

Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite

Antoine Morandeau

▶ **To cite this version:**

Antoine Morandeau. Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite. Génie civil. Université Paris-Est, 2013. Français. NNT : . tel-00932816v2

HAL Id: tel-00932816

https://pastel.hal.science/tel-00932816v2

Submitted on 22 Jan 2014 (v2), last revised 8 Apr 2014 (v3)

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.

IFSTTAR

Navier

UNIVERSITÉ PARIS-EST

Thèse présentée pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Paris-Est

Spécialité : Génie Civil

par

Antoine Morandeau

Ecole Doctorale : Sciences, Ingénierie et Environnement

Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite

Thèse soutenue le 9 octobre 2013 devant le jury composé de :

Allain Sellier	*Rapporteur*
Denis Damidot	*Rapporteur*
Bruno Huet	*Examinateur*
Karen Scrivener	*Examinatrice*
Mickaël Thiéry	*Examinateur*
Carmen Andrade	*Présidente de jury*
Patrick Dangla	*Directeur de thèse*

Résumé

Le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires est l'une des causes majeures de la corrosion des armatures de structures en béton armé. Ce phénomène est étudié depuis de nombreuses années sur les ciments Portland ordinaires CEM I, et les mécanismes sont relativement bien identifiés. Néanmoins, on remarque que si l'on substitue une partie du clinker par des ajouts tels que des cendres volantes, la réaction pouzzolanique ou les réactions d'hydratation qui s'en suivront amèneront à un contenu molaire plus faible en CH et aboutiront à la création d'une plus grande quantité d'hydrates de type C-S-H. Le pouvoir tampon qu'exerce la portlandite sur le pH de la solution interstitielle sera affaibli et le matériau cimentaire sera potentiellement plus sensible à la présence de CO_2 au travers d'une carbonatation des C-S-H qui sera plus marquée. D'un point de vue physique, les évolutions microstructurales induites par un niveau élevé de carbonatation des C-S-H deviennent complexes et peuvent accélérer la diffusion du CO_2. Cette thèse a ainsi pour but de caractériser le comportement vis-à-vis de la carbonatation des ciments contenant de forts dosages en cendres volantes et de développer une modélisation des systèmes cimentaires correspondants.

Des pâtes de ciment et mortiers ont été formulés avec des rapports E/C variables et différents taux volumiques de substitution en cendre volante. Après une longue cure endogène, des essais de carbonatation accélérée ont été réalisés (10% de CO_2, 25°C et 63% HR). À diverses échéances, des essais destructifs (analyse thermique, porosimétrie au mercure et projection de phénolphtaléine) et non-destructifs (gammadensimétrie) ont permis de quantifier le dioxyde de carbone fixé dans chaque type d'hydrate (CH et C-S-H), les changements de microstructure induits (porosité, distribution poreuse), ainsi que l'eau de structure libérée par carbonatation. On a ainsi pu relier les changements de microstructure et la libération d'eau avec les niveaux de carbonatation de la portlandite et des C-S-H.

Dans un second temps, la plateforme de modélisation, Bil (sous licence GPL), développée à l'Ifsttar a été utilisée comme support pour le développement d'un modèle aux volumes finis. Il permet de décrire simultanément des réactions chimiques couplées à un transport de matière. Les lois de comportement chimiques - microstructurales (évolution du volume molaire des C-S-H en fonction de leur état de décalcification) et hydriques (eau relarguée par la carbonatation) mises en évidence par la campagne expérimentale ont pu être ainsi introduites dans le modèle. La cinétique de dissolution de la portlandite est paramétrée par une réduction d'accessibilité des amas de cristaux de CH qui, au cours du temps, se recouvrent d'une gangue de calcite de moins en moins perméable. La contribution des C-S-H est prise en compte. Une approche thermodynamique originale permet de décrire leur état de décalcification à l'équilibre au cours de la carbonatation. Au final, de nombreuses espèces chimiques, ainsi que leur spéciation, sont introduites dans le modèle, notamment les alcalins qui ont un effet marqué sur le pH.

MOTS CLÉS : analyse thermogravimétrique, carbonatation, carbonates de calcium, cendres volantes, cinétique chimique, C-S-H, décalcification, durabilité, équilibre chimique, gammadensimérie, microstructure, modélisation, portlandite, porosimétrie par intrusion de mercure, profils, spéciation, volumes finis.

Abstract

Reaction of gaseous atmospheric CO_2 with calcium-bearing phases in concrete infrastructure components is known to cause a lowering of alkalinity, leading to depassivation and corrosion of rebars. Carbonation mechanism is quite well understood from a physico-chemical point of view, especially in the case of materials made of OPC. Nonetheless the impact of supplementary cementitious materials (SCM), such as fly-ash, on carbonation is still an active research field. The pozzolanic reaction between CH and fly ash implies a lower portlandite content and a higher C-S-H content. Whilst CH is buffering the pH, its lower content in these materials may lead to a lower resistance to carbonation and to a higher contribution of C-S-H in terms of microstructural changes. Thus, this PhD thesis aims at understanding the effect of cement substitution by high contents of fly ash and develop a numerical model describing the carbonation of these cementitious materials.

Accelerated carbonation tests (10% CO_2, 25°C and 63% RH) were performed on various cement pastes containing fly ash (0%, 30% and 60% of volumic substitution and water-to-cement ratio before substitution of 0.45 and 0.6). Carbonation profiles were assessed by destructive and non-destructive methods such as thermogravimetric analysis and mercury intrusion porosimetry (destructive), as well as gamma-ray attenuation (non-destructive). Carbonation penetration was studied at different ages of CO_2 exposure. By correlating microstructure changes with the degree of carbonation of each hydration product related to the formation of calcium carbonate, we are able to propose analytical relationships linking the decrease in porosity and the amount of released water to the carbonation level of CH and C-S-H.

The modeling platform Bil (GPL) developed at Ifsttar was used to develop a reactive transport modeling of atmospheric carbonation, using a finite volume method. We introduced in the model the constitutive equations we highlighted using the experimental data. Microstructure evolution was quantified, taking into account the effect of the progressive decalcification of C-S-H linked to their molar volume, as well as the quantity of water released by carbonation. Combined with a kinetic formulation of CH dissolution, C-S-H decalcification was described by an original thermodynamic approach. In the end, many chemical species were introduced in the model, such as alkalis which strongly affect pH.

KEYWORDS : carbonation, calcium carbonates, C-S-H, chemical equilibrium, decalcification, durability, finite volume, fly ash, gamma-ray attenuation method, kinetics, mercury intrusion porosimetry, profiles, speciation.

Table des matières

Résumé i

Abstract ii

Table des matières iii

Introduction 1

1 État des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires 6
- 1.1 Les hydrates de la pâte de ciment . . . 6
  - 1.1.1 Portlandite (CH) . . . 7
  - 1.1.2 Silicates de calcium hydratés (C-S-H) . . . 7
  - 1.1.3 Autres hydrates : hydrogrenats et sulfo-aluminates . . . 10
- 1.2 Les additions minérales . . . 11
  - 1.2.1 Les laitiers de haut fourneau . . . 11
  - 1.2.2 Les fillers calcaire . . . 11
  - 1.2.3 Les fumées de silice . . . 11
  - 1.2.4 Les cendres volantes . . . 11
- 1.3 Description de la microstructure de la pâte de ciment durcie . . . 12
- 1.4 Description du processus de carbonatation des matrices cimentaires . . . 14
  - 1.4.1 Chimie du dioxyde de carbone . . . 14
  - 1.4.2 Carbonatation de la portlandite . . . 17
  - 1.4.3 Carbonatation des C-S-H . . . 18
  - 1.4.4 Carbonatation des phases hydratées à base d'aluminates . . . 19
  - 1.4.5 Polymorphisme des carbonates de calcium formés . . . 19
- 1.5 Conséquences de la carbonatation . . . 21
  - 1.5.1 Modification de la microstructure . . . 21
  - 1.5.2 Modification des propriétés de transfert . . . 22
  - 1.5.3 Modification de l'état hydrique . . . 22
  - 1.5.4 Corrosion . . . 23

I Présentation de la campagne expérimentale 26

2 Matériels et méthodes 27
- 2.1 Matériaux utilisés . . . 27
- 2.2 Formulations . . . 27
  - 2.2.1 Pâtes de ciment . . . 27

2.2.2 Mortiers . . . 29
2.3 Confection des éprouvettes . . . 31
2.3.1 Pâtes de ciment . . . 31
2.3.2 Mortiers . . . 32
2.4 Essais de carbonatation accélérée . . . 33
2.4.1 Sciage des éprouvettes . . . 33
2.4.2 Emballage des éprouvettes . . . 34
2.4.3 Prétraitement . . . 34
2.4.4 Enregistrement des conditions expérimentales de carbonatation accélérée . . . 35
2.5 Techniques d'analyse et de suivi de la pénétration de la carbonatation . . . 36
2.5.1 Indicateur coloré de *p*H : phénolphtaléine . . . 36
2.5.2 Mesure de porosité accessible à l'eau . . . 36
2.5.3 Gammadensimétrie (Gamma) . . . 37
2.5.4 Analyse thermo-gravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse . . . 40
2.5.5 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) . . . 53
2.5.6 Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . 54
2.6 Schéma récapitulatif du protocole expérimental . . . 56

3 Cas des CEM I **58**
3.1 Aspects microstructuraux : porosité et saturation en eau liquide . . . 58
3.1.1 Porosimétrie à l'eau . . . 58
3.1.2 Mesure de porosité par intrusion de mercure . . . 59
3.1.3 Profils de porosité et de saturation en eau liquide . . . 62
3.2 Aspects chimiques . . . 66
3.2.1 Projection de phénolphtaléine : mesure de la profondeur de carbonatation . . . 66
3.2.2 Gammadensimétrie : profils de fixation de dioxyde de carbone . . . 68
3.2.3 ATG : dosages de $\mathtt{C\overline{C}}$ et $\mathtt{CH}$ . . . 76
3.3 Discussion des résultats . . . 83
3.3.1 Cohérence entre données ATG et Gamma . . . 83
3.3.2 Effets de la carbonatation sur la microstructure . . . 86
3.3.3 Effets de la carbonatation sur l'état hydrique . . . 93
3.4 Cas des CEM I : conclusions . . . 95

4 Systèmes cimentaires contenant des cendres volantes **96**
4.1 Aspects microstructuraux : porosité et saturation en eau liquide . . . 96
4.1.1 Porosimétrie à l'eau . . . 96
4.1.2 Mesure de porosité par intrusion de mercure . . . 97
4.1.3 Profils de porosité et de saturation en eau liquide . . . 105
4.2 Aspects chimiques . . . 109
4.2.1 Projection de phénolphtaléine : mesure de la profondeur de carbonatation . . . 109
4.2.2 Gammadensimétrie : profils de fixation du dioxyde de carbone . . . 111
4.2.3 ATG : dosages de $\mathtt{C\overline{C}}$ et $\mathtt{CH}$ . . . 116
4.3 Visualisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage . . . 119
4.3.1 Observations sur surface polie et par électrons rétrodiffusés . . . 119
4.3.2 Observations sur surface fracturée et par électrons secondaires . . . 120
4.4 Discussion des résultats . . . 126

4.4.1 Cohérence entre données ATG et Gamma . . . 126
4.4.2 Effets de la carbonatation sur la microstructure . . . 126
4.4.3 Effets de la carbonatation sur l'état hydrique . . . 133
4.5 Conclusion et propositions de lois de comportement . . . 134

II Modélisation physico-chimique de la carbonatation des systèmes cimentaires 137

5 Modélisation de la carbonatation atmosphérique 138
5.1 État de l'art . . . 138
5.1.1 Modèles analytiques et empiriques . . . 138
5.1.2 Modéles physico-chimiques de carbonatation . . . 140
5.1.3 Besoins en matière de modélisation physico-chimique de la carbonatation . . . 143
5.2 Proposition d'une modélisation physico-chimique de la carbonatation atmosphérique . 144
5.2.1 Modélisation thermodynamique des C-S-H . . . 144
5.2.2 Prise en compte de la présence d'alcalins . . . 148
5.2.3 Exemples de calcul de spéciation . . . 151
5.2.4 Cinétiques chimiques . . . 155
5.2.5 Transferts de matière . . . 158
5.2.6 Équations de conservation . . . 167

6 Ajustement et validation du modèle proposé 169
6.1 Calibration du modèle . . . 169
6.1.1 Évaluation de la quantité de portlandite carbonatable . . . 169
6.1.2 Proposition d'une simplification ayant trait à la carbonatation des C-S-H . . . 170
6.1.3 Hypothèse sur l'eau de structure libérée par la carbonatation . . . 174
6.1.4 Calibration des cinétiques chimiques . . . 174
6.2 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux . . . 180
6.2.1 Comparaison des profils expérimentaux et numériques de CH et de $C\overline{C}$ . . . 180
6.2.2 Profils Microstructure & Hydrique . . . 188
6.2.3 Profondeur de carbonatation X_c . . . 192
6.3 Étude de sensibilité . . . 196
6.4 Conclusions . . . 197

7 Conclusion générale et perspectives 202

Bibliographie 206

Annexes 217

A Méthode de résolution numérique par volumes finis 219

B Construction des courbes de désorption et de perméabilité relative 221

C Gammadensimétrie : calcul du coefficient d'absorption massique 226

Introduction générale

On considère souvent que les premiers utilisateurs du ciment furent les Romains, mais l'usage du ciment moderne remonte aux travaux de Louis Vicat [1] qui ont posé les bases scientifiques nécessaires aux recherches actuelles, et au brevet de Joseph Aspdin [2] sur le ciment Portland. Actuellement, le ciment se présente sous la forme d'une poudre anhydre qui, mélangée à de l'eau, forme une pâte faisant prise suite à un processus d'hydratation. On le mélange à du sable pour former des mortiers, et si l'on ajoute des graviers et des armatures en acier, on obtient du béton armé. Pour obtenir du ciment, on assemble du clinker broyé, du gypse et différentes additions minérales.

La production de clinker est un processus industriel énergivore et très émetteur de gaz à effet de serre (GES). En effet, on chauffe à 1450 °C un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Lors de la chauffe, le calcaire se décarbonate, libérant ainsi du dioxyde de carbone dans l'atmosphère (équivalent à 44% de la masse de calcaire introduite, cf. Eq. 1). Suite à cette décarbonatation, les minéraux se réarrangent au sein du cru pour former du clinker, constitué des quatres phases principales décrites par Bogue [3], alite ou $\mathtt{C_3S}$ [1], belite ou $\mathtt{C_2S}$ ainsi que deux phases métalliques, $\mathtt{C_3A}$ et $\mathtt{C_4AF}$.

$$\mathrm{CaCO_3} \rightarrow \mathrm{CaO} + \mathrm{CO_2} \tag{1}$$

On observe alors deux sources majeures de production de GES lors de la fabrication du ciment : le phénomène de décarbonatation du calcaire qui est une émission directe, et les émissions indirectes (car dépendant de l'énergie utilisée) liées au chauffage et au broyage. Les chiffres avancés se situent autour de 5 à 7% des émissions mondiales de gaz à effet de serre pour la seule production de ciment [4], dont la moitié provient du phénomène de décarbonatation (cf. Fig. 1). Actuellement, dans le monde, on rejette entre 0,5 et 0,95 tonnes de CO_2 par tonne de clinker produit (0,8 en moyenne) [5], et 3,6 milliards de tonnes de ciment ont été produites pendant l'année 2011 [6].

Dans un contexte avéré de réchauffement climatique, en grande partie attribuable à la hausse des concentrations de GES d'origine anthropique dans l'atmosphère [8], on cherchera à limiter l'impact de la production de ciment. Étant donné son processus de fabrication, il existe deux moyens d'action pour limiter ces émissions : d'une part améliorer l'efficacité du processus industriel (rendement des broyeurs et des fours) et, d'autre part, réduire la consommation de clinker utilisé pour la production de ciment en lui substituant des matériaux à plus faible impact carbone (utilisation massive de liants composés). Ce dernier point est une source importante d'innovation et de développement dans le monde de la recherche sur les matériaux cimentaires [9]. Cependant, certains verrous technologiques ayant trait à la durabilité limitent encore le développement des liants à fort dosage en sous-produits industriels. Une recherche quantitative sur leur durabilité doit donc être menée pour faire évoluer le

1. On utilisera la notation cimentière pour désigner les phases du ciment : $\mathtt{C}$ pour CaO, $\mathtt{S}$ pour SiO_2, $\mathtt{H}$ pour H_2O, $\overline{\mathtt{C}}$ pour CO_2, $\overline{\mathtt{S}}$ pour SO_3, $\mathtt{A}$ pour Al_2O_3 et $\mathtt{F}$ pour Fe_2O_3

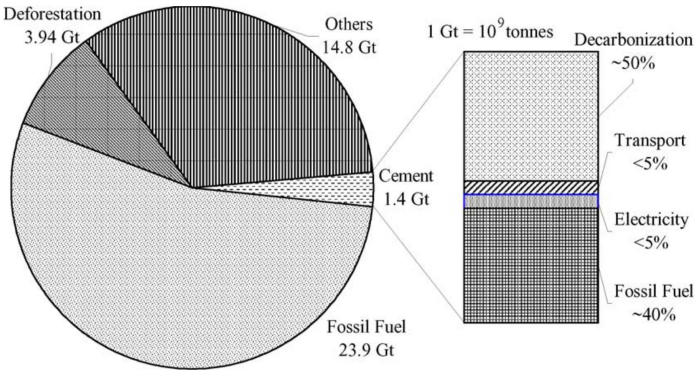


Fig. 1 – Émissions de GES dans le monde en 2000 et part de la production de ciment [7].

cadre normatif. Cette thèse s'inscrit dans ce contexte d'étude de la durabilité et du développement de liants hydrauliques à faible dosage en clinker, contenant des substitutions minérales. Les attentes de la société sont à la fois fortes d'un point de vue social (construction de logements et d'infrastructures) et environnemental (limitation de l'impact carbone des bétons). De plus, sur le plan économique, ces liants utilisant des déchets non valorisés auparavant sont moins chers et permettent des économies non négligeables lors de leur fabrication.

Toute cette réflexion sur la limitation des impacts et la maîtrise des coûts n'est valable que si les matériaux développés ont une durée de vie suffisante. C'est l'aspect essentiel abordé dans ce travail : la durabilité des matériaux cimentaires. Il s'agit d'un vaste domaine de recherche étudiant les divers phénomènes physiques et chimiques qui, au cours du temps, sollicitent et altèrent les qualités du béton. Il y a deux intérêts à augmenter la durabilité de nos structures : le premier est économique car une structure endommagée nécessite de coûteuses réparations, le second est environnemental puisqu'une structure qui dure a un impact plus faible sur son environnement, son « coût environnemental » étant amorti sur une plus longue durée.

Un béton armé est un assemblage de sable, de gravier et d'armatures en acier noyés dans une matrice poreuse partiellement saturée en eau liquide. En simplifiant un peu, les graviers et le sable couplés au ciment hydraté assurent la résistance mécanique en compression, les aciers reprenant principalement les efforts de traction. Compte tenu de la présence de bases fortes, le pH de la solution interstitielle est tamponné au minimum à 12,4 (portlandite). Ainsi, dans ces conditions de pH, une fine couche nanométrique d'oxyde de fer imperméable ($Fe(OH)_3$ par exemple) se crée autour des armatures, empêchant leur corrosion. Les aciers ainsi protégés de la corrosion génalisée (rouille) sont dits « passivés ».

Pourtant, en Europe, et plus particulièrement en France, un travail d'inspection des nombreux ponts du réseau routier [10] a montré que la pathologie la plus fréquente était la corrosion des armatures de renfort (95 % des pathologies des ouvrages en béton armé). Les deux principaux mécanismes qui entrent en jeu dans la corrosion des armatures, lorsque l'ouvrage a été correctement réalisé, sont la carbonatation du béton [11] et la pénétration des ions chlorures. D'autres pathologies sont aussi mises en évidence, et elles impliquent généralement la pénétration d'une espèce chimique à travers le milieu poreux (eau, chlore, oxygène, sulfates, dioxyde de carbone, etc). En ce qui concerne la corrosion, le temps de pénétration de l'élément agressif correspond à la phase dite d'**incubation**. En effet, le

dioxyde de carbone n'est pas en soi problématique au sein de la matrice cimentaire, mais il va en revanche faciliter la corrosion par l'oxygène de l'air des armatures. En effet, le dioxyde de carbone étant un acide, la chute du pH entraînée par sa dissolution dépassivera les aciers. Ils seront alors à la merci du dioxygène pendant la seconde phase dite de **propagation**. Pendant cette phase, on observe la formation de produits issus de la corrosion (de la rouille). En plus de n'avoir aucune résistance mécanique, ces produits provoquent un gonflement au niveau des armatures et peuvent à terme faire éclater la couche de béton qui les protégeait de l'environnement extérieur (épaisseur d'enrobage, cf. Fig. 2).

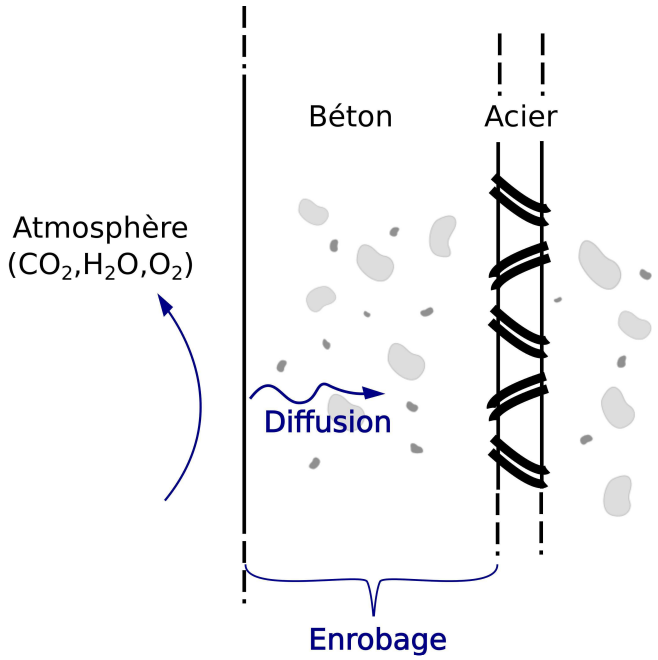


Fig. 2 – Schématisation de la pénétration du dioxyde de carbone jusqu'aux aciers de renfort.

On comprend alors que la vitesse de propagation du CO_2 à travers la couche d'enrobage va déterminer la période d'incubation. Cette vitesse dépend de nombreux paramètres et jusqu'alors, on se focalisait principalement sur deux d'entre eux : la porosité et la teneur en portlandite minimale. Ainsi, la teneur en portlandite est l'un des paramètres clé si l'on s'intéresse à la carbonatation par son effet tampon sur le pH de la solution interstitielle. Or la substitution du clinker par des additions minérales réactives diminue la teneur en portlandite (la réaction pouzzolanique consommant de la portlandite pour former des silicates de calcium hydratés par exemple). Cette réaction peut être bénéfique sur le plan mécanique en comblant la porosité [12] et en raffinant la microstructure, voire en bouchant les fissures [13]. En revanche, un tel béton peut devenir plus sensible à la présence de dioxyde de carbone.

On s'intéressera alors plus particulièrement dans cette thèse à la carbonatation des matériaux cimentaires en présence de cendres volantes. L'objectif sera d'utiliser le modèle développé dans [14], et de le compléter pour prendre en compte l'action pouzzolanique de ces dernières. Cela passe inévitablement par une prise en compte plus correcte de la carbonatation des `C-S-H` et des interactions solide-solution interstitielle (présence des ions silicates et des alcalins en solution).

Ces dernières années, de nombreuses thèses expérimentales ont traité du sujet de la carbonatation des matériaux cimentaires en présence d'additions minérales, dont les cendres volantes [15–19], et toutes apportent un éclairage intéressant sur le phénomène. Pourtant, elles ne permettent pas répondre

à deux questions : l'influence de la baisse de la teneur en CH est elle si pénalisante vis-à-vis de la carbonatation ? Les évolutions microstructurales sont-elles toujours préjudiciables ?

On a donc réalisé à l'IFSTTAR (ex-LCPC) de nombreux essais de carbonatation accélérée sur plusieurs formulations. Notre choix s'est porté sur un environnement de travail à 63% d'humidité relative et une température de 25°C. En ce qui concerne la concentration en dioxyde de carbone, il faut savoir que les 50% de dioxyde de carbone utilisés habituellement en France permettent des essais rapides, mais sont bien moins transposables aux mécanismes de carbonatation naturels que des essais réalisés autour de 3% [20, 21], ce qui nous a amené à un compromis autour de 10%. Ces essais ont ensuite servi à alimenter, puis valider le modèle développé en parallèle de la campagne expérimentale.

On introduira la chimie des matériaux cimentaires et de leur carbonatation dans le chapitre 1. On verra plus particulièrement comment s'organisent les phases solides dans une pâte de ciment saine, notamment en présence de cendres volantes. On décrira ensuite le mécanisme de carbonatation hydrate par hydrate et son influence globale sur la chimie et la microstructure du système cimentaire. Ensuite, les travaux présentés dans les chapitres suivants aborderont successivement le volet expérimental de la carbonatation (première partie), puis la modélisation découlant de ces observations et résultats (seconde partie).

Les matériaux et les méthodes employés sont présentés dans le chapitre 2. On y décrira comment ont été formulées, fabriquées puis stockées les différentes formulations, pour ensuite effectuer des essais de carbonatation accélérée sur matériau mature. Les différentes techniques de suivi de la carbonatation y seront alors décrites, que ce soit les méthodes destructives, projection de phénolphtaléine, ATG, porosimétrie mercure, MEB, ou non-destructives comme la gammadensimétrie.

On présentera plus particulièrement les résultats obtenus sur des ciments sans addition (chapitre 3), en exposant en détail les méthodes d'investigation et l'analyse des résultats concernant la microstructure et la chimie de la carbonatation. En combinant tous les résultats obtenus, on pourra finalement proposer une loi de comportement concernant l'évolution du volume molaire des C-S-H en fonction de leur état de décalcification.

Les méthodes développées précédemment seront ensuite appliquées aux ciments avec substitution de cendres volantes (chapitre 4). Les mêmes analyses seront effectuées, et on pourra mettre en évidence les différences de comportement entre un matériau à base de CEM I et un matériau contenant des cendres volantes, que ce soit à l'état sain ou carbonaté. On élargira alors la loi de comportement proposée précédemment pour le comportement des C-S-H, et on mettra en évidence la différence de comportement hydrique en présence de cendres volantes.

La modélisation sera traitée dans la seconde partie. On dressera dans le chapitre 5 l'état de l'art concernant la modélisation de la carbonatation atmosphérique. On décrira plus particulièrement les modèles présentant une réelle description physico-chimique des mécanismes de carbonatation. On présentera alors le modèle développé, et comment les différentes espèces chimiques sont prises en compte (spéciation), comment la thermodynamique des C-S-H est décrite et comment les cinétiques chimiques s'expriment. On explicitera ensuite les différentes lois concernant les transferts (diffusion, advection) et la conservation de la matière.

Finalement, les résultats des simulations effectuées seront présentés dans le chapitre 6, à la fois pour

les pâtes de ciment et les mortiers. On confrontera les différentes valeurs clés de la carbonatation, teneur en CH et en $C\overline{C}$, porosité, état de saturation en eau liquide, etc., provenant des résultats expérimentaux, ou des données de sortie du modèle.

Le chapitre 7 concluera cette thèse en présentant différentes perspectives pour des travaux futurs.

Chapitre 1

État des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires

Dans ce chapitre, on s'intéressera dans un premier temps à la pâte de ciment saine et aux hydrates qui la composent. On considèrera dans cette thèse que la carbonatation débutera une fois l'hydratation stabilisée. On décrira ensuite le processus de carbonatation, *i.e.*, le mécanisme de progression du dioxyde de carbone dans un milieu poreux partiellement saturé. Finalement, on se penchera sur l'impact de la carbonatation sur une pâte de ciment (influence sur la microstructure et sur l'état hydrique) et sur un béton armé (dépassivation des armatures en acier menant à leur corrosion).

1.1 Les hydrates de la pâte de ciment

Le ciment, mélangé à de l'eau, forme une pâte plus ou moins visqueuse qui peut être coulée et ainsi moulée. C'est un des avantages principaux du béton. Le ciment durcit en quelques heures et peut supporter des charges mécaniques importantes en quelques jours. Ce durcissement est le résultat de l'hydratation du ciment. C'est un processus complexe qui engendre certains phénomènes tels que le dégagement de chaleur et le développement de la résistance. En dépit de son caractère fortement hétérogène et complexe, il est toujours nécessaire de définir une variable macroscopique pour suivre l'hydratation du ciment de façon globale par le rapport entre la masse de ciment hydraté et la masse de ciment initiallement introduite. Ainsi, l'Eq. (1.1) propose la définition, usuellement utilisée pour le degré d'hydratation α, en fonction de la masse de ciment ayant réagi à l'instant t $m_c(t)$ et de la quantité de ciment initialement présente $m_c(t_0)$.

$$\alpha(t) = \frac{m_c(t_0) - m_c(t)}{m_c(t_0)} \tag{1.1}$$

Le degré d'hydratation évolue de 0 à 1 lors de l'hydratation. Il arrive souvent que la valeur de 1 ne soit pourtant jamais atteinte. En effet, c'est le cas pour les bétons ayant un faible rapport massique eau sur ciment (E/C) où le ciment a donc été introduit en excès. D'autre part, la réduction d'accessibilité des grains de ciment anhydres rend leur hydratation complète impossible, même en présence d'un excès d'eau.

La réaction d'hydratation fait apparaître de nouvelles phases primaires, et généralement toutes sensibles à l'action du dioxyde de carbone. Dans un premier temps, on décrira les différents hydrates sains (non carbonatés) de la pâte de ciment, pour ensuite aborder l'effet du CO_2 sur la matrice

cimentaire.

Les principaux hydrates sont logiquement issus de l'hydratation des phases anhydres majoritaires. Ainsi, l'hydratation de l'alite (C_3S) [22] et de la bélite (C_2S) selon les réactions 1.2 et 1.3 donneront des C-S-H (plus de 50 % du volume des hydrates) et de la portlandite (de 20 à 30 %). Les phases aluminates seront quant à elles issues de l'hydratation des C_3A et des C_4AF. Elles réprésentent environ 10 % du volume des hydrates et sont principalement sous forme d'ettringite, de monosulfoaluminate et d'hydrogrenats.

$$C_3S + H \rightarrow C_{1,7}SH + 1,3CH \tag{1.2}$$

$$C_2S + H \rightarrow C_{1,7}SH + 0,3CH \tag{1.3}$$

1.1.1 Portlandite (CH)

La portlandite est une phase cristallisée d'hydroxyde de calcium. Mécaniquement, la portlandite n'a que peu d'intérêt, mais sa solubilité importante (1,6 g.L^{-1} à 25 °C) apporte la basicité permettant de tamponner le *p*H de la solution interstitielle à 12,6 et ainsi de passiver les armatures en acier. Les cristaux de portlandite observés en microscopie électronique à balayage ont une forme hexagonale et forment des amas dont la taille peut varier de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, taille qui augmente avec le rapport E/C et la durée d'hydratation [23, 24].

En ce qui concerne la carbonatation, la teneur initiale en portlandite est un indicateur essentiel de durabilité des structures en béton armé [25]. En effet, tant qu'il reste de la portlandite solide accessible, le *p*H est tamponné, empêchant la dépassivation des aciers.

1.1.2 Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les silicates de calcium hydratés ou C-S-H sont à l'origine de la résistance mécanique du ciment, ils sont la « glue » qui amalgame le sable et les granulats. Les C-S-H proviennent de l'hydratation de l'alite (C_3S) et de la bélite (C_2S) (Eq. 1.2 et 1.3), mais dans les matrices cimentaires contenant des additions minérales à caractère pouzzolanique, des C-S-H peuvent se former aussi à partir de la silice réactive de ces dernières et de la portlandite (cf. § 1.2.4). On parle alors de C-S-H pouzzolanique.

Les C-S-H sont des éléments non stœchiométriques constitués d'un assemblage nanométrique de molécules de Ca, Si, O et H_2O. L'étude de la structure des C-S-H, et son lien avec les propriétés macroscopiques des bétons, est un sujet de recherche extrêmement fourni, et de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature depuis les années 1950. Dans les paragraphes suivants, on détaillera les principaux modèles de C-S-H, c'est-à-dire les modèles lamellaires et colloïdaux.

Silicates de calcium naturels et C-S-H de type lamellaire

Il existe plusieurs silicates de calcium à l'état naturel. Parmi eux, la tobermorite ($C_5S_6H_n$, $\frac{C}{S}$=0,8) a été particulièrement étudiée car présente dans plusieurs gisements dans le monde [26–29]. Le consensus actuel fait état d'une structure en feuillets qui s'organisent autour d'une ossature en double couche octaédrique calcique associée de part et d'autre à deux couches de tétraèdres de silice [30]. Trois isomorphes structuraux sont caractérisés par la taille de l'espace interfeuillets : Tobermorites 14 Å ($C_5S_6H_{10,5}$), 11 Å ($C_5S_6H_{5,5}$) et 9 Å ($C_5S_6H_3$). Les deux premières variantes sont présentes dans le milieu naturel, et la dernière est le produit de processus de déshydratation des deux premières. La distance interfeuillets diminue avec le départ de l'eau adsorbée entre les feuillets.

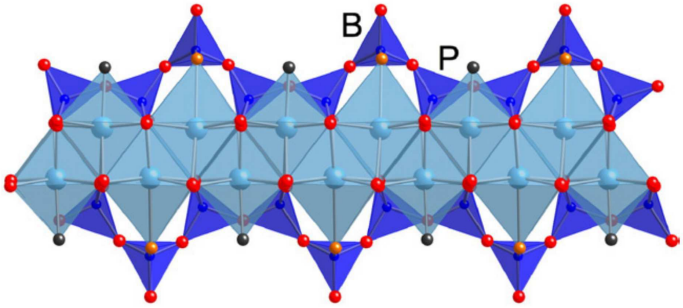


Fig. 1.1 – Structure de la tobermorite [31], structure de type « dreirketten ». La distinction est faite entre les tétraèdres pontant (Bridging tetrahedra, B) ou non (paired tetrahedra, P)

Ce sont Powers et Brownyard [32] qui ont proposé une équivalence entre les C-S-H issus de l'hydratation du ciment et la tobermorite naturelle. En complément de la tobermorite, un autre minéral naturel, la jennite ($C_9S_6H_1$, $\frac{C}{S}$=1,5) a été comparé à la structure des C-S-H, et permet de mieux rendre compte du rapport $\frac{C}{S}$ moyen observé dans les C-S-H du ciment (cf. § 1.1.2).

Plus récemment, Nonat [33] a passé en revue les différents modèles structurels des C-S-H et les compare. Il a également proposé une courbe de solubilité des C-S-H. L'introduction de l'article rend hommage aux nombreux travaux de Taylor [34] sur le sujet, et à sa nomenclature CSH(I) pour les C-S-H de type tobermorite et CSH(II) pour les C-S-H de type jennite [35]. Dans cet article, Nonat suggère ainsi que ce sont surtout les propriétés de surface des C-S-H qui sont intéressantes, plutôt que leur structure, étant donné que c'est à la surface qu'ont lieu toutes les interactions, notamment grâce aux tétraèdres pontant de la chaîne de silicates (cf. Fig. 1.1).

La question de la solubilité des C-S-H a été par ailleurs abordée par de nombreux autres auteurs (Kulik & Kersten [36, 37], Fuji et Kondo [38], Chen [39] et Sugiyama [40]), et la concentration des différentes espèces en solution influence directement la stœchiometrie des C-S-H (cf. § 1.1.2, possibles phénomènes de substitution).

Silicates de calcium de type colloïdaux

La nomenclature proposée par Taplin [41] est confirmée par Richardson [42]. En observant des images de microscopie électronique par transmission, il distingue des « inner product » et des « outer product » pour les C-S-H (cf. Fig. 1.2).

Pour Richardson [42] :

- Les Inner product (Ip) sont homogènes et présentent une porosité inférieure à 10 nm. Le rapport $\frac{C}{S}$ varie de 1,2 à 2,3 avec une valeur moyenne à 1,75.
- Les Outer product (Op) ont une géométrie fibrillaire qui dépend du confinement subi. Si la formation a lieu dans des pores de grande dimension, le rapport longueur sur largeur est élevé (coarse fibrillar), si l'espace est plus restreint, on conserve un aspect anisotrope, mais avec une optimisation de l'espace occupé (fine fibrillar). L'espace situé entre les fibres de C-S-H constitue alors la porosité capillaire. La longueur des fibres est d'environ 100 nm, la largeur varie de 3 nm à plusieurs dizaines de nm.

Plus récemment, Constantinides et Ulm [43] s'intéressent à la relation entre structure des C-S-H et propriétés mécaniques, et reprennent une classification proposée par Jennings [44] que l'on pourra également considérer comme équivalente aux Ip et Op C-S-H : les C-S-H Hight Density (HD C-S-H) et

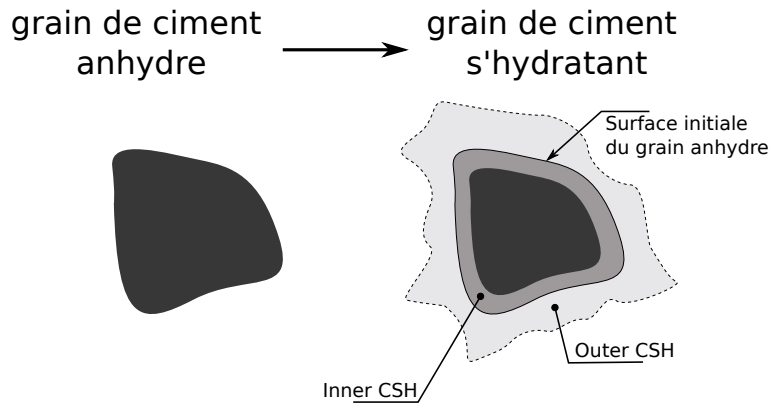


Fig. 1.2 – Schématisation d'un grain de ciment en cours d'hydratation.

Low Density (LD C-S-H) (cf. Fig1.3) .

Pour Jennings *et al.* [44–48], les C-S-H sont constitués de globules, regroupés selon des structures plus ou moins lâches. Selon les auteurs, la totalité de la porosité des C-S-H (LD ou HD) est accessible à l'eau, alors que seulement la porosité des C-S-H LD est accessible à l'azote.

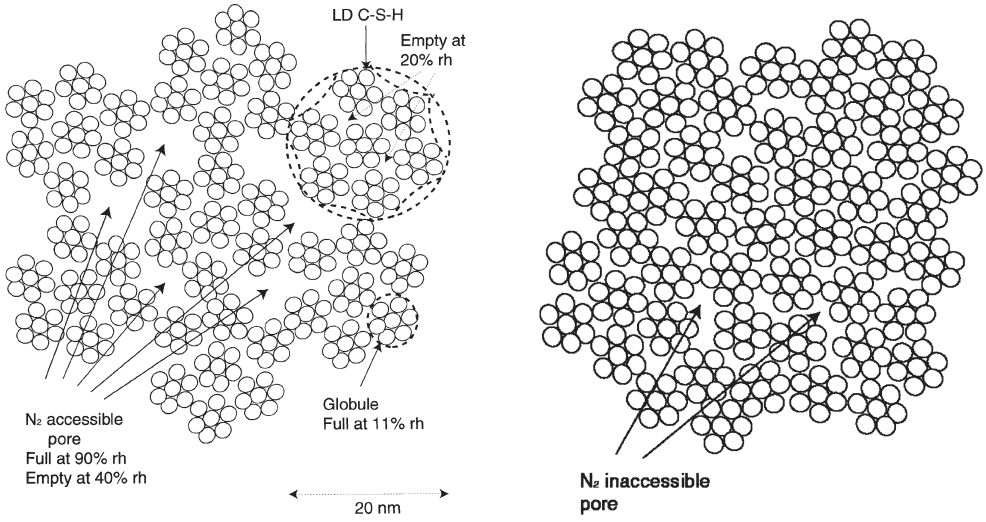


Fig. 1.3 – Représentation schématique des C-S-H LD et C-S-H HD selon Jennings [44].

Finalement, Richardson [31] compare les nombreux modèles proposés et suggère qu'ils sont dans l'ensemble en accord, chacun se résumant toujours à un assemblage de C-S-H de type tobermorite et jennite.

Stoechiométrie des C-S-H

Il existe trois phases distinctes de C-S-H en fonction du rapport $\frac{C}{S}$ [49] :

- Le C-S-H α correspond à une concentration en Ca^{2+} dans la solution interstitielle inférieure à 2 mmol.L^{-1}, pour un rapport $\frac{C}{S}$ compris entre 0,66 et 1.
- Le C-S-H β correspond à une concentration en Ca^{2+} comprise entre 2 et 22 mmol.L^{-1}, pour un rapport $\frac{C}{S}$ compris entre 1 et 1,5.

Nom	Formule	$\frac{C}{S}$ (-)	$\frac{H}{S}$ (-)	ρ (kg.m^{-3})	ϕ (%)	M (g.mol^{-1})	$\overline{v}$ (cm^3.mol^{-1})
Portlandite[1]	CH	-	-	2240	-	74	33
Hydrogrenats[2]	C_3AH_6	-	-	2520	-	378	150,1
Ettringite							
AFt saturé[1]	$C_6A\overline{S}_3H_{32}$	-	-	1750	-	1255	717
AFt sec[1]	$C_6A\overline{S}_3H_7$	-	-	2380	-	805	338
Monosulfoaluminate							
AFm saturé[1]	$C_4A\overline{S}H_{12}$	-	-	1750	-	1255	346
AFm sec[1]	$C_4A\overline{S}H_8$	-	-	2400	-	805	229
C-S-H							
Tobermorite saturé[2]	$C_5S_6H_9$	0,83	1,5	1800	-	802	445
Tobermorite sec[2]	$C_5S_6H_5$	0,83	0,83	2440	-	730	299
Jennite[2]	$C_9S_6H_{11}$	1,5	1,83	2440	-	1062	435
C-S-H saturé[3]	$C_{3,4}S_2H_8$	1,7	4	1760	28	455	259
C-S-H sec[3]	$C_{3,4}S_2H_3$	1,7	1,5	1860	28	365	128
Globules[4]	$C_{1,7}SH_{2,1}$	1,7	2,1	2450	18[5]	365	252
C-S-H LD, saturé[4]	$C_{1,7}SH_4$	1,7	4	1910	28[6]	365	252
C-S-H HD, saturé[4]	$C_{1,7}SH_4$	1,7	4	2100	13[6]	365	211

Tab. 1.1 – Propriétés physiques des hydrates de la pâte de ciment mature.

– Le C-S-H γ correspond à une concentration en Ca^{2+} supérieure à 22 mmol.L^{-1}, pour un rapport $\frac{C}{S}$ de 1,7. Cette concentration en calcium correspond à la concentration à l'équilibre en présence de portlandite solide (à 25 °C) ; ainsi, c'est principalement cette forme de C-S-H qui sera présente dans une pâte de ciment saine.

Les C-S-H α et β seront quant à eux présents dans des matrices carbonatées. Les C-S-H issus des réactions pouzzolaniques présentent aussi un $\frac{C}{S}$ plus faible (entre 0,8 et 1,6 dépendant du type d'additions et du temps d'hydratation [18]) et appartiennent à la famille des C-S-H β.

La teneur en eau des C-S-H peut varier dans une plage assez large en fonction de l'état de saturation du C-S-H. Ainsi, le rapport $\frac{H}{S}$ des C-S-H peut varier de 1 pour un C-S-H séché sous vide à -79 °C à 4 pour un C-S-H saturé en eau. Pour un C-S-H mis en séchage à HR = 11 %, ce rapport est égal à 2, ce qui est utilisé par Jennings pour la description de la porosité capillaire (globules de C-S-H désaturés).

1.1.3 Autres hydrates : hydrogrenats et sulfo-aluminates

Jusqu'à présent, nous nous sommes intéressés uniquement aux systèmes C/S/H, or le ciment s'hydrate en présence de gypse ($C\overline{S}H_{1/2}$) et de phases aluminates (C_3A et C_4AF).

Dans cette thèse, nous avons fait en sorte de pouvoir négliger ces phases dans un souci de simplification. En effet, le contenu en C_3A de nos ciments étant faible (cf. Tab. 2.3), ce sont principalement la portlandite et des C-S-H qui seront formés lors de la réaction d'hydratation (les C_4AF étant peu réactifs).

On verra toutefois lors des analyses thermiques (cf. § 2.5.4) que d'autres phases sont présentes mais en faible quantité. Ces phases secondaires sont principalement des sulfoaluminates de calcium hydratés : ettringite (AF_t) ou monosulfoaluminate (AF_m), et des hydrogrenats de type C_3AH_6.

1.2 Les additions minérales

Les additions minérales principalement utilisées en substitution de clinker dans le monde sont les laitiers, les cendres volantes, les fumées de silice et les fillers. Dans cette thèse, on se focalisera sur les cendres volantes en tant que matériaux de substitution du clinker, pour des raisons pratiques étant donné la difficulté de multiplier les formulations.

1.2.1 Les laitiers de haut fourneau

Les laitiers sont des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Lors de la production de fonte par mélange de minerais de fer et de coke, ils se séparent de la fonte en fusion par différence de densité. Un laitier de hauts fourneaux est principalement composé de SiO_2, Al_2O_3, CaO, MgO et FeO. Les laitiers de haut fourneau sont des matériaux présentant des propriétés hydrauliques latentes, *i.e.* qui se manifestent après activation (en présence de chaux par exemple).

1.2.2 Les fillers calcaire

Ce sont des particules fines minérales, généralement inertes, qui améliorent les propriétés physiques des bétons, soit lors de leur mise en oeuvre (ouvrabilité notamment), soit à long terme, en comblant les vides et en diminuant ainsi la porosité (d'où le nom de filler).

1.2.3 Les fumées de silice

Les fumées de silice sont de très fines particules ($\simeq$ 0,1 μm), généralement sphériques, produites lors de la réduction du quartz par des composés carbonés (charbon, coke) dans les fours à arcs électriques utilisés pour la production d'alliages de silicium. Elles sont le plus souvent utilisées lors de la formulation de béton haute performance (BHP) et ont un fort potentiel pouzzolanique car constituées quasiment à 100 % de silice.

1.2.4 Les cendres volantes

Les cendres volantes sont les résidus solides de la combustion du charbon. Selon leur origine et donc leur composition classique, elle peuvent avoir des propriétés hydrauliques (cendres calciques) ou pouzzolaniques (cendres siliceuses). Ces propriétés sont présentées dans les normes NF EN 450 [52] et ASTM C618 [53].

Pour la NF EN 450, il existe deux catégories de cendres volantes :

- Les cendres de type « V » : cendres siliceuses aux propriétés pouzzolaniques contenant moins de 10 % de CaO ;
- Les cendres de type « W », possédant des propriétés hydrauliques, et parfois pouzzolaniques.

Pour la ASTM C618, il existe trois catégories de cendres volantes :

- Les cendres de classe « N », sans propriétés particulières ;
- Les cendres de classe « F », présentant des propriétés pouzzolaniques ;

1. Odler [50]
2. Taylor [51]
3. Jennings et Tennis [45]
4. Jennings [44]
5. Porosité intra-globule de `C-S-H`
6. Porosité inter-globule de `C-S-H`, exclue des pores intra-globules

– Les cendres de classe « C », présentant des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques.

Les cendres volantes, de par leur action pouzzolanique, contribuent ainsi à diminuer la quantité de portlandite dans le béton en formant des silicates de calcium hydratés. Suite à l'hydratation des phases $\mathtt{C_3S}$ et $\mathtt{C_2S}$, le pH du milieu augmente (création de CH), permettant alors à la silice réactive des cendres de se dissoudre (Eq. 1.4). Fraay [54] a montré que ce n'est qu'à partir d'un pH de 13,2 que cette dissolution est amorcée. Ainsi, il faut que la réaction d'hydratation du ciment soit suffisamment avancée et ait libéré suffisament d'alcalins solubles pour atteindre des pH aussi élevés et alors enclencher la réaction pouzzolanique.

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow H_2SiO_4^{2-} \tag{1.4}$$

Les ions Ca^{2+} présents dans le milieu réagissent alors avec la silice dissoute pour former des silicates de calciums hydratés (Eq. 1.5).

$$\mathtt{a}Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 2(\mathtt{a}-1)OH^- + \mathtt{b}H_2O \rightarrow \mathtt{C_aSH_{(a+b)}} \tag{1.5}$$

D'un point de vue mécanique, la résistance à long terme est ainsi augmentée puisque des C-S-H remplissent les pores capillaires et remplacent les cristaux massifs de CH (qui n'ont pas d'utilité mécanique marquée) [12]. En revanche, à court terme, la résistance mécanique est moindre à cause de la lenteur de la réaction pouzzolanique [55].

La porosité est comblée [56] au fur et à mesure de l'avancement de la consommation de la portlandite par la réaction, amenant alors à une teneur plus faible en CH. Deux phénomènes antagonistes seront à évaluer : une sensibilité augmentée vis-à-vis de la carbonatation via la teneur plus faible en CH [15–17, 57–60] et des propriétés de transport améliorées grâce à la diminution de porosité. C'est ce point qui sera principalement abordé dans la thèse, à savoir quantifier cette sensibilité des formulations contenant des cendres volantes vis-à-vis de la carbonatation.

1.3 Description de la microstructure de la pâte de ciment durcie

Le bilan volumique global de la réaction d'hydratation est négatif (contraction Le Chatelier [61]). Le volume absolu des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes de l'eau consommée et du ciment anhydre. Ce phénomène occasionne un retrait dit chimique. De plus, on introduit généralement trop d'eau par rapport à ce qui serait nécessaire pour hydrater complètement le ciment ($E/C = 0{,}42$), et ce pour des raisons de mise en oeuvre. À la fin de la réaction d'hydratation, cette eau suplémentaire se trouvera sous forme liquide pour constituer des pores dits capillaires. Ces deux phènomènes conduisent conjointement à l'apparition d'une structure poreuse multimodale continue [62].

On propose Tab. 1.2 une classification simplifiée des différents modes poreux [45], complétée par la Fig. 1.4.

Les plus gros pores sont dus aux bulles d'air occlus lors du malaxage, volontairement ou non (en utilisant des entraîneurs d'air par exemple). Ces pores ont un rôle clé dans la résistance du béton vis-à-vis des cycles de gel-dégel, jouant le rôle de vase d'expansion lors du changement d'état de l'eau des pores en glace. Étant donné leur taille importante, ils ne sont jamais saturés en eau et sont donc peu importants au regard des transferts hydriques [63]. Néanmoins, combinés avec des fissures, ces pores peuvent tout de même rendre le matériau plus vulnérable aux attaques du CO_2 en facilitant sa

Nature	Diamètres	HR sat (%)	Description	Influence sur
Bulle d'air	0,1 - 1 mm	-	Bulles quasi-sphériques	Cycles gel-dégel
Pores capillaires (1)	50 nm - 10 μm	98	Grands capillaires	Résistance, durabilité
Pores capillaires (2)	10 - 50 nm	90	Petits capillaires	Résistance, durabilité, retrait à haute HR
Pores de gel				
Open-gel (3)	1 - 10 nm	20	Pores dans les C-S-H LD	Retrait, fluage
Dense-gel (4)	1,2 nm	0	Pores dans les C-S-H HD	Retrait, fluage
Mono-layer (5)	$< 0{,}5$ nm	0	Pores intra-globule	Fluage

Tab. 1.2 – Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis [45] (cf. Fig. 1.4). HR sat correspond à l'humidité relative en dessous de laquelle les pores sont vides d'eau calculée suivant la combinaison des équations de Laplace et de Kelvin.

diffusion.

Les pores capillaires (10 nm à 10 μm) sont dus au surplus d'eau de gâchage qui, ne participant pas à l'hydratation, reste sous forme liquide. La taille et le nombre de ces pores capillaires sont ainsi fortement dépendants du rapport E/C initial. Plus ce rapport est élevé, plus les pores capillaires seront nombreux. Ils sont détectables par porosimétrie par intrusion de mercure et observables en microscopie électronique à balayage.

Les pores de gel sont les pores les plus fins et ont un diamètre inférieur à 10 nm. Diamond *et al.* [64] [65] proposent deux gammes principales :

- Les grands pores des C-S-H ouverts (open-gel), de taille caractéristique $\simeq$ 5 nm, correspondant aux C-S-H LD dont la porosité totale est estimée à 28 %.
- Les pores des C-S-H HD, plus petits, de taille caractéristique avoisinant plutôt le nm.

Au final, étant donné la continuité de la structure poreuse, il peut être parfois difficile de différencier un petit pore capillaire d'un gros pore de gel. De plus, l'agencement des pores est amené à être modifié au cours du temps pendant l'hydratation ou dans le cas où une réaction pouzzolanique a lieu.

Impact de l'activité pouzzolanique - Cas des cendres volantes

L'addition de cendres volantes dans les mortiers provoque un accroissement de la porosité totale entre 10 et 20 jours d'hydratation [56]. Ceci est dû à un effet de dilution du clinker. L'augmentation de porosité est alors proportionnelle au taux de substitution de ciment en cendres volantes.

Après le déclenchement de l'activité pouzzolanique, la porosité totale restera toujours plus élevée que dans le cas non-substitué, la réaction pouzzolanique ne pouvant compenser l'effet de dilution.

Malgré cela, Wang *et al.* [66] montrent qu'après 4 ans d'hydratation, la distribution de taille de pores sur pâte de ciment est plus fine (*i.e.*, les pores sont plus petits) dans le cas substitué, grâce à l'effet de la réaction pouzzolanique. Si le taux de substitution reste raisonable, on peut alors constater une amélioration des propriétés mécaniques à long terme (après 90 jours).

Finalement, une étude complète proposée par Zeng *et al.* [67] sur plusieurs formulations à fort taux de substitution, combinant des résultats de porosimétrie par intrusion de mercure, d'adsorp-

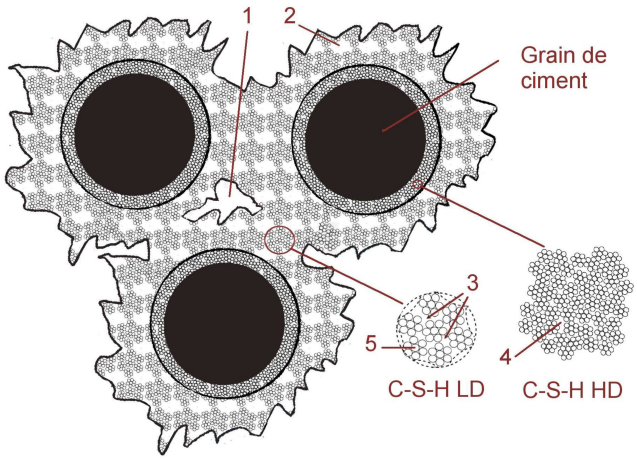


Fig. 1.4 – Classification des pores dans une pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis [45] tiré de [58] (cf. Tab. 1.2).

tion/désorption d'azote et d'analyse thermogravimétrique, suggère que :

- c'est surtout le rapport $E/liant$ qui influence la structure porale ;
- le taux de substitution a un effet au jeune âge sur la microstructure, mais cet effet est atténué au fur et à mesure que les cendres volantes réagissent.

La carbonatation est un phénomène de diffusion-dissolution du dioxyde de carbone au sein de la matrice cimentaire menant à terme à la corrosion des armatures. Dans un premier temps, on s'attardera sur le phénomène de carbonatation, et sur son effet au niveau des hydrates de la pâte de ciment et de la microstructure. On décrira ensuite les liens entre carbonatation et corrosion.

1.4 Description du processus de carbonatation des matrices cimentaires

1.4.1 Chimie du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est un gaz présent dans l'atmosphère terrestre, en concentration variable. En valeur moyenne, on constate généralement des valeurs entre 0,03 et 0,04 % de pression partielle en dioxyde de carbone (la valeur « record » de 400 ppm a été atteinte le 9 mai 2013, valeur enregistrée à Mauna Loa à Hawai par le NOAA [1] [68]). En millieu urbain, cette valeur peut atteindre 1 % au niveau des parois en béton armé des tunnels routiers étant donné les rejets dus aux moteurs à combustion.

Comme tous les gaz, il sera échangé à l'interface entre l'eau et l'atmosphère. Un équilibre dans le processus de dissolution va s'établir à la surface de l'eau. Cette solubilité peut être exprimée par la loi de Henry. Ainsi, à température constante, la concentration du gaz dissous dans l'eau est proportionelle à sa pression partielle.

D'après la loi des gaz parfaits, on peut écrire :

$$[CO_2] = \alpha_{CO_2} \frac{p_{atm}}{RT} \tag{1.6}$$

1. site de référnce qui enregistre en continu depuis les années soixante la concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère

conditions	naturelle	accélérée		
pression partielle	4 ppm	3%	10%	50%
$[CO_2]$ (mol.L^{-1}) à 20°C	1,641.10^{-6}	0,012	0,041	0,205

Tab. 1.3 – Concentration en dioxyde de carbone dans l'air en fonction de sa pression partielle.

où $[CO_2]$ est la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère, α_{CO_2} sa fraction molaire dans l'air, p_{atm} la pression atmosphérique, $R = 8,32$ J.mol^{-1}.K^{-1} la constante des gaz parfaits et T la température (cf. Tab. 1.3).

La loi de Henry nous permet alors d'écrire :

$$[CO_{2\ (aq)}] = H \times p_{CO_2} = H \times \alpha_{CO_2} p_{atm} \tag{1.7}$$

où H est la constante de Henry pour le CO_2, qui dépend 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 [69].

Un équilibre s'établit alors entre le dioxyde de carbone dissous $CO_{2\ (aq)}$ et l'acide carbonique H_2CO_3 selon l'équation :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows CO_{2\ (aq)} + H_2O \tag{1.8}$$

Cet équilibre est généralement simplifié et on représentera par H_2CO_3 la somme de l'acide carbonique et du dioxyde de carbone dissous. On pourra alors résumer les réactions précédentes selon la réaction (R_H).

$$CO_{2\ (g)} + H_2O \rightleftarrows H_2CO3 \tag{R_H}$$

$$[H_2CO_3] = K_H[CO_2] \tag{1.9}$$

avec $K_H = RTH_0$.

En présence d'eau, l'acide carbonique H_2CO_3 se comporte comme un diacide faible et cédera des protons au milieu, pour se dissocier en HCO_3^-, puis en CO_3^{2-}, selon les réactions $(R_{H_2CO_3})$ et $(R_{HCO_3^-})$:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \tag{$R_{H_2CO_3}$}$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+ \tag{$R_{HCO_3^-}$}$$

À l'équilibre, les lois d'action de masse de ces deux équations s'écrivent en fonction du produit des activités des espèces en solution (où $\{i\}$ est l'activité ionique de l'espèce i) :

$$K_{H_2CO_3} = \frac{\{HCO_3^-\}\{H^+\}}{\{H_2CO_3\}} \qquad pK_{H_2CO_3} = 6,35 \tag{1.10}$$

$$K_{HCO_3^-} = \frac{\{CO_3^-\}\{H^+\}}{\{HCO_3^-\}} \qquad pK_{HCO_3^-} = 10,33 \tag{1.11}$$

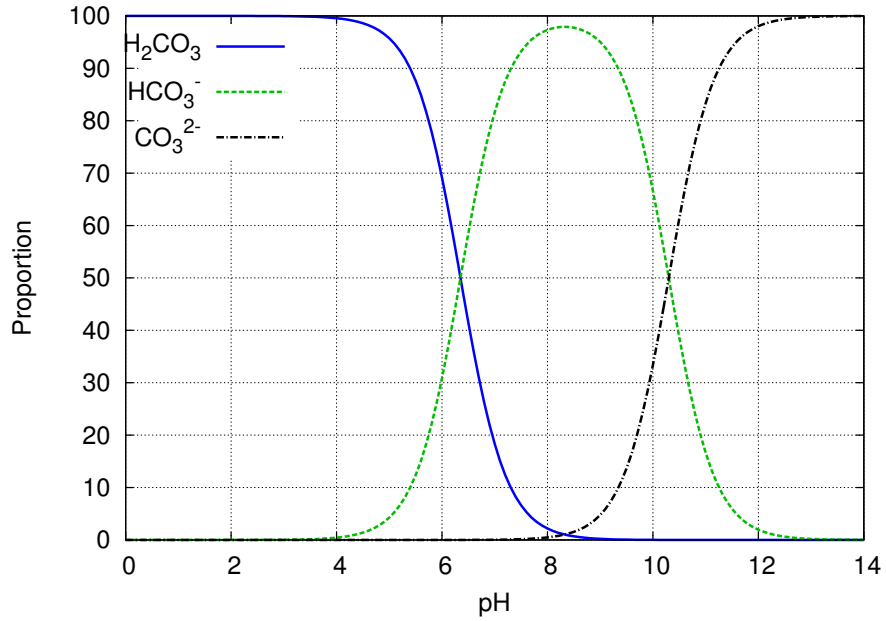


Fig. 1.5 – Diagramme de prédominance des espèces carbonatées en fonction du pH.

En toute rigueur, l'activité d'une espèce $\{i\}$ est reliée à sa concentration $c_i = [i]$ par la formule :

$$\{i\} = \gamma_i \frac{[i]}{c^o} \tag{1.12}$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i et c^o la concentration de référence prise égale par convention à 1 mol.L^{-1}.

Lorsque la solution est suffisamment diluée, on peut considérer que γ_i est égal à 1. Usdowski [70] montre que, pour le système $CO_2 - H_2O$, ceci est le cas pour une pression partielle en CO_2 inférieure à 10^5 Pa, soit $\alpha_{CO_2} = 1\%$, ce qui n'est pas vraiment le cas en carbonatation accélérée. Toutefois, dans un premier temps, on assimilera concentration et activité.

Le diagramme de spéciation des carbonates présenté Fig. 1.5 est obtenu en résolvant les équations précédentes et en prenant en compte l'autoprotolyse de l'eau (Eq. 1.13).

$$K_e = \{H^+\}\{OH^-\} \qquad pK_e = 14 \tag{1.13}$$

L'influence de la pression partielle en dioxyde de carbone sur le processus de carbonatation est importante. Plus la pression partielle est importante, plus logiquement la carbonatation progresse rapidement au sein du matériau. De nombreux auteurs ont ainsi cherché à relier les essais de carbonatation accélérée à la carbonatation naturelle [20, 21, 71]. Il en ressort que les C-S-H n'ont pas le même comportement et peuvent se décalcifier totalement lorsque la pression partielle augmente, ce qui n'est pas le cas en carbonatation naturelle. De plus, l'optimum d'humidité relative pour lequel la carbonatation est facilitée n'est pas le même selon la pression partielle de CO_2 [71]. Finalement, le polymorphisme de $\overline{CC}$ formés vont aussi dépendre de cette pression partielle (cf. § 1.4.5). On comprend donc qu'il est difficile d'obtenir une relation directe entre carbonatation naturelle et accélérée.

1.4.2 Carbonatation de la portlandite

La carbonatation de la portlandite est un phénomène bien identifié. C'est aussi le phénomène qui est à la base de la prise des liants dits « aériens » à base de chaux qui font prise en réagissant avec le dioxyde de carbone atmosphérique. On a vu que le dioxyde de carbone atmosphérique se dissolvait dans la solution interstitielle et libérait des protons H^+ diminuant le pH (cf. réactions ($R_{H_2CO_3}$) et ($R_{HCO_3^-}$)). La portlandite va alors elle même se dissoudre selon la réaction ($R_{\mathtt{CH}}$) et libérer des ions OH^- pour tamponner le pH.

$$\mathtt{CH} \rightleftarrows Ca^{2+} + 2OH^- \qquad (R_{\mathtt{CH}})$$

$$K_{\mathtt{CH}} = \{Ca^{2+}\}\{OH^-\}^2 \quad pK_{\mathtt{CH}} = 5,2 \qquad (1.14)$$

Les ions calciums ainsi libérés vont pouvoir réagir avec les ions carbonates et former du carbonate de calcium selon la réaction ($R_{\mathtt{C\overline{C}}}$). Les carbonates de calcium ainsi formés peuvent exister sous trois formes polymorphiques : vatérite, aragonite et calcite. Ce polymorphisme sera détaillé § 1.4.5. On notera toutefois que la forme la plus stable en conditions standards de température et de pression est la calcite [72].

$$\mathtt{C\overline{C}} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_3^{2-} \qquad (R_{\mathtt{C\overline{C}}})$$

$$K_{\mathtt{C\overline{C}}} = \{Ca^{2+}\}\{CO_3^{2-}\} \quad pK_{\mathtt{C\overline{C}}} = 8,5 \qquad (1.15)$$

On peut ainsi résumer la carbonatation de la portlandite à l'équation suivante (en utilisant la notation cimentière) :

$$\mathtt{CH} + \overline{\mathtt{C}} \rightarrow \mathtt{C\overline{C}} + \mathtt{H} \qquad (1.16)$$

On remarque alors que cette réaction s'accompagne d'une libération d'eau de structure dans le milieu.

On peut calculer la valeur de la concentration en CO_2 gazeux lorsqu'on se place à l'équilibre entre les différentes phases. On obtient par combinaison des équations (1.11), (1.13), (1.14), (1.15) et (1.9) :

$$[CO_2]_{eq} = \frac{K_{\mathtt{C\overline{C}}} K_e^2}{K_H K_{H_2CO_3} K_{HCO_3} K_{\mathtt{CH}}} \qquad (1.17)$$

À 20°C, $[CO_2]_{eq} = 3.10^{-15}$ mol.L^{-1}, soit une fraction volumique $\alpha_{CO_2} = 7,3.10^{-14}$ à la pression atmosphérique. On remarquera que cette valeur est bien inférieure aux valeurs minimales observées dans l'atmosphère. Ainsi, la carbonatation de la portlandite est un phénomène inévitable thermodynamiquement parlant.

Si l'on note $Q_{\mathtt{CH}}$ comme étant le produit d'activité de la portlandite hors équilibre et $Q_{\mathtt{C\overline{C}}}$ le produit d'activité de la calcite, on a alors :

$$Q_{\mathtt{C\overline{C}}} = \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{Ke^2}[CO_2][OH^-]^2[Ca^{2+}] = Q_{\mathtt{CH}} \frac{K_{H_2CO_3} K_{HCO_3}}{Ke^2}[CO_2] \qquad (1.18)$$

En combinant les Eq. (1.17) et (1.18), on obtient la relation Eq. (1.19) qui permet de représenter le domaine de stabilité de $\mathtt{CH}$ et $\mathtt{C\overline{C}}$ comme illustré sur la Fig. 1.6.

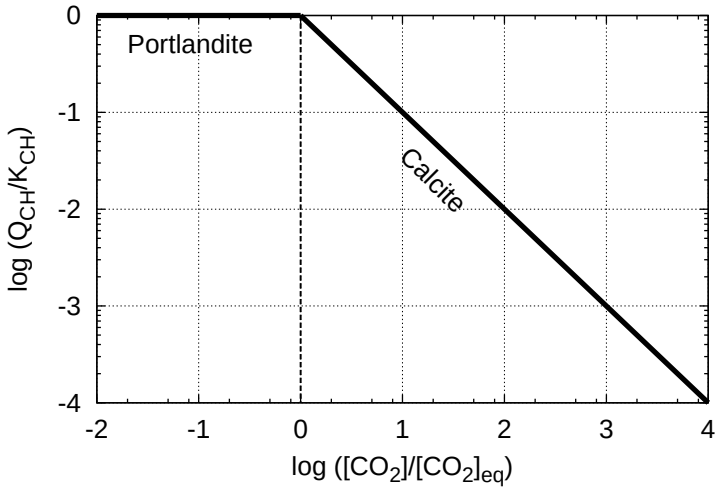


Fig. 1.6 – Domaines de stabilité de CH et $\mathtt{C\overline{C}}$ en fonction de la concentration en dioxyde de carbone.

$$\frac{Q_{\mathtt{C\overline{C}}}}{K_{\mathtt{C\overline{C}}}} = \frac{Q_{\mathtt{CH}}}{K_{\mathtt{CH}}} \frac{[CO_2]}{[CO_2]_{eq}} \tag{1.19}$$

1.4.3 Carbonatation des C-S-H

Comme on a pu le voir précédemment, les silicates de calcium hydratés représentent la part la plus importante de la pâte de ciment mature. Ils en sont pourtant la part la moins bien connue. Ainsi, même si la carbonatation de ces C-S-H a été étudiée par de nombreux auteurs qui en ont présenté les mécanismes, il reste de nombreux aspects à quantifier.

Les observations faites [73–75] aboutissent au constat que la carbonatation des C-S-H conduit à la formation d'un gel de silice et de carbonates de calcium, conséquence d'une dissolution progressive selon la réaction :

$$\mathtt{C}_x\mathtt{S}_1\mathtt{H}_z + x\mathtt{\overline{C}} \rightleftarrows x\mathtt{C\overline{C}} + \mathtt{SH}_t + (z-t)\mathtt{H} \qquad (R_{\mathtt{CSH}})$$

Le dioxyde de carbone en solution réagit avec les ions calcium libérés pour former des carbonates de calcium. Les anions silicates peuvent se condenser avec d'autres anions silicates pour former des C-S-H de plus faible rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$. On assiste alors à une polymérisation de chaînes de silicates [73, 76].

Richardson [77] aborde la carbonatation des C-S-H provenant de l'hydratation de ciment Portland. Dans le cas où la concentration en dioxyde de carbone n'est pas trop élevée (gentle carbonation), l'espace entres les fibres des Op-C-S-H (Outer product) est comblé par des microcristaux de $\mathtt{C\overline{C}}$ lors de leur carbonatation. La structure fibrillaire des Op-C-S-H est conservée relativement longtemps au fur et à mesure de la décalcification, pour finalement se dégrader en silice microporeuse.

Plus récemment, l'impact du rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ initial a été étudié sur la carbonatation de C-S-H de synthèse [78] à l'air ambiant. La spectroscopie au rayon X permet alors de montrer que les C-S-H avec un rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ initial de l'ordre de $1,3$ se décalcifient et polymérisent pour former du gel de silice. Pour des C-S-H de synthèse de rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ initial plus faible (de $0,75$ à $0,6$), la décalcification n'est pas complète, les auteurs observant toujours une majorité de siliciums type Q^2, ceci grâce à la structure particulière des C-S-H pour ces faibles $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ qui ne présentent pas de calcium interfeuillets. Finalement, pour des C-S-H synthétiques de rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ initial très faible ($> 0,5$), du gel de silice en quantité impor-

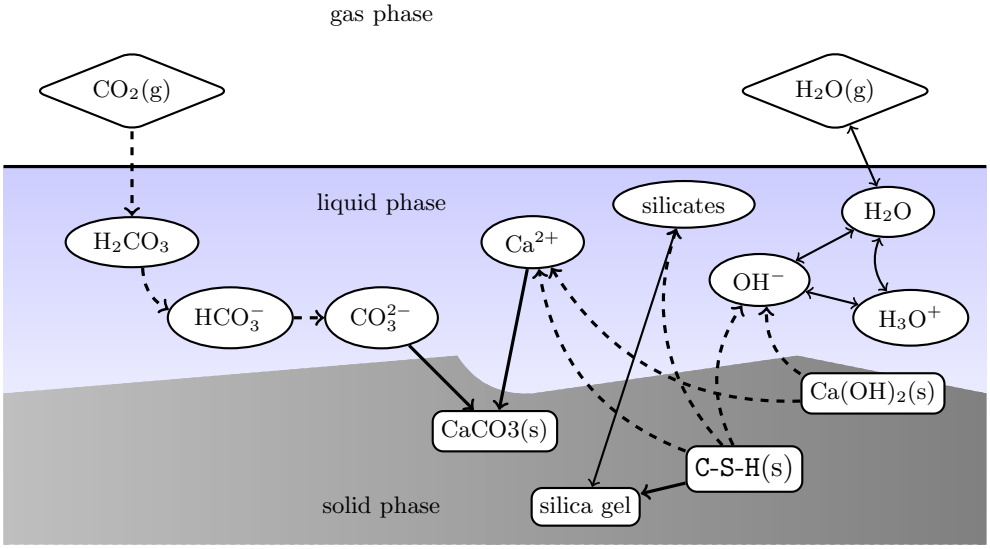


Fig. 1.7 – Principales espèces chimiques impliquées dans le phénomène de carbonatation.

tante est observé.

On s'attardera plus en détails sur la modélisation thermodynamique de la carbonatation des C-S-H au § 5.2.1. La Fig. 1.7 permet de résumer les différentes espèces chimiques impliquées dans la carbonatation d'une pâte de ciment contenant CH et C-S-H en présence d'eau.

