903). *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique*. Hermann, Paris.
- [Hamada, 1968] HAMADA, M. (1968). Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, vol. III. In *5th International Symposium on Cement Chemistry*, pages 343–369, Tokyo. The Cement Association of Japan.
- [Hansen, 1970] HANSEN, T. C. (1970). Physical composition of hardened portland cement paste. *A.C.I. Journal*, 67(24):404–407.
- [Hansen, 1986] HANSEN, T. C. (1986). Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Mater. Struct.*, 19(114):423–436.
- [Hausmann, 1967] HAUSMANN, D. (1967). Steel corrosion inhibition of reinforcing steel. *Materials Protection*, 4(11):19–22.
- [Henry, 2001] HENRY, D. (2001). Comportement du béton soumis au gel en présence de sels de déverglaçage. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Hoshino, 1988] HOSHINO, M. (1988). Difference of the W/C ratio, porosity and microscopical aspect between the upper boundary paste and the lower boundary paste of the aggregate in concrete. *Materials and Structures, Research and Testing (R.I.L.E.M., Paris)*, 21(125):336–340.
- [Hostomsky et Jones, 1991] HOSTOMSKY, J. et JONES, A. G. (1991). Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24:165–170.
- [Houst et Wittmann, 1989] HOUST, Y. F. et WITTMANN, F. H. (1989). Retrait de carbonatation. In *I.A.B.S.E. Symposium*, pages 255–260, Lisbonne.
- [Houst, 1989] HOUST, Y. F. (1989). Carbonatation du béton et corrosion des armatures. *Chantiers / Suisse*, 15(6):569–574.
- [Houst, 1991] HOUST, Y. F. (1991). Influence of microstructure and water on the diffusion of CO_2 and O_2 through cement paste. In MALHOTRA, V. M., éditeur : *2nd CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete*, pages 141–159, Montreal.
- [Houst et Wittmann, 1994] HOUST, Y. F. et WITTMANN, F. H. (1994). Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO_2 and O_2 through hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 24(6):1165–1176.

- [Houst et Wittmann, 2002] HOUST, Y. F. et WITTMANN, F. H. (2002). Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 32(12):1923–1930.
- [Hunt et Tomes, 1962] HUNT, C. M. et TOMES, L. A. (1962). Reaction of blended portland cement paste with carbon-dioxide. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 66A:473–481.
- [Isgor et Razaqpur, 2004] ISGOR, O. B. et RAZAQPUR, A. G. (2004). Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures. *Cement and Concrete Composites*, 26:57–73.
- [Ishida et Maekawa, 2000] ISHIDA, T. et MAEKAWA, K. (2000). Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory. *Concrete Library of J.S.C.E.*, 47(648):131–146.
- [Jaafar, 2003] JAAFAR, W. (2003). Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons. Mémoire de D.E.A., Université de Marne-la-Vallée.
- [Jennings et Tennis, 1994] JENNINGS, H. M. et TENNIS, P. D. (1994). Model for the developing microstructure in portland cement pastes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(12):3161–3172.
- [Johnannesson et Utgenannt, 2001] JOHNANNESSON, B. et UTGENANNT, P. (2001). Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar. *Cement and Concrete Research*, 31(6):925–931.
- [Johnstone et Glasser, 1992] JOHNSTONE, J. R. et GLASSER, F. P. (1992). Carbonation of single crystals of portlandite in cement paste. In *9th International Congress on the Chemistry of Cement. Volume 5 : Performance and durability of concrete and cement systems*, pages 370–376, New Dehli. National Council for Cement and Building Materials.
- [Juvekar et Sharma, 1973] JUVEKAR, A. et SHARMA, M. M. (1973). Absorption of CO_2 in a suspension of lime. *Chem. Engng. Sci.*, 28:825–837.
- [Katz et Thompson, 1986] KATZ, A. J. et THOMPSON, A. H. (1986). Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physical Review B*, 34(11):8179–8181.
- [Katz et Thompson, 1987] KATZ, A. J. et THOMPSON, A. H. (1987). Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *Journal of Geophysical Research*, 92(B1):599–607.
- [Khelidj et al., 2002] KHELIDJ, A., BAROGHEL-BOUNY, V., BASTIAN, G., GODIN, J. et VILLAIN, G. (2002). *Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages : détermination expérimentale des gradients résultant d'une interaction hydratation-séchage dans une dalle en béton*. Etudes et Recherches des L.P.C., séricie Ouvrages d'Art OA39. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

- [Klinkenberg, 1941] KLINKENBERG, L. J. (1941). The permeability of porous media to liquids and gases. *API Drilling and production Practices*, pages 200–213.
- [Kobayashi *et al.*, 1994] KOBAYASHI, K., SUZUKI, K. et UNO, Y. (1994). Carbonation of concrete structures and decomposition of $C - S - H$. *Cement and Concrete Research*, 24:55–61.
- [Kollek, 1989] KOLLEK, J. J. (1989). The determination of the permeability of concrete to oxygen by the CEMBUREAU method, a recommendation. *Materials and Structures*, 22:225–230.
- [Kondo *et al.*, 1969] KONDO, R., DAIMON, M. et AKIBA, T. (1969). Mechanism and kinetics on carbonation of hardened cement, vol. III. In *5th International Symposium on Cement Chemistry*, pages 402–409, Tokyo. The Cement Association of Japan.
- [Koryta et Dvorak, 1987] KORYTA, J. et DVORAK, J. (1987). *Principles of Electrochemistry*. John Wiley and Sons.
- [Kouznetsova *et al.*, 2003] KOUZNETSOVA, T. V., IVASCHENKO, S. I. et SAMCHENKO, S. V. (2003). Stability of ettringite under carbonate corrosion at hydration of sulphoaluminate. In *11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC)*, pages 2076–2081, Durban (Afrique du Sud). The Cement and Concrete Institute of South Africa.
- [Larrard et Baroghel-Bouny, 2000] LARRARD, F. D. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2000). Vieillesse des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXI^e siècle – I – Généralités et caractéristiques mécaniques initiales des bétons. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (225):51–65.
- [Lea, 1970] LEA, F. M. (1970). *The Chemistry of Cement and Concrete*. Edward Arnold.
- [Lecollinet, 2004] LECOLLINET, M. (2004). *Evaluation et expression des incertitudes de mesure (formation dispensée pour les agents du L.C.P.C.)*. Centre National des Arts et Métiers.
- [Lo et Lee, 2002] LO, Y. et LEE, H. M. (2002). Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and fourier-transform infrared spectroscopy. *Building and Environment*, 37:507–514.
- [Loo *et al.*, 1994] LOO, Y. H., CHIN, M. S., TAM, C. T. et ONG, K. C. G. (1994). A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete. *Magazine of Concrete Research*, 46(168):191–200.
- [Maekawa et Ishida, 2002] MAEKAWA, K. et ISHIDA, T. (2002). Modeling of structural performances under coupled environmental and weather actions. *Materials and Structures / Matériaux et Constructions*, 35:591–602.
- [Mainguy, 1999] MAINGUY, M. (1999). *Modèles de diffusion non-linéaires en milieux poreux. Applications à la dissolution et au séchage des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

- [Mainguy *et al.*, 2001] MAINGUY, M., COUSSY, O. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2001). Role of air pressure in drying of weakly permeable materials. *J. Eng. Mech.*, 127(6):582–592.
- [Mainguy *et al.*, 1999] MAINGUY, M., COUSSY, O. et EYMARD, R. (1999). *Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux - Application au séchage des matériaux à base de ciment*. Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Matsusato *et al.*, 1992] MATSUSATO, H., OGAWA, K., FUNATO, M. et SATO, T. (1992). Studies on the carbonation of hydrated cement and its effect on microstructure and strength. *In 9th International Congress on the Chemistry of Cement. Volume 5 : Performance and durability of concrete and cement systems*, pages 363–369, New Dehli. National Council for Cement and Building Materials.
- [Mensi *et al.*, 1988] MENSI, R., ACKER, P. et ATTOLOU, A. (1988). Séchage du béton : analyse et modélisation. *Materials and Structures*, 21(121):3–12.
- [Meyer, 1968] MEYER, A. (1968). Investigations on the carbonation of concrete. *In 5th International Symposium on Cement Chemistry*, pages 394–401. The Cement Association of Japan.
- [Midgley, 1979] MIDGLEY, H. G. (1979). The determination of calcium hydroxyde in set portland cements. *Cement and Concrete Research*, 9(1):77.
- [Miragliotta, 2000] MIRAGLIOTTA, R. (2000). *Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois*. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle.
- [Moorehead, 1986] MOOREHEAD, D. R. (1986). Cementation by the carbonation of hydrated lime. *Cement and Concrete Research*, 16:700–708.
- [Mounanga *et al.*, 2004] MOUNANGA, P., KHELIDJ, A., LOUKILI, A. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2004). Predicting $Ca(OH)_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2):255–265.
- [Mouret *et al.*, 2001] MOURET, M., RINGOT, E. et BASCOUL, A. (2001). Image analysis : a tool for the characterisation of cement in concrete - metrological aspects of magnification on measurement. *Cement and Concrete Composites*, 23:201–206.
- [Moyne et Murad, 2002] MOYNE, C. et MURAD, M. A. (2002). Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure. *International Journal of Solids and Structures*, 39:6159–6190.
- [Neville, 2001] NEVILLE, A. (2001). Consideration of durability of concrete structures : past, present and future. *Materials and Structures*, 34:114–118.

- [Ngala et Page, 1997] NGALA, V. T. et PAGE, C. L. (1997). Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 27(7):995–1007.
- [Ngala et al., 1995] NGALA, V. T., PAGE, C. L., PARROTT, L. J. et YU, S. W. (1995). Diffusion in cementitious materials. 2. Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 25(4):819–826.
- [Nshikawa et al., 1992] NSHIKAWA, T., SUZUKI, K., ITO, S., SATO, K. et TAKEBE, T. (1992). Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22(1):6–14.
- [Ogino et al., 1987] OGINO, T., SUZUKI, T. et SAWADA, K. (1987). The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51:2757–2767.
- [Ounoughi et al., 2000] OUNOUGH, K., BAROGHEL-BOUNY, V., GAWSEWITCH, J., CHAUSSADENT, T. et CROQUETTE, G. (2000). Influence du rapport E/C , du type de ciment et de la microstructure sur la carbonatation. In BAROGHEL-BOUNY, V., éditeur : *Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages. Evaluation expérimentale des paramètres déterminants*, pages 135–143. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Page et Vennessland, 1983] PAGE, C. L. et VENNESSLAND, O. (1983). Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes. *Materials and Structures*, 16(91):19–25.
- [Papadakis, 2000] PAPADAKIS, V. G. (2000). Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30:291–299.
- [Papadakis et al., 1992a] PAPADAKIS, V. G., FARDIS, M. N. et VAYENAS, C. G. (1992a). Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structures*, 25:293–304.
- [Papadakis et al., 1992b] PAPADAKIS, V. G., FARDIS, M. N. et VAYENAS, C. G. (1992b). Hydration and carbonation of pozzolanic cements. *A.C.I. Materials Journal*, 89(2):119–130.
- [Papadakis et Vayenas, 1991] PAPADAKIS, V. G. et VAYENAS, C. G. (1991). Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science*, 46(5/6):1333–1338.
- [Papadakis et al., 1989] PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. et FARDIS, M. N. (1989). A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *AIChE Journal*, 35(10):1639–1650.