1.4.4 Carbonatation des phases hydratées à base d'aluminates

On ne s'intéressera pas dans cette thèse à la carbonatation des phases à base d'aluminates, étant donné que le ciment utilisé possède une teneur faible en C_3A (cf. § 2), et que C_4AF s'hydrate difficilement. On peut toutefois indiquer que l'ettringite lors de sa carbonatation relargue énormément d'eau et forme de la vatérite qui évolue à plus long terme en aragonite [79]. Les hydrogrenats en revanche se carbonatent en monocarboaluminate de calcium qui se décompose ensuite en gel d'alumine et en carbonate de calcium [80], identifié plus récemment comme étant de l'aragonite [81].

1.4.5 Polymorphisme des carbonates de calcium formés

Les carbonates de calcium sont présents naturellement sous la forme de trois polymorphes. La calcite est le polymorphe le plus stable (à température et pression standard) et présente une structure cristalline rhomboédrique, de volume molaire égal à 35 $cm^3.mol^{-1}$. L'aragonite et la vatérite sont plus rares et présentent respectivement un réseau orthorhombique et hexagonal pour des volumes molaires de 34 et 38 $cm^3.mol^{-1}$.

On a pu évoquer précédemment la présence des trois polymorphes lors de la carbonatation de matériaux cimentaires. On pourra trouver dans [16] un récapitulatif intéressant des nombreux travaux sur ce sujet [14, 60, 74, 82–87] qui compare les facteurs prédominants qui donneront lieu à la formation de l'un des trois polymorphes : la teneur en dioxyde de carbone, la nature du réactif et les conditions de température et d'humidité.

La calcite est toujours la phase majoritaire observée, la vatérite et l'aragonite se transformant peu

à peu en calcite thermodynamiquement plus stable [88]. L'impact de la teneur en dioxyde de carbone est incertaine. En effet, selon les différents travaux, les conclusions peuvent être différentes. D'après [85], il n'y pas de différence significative entre la proportion des différents polymorphes quelle que soit la pression partielle en dioxyde de carbone. Pour [86], l'aragonite serait plus abondante à faible P_{CO_2}, alors que la proportion de calcite (et dans une moindre mesure de vatérite) augmenterait avec P_{CO_2}, contrairement aux résultats observés dans [82] où la teneur en vatérite diminue lorsque P_{CO_2} augmente.

Le rôle du réactif carbonaté est plus évident. Les anciens travaux de Grandet [83] sur la portlandite pure mise à carbonater mettent en évidence la présence de calcite. La présence d'aragonite et de vatérite serait alors liée à la carbonatation des C-S-H [84]. La teneur en vatérite serait plus importante lorsque le degré d'hydratation est élevé ; de ce fait, l'aragonite se formerait préférentiellement lors de la carbonatation de systèmes cimentaires jeunes et faiblement hydratés. Il est confirmé dans [14,87] que la présence d'aragonite et de vatérite coïncide avec une carbonatation prononcée des C-S-H. Ces auteurs mettent aussi en évidence une quatrième « forme » amorphe de carbonate de calcium (le moins stable thermiquement lors des essais d'ATG), typique des essais accélérés qui ne laisseraient pas le temps à des formes bien cristallisées de s'organiser. Ces formes amorphes sont aussi observées par Black et al. [89], Dubina *et al.* [**?**]

Black [89] a mis en évidence l'influence du rapport $\frac{C}{S}$ initial en ce qui concerne le type de carbonate de calcium formé lors de la carbonatation des C-S-H. De la vatérite est formée lorsque $\frac{C}{S} > 0,67$ alors que c'est de l'aragonite qui se formerait lorsque le $\frac{C}{S} < 0,5$. Ceci est en accord avec les constatations faites dans [75] où de la vatérite est identifiée lorsque le $\frac{C}{S}$ des C-S-H passe de 1,5 à 1, tandis que dans [90], on observe de la vatérite et de la calcite lorsque le rapport $\frac{C}{S}$ des C-S-H avoisine 1.

Finalement, Drouet [16] confirme que la vatérite et l'aragonite sont préférentiellement issues de la carbonatation des C-S-H et des phases sulfatées alors que la calcite serait majoritairement liée à la carbonatation de la portlandite. L'influence de la température et de l'humidité relative sur la formation des polymorphes est étudiée plus en détails. Il semblerait que plus l'humidité relative est basse, plus la proportion de vatérite et aragonite est élevée, ceci étant dû à une cinétique de transformation de ces deux polymorphes en calcite moins rapide à faible HR, car contrôlée par des réactions de dissolution-reprécipitation plus lentes. La température a un effet moins évident étant donné qu'elle agit à la fois sur la réaction de carbonatation en tant que telle et sur la transformation aragonite-vatérite en calcite. Il semblerait que la cinétique de transformation polymorphique soit accélérée par l'augmentation de température, mais qu'elle modifie aussi tous les autres mécanismes et équilibres, ce qui fait que l'on peut par exemple observer une prédominance de la vatérite et de l'aragonite à 50°C et pour de faibles HR. Cet effet de l'humidité relative est confirmé dans un récent article [**?**] à partir de mesure par spectroscopie Raman. Dans ce cas, les auteurs ont pu en effet montrer la présence de formes amorphes de $C\overline{C}$ pour des HR<20 %, de vatérite et d'aragonite pour 20 %<HR<80 % et de calcite pour des HR plus élevées.

On récapitule toutes ces observations sur le polymophisme des carbonates de calcium dans le Tab. 1.4.

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$)	35	34	38
Origine la plus probable	CH	C-S-H de faible $\frac{C}{S}$	C-S-H de $\frac{C}{S}$ élevé
		phases sulfatées	
Effet de T et HR	majoritaire à 20°C, fortes HR	majoritaire à 50°C, faible HR	

Tab. 1.4 – Trois polymorphes pour le carbonate de calcium : calcite, vatérite et aragonite.

1.5 Conséquences de la carbonatation

Maintenant que l'on a étudié l'influence de la réaction de carbonatation sur la composition chimique et minéralogique d'un pâte de ciment, on va s'intéresser dans les paragraphes suivants, aux conséquences de la carbonatation sur la microstructure, sur les propriétés de transfert et sur l'état hydrique de nos matériaux.

1.5.1 Modification de la microstructure

La carbonatation s'accompagne d'un réarrangement des phases solides. Ainsi, la microstructure sera modifiée par la dissolution de CH, la décalcification des C-S-H et la formation de $C\overline{C}$. Si CH se carbonate, le bilan volumique de cette réaction est fortement favorable à une réduction de la porosité étant donné que le volume molaire de la portlandite est de 33 $cm^3.mol^{-1}$ et que celui de la calcite est de 35 $cm^3.mol^{-1}$ (cf. Tab. 1.4).

En conditions de carbonatation naturelle comme accélérée, sur diverses formulations à base de CEM I, de nombreux auteurs mettent en évidence une chute de porosité [91–93]. Thiery [14] illustre le fait que cette baisse de porosité n'est pas uniquement due à la différence de volume molaire entre CH et $C\overline{C}$, et montre que les C-S-H participent activement à la réduction du volume de pore lors de leur carbonatation. Lorsque l'on étudie des matériaux cimentaires contenant des ajouts, on peut par contre aboutir à des résultats bien différents. Dans le cas de très forts taux de substitution (70 % de substitution du ciment par des cendres volantes par exemple), la porosité après carbonatation peut être supérieure à la porosité initiale [94]. Ceci confirme ainsi la nécessité de s'intéresser de près au bilan volumique de la carbonatation des C-S-H.

La distribution de taille de pores est aussi impactée par la carbonatation. Les mesures de porosité par intrusion de mercure réalisées sur CEM I à faible rapport E/C [91, 95] permettent d'observer une fermeture de la microporosité ($r_p < 0,1$ μm), mesures confirmées plus récemment par [96]. Thiery *et al.* [14, 97, 98] observent parallèlement à la fermeture de la microporosité, un déplacement du volume poreux vers les plus gros pores, particulièrement lorsque le rapport E/C augmente. Sur matériaux contenant des ajouts, Ngala [93] observe cette augmentation de volume de macropores de façon plus marquée. De manière plus générale, les récentes observations faites sur différentes formulations contenant cendres volantes ou laitier de haut fourneau [18, 99] montrent que chaque liant a un comportement potentiellement différent et qu'une tendance est difficile à discerner.

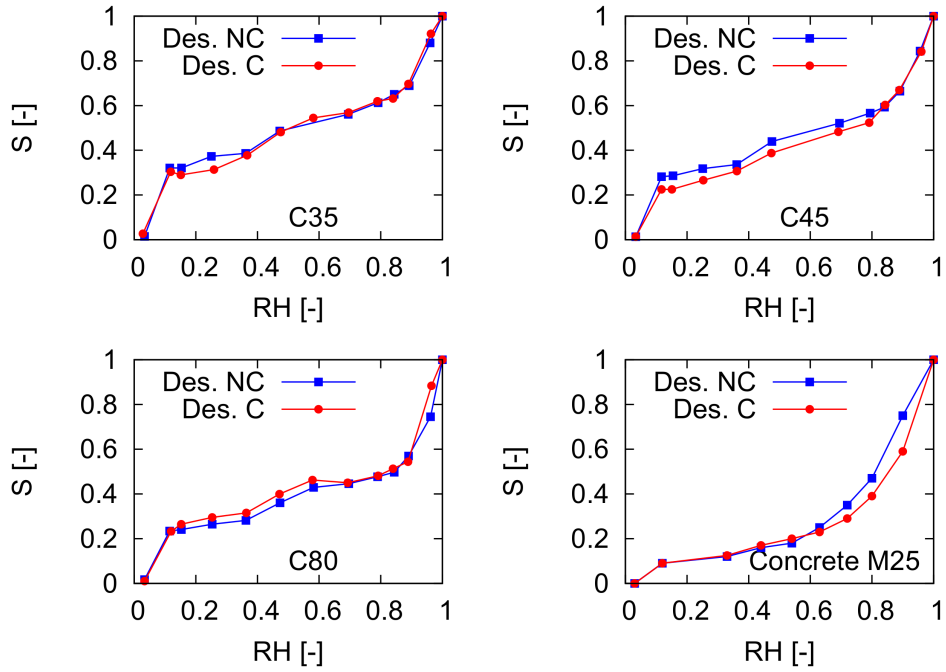


Fig. 1.8 – Isothermes de sorption-désorption obtenus sur formulations, 3 pâtes de ciment et un béton, NC = non carbonaté, C = carbonaté [98].

1.5.2 Modification des propriétés de transfert

La modification de la microstructure et de l'agencement des pores lors de la carbonatation va forcément impacter les propriétés de transfert de matière. Les coefficients de diffusion effectifs, que ce soit en phase gazeuse ou en phase liquide seront alors modifiés.

L'évolution de la perméabilité à l'eau liquide K_l est liée à deux phénomènes qui entrent en compétition : la réduction de porosité aura tendance à diminuer K_l, tandis que le réarrangement de la structure poreuse aura tendance à l'augmenter. Tous les auteurs ayant étudié le phénomène [97, 100] s'accordent sur une phénoménologie dépendante de la formulation. Les résultats obtenus sur des bétons à faible E/C tendent à montrer que l'effet de colmatage de la porosité est prépondérant, et ainsi la perméabilité à l'eau liquide est diminuée lors de la carbonatation. À l'inverse, sur des bétons de fort E/C, la perméabilité peut être plus importante après carbonatation, ce qui indique que le réarrangement de la structure poreuse facilite le transport de l'eau. Ces constatations rejoignent les résultats obtenus pour la perméabilité au gaz [101].

1.5.3 Modification de l'état hydrique

Thiery [98] passe en revue les différents effets du réarrangement de la structure porale induit par la carbonatation en ce qui concerne les isothermes de sorption-désorption. L'idée est de choisir une valeur adimensionnée pour s'affranchir de la modification du volume poral. Ainsi, en traçant les courbes de saturation en eau liquide S en fonction de l'humidité relative HR sur différentes formulations de pâtes de ciment et de béton, l'auteur constate qu'il n'y a pas de différence significative entre les carbonatés (carbonatation stabilisée en conditions accélérées à 50 % de concentration en CO_2 pour le béton et 10 % pour les pâtes) et non carbonatés (cf. Fig. 1.8). Ceci permet une simplification pour la modélisation.

La carbonatation a un effet sur le taux de saturation en eau liquide. Cet effet sera bien sûr atténué

au cours du temps puisque le taux de saturation en eau liquide est une variable dynamique qui va être modifiée par humidification ou séchage. Néanmoins, le taux de saturation ayant un effet notable sur la diffusion en phase gazeuse du dioxyde de carbone (cf. § 5.2.5), le transport de l'eau liquide (cf. § 5.2.5) et sur la diffusion en phase liquide (cf. § 5.2.5), il est intéressant de quantifier la contribution de la carbonatation à son évolution.

Si l'on étudie le taux de saturation liquide sans considérer de transport d'eau liquide, il sera influencé par deux phénomènes illustrés par l'Eq. (1.20) :

$$S_w = \frac{n_w}{\phi}\frac{M_w}{\rho_w} \tag{1.20}$$

où M_w est la masse molaire de l'eau et ρ_w sa masse volumique.

- La porosité ϕ diminue au cours de la carbonatation. Cela augmentera alors mécaniquement le taux de saturation en eau liquide.
- La quantité d'eau n_w (mol.L^{-1} de volume poreux) augmente. C'est ce point qui est le moins bien quantifié dans la littérature.

En effet, la quantité n_w est directement liée aux équations bilan de carbonatation des différents hydrates. Lors de la carbonatation de la portlandite, on a montré précédemment (cf. § 1.4.2) que tous les auteurs s'accordent sur le bilan d'une mole d'eau relarguée pour une mole de CH carbonatée.

Pour les C-S-H cette quantité d'eau est beaucoup moins bien identifiée. La plupart des auteurs proposent (comme on l'a fait au § 1.4.3) une équation bilan variable. D'autres considèrent que les C-S-H subiront une deshydratation totale au cours de leur carbonatation [102].

Barry *et al.* [103], dans leur modèle numérique de carbonatation, se basent sur les travaux de Fuji [38] et considèrent que la quantité d'eau relarguée par les C-S-H dépend de leur rapport $\frac{C}{S}$ par le biais de la formule $n = \frac{C}{S} + 0{,}8$ (n étant la quantité d'eau relarguée pour n moles de C-S-H carbonatés). Pour un $\frac{C}{S}$=1,7 cela se traduirait par 2,5 moles d'eau relarguée pour une mole de C-S-H carbonaté.

Ishida *et al.* [104], après une analyse de sensibilité comparant résultats expérimentaux et modèle, suggèrent qu'une mole de C-S-H de type $C_3S_2H_3$ relarguera 0,5 moles d'eau lors de sa carbonatation (en fait entre zéro et une mole). La densité du gel de silice ainsi formé ($S_2H_{0,5}$) est alors de 2100 kg.m^{-3}.

On s'intéressera dans cette étude à cette quantité d'eau relarguée par les C-S-H car elle est à la fois assez mal identifiée et la connaissance de cette donnée est importante en ce qui concerne l'évolution des propriétés physiques et chimiques de la pâte de ciment soumise au dioxyde de carbone. Il faut noter que notre approche sous-entend que les propriétés de sorption des C-S-H ne sont pas modifiées.

1.5.4 Corrosion

Dans les paragraphes précédents, on s'est intéressé aux diverses modifications induites par la carbonatation, tant chimiques (dissolution des hydrates et précipitation de $C\overline{C}$) que physiques (modifications de la microstructure) qui ont un effet immédiat. Il se trouve que ces modifications n'ont pas de réel effet néfaste sur le béton armé (sauf lorsque la microstructure devient plus grossière). Par contre, la portlandite, qui est présente dans un système cimentaire sain, assure la basicité de la solution interstitielle (pH=12,4). Ainsi, dans un béton armé, une fine couche nanométrique de $Fe(OH)_3$ imperméable se crée autour des armatures en acier, empêchant leur corrosion (cf. Fig. 1.9). Lorsque le pH baisse, et ce obligatoirement car on a vu que thermodynamiquement parlant la carbonatation était inévitable. Selon le potentiel électrique, les armatures peuvent se trouver dans la zone où ce n'est plus $Fe(OH)_3$ qui est prédominant mais Fe^{2+}. Ce changement de comportement est généralement effectué lorsque le

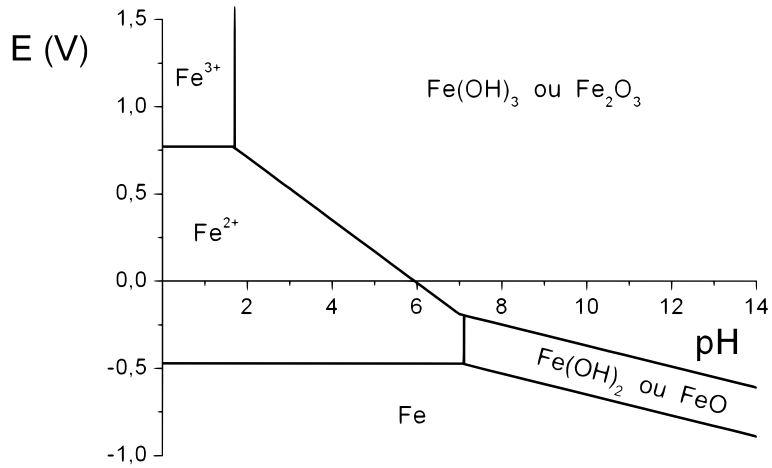


Fig. 1.9 – Diagramme potentiel *p*H du Fer. Électrode normale à hydrogène. Les domaines de prédominance des espèces aqueuses dépendent de la concentration totale en fer.

*p*H passe en dessous de 9.

Le temps mis par le dioxyde de carbone pour traverser l'épaisseur de béton entre l'atmosphère et les aciers va déterminer le temps de la période d'induction (cf. Fig. 2 et Fig. 1.10). Lorsque le front de carbonatation aura atteint les armatures, la période de propagation des défauts commence. On comprend alors tout l'intérêt de suivre l'évolution de la profondeur de carbonatation indiquée par la zone de virage de la phénolptaléine à *p*H=9. Toutefois, cette information est très limitée, étant donné, d'une part, que la corrosion peut être initiée pour des *p*H compris entre 10 et 11 [105] et que, d'autre part, le front de carbonatation n'est pas raide et que du dioxyde de carbone peut avoir pénétré en amont de la zone de virage de la phénolphtaléine. Ainsi, il serait intéressant d'obtenir des informations plus complètes qu'une simple zone de virage du *p*H pour suivre l'évolution de la carbonatation. Des profils spatiaux de *p*H, teneur en `CH` et de concentration en dioxyde de carbone sont des informations que l'on cherchera à obtenir, et sont des données de sortie indispensables à tout modèle de carbonatation en vue de leur validation. Si on cherche en plus à évaluer la vitesse de corrosion, par le biais d'un modèle numérique par exemple, une description physico-chimique complète de la carbonatation est nécessaire car la chimie de la solution interstitielle influence énormément le processus d'oxydation des aciers [106].

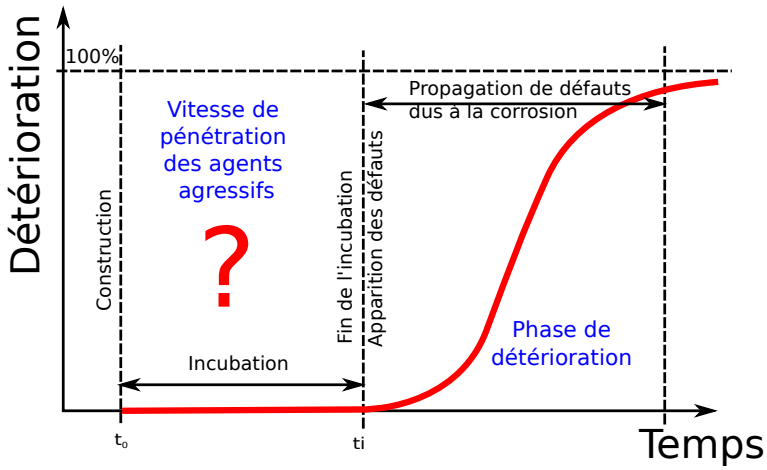


Fig. 1.10 – Évolution du niveau de corrosion des armatures en fonction du temps (d'après [107]).

Première partie

Présentation de la campagne expérimentale

Chapitre 2

Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, notre objectif est de présenter les matériaux utilisés et les formulations étudiées. On abordera les problématiques liées à la conservation et au prétraitement des éprouvettes avant l'essai de carbonatation accéléré à proprement parler. Ensuite, les techniques expérimentales de suivi de la carbonatation seront présentées : de très simples (suivi de masse, projection de phénolphtaléine) à plus pointues (microscopie électronique à balayage, RMN), en passant par des techniques robustes et éprouvées (gammadensimétrie, porosimétrie par injection de mercure, analyse thermogravimétrique). Toutes ces techniques ont été utilisées dans le but de suivre et appréhender la progression du CO_2 dans la matrice cimentaire, en observant son effet au cours du temps sur l'arrangement des phases solides de la matrice, la microstructure et l'état hydrique.

2.1 Matériaux utilisés

Pour cette étude, des pâtes de ciment et des mortiers sont formulés. Un ciment portland ordinaire CEM I 52,5 Le Teil et des cendres volantes siliceuses (Silicoline®) ont été utilisés pour la fabrication des pâtes de ciment. Les mortiers ont été fabriqués à partir du ciment CEM I 52,5 de Saint Vigor, de sable de Seine (0/4 mm) et de cendres volantes.

Les compositions chimiques des ciments ont été déterminées par analyse chimique élémentaire. La composition chimique des cendres volantes a été fournie par le fabriquant. Ces valeurs sont rapportées dans le Tab. 2.2. On complète ces valeurs par la composition minéralogique potentielle des ciments Portland d'après la formule de Bogue [3] dans le Tab. 2.3. On remarquera la très faible teneur en C_3A.

2.2 Formulations

2.2.1 Pâtes de ciment

Pour les pâtes de ciment, trois taux de substitution volumiques ont été choisis. Le ciment sera remplacé par des cendres volantes à hauteur de 0 %, 30 % et 60 % en volume, ce qui correspond à 0 %, 23 % et 51 % de substitution en masse. Ce choix a été fait pour se positionner au dessus des limites de la norme NF EN 206-1. On cherchera à montrer si les limites normatives [1] pourraient être repoussées si l'on considère seulement la durabilité vis-à-vis de la carbonatation.

Deux rapports massiques eau sur ciment (E/C) ont été choisis : 0,45 et 0,6. Ces rapports théoriques (sans substitution) seront désignés respectivement par CN et CP en référence aux essais de Baroghel-

1. La limite haute (classe d'exposition X0) du taux de substitution de ciment par des additions minérales est de 30 % en masse.

Constituants		CEM I Theil (%)	CEM I St Vigor (%)	Cendres Volantes (%)
Oxyde de calcium	CaO	66,31	65,38	3
Silice Soluble	SiO_2	21,55	20,54	50
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	2,87	3,59	29
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	2,42	4,13	8,5
Oxyde de sodium	Na_2O	0,17	3,59	0,7
Oxyde de potassium	K_2O	0,17	0,29	4,5
Oxyde de titane	TiO_2	0,17	0,19	1
Oxyde de magnésium	MgO	0,76	0,86	3
Anhydride sulfurique	SO_3	2,03	2,67	0,6
Oxyde de manganèse	MnO	0,01	0,07	0,5
Perte au feu à 1000C	PAF	2,24	1,24	2-5
Total des éléments dosés		100,19	99,98	99,29

Tab. 2.2 – Compositions chimiques des ciments et cendres volantes utilisés dans cette étude.

Composant	Teneur massique de Bogue (%)	
	Le Teil	St Vigor
C_3S	65,0	57,6
C_2S	17,3	17,8
C_3A	3,8	2,2
C_4AF	6,8	12,6
$C\bar{S}H_{1/2}$	4,5	6,2
Σ	97,4	96,4

Tab. 2.3 – Composition minéralogique potentielle des ciments Portland utilisés d'après la formule de Bogue [3].

Taux de substitution volumique (%)	0	30	60
Eau	0,586 kg/L	0,586 kg/L	0,586 kg/L
Ciment	1,303 kg/L	0,912 kg/L	0,521 kg/L
Cendres volantes	0,000 kg/L	0,273 kg/L	0,546 kg/L
C+CV	0,413 L/L	0,413 L/L	0,413 L/L
E/C	0,45	0,64	1,13

Eau	0,654 kg/L	0,654 kg/L	0,654 kg/L
Ciment	1,090 kg/L	0,763 kg/L	0,436 kg/L
Cendres volantes	0,000 kg/L	0,228 kg/L	0,456 kg/L
C+CV	0,346 L/L	0,346 L/L	0,346 L/L
E/C	0,60	0,86	1,50

Taux de substitution massique (%)	0	23	51

Tab. 2.5 – Pâtes de ciment - Formulation calculée pour différents taux de substitution volumique et différents rapports $E/(C + Cv)$. Résultats exprimés pour 1 litre de pâte de ciment. Le taux de substitution le plus élevé est hors norme (cf. EN 206).

Bouny [108]. On désigne les pâtes suivant leur E/C et ensuite suivant leur taux de substitution : par exemple CN30 pour un E/C=0,45 et 30 % de substitution en volume. Les quantités utilisées sont regroupées Tab. 2.5.

2.2.2 Mortiers

Les mortiers sont formulés de façon analogue aux pâtes. Deux taux de substitution en volume de 0 % et 20 %, soit 0 % et 15 % en masse, ont été choisis. Un rapport E/C est fixé pour les mortiers non substitués : 0,4. Le rapport sable sur ciment S/C est fixé à 2 pour une mise en oeuvre plus aisée (par rapport à un rapport S/C de 3 correspondant à une formulation plus classique). La substitution s'effectue seulement sur le ciment. On désigne un mortier par son taux de substitution en volume : ainsi M0 sera le mortier de E/C de 0,4 non substitué, M20 désignera le mortier E/C de 0,4 et 20 % de substitution en volume. Les quantités utilisées sont regroupées Tab. 2.7.

Taux de substitution volumique (%)	0	20	40
S/C	2		

Eau	$0,274$ kg/L	$0,274$ kg/L	$0,274$ kg/L
Ciment	$0,685$ kg/L	$0,548$ kg/L	$0,411$ kg/L
Sable	$1,371$ kg/L	$1,371$ kg/L	$1,371$ kg/L
Cendres volantes	$0,000$ kg/L	$0,095$ kg/L	$0,191$ kg/L
C + CV	$0,217$ L/L	$0,217$ L/L	$0,217$ L/L
E/C	$0,40$	$0,43$	$0,45$

Eau	$0,320$ kg/L	$0,320$ kg/L	$0,320$ kg/L
Ciment	$0,641$ kg/L	$0,513$ kg/L	$0,385$ kg/L
Sable	$1,283$ kg/L	$1,283$ kg/L	$1,283$ kg/L
Cendres volantes	$0,000$ kg/L	$0,089$ kg/L	$0,179$ kg/L
C + CV	$0,203$ L/L	$0,203$ L/L	$0,203$ L/L
E/C	$0,50$	$0,53$	$0,57$

Taux de substitution massique (%)	0	15	32

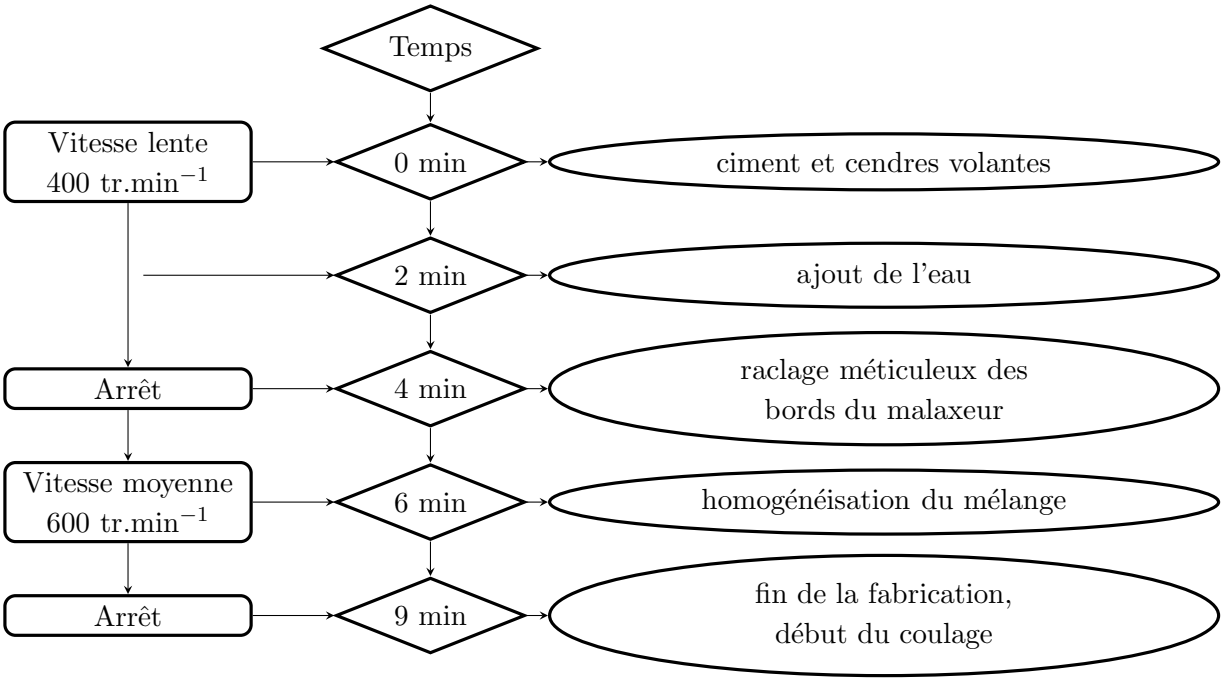
Tab. 2.7 – Mortiers - Formulation calculée pour différents taux de substitution volumique et différents rapports $E/(C+CV)$. Le rapport sable sur ciment reste constant $S/C = 2$. Résultats exprimés pour 1 litre de mortier. Encore une fois, le taux de substitution le plus élevé est hors norme (cf. EN 206)

2.3 Confection des éprouvettes

2.3.1 Pâtes de ciment

Mélange et obtention de la pâte

Le protocole de fabrication adopté pour les pâtes de ciment est le suivant :



Confection des éprouvettes

Des bouteilles plastiques lisses ϕ_{ext}=7 cm, ϕ_{int}=6,8 cm et h=14 cm, font office de moules. Elles ont l'avantage d'être parfaitement étanches et d'éliminer tout risque de dessication pendant l'hydratation. Les dimensions sont proches des moules cylindriques traditionnels « 7-14 ». Après démoulage, on obtient des cylindres de diamètre égal à 68 mm. Un entonnoir permet de remplir les bouteilles en trois étapes. Entre chaque tiers, la bouteille est lachée 10 fois d'une hauteur d'environ 7 cm de haut sur une suface dure dans le but d'évacuer les bulles d'air (les bouteilles ne sont pas vibrées). Le bouchon permet de sceller la bouteille de manière étanche. Pour plus de sécurité, du parafilm est ajouté au niveau du goulot. On notera que la consistance est de plus en plus fluide lorsque l'on augmente le rapport E/C et lorsqu'on substitue des cendres volantes au ciment.

Dispositif anti-ségrégation

Afin d'éviter toute sédimentation du ciment et d'assurer une bonne homogénéité des éprouvettes, on place nos bouteilles tout juste remplies dans un dispositif « anti-ségrégation ». À l'horizontal, les bouteilles tournent au rythme lent d'un tour par minute jusqu'à ce que la prise ait lieu (Fig. 2.1).

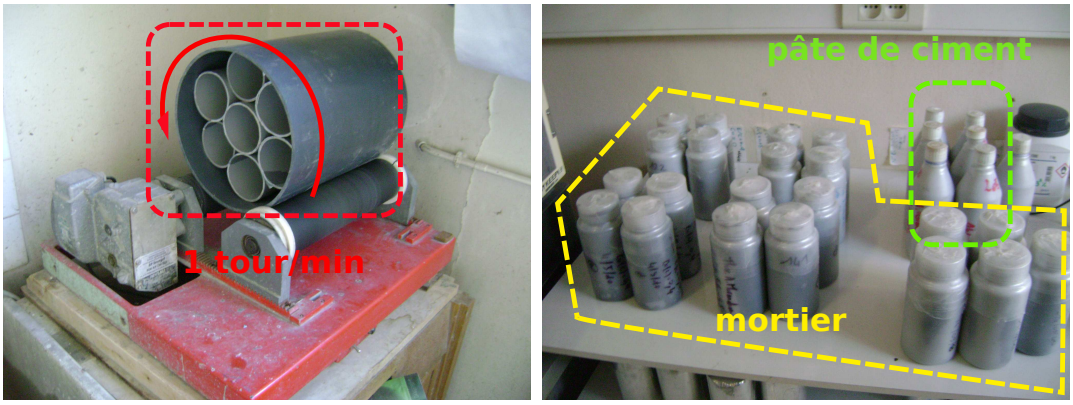


Fig. 2.1 – Dispositif anti-ségrégation utilisé et bouteilles non sciées en phase de conservation.

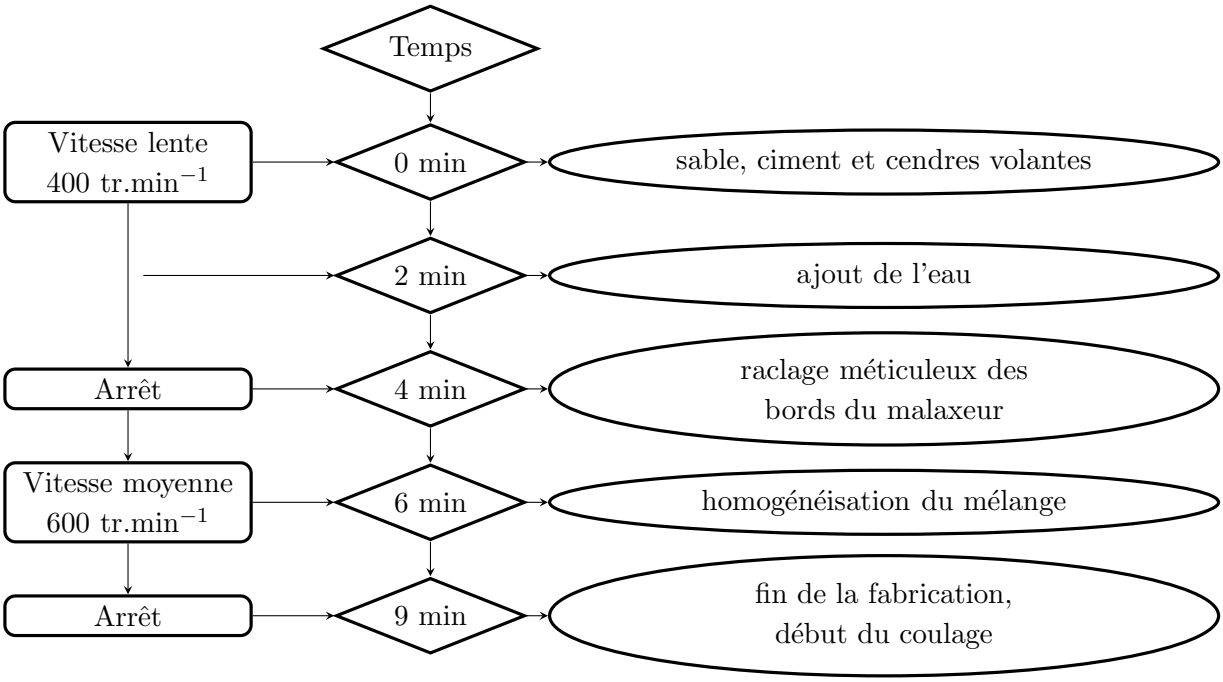
Conservation et stockage

Une cure endogène scellée est choisie pour nos éprouvettes : après prise, on retire les bouteilles du dispositif rotatif et on les conserve à la verticale. La température ambiante est contante et fixée à 20±2°C ; L'humidité relative est de 50±5 %[2]. Les éprouvettes ne contenant pas de cendres volantes seront les premières à être étudiées après six mois minimum de stockage. Celles contenant des cendres volantes auront au minimum 8 mois de cure endogène pour que la réaction pouzzolanique entre les cendres volantes et la portlandite soit la plus avancée possible au moment des essais.

2.3.2 Mortiers

Mélange et obtention de la pâte

Le protocole de fabrication adopté pour les mortiers est quasiment similaire à celui des pâtes.



2. Ceci n'étant pas réellement pertinent étant donné que les bouteilles sont scellées

Confection des éprouvettes

Comme pour les pâtes, des bouteilles plastiques lisses ϕ=7 cm, h=14 cm, font office de moule. La rhéologie des mortiers n'étant pas la même que celle des pâtes, des bouteilles au goulot beaucoup plus large sont utilisées car la consistance est beaucoup moins fluide, surtout pour les faibles rapports E/C et dans le cas sans cendres volantes. Un entonnoir adapté permet de les remplir. Elles sont remplies en trois fois. Entre chaque tiers, la bouteille est lachée 15 fois d'une hauteur d'environ 7 cm de haut sur une suface dure, dans le but d'évacuer les bulles d'air (les bouteilles ne sont pas vibrées). Le bouchon permet de sceller la bouteille de manière étanche. Il faut s'assurer qu'ancun grain de sable ne vient perturber cette étanchéité en se glissant entre le bouchon et le haut du goulot. Pour plus de sécurité, du parafilm est également ajouté pour assurer l'étanchéité.

Dispositif anti-ségrégation

Les mortiers étudiés ne semblaient pas nécessiter de précaution particulière pour éviter la ségrégation. Cela avait notamment été mis en évidence par Nguyen [58] qui a obtenu des profils de densité quasi homogènes à l'aide d'essais gammadensimétriques pratiqués sur des mortiers de formulation similaire. Toutefois, on verra § 3.2.2 que cette hypothèse n'est pas valable dans notre cas puisque l'on observera une légère ségrégation aboutissant à des profils de porosité non homogènes.

Conservation et stockage

Suivant la même approche que pour les pâtes de ciment, une cure endogène scellée est réalisée. La conservation se fait à la verticale, en atmosphère contrôlée à 20±2°C. Les premiers essais se feront au minimum 17 mois après le début de la cure, ce qui laisse largement le temps à la réaction pouzzolanique de se produire.

2.4 Essais de carbonatation accélérée

Comme nous avons pu le voir précédemment, la carbonatation nécessite des conditions environnementales particulières en humidité relative (HR). Il existe ainsi un optimum d'humidité relative, c'est-à-dire un optimum de saturation du milieu poreux. La loi de Kelvin permet de faire ce lien par le biais de la pression capillaire et de la courbe de sorption/désorption du matériau poreux. Cet optimum de HR varie en fonction des conditions expérimentales choisies [14, 16, 109].

Nos échantillons étant conservés de façon endogène pendant plusieurs mois, aucun séchage n'est possible durant cette phase. Ils seront donc dans un état quasiment saturé en eau liquide au moment où l'on veut procéder aux essais de carbonatation accélérée. Ils nécessitent donc un traitement préalable afin d'abaisser le taux de saturation régnant dans la porosité.

2.4.1 Sciage des éprouvettes

La scie utilisée est une scie rotative. La lame présente 2 mm d'épaisseur et chaque sciage se fait sous eau pour éviter tout dégagement de poussière et toute dégradation des éprouvettes à cause de la chaleur. Lors du sciage, on mesure la hauteur des éprouvettes avant et après sciage sur 4 génératrices du cylindre. En prenant en compte l'épaisseur du trait de scie, on obtient les barres d'erreur qui sont utilisées pour tracer les profils de porosité par intrusion de mercure et les profils obtenus par analyse thermo-gravimétrique.

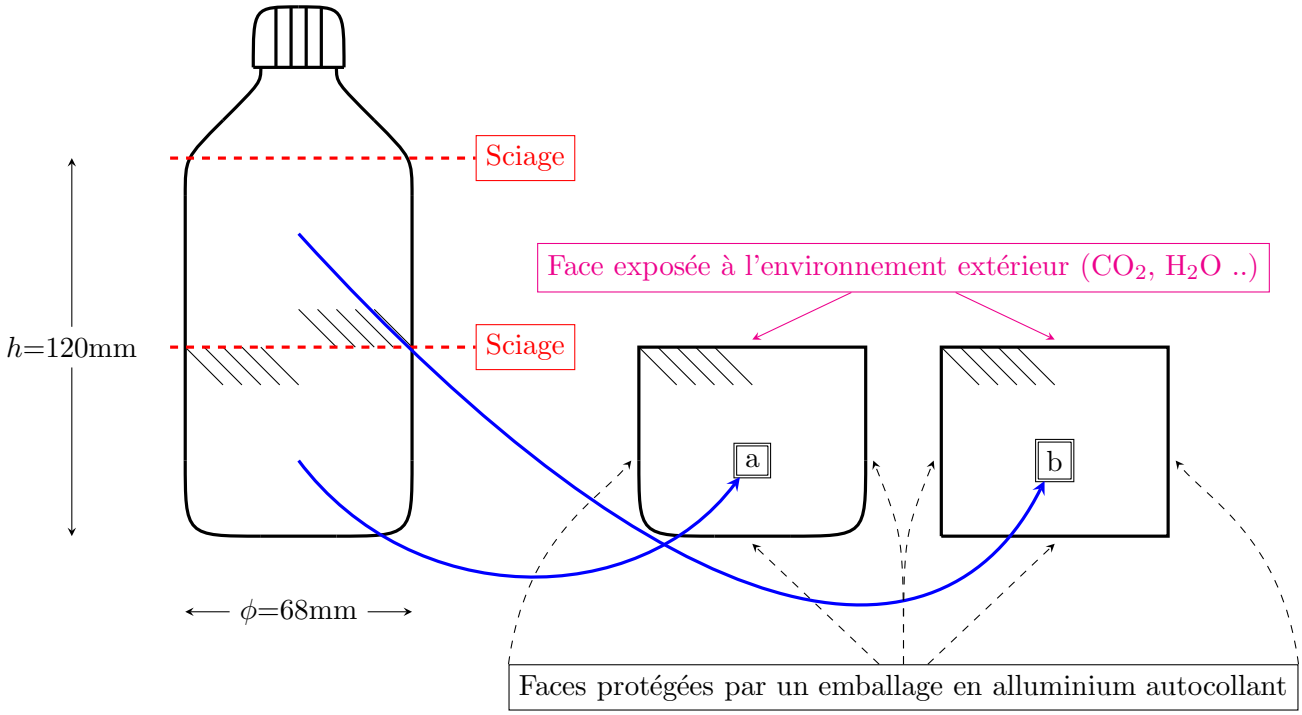


Fig. 2.2 – Sciage des bouteilles.

2.4.2 Emballage des éprouvettes

Les bouteilles sont sciées en deux endroits (cf. Fig. 2.2). Chaque bouteille fournira deux échantillons labelisés « a » et « b ». Le cône restant sera réservé à des études annexes (mesure de porosité). Les deux éprouvettes, d'une dimension d'environ 60 mm de hauteur et 68 mm de diamètre sont emballées avec précaution sur leur face latérale et sur la face inférieure avec de l'aluminium autocollant. Toutes les précautions sont donc prises pour que tous les phénomènes de transport (séchage et carbonatation) restent unidimentionnels. On fait légèrement chevaucher le papier autocollant sur la face exposée pour éviter toute fuite de CO_2 le long de la face latérale. On constatera par la suite, notamment lors du relevé de la profondeur de carbonatation lue par projection de phénolphtaléine, que quelques légers effets de bords peuvent encore exister malgré ces précautions. On verra aussi que dans la partie centrale de l'éprouvette l'hypothèse de transport unidimentionnelle est vérifiée.

2.4.3 Prétraitement

Un prétraitement est nécessaire avant toute carbonatation. En effet, suite à la cure endogène, nos éprouvettes sont quasiment saturées, ce qui empêchera toute diffusion du dioxyde de carbone, et enlève tout intérêt à une campagne d'essais accélérés. De nombreux auteurs se sont intéressés aux divers prétraitements existants [14, 16]. L'idéal serait d'attendre que l'équilibre hydrique s'opère au sein du matériau, mais cela peut prendre des mois sur des échantillons de grande taille. Par contre, si le temps est compté, le plus efficace est un séchage à température imposée suivi d'une période de « mise à l'équilibre » à HR imposée. C'est le choix qui est fait dans cette thèse, sachant qu'à l'issue de ce prétraitement l'état hydrique initial sera évalué à l'aide d'essais de gammadensimétrie.

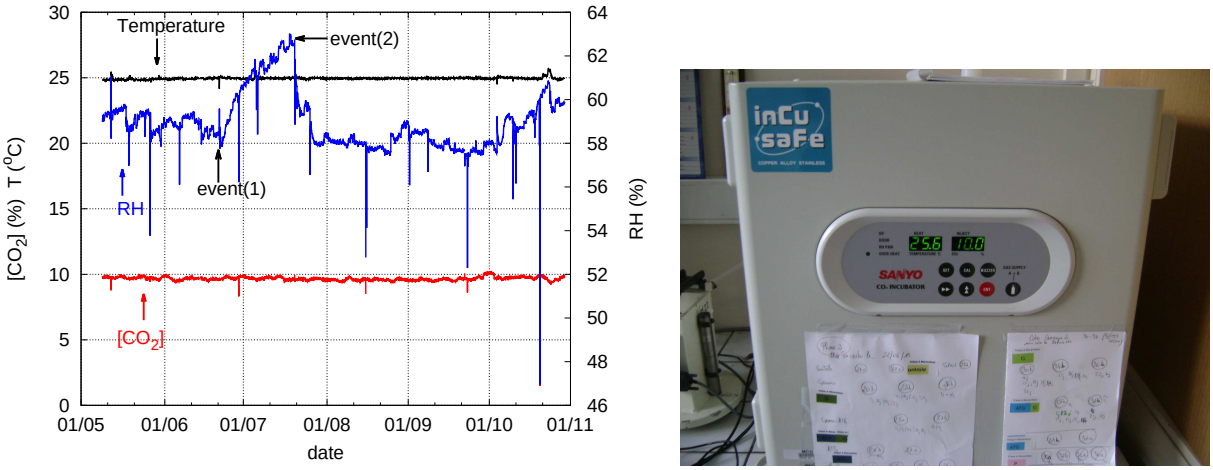


Fig. 2.3 – Suivi des conditions environnementales dans l'incubateur pendant les essais de carbonatation accélérée.

Ainsi, une fois nos éprouvettes emballées, deux prétraitements leurs seront appliqués :
– 56 jours (8 semaines) à 45±5°C en étuve ventilée,
– suivi pendant 56 jours (8 semaines) à 20°C et 63±5 % d'humidité relative imposée.

À l'issue de ce prétraitement, les 8 semaines à 45°C ont permis d'évacuer suffisamment d'eau du coeur des éprouvettes et les 8 semaines à 63% HR ont permis de ré-humidifier le bord des éprouvettes. On notera qu'il faudrait par contre attendre bien plus longtemps que 8 semaines à 63 % HR pour obtenir des profils hydriques homogènes étant donné la taille importante des éprouvettes et la faible vitesse de séchage (cf. Fig. 3.5).

2.4.4 Enregistrement des conditions expérimentales de carbonatation accélérée

Les éprouvettes sont placées face à carbonater vers le haut dans un incubateur à CO_2 du type MCO5-AC de **SANYO**. La concentration en CO_2 (10 %) dans l'incubateur est asservie par un capteur à CO_2 (fonctionnant par une mesure de conductivité thermique de l'air) relié à une électrovanne. Une bouteille de gaz (100 % de CO_2) alimente l'ensemble du montage. La température est aussi asservie et est fixée à 25±1°C. L'humidité relative est contrôlée à l'aide d'une solution saline saturée en NH_4NO_3 (63±5 %). Une sonde thermohygrométrique et de mesure de la concentration en CO_2 est ajoutée. Un ventilateur intégré à l'incubateur assure l'homogénéité de ces valeurs.

Notre choix s'est porté sur les sondes HM70 (mesure de T et HR) et GM70 (mesure de la concentration en CO_2) de marque **VAISALA**. Elles permettent de vérifier les conditions environnementales et d'en faire une acquisition sur PC. Le capteur à CO_2 est de type infrarouge et donne une mesure indépendante de l'humidité relative ambiante. On trouve un exemple de courbe de suivi Fig. 2.3. La température et la concentration en CO_2 sont parfaitement stables. En revanche l'humidité relative est plus difficile à contrôler. Il semble que la présence des éprouvettes influe sur l'humidité relative étant donné le séchage pendant la carbonatation.

On notera aussi que l'humidité relative a une forte influence sur la vitesse de carbonatation puisqu'un optimum de vitesse se dégage en conditions accélérées (dépendant de la pression partielle en dioxyde de carbone) autour de 55-65 % HR [14, 71, 110], ce qui explique notre choix de fixer l'humidité relative à 63 % pendant les essais de carbonatation accélérés.

2.5 Techniques d'analyse et de suivi de la pénétration de la carbonatation

Les essais de carbonatation accélérés ont été menés dans le but d'identifier des paramètres clés associés aux phénomènes. En combinant plusieurs techniques expérimentales de suivi, il est possible d'étudier trois aspects de la carbonatation : les mécanismes de carbonatation et de pénétration du CO_2, les évolutions de la microstructure poreuse et les changements de l'état hydrique. Chaque technique d'analyse et de suivi utilisée permet d'aborder un ou plusieurs de ces aspects de manière concomittante.

2.5.1 Indicateur coloré de pH : phénolphtaléine

La mesure de la profondeur de carbonatation est réalisée à l'aide d'un double décimètre. Un indicateur coloré permet de visualiser la zone de transition. Plusieurs indicateurs colorés existent (rouge de crésol, thymolphtaléine, bleu du Nil, etc.). On se contentera d'utiliser la Phénolphtaléine, indicateur coloré le plus couramment utilisé en génie civil. Thiéry [14] a d'ailleurs montré que les autres indicateurs donnaient un résultat similaire.

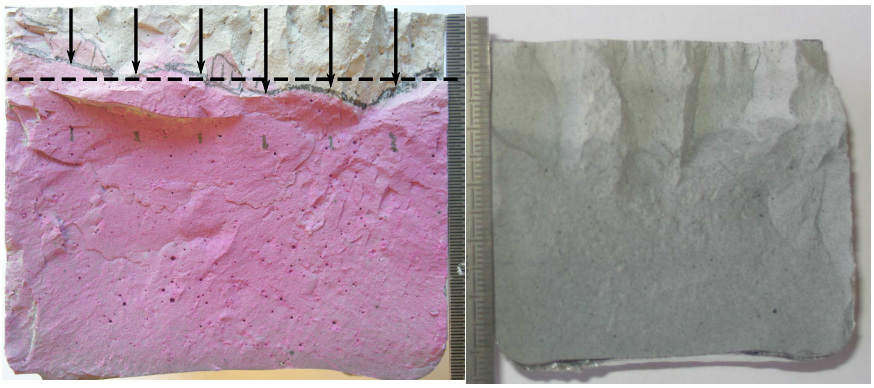
La phénolphtaléine est un indicateur coloré dont la zone de virage se situe autour de pH=9 (plus exactement entre 8,0 et 9,9). Cet indicateur permet de suivre visuellement l'évolution du front de carbonatation au cours du temps. Pour un pH supérieur à 9, la phénolphtaléine est en effet de couleur violette. Elle est incolore pour un pH inférieur à 9.

À chaque échéance, une éprouvette est fendue en deux au marteau et burin. La phénolphtaléine est ensuite projetée à l'aide d'un spray sous une hotte aspirante. On mesure l'écart entre la face exposée au CO_2 et la zone de virage en plusieurs points du front régulièrement espacés. Pour éviter que les effets de bords ne viennent influencer cette valeur, on ne prend pas de mesure à moins de 1 cm des faces latérales. La profondeur de carbonatation est définie par la médiane de ces 12 valeurs. On tracera les barres d'erreur en considérant les valeurs minimales et maximales pour illustrer l'amplitude de la variabilité. On remarque que les formulations avec cendres volantes permettent de visualiser la position du front de carbonatation sans phénolphtaléine. En effet, les cendres volantes ont une couleur qui noircit la matrice en zone saine, alors que les carbonates de calcium ont tendance à éclaicir la zone carbonatée étant donné qu'ils sont plus clairs et recouvrent les autres espèces, notamment les cendres volantes (cf. images obtenues par microscopie électronique à balayage § 4.3.2). On peut observer deux exemples de front de carbonatation, avec et sans phénolphtaléine sur la Fig. 2.4.

2.5.2 Mesure de porosité accessible à l'eau

Dans le but de caractériser les matériaux, des mesures de porosité à l'eau ont été effectuées [111].

Après avoir choisi une éprouvette coulée en milieu de gâchée dans le but d'avoir une mesure la plus représentative possible, on la sectionne en trois sous-échantillons en utilisant seulement le corps principal de la bouteille (suppression du cône qui fait office de goulot). Chacun des trois échantillons est ensuite saturé d'eau sous vide pendant 72 heures minimum. Après saturation, deux pesées successives sont effectuées, une dans l'air m_a et une dans l'eau m_s (pesée hydrostatique). Nos trois éprouvettes sont alors mises à sécher à 105°C jusqu'a équilibre (perte de masse inférieure à 0,05% en 24 heures). On procède alors à une troisième pesée m_d. La masse volumique apparente ρ, ainsi que la porosité à l'eau ϕ_w sont alors calculées à partir des Eq. (2.1) et Eq. (2.2), où ρ_w est la masse volumique de l'eau. La moyenne des trois valeurs obtenues est la valeur retenue pour la porosité à l'eau.



(a) (b)

Fig. 2.4 – Exemple de projection de phénolphtaléine à 14 jours de carbonatation accélérée pour un rapport E/C de 0,45. La profondeur de carbonatation est de 1,1 cm (a). Sur la formulation CP60 (b), on distingue nettement le front de carbonatation sans projection de phénolphtaléine à 7 jours à 1,8 cm coïncidant avec le front détecté par projection de phénolphtaléine.

$$\rho = \frac{m_d}{m_a - m_s} \times \rho_w \tag{2.1}$$

$$\phi_w = \frac{m_a - m_d}{m_a - m_s} \tag{2.2}$$

2.5.3 Gammadensimétrie (Gamma)

La gammadensimétrie est une méthode d'essai non destructive, permettant d'obtenir les variations de densité locale des matériaux étudiés en se basant sur l'absorption par la matière des rayons gamma émis par une source radioactive de Césium 137. Les Fig. 2.5 et 2.6 illustrent ce principe.

Lors de la carbonatation, du CO_2 d'origine gazeux se fixe sur la matrice cimentaire pour former des carbonates de calcium. Il en résulte une augmentation locale de la densité. Cette augmentation peut être observée sur une même éprouvette à différentes échéances dans le but de tracer des profils de pénétration du dioxyde de carbone dans la matrice cimentaire.

Il faut noter que lorsque nos matériaux sèchent ou s'humidifient, la perte/gain d'eau entraîne aussi une modification locale de la densité. Différentes hypothèses sont émises afin de déduire la répartition entre les variations dues à l'eau ou au CO_2.

La largeur du faisceau circulaire est de ±3 mm (*i.e.*, 6 mm de diamètre), on commencera donc nos mesures à 4 mm pour ne pas traverser le plateau rotatif. Pour chaque hauteur x d'auscultation, on effectue 10 rotations complètes de l'échantillon, soit 10 minutes de durée d'essai par hauteur d'acquisition. La face non emballée est placée contre le plateau rotatif pendant la durée de l'essai ce qui limite le séchage. Tab. 2.8 sont récapitulées les différentes profondeurs x choisies pour l'auscultation. Un essai de gammadensimétrie dans ces conditions durera donc 2h20.

La loi d'absorption des rayons gamma est de type Beer-Lambert (cf. Eq. 2.3). N_I est le nombre de photons incidents dans l'air, $N(x)$ est le nombre de photons ayant traversé l'échantillon d'épaisseur l et de densité $\rho(x)$ (kg.m^{-3}) à la hauteur d'acquisition x et μ (m^2.kg^{-1}) est le coefficient d'absorption

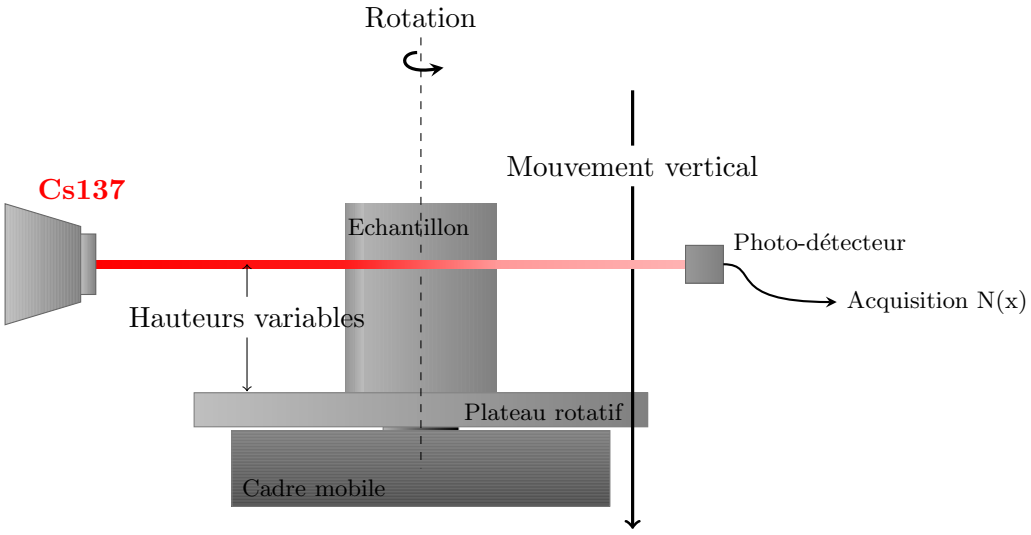


Fig. 2.5 – Principe de la gammadensimétrie.

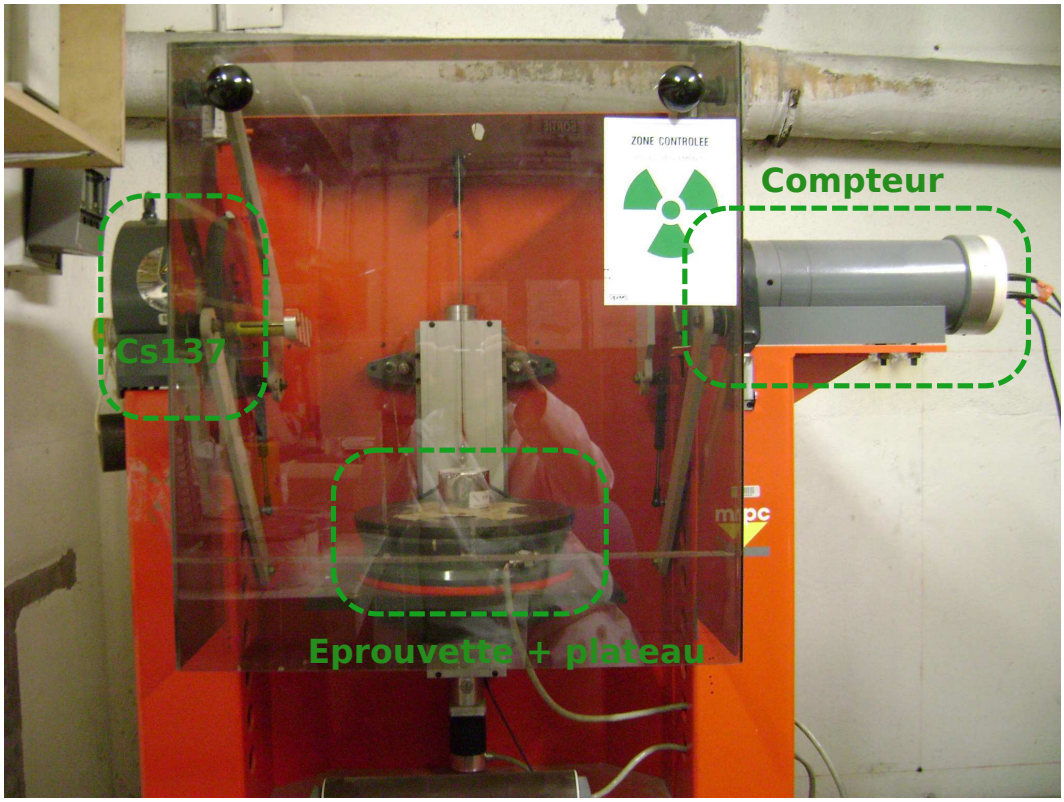


Fig. 2.6 – Présentation du dispositif de gammadensimétrie utilisé à l'Ifsttar.

x (mm)	commentaire
300	N_I initial (air)
4	
7	
10	
13	
16	
19	
22	
25	
30	
35	
40	
50	
300	N_I final (air)

Tab. 2.8 – Exemple de séquence d'acquisition de la gammadensimétrie, la séquence complète dure 10 minutes par hauteur, soit 2h20 au total (durée négligeable comparée à nos échéances de carbonatation accélérée). Le nombre de photons incidents N_I est la moyenne des comptages initial et final.

massique du matériau étudié (dépendant de son état hydrique et/ou de carbonatation).

$$N(x) = N_I \exp(-\mu\rho(x)l) \tag{2.3}$$

On peut calculer la variation d'absorption entre un état t et l'état initial NC t_0 (cf. Eq. 2.4).

$$Absorption(x,t) - Absorption(x,t_0) = \Delta A = \ln\left(\frac{N(x,t)}{N_I(t)}\right) - \ln\left(\frac{N(x,t_0)}{N_I(t_0)}\right) \tag{2.4}$$

On présentera au § 3.2.2 comment utiliser la gammadensimétrie dans le but de tracer des profils de teneur en carbonate de calcium.

On notera que les rayons ionisants ont un effet sur la carbonatation elle même [112], et peuvent dans certains cas, accélérer la carbonatation naturelle, voire provoquer une carbonatation au coeur du matériau cimentaire. Toutefois, les doses reçues par les éprouvettes testées ici sont bien inférieures aux doses nécessaires pour que de tels phénomènes deviennent significatifs.

Profils de porosité, de saturation en eau liquide et de teneur en eau

Dans ce paragraphe, on travaille sur des matériaux qui ne sont plus en train de se carbonater. On peut alors utiliser la gammadensimétrie pour tracer des profils de porosité et de saturation en eau liquide. La méthode a été utilisée par Villain et Thiéry [113] et comporte trois étapes :

1. À une échéance donnée t, on souhaite connaître les profils $\phi_\gamma(x,t)$ et $S_w(x,t)$; On réalise alors un essai de gammadensimétrie. On obtient $\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_t$, où x est la profondeur d'auscultation.
2. On sature notre échantillon de pâte de ciment sous vide pendant 72 heures au minimum. On réalise ensuite un essai de gammadensimétrie à l'état saturé. On obtient $\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_{sat}$.
3. La pâte de ciment est finalement mise à sécher à 105°C jusqu'à stabilisation [3]. On réalise un

3. Moins de 0,05% de variation de masse entre deux pesées espacées de 24 heures

dernier essai de gammadensimétrie à l'état sec. On obtient $\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_D$.

On sait ici que les différences d'absorption proviennent exclusivement des différences de quantité d'eau liquide entre les trois états précédents. On connaît la valeur de $\mu_w = 0,0857$ m^2.kg^{-1} qui est le coefficient d'absorption massique de l'eau, ainsi que sa masse volumique ρ_w. On en déduit alors les profils de porosité et de saturation en utilisant les Eq. (2.5) et (2.6).

$$\phi_\gamma(x,t) = \frac{\ln\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_{sat} - \ln\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_D}{l\rho_w\mu_w} \tag{2.5}$$

$$S_w(x,t) = \frac{\ln\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_t - \ln\left(\frac{N(x)}{N_I}\right)_D}{l\rho_w\mu_w\phi_\gamma} \tag{2.6}$$

Finalement, on peut calculer la teneur en eau liquide contenue dans le milieu poreux à l'aide des résultats et de l'Eq. (2.7).

$$n_w(x,t) = \phi_\gamma(x,t)S_w(x,t)\frac{\rho_w}{M_w} \tag{2.7}$$

Incertitudes liées aux mesures par gammadensimétrie

Les incertitudes liées à la mesure d'absorption par la gammadensimétrie ont été décrites par Villain [114] et Thiéry [14] et sont dues à trois facteurs :

- Celles liées à l'incertitude du rayonnement aléatoire de la source radioactive ;
- Celles liées à l'incertitude sur le coefficient d'absorption ;
- Celles liées au diamètre de l'éprouvette et au positionnement de celle-ci.

On s'aperçoit néanmoins que ces incertitudes sont négligeables par rapport aux incertitudes liées à la répétabilité des mesures sur des éprouvettes différentes et présentant des inhomogénéités locales (telles que les bulles d'air et les granulats, cf. § 3.1.3)

2.5.4 Analyse thermo-gravimétrique (ATG) et spectrométrie de masse

Prétraitement préalable à l'ATG : la cryosublimation

La cryosublimation n'est pas un essai à proprement parler, mais permet de sécher nos échantillons en sublimant l'eau liquide contenue dans les pores. C'est un préalable nécessaire avant les essai d'analyse thermo-gravimétrique et les essais de porosimétrie par intrusion de mercure [115].

Après un broyage au pilon dans un mortier, les grains de taille millimétrique (entre 1 mm et 5 mm) sont plongés dans l'azote liquide pendant 5 minutes. Une fois l'équilibre thermique atteint, toute l'eau contenue dans les pores se trouve sous forme solide. On place alors les grains sous un vide poussé pendant au minimum 72 heures. Toute l'eau solide se sublime et passe ainsi sous forme de vapeur qui est évacuée par la pompe à vide. D'un point de vue purement pratique, l'eau n'est en fait pas directement évacuée par la pompe à vide, mais piégée dans un refroidisseur sous forme solide.

Une fois la cryosublimation complète, les grains sont exempts de toute forme d'eau liquide. Ils peuvent alors être stockés dans un dessiccateur contenant du gel de silice et de la chaux sodée qui sont utilisés pour bloquer toute carbonatation ultérieure.

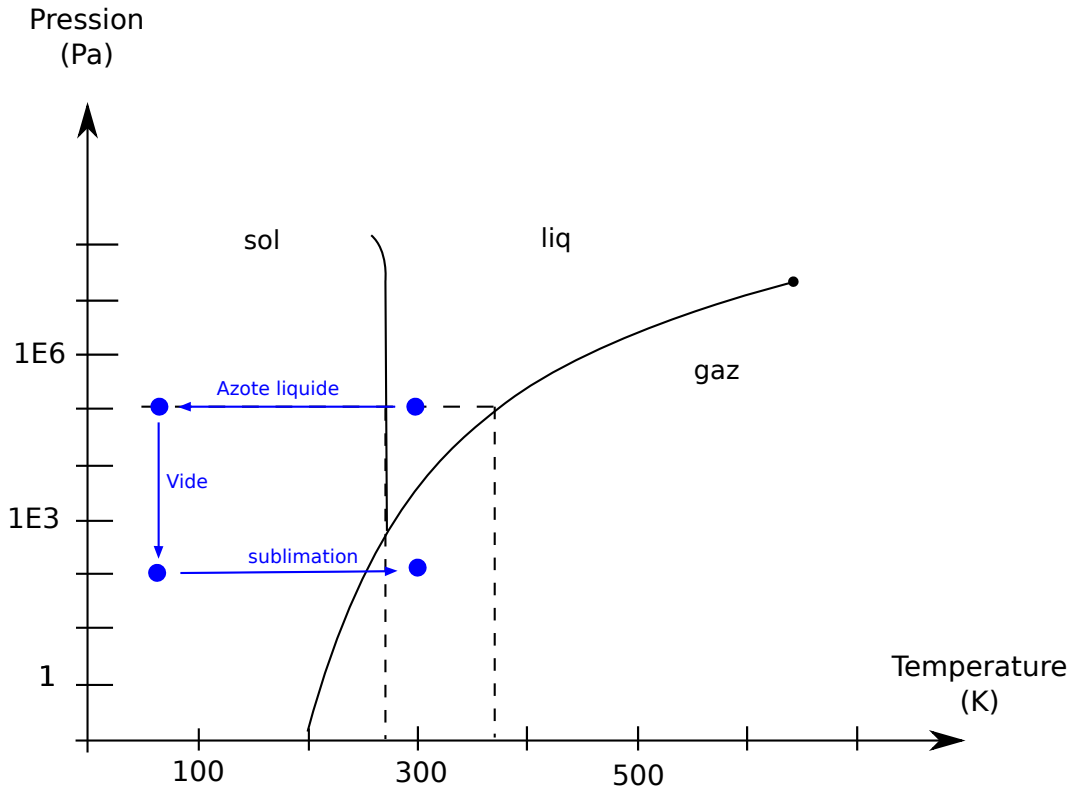


Fig. 2.7 – Diagramme de phase de l'eau, principe de la cryosublimation.

ATG

L'ATG consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température, allant de 35°C (température ambiante maximale) à 1150°C. On quantifie ainsi les espèces qui perdent de l'eau vapeur pour différentes plages de températures (`C-S-H`, `CH`), ainsi que les carbonates de calcium qui se décarbonatent et perdent leur CO_2 gazeux pour des températures plus élevées.

Les gaz dégagés lors de la chauffe sont récupérés et analysés par un spectromètre de masse qui nous permet d'identifier le numéro atomique des gaz émis. Le signal pour un numéro atomique donné est alors proportionnel au débit de gaz reçu. La détermination de la relation de proportionnalité nécessite une calibration de l'appareillage ATG+MS, soit via l'injection d'une quantité de gaz connue dans le spectromètre [116], soit en décomposant un solide bien identifié [116–118]. Ces méthodes ont notamment été utilisées par Maciejewski [116] dans le but de proposer une méthode quantitative de dosage ATG utilisant les résultats de spectrométrie de masse.

Les deux méthodes précédemment citées aboutissent à des résultats similaires. Il existe bien une relation linéaire, indépendante de la température et du débit de gaz de balayage (en évitant l'hélium), liant flux de gaz provoqué par élévation de température et courant mesuré par le spectromètre (Eq. 2.8).

Dans notre cas, on cherche à identifier l'eau et le dioxyde de carbone, ainsi la dérivée de la perte de masse DTG est directement proportionnelle à la somme des signaux reçus I_{CO_2} et I_w par le spectromètre de masse (cf. Eq. 2.8) où φ_A représente un flux de masse de A en g.s^{-1}, I_A un flux de charge en A et α un coefficient liant ces deux variables.

$$\frac{dm}{dt} = DTG = \varphi_{CO_2} + \varphi_w = \alpha_{CO2} I_{CO_2} + \alpha_w I_w \tag{2.8}$$

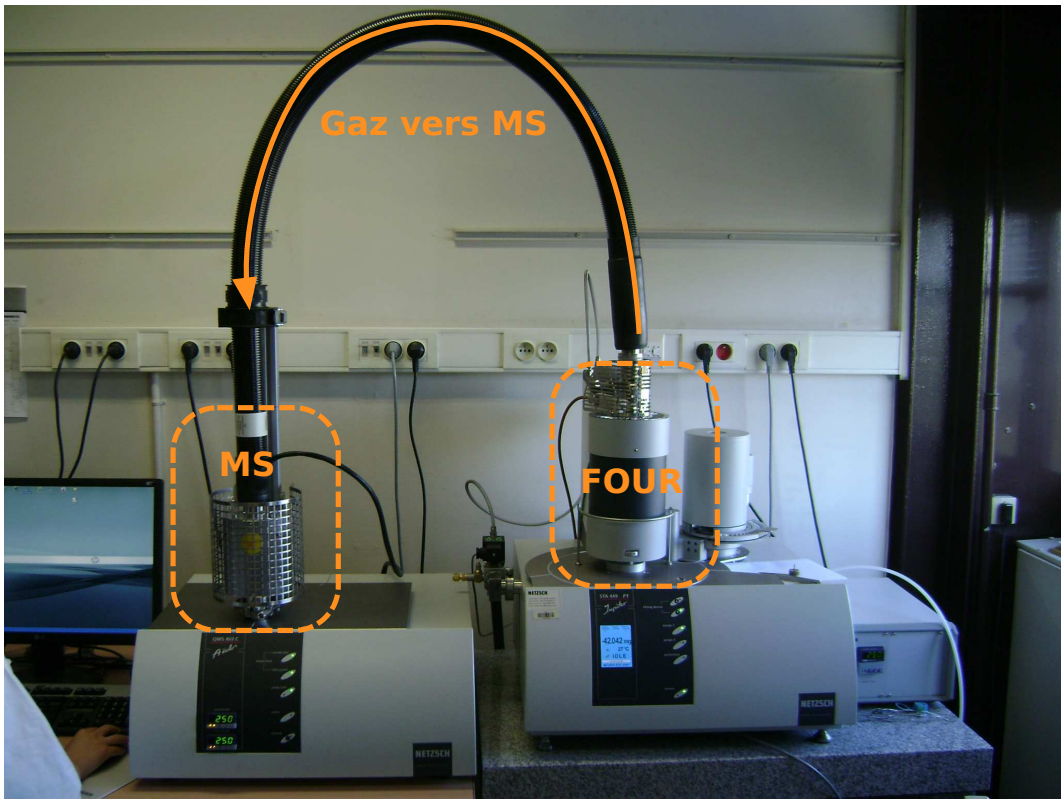


Fig. 2.8 – Thermobalance et spectromètre de masse utilisés à l'Ifsttar.