- [Papadakis *et al.*, 1991a] PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. et FARDIS, M. N. (1991a). Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 88(4):363–373.
- [Papadakis *et al.*, 1991b] PAPADAKIS, V. G., VAYENAS, C. G. et FARDIS, M. N. (1991b). Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 88(2):186–196.
- [Parrott, 1994] PARROTT, L. (1994). Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimens. *Materials and Structure*, (27):460–468.
- [Parrott, 1987] PARROTT, L. J. (1987). *A review of carbonation of concrete*. Cement and Concrete Association.
- [Parrott et Killoh, 1989] PARROTT, L. J. et KILLOH, D. C. (1989). Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete. *Cement and Concrete Research*, 19:649–656.
- [Patel, 1987] PATEL, H. H. (1987). Thèse de doctorat, University of London.
- [Perraton *et al.*, 1992] PERRATON, D., AÏTCIN, P. et CARLES-GIBERGUES, A. (1992). *Permeability as seen by the researcher*, chapitre High Performance Concrete (from Material to Structure), pages 252–275. Chapman and Hall, Cambridge, UK.
- [Perrin *et al.*, 1998] PERRIN, B., BAROGHEL-BOUNY, V. et CHEMLOUL, L. (1998). Méthode de détermination de la diffusivité hydrique de pâtes de ciment durcies. *Materials and Structures*, 31:235–241.
- [Pihlajavaara, 1968] PIHLAJAVAARA, S. E. (1968). Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement past. *Materials and Structures*, 1(6):521–526.
- [Platret, 2005] PLATRET, G. (2005). *Application des techniques d'analyse à l'étude des matériaux utilisés dans les ouvrages d'art*. Thèse d'habilitation à diriger des recherches, Université de Bourgogne.
- [Portsmouth et Gladden, 1991] PORTSMOUTH, R. L. et GLADDEN, L. F. (1991). Determination of pore connectivity by mercury porosimetry. *Chemical Engineering Science*, 46(12):3023–3036.
- [Powers, 1961] POWERS, T. (1961). Some aspects of the hydration of portland cement. *J. Port. Cem. Assos. Res. Dev. Lab.*, (3):47–56.
- [Powers, 1962] POWERS, T. C. (1962). A hypothesis on carbonation shrinkage. *J. Res. Dev. Labs. Portld. Cem. Ass.*, 4(2):40–50.
- [Quenard *et al.*, 1999] QUENARD, D., KALIFA, P. et PARDO (1999). Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans des pâtes de ciment. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées et Centre Scientifique et Technique du Bâtiment.

- [Rafaï *et al.*, 2002] RAFAÏ, N., HORNAIN, H., VILLAIN, G., BAROGHEL-BOUNY, V., PLATRET, G. et CHAUSSADENT, T. (2002). Comparaison et validité des méthodes de mesure de la carbonatation. *Revue Française du Génie Civil*, 6(2):251–274.
- [Rahman et Glasser, 1989] RAHMAN, A. A. et GLASSER, F. P. (1989). Comparative studies of the carbonation of hydrated cements. *Advances in Cement Research*, 2(6):49–54.
- [Ramachandran et Sharma, 1969] RAMACHANDRAN, P. A. et SHARMA, M. M. (1969). Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles. *Chemical Engineering Science*, 24:1681–1686.
- [Ramachandran, 1979] RAMACHANDRAN, V. S. (1979). Differential thermal method of estimating calcium hydroxide in calcium silicate and cement paste. *Cement and Concrete Research*, 9:677–684.
- [Rarick *et al.*, 1994] RARICK, R. L., BHATTY, J. I. et JENNINGS, H. M. (1994). *Surface Area Measurement Using Gas Sorption*, volume IV, pages 1–36. American Ceramic Society, Westerville, OH.
- [Rossi et Wu, 1992] ROSSI, P. et WU, X. (1992). Probabilistic model for material behaviour analysis and appraisal of concrete structures. *Magazine of Concrete Research*, 44(161):271–280.
- [Rougeau, 1997] ROUGEAU, P. (1997). Les résultats des essais croisés A.F.R.E.M. : Essai de carbonatation accélérée. In OLLIVIER, J., éditeur : *A.F.P.C.-A.F.R.E.M., Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité"*, pages 87–104. L.M.D.C., Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions.
- [Saeki *et al.*, 1991] SAEKI, T., OHGA, H. et NAGATAKI, S. (1991). Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete. *Concrete Library of J.S.C.E.*, 12(414):23–36.
- [Saetta *et al.*, 1993] SAETTA, A. V., SCHREFLER, B. A. et VITALIANI, R. (1993). The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research*, 23(4):761–772.
- [Saetta *et al.*, 1995] SAETTA, A. V., SCHREFLER, B. A. et VITALIANI, R. (1995). 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 25(8):1703–1712.
- [Saetta et Vitaliani, 2004] SAETTA, A. V. et VITALIANI, R. V. (2004). Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Research*, 34:571–579.
- [Sanjuan *et al.*, 2003] SANJUAN, M. A., ANDRADE, C. et CHEYREZY, M. (2003). Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions. *Advances in Cement Research*, 15(4):171–180.

- [Sauman, 1971] SAUMAN, Z. (1971). Carbonation of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research*, 1:645–662.
- [Sauman et Lach, 1972] SAUMAN, Z. et LACH, V. (1972). Long terme carbonation of the phases $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ and $3CaO.Al_2O_3.SiO_2.4H_2O$. *Cement and Concrete Research*, 2(4):453–446.
- [Schindler, 2004] SCHINDLER, A. (2004). Mass changes, energetics effects and evolved gas analysis of one building material. Rapport technique, Netzsch (Applications Laboratory / Thermoanalytical Section).
- [Scivener et Gartner, 1988] SCIVENER, K. L. et GARTNER, E. M. (1988). Microstructural gradients in cement paste around aggregate particules. In MINDNESS, S. et SHAH, S., éditeurs : *Bonding in Cementitious Composites*, pages 77–85, Pittsburgh. Materials Research Society.
- [Scrivener, 2004] SCRIVENER, K. L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, 26:935–945.
- [Sergi et al., 1992] SERGI, G., YU, S. W. et PAGE, C. L. (1992). Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment. *Magazine of Concrete Research*, 44(158):63–69.
- [Slegers et Rouxhet, 1976] SLEGERS, P. A. et ROUXHET, P. G. (1976). Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 6:381–388.
- [Snyder et Marchand, 2001] SNYDER, K. A. et MARCHAND, J. (2001). Effect of speciation on the apparent diffusion coefficient in nonreactive porous systems. *Cement and Concrete Research*, 31:1837–1845.
- [Steffens et al., 2002] STEFFENS, A., DINKLER, D. et AHRENS, H. (2002). Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concretes structures. *Cement and Concrete Research*, 32(6):935–941.
- [Sugiyama et al., 2003] SUGIYAMA, T., RITTHICHAUY, W. et TSUJI, Y. (2003). Simultaneous transport of chloride and calcium ions in hydrated cement systems. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 1(2):127–138.
- [Swenson et Sereda, 1967] SWENSON, E. G. et SEREDA, P. J. (1967). Some ageing characteristics of lime. *J. appl. Chem.*, 17:198–202.
- [Swenson et Sereda, 1968] SWENSON, E. G. et SEREDA, P. J. (1968). Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement. *J. appl. Chem.*, 18:111–117.
- [Tai et Chen, 1998] TAI, C. Y. et CHEN, F.-B. (1998). Polymorphism of $CaCO_3$ precipitation in a constant-composition environment. *AIChE Journal*, 44(8):1790–1798.
- [Tai et Chen, 1995] TAI, C. Y. et CHEN, P.-C. (1995). Nucleation, agglomeration and crystal morphology of calcium carbonate. *AIChE Journal*, 41(1):68–77.

- [Thiery, 2000] THIERY, M. (2000). Etude de la durabilité liée aux transferts gazeux pour deux bétons très différents. Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Division Bétons et Composites Cimentaires.
- [Thiery *et al.*, 2003a] THIERY, M., DANGLA, P., VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2003a). Modélisation du processus de carbonatation des bétons. *In Actes des Journées des Sciences de l'Ingénieur du réseau les L.P.C.*, pages 403–408, Dourdan (France). L.C.P.C.
- [Thiery *et al.*, 2004a] THIERY, M., DANGLA, P., VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2004a). Modélisation du processus de carbonatation des matériaux cimentaires. *In 1^{er} Congrès International sur la TEchnologie et la DUraBilité (C.I.T.E.D.U.B.)*, pages 1–10, Alger (Algérie). Actes sous forme de cédérom.
- [Thiery *et al.*, 2005a] THIERY, M., DANGLA, P., VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2005a). Modelling of coupled CO_2 - H_2O -ions transports and chemical reactions of carbonatation in concrete. *In ABOUSLEIMAN, CHENG et ULM, éditeurs : Poromechanics - Biot Centennial (1905-2005)*, pages 807–812, U.S.A, Oklahoma City (OK). Taylor and Francis Group, London.
- [Thiery *et al.*, 2005b] THIERY, M., DANGLA, P., VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2005b). A prediction model for concrete carbonation based on coupled $CO_2 - H_2O$ -ions transfers and chemical reactions. *In BURN, S., éditeur : Proceedings of 10 D.B.M.C. Conference on Durability of Building Materials and Components*, pages 1–8, Lyon. C.S.T.B.
- [Thiery *et al.*, 2004b] THIERY, M., DANGLA, P., VILLAIN, G., PLATRET, G., MASSIEU, E., DRUON, M. et BAROGHEL-BOUNY, V. (2004b). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, (252-253):153–187.
- [Thiery et Villain, 2003] THIERY, M. et VILLAIN, G. (2003). Mise en évidence des modifications de la porosité, de la microstructure et de la saturation en eau dues à la carbonatation des bétons. Journées Ouvrages d'Art du Réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées.
- [Thiery *et al.*, 2003b] THIERY, M., VILLAIN, G. et JAAFAR, W. (2003b). Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure. *Bulletin du Groupe Francophone d'Humidimétrie et traNsfert en Milieux Poreux (G.F.H.N.)*, 46(49):139–144.
- [Thiery *et al.*, 2003c] THIERY, M., VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2003c). Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete. *In LANGE, D. A., SCRIVENER, K. L. et MARCHAND, J., éditeurs : Advances in Cement and Concrete*, pages 481–490, Copper Mountain, Colorado, U.S.A. Engineering Conferences International (E.C.I.).

- [Thomas *et al.*, 1996] THOMAS, J. J., HSIEH, J. et JENNINGS, H. M. (1996). Effect of carbonation on the nitrogen B.E.T. surface area of hardened portland cement paste. *Adv. Cem. Bas. Mat.*, 3:76–80.
- [Thomas *et al.*, 1999] THOMAS, J. J., JENNINGS, H. M. et ALLEN, A. J. (1999). The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques. *Concrete Science and Engineering*, 1:45–64.
- [Thompson *et al.*, 1999] THOMPSON, A. H., KATZ, A. J. et KROHN, C. E. (1999). The microgeometry and transport properties of sedimentary rock. *Adv. Phys. Vol.*, 36(5): 625–693.
- [Tognazzi, 1998] TOGNAZZI, C. (1998). *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. Thèse de doctorat, I.N.S.A. Toulouse.
- [Truc *et al.*, 2000] TRUC, O., OLLIVIER, J. P. et NILSSON, L. O. (2000). Numerical simulation of multi-species transport through saturated concrete during a migration test. *Cement and Concrete Research*, 30:1581–1592.
- [Tumidajski *et al.*, 1996] TUMIDAJSKI, P., SCHUMACHER, A., PERRON, S., GU, P. et BEAUDOIN, J. (1996). On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious systems. *Cement and Concrete Research*, 26(4):539–544.
- [Tuutti, 1982] TUUTTI, K. (1982). *Corrosion of steel in concrete*. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.
- [Usdowski, 1982] USDOWSKI, E. (1982). Reactions and equilibria in the systems $CO_2 - H_2O$ and $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$. *N. Jb. Miner. Abh.*, 144(2):148–171.
- [Vallet, 1972] VALLET, P. (1972). *Thermogravimétrie*. Monographies de Chimie Minérale. Gauthiers-Villars.
- [van Genuchten, 1980] van GENUTCHEN, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44:892–898.
- [Vénuat et Alexandre, 1968a] VÉNUAT, M. et ALEXANDRE, J. (1968a). La carbonatation du béton - partie I. *Revue des Matériaux de Construction*, (638):421–427.
- [Vénuat et Alexandre, 1968b] VÉNUAT, M. et ALEXANDRE, J. (1968b). De la carbonatation du béton - partie II. *Revue des matériaux de construction*, (639):469–481.
- [Villain *et al.*, 2000] VILLAIN, G., CROQUETTE, G. et OUNOUGH, K. (2000). Optimisation des conditions d'essais pour la carbonatation. In BAROGHEL-BOUNY, V., éditeur : *Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages. Evaluation expérimentale des paramètres déterminants*, pages 117–126. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Villain et Platret, 2003] VILLAIN, G. et PLATRET, G. (2003). Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete. In MALHOTRA, V. M.,

- éditeur : 6th CAMNET/ACI International Conference on Durability of Concrete, pages 179–194, Thessalonique (Grèce).
- [Villain et Roussel, 2002] VILLAIN, G. et ROUSSEL, P. (2002). *Mode opératoire et consignes : essais sur le banc de gammadensimétrie*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.
- [Villain et al., 2006] VILLAIN, G., ROUSSEL, P., THIERY, M., BERGA, P., OLIVIER, G. et RAMAUD, C. (2006). Vers un mode opératoire performant et discriminant de carbonatation accélérée des bétons pour ouvrages d’art. A paraître.
- [Villain et Thiery, 2005a] VILLAIN, G. et THIERY, M. (2005a). Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. In BURN, S., éditeur : *Proceedings of 10 D.B.M.C. Conference on Durability of Building Materials and Components*, pages 1–8, Lyon. C.S.T.B.
- [Villain et Thiery, 2005b] VILLAIN, G. et THIERY, M. (2005b). Incertitudes des mesures par gammadensimétrie. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. A paraître.
- [Villain et al., 2004] VILLAIN, G., THIERY, M. et ROUSSEL, P. (2004). Détermination par gammadensimétrie de profils de séchage et de carbonatation dans les bétons. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (248):49–71.
- [Wierig, 1984] WIERIG, H. (1984). Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure. In *R.I.L.E.M. Seminar*, pages 239–249, Hannover. R.I.L.E.M.
- [Xiantuo et al., 1994] XIANTUO, C., RUIZHEN, Z. et XIAORONG, C. (1994). Kinetic study of ettringite carbonation reaction. *Cement and Concrete Research*, 24(7):1383–1389.
- [Ying-Yu et Qui-Dong, 1987] YING-YU, L. et QUI-DONG, W. (1987). The mechanism of carbonation of mortar and the dependance of carbonation on pore structure. In MATHER, K. et MATHER, B., éditeurs : *Concrete Durability*, pages 1915–1943, Atlanta. American Concrete Institute.
- [Young et al., 1974] YOUNG, J. F., BERGER, R. L. et BREESE, J. (1974). Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO_2 . *Journal of the American Ceramic Society*, 57(9):384–397.
- [Yu et Page, 1991] YU, S. W. et PAGE, C. L. (1991). Diffusion in cementitious materials : 1. Comparative study of chloride and oxygen diffusion in hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 21:581–588.
- [Zelwer et Buil, 1989] ZELWER, A. et BUIL, M. (1989). Extraction de la phase liquide des ciments durcis. *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, (163):93–97.
- [Zhang et Buenfeld, 1997] ZHANG, J. Z. et BUENFELD, N. R. (1997). Presence and possible implication of a membrane potential in concrete exposed to chloride solution. *Cement and Concrete Research*, 27(6):853–859.

[Zhou et Glasser, 2000] ZHOU, Q. et GLASSER, F. P. (2000). Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. *Advances in Cement Research*, 12(3):131–136.

[Zimbelmann, 1985] ZIMBELMANN, R. (1985). A contribution to the problemn of cement-aggregate bond. *Cement and Concrete Research*, 15(5):801–808.

Annexe A

Calculs de la correction et de l'incertitude sur l'épaisseur de matériau traversé par le faisceau

En raison de la géométrie du faisceau gamma (faisceau cylindrique de rayon $r_\gamma = 0,3$ cm), l'épaisseur traversée par le rayonnement, dans le cas d'un centrage correct de l'éprouvette, n'est pas rigoureusement égale au diamètre $\phi_{int} = 2R_{int}$, mais est légèrement inférieure. On calcule, dans ce qui suit, sur la correction à apporter.

Pour une éprouvette parfaitement positionnée, le repère (Ox, Oy, Oz) est défini par l'origine O à l'intersection de l'axe du faisceau (Oy) avec celui de l'éprouvette (Oz) et (Ox) qui est l'axe perpendiculaire au plan (Oy, Oz) (cf. figure A.1). Le volume engendré par l'intersection du faisceau gamma (\mathcal{F}) et de l'éprouvette (\mathcal{E}) est :

$$\mathbb{V} = \iiint_{(\mathcal{E}) \cap (\mathcal{F})} dx dy dz$$

L'équation du faisceau (\mathcal{F}) est :

$$(\mathcal{F}) = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid y \in \mathbb{R}, x^2 + z^2 \leq r_\gamma^2, -r_\gamma \leq x \leq r_\gamma\}$$

On démontre que le calcul du volume \mathbb{V} se ramène à l'intégrale suivante :

$$\mathbb{V} = 2 \iint_{(\mathcal{E}) \cap \{-r_\gamma \leq x \leq r_\gamma\}} \sqrt{r_\gamma^2 - x^2} dx dy$$

De même, l'équation de l'éprouvette (\mathcal{E}) est :

$$(\mathcal{E}) = \{(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid -h/2 \leq z \leq h/2, x^2 + y^2 \leq R_{int}^2, -R_{int} \leq x \leq R_{int}\}$$

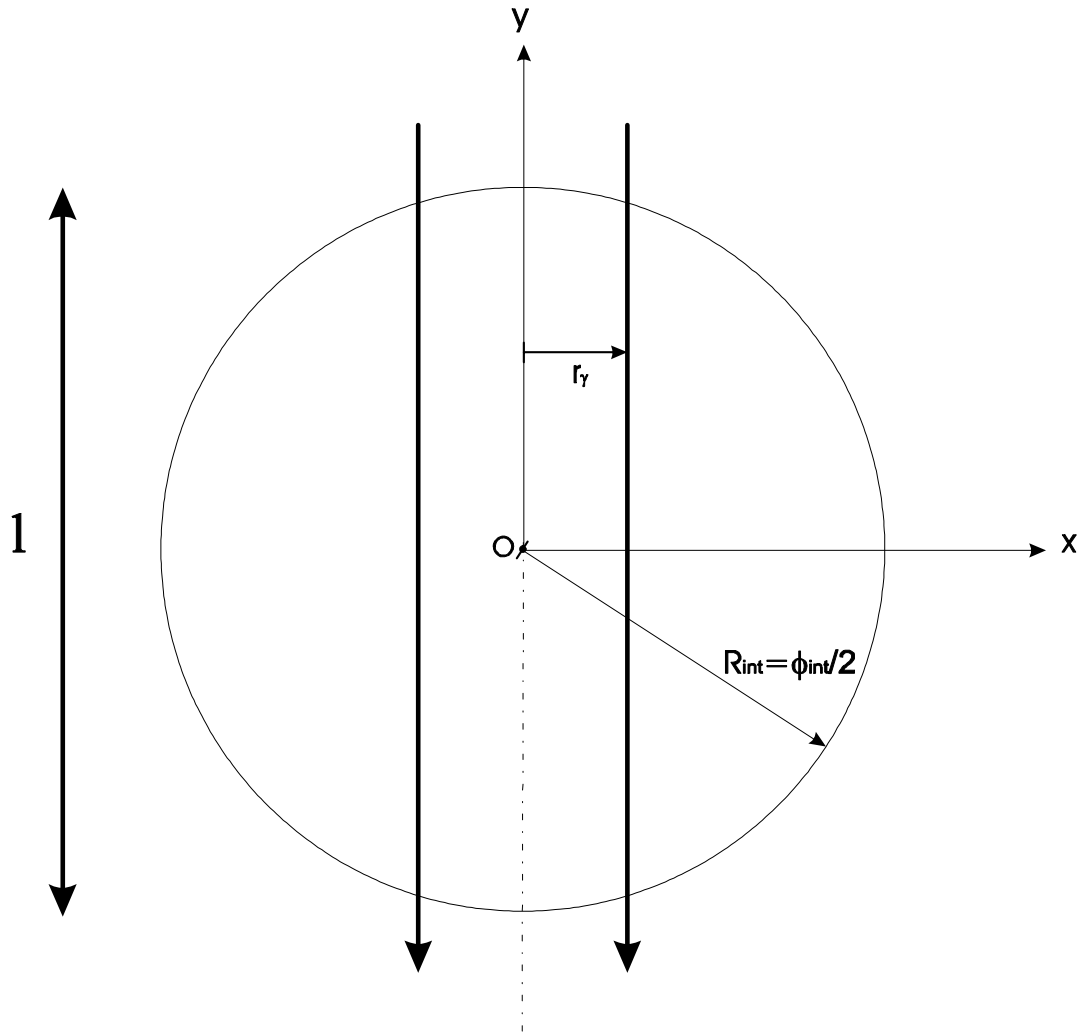


Fig. A.1 – Intersection entre l'éprouvette de béton et le faisceau gamma. Coupe par un plan perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette.