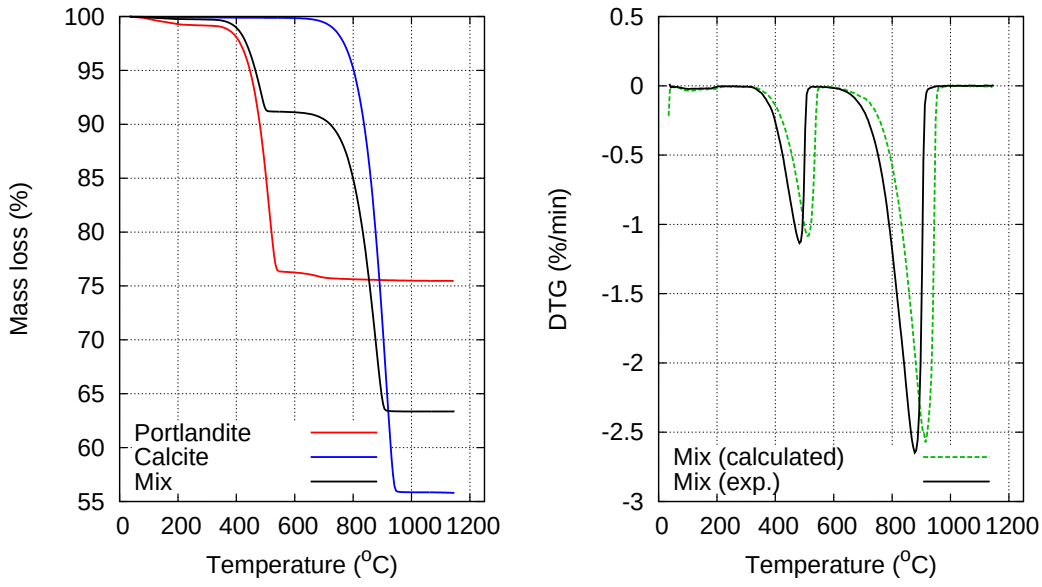
L'intérêt principal du spectromètre est de dissocier la perte d'eau et de dioxyde de carbone qui parfois peuvent avoir lieu sur des plages de températures qui se chevauchent. Sans spectromètre de masse, les pertes de masses à associer aux deux composés sont plus difficiles à évaluer. Une méthode efficace a été proposée par Thiéry [119] et permet de calibrer le spectromètre en se focalisant sur les zones de non chevauchement (à basse température pour l'eau et à très haute température pour le dioxyde de carbone), pour ensuite évaluer la contribution de chaque gaz dans la zone de chevauchement (autour de 500°C pour les systèmes très carbonatés de fort $E/C > 0,8$), tout cela à partir d'un seul essai. En ce qui nous concerne, il n'y a quasiment aucun moment où du dioxyde de carbone et de l'eau sont dégagés simultanément pendant la chauffe (E/C plus faibles). Pour cette raison, et par souci de simplicité, on fait appel à la spectrométrie de masse uniquement de manière qualitative (cf. Fig. **??**).

D'un point de vue pratique, pour chaque essai à réaliser, les grains préalablement cryosublimés sont conservés dans des petites boites, elles mêmes placées dans un dessicateur contenant du gel de silice et de la chaux sodée. Lors de l'essai, les grains sont broyés au mortier et pilon, puis tamisés à 315 μm. On prélève ensuite entre 60 et 100 mg de poudre que l'on place dans un creuset en titane. Le creuset est alors placé sur son support dans la thermobalance. Le four est fermé et un vide est créé, ensuite comblé par de l'argon inerte. Entre le moment où l'on sort l'échantillon de sa boite et où le vide se fait, il ne se passe pas plus de 10 minutes ce qui permet d'éviter toute carbonatation naturelle parasite. La termobalance et le spectromètre de masse utilisés ont été fournis par la société NETZSCH (cf. Fig. 2.8).

Dans le but d'illustrer le discours précédent, trois essais ont été réalisés avec deux corps purs et leur mélange (proportions indiquées dans le Tab. 2.9). La vitesse de chauffe est de 10°C/min de 20°C à 1150°C sous un flux d'argon. La Fig. 2.9 présente les courbes de perte de masse au cours de la chauffe

	portlandite pure à 99 %	calcite pure à 97 %
proportion massique (%)	39,0	61,0
masse pesée (mg)	34,3	53,7
δ_m ATG (%)	8,82	27,82
masse calculée (mg)	33,1	52,1
erreur (%)	3,5	3,0

Tab. 2.9 – Résulats ATG obtenus sur un mélange de portlandite et de calcite (Fig. 2.9).



(a) (b)

Fig. 2.9 – ATG sur portlandite, calcite et un mélange des deux (a). DTG sur un mélange de calcite et portandite, résultat expérimental et résultat calculé à partir d'une combinaison linéaire des résultats sur corps purs (b).

et leurs dérivées en fonction de la température.

La portlandite pure présente un pic caractéristique de perte de masse à 500°C. Étant donné les valeurs des masses molaires $M_{\mathtt{C}} = 56$ g.mol^{-1}, $M_{\mathtt{H}} = 18$ g.mol^{-1} et $M_{\mathtt{CH}} = 74$ g.mol^{-1}, on s'attend à avoir une perte de masse $\delta_m = 18/74 = 24$ %. On obtient bien 24 % (moyenne de deux essais réalisés).

La calcite pure présente quant à elle un pic de décomposition net à 900°C. Étant donné les valeurs des masses molaires $M_{\overline{\mathtt{C}}} = 44$ g.mol^{-1} et $M_{\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}} = 80$ g.mol^{-1}, on s'attend à avoir une perte de masse $\delta_m = 44/80 = 55$ %. On obtient 54 % (moyenne de deux essais réalisés) ce qui nous confirme que notre calcite est pure à 97 %.

Le mélange de ces deux corps présente quant à lui deux pics. Un pour la perte d'eau due à la présence de portlandite, un pour la perte de dioxyde de carbone due à la présence de calcite. On remarquera que le fait que l'on ait mélangé deux espèces ne semble pas influencer significativement la forme des pics. Les températures de décomposition sont légèrement décalées vers des températures plus faibles dans le cas du mélange, ceci à cause de léger effets cinétiques dus à la vitesse de chauffe et aux masses plus élevées introduites dans l'ATG lors des mesures sur corps purs (cf. Fig. 2.9). Les résultats de spectroscopie de masse peuvent être observés Fig. 2.10.

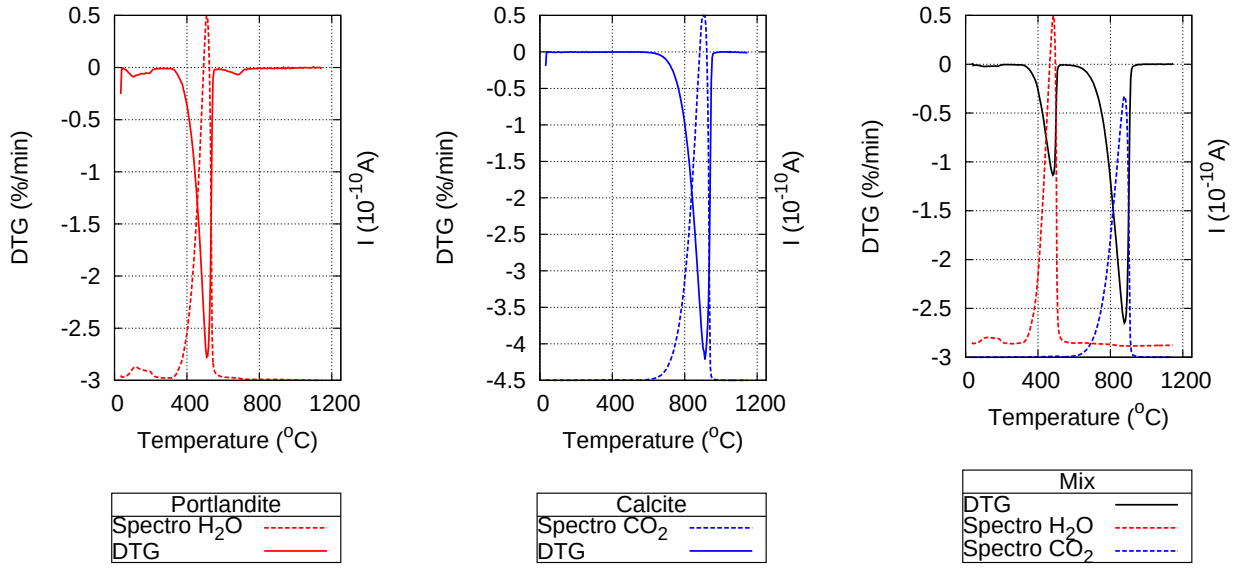


Fig. 2.10 – Mise en relation de la courbe de DTG et des résultats extraits de la spectroscopie de masse. De gauche à droite : Portlandite, Calcite et un mélange des deux corps purs. L'échelle de I n'est pas présentée car comme on l'a précisé précédemment, la spectroscopie de masse n'est pas utilisée de manière quantitative.

Espèce	Plages de décomposition	Références
C-S-H	pic à 140°C, de 25 à 550°C	[60, 120, 121]
Ettringite (AFt)	pic à 130°C, de 50 à 130°C	[122, 123]
AFm	200°C, de 180 à 200°C	[122–124]
Brucite ($Mg(OH)_2$)	350 à 450°C	[125]
Hydrogrenats (C_3AH_6)	270-300°C	[126]
Portlandite	380 à 600°C	[14, 87, 122]
Carbonates de calcium	580 à 1000°C	[14, 87, 122]

Tab. 2.10 – Espèces chimiques suceptibles d'être présentes dans nos pâtes de ciment, ainsi que leurs plages de décomposition thermique. Ces plages peuvent varier en fonction de la vitesse de chauffe. Dans notre cas, on choisit une vitesse de chauffe de 10°C/min.

On a ainsi vu qu'à chaque espèce présente dans le mélange est associée un pic de la DTG, ainsi qu'une plage de température de dégradation. En se basant sur un travail bibliograpique, on a listé dans le Tab. 2.10 les différentes espèces chimiques suceptibles d'être présentes dans nos pâtes de ciment, ainsi que leurs plages de décomposition. On notera notamment la très large plage de décomposition des carbonates de calcium : de 580 à 1000°C. Cette très large plage de décomposition correspond au polymorphisme des carbonates de calcium (calcite, vatérite et aragonite) qui se traduit par des différences de stabilité thermique. Ce polymorphisme a très largement été étudié dans la littérature [14, 16, 82, 83], cf. § 1.4.5. La calcite est l'espèce la plus stable et se dégrade aux alentours de 800°C. Aragonite et vatérite se transforment en une forme de calcite moins stable thermiquement qui se décompose à plus basse température.

Comme on l'a vu précédemment § 1.4, l'hypothèse la plus communément admise est que la calcite résulte principalement de la carbonatation de la portlandite, et que la carbonatation des C-S-H, des phases alumineuses et sulfatées aboutit à la création de vatérite et aragonite [80, 81].

Pour quantifier la perte de masse associée à une espèce chimique, plusieurs méthodes peuvent être utilisées. Soit on procède à la déconvolution des différents pics de la DTG et on calcule ensuite la perte de masse associée en calculant l'aire sous les pics, soit on considère que le chevauchement des pics est négligeable et on calcule la perte de masse de chaque espèce en attribuant des plages de températures à chaque espèce chimique.

Un comparatif de ces deux méthodes est effectué dans les deux paragraphes qui suivent.

Déconvolution, logiciel *Peak Separation*

Pour effectuer la déconvolution des différents pics, on a comparé deux méthodes :

– Déconvolution « semi-automatique » à l'aide du logiciel fourni par NETZSCH *Peak Separation* ;

– Déconvolution par itérations manuelles à l'aide d'un logiciel libre : *fityk*.

La première méthode ne donnait en effet pas satisfaction quant aux résultats obtenus, ce que l'on peut observer sur la Fig. 2.11 qui présente deux cas types de déconvolution sur la pâte de ciment CN, dans un cas non carbonaté (NC) et dans un cas totalement carbonaté (C). Le logiciel *Peak Separation* permet une utilisation purement manuelle (assez peu pratique car rébarbative et visuellement inadaptée) jusqu'à totalement automatique (peu recommandé car les résultats sont souvent aberrants). Après identification du nombre de pics et de leur emplacement, le logiciel propose un premier jeu de paramètres ajustés (méthode de Gauss-Newton hybride) via une fonction de type Fraser-Suzuki (Gausienne asymétrique).

Dans le cas NC, la déconvolution est rapide et réaliste, car le nombre de pics est limité à 4 et qu'ils sont assez bien séparés, ce qui facilite le calcul. L'opérateur n'a donc pas de modification à faire après le premier ajustement proposé par le logiciel. Par contre, si l'on fait la somme de 35 à 1150°C de la perte de masse totale, on ne retombe pas sur la somme totale proposée par l'ATG (cf. Tab. 2.12). Ceci est dû au fait que le logiciel ne prend pas en compte le décalage lié à une DTG non nulle au départ.

Dans le cas totalement carbonaté, il est par contre très difficile d'obtenir un jeu de 6 pics réalistes après une déconvolution sur toute la plage de température. En effet, après une première identification des pics, il faut que l'opérateur contraigne manuellement des valeurs ou des signes (typiquement des pics à amplitude positive ou encore des pics centrés de façon irréaliste), et même après plusieurs itérations, le résultat est à la fois non satisfaisant voire incohérent (pics s'étalant sur de trop grandes plages de température, très fortement asymétriques, voire présentant un gain de masse). Il faut alors se limiter à une plage de température qui nous intéresse et déconvoluer plage par plage. On peut par exemple observer la répartition des modes des carbonates de calcium. Encore une fois, si l'on fait la somme de la perte de masse obtenue sur les plages de température traitées et la somme donnée par l'ATG, il manque de la masse (cf. Tab. 2.12).

En conclusion, cette déconvolution « semi-automatique » n'est pas satisfaisante, car même si elle permet d'observer visuellement la contribution de chaque espèce, elle reste « qualitative » puisque la perte de masse totale mesurée est éloignée de la perte totale réelle alors que l'on cherche ici une méthode quantitative. Cela nous a amené à utiliser un logiciel plus performant permettant une meilleure déconvolution.

Déconvolution, logiciel *fityk*

Fityk est un logiciel gratuit sous licence GPL. Il est présenté par ses concepteurs comme un logiciel de traitement de données et d'ajustement de courbes non linéaires. Dans notre cas, l'avantage de *fityk* par rapport au logiciel *Peak Separation* est d'être bien plus performant pour des ajustements manuels. En effet, même si *fityk* laisse plus de choix quant au type d'algorithme utilisé (Nelder-Mead,

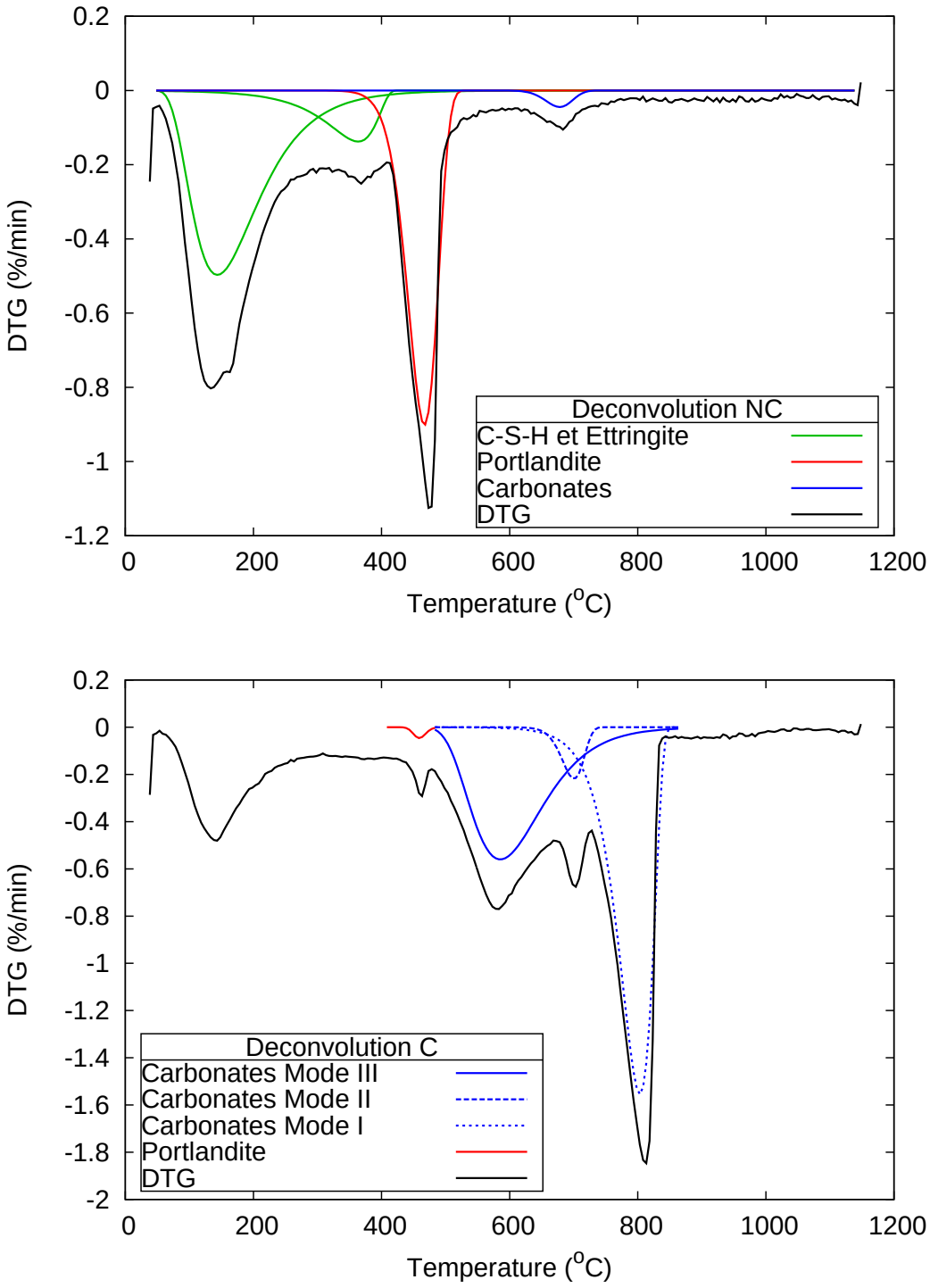


Fig. 2.11 – Déconvolution des profils de DTG sur échantillons non carbonaté (NC) et carbonaté (C) pour CN en utilisant le logiciel Netzsch (pâte CN).

Levenberg-Marquardt, etc.), en mode « tout automatique » les résultats obtenus sans contrainte de signe ou d'amplitude sont tout aussi désastreux que le logiciel précédent. Par contre, l'ajustement manuel est quant à lui très souple. A chaque instant, la courbe d'ajustement est recalculée, ainsi que l'écart entre la somme des courbes ajustées et la courbe réelle.

On ajustera la courbe réelle par différents pics de type « PseudoVoigt » et « PseudoVoigt Asymétriques ». Ce choix est purement arbitraire, mais permet le meilleur ajustement possible étant donné la forme des pics les plus prononcés (ceux liés à la décomposition des C-S-H, de CH et $C\overline{C}$). Une pseudo-fonction de Voigt est la somme d'une Gausienne [4] et d'une Lorentzienne [5] ayant la même position et la même aire. Une pseudo-fonction de Voigt asymétrique a deux jeux de paramètres différents à gauche et à droite du pic.

Pratiquement, tous les ajustements sont faits à la main. On trace les pics principaux en pseudo-Voigt asymétriques dans les zones de non chevauchement (C-S-H, CH et $C\overline{C}$). On ajoute ensuite les espèces secondaires avec des pics symétriques pour compléter l'ajustement (ettringite ou hydrogrenats, ou encore brucite). Les résultats de spectroscopie de masse permettent de garder une description réaliste de la largeur des pics. Il faut par exemple éliminer les pics illustrant une perte d'eau des C-S-H à très haute température. Après quelques itérations (espèces principales, espèces secondaires puis espèces principales), on obtient une description réaliste du système.

On peut observer les résultats obtenus sur les Fig. 2.12 pour CN et CP dans un état non carbonaté. Les C-S-H et la portlandite participent principalement à la perte de masse des échantillons sains, mais on peut observer que le double pic au niveau des C-S-H (vers 140-160°C) est dû à la présence d'ettringite en faible quantité, qui n'avait pas été mise en évidence par la méthode précédente (*Peak Separation*). Le pic qui précède la portlandite est dû à une combinaison de brucite et d'hydrogrenats en faible quantité.

La Fig. 2.13 présente les résultats sur les pâtes CN et CP, mais dans un état carbonaté. Les espèces secondaires ont quasiment disparu et on observe bien le polymorphisme thermique des carbonates de calcium avec trois pics correspondant à des stabilités différentes. La calcite est l'espèce la plus stable et correspond au dernier pic à 800°C, les deux premiers pics sont des formes de type aragonite, vatérite et $C\overline{C}$ amorphes moins stables thermiquement.

Séparation manuelle des pics

La méthode de séparation manuelle est présentée sur les Fig. 2.14 et Fig. 2.15. Pour chaque espèce que l'on cherche à doser (principalement CH et $C\overline{C}$), on choisit, à l'aide de la DTG et du spectromètre de masse, une plage de température où toute la perte de masse mesurée est attribuée à cette espèce. Par exemple, sur la Fig. 2.14, sur la plage de température de 420°C à 590°C, on considère que toute la perte de masse est due à de la portlandite qui se deshydrate. On remarque alors un premier biais potentiel qui consiste à surévaluer la quantité de portandite si les pics CSH + Ettringite se prolongent au delà de 420°C. La méthode des tangentes [127] conduirait à une estimation plus faible de CH car elle tiendrait compte de l'eau perdue par les C-S-H vers 450-500°C.

En zone carbonatée (Fig. 2.15), on remarque un second biais qui va à nouveau potentiellement surévaluer la quantité de portlandite lorsque du dioxyde de carbone est identifié par le spectromètre de masse dans la plage de température associée à la portlandite.

4. gausienne la plus simple centrée en 0 : $g(x) = \exp^{-x^2}$

5. lorentzienne la plus simple centrée en 0 : $l(x) = \dfrac{1}{1+x^2}$

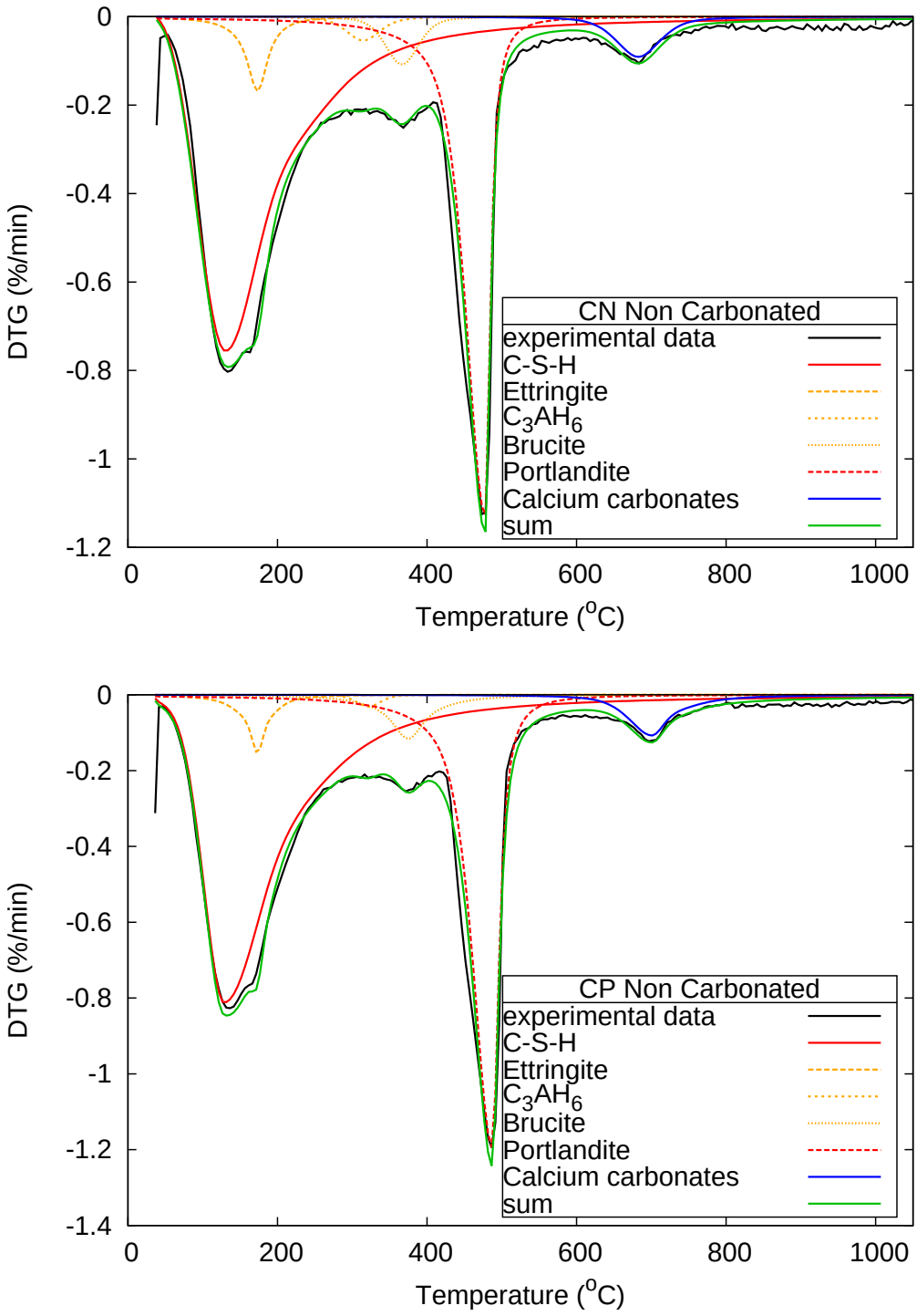


Fig. 2.12 – Déconvolution manuelle des profils de DTG sur échantillons non carbonaté (NC) pour CN et CP (logiciel Fityk).

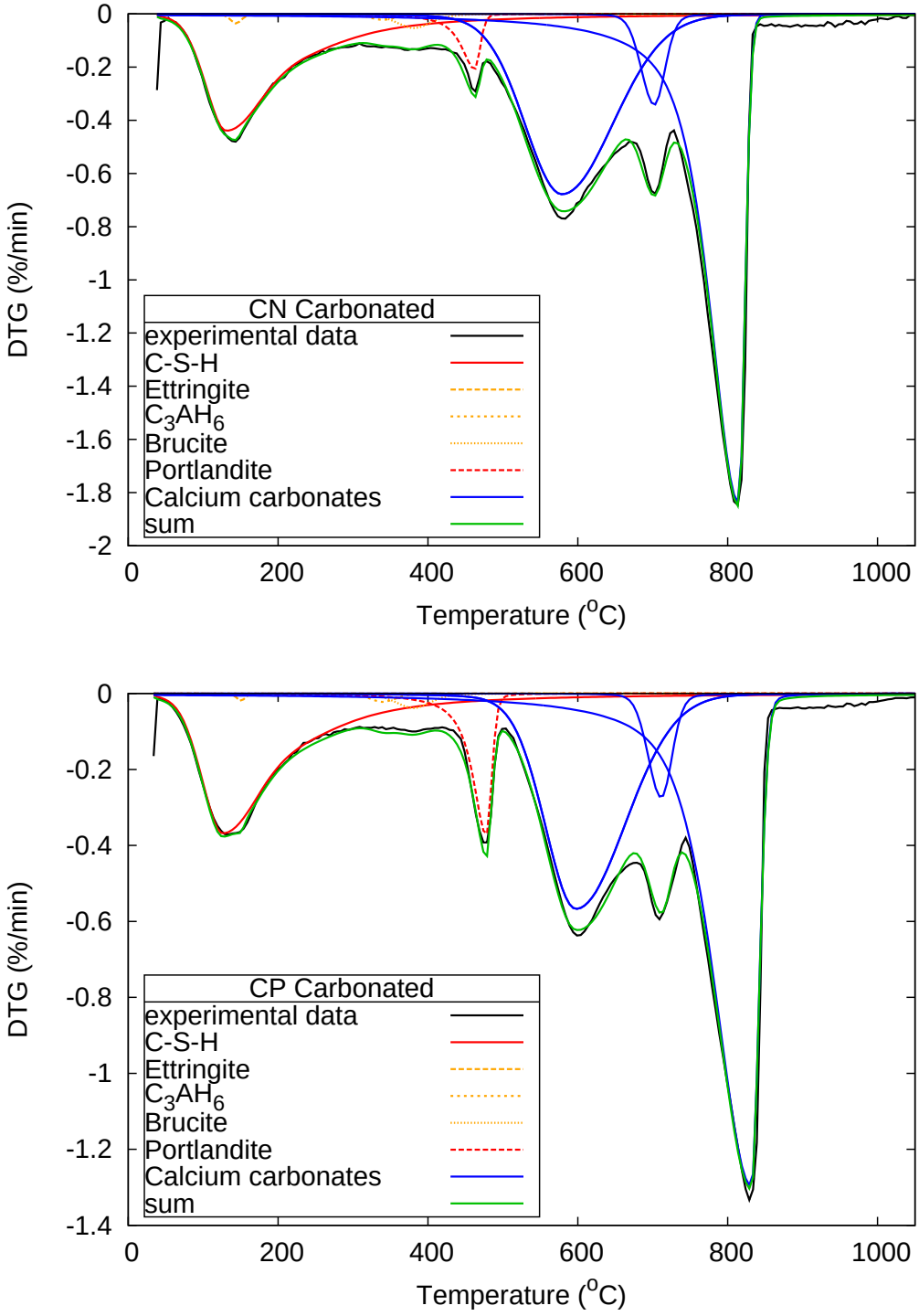


Fig. 2.13 – Déconvolution manuelle des profils de DTG sur échantillons non carbonatés (C) pour CN et CP (logiciel Fityk).

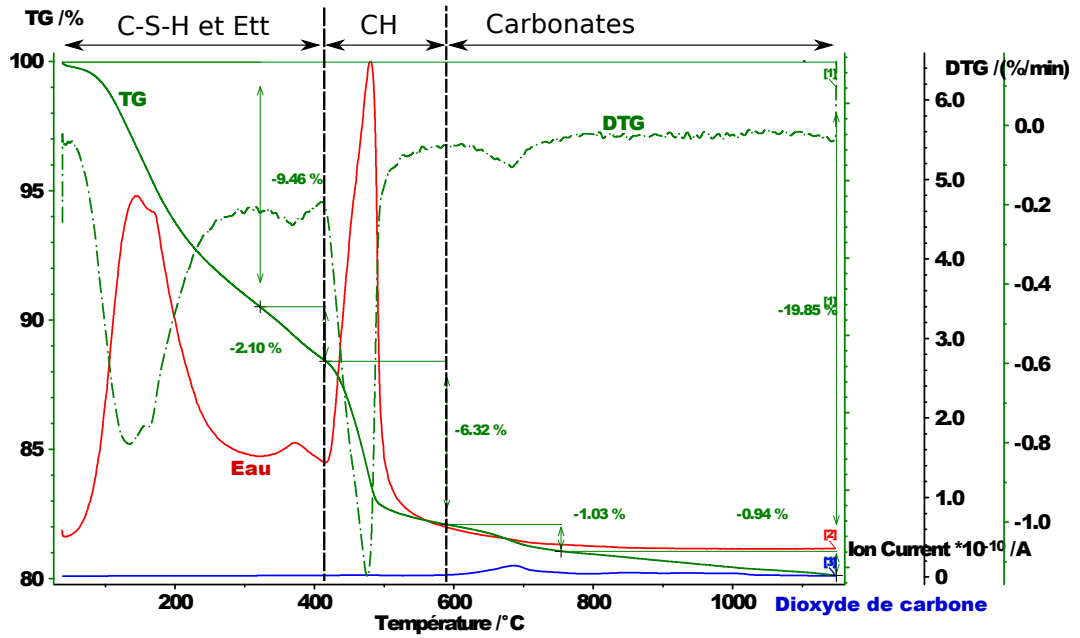


Fig. 2.14 – Séparation manuelle des pics sur un échantillon non carbonaté (pâte CN).

	Déconvolution		Séparation manuelle
	Peak Separation	*fityk*	
Rapidité	lent	lent	rapide
Sensibilité à l'opérateur	sensible	sensible	peu sensible
Précision	mauvaise	bonne	assez bonne
Conclusion	méthode écartée	cas particulier	traitement systématique

Tab. 2.11 – Critères subjectifs de comparaison des méthodes de quantification ATG.

D'un point de vue pratique, on considèrera que ces biais sont acceptables, car ils seront bien moins dépendants de l'opérateur que les biais introduits par la déconvolution. D'autre part, on remarque que les résultats sont très proches de ceux donnés par déconvolution (cf. Tab. 2.13) pour le dosage de CH et $C\overline{C}$, ce qui nous intéresse plus particulièrement. Cette méthode a aussi l'avantage d'être très rapide (moins de 5 min), contrairement à la déconvolution qui doit être réalisée au cas par cas.

Comparaison des résultats obtenus par les trois méthodes

On récapitule Tab. 2.12 et Tab. 2.13 les résultats obtenus avec les 3 méthodes dans 4 cas typiques, pour les deux pâtes de ciment CN et CP, ainsi que pour les cas non carbonaté ou carbonaté. En conclusion, la méthode de déconvolution manuelle est très intéressante (*fityk*), mais longue à mettre en œuvre, et assez dépendante de l'opérateur. Elle est indiquée si l'on cherche à observer le comportement des espèces secondaires (type ettringite, hydrogrenats ou brucite). Les résultats obtenus sont très similaires à ceux donnés par la manuelle qui est bien plus rapide pour doser CH et $C\overline{C}$ totaux. La méthode *Peak Separation* est écartée.

Au final, le Tab. 2.11 résume les critères subjectifs qui nous ont amenés à utiliser la séparation manuelle en traitement systématique de toutes les données, et la déconvolution via *fityk* pour quelques cas particuliers.

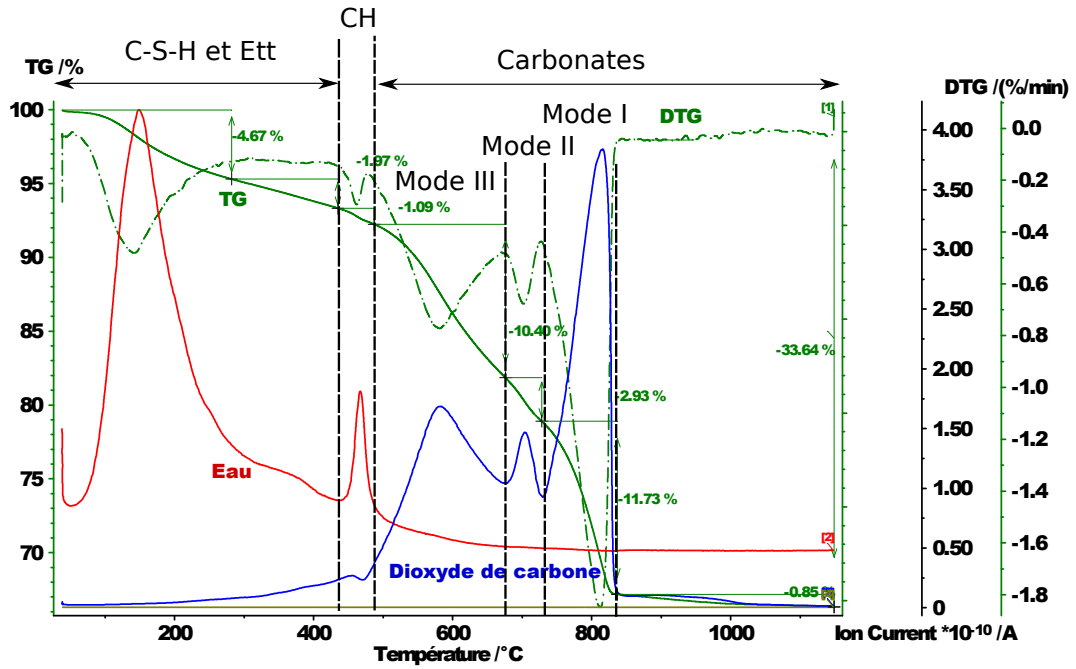


Fig. 2.15 – Séparation manuelle des pics sur un échantillon carbonaté (pâte CN).

		CSH + Ettringite	CH	Carbonates de calcium				Total
				Mode III	Mode II	Mode I	residu	
NC	Déconv. logiciel NETZSH	6,76	1,52	5,28	0,22			13,78
	Séparation manuelle	9,46	2,10	6,32	1,03		0,94	19,85
C	Déconv. logiciel NETZSH			0,11	8,15	0,95	11,18		20,39
	Séparation manuelle	4,67	1,97	1,09	10,40	2,93	11,73	0,85	27

Tab. 2.12 – Comparaison des résultats obtenus pour CN : perte de masse (%) en ATG via deux méthodes : déconvolution avec le logiciel NETZSH et séparation manuelle des plages de température.

		Espèces hydratées 0 -550°C					Carbonates 550-1100°C				Total	Total $\overline{CC}$
		C-S-H	AFt	C_3AH_6	Bru.	CH	III	II	I	residu	0 - 850°C	550 - 850°C
CN	fityk	9,87	0,72	0,39	0,71	6,11	0	0	0,81	-	18,61	0,81
NC	Man.	9,46			2,1	6,32	0	0	1,03	0,94	18,91	1,03
CN	fityk	5,86	0,05	0,11	0,36	0,87	10,31	1,45	13,66	-	32,67	25,42
C	Man.	4,67			1,97	1,09	10,4	2,93	11,73	0,85	32,79	25,06
CP	fityk	10,7	0,6	0,15	1	7,03	0	0	1,03	-	20,51	1,03
NC	Man.	9,95			2,17	6,83	0	0	1,28	0,99	20,23	1,28
CP	fityk	4,91	0,02	0,11	0,26	1,56	7,84	1,16	11,63	-	27,49	20,63
C	Man.	4,12			1,16	1,6	7,76	3,16	9,35	0,67	27,15	20,27

Tab. 2.13 – Comparaison des résultats obtenus pour CN et CP : perte de masse (%) en ATG via deux méthodes : déconvolution avec le logiciel fityk et séparation manuelle des plages de température (Man.). Cas carbonaté (C) et non carbonaté (NC).

Mesure du degré d'hydratation

Une information importante que l'on peut également tirer des résulats d'ATG est l'état d'hydratation initial de nos éprouvettes avant carbonatation. Le degré d'hydratation correspond, selon sa définition, au rapport de la masse de ciment ayant réagi sur la masse initiale de ciment anhydre. Le calcul du degré d'hydratation α à partir des résultats ATG peut être réalisé :

- Soit en utilisant la portlandite comme traceur de l'hydratation (dans le cas de matériaux ne contenant pas d'additions présentant un caractère pouzzolanique).
- Soit en dosant l'eau totale chimiquement liée [128].

La méthode utilisant la portlandite comme traceur de l'hydratation a été décrite par plusieurs auteurs [58,129,130]. On considère que le degré d'hydratation croît linéairement avec la production de portlandite. Le calcul se fait en utilisant l'Eq. (2.9) qui exprime le degré d'hydratation α en fonction de la masse de portlandite mesurée par ATG $m_{\texttt{CH}}$, de C la teneur en ciment, et de γ_0 qui représente la masse de portlandite libérée par masse de ciment réagi (qui dépend de la composition chimique du ciment étudié). Cette valeur est égale à $\gamma_0 = 0,295$ pour le ciment Teil [58] et est peu influencé par la température et le rapport E/C. Dans notre cas, on peut aussi exprimer le degré d'hydratation à l'aide des quantités de matière via l'Eq. 2.10 où $n_{\texttt{CH}}$ (mol.L^{-1}) est la quantité de matière de CH présente dans le volume poreux, $M_{\texttt{CH}} = 74$ (g.mol^{-1}) est la masse molaire de la portlandite et C (g.L^{-1}) la teneur en ciment initiale par litre de pâte. Il est bien sûr évident que, dans le cas où une réaction pouzzolanique tend à consommer la portlandite formée, cette méthode ne peut pas s'appliquer.

$$\alpha = \frac{m_{\texttt{CH}}}{C\gamma_0} \tag{2.9}$$

$$\alpha = \frac{n_{\texttt{CH}} M_{\texttt{CH}}}{C\gamma_0} \tag{2.10}$$

La méthode cherchant à doser l'eau chimiquement liée a été décrite par Mounanga [128] et Nguyen [58] l'a plus particulièrement appliquée aux formulations à base du ciment Teil utilisé ici. Cette méthode propose de doser l'eau liée au ciment via ATG en prenant en compte les effets dynamiques dus à la vitesse de chauffe de 10°C par minute. En effet, il est délicat de déterminer la température pour laquelle la perte d'eau chimiquement liée est déclenchée et la perte d'eau libre se termine (et ce malgré la cryosublimation visant à éliminer toute l'eau libre avant ATG, cf. 2.5.4). Cela tient au fait que sur la plage de 25°C - 400°C, il y a chevauchement de plusieurs modes de deshydratation (ettringite, C-S-H, hydrogrenats, ...) qui s'ajoutent à la perte d'eau libre. La méthode des tangentes serait ici adaptée.

Il convient donc de définir conventionnellement un seuil de température séparant la perte d'eau libre de la perte d'eau liée. En utilisant la dérivée seconde de la perte de masse, on remarque une transition correspondant à une perte de masse instantanée aux alentours de 145°C. Cette température a été utilisée par Mounanga [128] et Nguyen [58]. On présente Eq. (2.11) et Eq. (2.12) le calcul du degré d'hydratation à partir de cette méthode. $W_{el}(\infty) = 23,3$ (g/100 g) est la masse d'eau nécessaire pour hydrater 100 g de ciment pour un temps infini d'hydratation. Cette masse dépend de la composition chimique potentielle du ciment anhydre selon Bogue et des quantités d'eau nécessaires à l'hydratation complète des différents constituants [128]. PAF est la perte au feu (%) du ciment étudié et m_{el} est la masse d'eau liée pour 100 g de pâte de ciment (en g pour 100 g).

$$\alpha = \frac{m_{el}}{W_{el}(\infty)} \tag{2.11}$$

$$m_{el} = |\Delta m_{145-1100}| - |\Delta m_{600-800}| - PAF \tag{2.12}$$

2.5.5 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

L'essai de porosimétrie par intrusion de mercure permet de quantifier la porosité volumique totale accessible au mercure, ainsi que la distribution de la taille des pores ainsi accessibles. Dans notre cas, nous avons utilisé deux appareils différents :

- Porosimètre Pascal 140 et Pascal 440 permettant d'explorer des pores de taille $1,8$ nm $< r_p <$ 60 μm (pressions 0,01 MPa $< P_{Hg} <$400 MPa)
- Porosimère Autopore Micromeretics permettant d'explorer des pores de taille $1,8$ nm $< r_p <$ 200 μm (pressions 0,003 MPa $< P_{Hg} <$400 MPa)

D'un point de vue pratique, il s'agit d'injecter du mercure (fluide non mouillant) dans nos échantillons, et de relier la pression d'injection à une « taille de pore ». À chaque palier de pression, le volume injecté est mesuré. On obtient alors deux informations : une porosité totale ainsi qu'une distribution de taille de pores. Les pores sont supposés de forme cylindrique et le rayon moyen r_p de la classe de pores envahis est calculé par l'équation de Washburn donnée par l'Eq. (2.13) en fonction de la pression moyenne de mercure appliquée P_{Hg}, de la tension superficielle entre le mercure et le solide $\sigma_{Hg} = 0,474$ N.m^{-1} et de l'angle de contact entre la surface solide et le mercure ($\theta = 141,3°$).

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg}\cos\theta}{P_{Hg}} \tag{2.13}$$

Un prétraitement préalable avant pénétration du mercure est nécessaire pour qu'il ne reste plus d'eau dans les échantillons. C'est l'utilité de la cryosublimation (cf. § 2.5.4). La porosité mesurée n'est pas la porosité totale de l'échantillon. Elle représente la fraction de pores de rayons supérieurs à 1,8 nm. La porosité des bulles d'air ($r_p > 1$ mm) n'apparaît pas non plus dans les résultats donnés par l'appareil. Au final, c'est la courbe d'intrusion du mercure qui représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du rayon des pores accessibles. Par différenciation logarithmique, on construit également la distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores : $\mathrm{d}V/\mathrm{d}log(r_p)$. Les modes poreux correspondent à des pics sur la courbe $\mathrm{d}V/\mathrm{d}log(r_p)$ en fonction de r_p.

Il convient de rester prudent quant à l'exploitation des courbes de distribution poreuse obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure, comme l'a principalement souligné Diamond [131]. L'auteur indique qu'il y a une différence significative entre la taille des pores déduite par porosimétrie par intrusion de mercure et celle obtenue par imagerie par électrons rétrodiffusés sur surface polie. La raison principale réside dans l'effet dit de la bouteille d'encre (« ink bottle effect ») où les pores internes ne sont accessibles que par des pores plus fins, et sont ainsi comptabilisés comme plus petits qu'ils ne le sont réellement. De plus, le séchage préalable du matériau pourrait modifier sa structure poreuse (par écrasement des parois des pores). Enfin, la forte pression appliquée entraîne inévitablement une destruction de la microstructure du matériau, notamment pour les plus petits pores. Ainsi, on restera prudent sur les commentaires des résultats obtenus pour $r_p < 10$ nm.

Malgré tous ces désavantages, la porosimétrie par intrusion de mercure est une technique intéressante pour déterminer le seuil de percolation du mercure à travers nos matériaux poreux et pour comparer entre eux différents états de carbonatation. La porosité totale accessible au mercure obtenue est aussi un paramètre pertinent pour caractériser l'évolution microstructurelle induite par l'effet du dioxyde

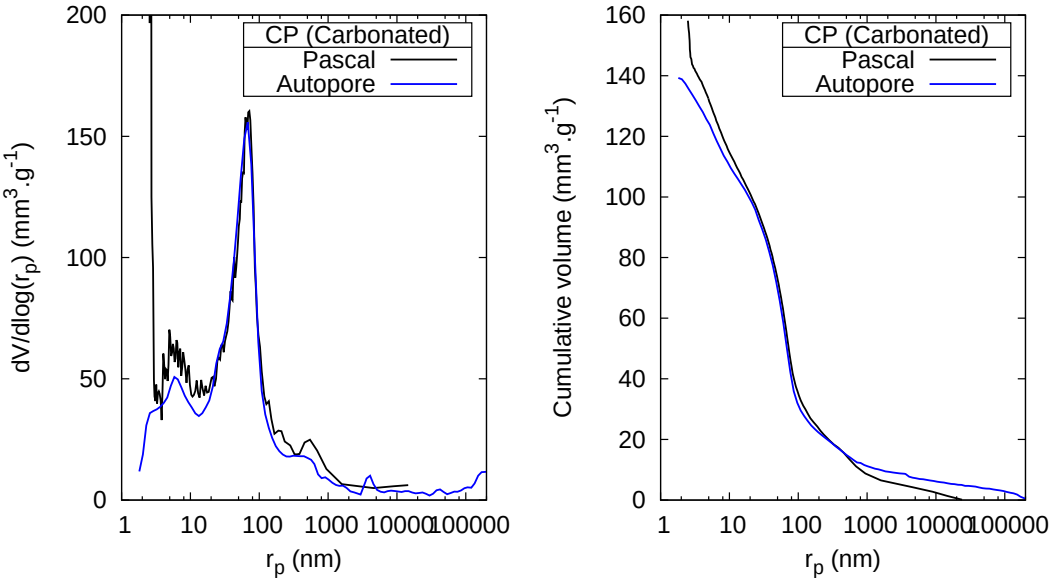


Fig. 2.16 – Comparaison entre les deux porosimètres Pascal et Autopore. Distribution de tailles de pore et volumes cumulés (pâte CP carbonatée). La stabilisation aux hautes pressions est moins bonne sur le porosimètre Pascal.

de carbone.

Nos essais ont été réalisés sur des échantillons préalablement cryosublimés, de taille comprise entre 1 et 4 mm, pour une masse totale comprise entre 0,7 g et 1,1 g. La reproductibilité des mesures entre les deux porosimètres a été étudiée et est présentée Fig. 2.16. Les principales différences viennent du fait que le porosimètre Autopore réalise un vide initial plus poussé que le porosimètre Pascal et permet de mieux configurer les paramètres de stabilisation pour chaque point de mesure ce qui nous permet d'obtenir des courbes plus « lisses ». De plus, le porosimètre Pascal ne permet pas de faire d'acquisition exactement pour les mêmes pressions entre chaque essai (ce qui nous empêche de calculer une moyenne point à point).

2.5.6 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant d'obtenir des images en utilisant le principe d'interaction entre les électrons et la matière.

A l'aide d'un canon à électrons, on bombarde un matériau à observer, plongé dans un vide poussé. Grâce à ce vide, les électrons parviendront jusqu'au matériau sans interagir avec l'air ambiant. L'Ifsttar possède un MEB classique et un MEB « environnemental » qui permet de travailler avec des vides moins poussés. Lorsque les électrons atteignent le matériau, plusieurs interactions liées à la nature des électrons concernés ont lieu (cf. Fig 2.17).

Électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie. De par cette faible énergie,

les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Ils sont alors très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

On analysera plutôt des images en électrons secondaires lors de l'analyse de surfaces fracturées non polies.

Électrons rétrodiffusés (backscattered)

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée et beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. De par cette interaction avec la matière, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillantes que d'autres, c'est le contraste de phase.

On analysera les électrons rétrodiffusés lorsque les échantillons auront été préalablement polis pour obtenir une surface parfaitement plane.

Rayons X

L'impact d'un électron primaire à haute énergie peut ioniser un atome d'une couche interne. La désexcitation se produit avec émission de rayons X. L'analyse de ces rayons permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

Des analyses X peuvent ainsi être réalisées, ponctuellement ou systématiquement, pour compléter l'information topographique.

Préparation des échantillons

Les échantillons ont préalablement été séchés en utilisant une méthode d'échange eau solvant (méthode aussi utilisée pour la porosimétrie par intrusion de mercure [132] ou pour stopper l'hydratation du ciment [133] en limitant l'endommagement de la structure poreuse). Ils sont plongés dans de l'isopropanol pendant 1 semaine, puis séchés dans un four sous vide à 45 °C.

Les échantillons destinés à l'analyse en électrons secondaires sont ensuite conservés dans un dessicateur contenant du gel de silice. Ils sont métallisés à l'or juste avant d'être introduits dans la chambre du microscope pour que la surface soit conductrice et éviter l'accumulation des charges à la surface.

Ceux qui seront analysés en électrons rétrodiffusés seront coulés dans une résine epoxy, puis polis de plus en plus finement (jusqu'à 1 μm) en utilisant des draps de polissage, puis des sprays au diamant, la lubrification se faisant à l'éthanol. Après polissage, ils sont conservés dans un dessicateur contenant du gel de silice et métallisés à l'or juste avant leur analyse.

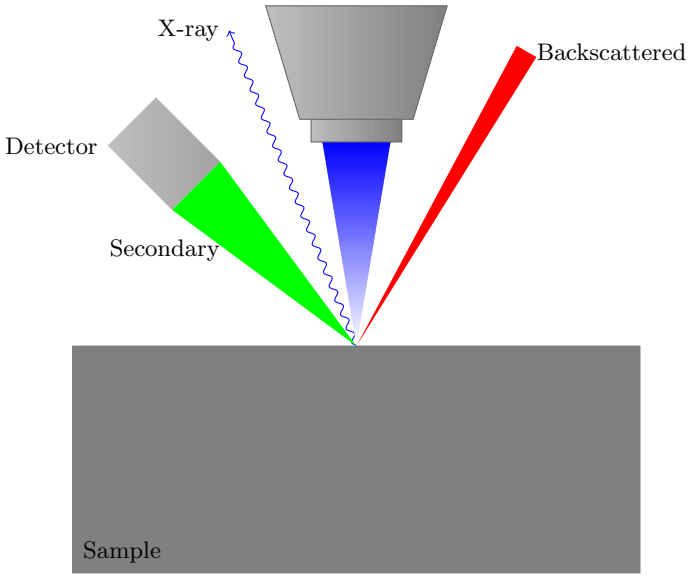


Fig. 2.17 – Principe de la microspopie électronique à balayage (MEB)

2.6 Schéma récapitulatif du protocole expérimental

La Figure 2.18 récapitule dans sa globalité le programme expérimental prévu pour chacune des formulations.

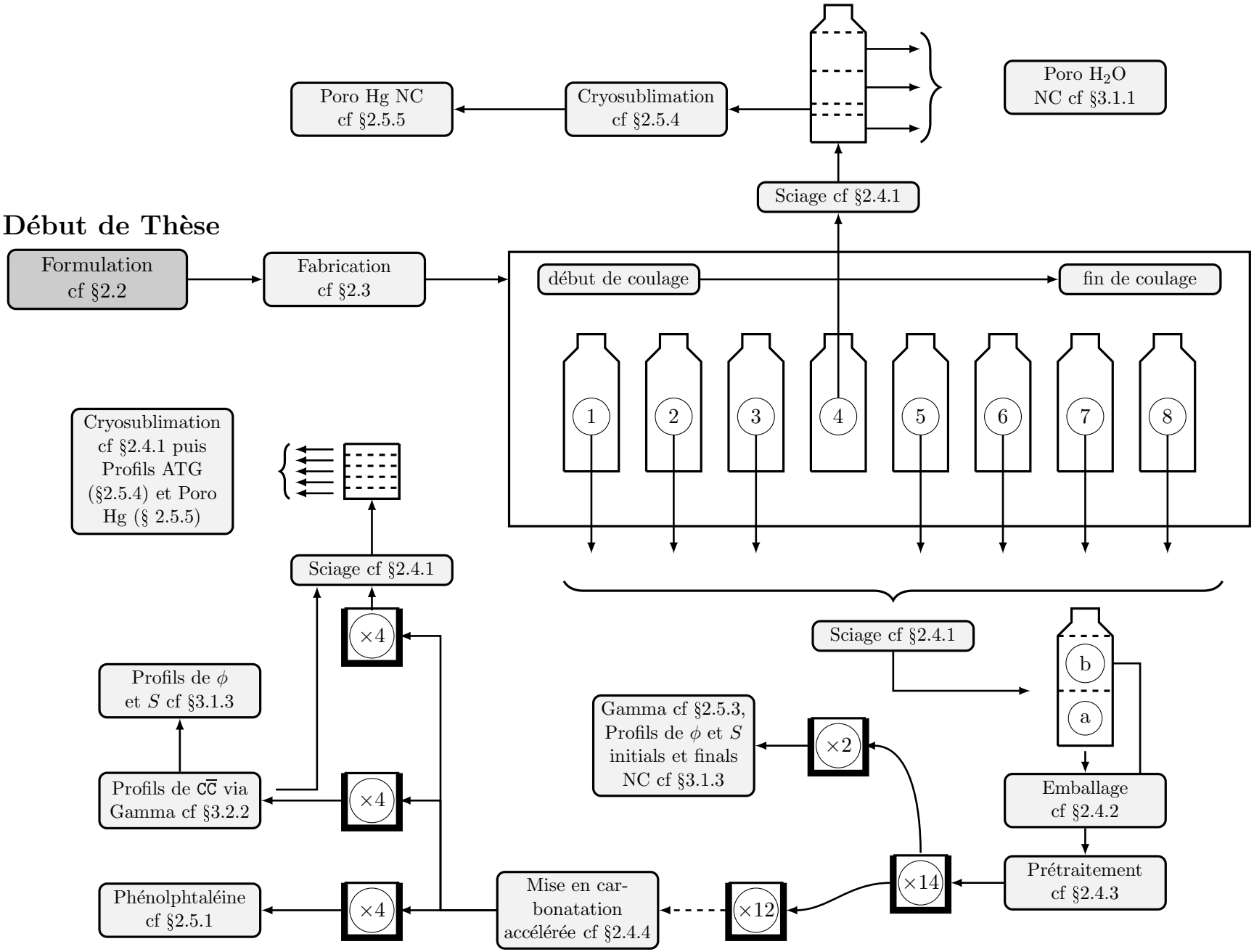


Fig. 2.18 – Schéma récapitulatif du protocole expérimental.

Chapitre 3

Cas des CEM I : présentation des méthodes d'investigation et analyse des résultats

Les matériaux cimentaires à base de CEM I étant les plus anciennement utilisés, ce sont ceux qui ont été les plus étudiés vis-à-vis du phénomène de carbonatation. Pourtant, certaines informations importantes (notamment la quantification de la décalcification des C-S-H, les impacts sur la microstructure, etc.) restent à quantifier plus précisément. Dans le chapitre qui suit, on présentera exclusivement des résultats obtenus sur pâtes de ciment et mortiers à base de CEM I. L'objectif sera de décrire précisément comment les résultats seront analysés, et de présenter les méthodes qui nous serviront pour obtenir des informations sur les mécanismes de carbonatation, les effets sur la microstructure et le comportement hydrique de nos matériaux. Ces méthodes seront ensuite transposées aux matériaux contenant des cendres volantes dans le chapitre suivant.

3.1 Aspects microstructuraux : porosité et saturation en eau liquide

3.1.1 Porosimétrie à l'eau

Pâtes de ciment CN et CP

Dans le but de caractériser les matériaux dans un état initial non carbonaté, des mesures de porosité à l'eau ont été effectuées sur les pâtes de ciment après démoulage (six mois minimum de cure endogène) selon la méthode décrite § 2.5.2. Les résultats sont récapitulés dans le Tab. 3.1

Mortier

Aucune mesure de porosité à l'eau n'a été réalisée dans le stricte cadre de cette thèse pour les

	CN	CP
ρ_w (g.cm^{-3})	1,51 ± 0,03	1,29 ± 0,05
ϕ_w (%)	42,4 ± 0,8	50,3 ± 1,8

Tab. 3.1 – Mesures de masse volumique apparente sèche et de porosité à l'eau sur les pâtes CN et CP non carbonatées.

	M0
ϕ_w (%)	20,0 ± 2

Tab. 3.2 – Mesure de porosité à l'eau sur le mortier M0 non carbonaté.

mortiers. Néanmoins, Nguyen [58] a réalisé de nombreux essais lors de sa thèse sur les mêmes formulations et les résultats obtenus peuvent être réutilisés. Le Tab. 3.2 présente le résultat obtenu [58] par porosimétrie à l'eau sur le mortier M0 (E/C=0,4 et S/C=2).

3.1.2 Mesure de porosité par intrusion de mercure

On récapitule les résultats obtenus Tab. 3.3. On peut y voir les porosités des pâtes de ciment CN et CP non carbonatées et carbonatées. Les valeurs NC et C sont en fait des résultats de profils de porosité observés Fig. 3.1 dont on a choisi ceux qui pouvaient être considérés comme NC (pour les x proches de 50 mm, *i.e.* au cœur des échantillons) et ceux considérés comme C (x proche de zéro). On remarque alors que la dispersion est plus importante pour CP que pour CN, ce qui est confirmé par l'allure des profils observés Fig. 3.1. Les profils observés après 4, 8 et 16 semaines confirment que la porosité est comblée par la formation de carbonate de calcium au fur et à mesure que le front de carbonatation progresse vers le cœur du matériau.

Les Fig. 3.2.a, 3.2.b, 3.3.a et 3.3.b présentent les distributions des tailles de pores obtenues sur des pâtes de ciment NC et C pour CN et CP. En ce qui concerne CN, on observe que les distributions se superposent mieux pour les matériaux sains que pour les matériaux carbonatés où on note plus de variabilité. Ceci est dû au fait que les tranches prélevées n'ont pas parfaitement le même degré de carbonatation.

On illustre finalement sur les Fig. 3.2.c et 3.3.c l'évolution de la distribution porale pour une même éprouvette à différentes profondeurs. On observe une tendance générale au comblement de toute la gamme de pore au cours de la carbonatation. Les mêmes observations peuvent être faites sur CP, même s'il est plus difficile de capter le front, et ainsi de présenter des états intermédiaires de carbonatation.

La Fig. 3.4 est plus facile à commenter car elle présente seulement deux courbes pour chaque formulation. Ce sont les courbes moyennes tracées à partir des données du porosimètre autopore uniquement. Les conclusions se rejoignent parfaitement avec ce qui a été dit précédemment : toute la gamme de pores se comble lors de la carbonatation. On peut néanmoins remarquer que sur CP, pour des tailles de pores inférieures à 10 nm, cette conclusion n'est pas forcément satisfaisante. En dessous de 10 nm, la pression d'injection qui dépasse les 300 MPa détériore forcément le matériau. Les conclu-

	Mesure de la porosité par intrusion de mercure (%)					
	CN			CP		
	moyenne	écart type	nbr. éch.	moyenne	ecart type	nbr. éch.
ϕ_{Hg} NC	19,2	0,7	7	31,0	2,1	5
ϕ_{Hg} C	12,3	1,1	10	23,1	3,1	10
$\Delta\phi_{Hg}$	6,9	$\sqrt{(0,7^2+1,1^2)}=1,3$	-	7,9	3,7	-

Tab. 3.3 – Résultats obtenus sur CN et CP en porosimétrie par intrusion de mercure (en %).

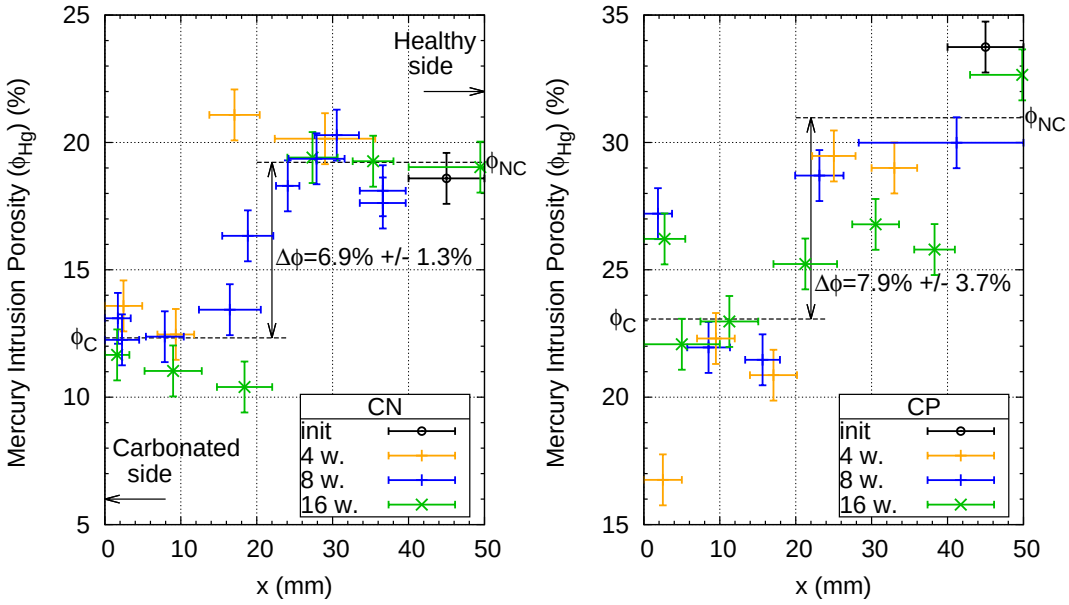


Fig. 3.1 – Profil de porosité mesurée par intrusion de mercure sur CN et CP. On rappelle ici que la diffusion du CO_2 a lieu de gauche a droite

sions tirées sur des tailles de pore de cet ordre de grandeur sont donc hasardeuses. On remarque aussi que l'affaiblissement du pic principal autour de 30 nm est bien plus marqué pour CN que pour CP. La porosité étant plus faible au départ sur CN dans l'état NC, elle est plus facile à combler que celle de CP.

La dernière information importante directement accessible via les données issues de la mesure de la porosité par intrusion de mercure est la détermination de la masse volumique apparente de notre échantillon testé. Cette donnée est importante pour traiter les résultats d'analyse thermogravimétrique puisqu'elle permet de passer d'une information sur les quantités de matière par unité de masse à une information par unité de volume (teneur volumique).

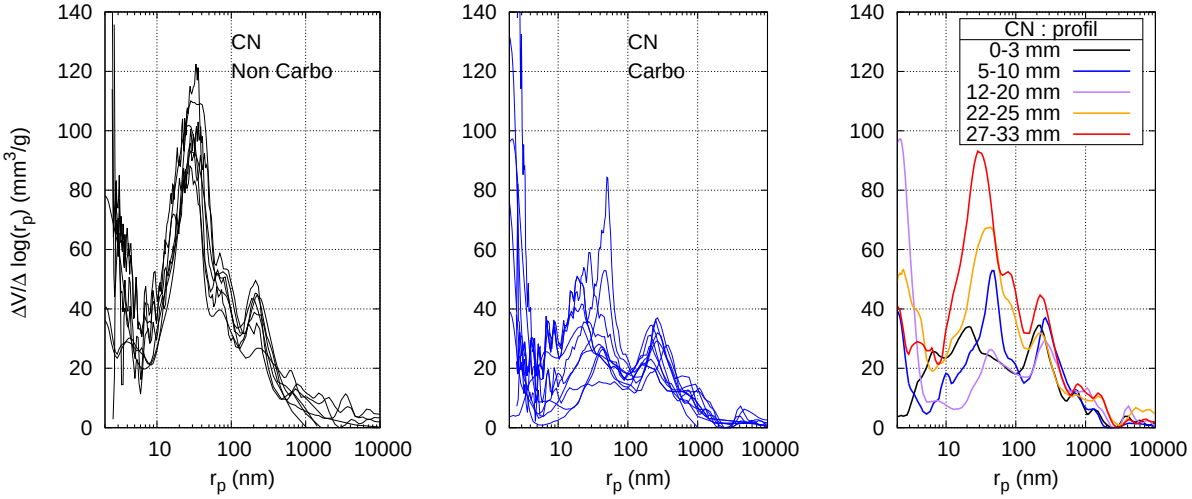


Fig. 3.2 – Distributions de tailles de pores obtenues sur CN. Résultats sur pâtes non carbonatées (a), sur pâtes présumées totalement carbonatées (b) et évolution obtenue sur une même éprouvette à différentes profondeurs après 8 semaines de carbonatation accélérée (c).

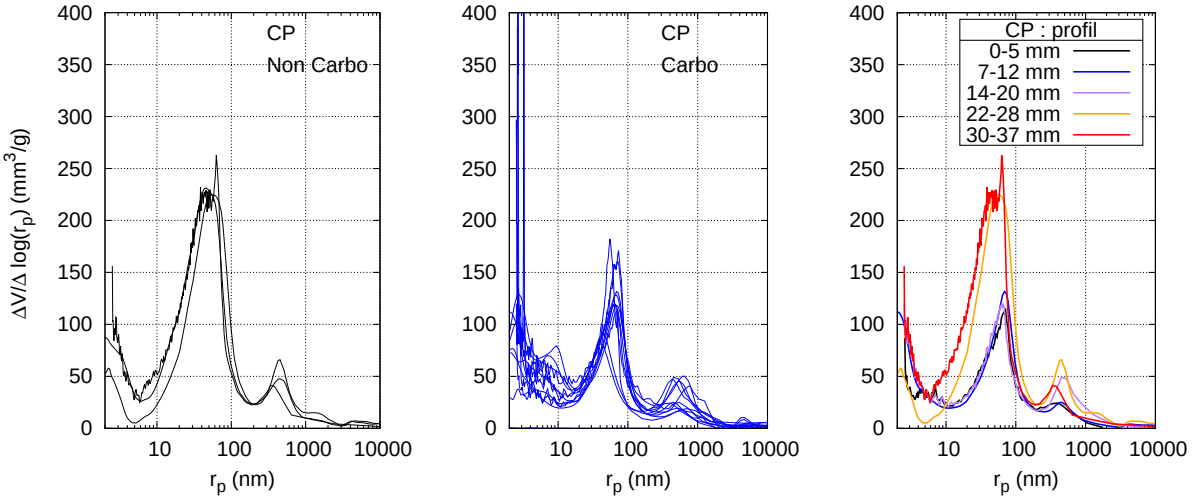
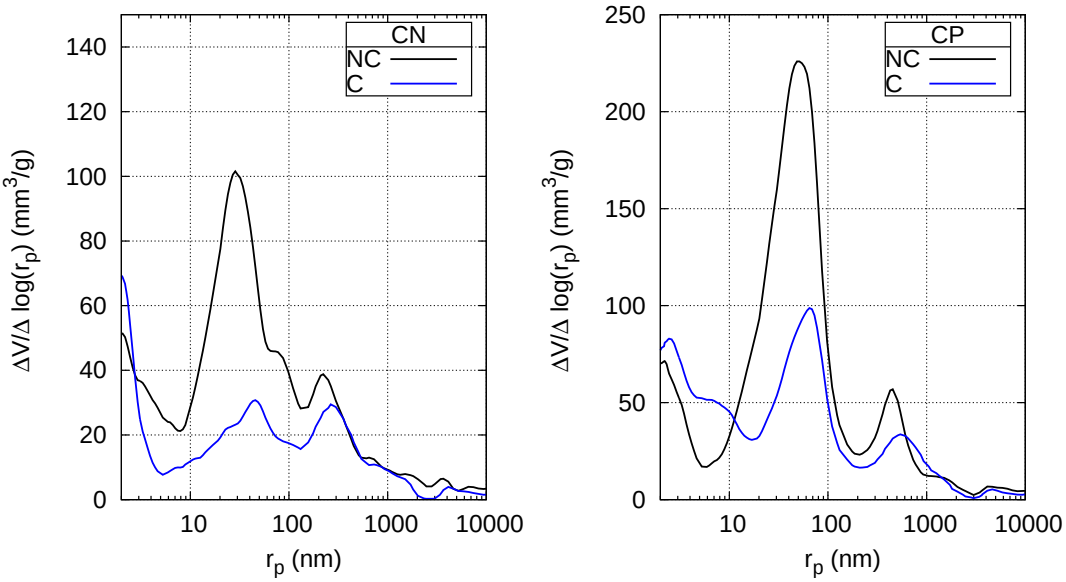


Fig. 3.3 – Distributions de tailles de pores obtenues sur CP. Résultats sur pâtes non carbonatées (a), sur pâtes présumées totalement carbonatées (b) et évolution obtenue sur une même éprouvette à différentes profondeurs après 4 semaines de carbonatation accélérée (c).



(a) (b)

Fig. 3.4 – Distributions de tailles de pores « moyennes » avant et après carbonatation obtenues sur CN (a) et CP (b). L'état C correspond à une situation complètement carbonatée

3.1.3 Profils de porosité et de saturation en eau liquide déterminés par gammadensimétrie

Pâtes de ciment CN et CP

Lors de la carbonatation, il y a un réarrangement de la microstructure. Le bilan volumique des phases avant et après carbonatation est tel que la porosité se comble. Le premier objectif sera de quantifier cette variation de porosité.

On a aussi vu que la carbonatation de la portlandite provoque un relargage d'eau dans le milieu poreux, une mole de `CH` libérant une mole d'eau. L'incertitude pèse sur le comportement des `C-S-H` qui peuvent dans certains cas relarguer de l'eau. Notre second objectif sera de quantifier l'eau relarguée par les `C-S-H`.

La méthode décrite § 2.5.3 a été appliquée à différentes échéances pour les pâtes CN et CP.

On observe sur la Fig. 3.5 les profils de porosité et de saturation en eau liquide pour CN (E/C=0,45). Les profils de porosité illustrent clairement la diminution de porosité provoquée par la carbonatation. Le dioxyde de carbone diffusant dans le sens des x croissants, on observe bien la propagation du front de carbonatation (non raide) entre 8 et 16 semaines. Un échantillon de « contrôle » n'a pas subi de carbonatation accélérée, mais seulement un séchage dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative que les échantillons en carbonatation accélérée. Après 16 semaines, le profil de porosité comparé à l'état initial est sensiblement le même et globalement homogène autour de 38 % (contre 42 % mesurés en porosité à l'eau, cf. § 2.5.2) ce qui indique que nos échantillons sont relativement homogènes. Le dispositif rotatif a donc été utile pour limiter tout problème de ségrégation. La différence entre les deux valeurs de porosité à l'eau peut être due au fait que dans le cas de mesure direct de la porosité (par pesée hydrostatique), les pâtes ne sont pas emballées d'aluminium, et sont

pesées immédiatement après la sortie du bain de saturation (après avoir légèrement essuyé l'eau qui perle des différentes surfaces). Dans l'autre cas (gamma), la mesure de gammadensimétrie prend deux heures, et il est plus facile d'essuyer les faces couvertes d'aluminium. On « mesurera » plus d'eau par pesée hydrostatique ce qui amène à une porosité plus élevée.

Les profils de saturation en eau liquide et en teneur en eau sont très instructifs. Tout d'abord, remarquons que l'état initial est loin d'être homogène malgré le prétraitement utilisé (cf. § 2.4.3). Ensuite, la courbe en forme de cloche après 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée nous confirme que de l'eau est bien relarguée dans le milieu poreux (n_w augmente) et qu'elle a tendance à rester immobile étant donné la superposition des profils en zone NC entre l'état initial et celui après 8 semaines, ainsi que la quasi superposition entre 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée. Finalement, on remarque que les profils de saturation en eau liquide ou de teneur en eau entre l'état initial et 16 semaines de séchage sont assez similaires, avec un léger déficit d'eau au cœur de l'éprouvette. On peut ajouter que le taux de saturation a tendance à augmenter compte tenu de l'effet combiné du comblage de la porosité et de la libération d'eau libre. La valeur élevée de S peut freiner temporairement la carbonatation en ralentissant la diffusion gazeuse du dioxyde de carbone.

Les mêmes observations peuvent être faites sur la Fig. 3.6 concernant CP (E/C=0,6). La porosité est assez homogène entre l'état initial et l'échantillon de contrôle après 1 an. Les profils de porosité à 16 semaines de carbonatation accélérée illustrent le remplissage du volume poreux, la porosité passant de 47 % NC à 36 % C. On remarque aussi une remontée du profil de porosité au bord de l'éprouvette sur les trois échantillons testés. Ce phénomène sera observé sur les figures de teneur en CO_2 fixé dans les paragraphes suivants (cf. Fig. 3.14) où l'on constatera une carbonatation plus faible au bord ($x = 4$ mm) que pour $x = 10$ mm.

Les profils de teneur en eau entre l'état initial et 16 semaines illustrent à nouveau la libération d'eau qui se fait au cours de la carbonatation au bord de l'éprouvette. Par contre, on observe un déficit d'eau au cœur de l'éprouvette qui correspond à un séchage prononcé après une si longue période de carbonatation accélérée. Ce point sera étudié plus en détails au § 3.3.3 dans le cadre de la quantification de l'eau libérée lors de la carbonatation de `CH` et `C-S-H`.

Les incertitudes (barres d'erreur) sur la porosité sont déduites des écarts rencontrés sur des profils supposés homogènes à l'état sain. L'incertitude sur la saturation est alors calculée en conséquence. On obtient des incertitudes variables pour les profils d'absorption, une incertitude absolue de l'ordre de $\pm$0,01 pour le calcul de la porosité, et une incertitude absolue de l'ordre de $\pm$0,02 pour la saturation en eau liquide.

Le Tab. 3.4 présente un résumé des résultats obtenus sur les profils de porosité. Sur chacun des profils, on fixe arbitrairement trois zones : une zone totalement carbonatée qui permet de calculer la valeur moyenne ϕ_γ en zone C, une zone saine qui permet de calculer la valeur moyenne ϕ_γ en zone NC, et une zone de transition de l'état sain à carbonaté.

Mortier M0

La Fig. 3.7 présente les profils de porosité, de saturation en eau liquide et de teneur en eau obtenus sur 4 éprouvettes : deux carbonatées, deux non carbonatées, à l'état initial ou après 8 semaines. La distinction est faite entre les éprouvettes (a) et (b) (cf. § 2.4.2) car il semble qu'il y ait eu une légère

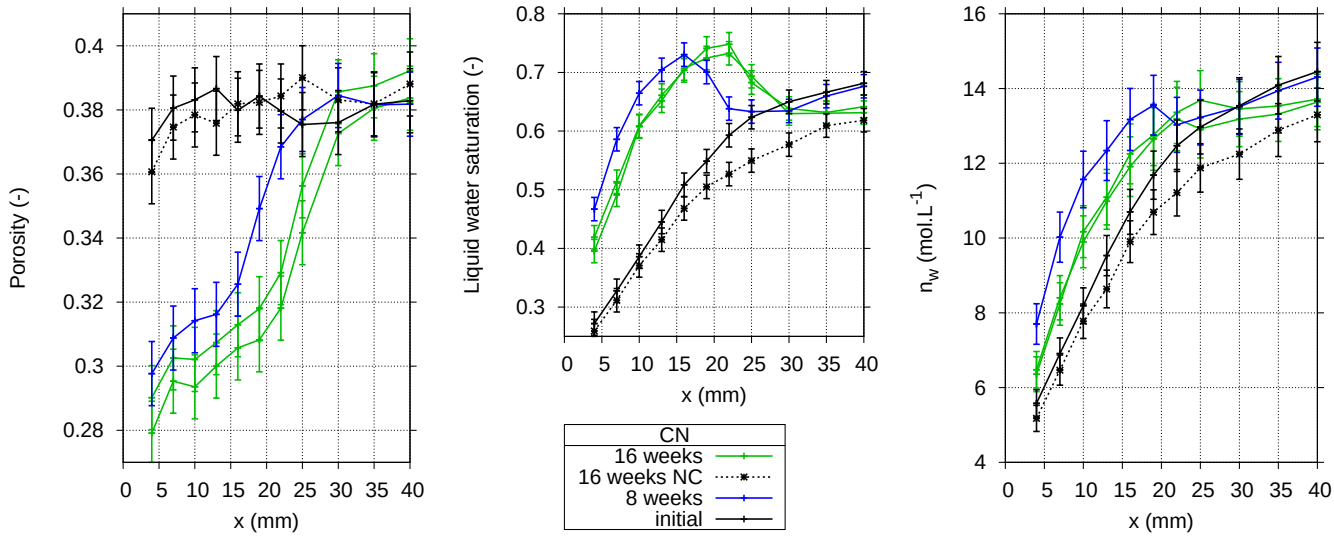


Fig. 3.5 – CN : profils de porosité par gamma ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7) à l'état initial, après 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée, ainsi qu'après 16 semaines de séchage dans les mêmes conditions de température et d'humidité que celles de la carbonatation accélérée, mais sans dioxyde de carbone.

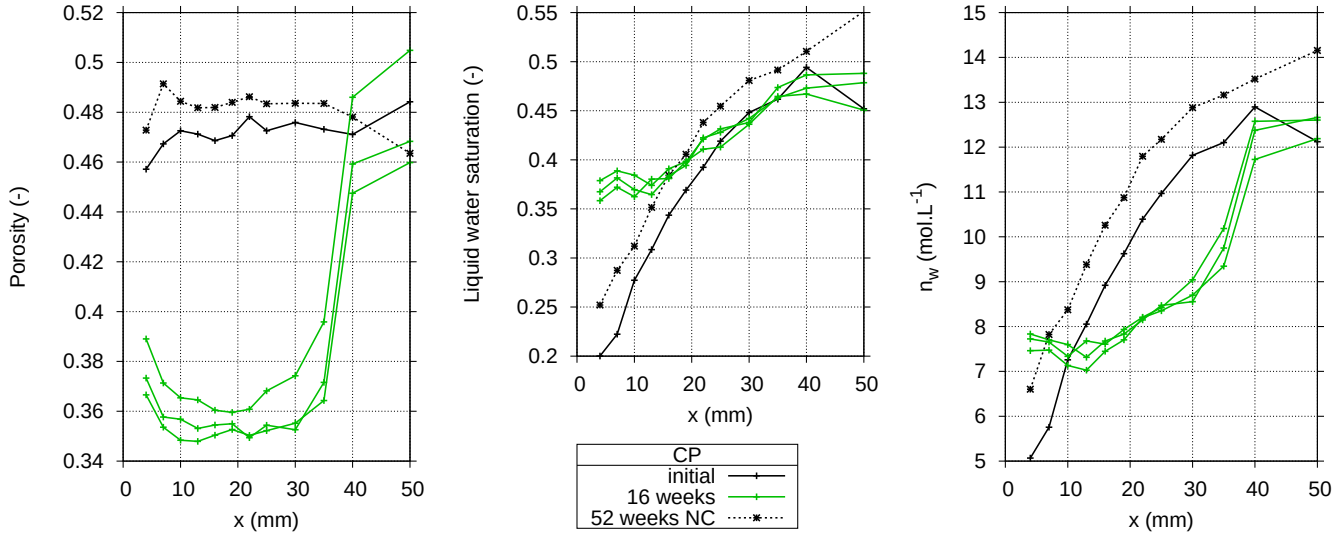


Fig. 3.6 – CP : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7) à l'état initial, après 16 semaines de carbonatation accélérée, ainsi qu'après 52 semaines (1 an) de séchage dans les mêmes conditions de température et d'humidité que celles de la carbonatation accélérée, mais sans dioxyde de carbone.

	Mesures de la porosité à l'eau via gammadensimétrie (%)					
	CN			CP		
	moyenne	écart type	points de mesure	moyenne	écart type	points de mesure
ϕ_γ NC	37,9	0,7	15	47,1	0,6	12
ϕ_γ C	30,2	1,1	11	36,5	1,3	18
$\Delta\phi_\gamma$	7,6	1,3	-	10,6	1,4	-

Tab. 3.4 – Résultats obtenus sur CN et CP en utilisant les résultats de gammadensimétrie.

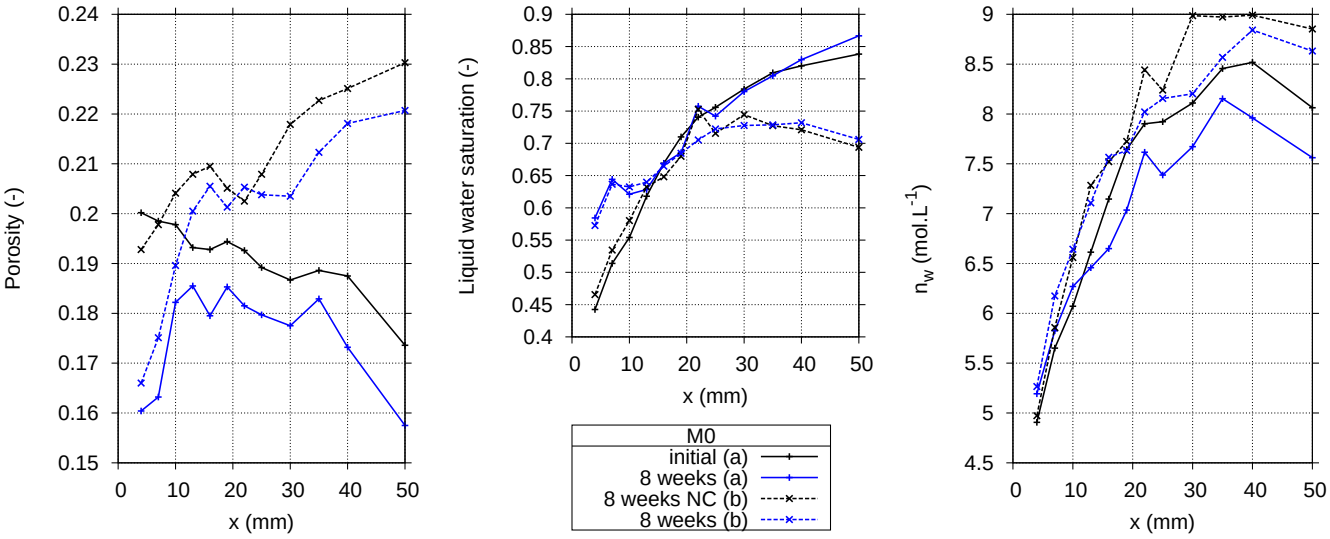


Fig. 3.7 – Mortier M0 : Profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7) à l'état initial et après 8 semaines de carbonatation accélérée, ainsi qu'après 8 semaines de séchage dans les mêmes conditions de température et d'humidité que celle de la carbonatation accélérée, mais sans dioxyde de carbone. On observe des résultats différents entre les éprouvettes labellisées (a) et (b) (cf. § 2.4.2)

ségrégation des mortiers (qui n'ont pas été placés en rotation pendant la prise). En effet, si l'on observe les profils de porosité, on se rend compte qu'à l'état initial, ils ne sont pas homogènes (comme on a pu le constater sur les pâtes, cf. Fig. 3.5 et 3.6).

La Fig. 3.8 propose une explication en ce qui concerne la ségrégation observée sur les mortiers. Si l'on assemble les profils initiaux de porosité selon la hauteur originelle du moule non scié (height), on observe un gradient initial de porosité, avec un porosité plus faible en bas (effet de la gravité) qu'en haut. En dépit de cette ségrégation, on observe logiquement une diminution de la porosité au bord des éprouvettes carbonatées par rapport aux éprouvettes NC.

La libération d'eau n'est pas réellement mise en évidence car les profils de teneur en eau se superposent quel que soit l'état (C ou NC). Les profils de saturations se superposent sauf au bord, ce qui est seulement du à l'effet de la diminution de la porosité et pas à une libération d'eau.

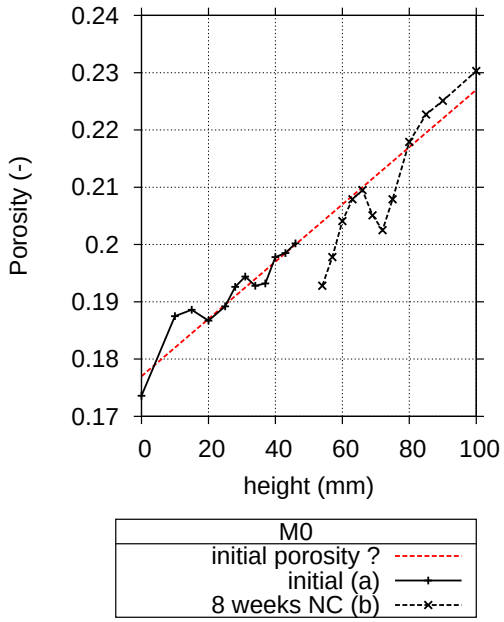


Fig. 3.8 – Mortier M0 : mise en évidence d'un légère ségrégation des mortiers qui aboutit à un profil de porosité initial non homogène.

3.2 Aspects chimiques

3.2.1 Projection de phénolphtaléine : mesure de la profondeur de carbonatation

L'information ≪ chimique ≫ la plus simple est celle donnée par le *p*H de la solution interstitielle. Les résultats obtenus par projection de phénolphtaléine sont récapitulés Tab. 3.5. La Figure 3.9 présente ces résultats sous forme de courbe illustrant l'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la racine carrée du temps. Une régression linéaire est proposée pour chacune des formulations. Des barres d'erreur rappellent les valeurs minimales et maximales obtenues. On notera que la vitesse de pénétration du CO_2 pour CP est plus élevée que celle de CN, ceci étant dû au fait que CP a une porosité nettement supérieure facilitant la diffusion du dioxyde de carbone vers le cœur du matériau, une microstructure plus grossière facilitant le séchage de l'eau produite par la carbonatation et moins de `CH` (cf. Tab. 3.8) du fait d'un plus fort rapport E/C.

À partir de ces résultats obtenus à 4 échéances, de 2 à 16 semaines, on peut remarquer que la profondeur de carbonatation est proportionelle à la racine carrée du temps. L'analyse ne sera pas poussée plus loin car, même si la régression linéaire fonctionne plutôt bien dans le cas des CEM I, les lois analytiques proposant une évolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la racine carrée du temps ont montré leurs limites ; Par exemple lorsque les formulations sont plus originales, notamment avec des contenus plus faibles en portlandite du fait de la présence de produits en substitution du clinker, ou encore lorsque les conditions aux limites varient (cycles humidification-séchage) et que les conditions initiales ne sont pas homogènes (cure inapropriée).

CN	Xc (mm)		
Echéance (sem)	médiane	min	max
2	11	8	13
4	16,5	15	18
9	20	17,5	21,5
16	30,5	28,5	32

CP	Xc (mm)		
Echéance (sem)	médiane	min	max
3	18,6	15,5	19,25
4	20,75	18	22
8	28,1	22	29
16	44,25	43	45,5

Tab. 3.5 – Profondeur de carbonatation pour CN et CP mesurée par projection de phénolphtaléine, méthode décrite § 2.5.1

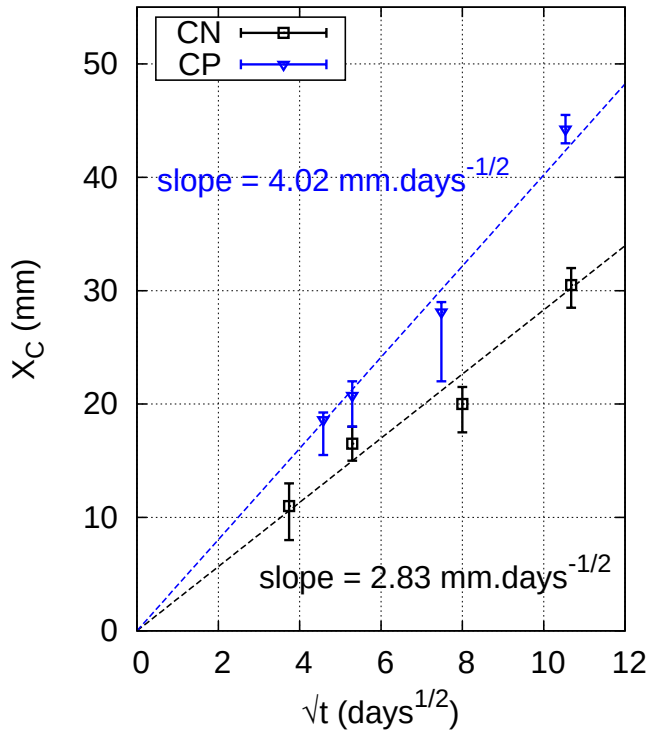


Fig. 3.9 – Évolution de la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphtaléine pour les deux formulations CN et CP. Les barres d'erreur présentent le minimum et le maximum des résultats obtenus sur les 12 valeurs mesurées.

3.2.2 Gammadensimétrie : profils de fixation de dioxyde de carbone

Pâtes de ciment CN et CP

Comme présenté précédemment § 2.5.3, la gammadensimétrie est une méthode d'essai non destructive, permettant d'obtenir les variations de masse volumique locale des matériaux étudiés en se basant sur l'absorption par la matière des rayons γ émis par une source radioactive (ici césium 137).

La Fig. 3.10 présente tous les essais de gammadensimétrie réalisés pendant la campagne dédiée à CN. On voit que sur les nombreux échantillons, la variabilité est surtout importante dans la zone de transition entre les états NC et C. Ceci nous amène à préférer une représentation plus commode qui propose à chaque échéance la moyenne des résultats obtenus sur les différents échantillons. Pour ne pas escamoter la variabilité qui pèse sur les résultats, des barres d'erreur rappelleront les valeurs minimales et maximales obtenues. C'est ce qui est représenté sur la Fig. 3.12 pour les pâtes CN et CP.

La Fig. 3.11 présente tous les essais de gammadensimétrie réalisés pendant la campagne dédiée à CP. On remarquera qu'après 16 semaines de carbonatation accélérée, les échantillons sont quasiment dans un état final de carbonatation, les échéances supplémentaires présentant une diminution de l'absorption liée au séchage des échantillons. En comparant plus finement les profils entre deux échéances au delà de 16 semaines, on peut néanmoins remarquer que le séchage est très lent et qu'il ne devient véritablement significatif qu'après 32 semaines de carbonatation accélérée (cf. zoom sur la Fig. 3.11). Pendant les 16 premières semaines, il y a sûrement un séchage, mais il est négligeable par rapport au gain de masse apporté par la carbonatation accélérée. Ce phénomène a déjà été mis en évidence pour les bétons par Villain et al. [113] .

Les incertitudes sur les profils d'absorption sont déduites de la dispersion des résultats expérimentaux puisqu'on dispose généralement de quatre profils par échéance.

À ce stade, nous avons obtenu les profils d'absorption à différentes échéances pour les pâtes CN et CP. Il convient maintenant de convertir cette valeur d'absorption en un profil de variation de masse volumique qui nous permettra de suivre l'évolution de la carbonatation en terme de fixation du dioxyde de carbone ou encore de contenu molaire en carbonate de calcium. Pour ce faire, il nous faut dresser une hypothèse sur l'influence du séchage pendant la carbonatation accélérée de nos échantillons :

Hypothèse : les seules variations de masse volumique observées sont dues exclusivement à la fixation de dioxyde de carbone, *i.e.*, il n'y a pas de transport d'humidité significatif pendant la durée des essais de carbonatation accélérée. Cette hypothèse sera discutée et critiquée aux § 3.2.2, 3.1.3 et 3.3.3.

On peut ainsi imputer au dioxyde de carbone toutes les variations de masse volumique et les calculer en utilisant l'Eq. (3.1) où $\mu_{CO_2} = 0,0772$ m^2.kg^{-1} est le coefficient d'absorption massique du CO_2. L'Eq. (3.2) complète l'équation précédente et nous permet d'exprimer $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$, le contenu molaire en carbonate de calcium $\mathtt{C\overline{C}}$ (mol.L^{-1} de matériau poreux) en fonction de cette variation de masse volumique et de M_{CO_2} la masse molaire du CO_2. Il sera par conséquent possible de comparer les résultats de gammadensimétrie avec ceux obtenus par ATG (cf. § 3.2.3).

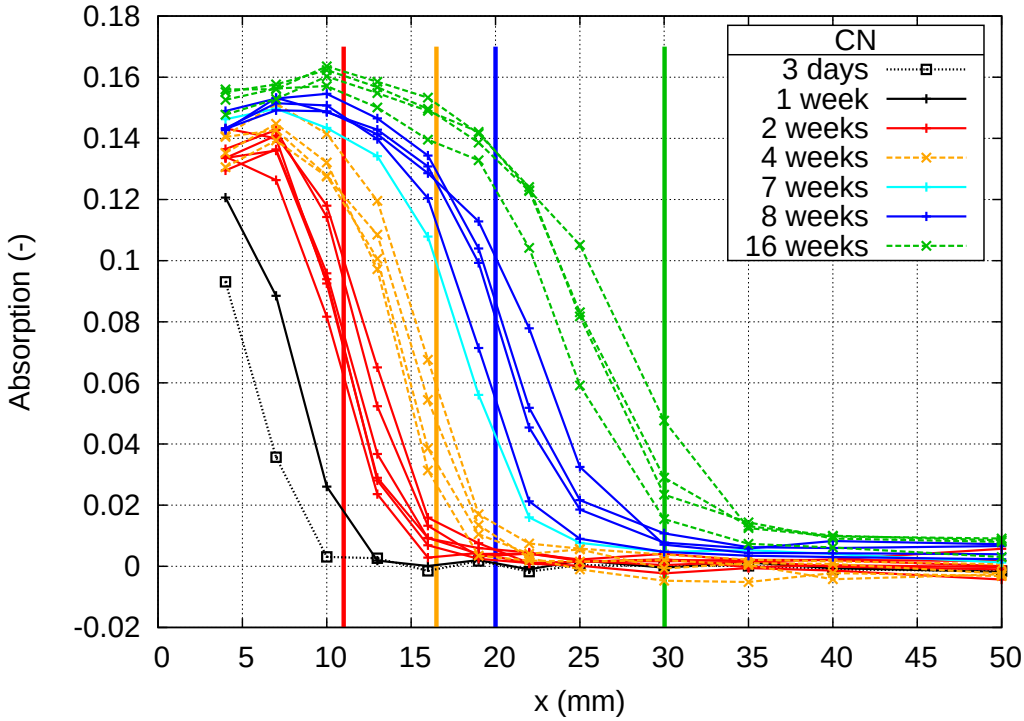


Fig. 3.10 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) à différentes échéances de carbonatation accélérée. Compilation de tous les résultats obtenus pour CN. Les profondeurs de carbonatation sont également indiquées par des lignes colorées verticales, et ne semblent pas correlées avec la valeur de l'absorption (cf. Fig. 3.13).

$$\rho(t) - \rho(t_0) = \frac{\Delta\mathcal{A}}{l\mu_{CO_2}} \tag{3.1}$$

$$n_{CO_2} = n_{\mathtt{C\overline{C}}} = \frac{\rho(t) - \rho(t_0)}{M_{CO_2}} \tag{3.2}$$

On trace les profils de carbonatation obtenus par gammadensimétrie pour CN et CP sur la Fig. 3.14. Une stabilisation des profils de masse volumique est observée au bord de l'éprouvette. Cette stabilisation progresse au cours de la carbonatation vers le cœur de l'éprouvette. On note néanmoins une masse volumique plus faible à partir de 16 semaines sur CP ce qui suggère qu'un léger séchage a lieu sur ce matériau. On remarque aussi que la zone située entre $0 < x < 10$ mm a un comportement un peu particulier puisqu'on constate, pour CN ou CP, un maximum de fixation qui n'est pas situé au niveau du point le plus proche du bord de l'éprouvette, mais entre 6 et 10 mm de profondeur. Ce phénomène sera analysé au § 3.2.3.

Finalement, il est bon de noter que parler en terme de profils de $\mathtt{C\overline{C}}$ (ou CO_2 fixé) n'est valable que pour une période de carbonatation accélérée. Quand le séchage devient marqué, l'exploitation de la gammadensimétrie pour disposer de profils de carbonatation n'est plus valable.

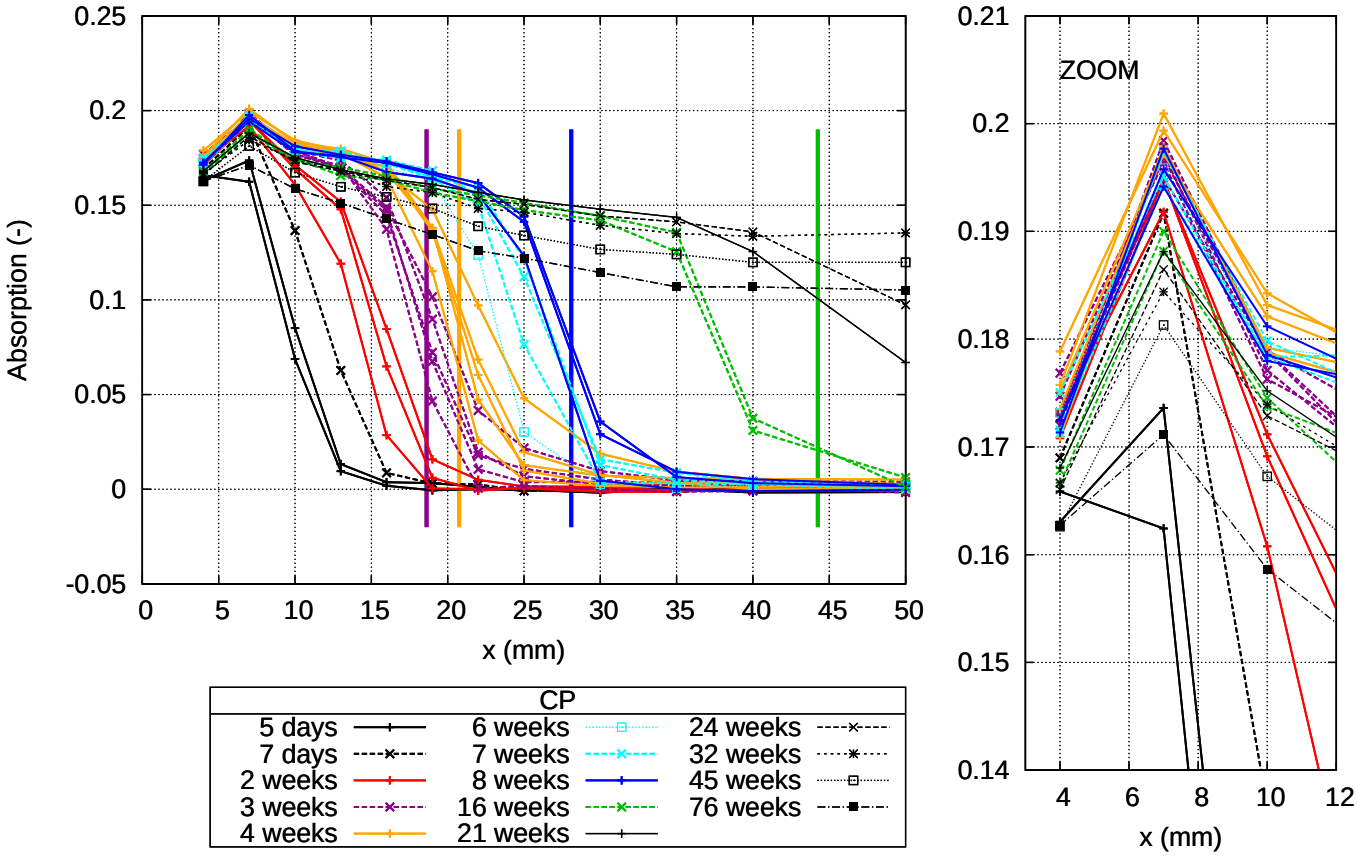


Fig. 3.11 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) à différentes échéances de carbonatation accélérée. Compilation de tous les résultats obtenus pour CP. Les profondeurs de carbonatation sont également indiquées par des lignes colorées verticales.

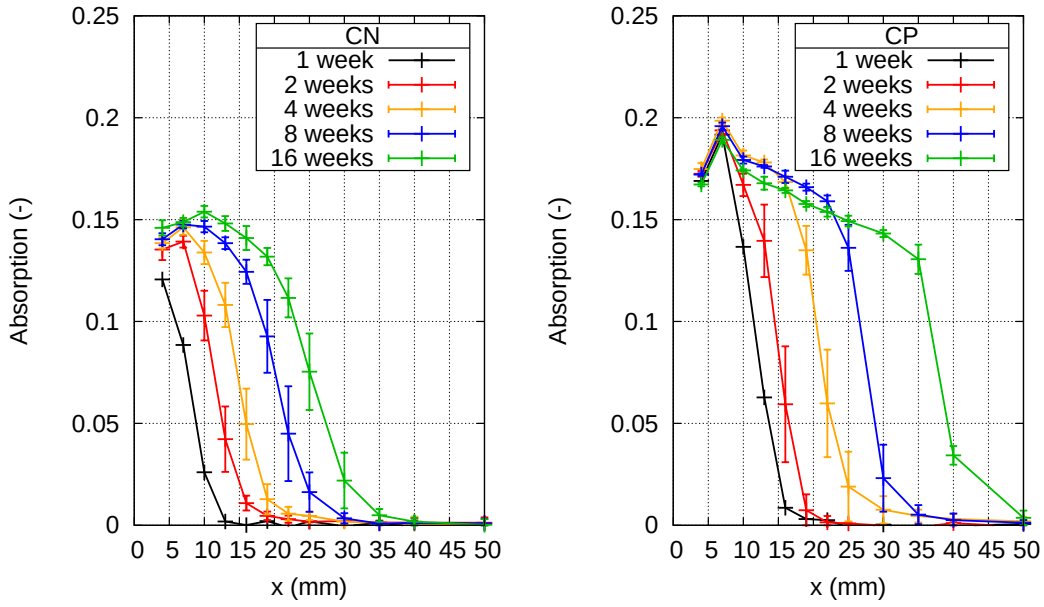


Fig. 3.12 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) à différentes échéances de carbonatation accélérée, moyennes obtenues sur plusieurs éprouvettes.

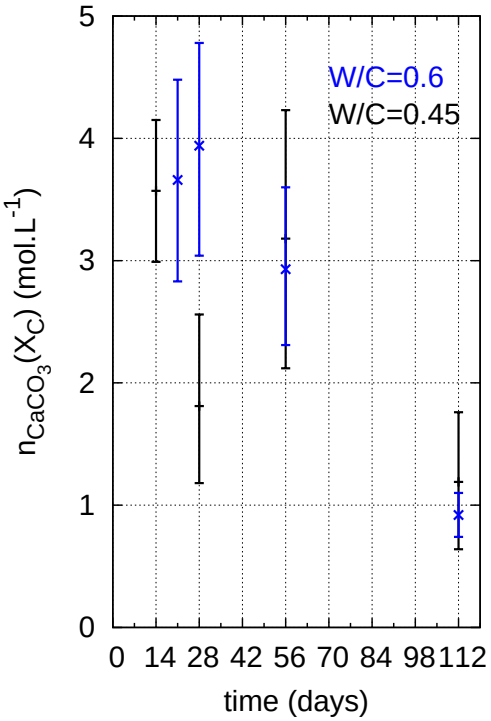


Fig. 3.13 – On relie les profondeurs de carbonatation avec la valeur de l'absorption en fonction du temps. On n'observe pas de lien évident entre ces deux valeurs, si ce n'est une tendance à la baisse de $n_{\overline{CC}}(X_c)$ au cours du temps

Intégration des profils : variation de masse totale des échantillons

Une vérification de la cohérence des essais de gammadensimétrie peut être effectuée. En intégrant les profils de masse volumique $\rho(t) - \rho(t_0)$ le long du profil, on obtient la variation globale de la masse $\Delta m(t) = m(t) - m(t_0)$ [1] de l'éprouvette. On peut comparer cette variation de masse ainsi calculée à la variation de masse mesurée à l'aide d'une balance. Comme le coefficient d'absorption massique μ du dioxyde de carbone est inférieur à celui de l'eau, on peut faire le raisonnement suivant :

– Tant qu'il n'y a pas de séchage, on a :

$$\Delta m(t) = \frac{1}{l\mu_{CO_2}} \int_{x=0}^{x=h} \Delta\mathcal{A}(t - t_0)dx \tag{3.3}$$

– Si la carbonatation est complète depuis l'échéance de carbonatation t_C et que le séchage a lieu après la fin de la carbonatation, on a :

$$\Delta m(t > t_C) = \frac{1}{l\mu_{CO_2}} \int_{x=0}^{x=h} \Delta\mathcal{A}(t_C - t_0)dx + \frac{1}{l\mu_w} \int_{x=0}^{x=h} \Delta\mathcal{A}(t - t_C)dx \tag{3.4}$$

– Si la carbonatation n'est pas complète et qu'il y a séchage en parallèle, aucun calcul pertinent ne peut être mené. Il faudrait deux sources radioactives différentes. Dans notre cas, avec une seule source, on ne peut pas distinguer carbonatation et séchage.

1. On choisit cette définition dans le but d'avoir des variations de masse Δm positives étant donné qu'on gagne de la masse au cours de la carbonatation.

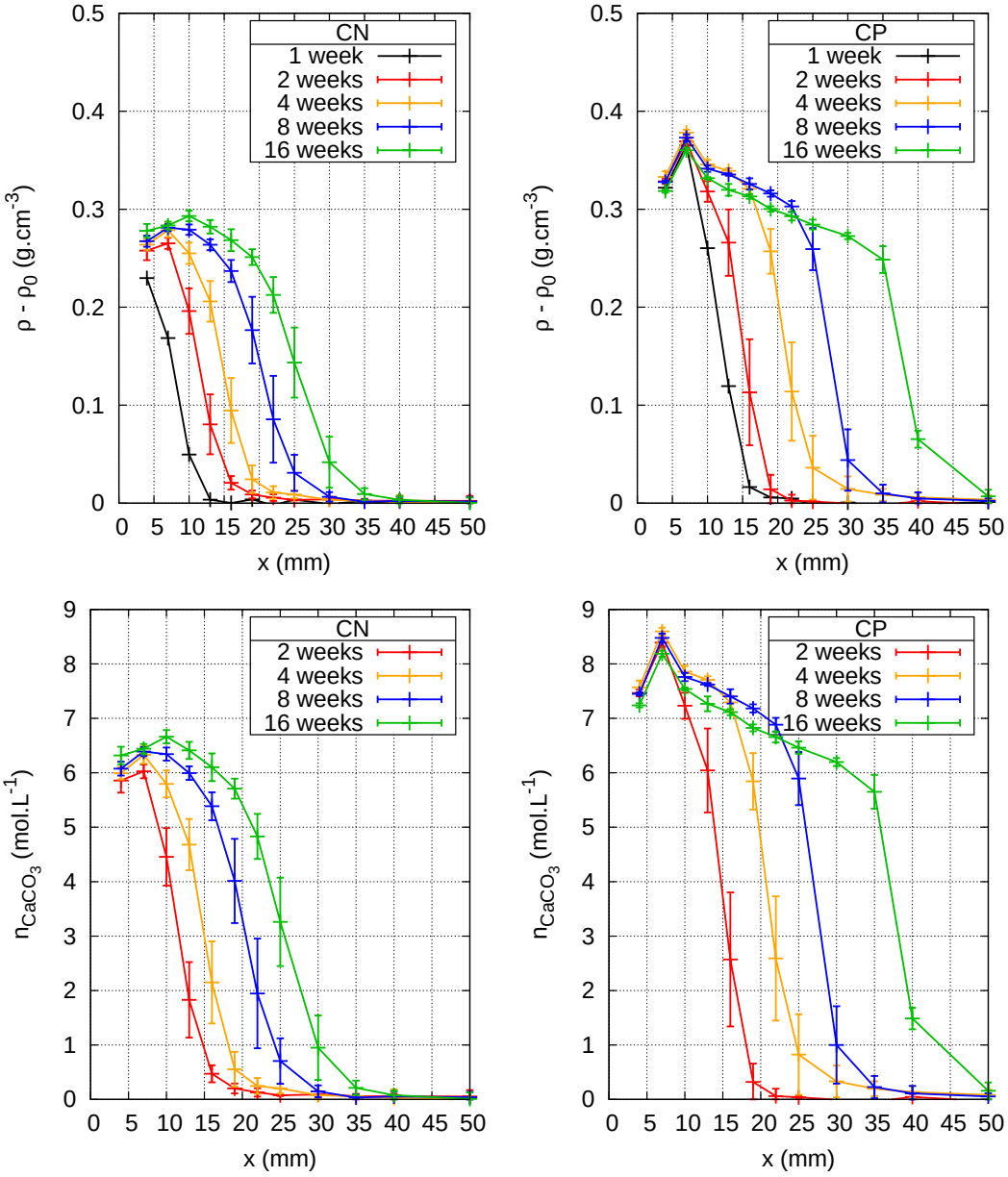


Fig. 3.14 – Profils de masse volumique (cf. Eq. 3.1) et de contenu molaire en $\overline{\mathtt{CC}}$ (cf. Eq. 3.2) à différentes échéances de carbonatation accélérée.

On a donc calculé la valeur de Δm en utilisant l'Eq. (3.3) et une méthode d'intégration des profils de densité selon la méthode des « trapèzes ». Quelques hypothèses supplémentaires sont nécessaires pour pouvoir effectuer le calcul (cf. Fig. 3.15) :

- on considère que le point au bord et que le point à $x = 4$ mm ont la même valeur d'absorption, cette hypothèse sous-estime Δm pour les petits temps (car le bord est dans un état de carbonatation plus avancé que $x = 4$ mm), et surestime Δm pour des temps moyens car on a observé une tendance à ce que le bord soit moins carbonaté que la zone intermédiaire située entre $x = 4$ mm et $x = 15$ mm.
- lorsque le front de carbonatation dépasse $x = 50$ mm (dernier point d'acquisition par l'appareil), nous n'avons plus aucune information sur la valeur à prendre pour $x = h$, h étant la hauteur totale de l'éprouvette (> 55 mm). On considère alors que les valeurs d'absorption sont les mêmes.

En observant la Fig. 3.16, on remarque que $\Delta m^{balance}$ et $\Delta m^{integration}$ restent très proches, avec les biais précisés plus haut. Pour les durées assez longues ($t >$98 jours), on observe que $\Delta m^{balance} > \Delta m^{integration}$. Ceci serait sans doute dû au séchage des éprouvettes qui commence à être significatif et du fait des écarts de μ entre le CO_2 et l'eau ($\mu_{CO_2} < \mu_w$), cela se traduisant par une sous estimation de gain de masse par l'intégration des profils de densité.

Finalement, la Fig. 3.17 présente les variations de masse à très long terme sur CP. En s'aidant des profils de masse volumique, on peut attester que la carbonatation complète de l'éprouvette a lieu vers environ 200 jours. Après cette date, les variations de masse sont seulement dues au séchage de l'éprouvette. Il n'y a plus de carbonatation, et les variations de densité mesurées par gammadensimétrie sont dues au seul fait de l'eau qui sort de l'éprouvette. La partie zoomée de cette figure présente la méthode mentionnée Eq. (3.4) et nous montre que la correction en prenant en compte que $\mu = \mu_w$ (*i.e.* que c'est de l'eau qui fait varier $\mathcal{A}$ et non plus de dioxyde de carbone) permet d'obtenir une description plus réaliste de la courbe expérimentale.

Application des méthodes gammadensimétriques aux mortiers

Avec les différentes méthodes et équations proposées pour les pâtes CN et CP, il est aisé de transposer ce travail au mortier de formulation M0 (E/C=0,4). On peut ainsi tracer Fig. 3.18 les profils d'absorption et de variation de masse volumique (moyenne). La porosité des mortiers est bien plus faible que celle des pâtes de ciment, le phénomène de diffusion du CO_2 est ainsi plus lent (cf. § 5.2.5). Après 12 semaines de carbonatation accélérée, seulement les 15 premiers millimètres sont de ce fait affectés par la carbonatation. On observe une stabilisation du profil de densité au bord de l'éprouvette après 8 semaines de carbonatation accélérée (aux incertitudes près). Une étude poussée plus longtemps aurait été intéressante, mais il n'a malheureusement pas été possible de poursuivre les essais de carbonatation accélérée sur les mortiers à cause du déménagement du site parisien de l'Ifsttar à Champs-sur-Marne. On peut ainsi se demander si, de la même façon que pour les pâtes de ciment, le maximum du profil se serait trouvé non pas au bord, mais entre 5 et 15 mm de profondeur.

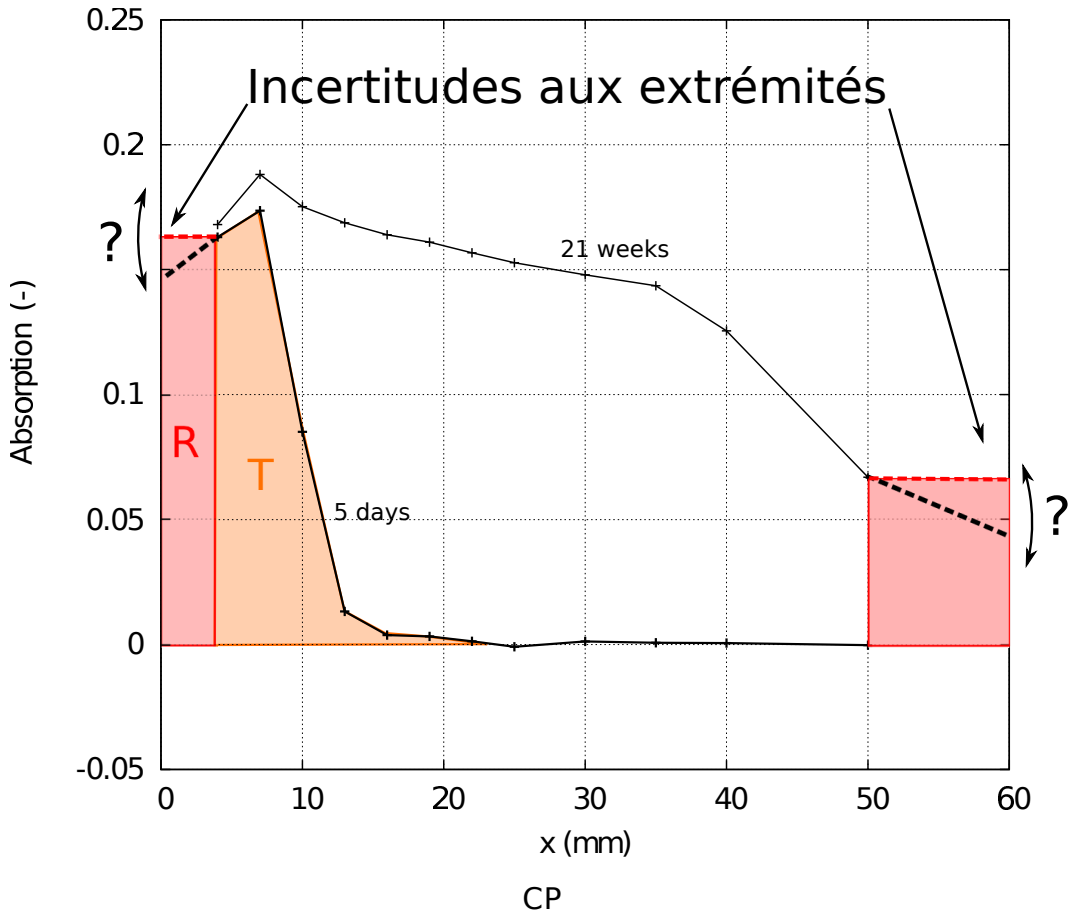


Fig. 3.15 – Intégration des profils d'absorption : présentation de la méthode et biais induits. L'aire sous les courbes est calculée selon la méthode des trapèzes avec une hypothèse sur la valeur aux extrémités. Dans l'exemple, à 5 jours, $Aire = R + T$

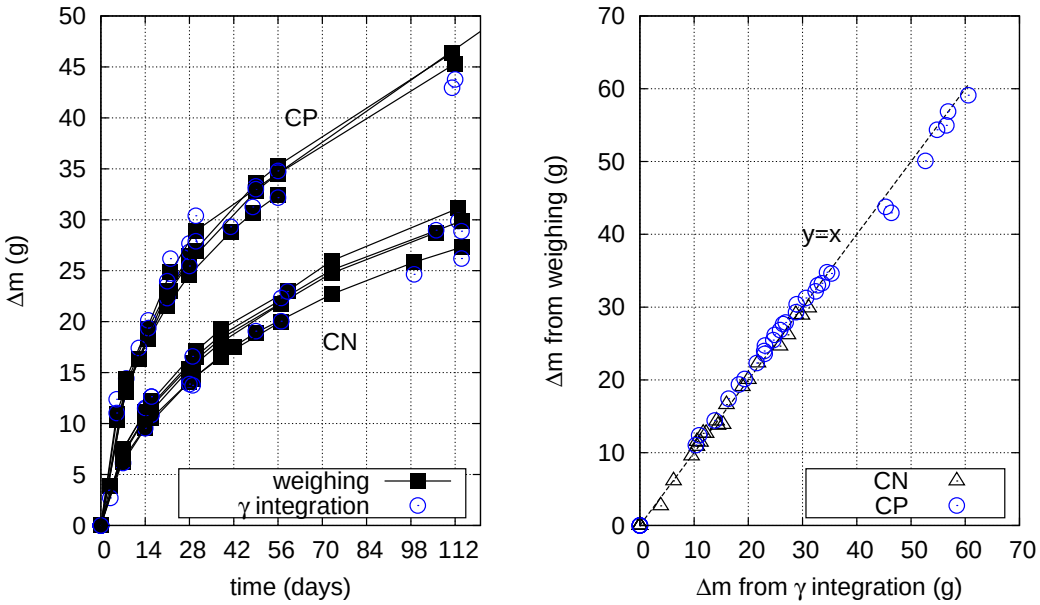


Fig. 3.16 – Gain de masse en fonction du temps, comparaison entre le suivi de masse à l'aide d'une balance et l'intégration des profils de masse volumique donnés par la gammadensimétrie pour CN et CP. On commence à observer une légère différence à partir de 16 semaines ce qui traduit un léger séchage pour CP pendant l'essai de carbonatation accélérée.

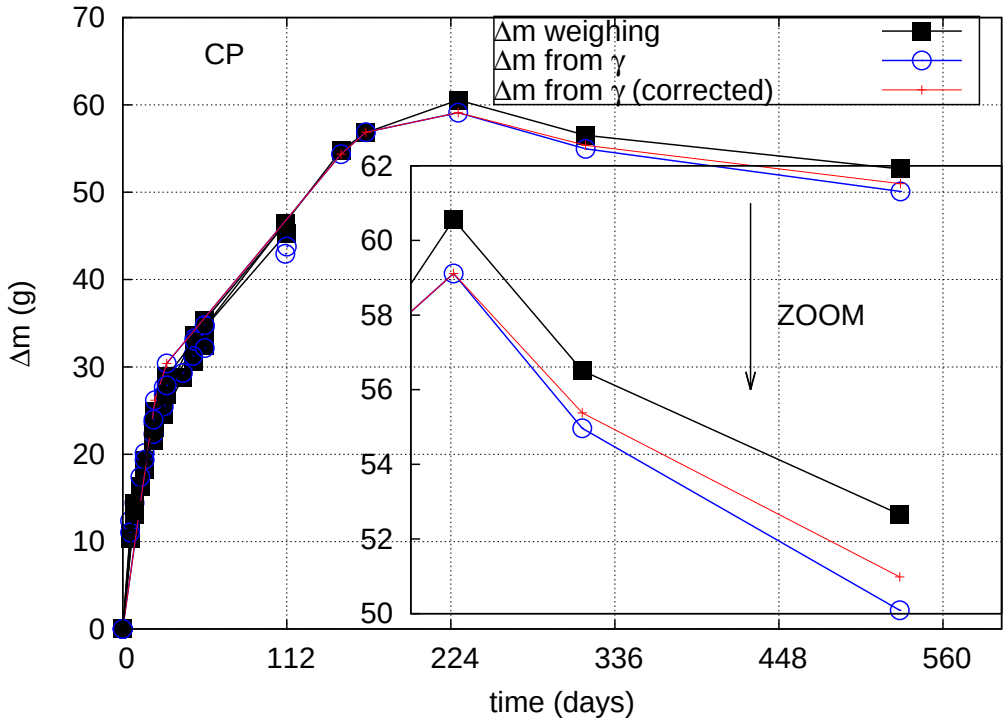


Fig. 3.17 – Gain de masse en fonction du temps pour CP. Le séchage est bien mis en évidence par la perte de masse qui se traduit après la carbonatation complète de l'éprouvette qui a lieu vers 200 jours. On peut effectuer une correction lors de l'intégration des profils de masse volumique en prenant en compte ce séchage de façon plus précise à partir de 224 jours (cf. Eq. 3.4) ce qui permet de mieux se rapprocher de la variation réelle de masse mesurée par pesée.

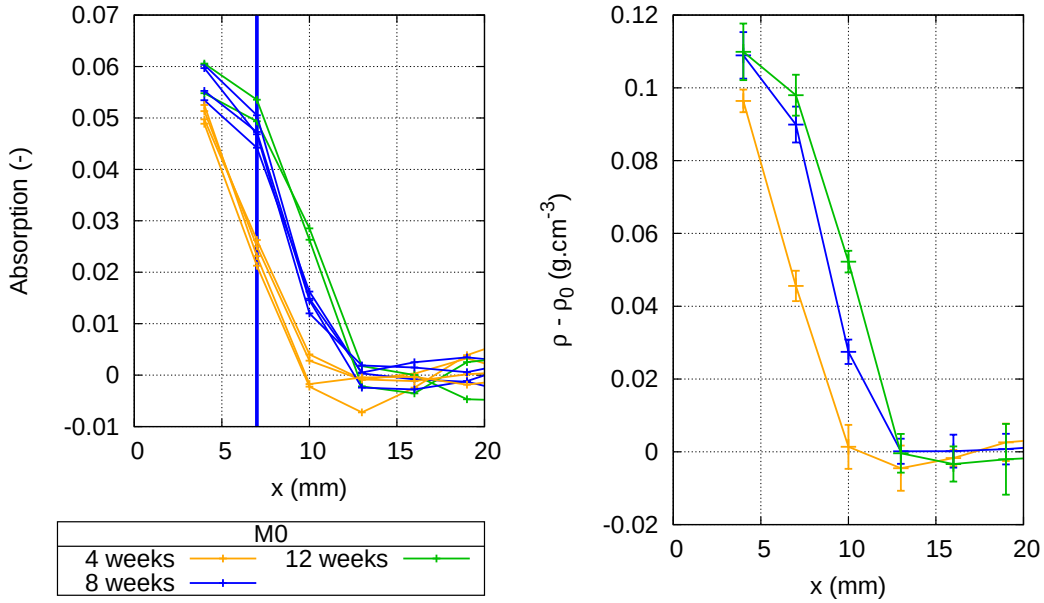


Fig. 3.18 – Mortier M0 : profils d'absoption et profils de variation de masse volumique déduits en utilisant les mêmes hypothèses et équations que pour les pâtes de ciment CN et CP. Le phénomène de pénétration du CO_2 étant très lent, on a zoomé la zone intéressante entre $x = 0$ et $x = 20$ mm. La profondeur de carbonatation fournie par la projection de phénolphtaléine à 8 semaines est indiquée par le trait vertical bleu.

3.2.3 ATG : dosages de $C\overline{C}$ et CH

Une seconde technique a été utilisée pour quantifier la fixation du dioxyde de carbone : l'analyse thermogravimétrique (ATG). Comme on l'a vu au § 2.5.4, l'ATG est une méthode destructive car les éprouvettes sont sciées en tranches et doivent subir un prétraitement initial (cryosublimation) visant à les assécher, l'objectif étant d'analyser en ATG des échantillons dans le même état hydrique (dépourvus d'eau libre car les profils hydriques ne sont pas homogènes) (cf. § 2.5.4).

Degré d'hydratation

On utilise l'ATG et les méthodes décrites au § 2.5.4 pour déterminer dans un premier temps le degré d'hydratation de nos pâtes CN et CP à l'état NC. Pour cela, on comparera les deux méthodes : dosage de la portlandite en tant que traceur de l'hydratation et dosage de l'eau chimiquement liée. Les résultats obtenus sont présentés Tab. 3.6 et Tab. 3.7 pour CN et CP.

Les deux méthodes (cf. Tab. 3.6 et 3.7) donnent des résultats très différents pour CN et CP.

En utilisant la portlandite comme traceur de l'hydratation, on retrouve des valeurs proches des résultats proposés par Nguyen [58]. La Fig. 3.19 présente la comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle développé par Nguyen pour le calcul du degré d'hydratation et de la teneur en CH. Le fait que CP semble être dans un état d'hydratation inférieur à ce qui était prévu par le modèle peut s'expliquer par le déficit de portlandite mesuré par ATG sur les échantillons que l'on a considérés comme étant non carbonatés, alors qu'une partie de CH a sans doute été entamée.

La méthode utilisant le dosage de l'eau totale chimiquement liée est par contre très éloignée des

		CN	CP
$n_{\mathtt{CH}}$ initial	mol.L^{-1}	4,46 ± 0,12	3,69 ± 0,16
C	kg.L^{-1}	1,3	1,09
α exp.	-	0,86 ± 0,02	0,84 ± 0,04
α mod. (cf. Fig. 3.19)	-	0,80	0,92
écart exp./mod.	%	7	9

Tab. 3.6 – Évaluation du degré d'hydratation par utilisation de la portlandite comme traceur de l'hydratation (mesure de $n_{\mathtt{CH}}$ par ATG). Comparaison avec les résultats obtenus par modélisation de l'hydratation [58].

		CN	CP
$\Delta m_{145-1100}$	%	16,86	17,95
$\Delta m_{600-800}$	%	0,81	1,03
PAF	%	2,24	2,24
$W_{el}(\infty)$	%	23,3	23,3
α	-	0,59	0,63

Tab. 3.7 – Évaluation du degré d'hydratation par dosage de l'eau chimiquement liée (ATG).

résultats attendus. Cela est dû à l'incertitude lors du choix de la température seuil de 145°C séparant eau libre et eau liée lors de la chauffe, d'autant plus que le prétraitement de cryosublimation et le stockage en dessiccateur avec gel de silice qui permet normalement de s'affranchir de la quasi-totalité de l'eau libre. En d'autres termes, pour un matériau non cryosublimé, la valeur seuil de 145°C serait sans doute adaptée, mais dans notre cas, le choix de la température seuil séparant la libération de l'eau libre et de l'eau liée est plus délicat (ceci n'a pas été étudié dans le cadre de ce travail).

En conclusion, la méthode d'évaluation du degré d'hydratation par dosage de la portlandite est jugée satisfaisante. Couplée au modèle d'hydratation proposé par Nguyen [58], on pourra évaluer les différentes grandeurs et teneurs en hydrates, notamment en C-S-H, grandeurs dont nous nous servirons dans les paragraphes à venir (cf. § 3.3.2).

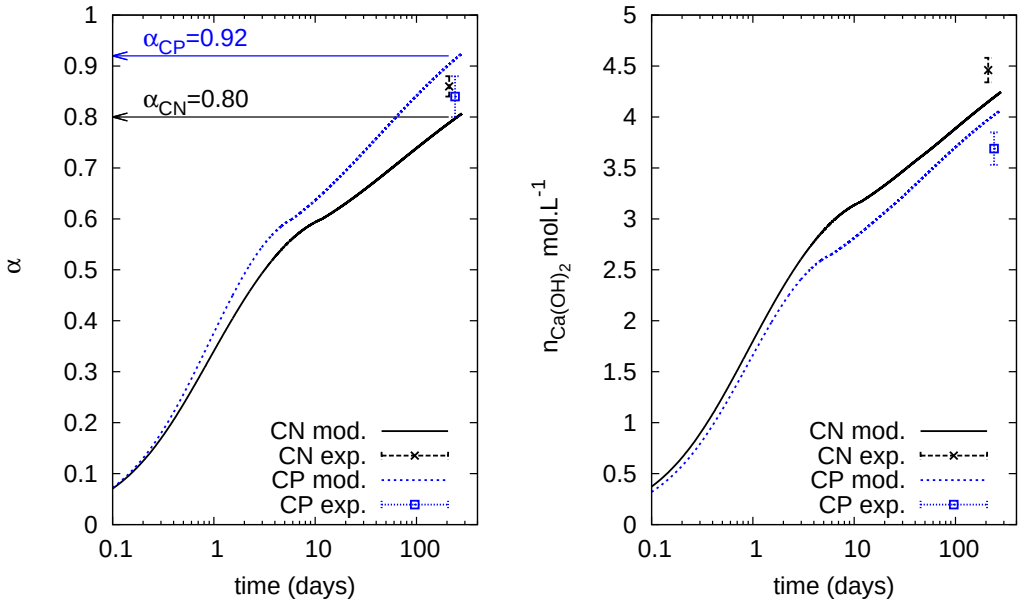


Fig. 3.19 – Modélisation de l'hydratation de CN et CP [58] et comparaison avec les résultats obtenus en utilisant CH comme traceur de l'hydratation du ciment.

Profils de teneur en $C\overline{C}$ et CH

Les résultats précédents sur le degré d'hydratation utilisaient des résultats sur pâtes considérées comme saines et relativement matures du point de vue de l'hydratation. Dans ce paragraphe, on s'intéresse aux résultats sur matrices carbonatées dans le but de tracer des profils tels que $n_{C\overline{C}} = f(x)$ et $n_{CH} = f(x)$.

La Fig. 3.20 présente les résultats obtenus sur une même éprouvette (CN à 8 semaines) à différentes profondeurs, *i.e.* à divers stades de carbonatation. La figure de gauche présente la DTG et son évolution en fonction de la profondeur x. Pour un échantillon non carbonaté (24 mm$< x <$ 31 mm), on distingue parfaitement 4 pics, dont celui de la portlandite très marqué aux environs de 500°C, et un petit pic lié à la présence de carbonates vers 700°C. Ces carbonates sur matériau sain ont deux origines : une partie proviendrait du ciment, l'autre de l'eau de gachage. Il est aussi possible qu'une légère carbonatation naturelle ait lieu pendant la phase de préparation des échantillons.

En zone carbonatée ($x < 4$ mm), le pic de la portlandite devient très petit (mais toujours présent), et on voit apparaître progressivement trois pics liés à la présence des différentes formes de carbonates de calcium entre 500°C et 900°C. La spectrométrie de masse (figure de droite) permet de mieux distinguer la répartition entre la perte de masse due à un départ d'eau ou de dioxyde de carbone. Elle confirme la présence de trois pics observés couramment dans la littérature (cf. § 1.4.5) associés à des formes plus ou moins stables de carbonate de calcium. La Fig. 3.21 illustre le même type de courbe pour CP. On observe particulièrement bien la transition entre NC et C sur le diagramme de spectrométrie de masse associé à la présence de CO_2. Il est à noter que comme pour CN, il reste de la portlandite au bord de l'éprouvette alors qu'il est légitime de s'attendre à sa disparition car la carbonatation est la plus agressive à ce niveau. Cette constatation complète la première remarque que l'on peut faire sur les profils de teneur en CH observables sur les Fig. 3.23 et Fig. 3.24. Ce phénomène, qui a été mis en évidence par de nombreux auteurs [14,74,90,134], est dû à la réduction d'accessibilité

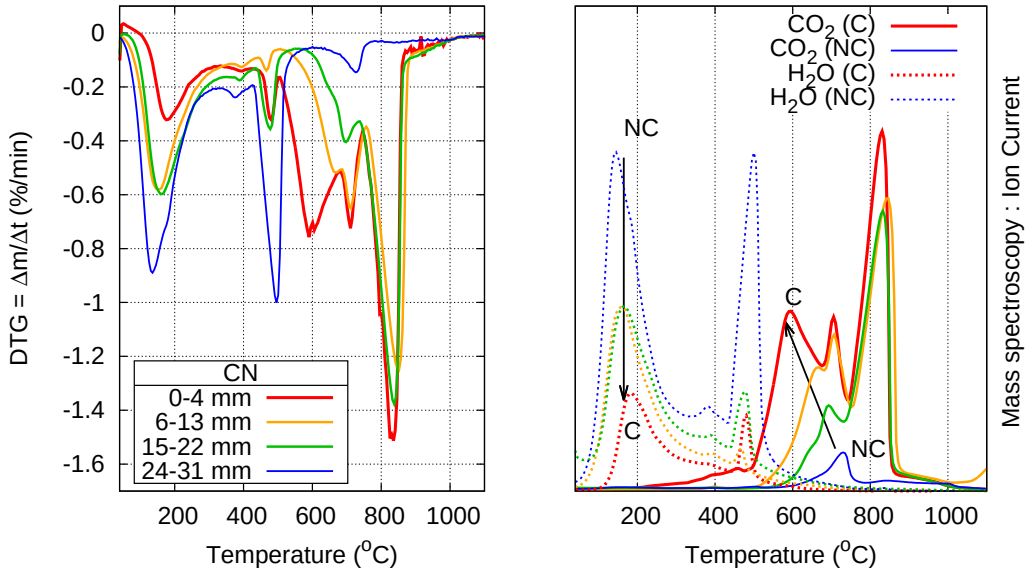


Fig. 3.20 – Profils de DTG et résultats obtenus par spectrométrie de masse pratiquée sur CN après 8 semaines de carbonatation accélérée. Même dans un état de carbonatation très avancé, on distingue encore le pic caractéristique de la portlandite.

des cristaux de portlandite qui se retrouvent entourés d'une gangue de carbonates de calcium qui freine leur dissolution (cf. § 1.4.2). On remarquera par ailleurs que l'on retrouve ces trois modes de décomposition du $\mathtt{C\overline{C}}$ même en conditions de carbonatation naturelle comme illustré Fig. 3.22 sur la pâte CN. Ainsi, la pression partielle en dioxyde de carbone ne semble pas à l'origine d'une variabilité sur la stabilité thermique de $\mathtt{C\overline{C}}$.

Pour doser les quantités de matière à partir de l'ATG, on conduit le raisonnement suivant. Les pertes de masse dues à la présence de portlandite $m_{\mathtt{CH}}$ et à la présence de carbonate de calcium $m_{\mathtt{C\overline{C}}}$ sont reliées aux quantités de matière $n_{\mathtt{CH}}$ et $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ à partir des résultats de porosité par intrusion de mercure qui nous permettent d'estimer la masse volumique apparente des matériaux dans l'état cryosublimé correspondant à l'état hydrique avant ATG.

Si on raisonne pour 100 g de pâte de ciment, et que l'on note $\%H_2O$ la perte de masse d'eau associée à $\mathtt{CH}$ (mesurée directement par ATG), on a alors :

$$n_{\mathtt{CH}} = \frac{\%H_2O}{M_{H_2O}} \frac{\rho}{100} \tag{3.5}$$

De la même façon, si on note $\%CO_2$ la masse de dioxyde de carbone perdue pour 100 g de poudre analysée, on a :

$$n_{\mathtt{C\overline{C}}} = \frac{\%CO_2}{M_{CO_2}} \frac{\rho}{100} \tag{3.6}$$

Une fois les quantités de matières $n_{\mathtt{CH}}$ et $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ calculées pour chaque point du profil, on remarque la présence de portlandite résiduelle sur tous les diagrammes, y compris pour des états stabilisés de carbonatation. On effectue alors une correction pour ramener à zéro le minimum de $\mathtt{CH}$ car c'est la quantité de portlandite carbonatable qui nous intéresse. On soustrait à la valeur brute, la valeur minimale obtenue sur le profil (cf. Tab. 3.8 pour les valeurs moyennes non corrigées).

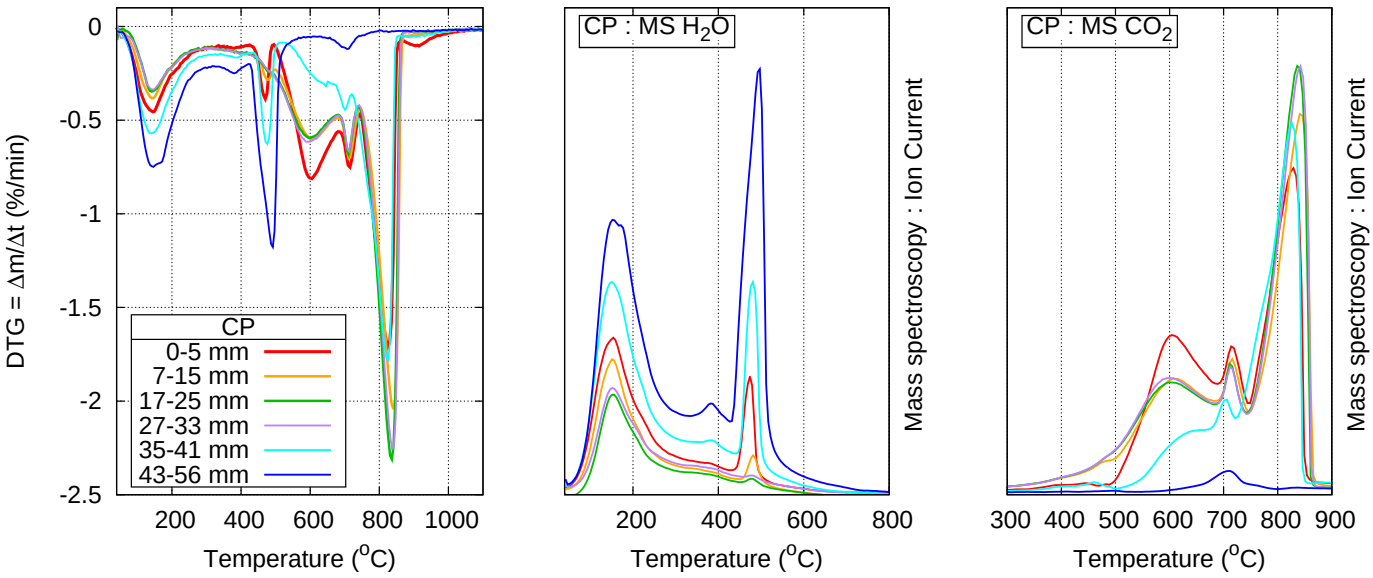


Fig. 3.21 – Profils de DTG et résultats obtenus par spectrométrie de masse sur CP après 16 semaines de carbonatation accélérée.

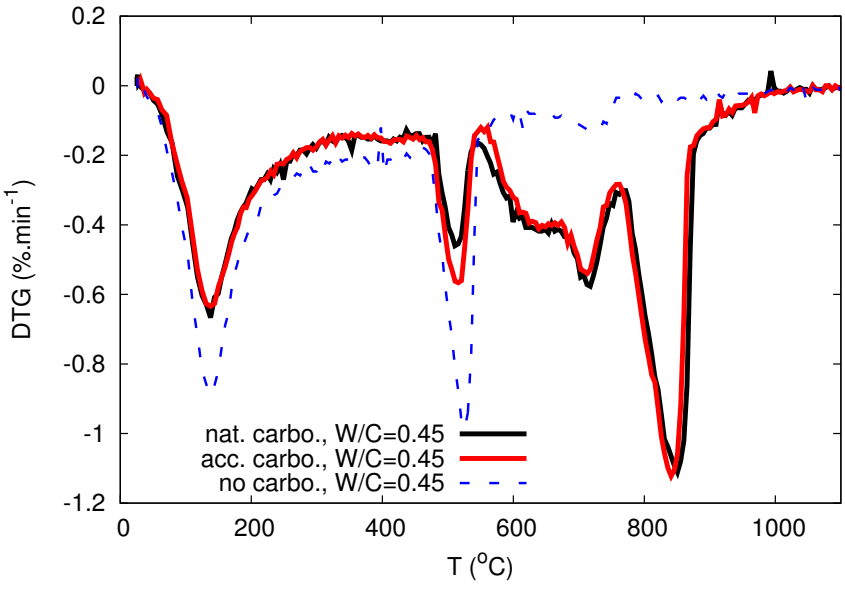


Fig. 3.22 – DTG sur pâtes de ciment (pâte CN) carbonatées en conditions de carbonatation naturelle et accélérée (10 % de CO_2) comparé au cas NC. Les trois modes de décomposition de $\overline{CC}$ sont présents, même pour les conditions naturelles de carbonatation.

Une correction similaire est effectuée sur les profils de calcite, celle-ci se justifie car on veut s'affranchir des carbonates de calcium initialement présents provenant du ciment et d'une carbonatation naturelle lors de la préparation des échantillons et qui faussent nos valeurs de carbonates de calcium formés lors de la carbonatation accélérée.

On obtient alors la Fig. 3.23 et la Fig. 3.24 qui présentent les profils de teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ ($n_{\mathtt{C\overline{C}}}$), $\mathtt{CH}$ ($n_{\mathtt{CH}}$) et $\mathtt{C\overline{C}}$ issus de la carbonatation des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ($n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}$). Ce dernier résultat est calculé à l'aide de l'Eq. (3.7) et de la teneur initiale (NC) en portlandite $n_{\mathtt{CH}}$ NC. On note $n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}}$ la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ provenant de la carbonatation de la portlandite.

$$n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}} = n_{\mathtt{C\overline{C}}} - n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CH}} = n_{\mathtt{C\overline{C}}} - (n_{\mathtt{CH}}\ \mathrm{NC} - n_{\mathtt{CH}}) \tag{3.7}$$

Après correction, sur les profils de teneur en portlandite, on observe également un résidu de portlandite sur le bord de l'éprouvette, quelle que soit la formulation CN ou CP, et quelle que soit l'échéance. Il est étonnant de constater que le minimum ne se situe pas au bord de l'éprouvette, mais plutôt vers $x = 10$ mm. Il semblerait que la portlandite au bord des éprouvettes soit plus difficilement carbonatable. On peut avancer deux explications à cela :

- On sait que le profil de teneur en dioxyde de carbone n'est pas homogène dans l'échantillon, en effet, la concentration est de 10% en $x = 0$ et décroit ensuite à 0% jusqu'en $x = X$ dépendant de l'échance. Ainsi, les premiers millimètres de l'échantillon sont exposés à une très forte teneur en dioxyde de carbone, contrairement au cœur qui est exposé à des teneurs bien plus faibles. On peut considérer que l'on voit ici l'effet de la réduction d'accessibilité due à la formation d'une gangue de calcite autour des cristaux de portlandite, d'autant plus marquée que la réaction de carbonatation est rapide car la concentration en CO_2 est élevée.
- On a aussi vu que l'état hydrique au bord de l'éprouvette induit un taux de saturation assez bas dans les 5 premiers millimètres. Ainsi, un matériau trop sec serait peu propice à la dissolution du dioxyde de carbone et la carbonatation serait alors ralentie, voire stoppée.

En observant plus en détails les profils de teneur en carbonate de calcium sur CN et CP, on remarque que pour CN, la teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$ est plus élevée au bord, alors que pour CP, la teneur au bord de l'éprouvette est légèrement plus faible que la tranche suivante. Dans le cas de CN, les deux explications sont valables puisque l'on observe que la carbonatation des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ continue de se produire en formant des $\mathtt{C\overline{C}}$. Les $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ont une microstructure plus fine, qui nécessite moins d'eau pour activer la carbonatation. Dans le cas de CP, on remarque que toute la carbonatation est ralentie au bord, y compris celle des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$, et ainsi l'hypothèse d'un bord d'éprouvette trop sec et retardant la cinétique de carbonatation est plus probable, d'autant plus que la portlandite résiduelle au bord diminue progressivement avec le temps.

Les profils de teneur en carbonate de calcium sont particulièrement intéressants lorsqu'on a enlevé la contribution de la portlandite et tracé seulement ceux provenant des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ($n_{\mathtt{C\overline{C}}}^{\mathtt{CSH}}$). On remarque alors que les $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ se carbonatent en même temps que la portlandite puisque nous disposons de plusieurs points où $n_{\mathtt{CH}}$ est non nulle et continue d'évoluer alors que des $\mathtt{C\overline{C}}$ provenant des $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ont été formés. Alors que les équilibres thermodynamiques [36, 135] nous indiquent que toute la portlandite devrait se dissoudre avant que les $\mathtt{C\text{-}S\text{-}H}$ ne soient carbonatés, nous confirmons ici que les cinétiques chimiques de dissolution et précipitation doivent être prises en compte pour décrire précisément le comportement des CEM I vis-à-vis de la carbonatation.