Ainsi :

$$\mathbb{V} = 4 \int_{-r_\gamma}^{r_\gamma} \sqrt{r_\gamma^2 - x^2} \sqrt{R_{int}^2 - x^2} dx$$

En posant le changement de variable $x = r_\gamma t$, on montre que \mathbb{V} s'exprime aussi comme :

$$\mathbb{V} = 4R_{int}r_\gamma^2 \int_{-1}^1 \sqrt{1-t^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r_\gamma t}{R_{int}}\right)^2} dt$$

L'épaisseur équivalente traversée par le faisceau est $l = \mathbb{V}/(\pi r_\gamma^2)$. Comme r_γ/R_{int} est petit devant 1, on peut écrire un développement limité en r_γ/R_{int} . Le calcul de l'épaisseur traversée équivalente se simplifie alors en :

$$l = \frac{4R_{int}}{\pi} \int_{-1}^1 \sqrt{1-t^2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_\gamma t}{R_{int}} \right)^2 \right] dt \quad (\text{A.1})$$

Après calcul de cette intégrale, on obtient :

$$l = 2R_{int} - \frac{r_\gamma^2}{4R_{int}} \quad (\text{A.2})$$

Il est également possible que l'éprouvette soit décalée par rapport à l'axe du plateau du banc gamma d'un excentrement e . Le centre O de l'éprouvette décrit alors un cercle de centre O' (centre du plateau) et de rayon e (cf. figure A.2). A chaque instant, le centre O est dans une position telle que $(O'O)$ fait un angle φ avec $(O'x)$. La distance de O à l'axe du faisceau est $e \cos \varphi$. A un instant donné, on montre, en se plaçant dans le repère (Ox, Oy, Oz) , que l'épaisseur traversée par le faisceau gamma est :

$$l(\varphi) = \frac{4R_{int}}{\pi} \int_{-1}^1 \sqrt{1-t^2} \sqrt{1 - \left(\frac{r_\gamma t - e \cos \varphi}{R_{int}} \right)^2} dt$$

Lorsque φ varie entre 0 et 2π , l'épaisseur traversée équivalente est :

$$l = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} l(\varphi) d\varphi$$

Un développement limité en r_γ/R_{int} et e/R_{int} , semblable à celui nécessaire pour l'obtention de (A.1), permet d'écrire :

$$l = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{4R_{int}}{\pi} \int_{-1}^1 \sqrt{1-t^2} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_\gamma t - e \cos \varphi}{R_{int}} \right)^2 \right] dt d\varphi$$

Après calculs, on obtient :

$$l = 2R_{int} - \frac{r_\gamma^2}{4R_{int}} - \frac{e^2}{2R_{int}} \quad (\text{A.3})$$

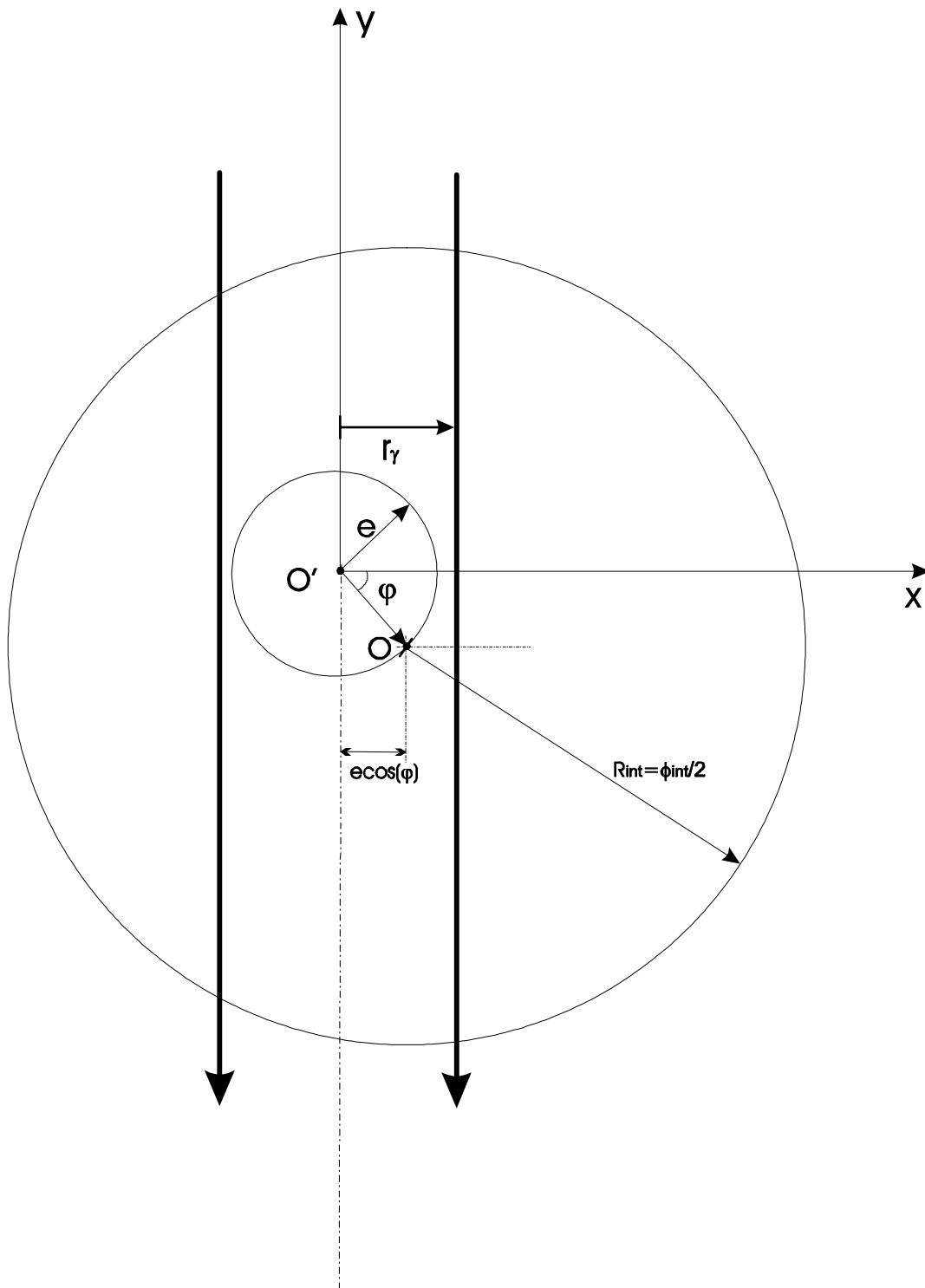


Fig. A.2 – Intersection entre l'éprouvette cylindrique de béton et le faisceau gamma dans le cas où l'éprouvette est excentrée d'une distance e (coupe par un plan perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette).

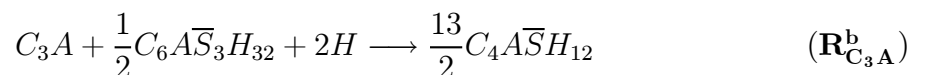
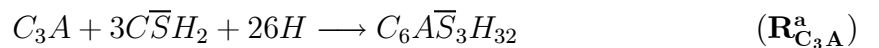
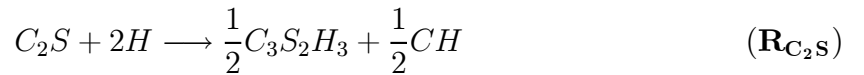
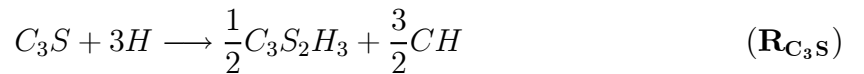
Annexe B

Présentation d'un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires

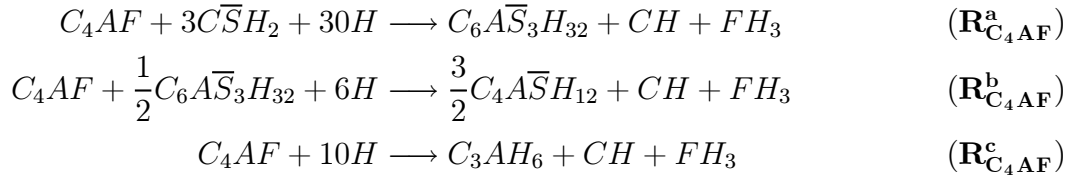
B.1 Présentation théorique du modèle d'hydratation

B.1.1 Réactions d'hydratation des différentes phases du clinker

L'hydratation d'un ciment *CEM I* est représentée approximativement par le système de réactions chimiques suivant ¹ :



¹Pour les cimentiers, on rappelle que $C = CaO$, $S = SiO_2$, $A = Al_2O_3$, $F = F_2O_3$, $H = H_2O$ et $\bar{S} = SO_3$. CH désigne donc la portlandite $Ca(OH)_2$.



La réaction ($\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}$) est caractéristique de la recristallisation de l'hémihydrate $C\bar{S}H_{1/2}$ en gypse $C\bar{S}H_2$. Beltzung et Wittmann [Beltzung et Wittman, 2000] montrent que cette étape est quasiment instantanée par rapport à l'hydratation des phases du clinker C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF . On suppose donc que l'hydratation de ces éléments ne débute que lorsque cette première étape est achevée.

Les deux principales réactions d'hydratation du clinker se produisent avec les constituants C_3S et C_2S (réactions \mathbf{R}_{C_3S} et \mathbf{R}_{C_2S}) qui conduisent à la formation de portlandite $CH = Ca(OH)_2$ et de $C-S-H$.

La composition du gel de $C-S-H$ peut être simplifiée sous la forme $C_3S_2H_3$ d'après Lea [Lea, 1970]. L'approximation d'un rapport $C/S = 1,5$ constant ne reflète évidemment pas toute la complexité du processus de formation des $C-S-H$ dont le rapport C/S n'est pas homogène dans le matériau et varie en fonction du rapport E/C ; le rapport C/S moyen est en effet d'autant plus élevé que le rapport E/C est faible d'après Chaussadent et al. [Chaussadent *et al.*, 2000].

En présence de gypse $C\bar{S}H_2$, ce sont respectivement les réactions ($\mathbf{R}_{C_3A}^a$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^a$) qui consomment le C_3A et le C_4AF pour former de l'ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ou trisulfoaluminates ou Aft). Lorsque le gypse est entièrement consommé, les réactions d'hydratation de C_3A et le C_4AF deviennent ($\mathbf{R}_{C_3A}^b$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^b$) et produisent du monosulfoaluminate ($C_4A\bar{S}H_{12}$ ou Afm) à partir de l'ettringite. Puis, lorsque la réserve d'ettringite est épuisée, C_3A et C_4AF sont directement hydratés par l'eau suivant les réactions ($\mathbf{R}_{C_3A}^c$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^c$).

Chaque réaction chimique d'hydratation est caractérisée par un taux d'avancement $\overset{\circ}{\Xi}$ exprimé en moles par unité de temps et de volume de matériau frais ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

D'après Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b], la présence du gypse affecte peu la valeur des vitesses des réactions ($\mathbf{R}_{C_3A}^a$), ($\mathbf{R}_{C_3A}^b$) et ($\mathbf{R}_{C_3A}^c$) ou ($\mathbf{R}_{C_4AF}^a$), ($\mathbf{R}_{C_4AF}^b$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^c$). Il est donc admis que :

$$\overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^a} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^b} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^c} = \overset{\circ}{\Xi}_{C_3A} \quad \text{et} \quad \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^a} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^b} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^c} = \overset{\circ}{\Xi}_{C_4AF}$$

Les vitesses des différentes réactions peuvent être représentées par des lois en puissance. Pour la réaction d'hydratation (\mathbf{R}_i) du constituant i du clinker, on écrit :

$$\dot{N}_i = -\frac{dN_i}{dt} = k_i \frac{[N_i]^{\alpha_i}}{[N_i^0]^{\alpha_i-1}} \quad (\text{B.1})$$

où k_i est une constante de vitesse et α_i un réel. N_i est le contenu molaire de la phase i du clinker donné par rapport au volume de matériau frais (et non par unité de volume de béton durci). N_i^0 est le contenu molaire initial de l'élément i .

Les paramètres k_i et α_i sont calibrés par Papadakis et al. [Papadakis *et al.*, 1991b] pour l'hydratation (à 20° C) de matériaux à base de ciment Portland ordinaire (cf. tableau B.1).

| Paramètres | C_3S | C_2S | C_3A | C_4AF |
|--|--------|--------|--------|---------|
| α_i (—) | 2,65 | 3,10 | 3,81 | 2,41 |
| $k_i \times 10^5$ (s ⁻¹) à 20° C | 1,17 | 0,16 | 1,00 | 2,46 |

Tab. B.1 – Paramètres α_i et k_i de calcul des cinétiques d'hydratation (20° C).

La fraction molaire du constituant i hydraté est définie par :

$$F_i(t) = 1 - \frac{N_i}{N_i^0}$$

La résolution de l'équation de cinétique (B.1) permet d'exprimer analytiquement F_i en fonction du temps :

$$F_i(t) = 1 - [1 - k_i(1 - \alpha_i)t]^{\frac{1}{1-\alpha_i}} \quad (\text{B.2})$$

B.1.2 Caractéristiques initiales du mélange frais

Le contenu molaire initial (par unité de volume de béton frais) en C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et $C\bar{S}H_{1/2}$ est donné par l'équation suivante :

$$N_i^0 = \frac{\varphi_i \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_i \left(1 + \frac{E \rho_C}{C \rho_E} + \frac{G \rho_C}{C \rho_G} \right)}$$

où φ_i est la fraction massique du constituant i (calculé suivant la méthode de Bogue) et M_i sa masse molaire. E/C et G/C correspondent respectivement aux rapports massiques eau/ciment et granulats/ciment, déduits de la formulation du matériau. On note que le rapport E/C correspond à l'eau efficace qui peut participer à l'hydratation du matériau.

On doit donc soustraire à l'eau totale l'eau absorbée par les granulats. ρ_E , ρ_C et ρ_G sont les masses volumiques de l'eau, du ciment et des granulats. Enfin, ϕ_{air} est la fraction volumique d'air occlus mesurée lors de la gâchée (avec un aéromètre).

Le contenu molaire initial en eau libre disponible pour l'hydratation des phases du clinker a pour expression :

$$N_{H_2O}^0 = \frac{E}{C} \frac{\rho_C(1 - \phi_{air})}{M_{H_2O} \left(1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} \right)} - \frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0$$

où M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau liquide.

La quantité réellement disponible pour l'hydratation du clinker est inférieure à celle initialement introduite lors de la gâchée. En effet, la recristallisation de $C\bar{S}H_{1/2}$ sous forme de gypse $C\bar{S}H_2$ selon la réaction ($\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}$) mobilise de l'eau ; on doit donc appliquer une correction égale à $\frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0$.

La porosité du béton frais Φ_0 a pour expression :

$$\Phi_0 = \phi_{air} + \frac{E\rho_C}{C\rho_E} \frac{(1 - \phi_{air})}{1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G}}$$

B.1.3 Epuisement du gypse

Les réactions ($\mathbf{R}_{C_3A}^b$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^b$) ne prendront le pas respectivement sur ($\mathbf{R}_{C_3A}^a$) et ($\mathbf{R}_{C_4AF}^a$) qu'au bout d'un temps t_G qui correspond à l'épuisement du gypse. t_G est déterminé numériquement (méthode de Newton) par résolution de l'équation suivante :

$$N_{C\bar{S}H_2}^0 = 3F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + 3F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 \quad (\text{B.3})$$

t_G ne dépend que de la composition chimique du ciment utilisé et non de la formulation du matériau, i.e. des rapports E/C et G/C .

Dans le cas où l'équation (B.3) n'admet pas de solution, la consommation totale du gypse n'a alors pas lieu : le gypse est en excès.

B.1.4 Epuisement de l'ettringite

Pour $t \geq t_G$, la quantité d'ettringite consommée est :

$$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_G) - N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t) = \frac{1}{2} F_{C_3A}(t - t_G) N_{C_3A}(t_G) + \frac{1}{2} F_{C_4AF}(t - t_G) N_{C_4AF}(t_G) \quad (\text{B.4})$$

$$\boxed{C_4A\bar{S}H_{12}} \left\{ \begin{array}{l} \forall t \leq t_G \quad N_{C_4A\bar{S}H_{12}} = 0 \\ \forall t \geq t_G \quad N_{C_4A\bar{S}H_{12}} = \frac{3}{2}F_{C_3A}(t-t_G)N_{C_3A}(t_G) \\ \quad + \frac{3}{2}F_{C_4AF}(t-t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{array} \right.$$

B.1.6 Epuisement de l'eau

L'eau est consommée au cours de l'hydratation du ciment. Une partie est combinée chimiquement aux hydrates ($\approx 22 - 25$ % de la masse de ciment); on note le contenu molaire correspondant $N_{H_2O}^C$. Il est donné par :

$$\boxed{H_2O} \left\{ \begin{array}{l} \forall t \leq t_G \quad N_{H_2O}^C = 3F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + 2F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + 26F_{C_3A}N_{C_3A}^0 \\ \quad + 30F_{C_4AF}N_{C_4AF}^0 \\ \forall t \geq t_G \quad N_{H_2O}^C = 3F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + 2F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + 26F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 \\ \quad + 30F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 + 2F_{C_3A}(t-t_G)N_{C_3A}(t_G) \\ \quad + 6F_{C_4AF}(t-t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{array} \right.$$

Dans la littérature [Powers, 1961] [Hansen, 1970] [Hansen, 1986], il est indiqué que, pour que les réactions d'hydratation se poursuivent, une certaine quantité d'eau doit être absorbée par les hydrates, sans que celle-ci soit chimiquement liée. Cette eau absorbée sert majoritairement à remplir la porosité des $C-S-H$ et est absolument indispensable à leur formation. Les $C-S-H$ absorbent cette eau dans leur porosité $\phi_{C_3S_2H_3}$ qui approxime les 28 % (cf. [Hansen, 1970] par exemple). Ainsi, la quantité d'eau libre, restant après consommation physico-chimique de l'eau introduite initialement, a pour expression :

$$N_{H_2O} = N_{H_2O}^0 - N_{H_2O}^C - \frac{\phi_{C_3S_2H_3}\bar{v}_{C_3S_2H_3}}{(1 - \phi_{C_3S_2H_3})\rho_E M_{H_2O}} N_{CSH} \quad (B.8)$$

$\bar{v}_{C_3S_2H_3}$ est le volume molaire de $C_3S_2H_3$ désaturé de son eau absorbée. Il est calculé à partir de la masse volumique de $C_3S_2H_3$ ($2,63 \text{ g.cm}^{-3}$) fournie par Lea [Lea, 1970] et de sa masse molaire ($342,40 \text{ mol.g}^{-1}$) : on trouve alors $\bar{v}_{C_3S_2H_3} = 130,19 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$.

L'équation (B.8) indique que si la quantité d'eau introduite lors de la gâchée (i.e. $N_{H_2O}^0$) est trop faible alors il existe un temps t_{H_2O} pour lequel toute l'eau a été consommée par l'hydratation du ciment. On dit alors que le ciment est en excès. Contrairement au temps d'épuisement du gypse t_G , t_{H_2O} dépend de la formulation du matériau *via* le rapport E/C , mais il ne dépend pas du rapport G/C : t_{H_2O} est donc une caractéristique de la phase liante eau + ciment.

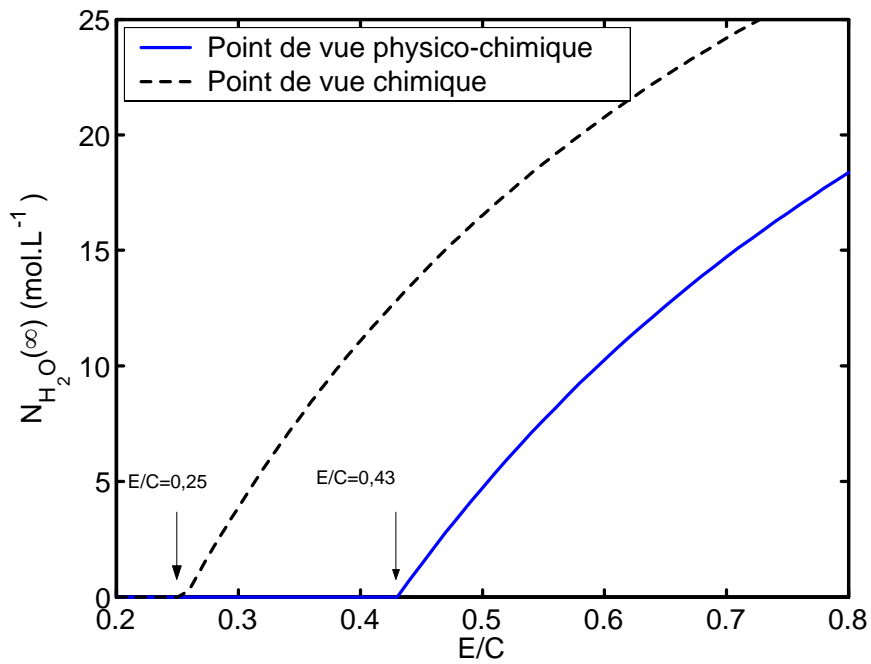


Fig. B.1 – Contenu molaire en eau libre résiduelle en fonction du rapport E/C (ciment *CEM I* Saint Vigor). Points de vue chimique et physico-chimique. Calculs pour un temps d'hydratation infini.