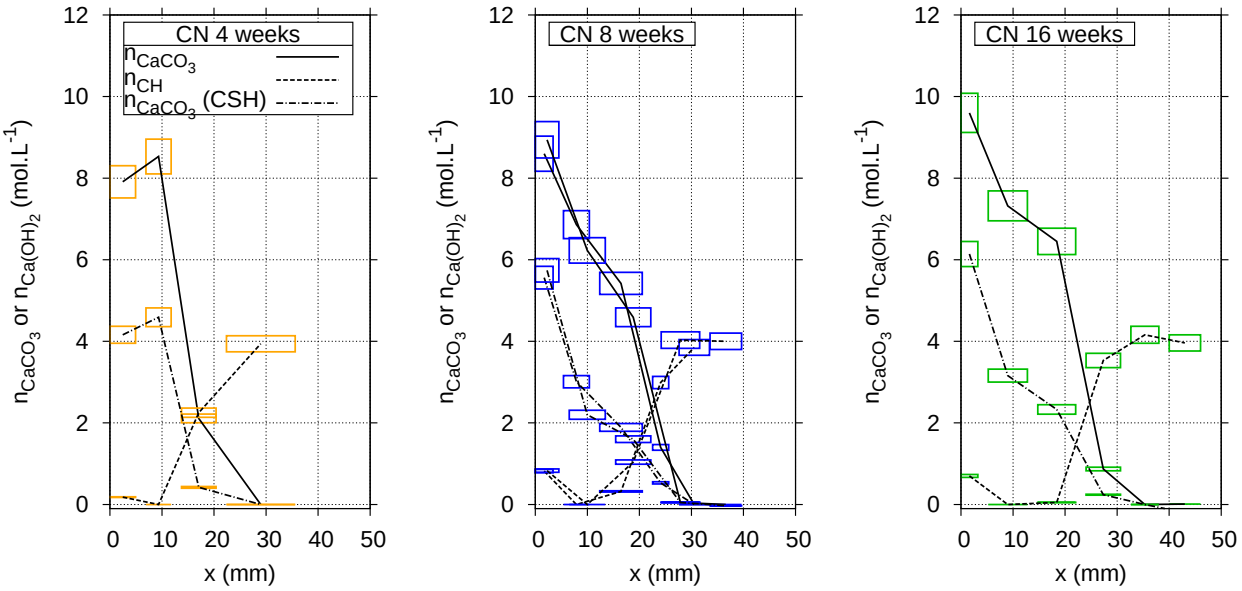


Fig. 3.23 – Profils de teneur en $\overline{\texttt{CC}}$, CH et $\overline{\texttt{CC}}$ issus de la carbonatation des C-S-H pour CN après 4, 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée.

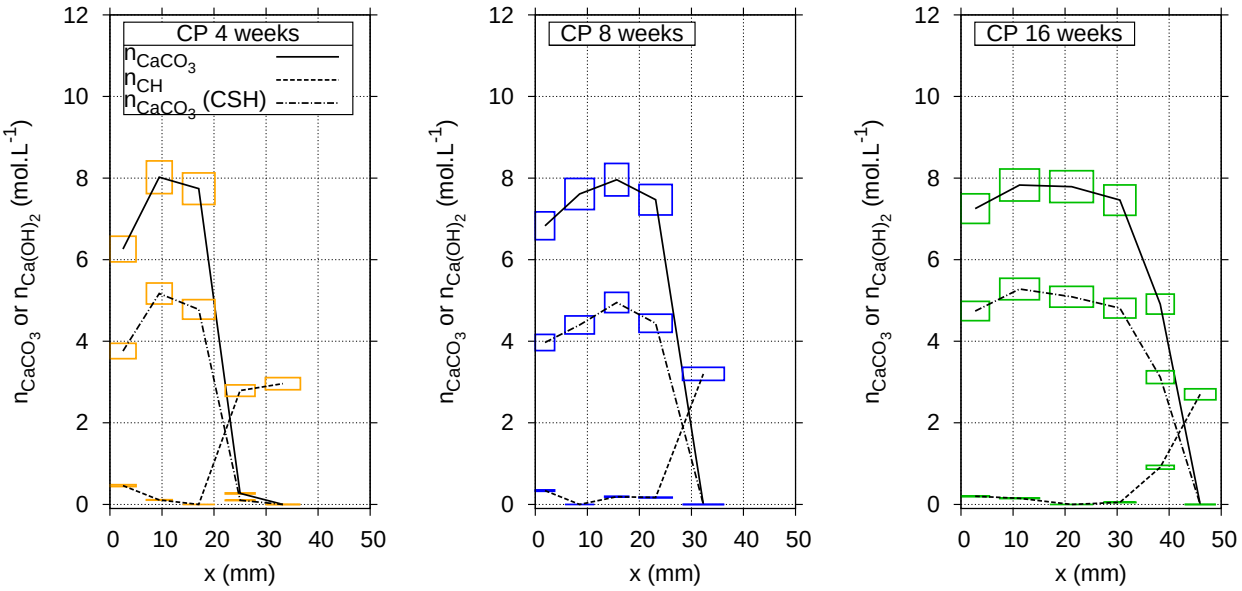


Fig. 3.24 – Profils de teneur en $\overline{\texttt{CC}}$, CH et $\overline{\texttt{CC}}$ issus de la carbonatation des C-S-H pour CP après 4, 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée.

	Quantités de matières mesurées par ATG (mol.L^{-1})					
	CN			CP		
	Moyenne	Écart type	Échantillons	Moyenne	Écart type	Échantillons
$n_{\texttt{CH}}$ NC	4,5	0,1	6	3,7	0,2	4
$n_{\texttt{CH}}$ C	0,6	0,2	7	0,9	0,2	11
$n_{\overline{\texttt{CC}}}$ NC	0,6	0,1	6	0,6	0,1	4
$n_{\overline{\texttt{CC}}}$ C	8,2	1,3	10	8,0	0,5	13

Tab. 3.8 – Teneurs initiales et finales en CH et $\overline{\texttt{CC}}$ (contrairement aux profils, ces valeurs ne sont pas corrigées). Ainsi $n_{\overline{\texttt{CC}}}$ C est la moyenne des valeurs considérées comme totalement carbonatées, tout comme $n_{\texttt{CH}}$ C.

3.3 Discussion des résultats

Les différents essais nous ont permis d'extraire des informations sur la microstructure, la chimie et l'évolution de l'état hydrique. On souhaite dorénavant les combiner dans le but d'alimenter un modèle de carbonatation à l'aide de lois de comportement de nature physico-chimique.

3.3.1 Cohérence entre données ATG et Gamma

Il faut d'abord s'assurer que les résultats obtenus par ATG et par gammadensimétrie sont bien cohérents en ce qui concerne les profils. On a, dans un premier temps, tracé sur la Fig. 3.25 les différents profils de $n_{C\overline{C}}$ obtenus par gammadensimétrie et par ATG pour les pâtes CN et CP aux différentes échéances. Les résultats sont cohérents dans l'ensemble, avec des écarts notables observables surtout pour CN au bord de l'échantillon (*i.e.*, pour $0 < x < 5$ mm).

Dans le but de valider cette cohérence, on cherche à tracer la courbe $n^{\gamma}_{C\overline{C}} = \mathrm{f}(n^{ATG}_{C\overline{C}})$ pour chaque point de l'éprouvette. Ceci n'est pas possible sans post-traitement des données car les profondeurs x dont sont issues les valeurs ATG et gammadensimétrie sont rarement les mêmes. La méthode utilisée est présentée sur la Fig. 3.26 dans le cas particulier de CN après 16 semaines de carbonatation. Pour chaque profondeur correspondant à une mesure ATG (cf. Tab. 3.9), on interpole linéairement entre les valeurs des deux profondeurs de mesure par gammadensimétrie les plus proches. Étant donné que les points de mesure obtenus par gammadensimétrie sont régulièrement espacés et nombreux, on peut considérer que cette méthode donne des résultats réalistes. C'est cette approche qui sera aussi utilisée lorsque l'on souhaitera interpoler les profils de porosité ou de saturation obtenus par gammadensimétrie pour les combiner à des valeurs obtenues par ATG (cf. § 3.3.2).

On présente ainsi sur la Fig. 3.27 les résultats obtenus par la méthode de comparaison entre ATG et gammadensimétrie : $n^{\gamma}_{C\overline{C}}$ en fonction de $n^{ATG}_{C\overline{C}}$ où $n^{\gamma}_{C\overline{C}}$ est la quantité de carbonate de calcium fixé sur la matrice cimentaire obtenue par gammadensimétrie, et $n^{ATG}_{C\overline{C}}$ son homologue obtenu par ATG. On remarque que l'ATG a tendance à conduire à une légère surestimation, notamment pour la pâte CN et pour de forts degrés de carbonatation (au bord). Néanmoins, la cohérence est excellente entre ces deux types de mesure, et cela va nous permettre de considérer que l'on peut combiner les résultats d'ATG à ceux obtenus par gammadensimétrie, tout particulièrement les profils de porosité.

x (mm)	$n^{ATG}_{C\overline{C}}$ (mol.L^{-1})
1,6	9,60
9,0	7,32
18,4	6,45
27,3	0,87
35,3	0,00
49,4	0,01

Tab. 3.9 – Résultats ATG sur CN après 16 semaines de carbonatation accélérée. Cas particulier présenté pour illustrer la méthode de comparaison des résultats obtenus par gammadensimétrie avec les résultats obtenus par ATG.

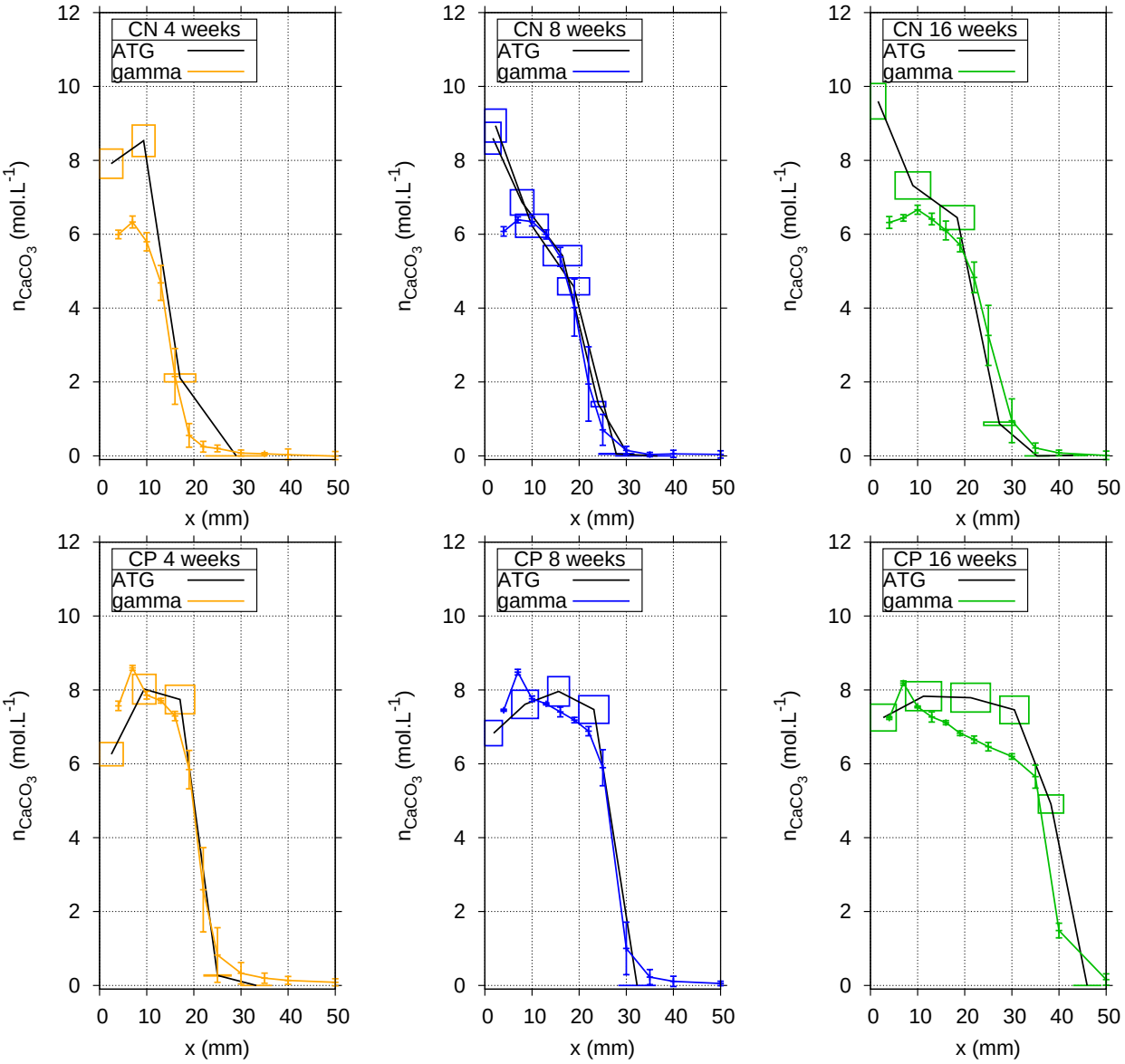


Fig. 3.25 – Comparaison entre les profils de $n_{c\overline{c}}$ obtenus par la gammadensimétrie et par ATG pour les pâtes CN et CP.

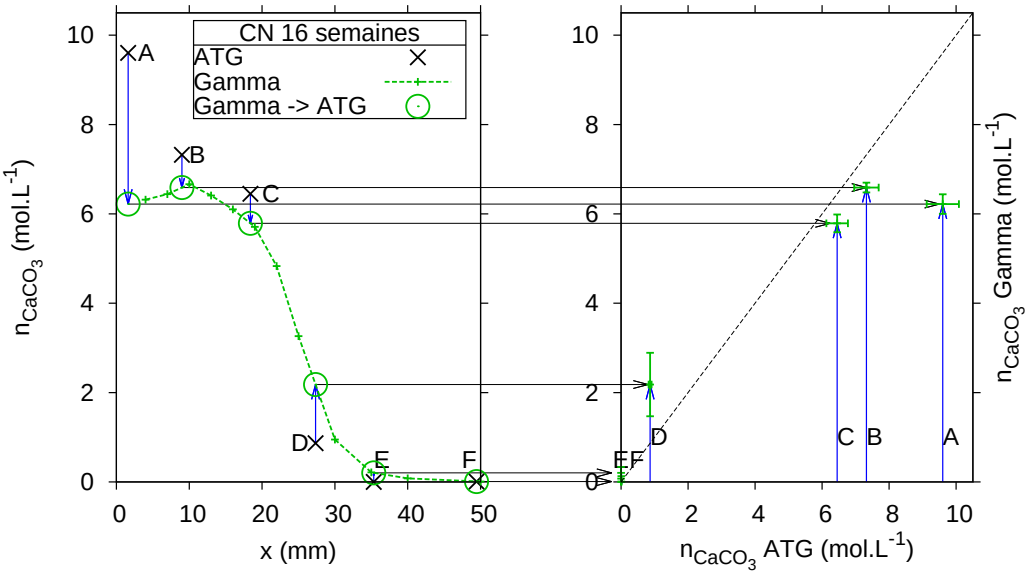


Fig. 3.26 – Comparaison entre les valeurs de $n_{C\overline{C}}$ obtenues par gammadensimétrie et par ATG pour CN après 16 semaines. Extrapolation des valeurs de $n_{C\overline{C}}$ obtenues par gammadensimétrie pour pouvoir comparer les résultats sur une unique courbe du type $n^{\gamma}_{C\overline{C}} = \mathrm{f}(n^{ATG}_{C\overline{C}})$.

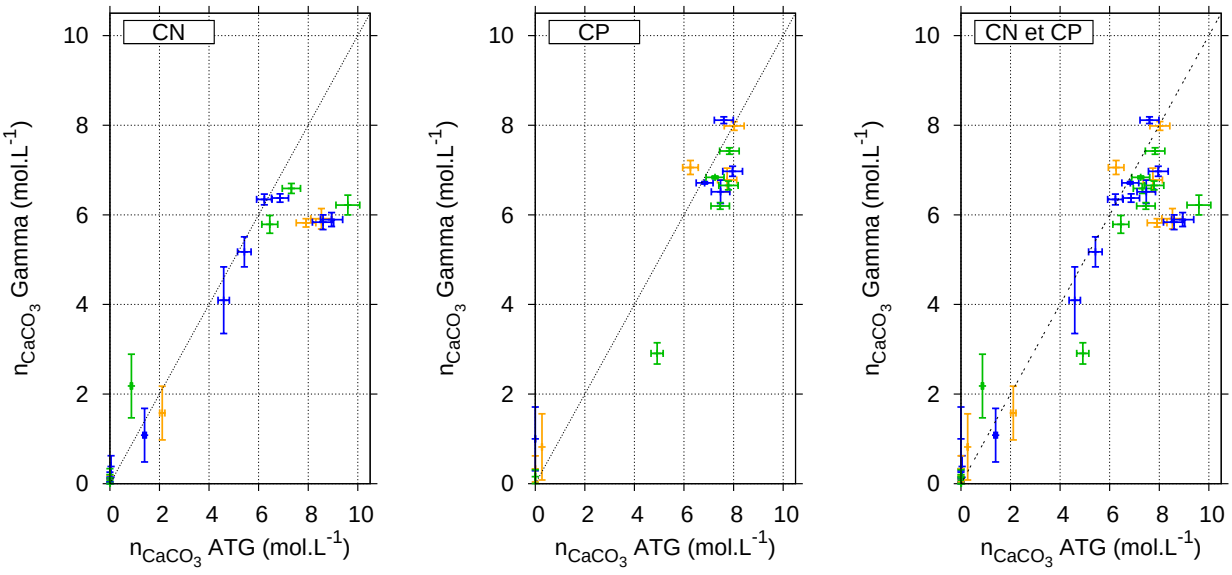


Fig. 3.27 – Comparaison entre les valeurs de $n_{C\overline{C}}$ obtenues par gammadensimétrie et par ATG pour CN et CP (méthode décrite Fig. 3.26). On remarque que l'ATG a tendance à conduire à une surestimation.

3.3.2 Effets de la carbonatation sur la microstructure

On vient de montrer la cohérence entre les essais de gammadensimétrie et d'analyse thermique. On va maintenant exploiter cette cohérence en utilisant les données issues des deux méthodes pour obtenir une description plus fine des effets de la carbonatation sur la microstructure.

Les histogrammes présentés Fig. 3.28 sont instructifs quant aux différences entre un état sain (NC) et un état carbonaté (C). On a tracé sur l'histogramme de gauche la quantité initale de CH et la quantité finale de $C\overline{C}$. Comme une mole de CH contribue à la formation d'une mole de $C\overline{C}$, on peut aussi tracer la contribution des C-S-H à la formation de carbonate de calcium. Encore une fois, cette contribution est bien loin d'être négligeable. Sur l'histogramme de droite, on a représenté la variation de porosité mesurée entre un état sain et un état totalement carbonaté. On peut faire plusieurs observations :

- Globalement, $-\Delta\phi_w > -\Delta\phi_{Hg}$ car la porosimétrie par intrusion de mercure ne donne pas accès à toute la gamme de pore (notamment la plus fine) ;
- On remarque que la porosité diminue après carbonatation, et que pour CN les variations de porosité mesurée par gammadensimétrie ou mesurée par intrusion de mercure sont comparables. Cela signifie que, dans le cas de CN, la carbonatation n'affecte pas la porosité accessible à l'eau et non accessible au mercure, c'est-à-dire essentiellement la porosité la plus fine des C-S-H (typiquement les pores de la structure des C-S-H HD ou ceux intrinsèques aux C-S-H de taille caractéristique inférieure à 2 nm).
- Dans le cas de CP, l'écart est plus marqué, et cette dernière constatation semble moins évidente car $-\Delta\phi_w > -\Delta\phi_{Hg}$. On peut alors penser qu'une partie de la carbonatation a affecté la porosité interne des C-S-H. Toutefois, l'écart est de l'ordre de grandeur des incertitudes de mesure.
- Que ce soit pour CN ou CP, la contribution de la carbonatation de la portlandite $\Delta\phi_{CH}$ a été tracée (cf. Eq. 3.8). Connaissant les volumes molaires de la portlandite ($V_{CH} = 33$ cm^3.mol^{-1}) et de la calcite ($V_{C\overline{C}}^{CH} = 35$ cm^3.mol^{-1}, la notation utilisée rend compte de l'origine du carbonate de calcium, ici la portlandite est supposée conduire principalement à la formation de calcite, cf. § 1.4.2). On remarque que cette contribution $\Delta\phi_{CH}$ reste faible, le complément pour arriver à la variation totale de porosité étant donc dû majoritairement aux C-S-H (on rappelle ici que, comme notre ciment contient un très faible taux de C_3A, on néglige la carbonatation des phases à base d'aluminates telles l'ettringite).

$$\Delta\phi_{CH} = (V_{C\overline{C}}^{CH} - V_{CH})\Delta n_{CH} \tag{3.8}$$

En somme, on comprend l'intérêt de chiffrer la contribution des C-S-H en termes de variation volumique de la phase solide, étant donné leur large implication dans la variation de porosité.

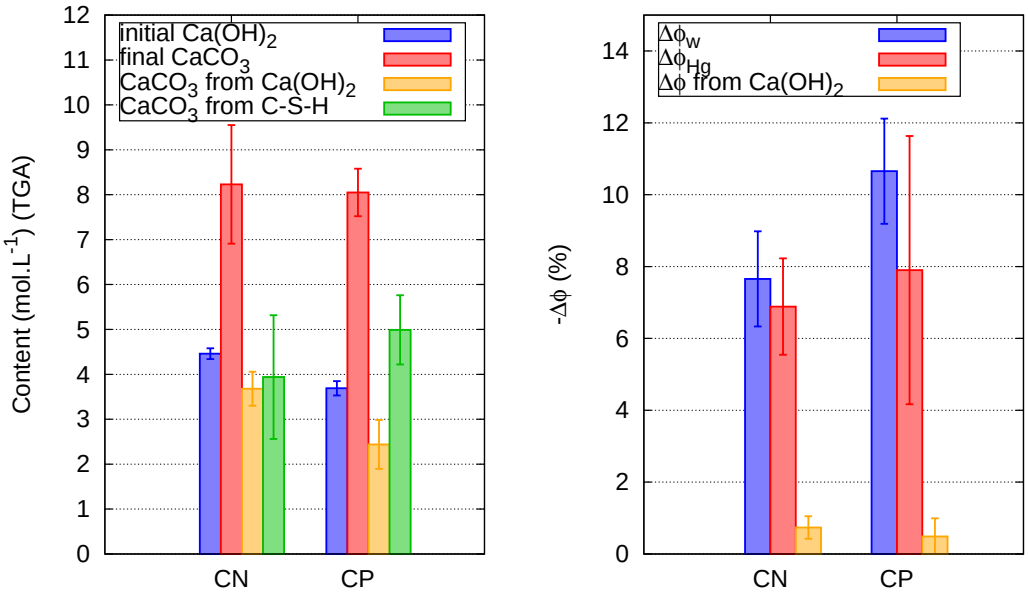


Fig. 3.28 – État sain (NC) et état totalement carbonaté (C) : évolution des quantités de matière et de la porosité en utilisant les données de gammadensimétrie (Tab. 3.4), de porosité mesurée par intrusion de mercure (Tab. 3.3) et d'ATG (Tab. 3.8). On remarque que les C-S-H participent de façon non négligeable à la production de $\overline{CC}$ et à la modification de la porosité.

Calcul de la quantité initiale de C-S-H

Dans un premier temps, il faut connaître la quantité initiale de C-S-H par unité de volume poreux. À cette fin, on se sert du modèle d'hydratation présenté précédemment § 3.2.3 et on utilise les valeurs expérimentales du degré d'hydratation déterminées pour les pâtes CN et CP en utilisant la portlandite comme traceur de l'hydratation. Un modèle d'hydratation basé uniquement sur la stœchiométrie aurait pu être utilisé. On a préféré affiner les valeurs que l'on aurait obtenu en mesurant expérimentalement le degré d'hydratation.

La Fig. 3.29 expose l'évolution de la teneur en C-S-H en fonction du temps d'hydratation et présente la méthode utilisée pour évaluer cette teneur en C-S-H pour CN et CP à l'état initial. Le modèle utlisé [58] propose une stœchiométrie dérivée de celle proposée par Papadakis [56] du type $C_{3,4}S_2H_3$, correspondant à un C-S-H sec selon Tennis et Jennings [46]. Nous avons adapté cette stœchiométrie à nos besoins en considérant une mole de S par mole de C-S-H : $C_{1,7}S_1H_{1,5}$. Tous les calculs effectués par la suite utiliseront cette stœchiométrie qui propose un rapport $C/S = 1,7$ et un rapport $H/S = 1,5$ à l'état non carbonaté. Le rapport $H/S = 1,5$ est sûrement trop faible quant au rapport réel des C-S-H qui n'ont pas subi de cryosublimation. Néanmoins, ceci n'est pas important dans le travail de modélisation qui va suivre. En effet, c'est principalement le rapport $\frac{C}{S}$ qui nous intéresse, et le rapport H/S n'entre pas en compte lorsque l'on s'intéresse à l'eau relarguée par les C-S-H. Cette remarque n'est bien entendu valable que dans le cas du modèle développé dans cette thèse car la structure du modèle permet de décrire séparément l'évolution relative du rapport H/S par rapport à sa valeur initiale.

Contribution des C-S-H à la variation de porosité

On utilisera la méthode présentée Fig. 3.26 pour comparer la variation de porosité mesurée par gammadensimétrie aux données ATG. La Fig. 3.30 illustrera nos propos. D'un côté l'ATG nous permet de mesurer la quantité totale de $\overline{CC}$, tout en distinguant leur origine. D'autre part, la gammadensimétrie

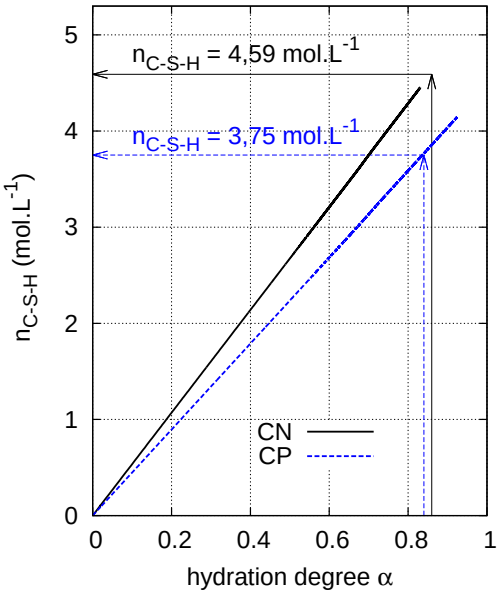


Fig. 3.29 – Évaluation de la quantité initiale de C-S-H calculée à partir du degré d'hydratation, la stœchiométrie choisie pour les C-S-H est $C_{1,7}S_1H_{1,5}$.

		CN	CP
α exp.	-	0,86 ± 0,02	0,84 ± 0,04
n_{CSH} initial	mol.L^{-1}	4,59 ± 0,12	3,75 ± 0,17

Tab. 3.10 – Évaluation de la quantité initiale de C-S-H calculée à partir du degré d'hydratation (cf. Fig. 3.29). La stœchiométrie choisie pour les C-S-H est $C_{1,7}S_1H_{1,5}$.

fournit des profils de variation de porosité $\Delta\phi$. Notons que la mesure de porosité par intrusion de mercure permet de calculer une valeur de $\Delta\phi$, mais de façon incomplète puisque les pores de taille inférieure à 2 nm sont ignorés, tout comme les pores trop grands supérieurs à 200 μm. La porosimétrie par intrusion de mercure n'a donc pas été retenue pour estimer des profils de porosité.

Ce faisant, on combinera les résultats de profil de variation de porosité totale $\Delta\phi$ obtenus par gammadensimétrie et les résultats de profil de teneur en $C\overline{C}$ obtenus par ATG. Une fois ce travail réalisé pour chaque profil, on distinguera les variations de porosité dues à CH et aux C-S-H. Ce raisonnement est repris par l'Eq. (3.9) où $n_{C\overline{C}}^{CH}$ représente la teneur en $C\overline{C}$ issue de la carbonatation de la portlandite, $n_{C\overline{C}}^{CSH}$ est la teneur en $C\overline{C}$ issue de la carbonatation des C-S-H. Dans cette même équation $V_{CH} = 33$ cm^3.mol^{-1} est le volume molaire de la portlandite et $V_{C\overline{C}}^{CH} = 35$ cm^3.mol^{-1} est le volume molaire des carbonates de calcium formés par la carbonatation de la portlandite, à savoir essentiellement la calcite.

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{CH} + \Delta\phi_{CSH} = n_{C\overline{C}}^{CH}(V_{C\overline{C}}^{CH} - V_{CH}) + \Delta\phi_{CSH} \tag{3.9}$$

La Fig. 3.31 présente une compilation des résultats pour les pâtes CN et CP. Dans un premier temps, on a tracé $\Delta\phi = f(n_{C\overline{C}})$, puis $\Delta\phi_{CSH} = f(n_{C\overline{C}}^{CSH})$.

Pour aller plus loin, il est possible d'expliciter la contribution des C-S-H$\Delta\phi_{CSH}$ avec l'Eq. (3.10) comme la somme de trois contributions :

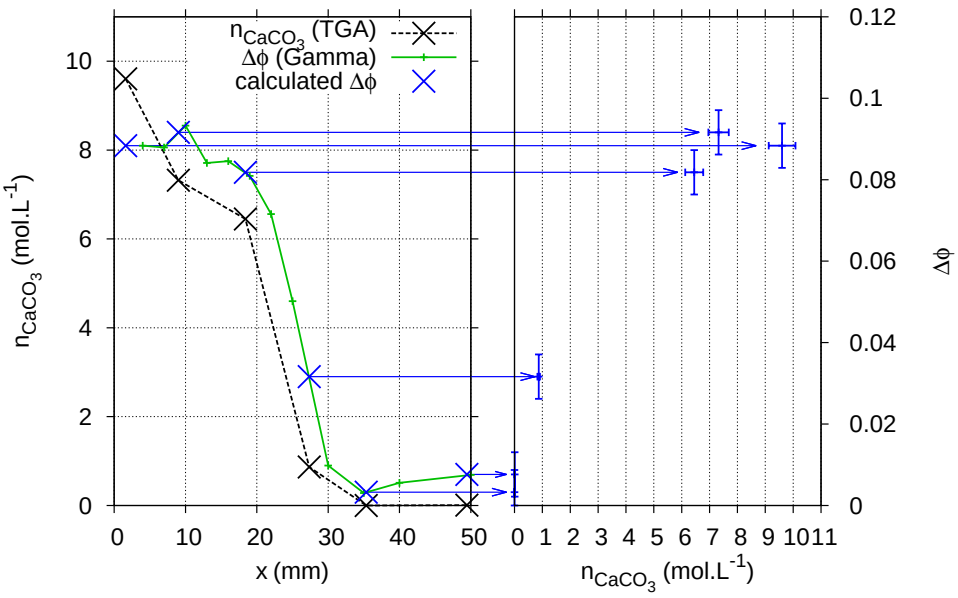


Fig. 3.30 – Passage des données ATG aux données Gamma pour extrapoler la variation totale de porosité. Exemple pris pour la pâte CN après 16 semaines de carbonatation accélérée.

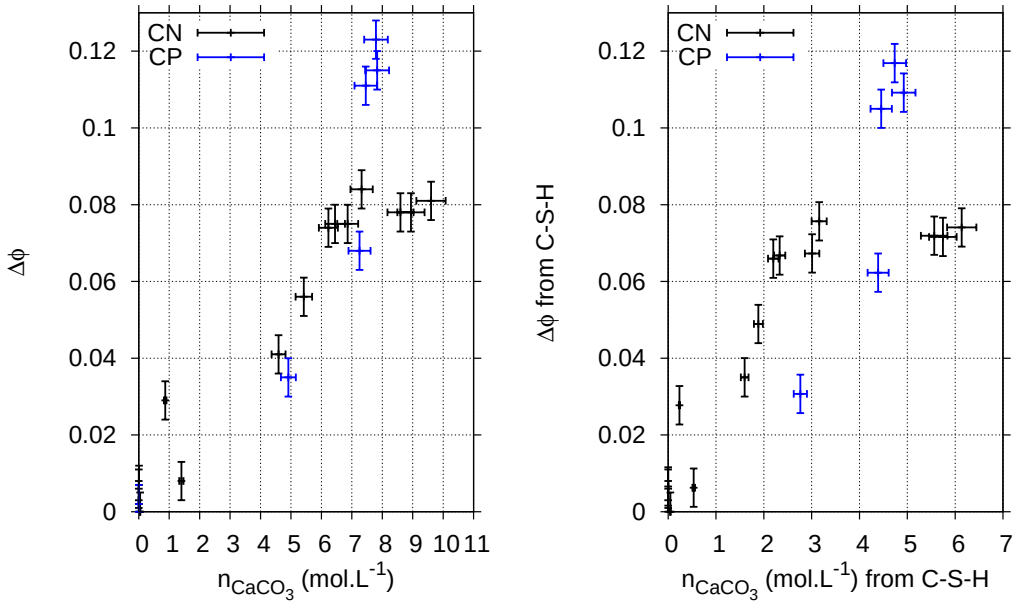


Fig. 3.31 – À gauche, variation de porosité totale en fonction de la quantité totale de $\mathtt{C\overline{C}}$. À droite, on a considéré seulement la contribution des C-S-H, que ce soit à la variation de porosité où à la formation de $\mathtt{C\overline{C}}$.

- Le volume occupé par les carbonates de calcium issus de la carbonatation des C-S-H, $n_{C\overline{C}}^{CSH} V_{C\overline{C}}^{CSH}$ où $V_{C\overline{C}}^{CSH}$ est le volume molaire des carbonates de calcium formés lors de la carbonatation des C-S-H ;
- Le volume actuel des C-S-H, $n_{CSH}(t)V_{CSH}(t)$ où V_{CSH} est le volume molaire des C-S-H à un instant t et $n_{CSH}(t_0) = n_S(t_0) = n_S(t)$ est la quantité de matière de C-S-H [2] à l'instant t ;
- Le volume initial des C-S-H, $-n_{CSH}(t_0)V_{CSH}(t_0)$.

On a de plus l'Eq. (3.11) faisant intervenir le $\frac{C}{S}$des C-S-H.

$$\Delta\phi_{CSH} = n_{C\overline{C}}^{CSH} V_{C\overline{C}}^{CSH} + n_{CSH}(t_0)(V_{CSH}(t) - V_{CSH}(t_0)) \tag{3.10}$$

$$n_{C\overline{C}}^{CSH} = \frac{C}{S}(t_0)n_S(t_0) - \frac{C}{S}(t)n_S(t) = \left(\frac{C}{S}(t_0) - \frac{C}{S}(t)\right) n_S(t_0) \tag{3.11}$$

On peut alors relier $\Delta\phi_{CSH}$ et le rapport $\frac{C}{S}$ à l'aide des Eq. (3.12) et Eq. (3.13) et des valeurs numériques proposées par le Tab. 3.11. On confirme ainsi que la Fig. 3.31 ne peut pas présenter de loi linéaire $\Delta\phi_{CSH} = f(n_{C\overline{C}}^{CSH})$ puisque le terme en facteur de $n_{C\overline{C}}^{CSH}$ n'est pas constant au cours de la décalcification :

$$\Delta\phi_{CSH} = n_{C\overline{C}}^{CSH} \left(V_{C\overline{C}}^{CSH} + \frac{1}{\frac{C}{S}(t_0) - \frac{C}{S}(t)} [V_{CSH}(t) - V_{CSH}(t_0)] \right) \tag{3.12}$$

$$\frac{C}{S}(t) = \frac{C}{S}(t_0) \left(1 - \frac{n_{C\overline{C}}^{CSH}}{n_C(t_0)} \right) \tag{3.13}$$

		CN	CP
n_{CSH} initiale	mol.L^{-1}	4,59 ± 0,12	3,75 ± 0,17
$\frac{C}{S}(t_0)$, cf. § 1.1.2	-	1,7	1,7
$n_C(t_0)$	mol.L^{-1}	7,80 ± 0,20	6,37 ± 0,29

Tab. 3.11 – Évaluation de la quantité initiale de calcium dans les C-S-H : $n_C(t_0)$. La stœchiométrie choisie pour les C-S-H est $C_{1,7}S_1H_{1,5}$. cf. Fig. 3.29 pour le calcul de n_{CSH} initial

Il est intéressant de représenter $V_{CSH}(t) - V_{CSH}(t_0)$ en fonction du $\frac{C}{S}$ puisqu'on a réussi à obtenir $\Delta\phi_{CSH} = f(n_{C\overline{C}}^{CSH})$. La seule inconnue correspond à la valeur du volume molaire des carbonates de calcium formés par les C-S-H. On a vu § 1.4.3 qu'il peut autant se former de l'aragonite que de la vatérite ou de la calcite, dans des proportions difficiles à évaluer lorsque les C-S-H se carbonatent. Dans un premier temps, on choisira pour $V_{C\overline{C}}^{CSH} = 35$ cm^3.mol^{-1} en considérant que la calcite se forme majoritairement. On étudiera ensuite l'influence de cette hypothèse (cf. Fig. 3.33).

Dans un premier temps, on aboutit à la Fig. 3.32.a où l'on a tracé la contribution de chaque espèce chimique (CH et C-S-H) à la variation de la porosité. Logiquement, la dissolution de la portlandite augmente la porosité (loi analytique donnée par l'Eq. 3.9) et la précipitation de calcite la fait diminuer. Par différence, on calcule la contribution de la décalcification des C-S-H qui tend également à augmenter la porosité.

2. Il convient de rappeler que l'on considère que la stœchiométrie des C-S-H est $C_{1,7}$-S_1-$H_{1,5}$. Si l'on considère le gel de silice SH_z comme un C-S-H de rapport C/S = 0, alors la quantité $n_{CSH}(t_0) = n_S(t_0) = n_S(t)$ reste constante quel que soit l'état de carbonatation.

Dans un second temps on s'intéresse à l'état de décalcification des C-S-H. On observe sur la Fig. 3.32.b que l'on peut suivre l'évolution du volume molaire des C-S-H en fonction du $\frac{C}{S}$. Ce résultat est clairement entâché d'importantes sources d'erreur, principalement liées à la détermination de la quantité initiale de C-S-H inféodée à l'utilisation d'un modèle et à l'incertitude sur les mesures de porosité, mais il est extrêmement important pour notre futur travail de modélisation.

En effet, on va pouvoir se servir de ce résultat en vue d'établir une loi de comportement puisque, comme on le verra au § 5.2.1, on se servira du $\frac{C}{S}$ comme paramètre clé de l'état de carbonatation des C-S-H.

La courbe débute à $\frac{C}{S}$=1,7 (C-S-H sain) pour une variation de volume molaire nulle. L'état de décalcification ultime que l'on atteint se situe à environ $\frac{C}{S}$=0,4. Il convient de garder à l'esprit que ce résultat est décorrélé de toute considération à l'échelle nano sur la structure des C-S-H (puisqu'un C-S-H ne peut pas avoir un rapport $\frac{C}{S}$ inférieur à 0,66 [33]). Une étude nanométrique par RMN du silicium aurait été nécessaire. Les C-S-H présentent de fortes hétérogénéités, avec des C-S-H qui ne sont pas décalcifiés, et des C-S-H totalement décalcifiés sous forme de gel de silice, puiqu'on considère comme C-S-H toutes les espèces contenant du S, du C-S-H sain au gel de silice. Le $\frac{C}{S}$=0,4 apparaît comme une valeur moyenne à considérer à l'échelle macroscopique.

Si l'on extrapole la tendance Fig. 3.32.b de façon purement empirique par deux droites, pour un $\frac{C}{S}$=0, on identifie une variation totale de volume molaire entre 20 à 40 $cm^3.mol^{-1}$. Cet ajustment linéaire est arbitraire, et on observe un faisceau de comportement. Selon Wolery [136], le volume molaire de la silice amorphe peut varier entre 12 et 34 $cm^3.mol^{-1}$. On a vu précédemment que de nombreuses valeurs sont proposées pour le volume molaire des C-S-H. Tennis [46] donne des valeurs entre 105 et 126 $cm^3.mol^{-1}$ pour $C_{1.7}S_1H_{1.5}$. Ces valeurs nous amènent à une ordonnée à l'origine entre 71 et 114 $cm^3.mol^{-1}$ pour $V_{CSH}(t) - V_{CSH}(t_0)$ ce qui correspond à l'ordre de grandeur que l'on trouve ici.

La Fig. 3.33 s'intéresse à l'influence du choix du volume molaire $V_{C\overline{C}}^{CSH}$ sur la courbe $(V_{CSH}(t_0) - V_{CSH}) = f(\frac{C}{S})$. En fonction du polymorphisme, si l'on prend une valeur de $V_{C\overline{C}}^{CSH} = 38$ $cm^3.mol^{-1}$, on obtient la courbe correspondant à la vatérite. Si l'on prend une valeur de $V_{C\overline{C}}^{CSH} = 34$ $cm^3.mol^{-1}$, on obtient la courbe correspondant à l'aragonite. On remarque alors que le choix sur le volume molaire de $C\overline{C}$ entre calcite, vatérite et aragonite n'a pas une grande influence sur la forme de la courbe compte tenu des barres d'erreur relevées.

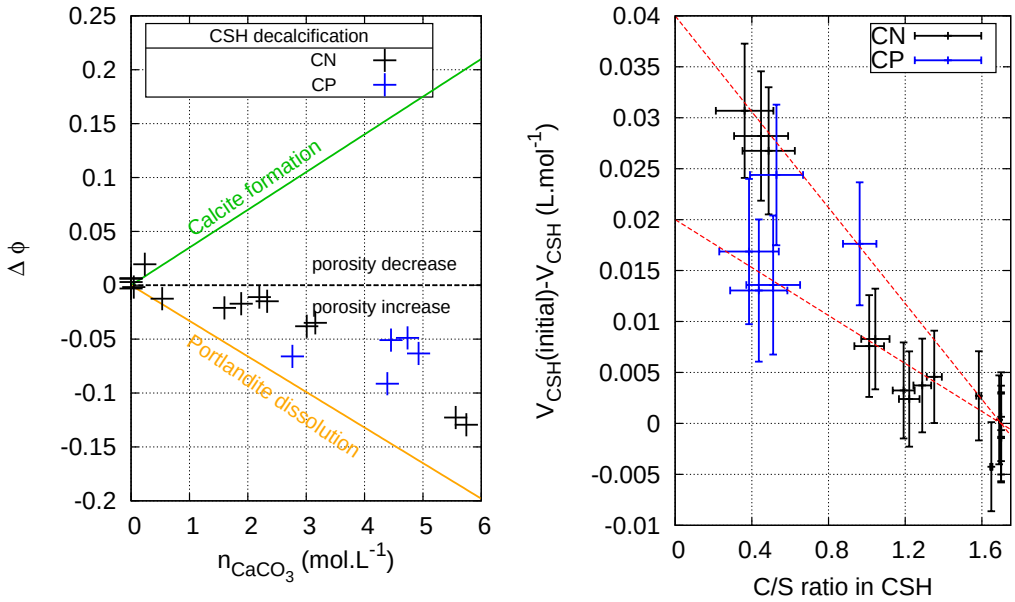
En bref, une loi de comportement donnant $V_{CSH}(t_0) - V_{CSH}(t)$ peut être estimée et est présentée par l'Eq. (3.14).

$$V_{CSH}(t_0) - V_{CSH}(t) = \beta \left(1 - \frac{\frac{C}{S}(t)}{\frac{C}{S}(t0)}\right) \tag{3.14}$$

$$0,02 < \beta < 0,04 \quad (\text{L.mol}^{-1})$$

$$\frac{C}{S}(t_0) = 1,7$$

On précisera dans la partie dédiée à la modélisation § 6.1.4 comment il est possible d'affiner ce résultat pour choisir une valeur du coefficient β. Ce paramètre dépend de la nature du matériau et n'est pas intrinsèque. Précisons ici que c'est la variation de volume molaire des C-S-H qui nous intéresse, et nullement le volume molaire propre des C-S-H et de la silice amorphe formée puisque c'est une



(a) (b)

Fig. 3.32 – Contribution de chaque espèce à la variation de porosité lors de la carbonatation. L'ajustement par des droites est purement arbitraire et permet d'obtenir un ordre de grandeur de la variation du volume molaire des C-S-H (cf. Eq. 3.14.

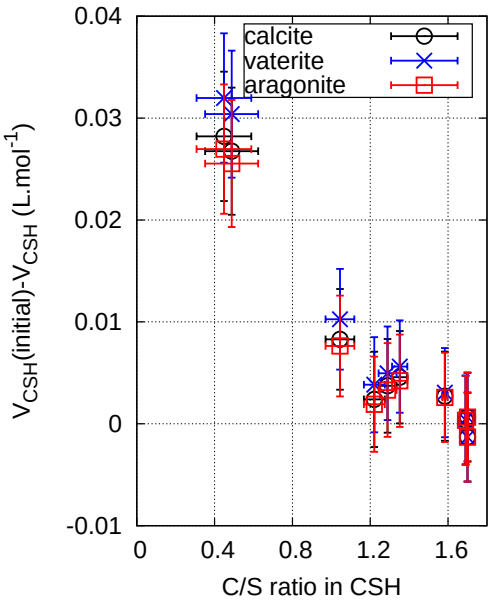


Fig. 3.33 – Influence du volume molaire choisi $V_{C\overline{C}}^{CSH}$ dans l'Eq. (3.12) suivant le choix de la forme de $C\overline{C}$ (calcite, aragonite ou vatérite) dans le cas de la pâte CN après 8 semaines. L'influence est négligeable comparée aux incertitudes pour ce calcul.

variation de porosité que le modèle calcule pour prendre en compte le colmatage des pores (à partir d'une porosité initiale donnée).

Il faut maintenant évaluer l'impact de la carbonatation sur les aspects hydriques.

3.3.3 Effets de la carbonatation sur l'état hydrique

Les conditions hydriques du milieu poreux sont l'un des paramètres clefs de la progression de la carbonatation. Comme on l'a vu § 1.4, il y a trois phases dans le milieu poreux non saturé : une phase solide, une liquide et une gazeuse. Pour que le dioxyde de carbone diffuse dans le milieu poreux, il faut que la phase gazeuse ne soit pas déconnectée, *i.e.*, il faut que le taux de saturation soit suffisamment bas. Par contre, pour que le dioxyde de carbone puisse se dissoudre dans la phase liquide pour acidifier le milieu, il faut qu'il y ait suffisamment d'eau, *i.e.*, il faut que le taux de saturation soit suffisamment élevé. On comprend donc qu'il y ait un optimum du taux de saturation qui maximise la vitesse de pénétration du dioxyde de carbone. Ceci se traduit par un optimum d'humidité relative largement commenté dans la littérature [14, 16, 71, 137].

Étant donné que la carbonatation s'accompagne d'un relargage d'eau et d'une modification de la porosité, le taux de saturation va varier au fur et à mesure de la carbonatation, comme on a pu le voir § 3.1.3. On rappelle dans Eq. (3.15) et Eq. (3.16) les équations bilan simplifiées de la carbonatation de la portlandite et des C-S-H. La portlandite relargue une mole d'eau par mole carbonatée. Les C-S-H ont par contre un comportement très dépendant de leur état hydrique initial et de l'état hydrique final du gel de silice formé.

$$\mathtt{CH} + CO_2 \rightarrow \mathtt{C\overline{C}} + H_2O \tag{3.15}$$

$$\mathtt{C_xS_1H_z} + \mathtt{x}CO_2 \rightarrow \mathtt{S_1H_n} + \mathtt{x}\mathtt{C\overline{C}} + (\mathtt{z}-\mathtt{n})H_2O \tag{3.16}$$

Ainsi, on va dans un premier temps quantifier la quantité d'eau libérée dans le milieu poreux. Pour cela, on utilise la différence de quantité de matière en eau entre l'état initial (avant carbonatation) et l'état carbonaté.

On avait présenté § 3.1.3 les profils de porosité et saturation en eau liquide obtenus par mesure gammadensimétriques. On va à nouveau se servir de ces résultats pour calculer, en chaque point du profil, la teneur en eau (mol.L^{-1}), puis combiner ces valeurs aux résultats obtenus par ATG (via la méthode présentée Fig. 3.26). On déduit de cela la Fig. 3.34 où l'on trace $\Delta n_{\mathtt{CH}}$ (mol.L^{-1}), la quantité de portlandite s'étant carbonatée en fonction de Δn_{H_2O} (mol.L^{-1}), la quantité d'eau libérée au même point du profil. Notons que $\Delta n_{\mathtt{CH}}$ correspond à la quantité de carbonate de calcium formés à partir de $\mathtt{CH}$ $n^{\mathtt{CH}}_{\mathtt{C\overline{C}}}$.

On a découpé cette figure en quatre zones :

Cas 1, $\Delta n_{H_2O} > \Delta n_{\mathtt{CH}}$**.** Étant donné les équations de bilan (3.15) et (3.16), ce cas de figure se traduit par une quantité d'eau supplémentaire libérée par les C-S-H.

Cas 2, $\Delta n_{H_2O} = \Delta n_{\mathtt{CH}}$**.** On se trouve dans le cas où toute l'eau libérée provient de la carbonatation de la portlandite.

Cas 3, $\Delta n_{H_2O} < \Delta n_{\mathtt{CH}}$**.** On se trouve dans le cas où toute l'eau libérée provient de la carbonatation de la portlandite et il y a eu un séchage, plus important au fur et à mesure que l'on se rapproche

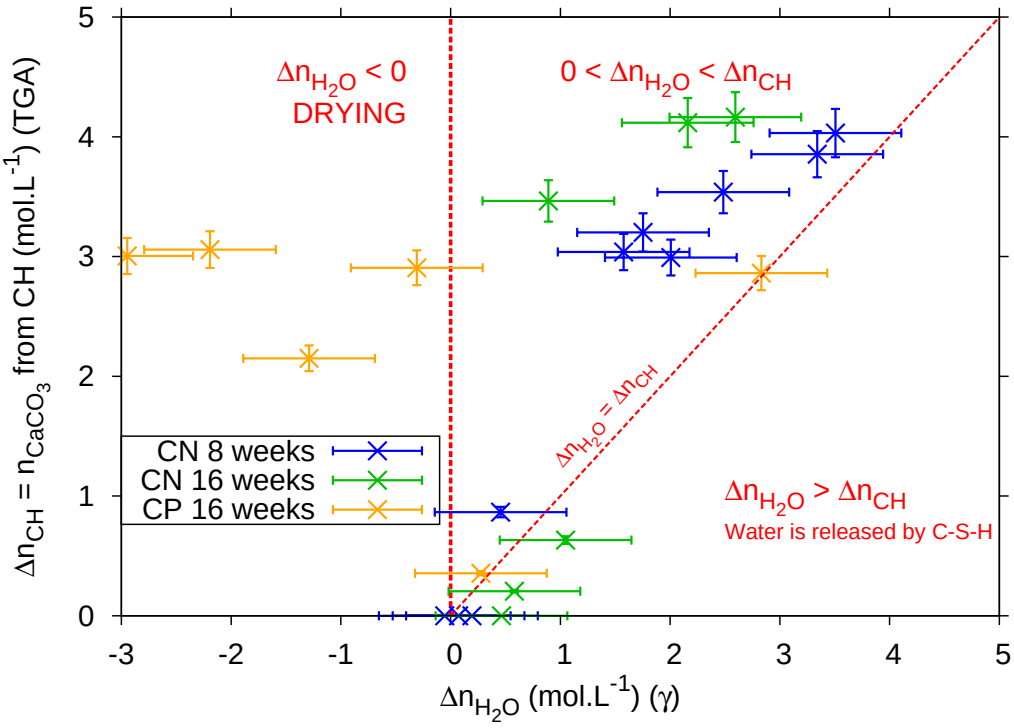


Fig. 3.34 – $\Delta n_{H_2O} = f(\Delta n_{\texttt{CH}})$. Étude de la libération de l'eau dans le milieu poreux au cours de la carbonatation, cas des CEM I.

de la zone $\Delta n_{H_2O} < 0$. On peut aussi penser qu'il y a eu de l'eau libérée par les C-S-H avec un important séchage.

Cas 4, $\Delta n_{H_2O} < 0$**.** Le séchage a été tellement important qu'il y a moins d'eau dans le milieu poreux qu'avant carbonatation, malgré la libération d'eau due à la carbonatation de la portlandite et des C-S-H.

On note sur la Fig. 3.34 qu'aucun de nos points de mesure ne se trouve dans la zone où les C-S-H seraient responsables d'une libération d'eau, aux incertitudes près (cas n°1). Ceci est un résultat très important : il semblerait que les C-S-H, ne soient pas responsables d'une libération d'eau de structure au sein du milieu poreux lors de leur carbonatation (conclusion valable pour les CEM I). On observe aussi que la pâte CN à 8 semaines présente le cas n°2 où $\Delta n_{H_2O} = \Delta n_{\texttt{CH}}$ modulo un léger séchage, accentué après 16 semaines du fait d'un long séjour dans l'enceinte de carbonatation. Pour CP après 16 semaines, on se trouve clairement dans la zone où $\Delta n_{H_2O} < 0$ (cas n°4), ce qui indique un séchage prononcé à cette échéance et au-delà, ce que l'on avait déjà constaté sur les profils de densité et de taux de saturation en eau liquide issus des essais de gammadensimétrie (cf. § 3.1.3).

On remarque que les incertitudes sur Δn_{H_2O} sont assez importantes car elles combinent des résultats de profils de saturation entre des éprouvettes différentes (même formulation) ayant subit 3 gammadensimétrie (état carbonaté, saturé et sec).

3.4 Cas des CEM I : conclusions

Même si les CEM I ont été beaucoup étudiés vis-à-vis de la carbonatation, on a pu, dans ce chapitre, mettre en avant de nouveaux résultats. Les essais ont été réalisés sur deux formulations de pâte de ciment et une formulation de mortier. À la fois destructifs et non destructifs, ces essais nous ont permis, une fois combinés, de tirer de précieuses informations sur les évolutions microstructurelles, chimiques et hydriques induites par la carbonatation.

La porosité se colmate lors de la carbonatation, ceci étant dû au bilan volumique favorable induit par la formation de carbonate de calcium à partir de portlandite, et surtout à partir des C-S-H. Nous avons pu quantifier l'évolution de porosité attribuée seulement aux C-S-H en associant les résultats de profils de porosité obtenus par gammadensimétrie et les profils de teneur en $C\overline{C}$ obtenus par ATG. Tout cela nous a amené à proposer une loi de comportement représentée par l'Eq. 3.14.

On savait que de l'eau se libérait lors de la carbonatation, mais la contribution des C-S-H n'était pas non plus chiffrée. Nous avons mis en évidence que les C-S-H ne libèrent pas d'eau lors de leur carbonatation et que dans le cadre de cette étude, c'est seulement la portlandite qui contribue à l'augmentation de la teneur en eau dans le milieu poreux.

Forts de ces résultats obtenus sur pâtes de ciment à base de CEM I, nous avons étendu les méthodes proposées dans ce chapitre aux matrices cimentaires contenant des cendres volantes.

Chapitre 4

Systèmes cimentaires contenant des cendres volantes : présentation et analyse des résultats

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats obtenus sur des pâtes de ciment et mortiers contenant des cendres volantes. Les mécanismes de carbonatation, les effets sur la microstructure et le comportement hydrique de nos matériaux seront étudiés. Les méthodes d'analyse ayant été décrites précisément au chapitre précédent, on se focalisera sur les résultats et leur exploitation. L'objectif est de caractériser les mécanismes de carbonatation des systèmes cimentaires à base de cendre volante pour obtenir des données d'entrée fiables (de type loi de comportement) pour le modèle de carbonatation.

4.1 Aspects microstructuraux : porosité et saturation en eau liquide

4.1.1 Porosimétrie à l'eau

Pâtes de ciment

Des mesures de porosité accessible à l'eau (§ 2.5.2) ont été effectuées sur les pâtes de ciment après une cure endogène d'un minimum de six mois. Les résultats sont récapitulés dans le Tab. 4.1 où l'on rapelle les résultats obtenus sur les pâtes à base de CEM I. On remarque que la porosité initiale NC augmente avec le taux de substitution de ciment par des cendres volantes : c'est un effet de dilution classique [56] .

Mortier

Aucune mesure de porosité à l'eau n'a été réalisée dans le strict cadre de cette thèse pour les mortiers. Néanmoins, Nguyen [58] a réalisé de nombreux essais dans ses travaux sur les mêmes formulations et de nombreux résultats obtenus peuvent être réutilisés. Le Tab. 4.2 présente le résultat obtenu par porosimétrie à l'eau sur le mortier M20 et rappelle la valeur obtenue sur M0.

	CN	CN30	CN60	CP	CP30
ρ_w (g.cm^{-3})	1,51 ± 0,03	1,33 ± 0,03	1,15 ± 0,02	1,29 ± 0,05	1,13 ± 0,03
ϕ_w (%)	42,4 ± 0,8	48,5 ± 1,1	52,5 ± 0,5	50,3 ± 1,8	56,3 ± 1,2

Tab. 4.1 – Mesures de masse volumique apparente et de porosité à l'eau sur les pâtes de ciment après un minimum de six mois de cure endogène.

	M0	M20
ϕ_w (%)	20,0 ± 2	21,0 ± 2

Tab. 4.2 – Mesures de porosité accessible à l'eau sur les mortiers après deux ans minimum de cure endogène.

4.1.2 Mesure de porosité par intrusion de mercure

On récapitule les résultats obtenus sur CN30, CN60 et CP30 Tab. 4.3. Les valeurs NC et C sont en fait des résultats de profils de porosité observés Fig. 4.1 dont on a choisi les profondeurs qui pouvaient être considérées comme NC (pour x proches de 50 mm en l'occurrence) et ceux considérés comme C (x proche de zéro). On rappellera ici que la diffusion du CO_2 a lieu de gauche à droite. Les profils observés après 2, 4, 8, 16 et 32 semaines confirment que la porosité est comblée par la formation de carbonate de calcium au fur et à mesure que le front de carbonatation progresse jusqu'au coeur du matériau.

Toutefois, si cette constation est évidente pour CN30, elle l'est moins pour les deux autres formulations. En effet, concernant CN60, la différence de porosité entre état sain et état carbonaté est très faible comparée aux incertitudes de mesure, ceci étant dû à la très faible teneur en matière carbonatable étant donné le taux de substitution très élevé (60 % en volume). Il semblerait même que la porosité soit plus importante au bord qu'à l'état NC.

En ce qui concerne CP30, cette formulation se carbonate très vite et nous aurions dû envisager des mesures à plus courtes échéances car nous ne disposons que d'une seule mesure à l'état sain. Toutefois, on observe bien une chute progressive de la porosité le long du profil après 8 semaines. Après 16 semaines de carbonatation, l'échantillon est totalement carbonaté.

Les distributions des tailles des pores sont présentées dans un premier temps Fig. 4.2. Les résultats sont obtenus sur des pâtes de ciment saines (NC), carbonatées (C) et à différentes profondeurs pour CN30, CN60 et CP30. La répétabilité des mesures est mise en évidence dans les cas extrêmes, particulièrement pour CN60 (Fig. 4.2.d et Fig. 4.2.e). Elle est moins bonne à l'état carbonaté.

		Porosité par intrusion de mercure (%)		
		ϕ_{Hg} NC	ϕ_{Hg} C	$\Delta\phi_{Hg}$
CN30	moyenne	29,2	23,4	5,8
	écart type	1,1	2,7	2,9
	nbr. éch.	5	5	-
CN60	moyenne	37,8	36,4	1,4
	écart type	1,0	1,2	1,5
	nbr. éch.	3	6	-
CP30	moyenne	42,7	34,2	8,4
	écart type	-	2,1	2,1
	nbr. éch.	1	10	-

Tab. 4.3 – Résultats obtenus sur CN30, CN60 et CP30 en porosimétrie par intrusion de mercure (en %).

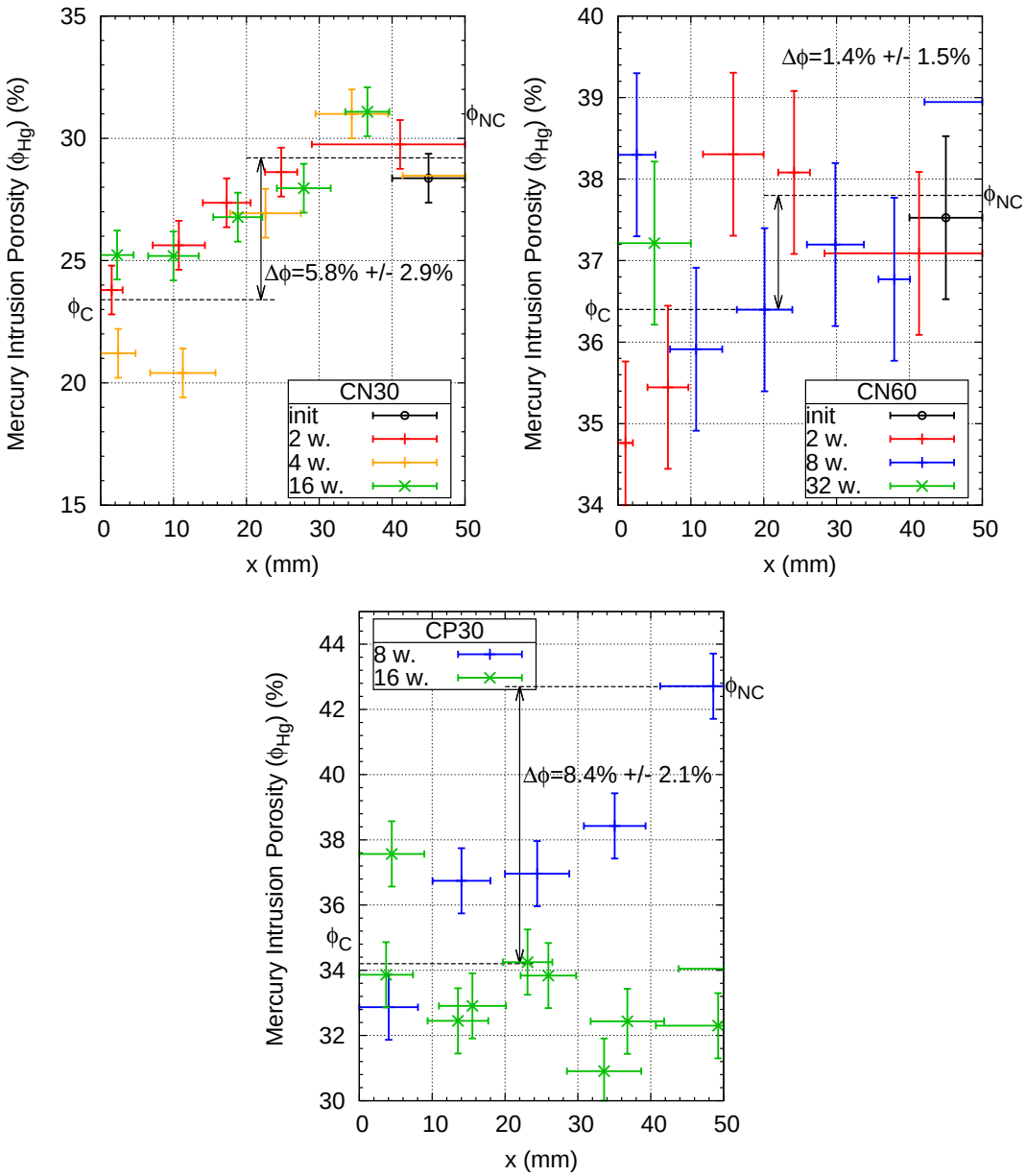


Fig. 4.1 – Profils de porosité mesurée par intrusion de mercure sur CN30, CN60 et CP30.

La Fig. 4.3 est plus facile à commenter car elle présente seulement deux courbes pour chaque formulation. Ce sont les courbes moyennes obtenues pour un même état (C ou NC).

Finalement, la Fig. 4.4 rappelle les résultats obtenus sur CN et CP et les compare avec les résultats obtenus avec des cendres volantes dans le cas non carbonaté et carbonaté.

Comparaison des différentes formulations dans un état non carbonaté

À l'état sain (cf Fig. 4.4), on retrouve des résultats classiques. Les formulations avec substitution de clinker par des cendres volantes ont une porosité beaucoup plus fine que leur homologue sans cendre volante. Dans le cas extrême de CN60, qui possède un très fort taux de substitution, on remarque que le mode poreux des grands capillaires [1] (200 nm - 600 nm) semble avoir complètement disparu au profit d'une porosité dont la majorité des pores sont situés à moins de 40 nm. Ce raffinement de la microstructure, avec un colmatage des grands capillaires est dû à la réaction pouzzolanique [138] comme exposé au § 1.3. Les C-S-H nouvellement créés se forment principalement là où il y a de la place, *i.e.* dans les pores de nature capillaire. La comparaison des distributions de taille de pores de CP et CP30 confirme cette tendance avec un aplatissement du mode poreux des grands capillaires et un mode principal poreux décalé de 70 nm (CP) à 30 nm (CP30).

Si on compare CN30 (E/C réel = 0,64) et CP (E/C = 0,6) qui ont un dosage volumique initial en ciment comparable (1 kg/L cf. Tab.2.5), on s'aperçoit que, d'une part, la porosité NC de CN30 est moins élevée, et que d'autre part, la structure poreuse de CN30 est beaucoup plus fine que celle de CP. On voit alors ici l'effet bénéfique des cendres volantes et de la réaction pouzzolanique sur des systèmes cimentaires matures, bien curés [66] et bien formulés.

Effet de la carbonatation, comparaison des états NC et C

La pâte de ciment CN30 est particulière (cf. Fig. 4.3.a), puiqu'elle se comporte comme CN et CP vis-à-vis de la carbonatation. En effet, quasiment toute la gamme de pores se comble. Le mode poreux des grands capillaires à 300 nm est aplati, et les pores inférieurs à 10 nm sont bouchés de manière significative. Seuls les pores de 10 à 100 nm semblent peu affectés.

En revanche, pour CN60 et CP30 (cf. Fig. 4.3.b et 4.3.c), le fort taux de substitution en cendres volantes provoque une modification radicale de la distibution poreuse lors de leur carbonatation : les petits capillaires de taille inférieure à 40 nm se bouchent, les grands capillaires, de taille supérieure à 40 nm s'ouvrent. Ceci est attribuable à la carbonatation des C-S-H pouzzolaniques qui s'étaient formés en phase post-hydratation du clinker dans les grands pores capillaires. Globalement, la porosité totale reste inférieure après carbonatation, mais le mode poreux principal est lui décalé vers des pores plus grands, ce qui conduira à de fortes modifications des propriétés de transfert telle que la perméabilité qui dépend grandement de la distribution porale (cf. § 4.1.3). Ceci confirme ce qui a ainsi été observé par Ngala [93] pour des taux de substitution de 30 % en masse, et dans des travaux plus récents [18,99].

1. cf. Tab. 1.2 : grands capillaires (50 nm - 10 μm), petits capillaires (10 nm - 50 nm), pores des C-S-H LD (1 - 10 nm), pores des C-S-H HD (1-2 nm) [45]

Effet de la carbonatation, évolution de la distribution poreuse en fonction de l'état de carbonatation

En observant, sur une même pâte de ciment, mais à des profondeurs différentes (Fig. 4.2.c, 4.2.f et 4.2.i) (*i.e.* des degrés de carbonatation différents) les distributions de tailles de pores, on peut faire plusieurs constatations :

- Sur la pâte CN30 (Fig. 4.2.c), l'évolution est progressive, et les pores de faible diamètre ($r_p < 40$ nm) se comblent de façon concomitante avec l'ouverture des pores plus gros ($r_p > 40$ nm). Ceci est moins évident Fig. 4.3.a lorsqu'on compare état C et NC au niveau de courbes moyennes.
- Sur la pâte CN60, l'évolution est brutale. Dès que le dioxyde de carbone est présent, des macropores sont créés. Les pores $r_p < 20$ nm sont bouchés au fur et à mesure que le taux de carbonatation augmente. On remarque que le bord de l'éprouvette présente une distribution poreuse différente d'un degré de carbonatation ultime. Il semblerait que dans le cas présent, le bord de l'éprouvette se soit moins carbonaté que le cœur. Ceci a déjà été observé sur les matrices CN et CP. On commentera ce résultat lorsque l'on analysera les profils de $\mathtt{C\overline{C}}$ (cf. § 4.2.3).
- La pâte CP30 présente une évolution de sa distribution de taille de pores telle que lorsque le taux de carbonatation augmente, les pores de taille $r_p < 100$ nm se bouchent partiellement. La création de macropores intervient ensuite, pendant que les pores les plus fins continuent de se combler.

Comparaison des différentes formulations avec et sans cendres volantes à l'état carbonaté

Finalement, il est intéressant de constater une certaine similitude dans les allures des distributions de tailles de pores de toutes les formulations présumées totalement carbonatées (cf. Fig. 4.4). Quelle que soit la formulation, on observe un premier mode poreux correspondant aux grands capillaires ($r_p > 200$ nm) plus ou moins prononcé, puis un second mode poreux, dont le pic principal est situé aux environs de 60 nm. Plus le taux de substitution augmente, plus ce second pic est proéminent. On ne commentera pas l'allure des courbes pour $r_p < 10$ nm étant donné la pression d'injection très importante pour envahir ces pores (supérieure à 80 Mpa).

Conclusion portant sur les essais de porosimétrie par intrusion de mercure

Le comportement des différentes formulations est assez similaire en présence de cendres volantes. Comme présenté au § 1.3, et observé par de nombreux auteurs, on observe à l'état sain sur les pâtes avec cendres volantes [139] une structure poreuse plus fine, les grands pores capillaires étant moins nombreux [140].

En présence de dioxyde de carbone, les pâtes avec cendre volante voient leur porosité diminuer, montrant que le bilan volumique de la carbonatation, même en présence de C-S-H pouzzolanique, reste positif. Lorsqu'on observe la distribution de taille de pores, la structure fine à l'état sain se transforme en une structure plus complexe avec un comblement des pores les plus fins ($r_p < 60$ nm), et pour les taux élevés de substitution du clinker par des cendres volantes, à une création de macropores ($r_p > 60$ nm).

Il nous faut maintenant, pour mieux comprendre les mécanismes de carbonatation de nos systèmes cimentaires en présence de cendre volante, comparer ces résultats de porosimétrie par intrusion de

mercure aux autres résultats, notamment aux profils de porosité obtenus par gammadensimétrie et aux profils de CH et de $\overline{\text{C}}$ obtenus par analyse thermogravimétrique qui nous permettront de quantifier les niveaux de carbonatation.

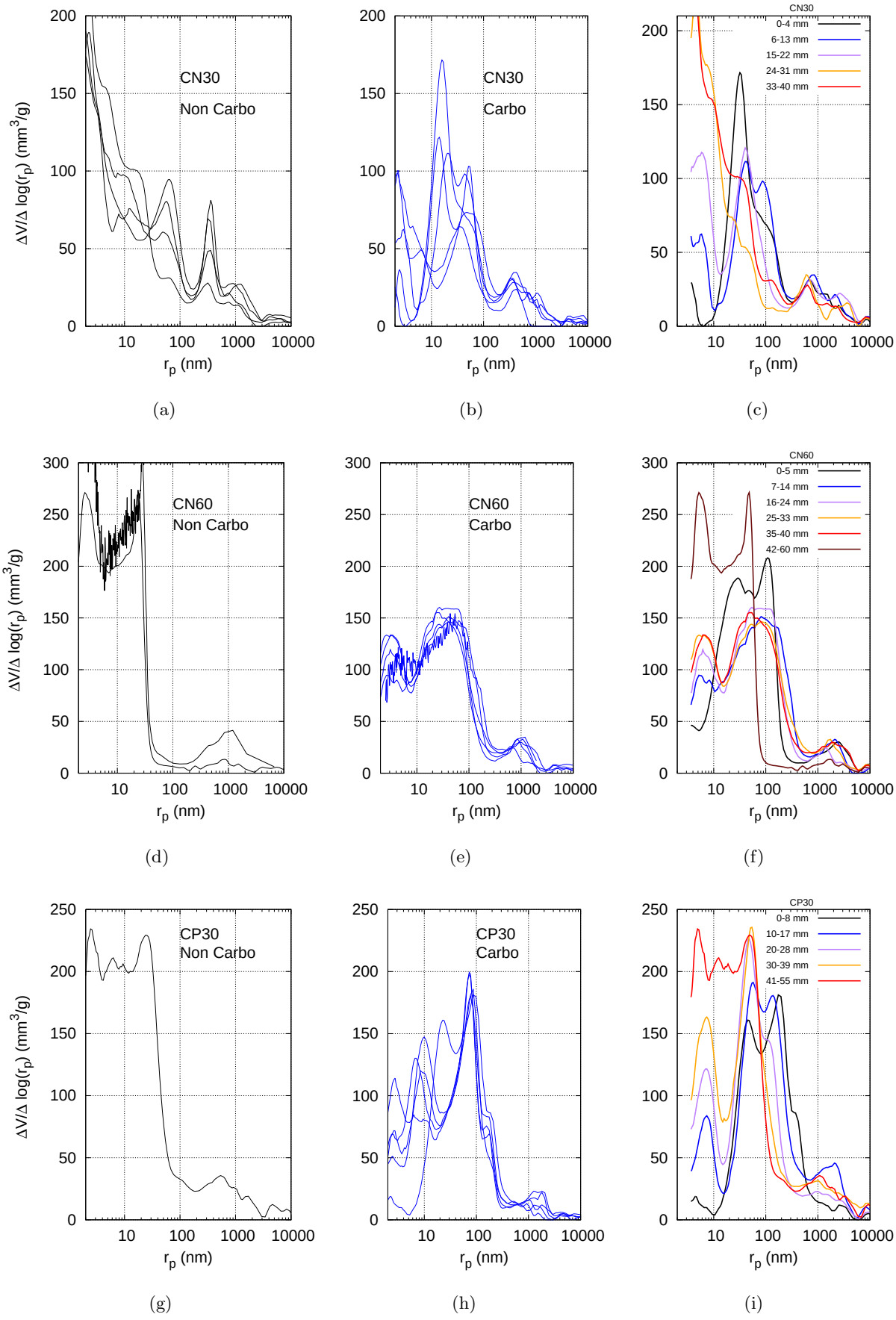


Fig. 4.2 – Distributions de tailles de pores obtenues sur CN30, CN60 et CP30 par intrusion de mercure. Résultats sur pâtes non carbonatées (a,d,g) et sur pâtes présumées totalement carbonatées (b,e,h) où l'on observe une bonne répétabilité des mesures. Présentation d'un profil obtenu sur une même éprouvette à différentes profondeurs (en mm) à différentes échéances de carbonatation accélérée : 12 semaines pour CN30 (c) , 8 semaines pour CN60 (f) et CP30 (i).

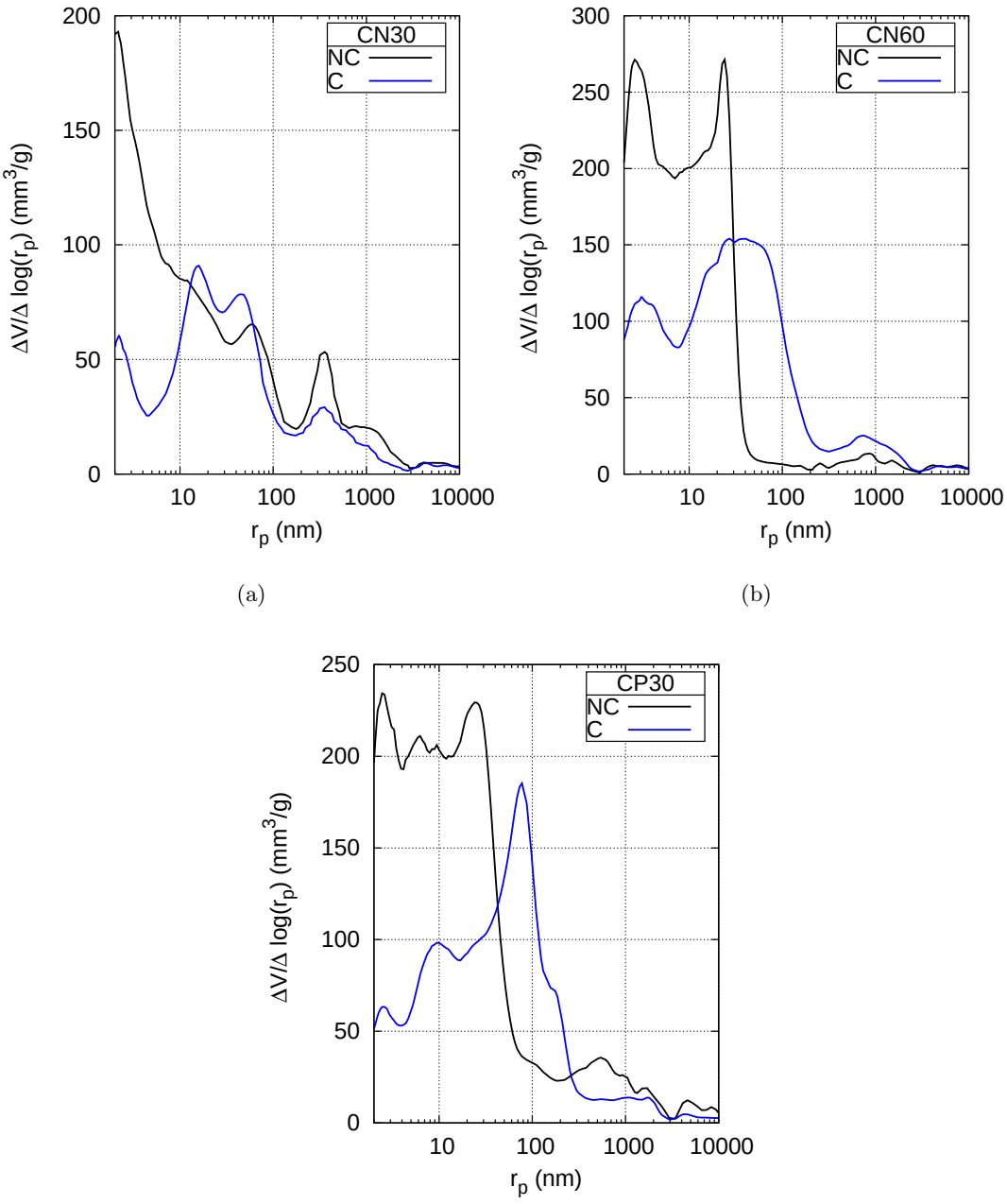


Fig. 4.3 – Distributions de tailles de pores « moyennes » avant et après carbonatation obtenues sur CN30 (a), CN60 (b) et CP30 (c) par intrusion de mercure. Moyenne calculée à partir d'au moins deux courbes, à part CP30 NC. Les résultats pour $r_p < 10$ nm sont à commenter avec prudence étant donné la pression d'injection très importante pour envahir ces pores.

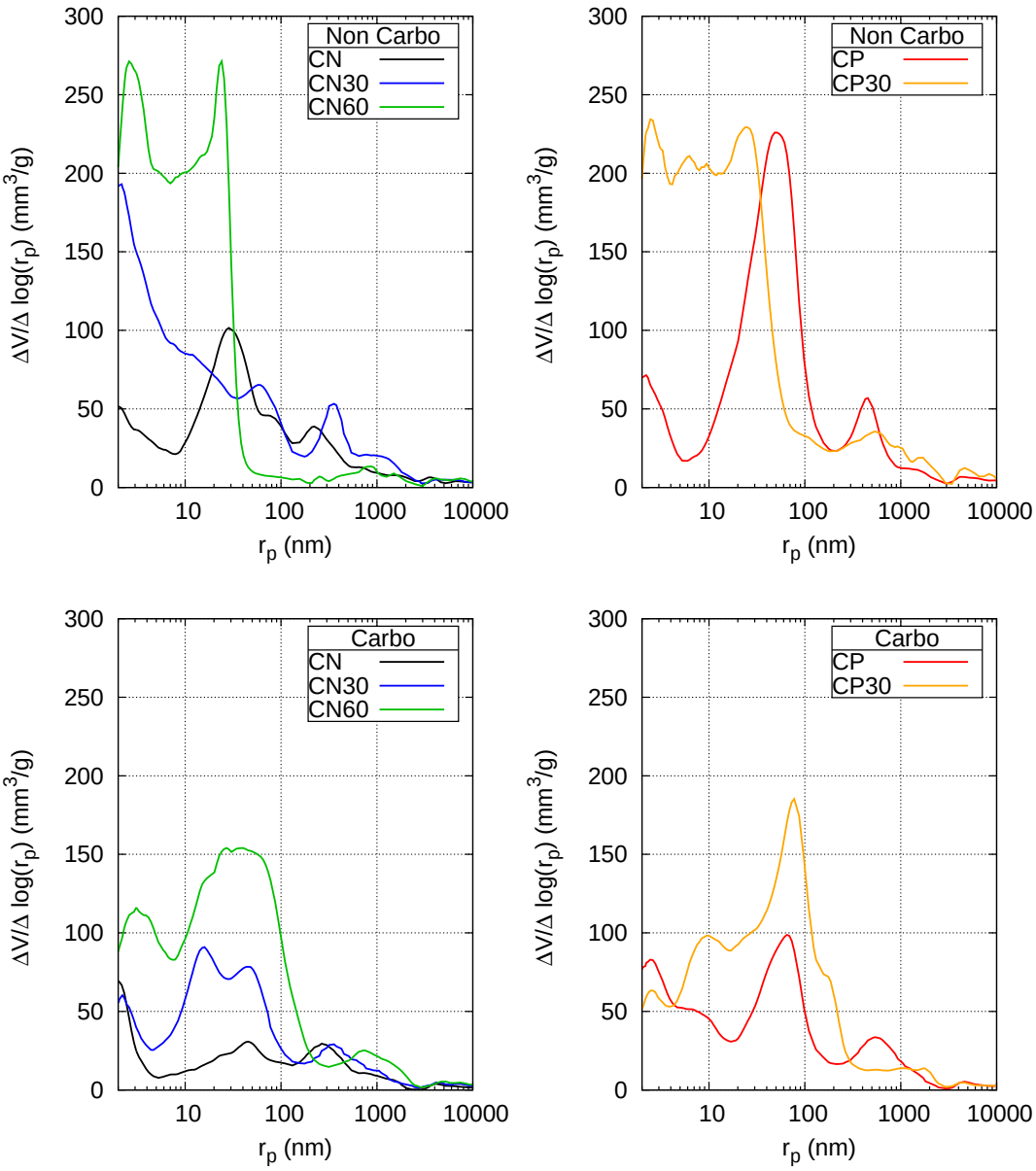


Fig. 4.4 – Distributions de tailles de pores obtenues sur CN, CN30, CN60 et CP, CP30 par intrusion de mercure. Résultats sur pâtes non carbonatées et sur pâtes présumées totalement carbonatées, moyenne calculée à partir d'au moins deux courbes, à part CP30 NC. Les résultats pour $r_p < 10$ nm sont à commenter avec prudence étant donné la pression d'injection très importante pour envahir ces pores.

4.1.3 Profils de porosité et de saturation en eau liquide obtenus par gammadensimétrie

Dans les paragraphes suivants, on utilise la méthode décrite § 2.5.3 pour tracer des profils de porosité. On complète ainsi l'analyse précédente (porosité par intrusion de mercure) sur l'évolution de la microstructure au cours de la carbonatation. En outre, l'évolution de l'état hydrique de nos formulations est caractérisée en traçant les profils de teneur en eau et les profils de taux de saturation en eau liquide.

Pâtes de ciment

On trace sur les Fig. 4.5, Fig. 4.6 et Fig. 4.7 les profils de porosité, de saturation et de teneur en eau pour les pâtes de ciment CN30, CN60 et CP30 (resp.) à l'état initial, après diverses échéances de carbonatation accélérée, ainsi qu'après 16 semaines à 1 an de séchage dans les mêmes conditions qu'en enceinte de carbonatation, mais sans dioxyde de carbone (NC). On rappelle que la diffusion du dioxyde de carbone s'effectue de gauche à droite.

État initial :
Si l'on compare les profils de porosité non carbonatés, ils sont tous relativement uniformes, sauf pour la pâte CN60 qui présente deux profils non carbonatés plus chahutés. Il faut remettre ces variations dans leur contexte Fig. 4.8. Les profils de porosité avec la même échelle pour toutes les formulations y sont tracés. On s'aperçoit alors qu'entre 10 et 40 mm l'aspect chahuté n'est qu'un effet d'échelle. De plus, si l'on vérifie la provenance des éprouvettes considérées, c'est-à-dire le haut ou le bas de la bouteille ((a) ou (b) ; cf. Fig. 2.2) qui caractérise le sens de stockage, on n'observe pas de tendance due à une sédimentation ou ségrégation comme celle que l'on a observée sur le mortier M0 par exemple (cf. Fig. 3.7). Ainsi, on peut conclure qu'il n'y a pas de sédimentation sur les pâtes de ciment, ceci grâce au dispositif rotatif utilisé pendant l'hydratation. Les variations plus fortes observées sur CN60 sont seulement dues à l'instabilité de la formulation (faible dosage massique en CEM I et fort dosage en cendre volante qui impliquent des problèmes d'homogénéité).

Les profils de saturation en eau liquide présentent des inhomogénéités à l'état initial. Le prétraitement préalable imposé (8 semaines à 45 °C, 8 semaines à 20 °C et 63 % HR) ne permet pas une stabilisation, ce qui n'est pas un problème puisque nous avons pu mesurer cet état initial. De plus, l'état de saturation au bord (proche de 0,2-0,3 pour toutes les formulations) va permettre une diffusion rapide du dioxyde de carbone dans les premiers mm.

Effet du dioxyde de carbone :
Après 1 semaine de carbonatation, on distingue clairement un front assez raide de carbonatation qui fait chuter la porosité sur toutes les formulations. Le front se propage vers le cœur des éprouvettes, plus ou moins rapidement en fonction de la formulation. À 16 semaines, la porosité est homogène pour CN60 et CP30 qui semblent totalement carbonatées (on le confirmera sur les profils ATG, cf. § 4.2.3).

Dans un premier temps, au bord des éprouvettes ($0 < x < 10$ mm), et pour toutes les formulations, les profils de teneur en eau n_w (mol/L) ne montrent pas d'augmentation significative, alors que le taux de saturation en eau liquide augmente. Cet effet est simplement dû à la baisse de la porosité, le relarguage d'eau n'en est pas responsable. On observe ensuite (à partir de 1 à 4 semaines) un séchage assez prononcé pour CN30, voire très prononcé pour CN60 et CP30. Ce séchage provoque une chute de n_w et du taux de saturation en eau liquide sur toute la longueur de l'éprouvette.

On a compilé dans le Tab. 4.4 les résultats moyens obtenus par gammadensimétrie concernant

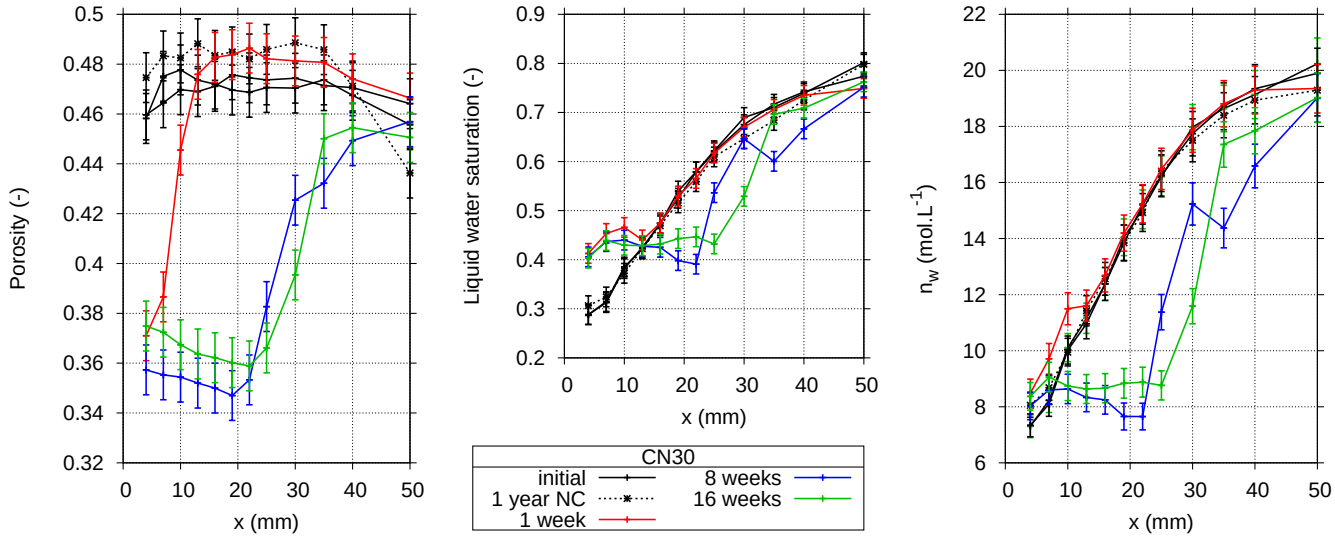


Fig. 4.5 – Résultats obtenus par gammadensimétrie pour CN30 : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7), à l'état initial, après 1, 8, et 16 semaines de carbonatation accélérée, et après de 1 an de séchage dans les mêmes conditions que dans l'enceinte de carbonatation mais sans dioxyde de carbone.

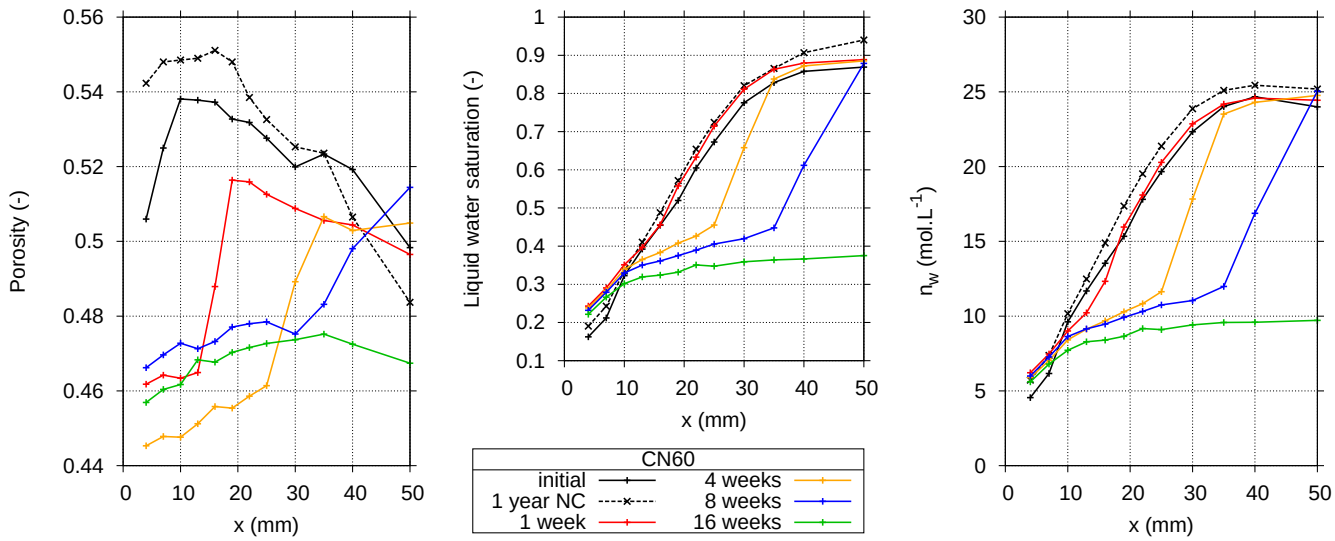


Fig. 4.6 – Résultats obtenus par gammadensimétrie pour CN60 : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7).

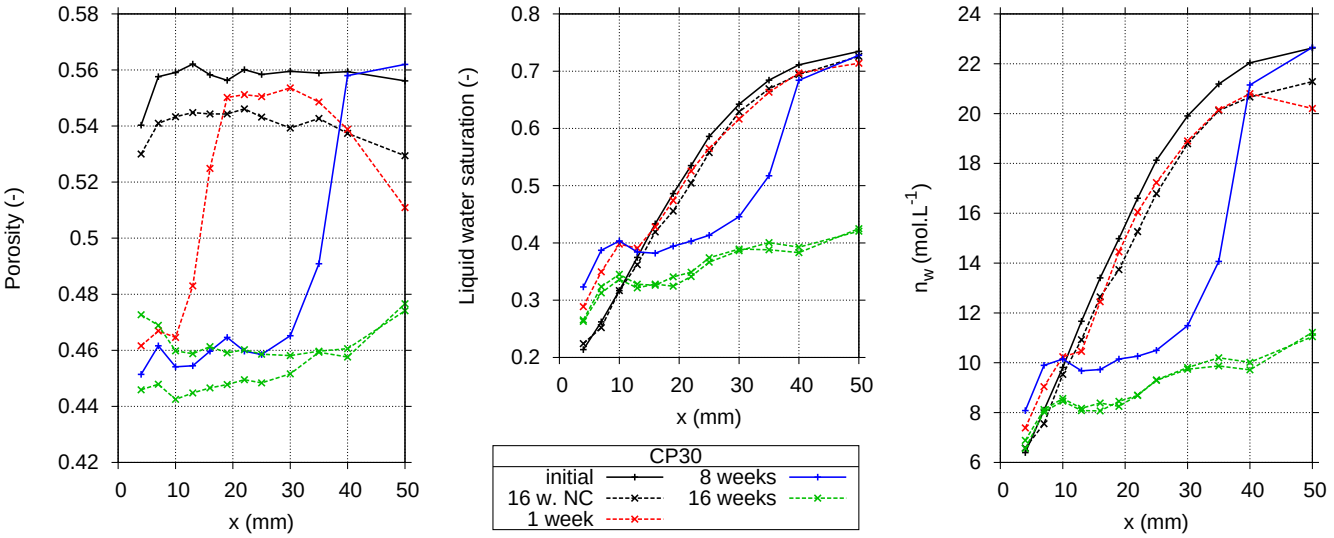
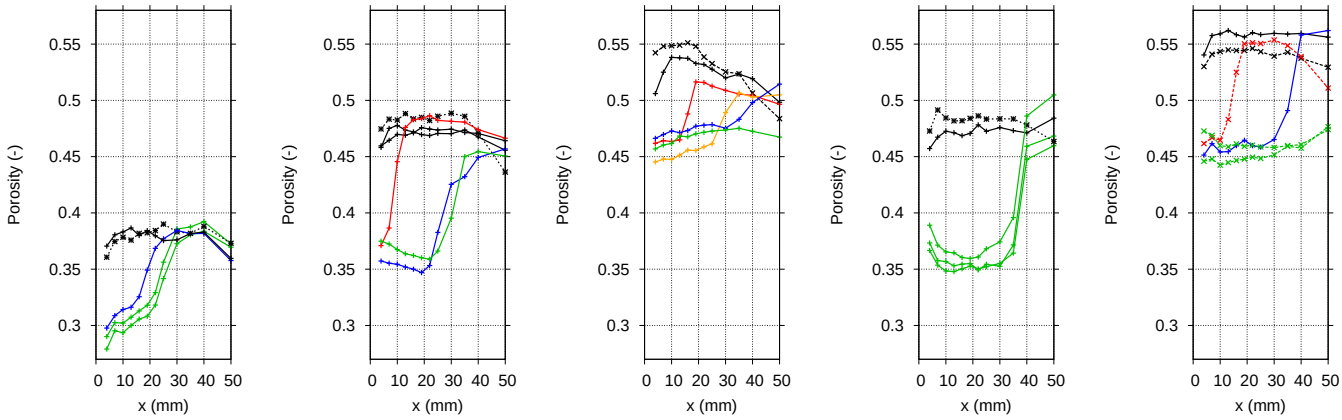
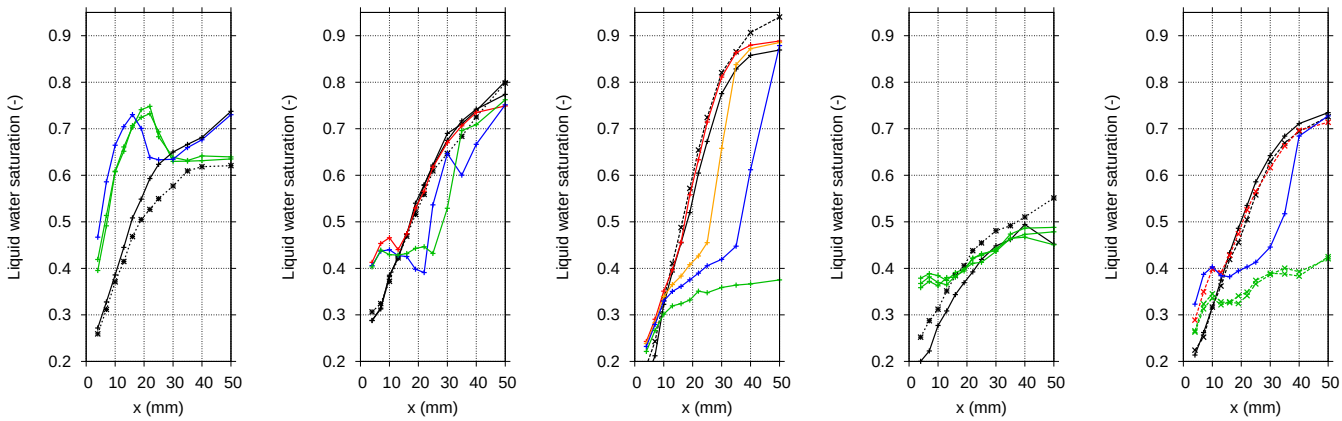


Fig. 4.7 – Résultats obtenus par gammadensimétrie pour CP30 : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7).



(a) CN (b) CN30 (c) CN60 (d) CP (e) CP30

Fig. 4.8 – Résultats obtenus par gammadensimétrie : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5) de toutes les pâtes de ciment étudiées. On met en évidence les différences de porosité intiale entre les formulations.



(a) CN (b) CN30 (c) CN60 (d) CP (e) CP30

Fig. 4.9 – Résultats obtenus par gammadensimétrie : profils de saturation en eau liquide S (cf. Eq. 2.6). On met en évidence les différents états hydriques intiaux et finaux.

		Porosité à l'eau via gamma (%)		
		ϕ_γ NC	ϕ_γ C	$\Delta\phi_\gamma$
CN30	moyenne	47,4	36,0	11,4
	écart type	1,2	0,8	1,4
	nbr. points	24	15	-
CN60	moyenne	52,9	46,5	6,3
	écart type	1,7	0,9	1,9
	nbr. points	24	33	-
CP30	moyenne	54,9	45,8	9,1
	écart type	1,0	0,8	1,3
	nbr. points	24	36	-

Tab. 4.4 – Résultats obtenus sur CN30, CN60 et CP30 en porosimétrie à l'eau en utilisant les résultats de gammadensimétrie (en %).

la porosité à l'état sain et à l'état totalement carbonaté pour les pâtes de ciment CN30, CN60 et CP30. Les valeurs sont calculées à partir de moyenne sur les points du profils considérés comme non carbonatés (NC) ou carbonatés (C), *i.e.* à l'état initial (NC) et à l'aval du front de carbonatation (C). Les incertitudes sont alors calculées à partir des écarts type.

Mortier M20

On illustre Fig. 4.10 les profils de porosité, de saturation en eau liquide et de teneur en eau obtenus sur trois éprouvettes de mortier M20 : une non carbonatée à l'état initial, deux carbonatées pendant 8 semaines. La distinction est faite entre les éprouvettes (a) et (b) (cf. § 2.4.2) car, comme on a pu le voir pour M0, une ségrégation a été observée lors de la fabrication. En effet, les profils de porosité ne sont pas homogènes à l'état initial. Il faudra alors comparer les éprouvettes de type (a) entre elles et les éprouvettes de type (b) entre elles.

De la même manière que pour toutes les formulations précédentes, la porosité diminue lorsque le CO_2 pénètre dans le milieu poreux, passant d'environ 22 % à 16 %. Malheureusement, nous n'avons pas de profils pour d'autres échéances (déménagement du laboratoire Ifsttar de Paris à Champs-sur-Marne) ce qui limite l'analyse. La forme des profils laisse penser que la carbonatation n'est que très partielle puiqu'on n'observe pas de stabilisation au bord.

Les profils de saturation se superposent au bord, et les profils de teneur en eau ne nous indiquent qu'un léger séchage dans cette zone. Nous n'avons que très peu de points de mesure en zone carbonatée, et la dispersion des résultats ne permet pas d'observer une libération d'eau significative.

Conclusion

Les essais de gammadensimétrie nous ont permis d'observer sur les différentes formulations avec cendres volantes les évolutions de porosité au cours de la carbonatation. Chacune des formulations présente une diminution de la porosité due à la carbonatation, mais dans des proportions différentes (cf. Fig. 4.8).

Le relargage d'eau dû à la carbonatation est difficilement observable. En effet, la quantité initiale de portlandite disponible (entre 0,6 et 2 moles par litre de volume poreux, cf. Tab. 4.6) est de l'orde de grandeur des incertitudes sur n_w. De plus, lorsqu'un séchage apparaît, on observe une diminution de la teneur en eau pouvant aller jusqu'au cœur du matériau. Ce séchage très prononcé dans le cas des

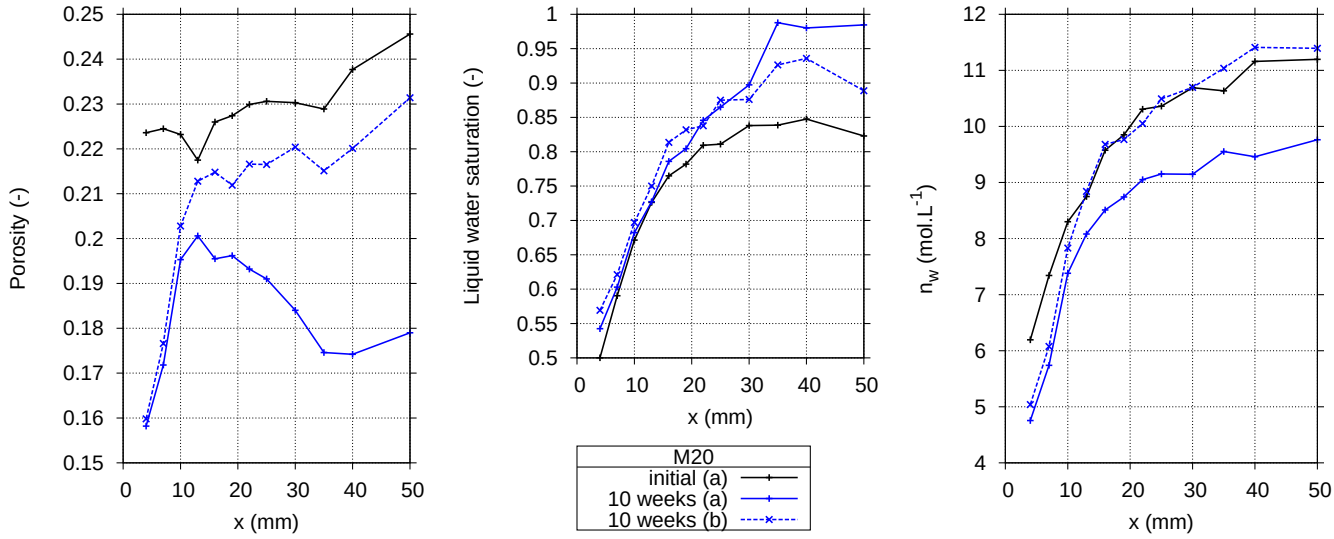


Fig. 4.10 – Mortier M20 : profils de porosité ϕ_γ (cf. Eq. 2.5), de saturation en eau liquide S_w (cf. Eq. 2.6) et de teneur en eau n_w (mol.L^{-1}) (cf. Eq. 2.7), à l'état initial et après 10 semaines de carbonatation accélérée. On observe des résultats différents entre les éprouvettes labellisées (a) et (b) (cf. § 2.4.2) dus à un phénomène de ségrégation lors de la fabrication.

formules à base de cendres volantes, alors que la porosité diminue, peut être justifié en se penchant sur les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure. Ces derniers mettent en évidence une création de macropores à la suite de la carbonatation, surtout pour CN60 et CP30. Ces macropores pourraient faciliter le séchage en augmentant la perméabilité à l'eau liquide du matériau.

4.2 Aspects chimiques

4.2.1 Projection de phénolphtaléine : mesure de la profondeur de carbonatation

Les résultats obtenus par projection de phénolphtaléine sont récapitulés Tab. 4.5. La Figure 4.11 présente ces résultats sous forme de courbe illustrant l'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la racine carrée du temps.

En premier lieu, on constate que si le dosage en cendres volantes augmente, la profondeur de carbonatation est plus importante au cours du temps. Pourtant, ceci n'est que partiellement vrai quand on compare CN et CN30 à 16 semaines. En effet, la profondeur de carbonatation de CN30 est stabilisée entre 8 et 16 semaines. Ceci est dû à la fois aux conditions hydriques particulières et au colmatage des pores. Le dioxyde de carbone a du mal à progresser au sein du milieu poreux s'il est trop saturé. Or le taux de saturation reste élevé car dans le cas de CN30, le séchage est particulièrement lent à cause d'une perméabilité à l'eau liquide qui diminue. Ceci est conforme aux résultats observés en porosité par intrusion de mercure puisqu'il n'y a pas de création de macropores dans le cas de CN30, contrairement à CN60 et CP30.

Cette stabilisation de X_C dans le cas de CN30 se retrouve bien dans l'observation des profils de porosité entre 8 et 16 semaines (cf. Fig. 4.5).

Ceci nous permet d'avancer que, lorsque les conditions initiales ne sont pas homogènes (ici le taux de saturation en eau liquide), les lois de type $X_C = k\sqrt{t}$ ne sont clairement pas adaptées à la description de l'évolution de la profondeur de carbonatation au cours du temps.

CN30	X_C (mm)		
Echéance (sem.)	médiane	min	max
2	16,4	14	17,5
4	22	18	24
8	29	27	32,5
16	29	27	33,5

CN60	X_C (mm)		
Echéance (sem.)	médiane	min	max
1	18,5	16,5	19,5
2	25,2	22,5	27,2
4	29,8	27	34,2
8	42,8	35	45,5

CP30	X_C (mm)		
Echéance (sem.)	médiane	min	max
1	18,5	14	21
2	21,2	20	23
8	36	36	36
17	>50	>50	>50

Tab. 4.5 – Profondeurs de carbonatation X_C pour CN30, CN60 et CP30 mesurées par projection de phénolphtaléine, méthode décrite § 2.5.1.

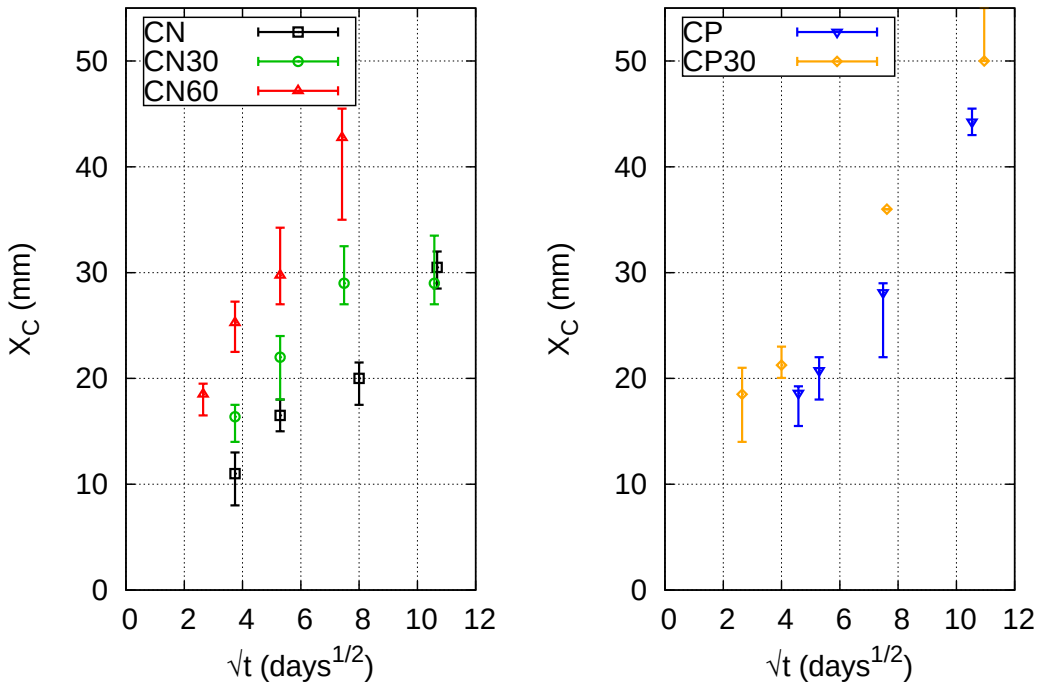


Fig. 4.11 – Évolution de la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphtaléine pour toutes les formulations étudiées.

4.2.2 Gammadensimétrie : profils de fixation du dioxyde de carbone

Pâtes de ciment CN30, CN60 et CP30

Les profils d'absorption sont tracés Fig. 4.12 et Fig. 4.13 pour les trois formulations CN30, CN60 et CP30. Les profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphtaléine sont également indiquées par les lignes colorées verticales. On a tracé toutes les mesures réalisées pour chaque échéance sur des éprouvettes différentes afin de mettre en évidence la répétabilité de la mesure. On a ainsi pu calculer une absorption moyenne pour chaque échéance avec les barres d'erreur associées. Ces courbes moyennes sont présentées Fig. 4.14. La répétabilité est bonne, les écarts les plus importants entre les éprouvettes différentes se situant au niveau du front de carbonatation.

Les profils pour CN30 sont classiques : progression d'un front qui pénètre au cœur du matériau, avec stabilisation au bord de l'éprouvette comme pour CN et CP. Par contre, l'absorption devient clairement négative pour CN60 après 8 semaines de carbonatation accélérée, tout comme pour CP30, mais dans une moindre mesure. Ceci traduit une perte de densité qui ne peut être liée qu'à un séchage prononcé qui intervient en complément de la carbonatation, et qui prend le pas sur cette dernière.

Si on attribue au dioxyde de carbone toutes les variations de masse volumique, on peut quantifier le CO_2 fixé (cf. Eq. (3.1). En l'occurrence, les variations de masse volumique sont autant dues au séchage qu'à la diffusion du dioxyde de carbone, mais comme $\mu_{CO_2} = 0,0772$ m^2.kg^{-1} et $\mu_{H_2O} = 0,0857$ m^2.kg^{-1} sont assez proches, l'erreur maximale d'estimation est d'environ 10% sur le calcul de la densité, ce qui reste du même ordre de grandeur que les incertitudes expérimentales. Ceci permet d'avoir une bonne idée de la variation de la masse volumique le long du profil, qu'elle soit due à la carbonatation ou au séchage. Cette variation est présentée Fig. 4.15 pour les trois formulations de pâte de ciment.

Concernant CN30, on observe bien une augmentation de la densité, quelle que soit l'échéance de carbonatation accélérée. Le profil se stabilise au bord de l'éprouvette, et après 16 semaines, le dioxyde de carbone semble avoir pénétré dans la totalité de l'éprouvette qui n'est cependant pas totalement carbonatée.

Concernant CN60, le séchage est tellement important que l'éprouvette perd de la masse. Ceci sera discuté en détail § 4.4.3, mais on peut dès à présent relier ce séchage prononcé à l'ouverture des macropores mise en évidence à l'issue de l'analyse des données de porosimétrie par intrusion de mercure.

La pâte CP30 a un comportement intermédiaire. Aux courtes échéances, on observe une augmentation de densité due à la carbonatation. Après 16 semaines, la variation de densité devient négative au cœur, ce qui traduit un séchage et un transport d'eau vers l'extérieur de l'éprouvette.

On trace enfin les profils de teneur en carbonate de calcium $n_{\mathrm{C\overline{C}}}$ à partir de l'équation Eq. (3.2) pour CN30 et CP30 (pour CN60, ce profil n'a pas de sens étant donné le séchage significatif du matériau pendant la carbonatation accélérée). On constate alors Fig. 4.16 que l'aspect général des profils est identique aux profils de densité. L'état de carbonatation le plus avancé permet de fixer 6 à 7 moles de carbonate de calcium par litre de matériau poreux pour CN30 et CP30, tout comme pour CN et CP. Il apparaît que le bord en contact avec l'extérieur est légèrement moins carbonaté que la zone située juste après (4 mm $< x <$ 10 mm). Ce degré de carbonatation moins élevé au bord peut être dû à une vitesse de carbonatation trop élevée, favorisant ainsi la réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite. Nous compléterons ces analyses en comparant ces profils à ceux obtenus par ATG au

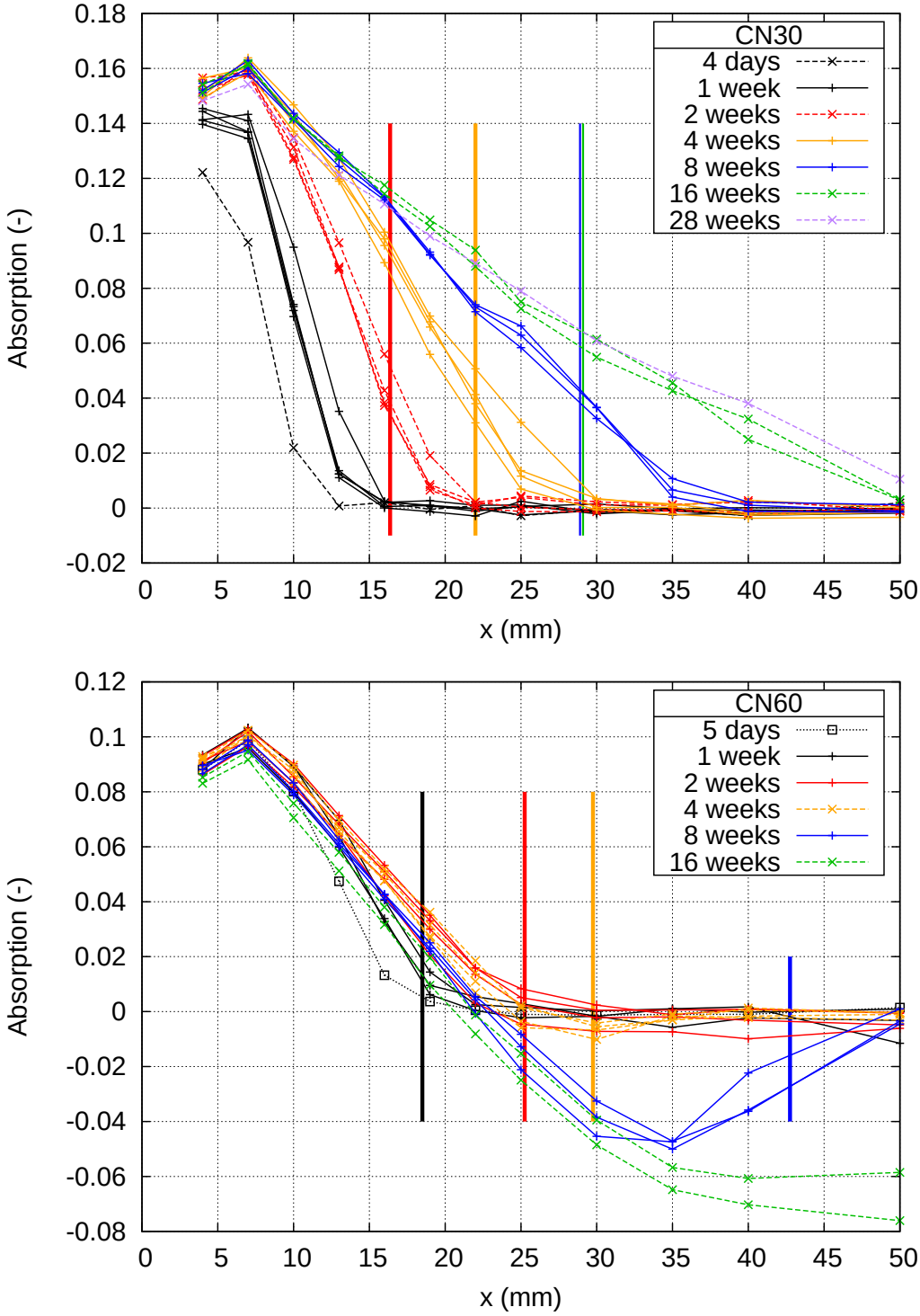


Fig. 4.12 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) à différentes échéances de carbonatation accélérée. Compilation les résultats obtenus pour CN30 et CN60. Les profondeurs de carbonatation sont également indiquées par les lignes colorées verticales.

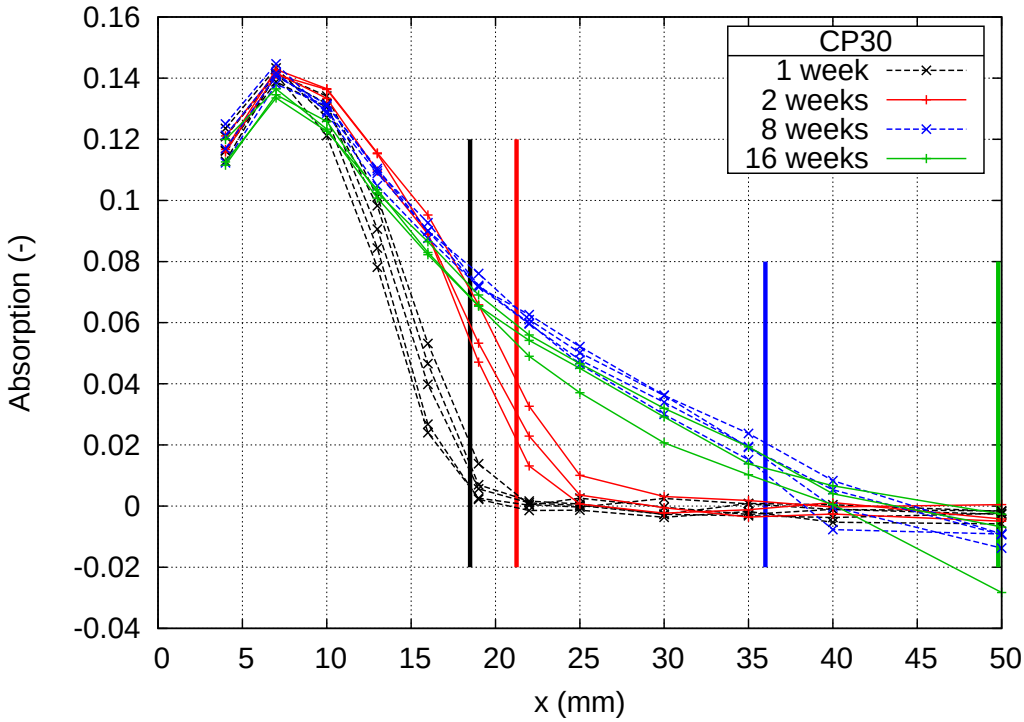
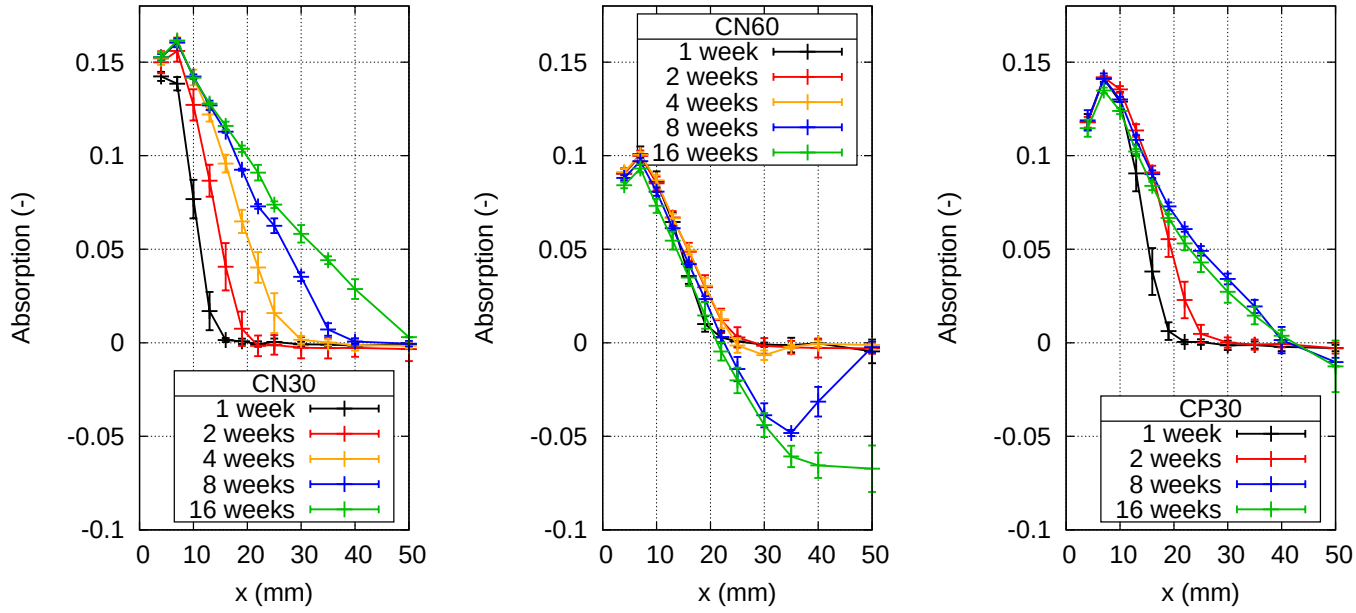
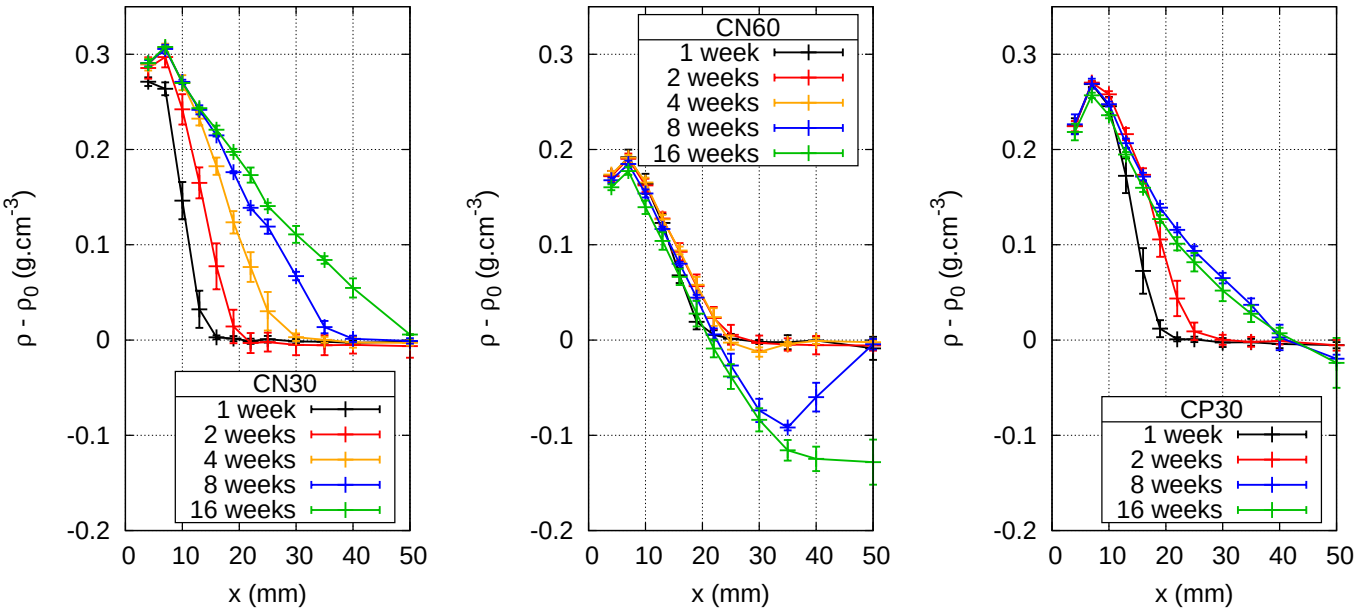


Fig. 4.13 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) à différentes échéances de carbonatation accélérée. Compilation de tous les résultats obtenus pour CP30. Les profondeurs de carbonatation sont également indiquées par les lignes colorées verticales.



(a) CN30 (b) CN60 (c) CP30

Fig. 4.14 – Profils d'absorption (cf. Eq. 2.4) pour différentes échéances de carbonatation accélérée, moyenne sur plusieurs éprouvettes.



(a) CN30 (b) CN60 (c) CP30

Fig. 4.15 – Profils de masse volumique (cf. Eq. 3.1) pour différentes échéances de carbonatation accélérée.

chapitre suivant (§ 4.2.3).

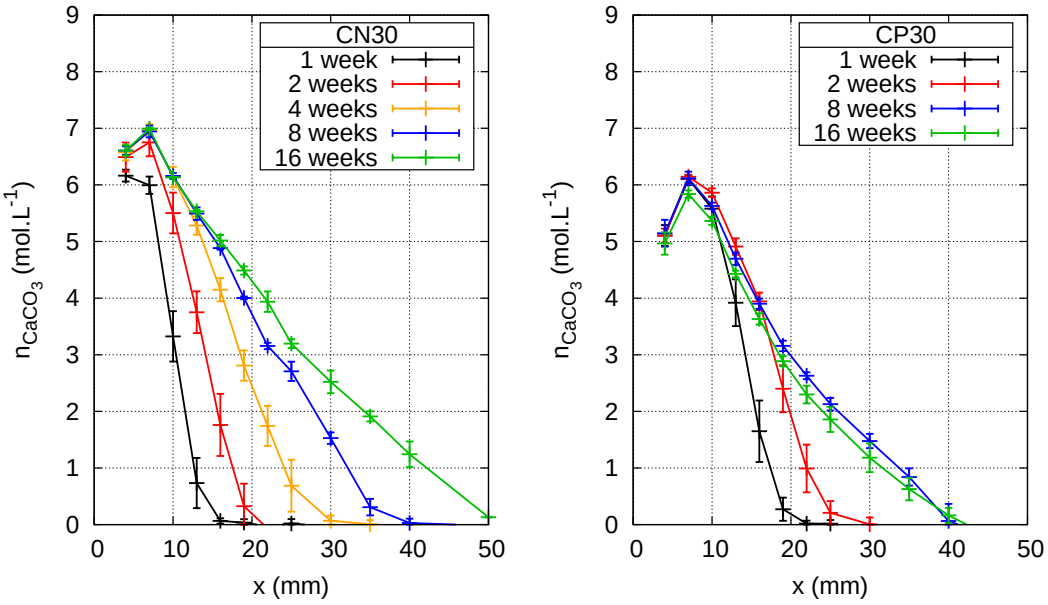


Fig. 4.16 – Profils de contenu molaire en $\overline{CC}$ (cf. Eq. 3.2) pour différentes échéances de carbonatation accélérée.

Application des méthodes précédentes aux mortiers

Il est aisé de transposer ce travail au mortier de formulation M20 (E/C=0,4 et 20 % de cendres volantes). On trace Fig. 4.17 les profils d'absorption et de variation de masse volumique. La porosité des mortiers étant bien plus faible que celle des pâtes de ciment, le phénomène de diffusion du CO_2 est ainsi bien plus lent. Après 12 semaines de carbonatation accélérée, seuls les 15 premiers millimètres sont touchés par la carbonatation. Contrairement à ce que l'on a observé pour M0 (cf. Fig. 3.18), il n'y a pas de stabilisation du profil de densité au bord de l'éprouvette directement exposée au CO_2, la densité continuant d'augmenter légèrement entre 8, 10 et 12 semaines.

Pour le mortier M0, on atteignait 0,11 g.cm^{-3} de variation de densité au bord à 12 semaines (cf. Fig. 3.18). Dans le cas de M20, la variation à 12 semaines est de 0,13 g.cm^{-3} ce qui est sensiblement supérieur. Au vu du peu de résultats que l'on a obtenu sur ces mortiers, le mortier M20 fixe plus de dioxyde de carbone. La diffusion du dioxyde de carbone est alors ralentie. Lors de l'analyse des résultats de modélisation (cf. § 6.2) on étudiera plus en détail cette différence entre M0 et M20.

Conclusions sur les essais de gammadensimétrie

Suite à ces nombreux résultats de gammadensimétrie, on constate que cette méthode de mesure pour obtenir des profils de carbonatation peut être problématique lorsqu'il y a des déplacements d'eau dans le milieu poreux. En comparant nos essais et ceux réalisés par Villain *et al.* [87,113], on constate que dans notre cas, les essais sont plus longs, avec une teneur en CO_2 plus faible, et sur des matériaux plus poreux. Ceci explique alors l'influence importante du séchage dans notre cas. On pourrait remédier à cela en utilisant un banc d'essai avec deux sources radioactives différentes (par exemple américium 241 et césium 137) qui nous permettraient de prendre en compte le séchage.

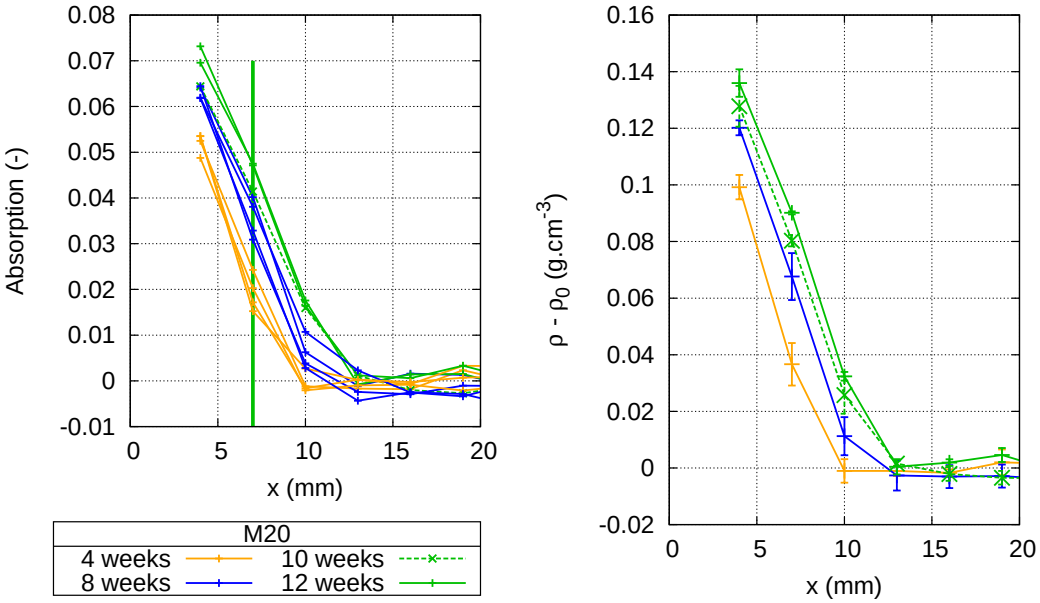


Fig. 4.17 – Mortier M20 : profils d'absorption et profils de variation de masse volumique induits par la carbonatation. Le phénomène de pénétration du CO_2 étant très lent, on a zoomé la zone intéressante entre $x = 0$ et $x = 20$ mm. La profondeur de carbonatation donnée par la projection de phénolphtaléine à 10 semaines est indiquée par le trait vertical vert.

4.2.3 ATG : dosages de $C\overline{C}$ et CH

Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation ne peut pas être directement calculé en utilisant la portlandite comme traceur de la réaction d'hydratation sans hypothèse supplémentaire. Ceci est lié à la consommation de la portlandite par la réaction pouzzolanique qui fausse toute estimation directe à partir de la mesure de n_{CH}. Toutefois, on décrira § 4.4.2 comment on estimera le degré d'hydratation de nos pâtes de ciment contenant des cendres volantes grâce à l'utilisation d'un modèle d'hydratation.

Profils de teneur en $C\overline{C}$ et CH

La Fig. 4.18 représente les profils de CH et de $C\overline{C}$ pour CN30 après 2, 4 et 16 semaines de carbonatation accélérée. On y observe la pénétration du dioxyde de carbone entre chaque échéance. La portlandite et les C-S-H se carbonatent simultanément (comme pour CN et CP, cf. Fig. 3.23 et 3.24), et on observe de la portlandite résiduelle non carbonatée au bord de l'éprouvette après 4 et 16 semaines de carbonatation accélérée. Ceci conforte les résultats obtenus par gammadensimétrie qui montraient un état de carbonatation moins élevé au bord de l'éprouvette. Cet effet est plus particulièrement observable sur CN60 (cf. Fig. 4.19) après 2 et 4 semaines de carbonatation accélérée. Le profil à 40 semaines correspond à une éprouvette complètement carbonatée. On n'observe aucune différence significative entre les résultats à 40 semaines et ceux à 2 ou 4 semaines au bord où le CO_2 est appliqué, ce qui sous-entend qu'un état de carbonatation totale est atteint très rapidement (en 2 semaines maximum), et qu'il n'évolue pas significativement par la suite.

Finalement, les profils pour CP30 sont présentés sur la Fig. 4.20, après 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée. On observe, de façon moins évidente que sur les autres formulations, un résidu de portlandite au bord de la face exposée au CO_2 pour une des pâtes. Deux éprouvettes ont été testées à

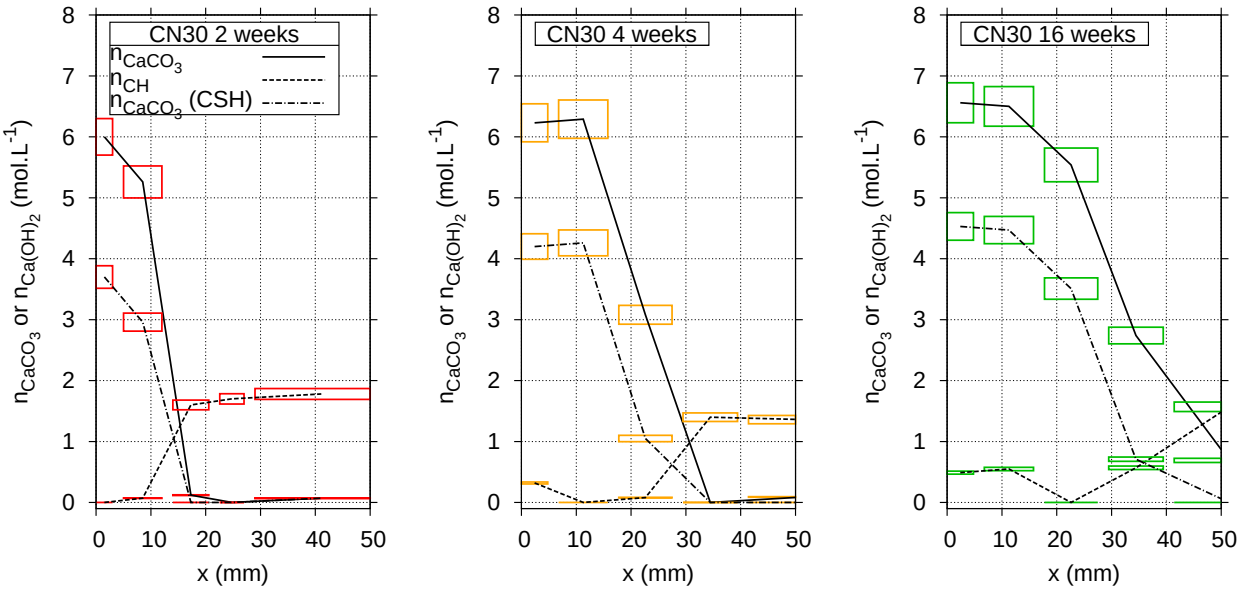


Fig. 4.18 – Profils de teneur en $\overline{\mathtt{CC}}$ totaux, CH et $\overline{\mathtt{CC}}$ issus de la carbonatation des C-S-H pour CN30 après 2, 4 et 16 semaines de carbonatation accélérée.

16 semaines. Les résultats se superposent correctement en zone carbonatée. En revanche, la dispersion des résultats est plus importante dans la zone de transition entre un état sain et un état carbonaté, *i.e.* au niveau du front de carbonatation. Ce dernier est mal défini puisqu'il est localisé par seulement un point de mesure pour chacune des éprouvettes et qu'il a quasiment atteint le fond des deux éprouvettes.

Au final, toutes les mesures obtenues sur CN30, CN60 et CP30 par ATG sont récapitulées dans le Tab. 4.6 en distinguant état totalement carbonaté (C) et état parfaitement sain (NC). Ces valeurs sont les valeurs brutes, contrairement aux profils présentés ci-dessus qui utilisent des valeurs corrigées en soustrayant les valeurs minimales mesurées aux profils de CH et de $\overline{\mathtt{CC}}$ (cf. § 3.2.3).

La teneur en portlandite initiale est plus faible qu'avec un E/C initial équivalent sans cendres volantes. Par exemple, on peut comparer CN30 et CP (respectivement $E/C = 0,64$ et $E/C = 0,6$). On mesure dans CN30 seulement 2,1 mol.L^{-1} de CH contre 2,8 pour CP. La réaction pouzzolanique consomme de la portlandite pour former des C-S-H. Dans le cas extrême de CN60, il ne reste quasiment plus de portlandite à l'état initial. Ce sont majoritairement les C-S-H qui vont alors se carbonater. Ceci est illustré sur les profils de $n_{\overline{\mathtt{CC}}}^{\mathtt{CSH}}$ qui sont très proches des profils de $n_{\overline{\mathtt{CC}}}$ total.

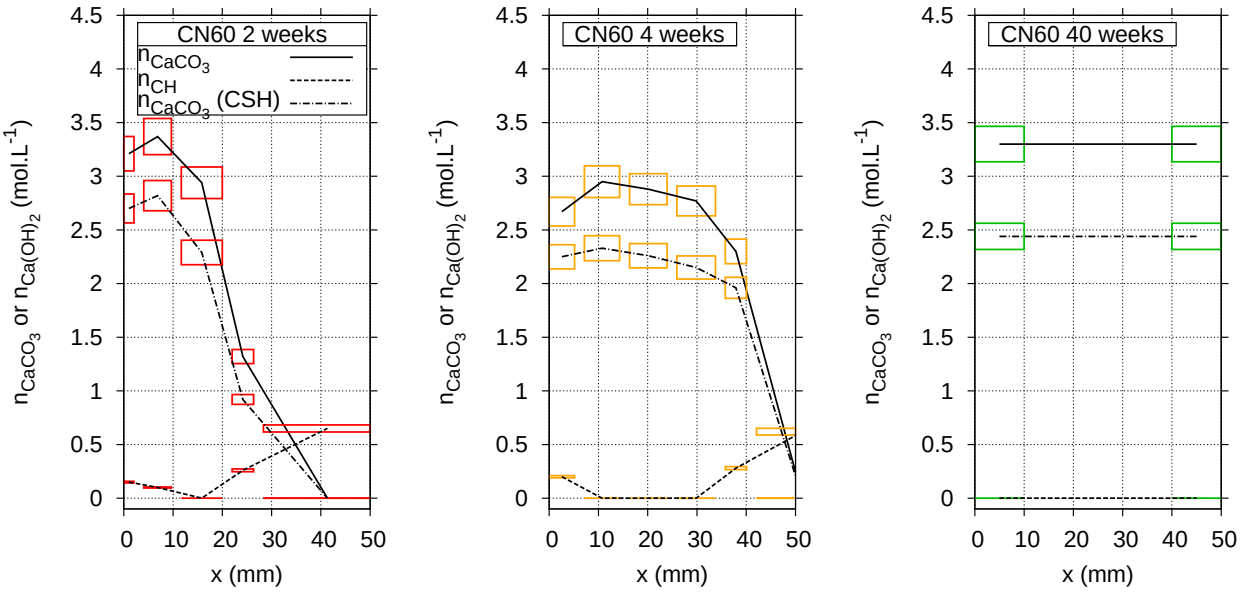


Fig. 4.19 – Profils de teneur en $\overline{\text{CC}}$ totaux, CH et $\overline{\text{CC}}$ issus de la carbonatation des C-S-H pour CN60 après 2, 4 et 40 semaines de carbonatation accélérée.

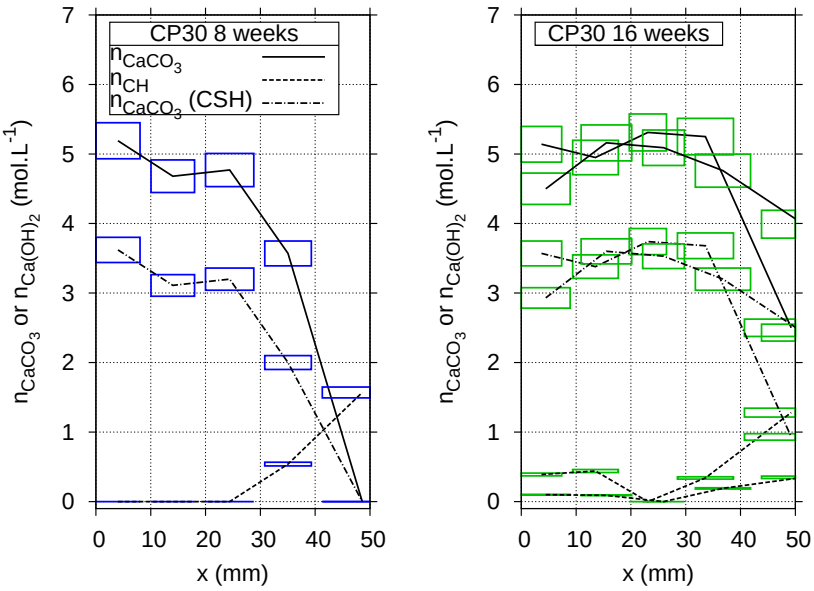


Fig. 4.20 – Profils de teneur en $\overline{\text{CC}}$ totaux, CH et $\overline{\text{CC}}$ issus de la carbonatation des C-S-H pour CP30 après 8 et 16 semaines de carbonatation accélérée.

	Quantités de matières mesurées par ATG ($mol.L^{-1}$)					
	CN30			CN60		
	moyenne	écart type	nb. échantillons	moyenne	ecart type	nb. échantillons
$n_{\mathtt{CH}}$ NC	2,1	0,1	5	0,7	0,2	2
$n_{\mathtt{CH}}$ C	0,5	0,3	5	0,1	0,1	6
$n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ NC	1,2	0,1	5	0,8	0,3	2
$n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ C	7,3	0,4	5	3,8	0,1	6

	CP30		
	moyenne	écart type	nb. échantillons
$n_{\mathtt{CH}}$ NC	1,6	-	1
$n_{\mathtt{CH}}$ C	0,2	0,2	10
$n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ NC	0,65	-	1
$n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ C	5,7	0,3	10

Tab. 4.6 – Teneurs initiales et finales en CH et $\mathtt{C\overline{C}}$ (valeurs brutes).

4.3 Visualisation de la microstructure par microscopie électronique à balayage

La technique de microscopie électronique à balayage (MEB) a été exposée en détail § 2.5.6.

4.3.1 Observations sur surface polie et par électrons rétrodiffusés

On a étudié la formulation CN30 après 28 jours de carbonatation accélérée en surface polie et électrons rétrodiffusés.

On présente sur la Fig. 4.21 une image de cendre volante en zone saine. La cendre est vue en coupe, et on observe bien sa forme de sphère creuse. On observe aussi des pores plus petits, toujours de forme sphérique. L'analyse X confirme ce que l'on observe puisque l'on identifie principalement Si, Al et O (éléments caractéristiques des cendres volantes). Étant donné nos mesures ATG et le fort dosage initial en cendres volantes, il est parfaitement normal de constater que toutes les cendres volantes n'ont pas été consommées par la réaction pouzzolanique. Cette observation n'est pas anecdotique puisqu'on retrouve des cendres volantes sur toutes nos images obtenues par MEB.

La Fig. 4.22 est une image obtenue en zone carbonatée. On y observe des formes typiques de gel de silice. Le prétraitement sous vide à 45 °C provoque une déshydratation, donc un retrait et une fissuration locale du gel. Ces structures sont souvent retrouvées lors d'observation MEB de bétons ayant souffert d'une réaction alcali-granulats [141, 142]. L'analyse X confirme que c'est bien du gel de silice que l'on observe, produit typique de la réaction de carbonatation des C-S-H. On retrouvera cette morphologie de gel fissuré sur les images en électrons secondaires.

On compare finalement l'aspect global d'une pâte saine sur la Fig. 4.23.a et d'une pâte carbonatée sur la Fig. 4.23.b. À l'état sain, on observe des cendres volantes (sphères creuses), des grains de ciment anhydres (zones claires), des pores (zones foncées) et de la pâte de ciment au niveau de gris intermédiaires (principalement C-S-H et CH). On n'observe pas de structure de type gel de silice.