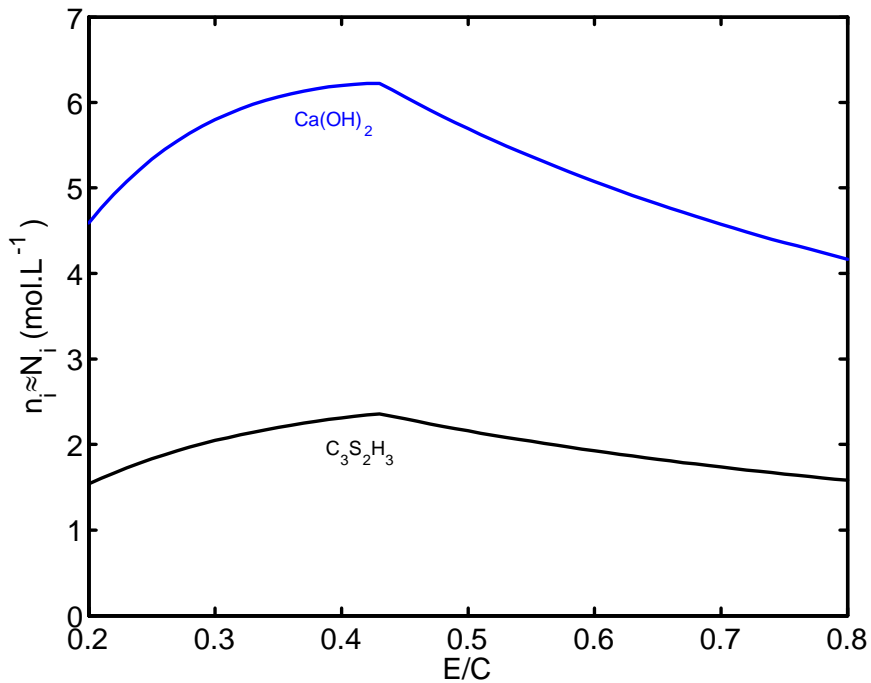


Fig. B.2 – Contenus molaires en $Ca(OH)_2$ et en $C_3S_2H_3$ dans des pâtes de ciment en fonction du E/C (ciment *CEM I* Saint Vigor). Calculs pour un temps d'hydratation infini.

des modèles de carbonatation, les contenus molaires en $Ca(OH)_2$ et en $C_3S_2H_3$ doivent être ramenés au volume de matériau cimentaire durci, inférieur au volume de matériau frais, du fait du retrait d'auto-dessiccation. On désigne par n_i les contenus molaires en hydrates par rapport au volume de matériau durci. En approximant n_i à N_i , on sous-estime forcément la teneur en hydrates. On propose néanmoins de montrer à l'aide d'un calcul simple que l'erreur commise est négligeable. Etant donné que le retrait d'auto-dessiccation croît quand le E/C diminue, cette approximation est d'autant plus mauvaise que le E/C est faible. Pour une pâte de ciment *CEM I* de $E/C = 0,25$, Baroghel-Bouny et al. [Baroghel-Bouny *et al.*, 2002] indiquent que le retrait volumique d'auto-dessiccation est asymptotiquement égal à $\theta = 5 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (par gramme de ciment). Pour les pâtes de ciment, la relation qui lie n_i à N_i en fonction de θ est la suivante :

$$n_i = \frac{N_i}{1 - \frac{\theta \rho_C (1 - \phi_{air})}{1 + \frac{E \rho_C}{C \rho_E}}}$$

Numériquement, on trouve : $n_{Ca(OH)_2} = 5,38 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $N_{Ca(OH)_2} = 5,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'écart entre ces deux valeurs est inférieur aux erreurs de calcul que génèrent les incertitudes sur la composition minéralogique donnée par la méthode de Bogue. Nous assimilons donc n_i à N_i dans la suite.

On retrouve sur la figure B.2 que les teneurs en $Ca(OH)_2$ et $C_3S_2H_3$ présentent un maximum autour de $E/C = 0,43$, valeur de E/C qui correspond à l'épuisement de toute l'eau. Pour $E/C \leq 0,43$, l'eau est le réactif limitant et plus on augmente la quantité d'eau à C constant, plus la teneur en hydrates n_i croît. Par contre, pour $E/C \geq 0,43$, c'est le défaut de ciment qui gère la décroissance de n_i en fonction de E/C , donc en augmentant la masse d'eau à masse de ciment C constante, le volume de matériau croît alors que la quantité d'hydrates est constante.

Sur la figure B.3, on visualise l'évolution en fonction du temps de la teneur en $Ca(OH)_2$, $C_3S_2H_3$, AFt (ettringite ou $C_6A\bar{S}_3H_{32}$) et AFm (monosulfoaluminate ou $C_4A\bar{S}H_{12}$) pour les cinq pâtes de ciment de rapport $E/C = 0,25 / 0,35 / 0,45 / 0,50 / 0,60$. Les teneurs en éléments sulfatés (ettringite et monosulfoaluminates) sont faibles comparés aux concentrations en $Ca(OH)_2$ et $C_3S_2H_3$, ce qui permet généralement de négliger leur carbonatation par la suite. Ce comportement est caractéristique du ciment utilisé *CEM I PM ES* à teneur en sulfates et en C_3A faible. Par contre, pour les ciments *CEM I* plus classiques, la teneur en C_3A peut dépasser 10 % et la quantité de AFt ou AFm est alors plus importante et représente une source non négligeable de matière carbonatable.

La figure B.4 représente la teneur en portlandite prédite par le modèle (en gramme de $Ca(OH)_2$ par gramme de ciment) en fonction du taux d'hydratation χ . Les calculs

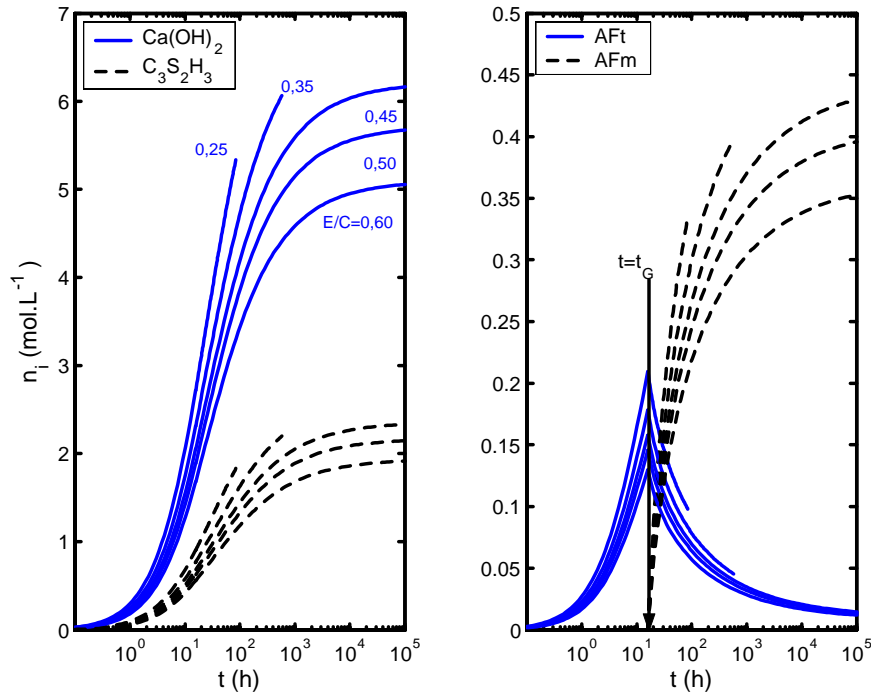


Fig. B.3 – Teneurs en Ca(OH)_2 , $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$, AFt (ettringite ou $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$) et AFm (monosulfoaluminate ou $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$) en fonction du temps pour les pâtes $\text{C}25$, $\text{C}35$, $\text{C}45$, $\text{C}50$ et $\text{C}60$.

sont menés avec un ciment légèrement différent de celui utilisé jusqu'à présent : un ciment *CEM I 52,5 PM ES CP2* de l'usine Le Teil (pour les caractéristiques de ce ciment, on peut se rapporter à la référence [Baroghel-Bouny, 1994]). Le résultat correspond à une courbe maîtresse caractéristique du ciment utilisé et indépendante de la formulation du matériau (rapports E/C et G/C). On reporte également sur cette figure les mesures de Mounanga et al. [Mounanga *et al.*, 2004] obtenues sur pâtes de ciment (hydratation à 20°C) à base du ciment *CEM I* Le Teil. Ces données expérimentales sont obtenues pour des temps d'hydratation courts (au plus 24 heures) et permettent de confronter les simulations numériques avec des résultats expérimentaux obtenus au jeune âge. On note une bonne concordance entre calculs et mesures, mais il convient de signaler que Mounanga et al. observent que la précipitation des cristaux de Ca(OH)_2 ne s'amorce que pour un taux d'hydratation supérieur ou égal à 7 %, ce que le modèle ne peut pas décrire ici.

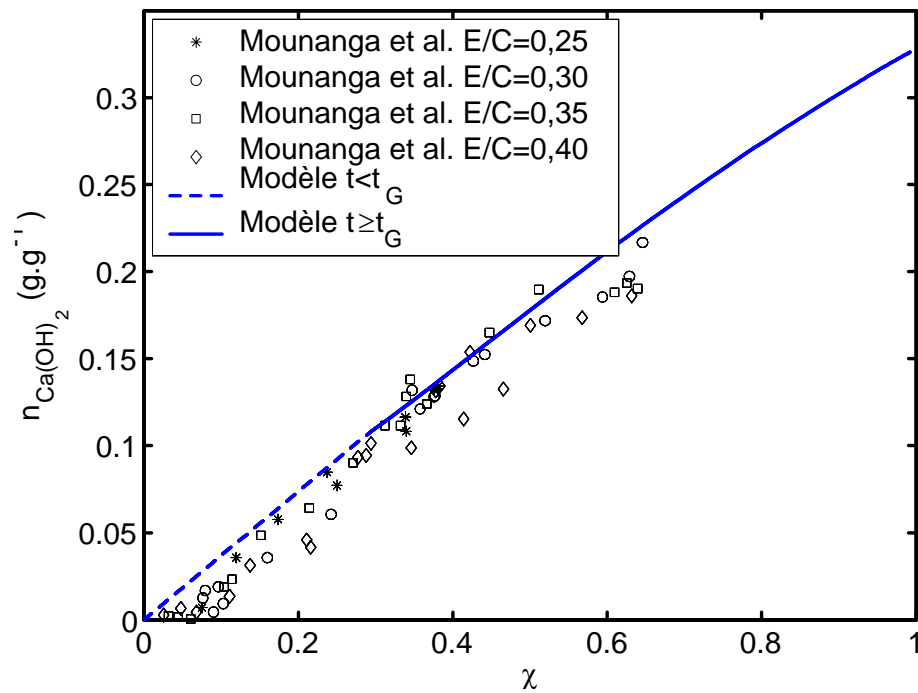


Fig. B.4 – Teneur en portlandite $n_{Ca(OH)_2}^*$ (g.g^{-1} , par unité de masse de ciment) en fonction du taux d'hydratation χ pour des matériaux à base de ciment *CEM I* Le Teil. Courbe maîtresse indépendante de la formulation. Comparaison avec les résultats de Mounanga et al. [Mounanga *et al.*, 2004].