En zone carbonatée, on retrouve cette forme qui donne l'impression d'une inclusion fissurée au sein de la pâte de ciment. L'aspect y semble plus « homogène », peut être parce que les carbonates

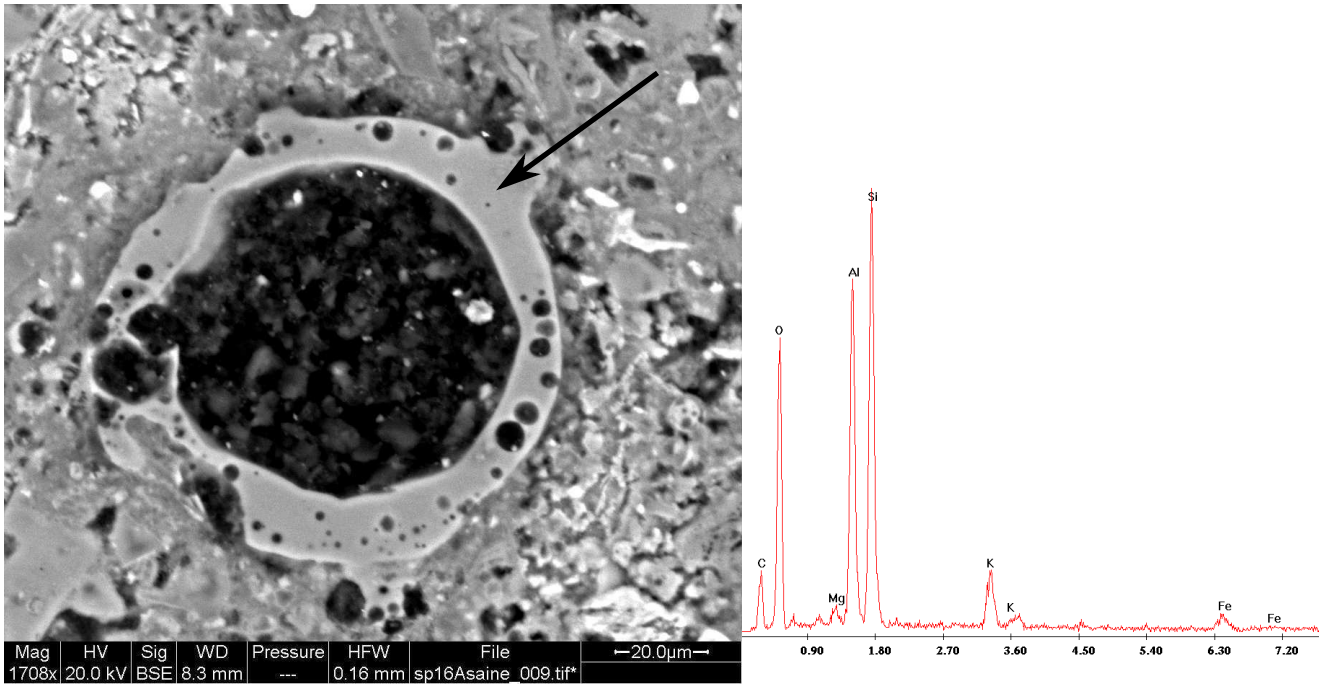


Fig. 4.21 – Surface polie, électrons rétrodiffusés. Observation au MEB et analyse X associée sur CN30 après 28 jours de carbonatation, zone saine. Vue en coupe d'une cendre volante.

de calcium présents en masse uniformisent la pâte de ciment et diminuent ainsi le contraste entre les différentes formations minéralogiques observées en zone saine. Dans les deux cas, on retrouve des formes typiques de cendres volantes et des grains de ciment anhydres.

4.3.2 Observations sur surface fracturée et par électrons secondaires

L'analyse d'une surface fracturée non polie nous permet d'obtenir des informations complémentaires sur la topologie et la forme des phases solides composant la pâte de ciment, saine et carbonatée.

La Fig. 4.24 confirme les résultats ATG (§ 2.5.4) : on détecte quelques cristaux d'ettringite, qui se sont formés là où il y a de suffisamment de place, c'est-à-dire dans les pores capillaires, ou dans la porosité même des cendres volantes (source d'aluminium, cf. Tab. 2.2). On continuera toutefois à négliger la carbonatation de l'ettringite, sa présence n'ayant pas été significativement mise en évidence lors des mesures ATG (cf. Tab. 2.13).

On compare l'aspect global d'une pâte saine sur la Fig. 4.25.a et carbonatée sur la Fig. 4.25.b. La pâte saine présente un aspect de surface avec des angles saillants. Les différents constituants sont clairement délimités (pores, cristaux de portlandite, etc.). La pâte carbonatée a au contraire un aspect granuleux étant donné que les carbonates de calcium semblent avoir nucléés sur toutes les surfaces disponibles.

La Fig. 4.26 nous illustre deux morphologies intéressantes :
– Une cendre volante qui n'a pas réagi lors de la réaction pouzzolanique, recouverte en partie de carbonate de calcium. Cette image illustre l'aspect visuel macroscopique des éprouvettes de pâte

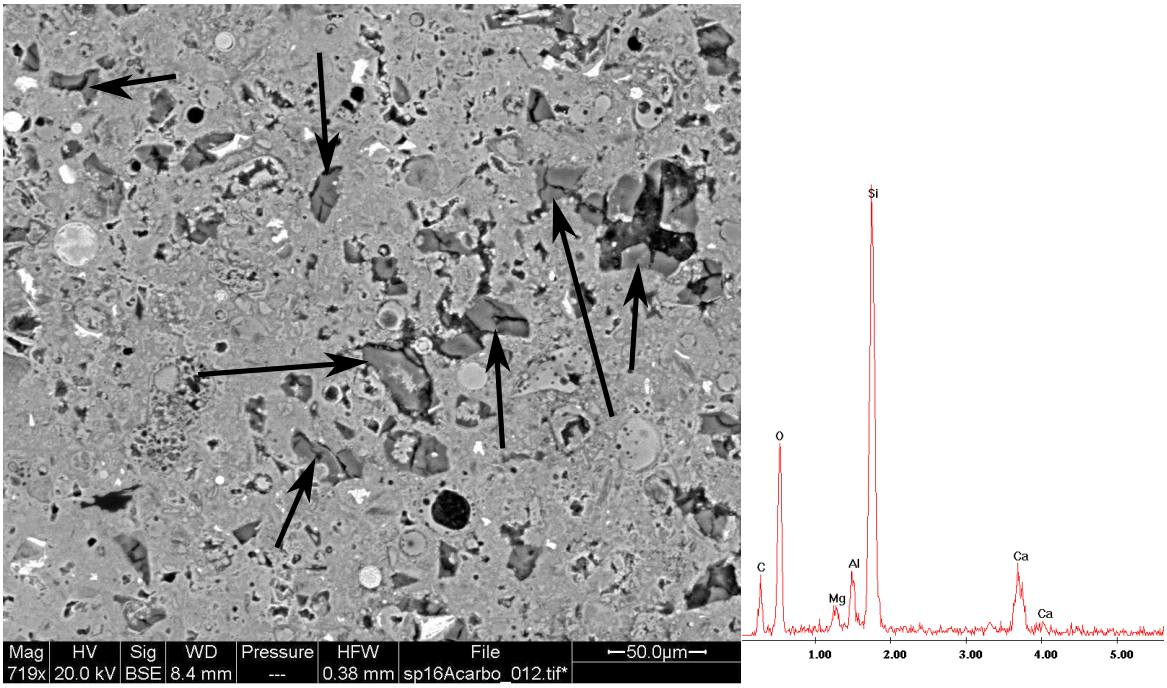
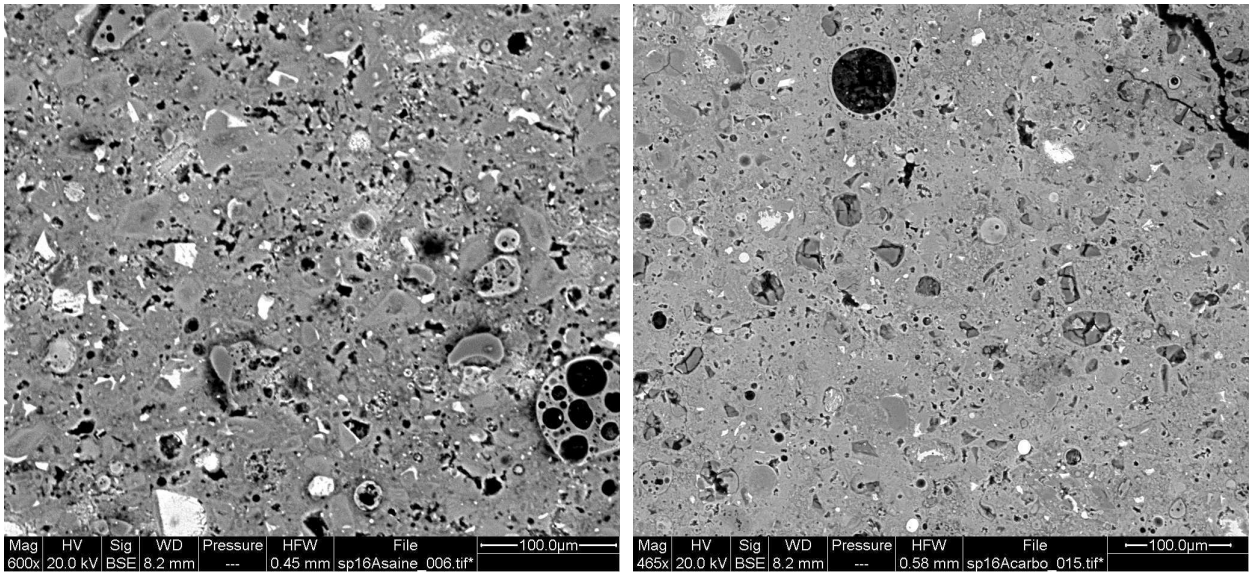
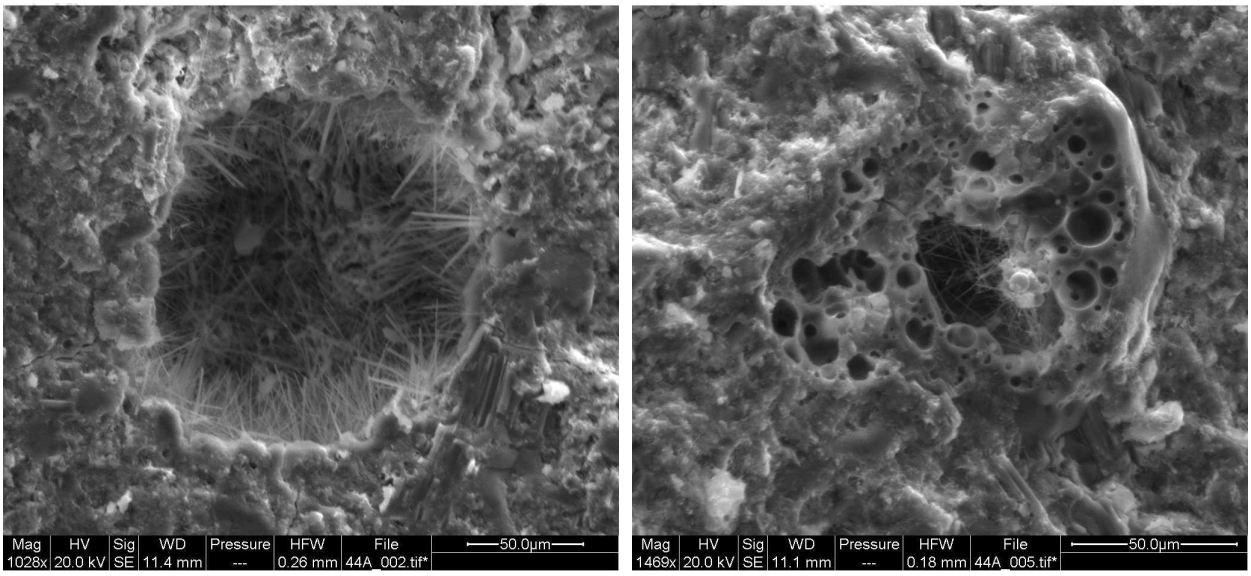


Fig. 4.22 – Surface polie, électrons rétrodiffusés. Observation au MEB et analyse X associée sur CN30 après 28 jours de carbonatation, zone carbonatée. Observation de gel de silice dans une zone carbonatée.



(a) (b)

Fig. 4.23 – Surface polie, électrons rétrodiffusés. Observation au MEB sur CN30 après 28 jours de carbonatation. Comparaison entre aspect de la pâte saine (a) et carbonatée (b).



(a) (b)

Fig. 4.24 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB sur CP30 après 7 jours de carbonatation, zone saine. (a) : aiguilles d'ettringite dans un pore capillaire, et (b) : cendre volante creuse contenant des aiguilles d'ettringite.

de ciment contenant des ajouts. Lorsqu'elles sont saines, il y a beaucoup de cendres volantes qui donnent à la pâte une couleur gris foncé. En se carbonatant, les cendres volantes se recouvrent de calcite (de couleur plutôt blanche), et l'aspect global est alors plutôt gris clair. On peut ainsi observer directement le front de carbonatation à l'œil nu (cf. § 2.5.1). Le zoom de cette figure illustre de nouveaux cristaux de $\mathtt{C\overline{C}}$ en train de se former sur la partie non recouverte. La cendre volante apparaît alors ici comme une zone facilitant la nucléation des cristaux de carbonate de calcium.

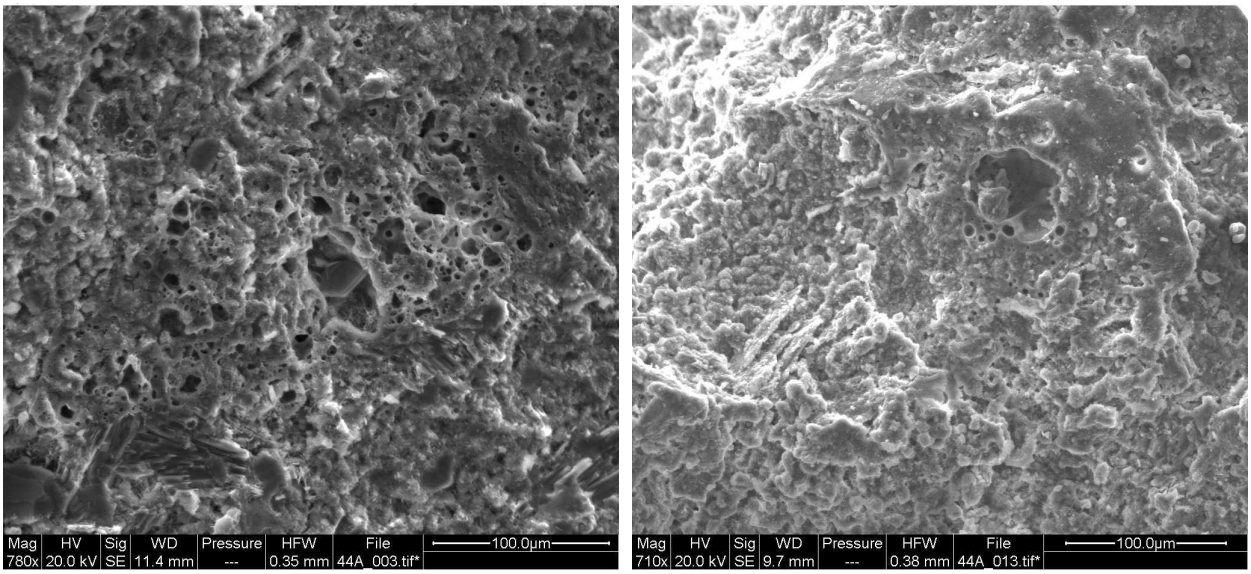
– Du gel de silice, avec la forme particulière qu'on a pu mettre en évidence Fig.4.22. Une partie du gel semble être recouverte de cristaux de carbonate de calcium.

La Fig. 4.27 nous renseigne sur la carbonatation des C-S-H. On observe de nombreux cristaux, qui germinent sur les surfaces disponibles, donnant un aspect de « choux fleur » à la matrice cimentaire carbonatée. Les cristaux de carbonate de calcium se forment sur la surface extérieure du C-S-H (zone Outer ou LD).

On observe sur la Fig. 4.28 un amas de cristaux de portlandite, totalement recouvert de carbonate de calcium (confirmé par analyse X). Les cristaux de $\mathtt{C\overline{C}}$ nucléent directement sur la portlandite. Ceci est parfaitement en accord avec les observations faites par d'autres auteurs [14, 134]. La Fig. 4.29 présente un agrandissement de ce type de formation.

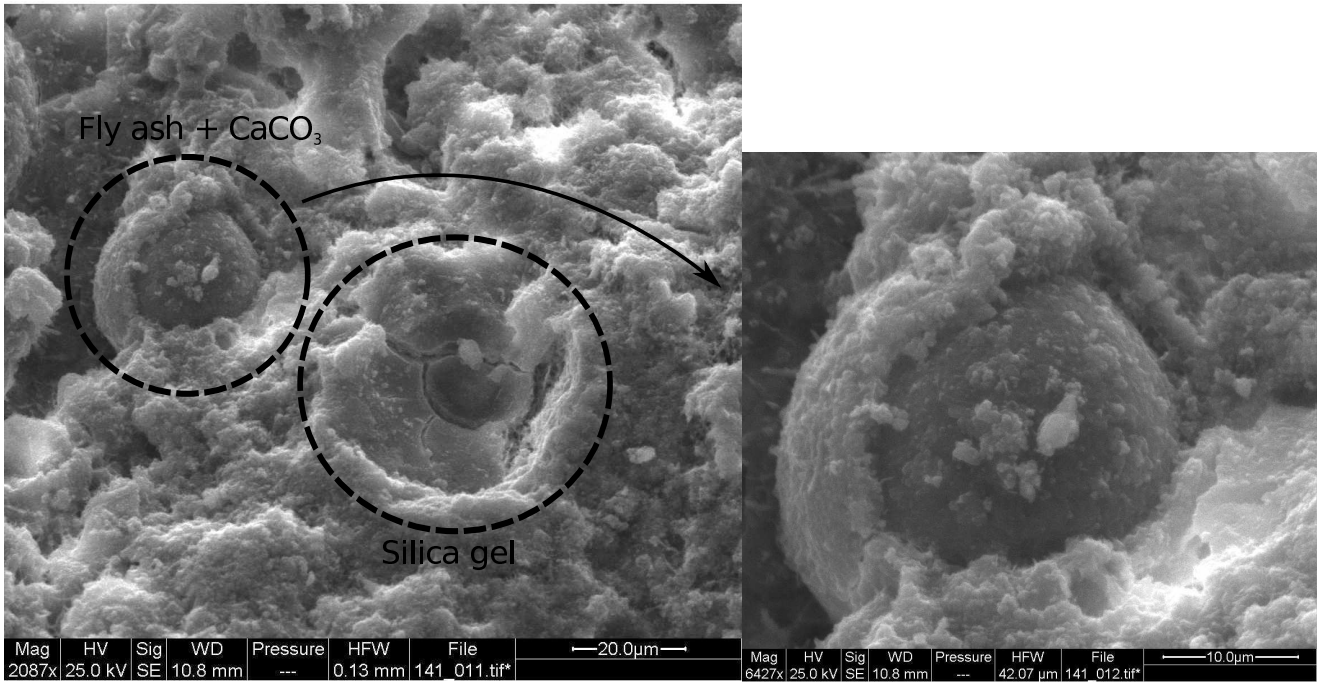
Au final, toutes ces observations apportent d'importants éléments qualitatifs :

– Des zones correspondant à un gel de silice sont observables systématiquement en zone carbonatée. Ainsi, coexistent au sein de la pâte de ciment carbonatée, des C-S-H et du gel de silice. Ceci n'est pas nécessairement en accord avec l'approche d'une décalcification progressive et globale que l'on développera dans la modélisation (cf. § 5.2.1). Toutefois, comme on considère ensuite que tous



(a) (b)

Fig. 4.25 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB sur CP30 après 7 jours de carbonatation. Comparaison entre aspect de la pâte saine (a) et carbonatée (b).



(a) (b)

Fig. 4.26 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB sur CP30 après 7 jours de carbonatation, zone carbonatée. (a) : une cendre volante recouverte d'une gangue de carbonate de calcium (zoom sur la figure b). On met aussi en évidence la présence de gel de silice.

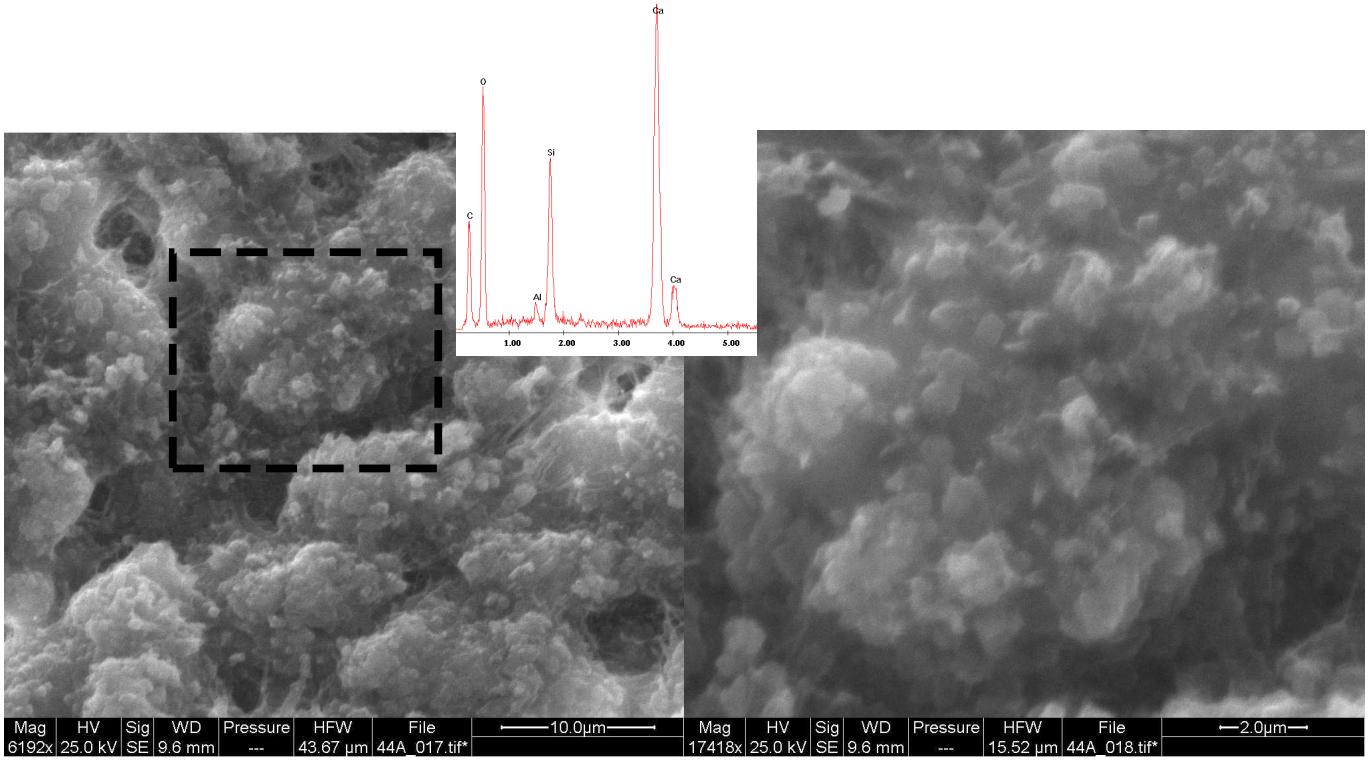


Fig. 4.27 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB sur CP30 après 7 jours de carbonatation, zone carbonatée. A gauche : C-S-H recouverts de cristaux de carbonate de calcium. Confirmé par l'analyse X qui met en évidence la présence de Ca, Si, O et C en grande quantité. A droite : zoom sur les cristaux de carbonate de calcium.

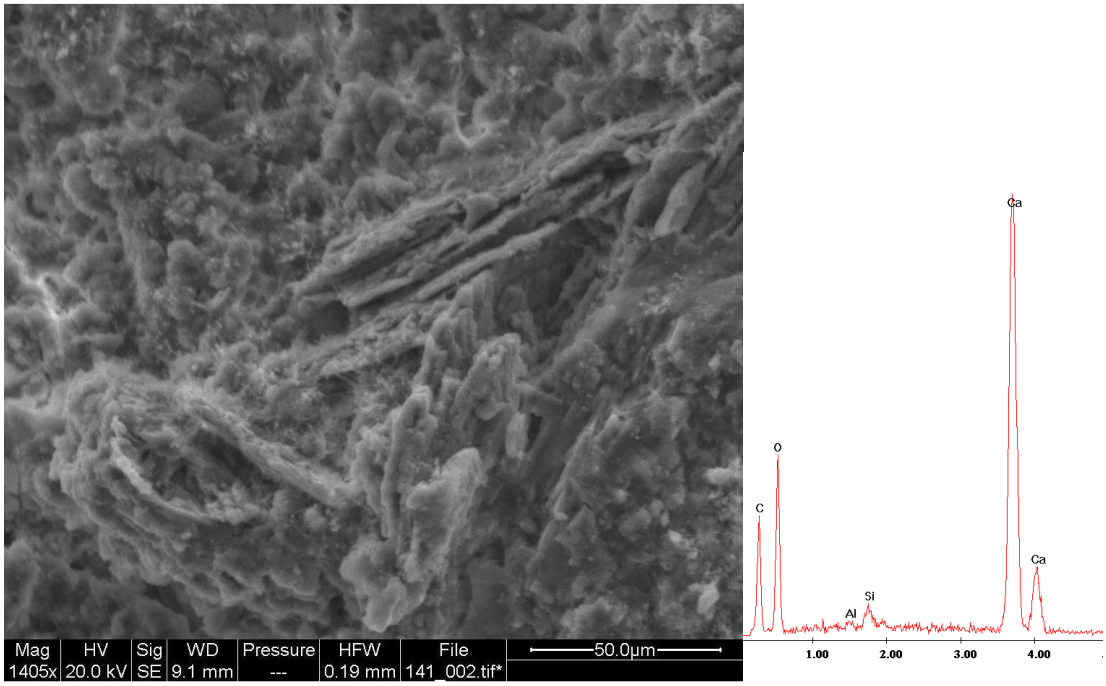


Fig. 4.28 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB et analyse X associée sur CP30 après 7 jours de carbonatation, zone carbonatée. Amas de cristaux de portlandite recouverts de carbonate de calcium.

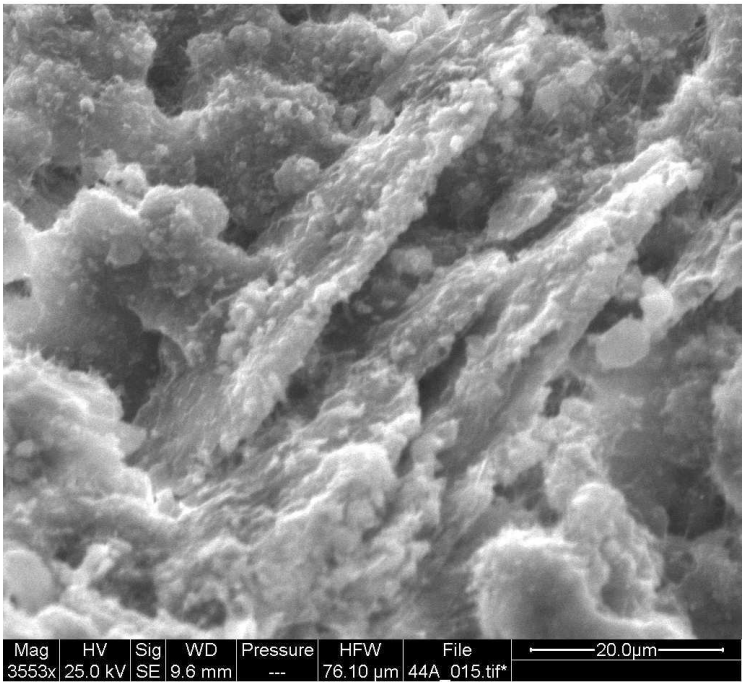


Fig. 4.29 – Surface fracturée, électrons secondaires. Observation au MEB sur CP30 après 7 jours de carbonatation, zone carbonatée. Amas de cristaux de portlandite recouverts de carbonate de calcium.

les C-S-H ne sont pas carbonatables (cf. § 6.1.2), le modèle décrira une situation avec coexistence de gel de silice et de C-S-H non carbonatés. Il faut donc bien distinguer les constations à l'échelle microscopique (présence de C-S-H totalement décalcifié) et macroscopique ($\frac{C}{S}$ qui ne chute pas en dessous de 0,4). Il se peut aussi que le gel de silice observé provienne de la carbonatation des grains de ciment anhydre.
- Les carbonates de calcium se forment sur toutes les surfaces qui facilitent leur nucléation : cendre volante, C-S-H, cristaux de portlandite. Concernant les C-S-H et la portlandite, on imagine que les calciums proviennent directement de ces derniers. Par contre, lorsque les cristaux de $C\overline{C}$ recouvrent des cendres volantes (qui ne sont pas une source de calcium), cela signifie que des ions calcium ont diffusés à travers la porosité.
- Le changement de teinte observée macroscopiquement (passage de gris foncé à gris clair) est dû à l'enrobage des cendres volantes par les cristaux de carbonate de calcium.
- Comme on l'a aussi vu en ATG, on détecte des cristaux d'ettringite, mais on continuera à négliger leur présence étant donné leur occurrence ponctuelle (cf. Tab. 2.13).

4.4 Discussion des résultats

4.4.1 Cohérence entre données ATG et Gamma

On a tracé dans un premier temps sur la Fig. 4.30 les différents profils de $n_{C\overline{C}}$ obtenus par gammadensimétrie et par ATG pour les pâtes CN30, CN60 et CP30 aux différentes échéances. Les résultats sont cohérents pour CN30, mais présentent des écarts pour CN60 et CP30, ceci à cause de l'intense séchage qui fausse les données de gammadensimétrie pour estimer $n^{\gamma}_{C\overline{C}}$.

Par exemple, pour CN60 après 4 semaines de carbonatation accélérée, la gammadensimétrie surestime largement $n_{C\overline{C}}$ au bord de l'épouvette ($x < 15$ mm) et sous-estime largement $n_{C\overline{C}}$ au cœur ($x > 15$ mm).

On présente tout de même la courbe $n^{\gamma}_{C\overline{C}} = f(n^{ATG}_{C\overline{C}})$ pour CN30 à 16 semaines sur la Fig. 4.31. La cohérence entre ATG et gammasensimétrie est satisfaisante dans ce cas.

Le fait que $n^{\gamma}_{C\overline{C}}$ ne soit pas exploitable pour CN60 et CP30 n'est pas un problème puisque pour analyser plus en détail les résultats, comme cela est fait sur CN et CP, on ne se sert que des données ATG et des profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide obtenus par gammadensimétrie. Ces derniers sont parfaitement exploitables. En effet, aucune hypothèse forte n'est nécessaire pour calculer ϕ et S_w en utilisant la gammadensimétrie puisqu'on travaille sur des états secs ou totalement saturés en eau. L'hypothèse supposant que le séchage est négligeable pendant la carbonatation accélérée n'est nécessaire que pour l'analyse des profils $n^{\gamma}_{C\overline{C}}$.

4.4.2 Effets de la carbonatation sur la microstructure

On vient de montrer que les valeurs de teneur en $C\overline{C}$ obtenues par gammadensimétrie n'étaient pas forcément exploitables. Par contre, on utilise les profils de porosité obtenus par cette méthode pour obtenir une description plus fine des effets de la carbonatation sur la microstructure.

Dans un premier temps, on va s'intéresser à la différence entre l'état sain (NC) et un état supposé totalement carbonaté (C) pour chacune des formulations.

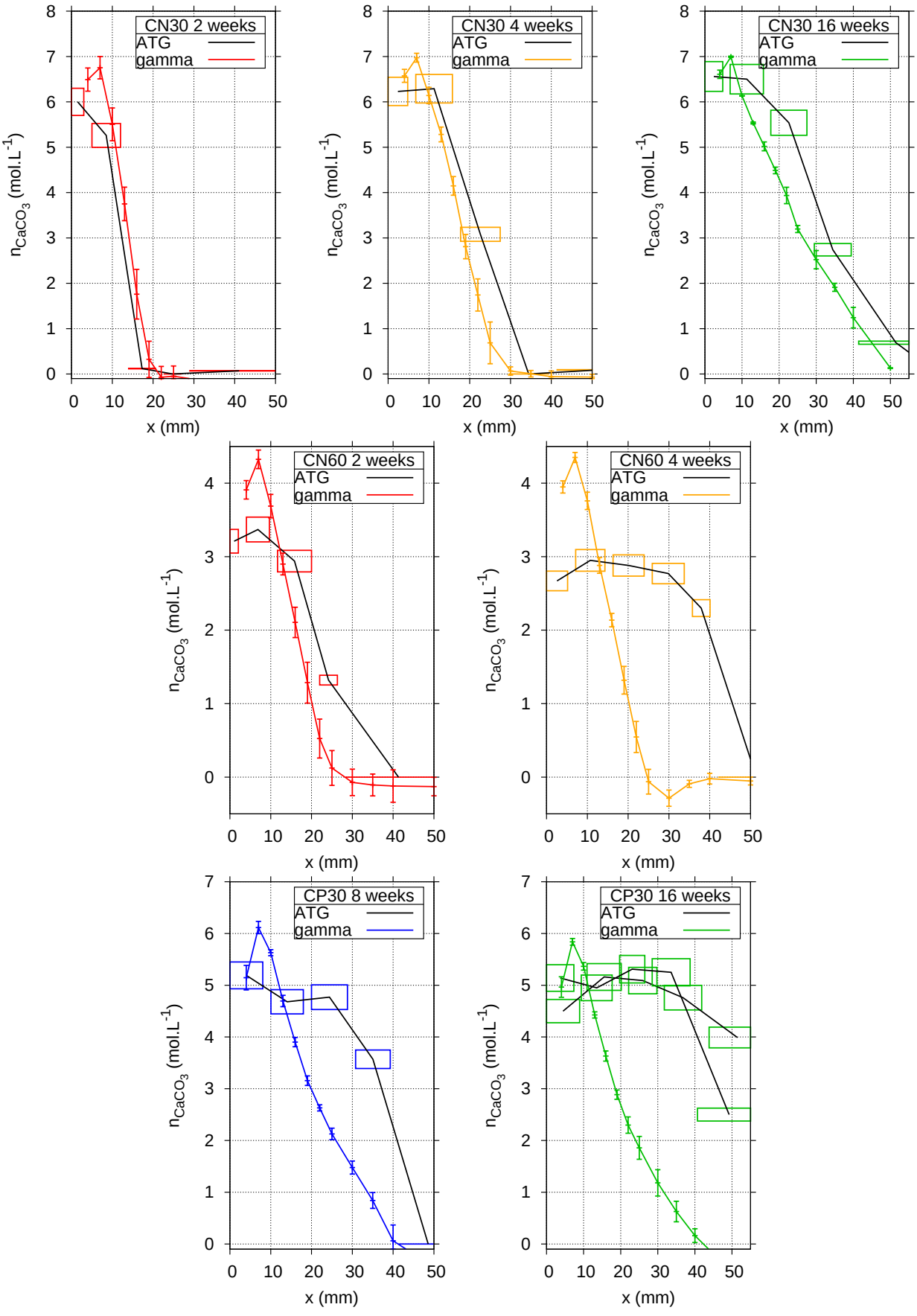


Fig. 4.30 – Comparaison entre les profils de $n_{\overline{cc}}$ obtenus par la gammadensimétrie et par l'ATG pour les pâtes CN30, CN60 et CP30.

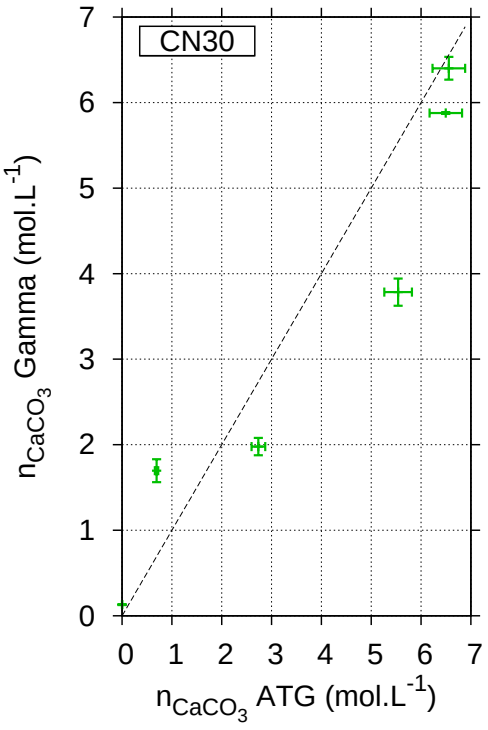


Fig. 4.31 – Comparaison entre les valeurs de $n_{\mathtt{C\overline{C}}}$ obtenues par la gammadensimétrie et par l'ATG pour CN30 à 16 semaines.

On présente sur la Fig. 4.32 les porosités C et NC mesurées, soit par gammadensimétrie, soit par porosimétrie par intrusion de mercure.

La mesure de porosité par gammadensimétrie est une variante de la porosimétrie accessible à l'eau. Dans ce cas, on considère que l'eau accède à la totalité de la porosité. Dans le cas de la mesure de porosité par intrusion de mercure, ni les pores dus aux bulles d'air (surtout présents à fort E/C), ni les pores les plus fins du gel ne sont accessibles.

En simplifiant notre approche, on peut considérer que la différence entre ces deux mesures (eau et mercure) représente la porosité des C-S-H HD, et que la porosité par intrusion de mercure mesure la porosité capillaire et micro-capillaire (C-S-H LD, cf. Tab. 1.2). Une analyse plus complète est présentée sur les histogrammes tracés sur la Fig. 4.33. Ils illustrent parfaitement les différences de comportement entre les pâtes de ciment. Pour chaque formulation, on y trace la teneur volumique intiale en CH, puis la teneur finale $\mathtt{C\overline{C}}$. La distinction est faite entre les carbonates de calcium formés suite à la carbonatation de la portlandite, et ceux provenant de la décalcification des C-S-H. La variation de porosité mesurée entre un état sain et carbonaté, soit par intrusion de mercure, soit par gammadensimétrie est ensuite reportée. On complète l'analyse en calculant la variation de porosité engendrée par la carbonatation de la portlandite et la formation de calcite associée.

Pour CN, on avait vu que CH et C-S-H contribuent conjointement à la formation de $\mathtt{C\overline{C}}$, mais que la grande partie de la variation de porosité venait de la carbonatation des C-S-H. Cette tendance s'accentue sur les formulations avec des cendres volantes. Les C-S-H participent activement à la formation de carbonate de calcium, et la contribution de la portlandite à la variation de porosité devient même négligeable dans le cas de CN60.

L'écart qui était non significatif entre $\Delta\phi_w$ et $\Delta\phi_{Hg}$ sur CN et CP le devient sur les formulations

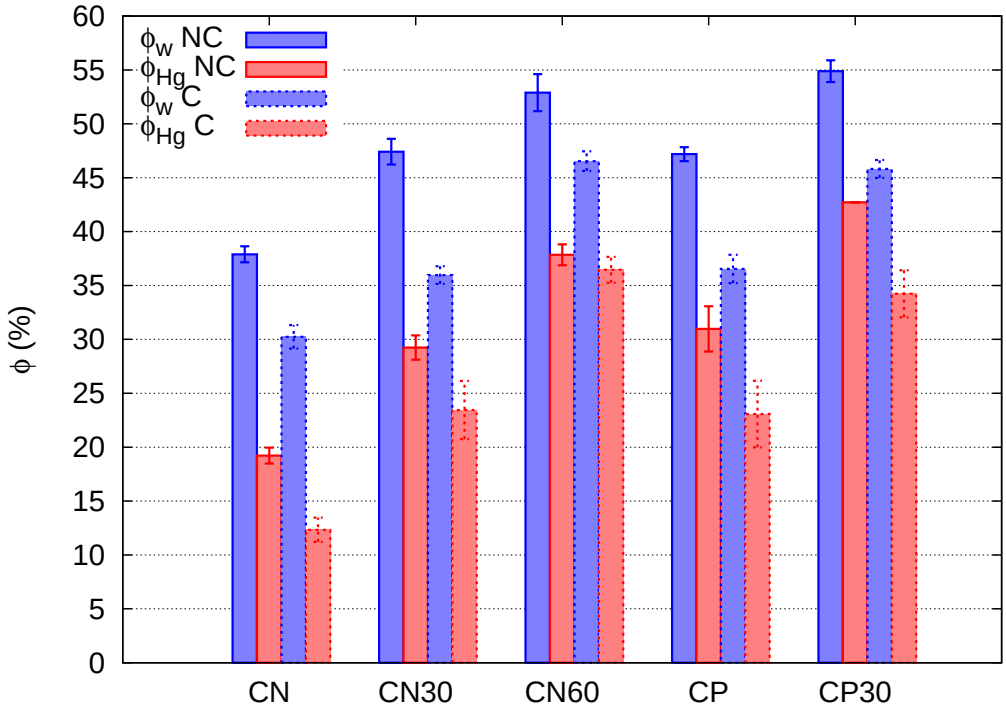


Fig. 4.32 – État sain (NC) et état totalement carbonaté (C) : Comparaison des porosités obtenues par gammadensimétrie ou par intrusion de mercure.

CN30 et CN60. Ceci confirme que la microstructure la plus fine des C-S-H est impactée par la carbonatation de ces formulations riches en cendre volante. Ces analyses sont cohérentes avec les constatations faites lors de l'analyse des distributions de taille de pores sur les matrices à base de cendre volante. Un comblage des pores les plus fins, alors que de grands pores capillaires s'ouvrent a été observé sur ces matériaux.

Ces observations confirment la nécessité de prendre en compte l'effet de la carbonatation des C-S-H en termes d'évolution de la microstructure.

On caractérise selon la même méthode que pour CN et CP la contribution exacte des C-S-H à la variation de la porosité. Pour cela, il faut préalablement calculer la quantité de matière initiale de C-S-H. Estimer un degré d'hydratation en présence de cendre volante est complexe. En effet, on ne peut pas utiliser la portlandite comme traceur puisque celle-ci est consommée par la réaction pouzzolanique. Les techniques usuelles sont axées sur l'analyse d'image [133]. Dans notre cas, on utilisera une méthode se basant sur les mesures ATG combinées à un modèle d'hydratation [58].

Le principe est de quantifier la portlandite qui manque par rapport à une hydratation sans réaction pouzzolanique, et d'attribuer cette quantité manquante à la formation de C-S-H pouzzolaniques. On illustre notre méthode sur la Fig. 4.34. La portlandite est utilisée comme traceur. On mesure (ATG) la quantité de portlandite (état non carbonaté). En se servant de la courbe $n_{\mathtt{CH}} = f(\alpha)$ on en déduit un degré d'hydratation qui nous permet à partir de la relation $n_{\mathtt{CSH}} = f(\alpha)$ de calculer la quantité initiale de C-S-H. Cette méthode est résumée Fig. 4.34.c où l'on passe directement de la mesure ATG de $n_{\mathtt{CH}}$ à la quantité de C-S-H. On sait toutefois que la stœchiométrie des C-S-H pouzzolaniques est différente de celle des C-S-H issus de l'hydratation de l'alite et de la bélite. En général, le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ est légèrement

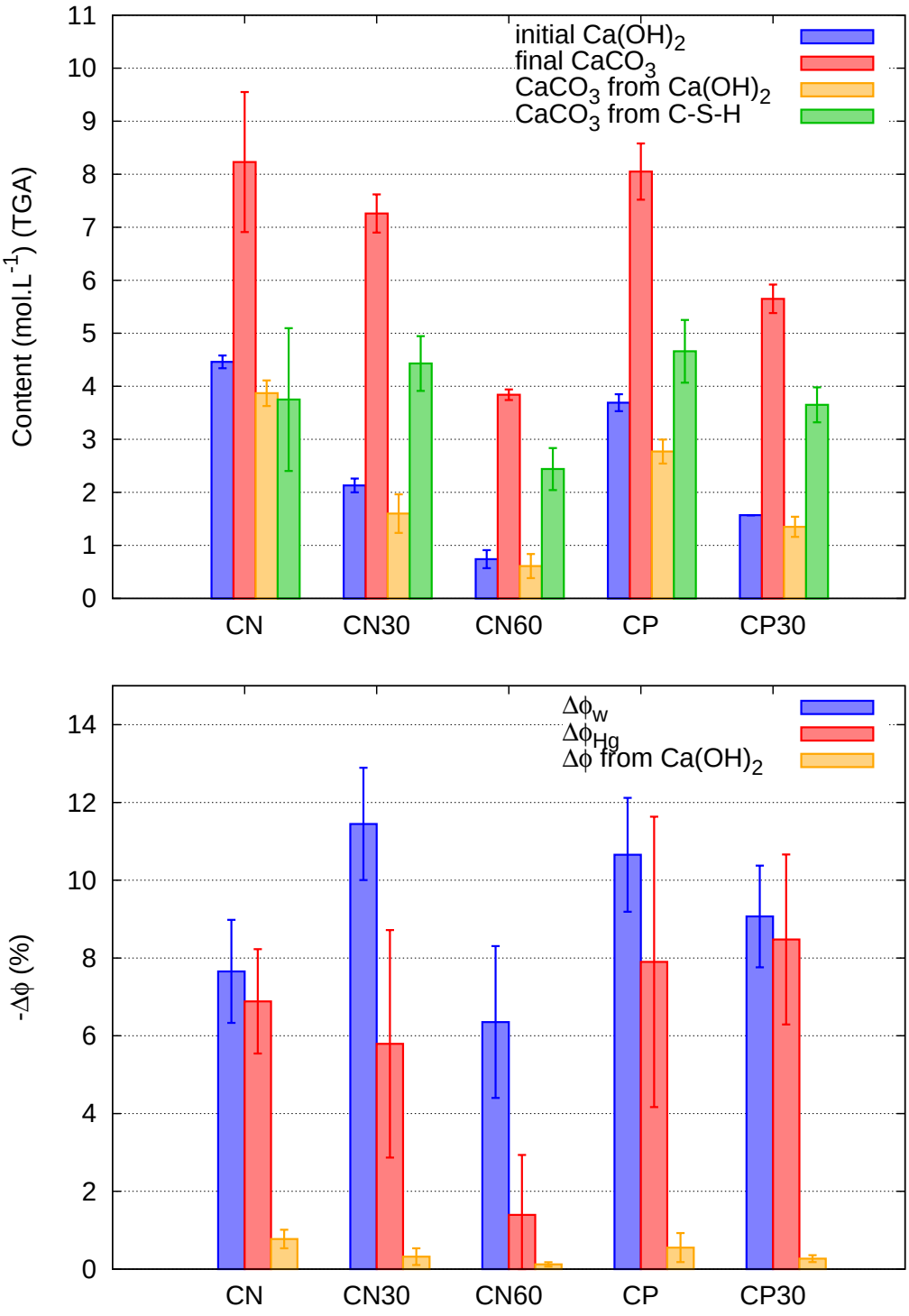


Fig. 4.33 – État sain (NC) et état totalement carbonaté (C) : Évolution des quantités de matières et de la porosité en utilisant les données de gammadensimétrie, de porosité par intrusion de mercure et d'ATG. On remarque que les C-S-H participent de façon non négligeable à la production de $\overline{\text{CC}}$ et à la modification de la porosité.

plus faible (de 1,3 à 1,5 [31, 120, 143, 144]). Etant donné que l'on s'intéresse surtout à la quantité de calcium disponible dans les C-S-H, on peut formuler l'hypothèse suivante :

Hypothèse : On considère que tous les C-S-H non carbonatés ont la même stœchiométrie ($C_{1,7}S_1H_z$).

Les résultats obtenus pour les trois pâtes de ciment sont compilés Tab. 4.7.

Comme on l'a fait précédemment pour CN et CP, on trace $\Delta\phi = f(n_{C\overline{C}})$ et $V_{CSH}(t) - V_{CSH}(t_0)$ en fonction du $\frac{C}{S}$ sur la Fig. 4.34.

La Fig. 4.34.a présente la contribution prise une à une de chaque espèce sur la variation de microstructure. Lorsque la portlandite se dissout et lorsque la calcite se forme, les expressions sont analytiques (droites affines ayant pour pente les volumes molaires respectifs). La contribution de la dissolution des C-S-H est calculée par différence.

La dispersion des résultats est très importante sur les trois pâtes avec cendre volante, particulièrement pour CN60. Cette dispersion est confirmée sur la Fig. 4.34.b où, pour quasiment le même rapport $\frac{C}{S}$, les résultats obtenus pour CN60 montrent une évolution du volume molaire des C-S-H très variable. Ceci est du au fait que l'état de carbonatation déterminé par ATG est stabilisé (cf. mesures ATG, Fig. 4.19) alors que la porosité est incertaine (cf. mesures par gammadensimétrie, Fig. 4.6).

On observe tout de même une tendance globale à la diminution du volume molaire des C-S-H lorsque leur rapport $\frac{C}{S}$ chute. L'ordonnée à l'origine se situant entre 20 et 40 $cm^3.mol^{-1}$ représentant la différence de volume molaire entre un C-S-H sain ($C_{1,7}S_1H_z$) et le gel de silice (SH_t).

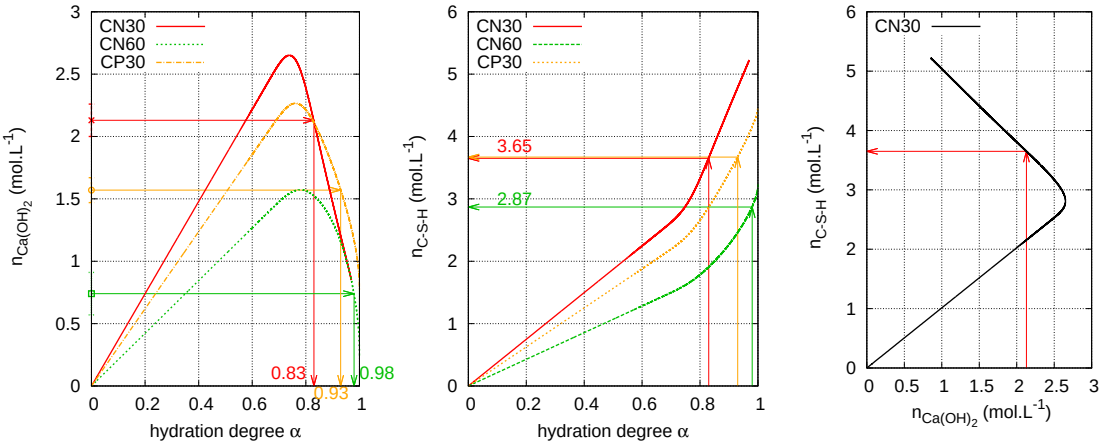
Conclusion

On peut finalement conclure que les méthodes développées pour les CEM I sont appliquables aux ciments avec cendres volantes, en faisant quelques hypothèses simplificatrices sur l'hydratation et le fonctionnement de la réaction pouzzolanique, ainsi que sur la stœchiométrie des C-S-H.

On a observé que les C-S-H pouzzolaniques ne semblent pas avoir un comportement réellement différent des C-S-H classiques, et l'on a pu évaluer la variation de porosité associée aux C-S-H dans leur globalité pour une concentration en dioxyde de carbone de 10 %. Tous ces résultats seront utilisés pour alimenter le modèle (cf. § 5.1.2).

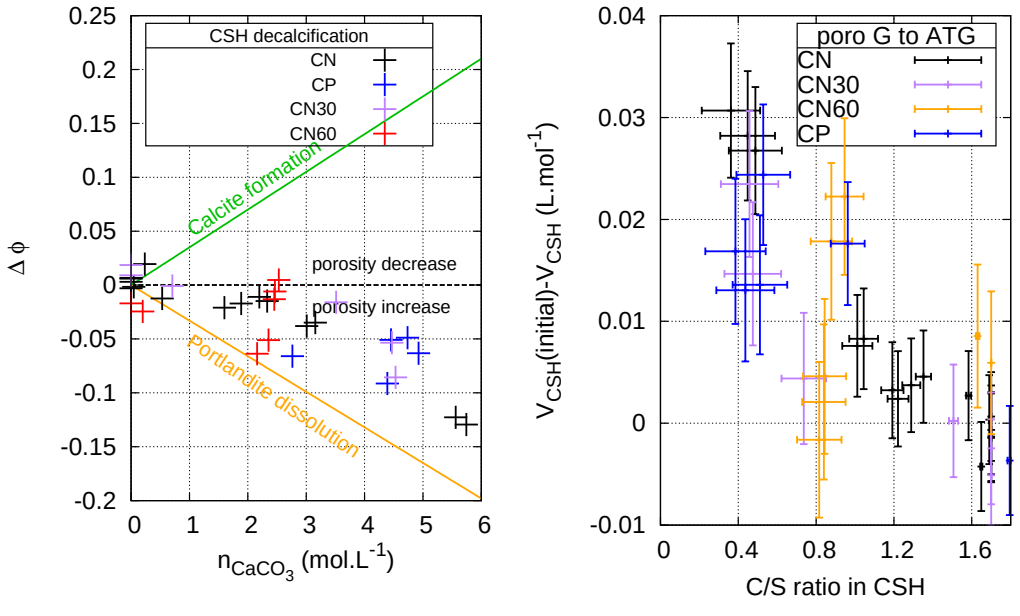
		CN30	CN60	CP30
n_{CH} initial	$mol.L^{-1}$	2,13 ± 0,13	0,74 ± 0,17	1,57 ± 0,1
α	-	0,83 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,93 ± 0,01
n_{CSH} initial	$mol.L^{-1}$	3,65 ± 0,1	2,87 ± 0,1	3,65 ± 0,1

Tab. 4.7 – Évaluation du degré d'hydratation initial par le biais du modèle d'hydratation développé par Nguyen [58] en utilisant la quantité initiale de CH, puis estimation de la quantité initiale de C-S-H calculée à partir du degré d'hydratation (cf. Fig. 4.34). La stœchiométrie choisie pour les C-S-H est $C_{1,7}S_1H_z$ pour les C-S-H ordinaires et pouzzolaniques.



(a) (b) (c)

Fig. 4.34 – Évaluation de la quantité initiale de C-S-H. Figure (a) : La quantité initiale de CH nous permet d'estimer un degré d'hydratation (à l'aide d'un modèle d'hydratation [58]) puis la figure (b) nous permet de calculer la quantité initiale de C-S-H ($C_{1,7}S_1H_z$). On résume ces deux étapes sur la figure (c) pour le cas de CN30, le calcul du degré d'hydratation n'est en fait qu'une étape intermédiaire non nécessaire.



(a) (b)

Fig. 4.35 – (a) Contribution de chaque espèce à la variation de porosité lors de la carbonatation, et (b) évolution du volume molaire des C-S-H au cours de leur décalcification.

4.4.3 Effets de la carbonatation sur l'état hydrique

La carbonatation s'accompagne d'un relargage d'eau et d'une modification de la porosité. On a constaté précédemment que pour les pâtes de ciment CN et CP, le relargage d'eau semblait exclusivement dû à la carbonatation de la portlandite.

Pour ce qui est des pâtes contenant des cendres volantes, on applique la même méthode que pour les pâtes CN et CP pour quantifier la quantité d'eau libérée dans le milieu poreux. Pour cela, on calcule la différence de teneur en eau entre l'état initial (avant carbonatation) et un état carbonaté.

Après comparaison entre les données ATG (teneur en CH) et gammadensimétrie (teneur en eau), on obtient la Fig. 4.36. On y a tracé la quantité de portlandite s'étant carbonatée Δn_{CH} en mol.L^{-1} en fonction de la quantité d'eau libérée au même point du profil Δn_{H_2O} en mol.L^{-1}.

Comme dans le cas de CN et CP, on a découpé cette figure en quatre zones (cf. § 3.3.3).

On remarque qu'aucun de nos points de mesure ne se trouve dans la zone $\Delta n_{H_2O} > \Delta n_{CH}$ où les C-S-H seraient responsables d'une libération d'eau, aux incertitudes de mesure près.

Pour CN30 à 16 semaines, tout se passe comme s'il n'y avait pas d'eau libérée lors de la carbonatation ($\Delta n_{H_2O} = 0$). En fait, l'eau libérée est mobile, et le séchage fausse alors toute interprétation de cette figure. Ceci est d'autant plus vrai pour CN60 où $\Delta n_{H_2O} < 0$. Rapellons que lors de la carbonatation de cette formulation contenant 60 % de substitution volumique du ciment par des cendres volantes, des macropores capillaires sont créés, facilitant potentiellement le séchage.

On ne peut alors pas conclure avec certitude que l'assemblage de C-S-H « classiques » et de C-S-H pouzzolaniques présents dans les pâtes de ciment CN30 et CN60 ne relarguent pas d'eau lors de leur carbonatation. L'eau semble très mobile au sein du milieu poreux, particulièrement pour CN60. Toutefois, on peut affirmer sans trop de risque que si les C-S-H pouzzolaniques libéraient de l'eau, cela resterait en quantité assez négligeable devant celle libérée par la portlandite. Cette affirmation est en fait intimement liée aux résultats de modélisation obtenus et à l'étude de sensibilité sur le paramètre lié à la libération d'eau. Le gel de silice néoformé par carbonatation apparaît ce faisant très hydraté. On étudiera l'influence de cette hypothèse lors de l'étude de sensibilité des différents paramètres du modèle § 6.3.

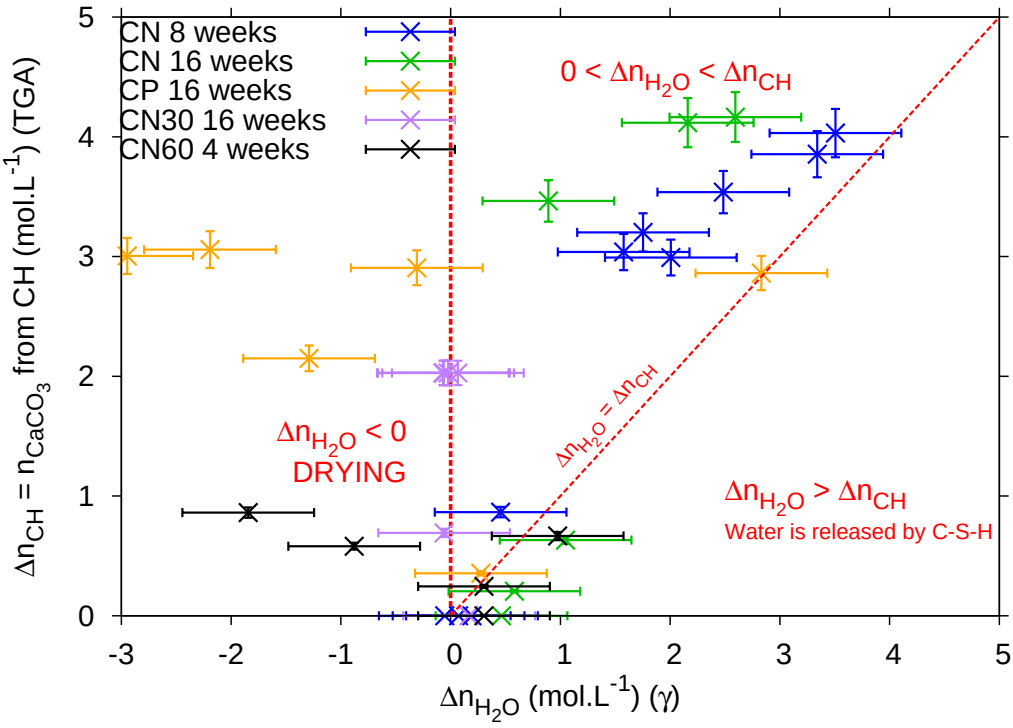


Fig. 4.36 – $\Delta n_{H_2O} = f(\Delta n_{\texttt{CH}})$: étude de la libération de l'eau dans le milieu poreux au cours de la carbonatation.

4.5 Conclusion sur la confrontation des résultats entre systèmes CEM I et CEM I contenant des cendres volantes : propositions de lois de comportement

Cette importante campagne expérimentale [2] a permis de mettre en évidence de nombreux phénomènes. On a pu comparer les comportements chimiques et microstructuraux de formulations contenant diverses proportions de cendres volantes.

Comme on s'y attendait, la teneur en portlandite initiale est plus faible lorsque l'on a substitué une partie du ciment par des cendres volantes. Ceci est à la fois dû à l'effet de dilution (dosage volumique plus faible en clinker), mais surtout à l'effet de la réaction pouzzolanique (qui consomme CH). Dans le cas extrême de CN60, il ne reste quasiment plus de portlandite à l'état initial. Ce sont majoritairement les C-S-H qui vont se carbonater (comme on a pu le voir sur les profils ATG). Quelle que soit la formulation, la carbonatation des C-S-H et de CH est simultanée et non instantanée. Ceci est mis en évidence par l'étalement du front des carbonates de calcium pour les conditions expérimentales choisies. Il faudra alors conserver la cinétique de carbonatation de la portlandite décrite dans [14] et en proposer une pour les C-S-H (cf. § 5.2.4) qui soit thermodynamiquement acceptable, et en accord avec nos résultats expérimentaux.

Pour CN ($E/C = 0,45$ CEM I), on a vu que CH et les C-S-H contribuent conjointement à la formation de $\overline{\texttt{CC}}$. La majorité de la variation de porosité vient de la différence de volume molaire entre les C-S-H sains et les C-S-H carbonatés (sans oublier de prendre en compte les carbonates de calcium

2. 7 formulations étudiées, 72 échantillons, plus de 250 essais de gammadensimétrie, 80 essais ATG et PIM...

formés par la décalcification des C-S-H). Cette tendance s'accentue sur les quatre autres formulations. Les C-S-H participent en effet activement à la formation de carbonates de calcium, et la contribution de la portlandite à la variation de porosité devient même négligeable dans le cas de CN60. Ces observations confirment la nécessité de prendre en compte l'action importante des C-S-H dans le processus d'évolution de la microstructure dans notre modèle.

Les résultats de mesure de porosité par intrusion de mercure et par gammadensimétrie confortent ceux observés sur des CEM I [91–93] et avec des matrices contenant des additions minérales [18, 99]. On constate que la variation de porosité entre un état sain et carbonaté est de moins en moins importante si l'on augmente le taux de substitution. Dans notre cas, nous n'avons toutefois pas constaté d'augmentation de porosité comme observée chez d'autres auteurs [18, 94].

L'écart qui était non significatif entre $\Delta\phi_w$ et $\Delta\phi_{Hg}$ sur CN et CP le devient sur les formulations CN30 et CN60. Ceci confirme que la porosité intrinsèque aux C-S-H est impactée lors de la carbonatation de ces formulations riches en cendres volantes (microstructure plus accessible au CO_2). Ces analyses sont cohérentes avec les constatations faites lors de l'analyse des distributions de taille de pores. Pour les formulations contenant des cendres volantes, on observe en effet un colmatage des pores les plus fins, alors que de grands pores capillaires s'ouvrent. Ces résultats sont encore une fois cohérents avec les observations faites par d'autres [14, 18, 93, 96, 99] où la structure poreuse des CEM I à faible E/C est modifiée de sorte que les petits pores capillaires se ferment, et où de grands pores capillaires s'ouvrent lorsque le E/C de formulation augmente. L'effet des cendres volantes semble assez évident : nous travaillons sur des matériaux matures, nous avons pu constater que les pâtes de ciment saines contenant des cendres volantes avaient une structure très fine, résultant de la formation de C-S-H pouzzolaniques dans la porosité capillaire. Ces C-S-H se dissolvent lors de leur carbonatation réouvrant la porosité capillaire, ce qui entraîne l'ouverture des macropores observés sur les distributions de taille de pores à l'état carbonaté.

On a observé que les C-S-H pouzzolaniques ne semblent pas avoir un comportement réellement différent des C-S-H classiques, et on a pu évaluer la variation de porosité associée aux C-S-H dans leur globalité. En associant les résultats de profils de porosité obtenus par gammadensimétrie et les profils de teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$ obtenus par ATG, on peut proposer une loi de comportement donnant $V_{\mathtt{CSH}}(\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t_0)) - V_{\mathtt{CSH}}(\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}})$ en L.mol^{-1} présentée Eq. (4.1). Cette loi de comportement est paramétrée par le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$. Ceci va nous permettre de décrire de façon concomitante la thermodynamique des C-S-H (§ 5.2.1) et l'évolution de leur volume molaire. Cette loi sera utilisée dans le modèle indifféremment pour les C-S-H issus d'une réaction d'hydratation ou d'une réaction pouzzolanique. C'est un résultat très important qui, à notre connaissance, n'a jamais été proposé. Il sera adapté et ajusté en fonction de chaque formulation étudiée dans le but d'obtenir une description plus fine § 6.1.4.

$$V_{\mathtt{CSH}}(t_0) - V_{\mathtt{CSH}}(t) = \beta \left(1 - \frac{\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t)}{\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t_0)}\right) \tag{4.1}$$

$$0,02 < \beta < 0,04 \quad (L.mol^{-1})$$

$$\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t_0) = 1,7$$

La variabilité de β est due aux incertitudes liées principalement à la dispersion des

résultats de porosité accessible à l'eau, à l'incertitude sur la quantité initiale de C-S-H et à la variabilité des résultats ATG sur la quantité de carbonate de calcium due à la carbonatation des C-S-H.

La carbonatation s'accompagne d'un relargage d'eau et d'une modification de la porosité. On a constaté précédemment que pour les pâtes de ciment CN et CP, le relargage d'eau semblait exclusivement dû à la carbonatation de la portlandite. Nous avons pu mettre en évidence que dans le cadre de cette étude, les C-S-H ne semblent pas libérer d'eau de structure lors de leur carbonatation, qu'ils soient d'origine pouzzolanique ou non. Par contre, l'eau semble bien plus mobile dans les pâtes carbonatées contenant des cendres volantes. Ceci peut être dû à une augmentation de la perméabilité à l'eau liquide observée lors de la carbonatation de matrices à fort dosage en additions minérales.

De façon similaire à l'Eq. 4.1, on propose finalement une loi d'évolution du niveau d'hydratation des C-S-H sous la forme :

$$\mathtt{z}(t) = \mathtt{z}_0 = cste \tag{4.2}$$

Ainsi, une équation bilan simplifiée est proposée Eq. (4.3) pour la carbonatation d'une matrice cimentaire contenant de la portlandite et des C-S-H de stœchiométrie $\mathtt{C}_{1,7}\mathtt{S}_1\mathtt{H}_\mathtt{z}$.

$$\begin{aligned} \mathtt{C}_{1,7}\mathtt{SH}_\mathtt{z} + 1,7.\overline{\mathtt{C}} &\rightarrow \mathtt{SH}_\mathtt{z} + 1,7.\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}} \\ \mathtt{CH} + \overline{\mathtt{C}} &\rightarrow \mathtt{C}\overline{\mathtt{C}} + \mathtt{H} \end{aligned} \tag{4.3}$$

Deuxième partie

Modélisation physico-chimique de la carbonatation des systèmes cimentaires

Chapitre 5

Modélisation de la carbonatation atmosphérique

L'état de l'art en matière de modélisation de la carbonatation sera dressé dans les premiers paragraphes de ce chapitre. On abordera rapidement les modèles analytiques pour ensuite décrire les modèles numériques à caractère physico-chimique. Ceci nous permettra de mettre en avant les besoins qui nous ont amenés à développer un modèle de carbonatation. On détaillera alors comment seront traités les points clés suivants : équilibres thermodynamiques, cinétiques chimiques et transferts de matière. Des équations de conservation nous permettront de coupler ces phénomènes dans un modèle aux volumes finis.

5.1 État de l'art

5.1.1 Modèles analytiques et empiriques

Les premiers modèles de carbonatation

Le processus de carbonatation implique la diffusion du dioxyde de carbone à travers le milieu poreux. Il est naturel que les premiers modèles empiriques proposent pour exprimer l'évolution de la profondeur de carbonatation une loi en racine carrée du temps, typique des processus de diffusion. Une synthèse bibliographique de ces modèles a été proposée par Parrott en 1987 [145]. On exprime classiquement l'évolution de la profondeur de carbonatation X_C au cours du temps par la relation :

$$X_C = At^{\lambda} \tag{5.1}$$

où A est un paramètre matériau (E/C, dosage en ciment, résistance mécanique, etc) et λ un paramètre généralement pris égal à 0,5. Ce type de modèle est par exemple utilisé par Khunthongkeaw [146] en présence de cendres volantes. Les résultats obtenus sont satisfaisants si l'on cherche seulement à estimer une profondeur de carbonatation, mais ne permettent pas réellement de comprendre les mécanismes de carbonatation des matrices cimentaires en présence d'additions minérales ou si des cycles d'humidification séchage sont opérants.

On peut compléter ce type de modèle et tenir compte de la phase d'initialisation de la carbonatation (durée t_i), période qui correspond au séchage du matériau pendant laquelle le CO_2 ne peut pas pénétrer dans les pores saturés en eau ; Pour ce faire, Daimon [147] propose la formule suivante :

$$X_C = 0 \quad \text{pour} \quad 0 \leq t \leq t_i$$
$$X_C = A(t - t_i)^{\lambda} \quad \text{pour} \quad t \geq t_i \tag{5.2}$$

Le paramètre A est généralement ajusté après 7 jours de carbonatation accélérée, correspondant à une longue durée de carbonatation naturelle, dépendant de la formulation et de l'humidité relative (entre autre). Malheureusement, ces modèles empiriques ne sont pas rattachés aux caractéristiques physico-chimiques des matériaux considérés et ne permettent pas de prédire un comportement à long terme, encore moins de lier carbonatation et corrosion.

Si l'on veut pouvoir intégrer les nouveaux types de ciment, il faut se rattacher à des grandeurs pertinentes vis-à-vis de la durabilité telles que la teneur en portlandite, en C-S-H, la perméabilité ou la porosité initiale du matériau. C'est ce qui a amené au développement de modèles physico-chimiques analytiques. En effet, même si une meilleure résistance mécanique est souvent couplée à une faible porosité (et donc une meilleure résistance aux transferts de CO_2), elle ne reflète en rien la composition chimique du béton et sa susceptibilité à la carbonatation (surtout si des matériaux à faible teneur en calcium sont utilisés).

Les modèles suivants intègrent des paramètres physiques et chimiques, et sont donc plus évolués que les modèles empiriques présentés plus haut. Ils considèrent que la porosité ϕ et le taux de saturation en eau liquide S ne varient pas. La porosité est répartie initialement de manière homogène et le degré de saturation est uniforme et constant. Il est calculé à partir de l'équilibre hygrométrique du béton avec l'humidité relative ambiante. L'hydratation du ciment est supposée stabilisée. La portlandite est prise en compte comme étant l'unique source de matière carbonatable et on ne tient pas compte des interactions chimiques entre les phases solides et aqueuses, ce qui rend impossible la prédiction du pH.

Papadakis [148] propose alors d'exprimer analytiquement la profondeur de carbonatation X_C en fonction de la racine carrée du temps, de la condition aux limites en CO_2 ($[CO_2]_0$) , du coefficient de diffusion du CO_2 dans le milieu poreux (D_{CO_2}) et de la quantité initiale de portlandite ($n^0_{\mathtt{CH}}$). On peut améliorer la description en ajoutant la quantité initiale de C-S-H à la portlandite pour évaluer la quatité initiale totale de matière carbonatable ($n^0_{\mathtt{CH}} + an^0_{\mathtt{CSH}}$, a étant la quantité de C-S-H formée par mole de CH formée).

$$X_C = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]_0}{n^0_{\mathtt{CH}} + an^0_{\mathtt{CSH}}}}\sqrt{t} \tag{5.3}$$

Ce résultat suppose que la carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO_2, c'est-à-dire que les réactions chimiques de carbonatation sont prises instantanées par rapport à la diffusion des gaz. Cela implique que les molécules de CO_2 ne peuvent pas diffuser plus loin que le front de carbonatation tant qu'il reste des hydrates à carbonater. On aboutit donc à un modèle à front de carbonatation raide, simple à utiliser, qui prend en compte le colmatage de la microstructure par le biais des propriétés de transfert, mais qui ne prend pas en compte les gradients d'humidité qui peuvent être créés par des variations de température et d'humidité relative externe ou une source d'eau interne. De plus, on constate expérimentalement que lors d'essais de carbonatation accélérée, les profils obtenus ne sont pas raides. L'hypothèse d'une cinétique de carbonatation rapide par rapport au transport est donc sans doute abusive. En outre, cette approche ne permet pas de prédire l'état de carbonatation d'un

matériau soumis à des cycles d'humidification-séchage.

Modèles semi-analytiques avec prise en compte des cycles humidification-séchage

Le modèle de Bakker [149] permet de pallier à l'inconvénient de ne pas prendre en compte les sycles d'humidification séchage. 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 en eau. Il s'avère que la profondeur de carbonatation est alors 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 profondeur de carbonatation. Néanmoins, il importe de souligner que l'approche du séchage choisie par Bakker suscite quelques interrogations : d'une part sur le fait que le séchage est supposé progresser en racine carrée du temps suivant un front raide ; d'autre part sur la valeur du coefficient de diffusion proposée par Bakker.

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.