Annexe C

Estimation de la surface spécifique et de la connectivité du réseau poreux par porosimétrie au mercure

En plus de la mesure de la porosité et de la détermination de la distribution poreuse, un autre intérêt de la porosimétrie au mercure est de pouvoir déterminer une aire spécifique, indépendante d'une quelconque hypothèse sur la forme des pores. En effet, si l'on suppose que tout le travail fourni lors de l'intrusion du mercure est transformé en énergie libre superficielle dans des conditions de réversibilité, on a alors :

$$\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg} d\mathcal{A} = -p_{Hg} dV \quad (\text{C.1})$$

p_{Hg} est la pression de mercure appliquée. $d\mathcal{A}$ est l'incrément de surface solide/liquide créé pendant l'intrusion d'un volume dV de mercure. $\sigma_{Hg} = 0,474 \text{ N.m}^{-1}$ est la tension superficielle du mercure et $\theta_{Hg} \approx 141^\circ$ est l'angle de contact entre la surface solide et le mercure.

L'aire cumulée \mathcal{A} depuis le début de l'intrusion jusqu'à un volume \mathcal{V} de mercure pénétré est alors :

$$\mathcal{A} = -\frac{1}{\sigma_{Hg} \cos \theta_{Hg}} \int_0^{\mathcal{V}} p_{Hg} dV \quad (\text{C.2})$$

En divisant par la masse de l'échantillon, on dispose ainsi d'une mesure de l'aire spécifique totale \mathcal{A}_S de l'échantillon. \mathcal{A}_S ne prend pas en compte la porosité des *C-S-H*, non accessible par intrusion de mercure.

Soulignons qu'au cours d'une expérience de porosimétrie au mercure, après la première intrusion, il est possible de diminuer, pas à pas, la pression. On se rend compte

alors que tout le mercure n'est pas restitué et qu'un volume assez important peut rester piégé dans l'échantillon (cf. figure C.1). Les ruptures de continuité de la phase mercure, qui sont à l'origine de ce phénomène, mettent en évidence la connectivité du réseau poreux due aux formes et aux tailles irrégulières des pores (nombreux rétrécissements ou « goulots », complexité de l'interconnexion des pores, etc.). La connectivité représente théoriquement le nombre de connexions (« chemins d'accès ») qu'offre un pore. Si après cette phase de descente, on effectue d'autres cycles d'intrusion-extrusion, on se rend compte que le volume de mercure \mathcal{V} boucle sur un même cycle d'hystérésis qui caractérise les possibilités de transferts privilégiés au sein du système poreux. Le pourcentage de mercure piégé peut être corrélé qualitativement à la connectivité du réseau poreux : plus il est élevé et plus le milieu sera faiblement connecté. En outre, Portsmouth et Gladden [Portsmouth et Gladden, 1991] donnent une définition topologique précise de la connectivité moyenne du milieu poreux et la quantifie à partir du volume de mercure retenu.

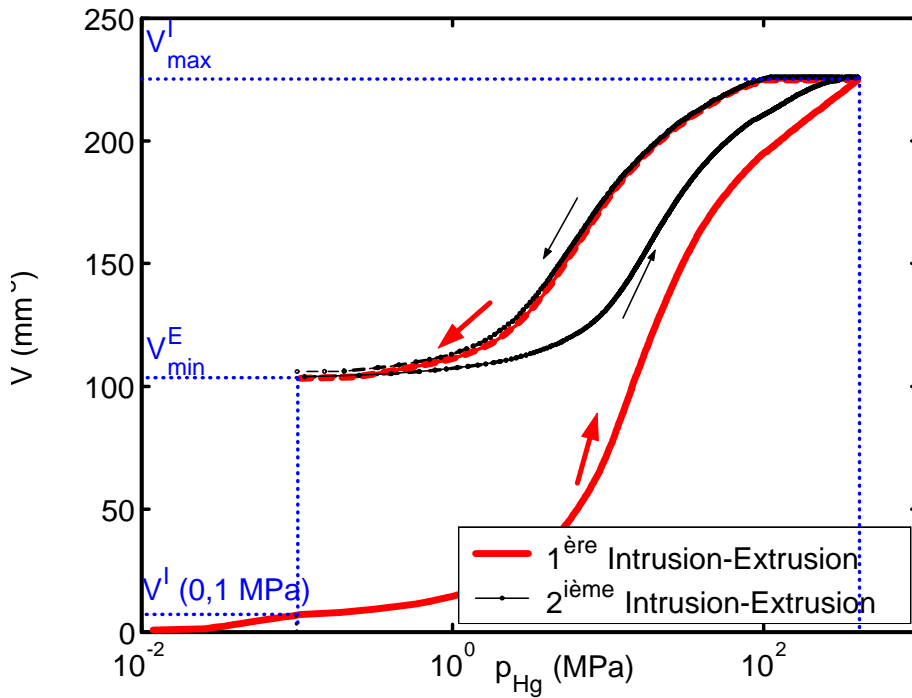


Fig. C.1 – Première et seconde intrusion-extrusion de mercure sur un échantillon de béton M40 non carbonaté.

Le pourcentage de mercure piégé, noté Λ , se calcule de la manière suivante :

$$\Lambda = \frac{V_{min}^E - V^I(p_{Hg} = 0,1 \text{ MPa})}{V_{max}^I - V^I(p_{Hg} = 0,1 \text{ MPa})}$$

où V_{max}^I et V_{min}^E sont respectivement le volume maximal de mercure introduit et le volume minimal de mercure lu sur la courbe d'extrusion (cf. figure C.1). Ces volumes

doivent être déjaugés du volume de mercure introduit pour une pression de 0,1 MPa (pression atmosphérique), puisque lors de l'extrusion de mercure, ne pouvant être réalisé qu'avec le porosimètre utilisé, il n'est pas possible de décroître la pression jusqu'à 0,01 kPa lors de l'extrusion, pression à laquelle commence l'intrusion de mercure.

Annexe D

Estimation de la conductivité électrique de la solution interstitielle saturant les pores des bétons

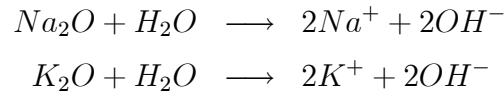
Pour un matériau donné saturé, la conductivité σ_{el} est proportionnelle à la conductivité de la solution interstitielle σ_0 saturant le milieu poreux. Le facteur σ_0/σ_{el} est couramment appelé par les géologues facteur de formation F . Le rôle de l'espace poreux dans la valeur de conductivité σ provient : d'une part, de la limitation de l'espace disponible par la porosité ϕ et, d'autre part, des effets de tortuosité du réseau poreux saturé par un facteur τ_{el} :

$$\sigma_{el} = \sigma_0 \phi \tau_{el} \quad (D.1)$$

En connaissant σ_0 et la porosité du matériau analysé, une mesure de conductivité permet donc d'estimer la tortuosité.

L'estimation de la tortuosité passe inévitablement par la donnée de la conductivité σ_0 de la solution interstitielle (cf. équation D.1). Par conséquent, on a été amené à formuler des solutions interstitielles équivalentes à celles de nos bétons et à en mesurer la conductivité. Les solutions ont été carbonatées artificiellement par barbotage de CO_2 pour estimer la conductivité de la solution interstitielle des bétons carbonatés [Jaafar, 2003] [Villain et Thiery, 2005a].

Les ions les plus importants dans la solution interstitielle d'un béton sain sont : OH^- , K^+ , Na^+ et Ca^{2+} . Ce sont essentiellement les alcalins K^+ et Na^+ qui fixent le pH de la solution interstitielle, $Ca(OH)_2$ ayant une solubilité trop faible par rapport à KOH et $NaOH$. Les ions OH^- proviennent donc prioritairement de l'hydratation des oxydes du ciment K_2O et Na_2O suivant les réactions :



Ainsi, la concentration en ions OH^- (mol.L⁻¹) dans la solution interstitielle d'un béton saturé d'eau est donnée par la formule suivante :

$$[OH^-] = 2 \frac{C}{\phi} \left(\frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}} + \frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} \right) \quad (D.2)$$

C est la masse de ciment par m³ de béton. φ_{K_2O} et φ_{Na_2O} représentent les fractions massiques de K_2O et Na_2O du ciment (cf. chapitre II, tableau 2.1). M_{K_2O} et M_{Na_2O} sont les masses molaires correspondantes (g.mol⁻¹).

C'est en utilisant une « recette » de solution interstitielle proposée par le C.S.T.B. [Quenard *et al.*, 1999] que des solutions équivalentes aux liquides interstitielles de nos bétons sont formulées. La recette proposée par le C.S.T.B. est la suivante :

- Chaux, $Ca(OH)_2$: $2,05 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ ;
- Potasse, KOH : $2,23 \cdot 10^{-1}$ mol.L⁻¹ ;
- Soude, $NaOH$: $2,80 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹.

Sur la base de cette formule, on fixe la même quantité de $NaOH$ et on détermine, pour chaque béton, la quantité de KOH à ajouter pour que la concentration en ions OH^- de la solution reconstituée corresponde à celle donnée par la formule (D.2) pour les bétons $M25$ et $M40$. Les détails des calculs sont fournis dans le tableau D.1.

| Bétons | $[OH^-]$ Eq. (D.2) (mol.L ⁻¹) | $pH =$ $14 + \log [OH^-]$ | $NaOH$ (mol.L ⁻¹) | KOH (mol.L ⁻¹) | $Ca(OH)_2$ (mol.L ⁻¹) |
|--------|--|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| $M25$ | 0,187 | 13,3 | 0,028 | 0,159 | 0,205 |
| $M40$ | 0,249 | 13,4 | 0,028 | 0,221 | 0,205 |
| $M50$ | 0,361 | 13,5 | 0,028 | 0,333 | 0,205 |

Tab. D.1 – Composition chimique de la solution interstitielle équivalente.

Les conductivités électriques σ_0 des solutions interstitielles reconstituées sont mesurées (cf. tableaux D.2) et comparées aux valeurs données par Tumidajski et al. [Tumidajski *et al.*, 1996] après extraction de la solution interstitielle de pâtes de ciment de différents E/C (cf. D.3). On observe que les valeurs obtenues sur solutions non carbonatées surestiment légèrement celles de Tumidajski et al.. Il est possible que la comparaison

de la conductivité de solutions interstitielles de bétons et de pâtes de ciment de mêmes E/C soit abusive. En revanche, il faut remarquer que la tendance est la même : plus le E/C augmente, plus la conductivité diminue, en raison d'une plus faible teneur en ciment, et donc en oxydes alcalins K_2O et Na_2O .

Les solutions ainsi reconstituées sont ensuite carbonatées en faisant barboter du CO_2 (dosé à 50 %) jusqu'à ce que la conductivité électrique soit stabilisée. Les résultats sont également consignés dans le tableau D.2. Il apparaît que la conductivité de la solution interstitielle reconstituée diminue significativement après carbonatation.

| Bétons | E/C | σ_0 (non carbo) ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) | | σ_0 (carbo) ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) |
|--------|-------|--|------------------|--|
| | | Mesures | Calcul (eq. D.3) | Mesures |
| M25 | 0,84 | 3,6 | 5,0 | 1,3 |
| M40 | 0,62 | 6,0 | 6,7 | 2,5 |
| M50 | 0,48 | 6,0 | 9,8 | 2,5 |

Tab. D.2 – Mesures et calcul théorique de conductivité des solutions interstitielles reconstituées carbonatées et non carbonatées.

| Pâtes de ciment E/C | σ_0 (Tumidajski et al. [Tumidajski <i>et al.</i> , 1996]) ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$) |
|--------------------------|--|
| 1 | 1,8 |
| 0,8 | 2,2 |
| 0,5 | 3,1 |
| 0,4 | 3,2 |

Tab. D.3 – Mesures de conductivité des solutions interstitielles des pâtes de ciment de Tumidajski.

En négligeant les interactions entre les ions et leur diffusion relative et en supposant une solution interstitielle infiniment diluée (permettant de fixer l'activité des espèces en solution à 1), il est possible d'estimer, théoriquement, la conductivité σ_0 de la solution interstitielle à partir de la formule (cf. [Koryta et Dvorak, 1987] ou [Atkins, 1990]) :

$$\sigma_0 = \frac{F^2}{RT} \sum_i D_i z_i^2 [i] \quad (D.3)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i en solution (donné dans [Atkins, 1990] à 298 K), z_i son nombre de charge et $[i]$ sa concentration.

Sur matériaux non carbonatés, la composition chimique de la solution interstitielle équivalente des bétons étant connue (cf. tableau D.1), on procède au calcul théorique de σ_0 pour les trois bétons *M25*, *M40* et *M50*. Dans l'équation (D.3), les espèces qui contribuent majoritairement au calcul de la conductivité sur matériaux sains sont OH^- , K^+ et Na^+ . Malgré les hypothèses extrêmement simplificatrices qui permettent le calcul théorique de σ_0 à partir de la formule (D.3), les données du tableau D.2 montrent une assez bonne concordance (même ordre de grandeur) entre modèle et expérience.

Annexe E

Méthodes de Katz-Thompson : détermination indirecte de la perméabilité à l'eau liquide

La perméabilité intrinsèque à l'eau liquide K_l (m^2) constitue un indicateur de durabilité essentiel. Une mesure directe de K_l au perméamètre étant laborieuse pour les matériaux cimentaires du fait de leur faible porosité, on a recours à des méthodes d'évaluation indirectes, telles celles de Katz-Thompson.

Ces modèles d'estimation de la perméabilité furent à la base développés pour les roches par Katz et Thompson. Ils sont présentés dans les références [Katz et Thompson, 1986] [Katz et Thompson, 1987] [Thompson *et al.*, 1999]. On en rappelle ici brièvement la théorie.

On fait l'hypothèse que le milieu poreux est assimilable à un réseau de sites (cavités) qui communiquent par des liens (constrictions). Chaque lien entre sites est doté d'une conductance électrique g_e , coefficient de proportionnalité entre le courant et la chute de potentiel électrique, et d'une conductance hydraulique g_h , coefficient de proportionnalité entre le débit et la chute de pression. Si le lien est assimilé à un cylindre de diamètre d et de longueur vd , on a :

$$g_e = \sigma_0 \frac{\pi d}{4v} \quad (\text{E.1})$$

$$g_h = \frac{\pi d^3}{128\mu v} \quad (\text{E.2})$$

Katz et Thompson classent les liens par valeur de conductance décroissante et ne gardent que ceux donc la conductance est supérieure à un seuil g_0 . Ils fixent la conductance des liens $\{g \mid g \geq g_0\}$ à g_0 et celle des liens $\{g \mid g < g_0\}$ à 0. Si g_0 est pris trop élevé (i.e.

$g_0 > g_c$ où g_c est la conductance correspondant au diamètre critique d_c de percolation du milieu), les liens retenus ne percolent pas. Par contre, si g_0 est pris trop bas, les plus mauvais conducteurs parmi les liens retenus ne contribuent que de façon négligeable au transport. Katz et Thompson définissent ainsi un milieu $\mathcal{M}(g_0)$.

Pour Katz et Thompson, la conductivité σ_{el} d'un tel milieu $\mathcal{M}(g_0)$ s'écrit :

$$\sigma_{el} = \frac{\mathcal{C}}{L} g_0 [\mathcal{P}(g_0) - \mathcal{P}(g_c)]^t \quad (\text{E.3})$$

$\mathcal{P}(g)$ désigne la probabilité qu'une conductance de lien soit supérieure à g . \mathcal{C} est une constante dépendant de la topologie du réseau, L est une longueur de lien et t est un exposant universel qui ne dépend que de la dimension du milieu (en $3D$, $t = 1,9$).

Tous les milieux $\mathcal{M}(g_0)$ ont une conductivité inférieure à la conductivité réelle du réseau poreux modélisé, puisqu'on remplace toute conductance $g \geq g_0$ par g_0 et qu'on annule toute conductance $g < g_0$. L'estimation de la conductivité du milieu poreux est donc optimale quand on choisit la valeur de g_0 qui maximise l'expression (E.3). Une telle valeur de g_0 existe car \mathcal{P} est une fonction décroissante de g (cf. figure E.1).

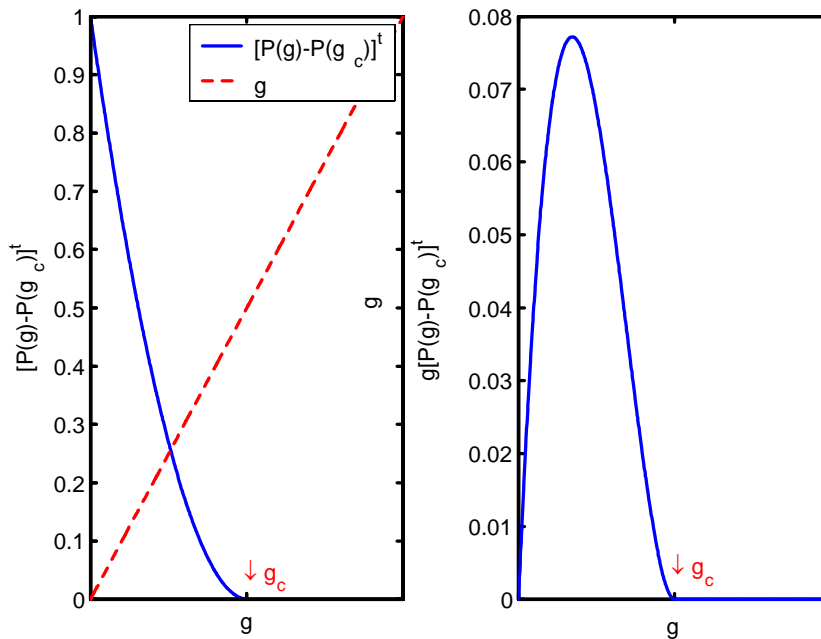


Fig. E.1 – Maximisation de σ en fonction de g .

Pour obtenir la formule de Katz-Thompson, il ne reste qu'à traduire la distribution des conductances électriques et hydrauliques en fonction des diamètres des liens. Une

hypothèse sur la géométrie des pores est cependant nécessaire. On poursuit donc en admettant qu'on peut assimiler les liens à des cylindres dont la longueur est proportionnelle au diamètre (cf. formules E.1 et E.2). On se ramène alors à une distribution de diamètres et il vient :

$$\mathcal{P}(g) - \mathcal{P}(g_c) = q(d_c)(d_c - d)$$

$q(d)$ est la probabilité de trouver un lien de diamètre d .

Au final, la conductivité électrique est majorée par :

$$\frac{\sigma_{el}}{\sigma_0} \leq [q(d_c)]^t \frac{\mathcal{C}\pi}{4L\nu} \max_{d \leq d_c} \{d(d_c - d)^t\} = [q(d_c)]^t \frac{\mathcal{C}\pi}{4L\nu} \frac{d_c^{t+1} t^t}{(t+1)^{t+1}} \quad (\text{E.4})$$

Une démarche, analogue à celle menée pour la conductivité, peut être conduite pour la perméabilité K_l :

$$K_l \leq [q(d_c)]^t \frac{\mathcal{C}\pi}{128L\nu} \max_{d \leq d_c} \{d^3(d_c - d)^t\} = [q(d_c)]^t \frac{\mathcal{C}\pi}{128L\nu} \frac{27d_c^{t+3} t^t}{(t+3)^{t+3}} \quad (\text{E.5})$$

Katz et Thompson proposent d'approcher σ_{el} et K_l par leur majorant. Une division membre à membre des expressions élimine $[q(d_c)]^t \frac{\mathcal{C}\pi}{L\nu}$ et conduit à la formule de Katz-Thompson ([Katz et Thompson, 1986] [Katz et Thompson, 1987] [Thompson *et al.*, 1999]) pour la perméabilité :

$$K_l = \frac{27}{32} \frac{(t+1)^{t+1}}{(t+3)^{t+3}} \frac{\sigma}{\sigma_0} d_c^2 \approx 7,7 \cdot 10^{-3} \frac{\sigma_{el}}{\sigma_0} d_c^2 \quad (\text{E.6})$$

En pratique, le diamètre de percolation $d_c = 2r_c$ est déterminé par porosimétrie au mercure. Il correspond au point d'inflexion de la courbe \mathcal{V} de volume de mercure cumulé injecté en fonction du rayon de pore r_p investi, c'est-à-dire au rayon minimum des pores qui forment un chemin continu d'écoulement du mercure à travers toutes les régions de l'échantillon. σ_{el} peut être déduit d'une mesure de résistivité sur matériau saturé d'un fluide conducteur de conductivité σ_0 .