Le modèle de Bakker est amélioré par Thiéry *et al.* [150, 151] qui propose une probabilisation de ce dernier dans le but de calculer un indice de fiabilité. Cette approche permet alors par exemple de calculer selon l'indice de fiabilité une épaisseur d'enrobage minimale des armatures pour une durée de vie de la structure en béton armé. L'étude probabiliste de sensibilité menée par les auteurs met en avant que les paramètres déterminants sont ceux intervenant dans la loi de diffusion du dioxyde de carbone et le transport de l'eau liquide.

5.1.2 Modéles physico-chimiques de carbonatation

Ce rapide état de l'art dressé pour les modèles analytiques met en avant le fait qu'il est difficile de modéliser un phénomène multifactoriel comme la carbonatation avec des équations simples. Ainsi, plus le modèle se veut complet, plus il est dépendant de paramètres qui doivent être calibrés. De plus, une modélisation physico-chimique est nécessaire si l'on souhaite coupler la modélisation de la carbonatation à une modélisation de la corrosion. En effet, l'estimation seule de l'évolution de la profondeur de carbonatation X_c n'est pas suffisante.

Si on se place dans un cadre plus général d'un modélisation couplée entre carbonatation et diffusion des chlorures, d'autres paramètres sont tout aussi importants pour décrire la phase d'induction de la corrosion comme l'état de décalcification des `C-S-H` (qui va influencer leur capacité de fixation des ions chlorures [18, 19] et jouer un rôle sur l'évolution du pH). Après cette phase d'induction, si l'on souhaite modéliser la progression de la corrosion, des paramètres comme la concentration en alcalins et en sulfates dans la solution interstitielle [106], le taux de saturation en eau liquide (qui va fortement influencer la diffusion du dioxygène dans le milieu poreux), etc. nécessitent que la modélisation soit plus complète et intègre une approche type physico-chimique.

Présentation des modèles numériques de carbonatation

Les modèles numériques permettent de mieux prendre en compte tous les phénomènes mis en jeux lors de la carbonatation, mais restent fortement tributaires des nombreux paramètres d'entrée, difficilement mesurables, qui sont nécessaires à la résolution des différentes équations.

Saetta *et al.* [152–154] s'intéressent pincipalement aux paramètres de transport par le biais de bilan de masse d'eau, de chaleur et de masse de dioxyde de carbone. La modélisation bidimensionnelle proposée intègre aussi un aspect cinétique puisque l'évolution des propriétés de transfert est couplée au taux de carbonatation. Toutefois, ce modèle n'intègre pas réellement d'approche liée à la carbonatation des différentes phases de la matrice cimentaire. En effet, seule la carbonatation de la portlandite est prise en compte par le biais de l'équation $\mathtt{C} + \mathtt{CH} \rightarrow \mathtt{C\overline{C}} + \mathtt{H}$. L'eau libérée alimente le milieu poreux en eau libre et modifie ainsi l'humidité relative et le coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone. En revanche, la carbonatation des C-S-H n'est pas décrite et la réduction de porosité n'est pas explicite, les auteurs proposant un paramètre jouant sur la diffusion du dioxyde de carbone en fonction de l'avancement de la carbonatation.

L'étude de sensibilité menée par les auteurs met en avant que le paramètre influant le plus la profondeur de carbonatation est principalement la concentration en dioxyde de carbone, puisque les auteurs effectuent des simulations numériques en carbonatation naturelle et que les conditions aux limites ne sont pas controlées. On peut alors noter une bonne concordance entre leurs résultats expérimentaux et le modèle 2D. En revanche, en l'absence de description des espèces en solution, ce modèle ne permet pas d'obtenir des valeurs de pH.

Ishida *et al.* [155] proposent un modèle numérique de carbonatation basé sur des simulations aux éléments finis. Ils montrent alors l'importance du taux de saturation en eau du matériau sur l'évolution de la profondeur de carbonatation. Les espèces en solution H^+, OH^-, CO_3^{2-}, H_2CO_3, HCO_3^- et Ca^{2+} sont décrites par des équilibres chimiques, ainsi que par une cinétique de précipitation de la calcite. La réduction de porosité est pilotée par le rapport E/C. Les auteurs concluent alors que le facteur le plus influant sur la profondeur de carbonatation est la diffusion du dioxyde de carbone.

Dans une version améliorée [104], les auteurs intègrent une description détaillée de l'évolution de la microstructure des C-S-H (porosité et surface spécifique). Une cinétique de carbonatation des C-S-H est proposée, proportionelle à la quantité de C-S-H et à la concentration en dioxyde de carbone, et ralentie par la formation de carbonates de calcium et la création de gel de silice. La quantité initiale de C-S-H est déduite d'un modèle simple d'hydratation. La réduction de porosité totale proposée est calculée à partir des valeurs de masse volumique fournies par Taylor [120], à savoir 2100 kg/m^3 pour SH, 2240 kg/m^3 pour CH, 2440 kg/m^3 pour les C-S-H [1] et 2720 kg/m^3 pour $\mathtt{C\overline{C}}$. À partir d'une analyse de sensibilité, les auteurs proposent la valeur de 0,5 moles d'eau relarguée par une molde de C-S-H carbonatée. En prenant en compte ces nombreux phénomènes, les auteurs parviennent à une meilleure précision pour prédire l'évolution de la profondeur de carbonatation. Plusieurs simulations sont effectuées à différentes températures et humidités relatives. Malheureusement, les auteurs ne proposent pas de méthodologie pour appliquer leur modèle aux liants autres que CEM I.

L'effet des cendres volantes est pris en compte par Kunthongkeaw et Tangtermsirikul [**?**] dans un modèle couplant transport et chimie. Le dioxyde de carbone, ainsi que la vapeur d'eau peuvent diffuser dans la phase gazeuse. La diffusion du dioxyde de carbone en phase aqueuse est négligée. La quantité de portlandite carbonatable est évaluée en prenant en compte la compétition hydratation et réaction pouzzolanique. Malheureusement, aucune description de la carbonatation des C-S-H n'est proposée, et le transport de l'eau se fait uniquement en phase gazeuse, ce qui peut être ennuyeux si c'est le séchage en phase liquide qui est prédominant.

Peter *et al.* [156] mettent en avant le fait que les phases non hydratées peuvent aussi se carbon-

1. la stœchiométrie proposée est $\mathtt{C_3S_2H_3}$

ater et proposent de prendre en compte la compétition entre hydratation et carbonatation. Ceci est intéressant dans le cas de la carbonatation au jeune âge. La carbonatation de CH, C-S-H,C_2S et C_3S est prise en compte. Après ajustement des nombreux temps caractéristiques (cinétiques chimiques et transport), les auteurs mettent alors en évidence que les C-S-H influencent fortement les profils de dioxyde de carbone fixé et doivent ête pris en compte dans leur modèle. L'influence des C_2S et des C_3S est par contre négligeable. Ils décrivent la présence de couches dans lesquelles la réaction de carbonatation a lieu. Ces couches sont distinctes en fonction du solide considéré et se propagent au cours du temps au cœur du matériau. A l'inverse, la réaction d'hydratation est elle homogène. Les auteurs observent alors que leur modèle décrit un léger décalage entre la couche de carbonatation de CH et celle des C-S-H qui présente un retard.

Le modèle de carbonatation de Bary et Sellier [103] est paramétré par trois variables principales qui permettent de réaliser des bilans de masse. La concentration du calcium en solution aqueuse (Ca^{2+}), le taux de saturation en eau liquide et la pression partielle en dioxyde de carbone pilotent ainsi le phénomène de carbonatation. Les phases solides qui sont succeptibles de se carbonater sont la portlandite, les C-S-H, mais aussi les phases AF_m et AF_t. Le relarguage d'eau lors de la carbonatation de ces phases est décrit, tout comme la modification de porosité induite par les variations de volume molaire. Une cinétique sur la précipitation $\overline{C} + C \rightarrow C\overline{C}$ permet d'obtenir un front de carbonatation qui n'est pas raide. Une loi au premier ordre modifiée (vitesse proportionelle à la concentration en calcium et à la presssion partielle en dioxyde de carbone) est pondérée par une fonction dépendant du taux de saturation en eau liquide. Ceci permet de décrire l'optimum de carbonatation usuellement constaté aux environs de HR=60 %. La décalcification des C-S-H est modélisée selon une approche discrète où 4 types de C-S-H sont présentés, avec des rapports CaO/SiO_2 allant de 1,65 à 0,85. Les auteurs observent une lixiviation prononcée du calcium en amont du front de carbonatation. Cette lixiviation provoque une augmentation temporaire de la porosité, qui est ensuite colmatée par la précipitation de carbonates de calcium (sûrement surestimée puisque les résultats montrent que l'on peut combler totalement la porosité). Cette approche ne permet malheureusement pas de décrire l'évolution du pH de la solution interstitielle.

Dans un second temps Bary et Mügler [157] complétent le modèle précédent en ajoutant une description de cinétique de dissolution de CH proposée par Thiéry [14] (cf. paragraphe suivant) traduisant la formation d'une gangue de calcite autour de cette dernière. Les alcalins sont pris en compte. La description du phénomène de carbonatation est ainsi améliorée, mais ne permet toujours pas d'obtenir des profils de pH. Les auteurs mettent aussi en évidence une importante augmentation du taux de saturation en eau liquide au niveau du front de carbonatation. Ceci est dû à l'importante quantité d'eau relarguée par toutes les espèces qui se carbonatent (pour 1 mole de CH carbonatée, on relargue 1 mole d'eau, 12 mol/mol pour AF_m, 32 mol/mol pour AF_t et ($\frac{C}{S}$+ 0,8) moles d'eau pour une mole de C-S-H) , en plus de l'effet de la diminution de la porosité.

Finalement, le modèle développé par Thiéry [14] décrit la carbonatation de matrices cimentaires de type CEM I. On présentera plus en détails (cf. § 5.2) ce modèle par la suite puisqu'il a servi de base au modèle développé dans cette thèse. Dans le modèle initial, la portlandite, ansi que les C-S-H, peuvent se carbonater. Une cinétique de dissolution de CH traduit la réduction d'accessibilité des cristaux de portlandite, les C-S-H quant à eux se carbonatent avec une cinétique du premier ordre par rapport à la concentration en dioxyde de carbone (approche très macroscopique et non liée aux concentrations des espèces en solution). La porosité évolue en fonction des volumes molaires de différentes phases, tout comme le taux de saturation en eau liquide évolue en fonction de l'eau relarguée par la carbonatation

des hydrates. Le transport de l'eau liquide (gradient de pression capillaire), la diffusion des espèces en solution aqueuse ainsi que la diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse sont pris en compte. Par contre, il n'y a pas de description du transport d'eau en phase vapeur et la carbonatation des phases $\texttt{AF}_m$ et $\texttt{AF}_t$ n'est pas décrite. Le modèle a été modifié récemment pour prendre en compte la présence des alcalins, ainsi que pour améliorer la description de la décalcification des C-S-H par le biais d'une approche de type solution solide [158]. Néanmoins ce modèle n'est applicable que pour les matériaux à base de CEM I, l'influence de la présence de cendres volantes n'étant toujours pas prise en compte.

Apport des bases de données thermodynamiques

Les bases de données thermodynamiques se sont considérablement enrichies ces dernières années. La modélisation de l'hydratation du ciment est de plus en plus précise et permet de prendre en compte la majorité des espèces solides présentes dans les ciments [135, 159, 160]. Ces bases de données peuvent aborder la thermodynamique selon deux approches : soit par minimisation de l'enthalpie libre (Gibbs free energy), avec comme exemple le code GEMS-PSI [135, 161] ; soit par le biais de loi d'action de masse comme dans le code CHESS [162]. Ce dernier, couplé au code de transport HYTEC [163] généralement utilisé pour modéliser le transport dans les sols, permet ainsi de modéliser de façon séquentielle itérative des phénomènes couplés de réactions/équilibres chimiques et de transport [106].

Dernièrement, la nécessité de modéliser l'effet du dioxyde de carbone à l'état supercritique dans le cas du stockage géologique du CO_2 a provoqué l'emergence de nombreux codes de transport réactifs appliqués à la carbonatation [164]. On peut citer par exemple bil [165, 166], Dynaflow^{TM} [167], FLOTRAN [168] ou encore Gimrt [169].

Le principal avantage du code bil utilisé dans cette thèse repose sur l'expertise accumulée à l'Ifsttar par de nombreux travaux ayant permis le développement de modèles liés au transport de l'eau, des chlorures, du dioxyde de carbone, ... [14, 19, 158, 165, 166, 170]. Ce code a aussi l'avantage de traiter en simultané à la fois le transport et la chimie.

5.1.3 Besoins en matière de modélisation physico-chimique de la carbonatation

Au travers de cet état de l'art, on s'aperçoit que tous les modèles ont leurs spécificités, et mettent l'accent sur plusieurs points particuliers, en laissant d'autres de côté (généralement chimie ou transport). Un modèle idéal qui considérerait chaque point avec suffisamment de précision devrait traiter les aspects suivants :

Chimie :

- CH : carbonatation de la portlandite et son effet sur la microstructure et l'état hydrique, prise en compte d'une cinétique de dissolution ;
- C-S-H : carbonatation des C-S-H et son effet sur la microstructure et l'état hydrique, prise en compte d'une cinétique de décalcification ;
- Additions minérales (cendres volantes, laitiers, etc.) : effet des réactions pouzzolaniques sur les quantités de C-S-H et de CH, ainsi que sur la microstructure ;
- $\texttt{C}\overline{\texttt{C}}$: polymorphisme et cinétique de précipitation ;
- Modèle thermodynamique de spéciation pour prendre en compte les différentes formes que peuvent prendre les espèces en solution, avec une éventuelle prise en compte de l'activité. Pour aller plus loin, les équilibre entre d'éventuelles espèces gazeuses et les espèces dissoutes dans la phase liquide peuvent être pris en compte.

Transport :

- Phase gazeuse : mélange ternaire CO_2, vapeur d'eau et air sec ;
- Phase liquide : électrodiffusion des espèces en solution, transport advectif de l'eau liquide avec prise en compte de l'hystérésis adsorption/desorption pour une description de phases de séchage/humidification.

Couplage :

- Evolution du coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse du dioxyde de carbone en fonction de la porosité et du taux de saturation en eau liquide ;
- Evolution de la perméabilité effective en fonction de la porosité et du taux de saturation en eau liquide ;
- Evolution du coefficient de diffusion effectif en phase aqueuse des espèces en solution.

Effet de la température sur tous les phénomènes précédents si l'on cherche à reproduire des cycles

5.2 Proposition d'une modélisation physico-chimique de la carbonatation atmosphérique

Les besoins en matière de modélisation ont ainsi été listés précedemment. On va dans les paragraphes suivants décrire avec précision quels choix ont été faits pour essayer de fournir une modélisation la plus complète possible. Ce travail se base sur le modèle de Thiéry [14], auquel des modifications ont été apportées. Dans un premier temps, on présentera les améliorations effectuées quant à la modélisation des C-S-H, puis on listera les différentes espèces en solution (notamment les alcalins) en présentant des résultats de calculs de spéciation effectués par le modèle en considérant toutes les cinétiques à l'équilibre (et sans transport).

5.2.1 Modélisation thermodynamique des C-S-H

La carbonatation des silicates de calcium hydratés était modélisée par Thiéry [14] de manière assez simple par un seul type de C-S-H avec un rapport $\frac{C}{S}$ de 1,5 (valeur un peu faible pour un C-S-H sain).

$$C_3S_2H_3 + 3H_2CO_3 \longrightarrow 3CaCO_3^{CSH} + 2SiO_2.3H_2O + 3H_2O \tag{5.4}$$

On note ici $CaCO_3^{CSH}$ les carbonates de calcium formés lors de la carbonatation des C-S-H.

Ce type de modélisation ne rend pas compte du comportement réel des C-S-H, de leur état de décalcification et de leur interaction avec la solution interstitielle. Cette description a alors été affinée [158] en utilisant un modèle dit de « solution-solide » en équilibre avec une solution aqueuse. On considère ainsi que les C-S-H sont un mélange de plusieurs minéraux purs (les pôles) en équilibre entre eux et avec la solution aqueuse.

Dans ce précédent travail [158], nous nous étions intéressés aux travaux de Kulik et Kersten [36] qui utilisent deux modèles binaires de solutions solides idéales : C-S-H-I étant composé des pôles silice

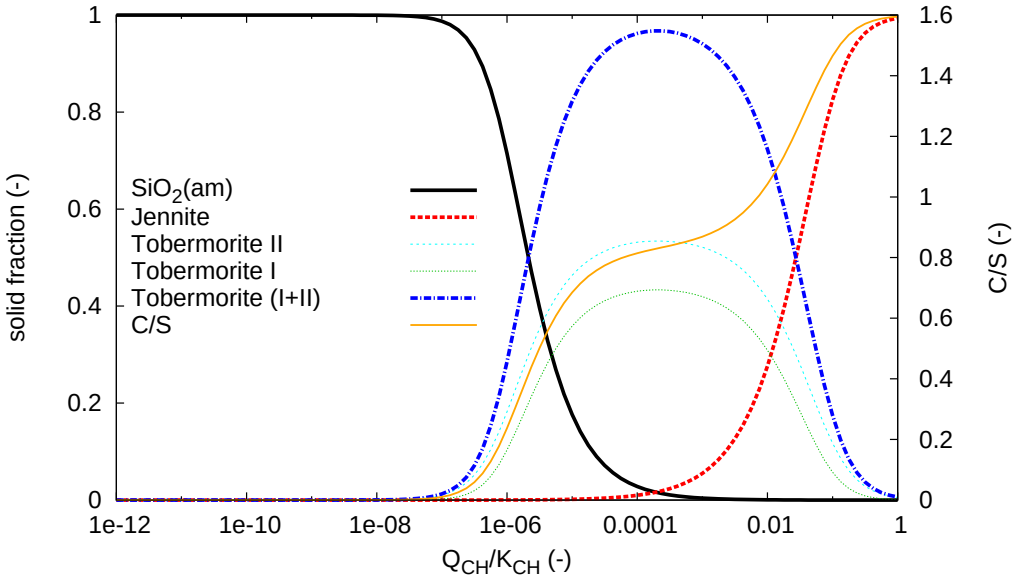


Fig. 5.1 – Modélisation thermodynamique des C-S-H : résultats obtenus par une approche type solution solide [158] à 4 pôles (Jennite, Tobermorite I et II ainsi que silice amorphe).

amorphe/tobermorite I, C-S-H-II étant composé des pôles tobermorite II/jennite. Les auteurs proposent de déterminer les stoechiométries « idéales » de ces composés pour considérer que l'activité des pôles est égale à leur fraction molaire dans la solution solide. L'approche est une approche énergétique visant à minimiser l'enthalpie libre (Gibbs Energy Minimization, GEM). Les simulations sont ajustées aux données expérimentales recueillies par Greenberg et Chang [171]. Ce travail a ensuite été repris par Lothenbach [135] pour modéliser l'hydratation d'un ciment portland CEM I en réajustant les valeurs trouvées par Kulik et Kersten. Nous avions alors utilisé les données thermodynamiques de Lothenbach [135] en simplifiant le modèle par une solution solide idéale quaternaire :

On considérait ainsi les 4 pôles suivants, caractérisés par leur rapport CaO/SiO_2 et leur solubilité en tant que corps pur $K_{\text{pôles}}$:

Silice (amorphe) : SiO_2	C/S $= 0$	$pK_{\text{sil}} = -2,713$
Tobermorite II : $(CaO)_{1,5}(SiO_2)_{1,8}(H_2O)_3$	C/S $= 0,83$	$pK_{\text{tobII}} = -13,65$
Tobermorite I : $(CaO)_2(SiO_2)_{2,4}(H_2O)_4$	C/S $= 0,83$	$pK_{\text{tobI}} = -18,2$
Jennite : $(CaO)_{1,5}(SiO_2)_{0,9}(H_2O)_{2,4}$	C/S $= 1,6$	$pK_{\text{jen}} = -11,85$

Après résolution des équations on aboutissait à la Fig. 5.1 repésentant la distribution des 4 pôles en fonction de $S_{\text{CH}} = Q_{\text{CH}}/K_{CHe}$ ainsi que l'évolution du rapport E/C. Ces équations étaient résolues numériquement par le code de calcul à chaque pas de temps.

Dans un second temps, on a modifié cette approche qui était assez lourde numériquement. Shen *et al.* [165, 166] ont proposé de modéliser la décalcification des C-S-H de la façon suivante : comme on a pu le voir précédemment, les C-S-H ont une stœchiométrie variable suivant le degré d'hydratation, la

présence d'additions minérales, etc. Néanmoins, par une approche macroscopique, on peut considérer une stœchiométrie moyenne $\mathtt{C}_x\mathtt{S}_y\mathtt{H}_z$. Étant donné que c'est le rapport des coefficients x, y et z qui est important et non pas leur valeur intrinsèque, on normalisera la stœchiométrie, à savoir $\mathtt{C}_x\mathtt{S}_1\mathtt{H}_z$ où x est le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ moyen d'un C-S-H sain, soit 1,7 ici. Ainsi, la réaction de dissolution des C-S-H s'écrit selon l'Eq. (5.5).

$$\mathtt{C}_x\mathtt{SH}_z \rightleftarrows xCa^{2+} + 2xOH^- + H_4SiO_4^0 + (z-x-2)H_2O \tag{5.5}$$

Pendant la dissolution d'un quantité infinitésimale de C-S-H dn, l'évolution spontanée du système impose que l'enthalpie libre G (où énergie libre de Gibbs) ne puisse que décroître. On a alors (Eq. 5.6) :

$$\frac{dG}{dt} = -\mu_{Ca^{2+}}\frac{d(nx)}{dt} - \mu_{OH^-}\frac{d(2nx)}{dt} - \mu_{H_4SiO_4^0}\frac{dn}{dt} - \mu_{H_2O}\frac{d(n(z-x-2))}{dt} + \frac{d(ng(x,z))}{dt} \leq 0 \tag{5.6}$$

où les μ_i sont les potentiels chimiques associés à l'espèce i et où $g(x,z)$ est l'enthalpie libre molaire des C-S-H. Considérée pour une mole de Si, elle ne dépend que de x et de z, ainsi que de la pression et de la température, ce que l'on ne mentionnera pas explicitement pour simplifier les notations, puisque l'on travaille à température et pression de gaz constantes. On obtient finalement (Eq. 5.7) :

$$\frac{dG}{dt} = -\mathcal{A}dn - \left(\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial\mathcal{A}}{\partial z}\frac{dz}{dt}\right)n \leq 0 \tag{5.7}$$

quels que soient n et dn, et où $\mathcal{A}$ correspond à l'affinité chimique (Eq. 5.8, 5.9 et 5.10) :

$$\mathcal{A} = x(\mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{OH^-}) + \mu_{H_4SiO_4} + (z-x-2)\mu_{H_2O} - g(x,z) \tag{5.8}$$

$$\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial x} = \mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{OH^-} + -\mu_{H_2O} - \frac{\partial g}{\partial x} \tag{5.9}$$

$$\frac{\partial\mathcal{A}}{\partial z} = \mu_{H_2O} - \frac{\partial g}{\partial z} \tag{5.10}$$

En revenant à la définition des potentiels chimiques, on peut écrire :

$$\mu_{Ca^{2+}} + 2\mu_{OH^-} = \mu^0_{\mathtt{CH}} + RT\ln\left(\frac{Q_{\mathtt{CH}}}{K_{\mathtt{CH}}}\right) \qquad \left(Q_{\mathtt{CH}} = \{Ca^{2+}\}\{OH^-\}^2\right) \tag{5.11}$$

$$\mu_{H_4SiO_4} + (t-2)\mu_{H_2O} = \mu^0_{\mathtt{SH}_t} + RT\ln\left(\frac{Q_{\mathtt{SH}_t}}{K_{\mathtt{SH}_t}}\right) \qquad \left(Q_{\mathtt{SH}_t} = \{H_4SiO_4^0\}\{H_2O\}^t\right) \tag{5.12}$$

Avec $\{i\}$ activité de l'espèce chimique i en solution. $t = z(0)$ est le degré d'hydratation de la silice amorphe. $K_{\mathtt{CH}}$ et $K_{\mathtt{SH}_t}$ sont les constantes d'équilibre pour la dissolution de la portlandite et de la silice amorphe. Pour simplifier les notations, on notera $S_{\mathtt{CH}} = \dfrac{Q_{\mathtt{CH}}}{K_{\mathtt{CH}}}$ et $S_{\mathtt{SH}_t} = \dfrac{Q_{\mathtt{SH}_t}}{K_{\mathtt{SH}_t}}$.

On peut finalement exprimer l'affinité chimique à partir des quantités précédentes :

$$\mathcal{A} = RT\left(x\ln S_{\mathtt{CH}} + \ln S_{\mathtt{SH}_t} - \ln a(x,z)\right) \tag{5.13}$$

Avec $RT\ln a(x,z) = g(x,z) - x\mu^0_{\mathtt{CH}} - \mu^0_{\mathtt{SH}_t} - (z-x-t)\mu_{H_2O}$ et $\ln a(0,t) = 0$ étant donné que $g(0,t) = \mu^0_{\mathtt{SH}_t}$.

Équilibre chimique

À l'équilibre G est minimum (Eq. 5.14) ; ainsi quel que soit $n \geq 0$ et dn,

$$dG = -\mathcal{A}dn - \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x}dx + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial z}dz\right) n = 0 \tag{5.14}$$

Pour $n > 0$ (cas physique), on a :

$$\mathcal{A} = 0 \tag{5.15}$$

$$\text{et} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial x}dx + \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial z}dz\right) = 0 \tag{5.16}$$

Et ainsi, Eq. 5.15 et 5.16 mènent à :

$$x \ln\left(S_{\mathtt{CH}}\right) + \ln\left(S_{\mathtt{SH}_t}\right) = \ln\, a \tag{5.17}$$

$$\ln\left(S_{\mathtt{CH}}\right) dx = d(\ln\, a(x,z)) \tag{5.18}$$

l'Eq. 5.18 conduit à $z = z(x)$ et implique une loi de comportement liant x et $S_{\mathtt{CH}}$ sous la forme :

$$x = \chi\left(S_{\mathtt{CH}}\right) \tag{5.19}$$

De plus, en combinant les Eq. (5.17) et (5.18), on peut lier $S_{\mathtt{SH}_t}$ à $S_{\mathtt{CH}}$ par la relation :

$$d(\ln\left(S_{\mathtt{SH}_t}\right)) = -x d(\ln\left(S_{\mathtt{CH}}\right)) \tag{5.20}$$

$$\ln\left(S_{\mathtt{SH}_t}\right) = -\int_0^{S_{\mathtt{CH}}} \frac{\chi(s)}{s} ds \tag{5.21}$$

On peut alors, si l'on se donne une loi $x = \chi(s)$, créer la courbe présentée Fig. 5.2. Pour obtenir la courbe donnant la valeur du $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ en fonction de $S_{\mathtt{CH}}$, nous avons utilisé les travaux de Greenberg et Chang [171]. Les auteurs dosent à la fois le calcium total et en solution, la silice totale et en solution, et mesurent le pH. Le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ est déduit de la différence entre les quantités en solution et les quantités totales. On présente Fig. 5.3 leur résultats, ainsi que l'ajustement présenté Fig. 5.1 [158] à l'aide d'un modèle de solution solide [36]. On confirme que la modélisation proposée Eq. (5.21) est compatible avec les données expérimentales de Greenberg. Dans ses travaux, il dose la concentration en acide silicique (H_4SiO_4) et en calcium (Ca^{2+}) en solution. Pour traduire ces valeurs en terme de $S_{\mathtt{CH}}$ et $S_{\mathtt{SH}_t}$, on enrichit notre modèle de spéciation avec les espèces suivantes contenant de la silice $H_2SiO_4^{2-}$, $H_3SiO_4^{-}$:

$$H_2SiO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_3SiO_4^- \qquad (R_{H_3SiO_4})$$

$$H_2SiO_4^{2-} + 2.H^+ \rightleftarrows H_4SiO_4^0 \qquad (R_{H_4SiO_4})$$

$$K_{H_3SiO_4} = \frac{\{H_3SiO_4^-\}}{\{H^+\}\{H_2SiO_4^{2-}\}} \qquad pK_{H_3SiO_4} = 13,33 \tag{5.22}$$

$$K_{H_4SiO_4} = \frac{\{H_4SiO_4\}}{\{H^+\}^2\{H_2SiO_4^{2-}\}} \qquad pK_{H_4SiO_4} = 23,14 \tag{5.23}$$

Il faut aussi prendre en compte deux espèces chimiques supplémentaires contenant du silicium et présentes en solution :

$$Ca^{2+} + H_2Si0_4^{2-} \rightleftarrows CaH_2SiO_4^0 \qquad (R_{CaH_2SiO_4})$$

$$Ca^{2+} + H_3SiO_4^- \rightleftarrows CaH_3SiO_4^+ \qquad (R_{CaH_3SiO_4})$$

$$K_{CaH_2SiO_4} = \frac{\{CaH_2SiO_4\}}{\{Ca^{2+}\}\{H_2Si0_4^{2-}\}} \qquad pK_{CaH_2SiO_4} = 4,6 \tag{5.24}$$

$$K_{CaH_3SiO_4} = \frac{\{CaH_3SiO_4^+\}}{\{Ca^{2+}\}\{H_3SiO_4^-\}} \qquad pK_{CaH_3SiO_4} = 1,2 \tag{5.25}$$

On peut alors calculer $[H_4SiO_4]$ en soustrayant aux valeurs expérimentales de silice aqueuse totale les concentrations en $[H_2SiO_4^{2-}]$, $[H_3SiO_4^-]$, $[CaH_2SiO_4]$ et $[CaH_3SiO_4^+]$ qui s'expriment facilement en fonction du pH, et de $[Ca^{2+}]$. On constate bien une parfaite cohérence entre le modèle proposé Eq. (5.21) et les données expérimentales de Greenberg et Chang [171].

On a ainsi pu construire une approche de la décalcification des C-S-H à partir d'un raisonnement compatible thermodynamiquement (minimisation de G) et de données expérimentales permettant d'obtenir la courbe $\frac{C}{S} = \chi\left(\frac{Q_{CH}}{K_{CH}}\right)$. À partir des équations liées à la chimie du dioxyde de carbone (cf § 1.4) on montre que $\frac{Q_{CH}}{K_{CH}} = \frac{[CO_2]_{eq}}{[CO_2]}$. Connaissant la concentration en dioxyde de carbone, on en deduit les concentrations de toutes les espèces chimiques en solution. Ce sera l'objet du paragraphe suivant proposant des résultats de simulation à l'équilibre thermodynamique et sans transport.

5.2.2 Prise en compte de la présence d'alcalins

Dans les modèles de carbonatation ne prenant pas en compte les alcalins, le pH initial de la solution interstitielle est de l'ordre de 12,4 ce qui est plus faible que ce que l'on peut constater expérimentalement [135]. De plus, on observait dans la thèse de Thiéry [14] une brusque chute de pH dans le cas de la carbonatation accélérée avec 50 % de CO_2. Celui-ci chutait à une valeur de 6 lorsque la portlandite était totalement consommée, cette dernière ne pouvant plus assurer son rôle de tampon de la solution interstitielle. Ces constatations nous ont amenés à introduire dans le modèle deux nouveaux éléments : le sodium Na et le potassium K selon la base de données utilisée par Lothenbach [135]. On rajoute les espèces suivantes : Na^+, $NaOH$, $NaHCO_3$, $NaCO_3^-$ pour le sodium et K^+, KOH pour le potassium.

$$Na^+ + H_2O \rightleftarrows NaOH + H^+ \qquad (R_{NaOH})$$

$$Na^+ + HCO_3^- \rightleftarrows NaHCO_3 \qquad (R_{NaHCO_3})$$

$$Na^+ + HCO_3^- \rightleftarrows NaCO_3^- + H^+ \qquad (R_{NaCO_3})$$

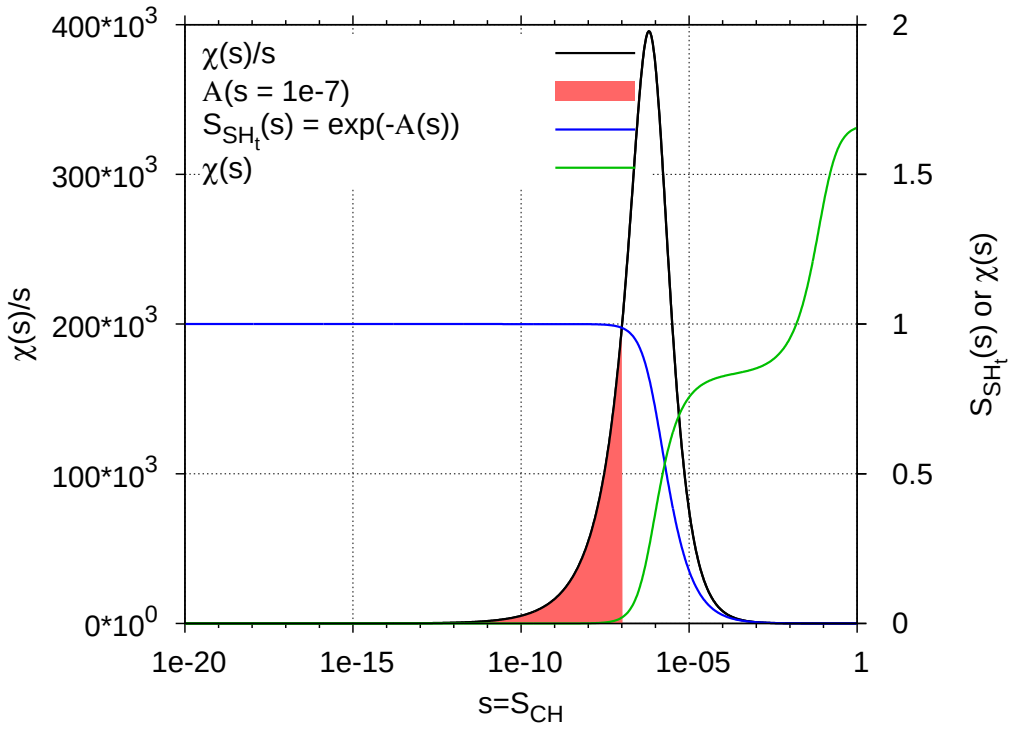


Fig. 5.2 – Modélisation thermodynamique des C-S-H : en considérant une courbe $x = \chi(s)$, on peut calculer la quantité $\frac{Q_{SH_t}}{K_{SH_t}}$ par intégration de l'aire sous la courbe de $\chi(s)/s$, exemple présenté pour la valeur arbitraire de $s = \frac{Q_{CH}}{K_{CH}} = 1.10^{-7}$.

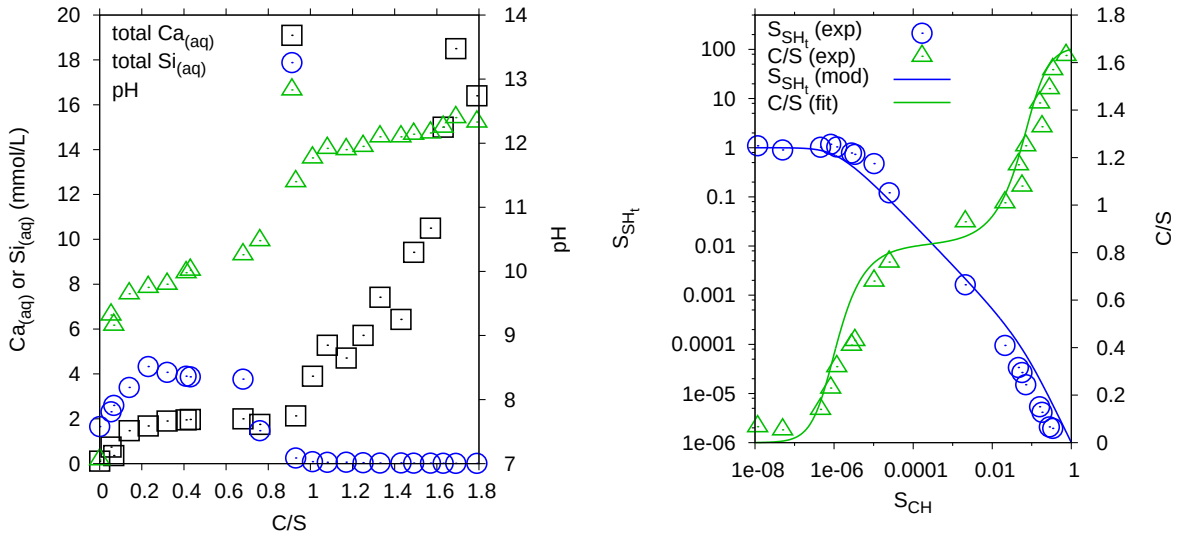


Fig. 5.3 – Comparaison entre le modèle thermodynamique proposé Eq. (5.21) (en traits pleins) et les données expérimentales de Greenberg et Chang [171] (points).

$$K_{NaOH} = \frac{\{NaOH\}\{H^+\}}{\{Na^+\}} \qquad pK_{NaOH} = -14,18 \tag{5.26}$$

$$K_{NaHCO_3} = \frac{\{NaHCO_3\}}{\{HCO_3^-\}\{Na^+\}} \qquad pK_{NaHCO_3} = -0,25 \tag{5.27}$$

$$K_{NaCO_3} = \frac{\{NaCO_3^-\}\{H^+\}}{\{HCO_3^-\}\{Na^+\}} \qquad pK_{NaCO_3} = -9,059 \tag{5.28}$$

$$K^+ + H_2O \rightleftarrows KOH + H^+ \tag{R_{KOH}}$$

$$K_{KOH} = \frac{\{KOH\}\{H^+\}}{\{K^+\}} \qquad pK_{KOH} = -14,46 \tag{5.29}$$

Pour estimer la quantité initiale d'alcalins à considérer en solution, on calcule n_{Na} et n_K, les quantités de matière en alcalins disponibles, déduites du dosage en ciment C, de la fraction massique en oxyde d'alcalins (φ) déduite du Tab. 2.2 et de leur masse molaire. Il faut aussi prendre en compte le fait que les cendres volantes apportent des alcalins (par le biais du dosage en cendres volantes ; Cv en kg.L^{-1}).

$$n_{Na} = \mathrm{C}\frac{\varphi_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} + \mathrm{Cv}\frac{\phi^{Cv}_{Na_2O}}{M_{Na_2O}} \tag{5.30}$$

$$n_K = \mathrm{C}\frac{\varphi_{K_2O}}{M_{K_2O}} + \mathrm{Cv}\frac{\phi^{Cv}_{K_2O}}{M_{K_2O}} \tag{5.31}$$

Les alcalins sont à l'origine dans les grains de ciment anhydres et sont libérés lors de l'hydratation. Cette dernière n'étant pas complète, une partie des alcalins vont rester piégés dans les grains de ciments non hydratés, une autre partie sera fixée dans les C-S-H. Les alcalins des cendres volantes ne seront pas tous mobilisables. La quantité fixée par les C-S-H dépend de l'évolution du $\frac{C}{S}$ [172], et celle dans les grains anhydres va dépendre du degré d'hydratation.

Lors de notre étude de sensibilité, nous mettrons en évidence que le choix de la concentration initiale en alcalins est peu influent sur la profondeur de carbonatation (cf. § 6.3). De plus, des travaux effectués au LCPC [173] ont montré que la quantité d'alcalins présents dépendait de la méthode d'extraction : à l'eau, à l'acide, ou par fusion. Si l'on considère que les alcalins disponibles sont ceux qui sont extractibles à l'eau, et que les alcalins totaux sont ceux extractibles par fusion, on aboutit à des valeurs entre 7 et 20 % des alcalins totaux qui sont disponibles en solution. Concernant l'apport en alcalins du ciment, on fera l'hypothèse que 10 % des alcalins totaux sont disponibles en solution. En ce qui concerne les cendres volantes, on considèrera arbitrairement que 5 % des alcalins totaux sont mobilisables en solution.

Pour passer de la quantité de matière à la concentration, il faut tenir compte du fait que le taux de saturation n'est pas homogène dans le matériau (cf. Eq. 5.32). Néanmoins, on peut imaginer que la diffusion des alcalins a pu avoir lieu de façon concomitante au prétraitement conduisant à une homogénéisation du profil d'alcalins. On choisit alors une concentration initiale en alcalins pour une valeur de $S = 0,5$ (taux moyen de saturation en eau liquide dans les formulations étudiées, cf. § 3.1.3

	CN	CN30	CN60	CP	CP30	M0	M20
[Na] (mol/L^{-1})	0,019	0,017	0,017	0,013	0,012	0,397	0,308
[K] (mol/L^{-1})	0,012	0,015	0,018	0,008	0,011	0,021	0,022
pH initial	12,6	12,6	12,6	12,5	12,7	13,5	13,5

Tab. 5.1 – Concentrations initiales en alcalins prises en compte dans le modèle.

et § 4.1.3). Les pH initiaux se situent ainsi entre 12,6 et 13,5 ce qui est réaliste (cf. Tab. 5.1). La porosité étant considérée comme homogène, on a :

$$\begin{aligned} [Na] &= \frac{n_{Na}}{\phi S} \\ [K] &= \frac{n_K}{\phi S} \end{aligned} \tag{5.32}$$

5.2.3 Exemples de calcul de spéciation

Dans les paragraphes précédents, nous avons pu lister toutes les espèces chimiques prises en compte dans notre modèle. Ainsi, une description détaillée des carbonates et des espèces liées à la portlandite est présentée § 1.4. On a présenté § 5.2.2 comment les alcalins sont pris en compte, et la thermodynamique des C-S-H et des espèces contenant du silicium a été approfondie § 5.2.1. On peut alors résumer tous les équilibres dans le Tab. 5.2.

Reaction			log(K)	
H_2O	$\rightleftarrows$	$OH^- + H^+$	$\log(K_e)$	$= -14$
$CO_{2(aq)} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_2CO_3^0$	$\log(K_H)$	$= 0$
$H_2CO_3^0 + OH^-$	$\rightleftarrows$	$HCO_3^- + H_2O$	$\log(K_{H_2CO_3})$	$= +7,66$
$HCO_3^- + OH^-$	$\rightleftarrows$	$CO_3^{2-} + H_2O$	$\log(K_{CO_3})$	$= +3,661$
$Ca^{2+} + H_2O$	$\rightleftarrows$	$CaOH^+ + H^+$	$\log(K_{CaOH})$	$= -12,78$
$Ca^{2+} + HCO_3^-$	$\rightleftarrows$	$CaHCO_3^+$	$\log(K_{CaHCO_3})$	$= +1,106$
$Ca^{2+} + HCO_3^-$	$\rightleftarrows$	$CaCO_3^0 + H^+$	$\log(K_{CaCO_3})$	$= -7,105$
$Ca^{2+} + 2\ OH^-$	$\rightleftarrows$	$Ca(OH)_2^0$	$\log(K_{CaOH_2})$	$= 0$
$Ca^{2+} + H_2Si0_4^{2-}$	$\rightleftarrows$	$CaH_2SiO_4^0$	$\log(K_{CaH_2SiO_4})$	$= +4,6$
$Ca^{2+} + H_3SiO_4^-$	$\rightleftarrows$	$CaH_3SiO_4^+$	$\log(K_{CaH_3SiO_4})$	$= +1,2$
$Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\rightleftarrows$	$CaCO_3$	$\log(K_{\overline{\mathtt{CC}}})$	$= -8,41$
$Ca^{2+} + 2\ OH^-$	$\rightleftarrows$	$Ca(OH)_2$	$\log(K_{\mathtt{CH}})$	$= -5,19$
$Na^+ + H_2O$	$\rightleftarrows$	$NaOH^0 + H^+$	$\log(K_{NaOH})$	$= -14,18$
$Na^+ + HCO_3^-$	$\rightleftarrows$	$NaHCO_3^0$	$\log(K_{NaHCO_3})$	$= -0,25$
$Na^+ + HCO_3^-$	$\rightleftarrows$	$NaCO_3^- + H^+$	$\log(K_{NaCO_3})$	$= -9,059$
$K^+ + H_2O$	$\rightleftarrows$	$KOH^0 + H^+$	$\log(K_{KOH})$	$= -14,46$
$H_2SiO_4^{2-} + H^+$	$\rightleftarrows$	$H_3SiO_4^-$	$\log(K_{H_3SiO_4})$	$= +13,33$
$H_2SiO_4^{2-} + 2\ H^+$	$\rightleftarrows$	$H_4SiO_4^0$	$\log(K_{H_4SiO_4})$	$= +23,14$
$SiO_2(am) + 2\ H_2O$	$\rightleftarrows$	$H_4SiO_4^0$	$\log(K_{\mathtt{SH}_t})$	$= -2.713$

Tab. 5.2 – Constantes d'équilibre utilisées et réactions associées [135, 174].

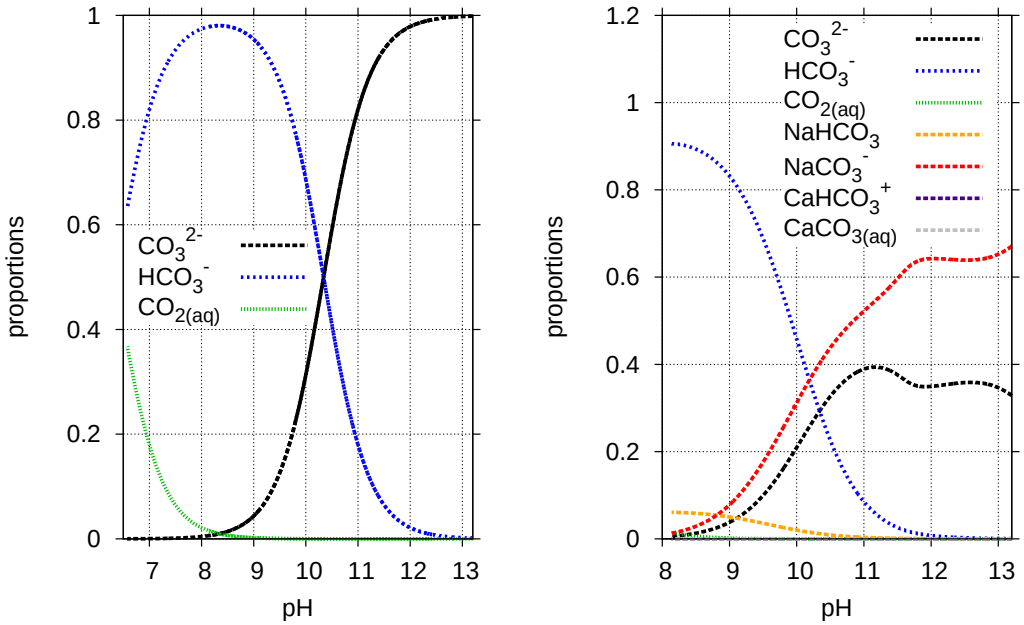


Fig. 5.4 – Spéciation des carbonates en solution, et influence de l'ajout d'espèces alcalines (système fermé).

Ainsi, notre modèle numérique permet dans un premier temps d'illustrer la répartition des espèces chimiques principales (Si, Ca, C, Na et K) en fonction du pH. Le pH est piloté par la concentration en dioxyde de carbone qu'on augmente au cours du temps, les cinétiques chimiques sont à l'équilibre et on considère un seul volume (pas de transport).

Les carbonates sont présentés Fig. 5.4. On présente les espèces principales, et l'influence de l'ajout d'alcalins en solution. Les espèces prédominantes en solution sont ainsi CO_3^{2-} et $NaCO_3^-$ aux forts pH ; puis HCO_3^- pour les pH plus faibles autour de 8-9.

On illustre Fig. 5.5 la répartition des alcalins en solution, qui montre que Na^+, K^+ et $NaCO_3^-$ sont les espèces principales en solution, avec $NaOH$ pour les forts pH$>$ 12 et $NaHCO_3$ pour les faibles pH$<$ 10.

L'ajout d'alcalins a une forte influence sur la distribution des espèces du calcium (Fig. 5.6) et des silicates (Fig. 5.7). On remarquera notamment que dans le cas où il n'y a pas d'alcalins, Ca^{2+} est l'espèce prédominante en solution. Si l'on ajoute des alcalins, CaH_2SiO_4 et $CaCO_{3(aq)}$, qui sont des espèces non chargées deviennent majoritaires en solution pour les valeurs pH qui nous intéressent (entre 8 et 13).

Dans le cas de la spéciation du silicium, on augmente la part de $H_3SiO_4^-$. De plus, si l'on observe la Fig. 5.8, on remarque que lors de l'ajout d'alcalins, la concentration en solution de $H_3SiO_4^-$, H_4SiO_4 et $H_2SiO_4^{2-}$ est clairement augmentée pour les pH $>$10. Cette augmentation de solubilité est d'ailleurs utilisée pour réaliser des liants par activation alcaline [175]. Ce phénomène est aussi en cause dans les réactions alcalis-granulats [176]. On notera que les données expérimentales de Greenberg et Chang ont été récoltées sans alcalins en solution.

La spéciation des espèces en solution présentée jusqu'ici est complétée sur la Fig. 5.9 par une représentation des domaines de stabilité des espèces solides considérées dans le modèle. On trace ainsi la répartition entre `CH`, `C-S-H` et $\overline{\texttt{CC}}$ en fonction de $\log(S_{\texttt{CH}}) = \log(Q_{\texttt{CH}}/K_{\texttt{CH}})$ à l'équilibre. Le volume des

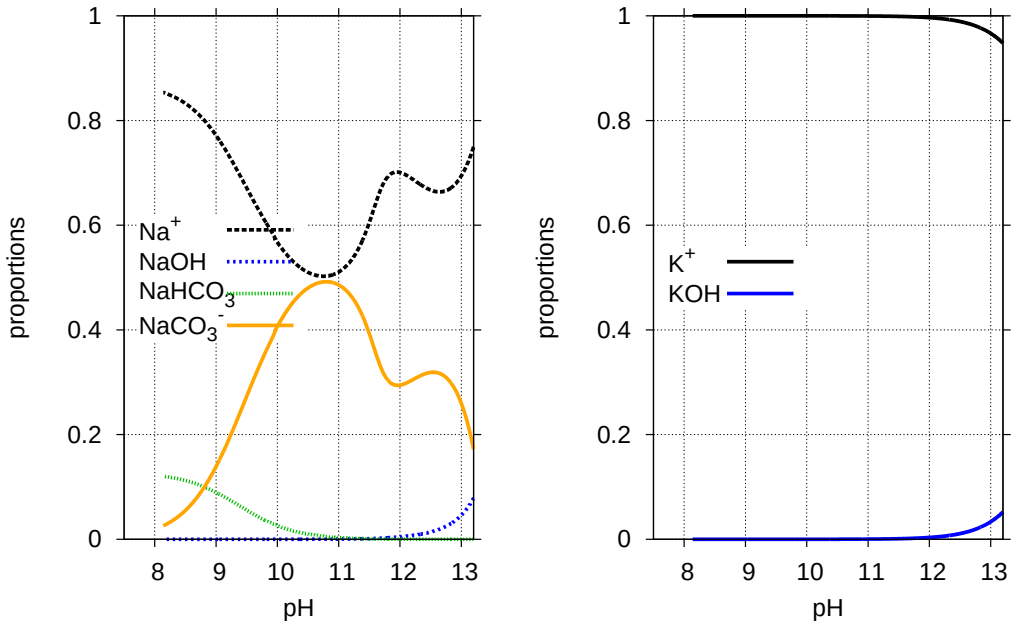


Fig. 5.5 – Spéciation des alcalins en solution. À gauche, espèces dérivées du sodium, à droite du potassium.

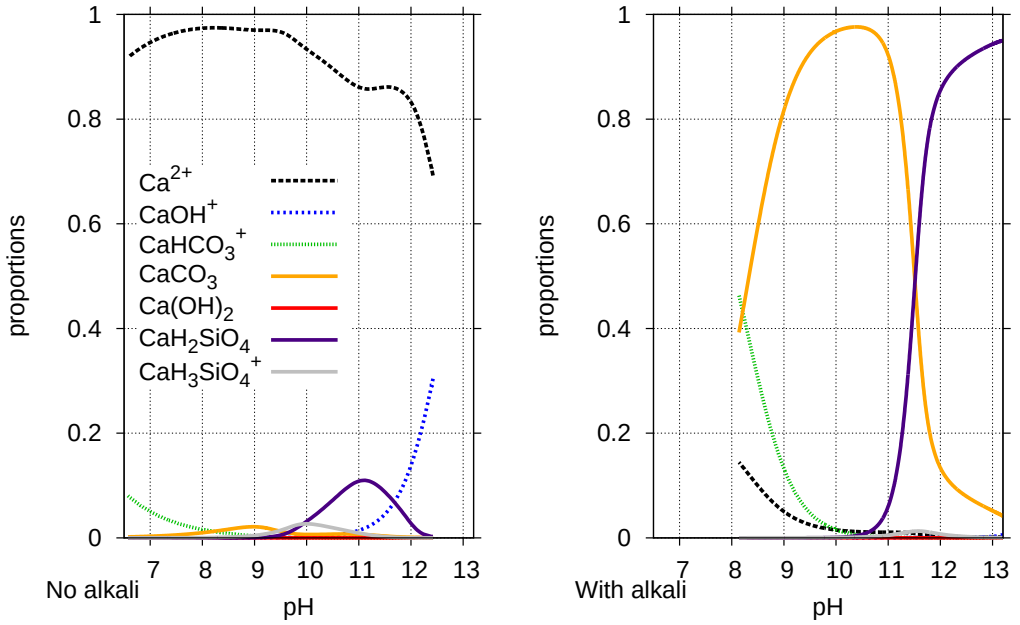


Fig. 5.6 – Spéciation du calcium. L'ajout des alcalins (à droite) a une forte influence sur la distribution des espèces en solution.

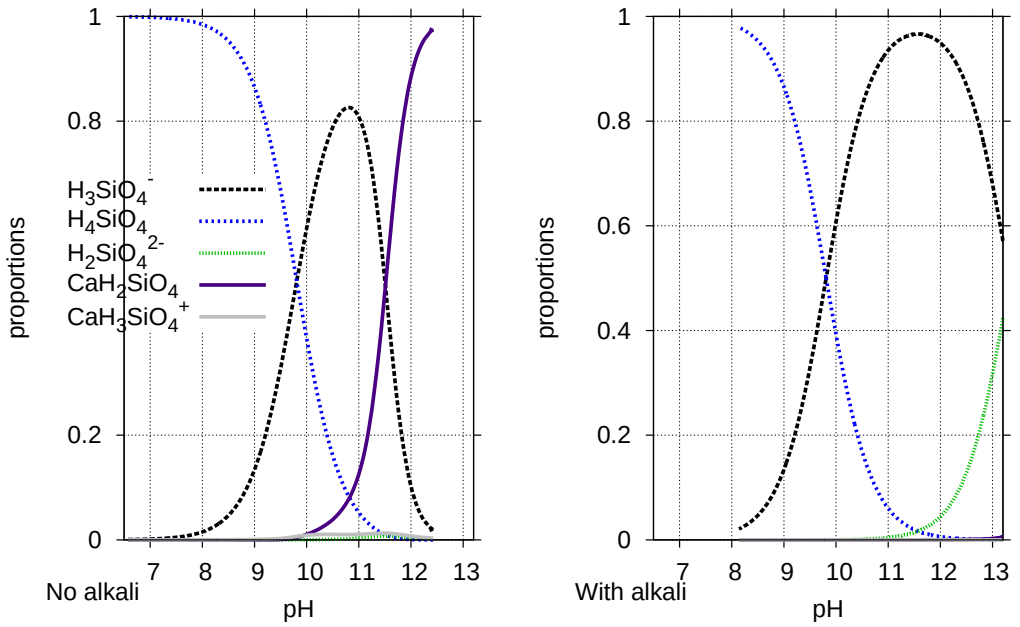


Fig. 5.7 – Spéciation du silicium. L'ajout des alcalins (à droite) a une forte influence sur la distribution des espèces en solution.

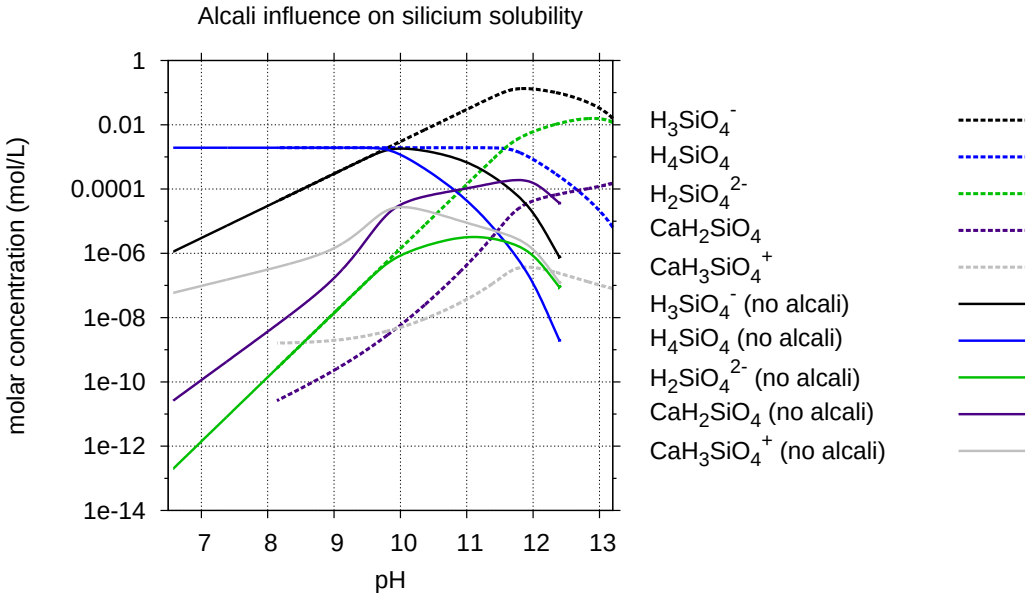


Fig. 5.8 – Effet des alcalins sur la concentration des espèces du silicium en solution.

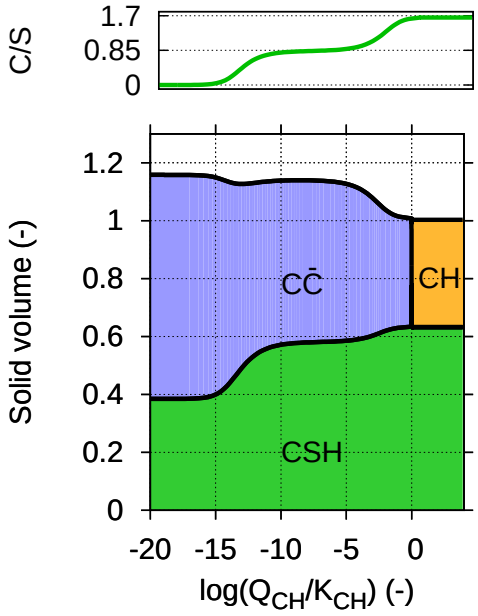


Fig. 5.9 – Domaines d'existence des espèces solides à l'équilibre. La calcul a été effectué pour des quantités de matières initiales de CH et de C-S-H correspondants à la pâte CN.

espèces solides est adimensionné par le volume initial, calculé pour la formulation CN. Ce qui nous intéresse ici est de montrer qu'à l'équilibre, lorsque $S_{CH} > 1$, les solides présents sont portlandite et C-S-H de rapport $\frac{C}{S}$=1,7. Lorsque $S_{CH} < 1$ et diminue, la portlandite disparaît, laissant place à $C\overline{C}$ et des C-S-H de rapport $\frac{C}{S}$ décroissant lorsque S_{CH} décroît.

5.2.4 Cinétiques chimiques

Dissolution de la portlandite

Étant donné la forme des profils expérimentaux de CH et de $C\overline{C}$, l'introduction d'une cinétique pour la réaction de dissolution de $Ca(OH)_2$ est nécessaire pour retranscrire numériquement le fait que les fronts ne sont pas raides. On cherche à savoir quelles seront les réactions limitantes. A priori, en ce qui concerne les réactions de précipitation de la calcite ou de dissolution de la portlandite, la plus lente est la réaction de dissolution. 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 et vient freiner la diffusion des espèces CO_3^{2-}, Ca^{2+} et OH^-. Cela peut aussi correspondre à des cristaux de CH bloqués dans un réseau dense de C-S-H par exemple. En assimilant les amas de cristaux de $Ca(OH)_2$ à des sphères, Thiéry [14] propose une loi de cinétique prenant en compte cette limitation d'accessibilité de $Ca(OH)_2$.

La figure 5.10 illustre la géométrie retenue pour le problème. 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.

La gangue de calcite, en freinant la diffusion des ions, tend à créer un gradient de concentration de la surface du cristal de portlandite à l'interface calcite-solution. En introduisant un paramètre D (mol.m^{-1}.s^{-1}) dépendant seulement du ciment utilisé, et caractérisant la diffusion des ions à travers

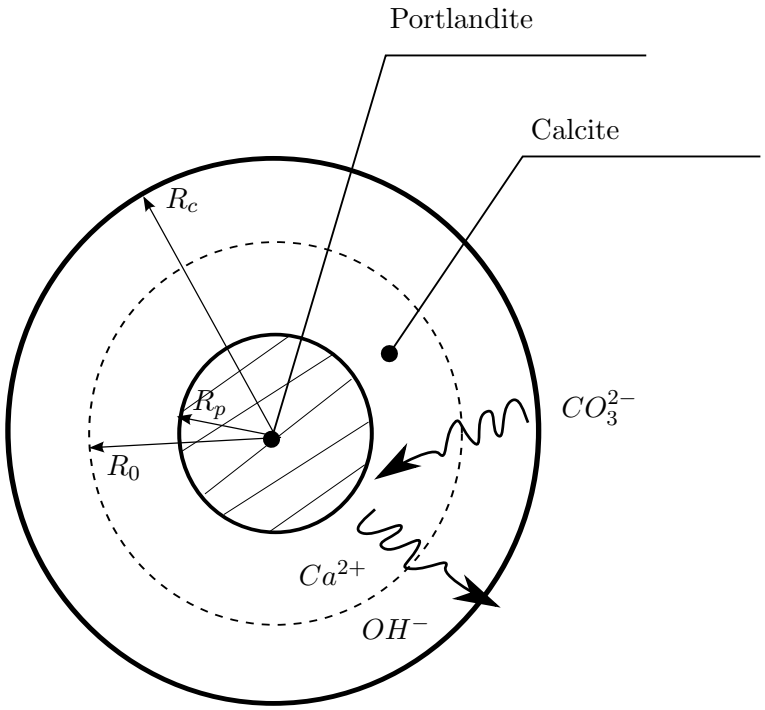


Fig. 5.10 – Cinétique de dissolution de $Ca(OH)_2$: amas de portlandite de forme sphérique recouverts d'une couche de calcite venant ralentir la diffusion des espèces CO_3^{2-}, Ca^{2+} et OH^-.

la gangue de calcite, Thiéry [14] propose d'exprimer la vitesse de dissolution de la portlandite selon l'Eq. (5.33) :

$$-\frac{\partial n_{\mathtt{CH}}}{\partial t} = -\frac{s_p(v)}{\dfrac{1}{h}+\dfrac{1}{D}\dfrac{R_p(v)[R_c(v)-R_p(v)]}{R_c(v))}}\ln\left(\frac{[Ca^{2+}][OH^-]^2}{K_{\mathtt{CH}}}\right) \tag{5.33}$$

où $h = 5,6.10^{-4}$ mol.m^{-2}.s^{-1} est une constante, et avec $v \in [0,1]$ représentant la fraction molaire de CH carbonatée, exprimée en fonction de la teneur initiale en portlandite $n^0_{\mathtt{CH}}$ et de la teneur en portlandite au temps t $n_{\mathtt{CH}}$:

$$v = 1 - \frac{n_{\mathtt{CH}}}{n^0_{\mathtt{CH}}} \tag{5.34}$$

Dans l'Eq. 5.33, les valeurs des rayons sont données par ($\bar{v}_i$ est le volume molaire de l'espèce i) :

$$R_p(v) = R_0\,(1-v)^{1/3} \tag{5.35}$$

$$R_c(v) = R_0\left(1 - v + \frac{\bar{v}_{\mathtt{C\overline{C}}}}{\bar{v}_{\mathtt{CH}}}\right)^{1/3} \tag{5.36}$$

$$s_p(v) = \frac{3}{R_0} n^0_{\mathtt{CH}} \bar{v}_{\mathtt{CH}}\,(1-v)^{2/3} \tag{5.37}$$

Décalcification et dissolution des C-S-H

La description de la dissolution de CH présentée ci-dessus va ainsi permettre une meilleure description du front de carbonatation. On a en effet pu observer sur tous nos profils de teneur en $\overline{CC}$ expérimentaux que le front de carbonatation n'était pas raide. Néanmoins, on observe aussi que le front des $\overline{CC}$ issus de la carbonatation des C-S-H n'est pas raide non plus. L'introduction d'une cinétique de carbonatation des C-S-H rendra compte de cette constatation expérimentale. Physiquement, cela se traduirait par un temps de diffusion du calcium au sein des feuillets de C-S-H pour atteindre les ions carbonates et ainsi nucléer à la surface des C-S-H ou au sein même du milieu poreux (par exemple sur les cendres volantes puisqu'on a pu observer que ces dernières semblaient faciliter la nucléation de $\overline{CC}$).

On propose dans le paragraphe suivant une description thermodynamiquement compatible avec notre approche précédente pour les C-S-H. Vis à vis des équations présentées § 5.2.1, on a la relation suivante hors équilibre :

$$\forall n \in R^+, \forall dn \in R \quad \left(\ln\, a - x\ln(S_{\mathtt{CH}}) - \ln(S_{\mathtt{SH}_t})\right)\frac{dn}{dt} + \left(\frac{\partial \ln\, a}{\partial x} - \ln(S_{\mathtt{CH}})\right) n\frac{dx}{dt} \leq 0 \tag{5.38}$$

En particulier, pour $n = 0$, on peut avoir $\frac{dn}{dt} \leq 0$ ou $\frac{dn}{dt} \geq 0$. Si on fait l'hypothèse que la cinétique porte uniquement sur l'évolution du $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ on a alors $(\ln\, a - x.\ln(S_{\mathtt{CH}}) - \ln(S_{\mathtt{SH}_t})) = 0$. L'approche qui consistait à se donner une courbe $S_{\mathtt{SH}_t}$ et $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ en fonction de $S_{\mathtt{CH}}$ est alors toujours correcte. L'inégalité suivante doit ainsi être toujours vérifiée :

$$\forall n \in R^+, \left(\frac{\partial \ln\, a}{\partial x} - \ln(S_{\mathtt{CH}})\right) n\frac{dx}{dt} \leq 0 \tag{5.39}$$

On propose alors l'expression suivante :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left(\frac{\partial \ln\, a}{\partial x} - \ln(S_{\mathtt{CH}})\right) \tag{5.40}$$

Dans laquelle τ est homogène à un temps caractéristique d'évolution du rapport $x(t) = \frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t)$. la fonction $a(x)$ peut être obtenue expérimentalement en considérant l'équilibre thermodynamique décrit précédemment :

$$\frac{\partial \ln\, a}{\partial x} = \ln(S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}}) \qquad \ln\, a(x) = \int_0^x \ln(S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}})dx \tag{5.41}$$

On peut alors reformuler la cinétique précédente de la façon suivante :

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left(\ln(S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}}) - \ln(S_{\mathtt{CH}})\right) \tag{5.42}$$

L'affinité chimique définie Eq. 5.13 s'exprime finalement sous la forme :

$$\mathcal{A} = RT\left(\ln(S_{\mathtt{SH}_t}) - \ln(S_{\mathtt{SH}_t}^{\mathrm{Eq}}) + x\left[\ln(S_{\mathtt{CH}}) - \ln(S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}})\right]\right) \tag{5.43}$$

où

$$\ln(S_{\mathtt{SH}_t}^{\mathrm{Eq}}) = -\int_0^{S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}}} \frac{\chi(s)}{s}ds \tag{5.44}$$

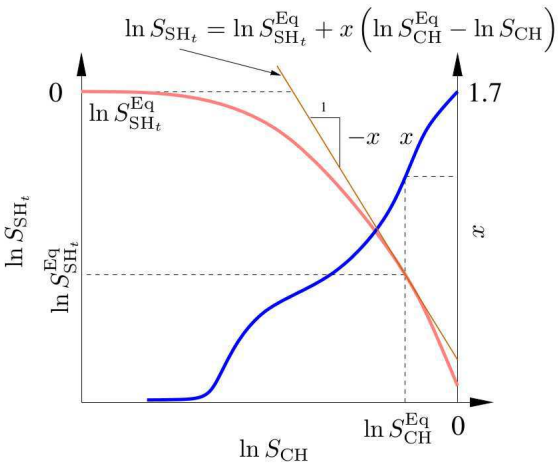


Fig. 5.11 – Cinétique sur la décalcification des C-S-H.

On doit toujours vérifier $\forall x$, c'est à dire du $\forall \frac{C}{S}$et $\forall n > 0$:

$$\ln(S_{SH_t}) - \ln(S^{Eq}_{SH_t}) + x\left[\ln(S_{CH}) - \ln(S^{Eq}_{CH})\right] = 0 \tag{5.45}$$

Si $n = 0$, on se situe sous cette droite (cf. Fig. 5.11).

Nous présenterons § 6.1.4 les résultats utilisant cette approche qui semblait prometteuse. Il s'avère qu'ils sont décevants quant à l'objectif initial de ralentir la décalcification des C-S-H.

5.2.5 Transferts de matière

Le système n'est pas géré que par des équilibres et des cinétiques chimiques, mais aussi par le transport d'espèces dans un milieu poreux partiellement saturé et ouvert sur le milieu extérieur, ce qui permet un transfert d'humidité et de CO_2 à l'interface matériau cimentaire-atmosphère mais aussi d'ions au sein du matériau. C'est ce couplage entre la chimie et le transport qui permet une description fine des phénomènes qui entrent en jeu lors de la carbonatation des matériaux cimentaires.

Transport du dioxyde de carbone en phase gazeuse

La pression totale de gaz dans le volume poreux p_g est considérée comme 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 à travers la phase gazeuse. On peut ainsi écrire :

$$\underline{w_{CO_2}} = -D_{CO_2}(\phi, S)\underline{\nabla[CO_2]} \tag{5.46}$$

où $\underline{w_{CO_2}}$ est le flux molaire de dioxyde de carbone et D_{CO_2} le coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone à travers le milieu poreux, dépendant de la porosité ϕ et du taux de saturation S du matériau. $\underline{\nabla[CO_2]}$ est le gradient de concentration en dioxyde de carbone, moteur de la diffusion.

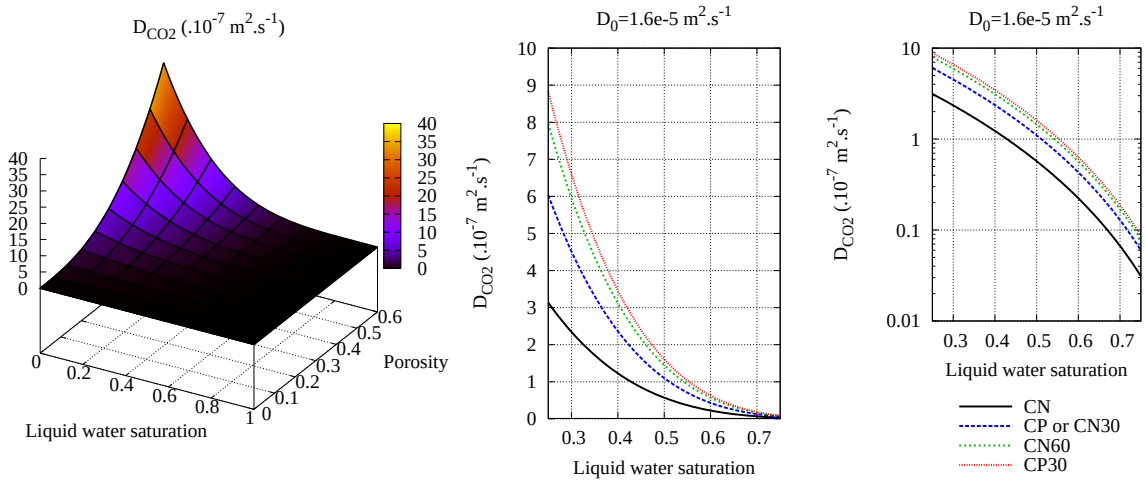


Fig. 5.12 – Évolution du coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone gazeux en fonction de la porosité et de la saturation en eau liquide selon l'Eq. (5.49).

Une approche originale pour ajuster la valeur du coefficient de diffusion du dioxyde de carbone est proposée par Kwon *et al.* [177]. Un algorithme d'apprentissage par réseau de neurones artificiels est utilisé pour ajuster le coefficient de diffusion à partir des données de formulation ainsi que les conditions d'exposition (HR). Ils couplent ensuite le coefficient de diffusion ainsi déterminé à partir de résultats expérimentaux [178] à un modèle de carbonatation accélérée. Comme la formulation du coefficient de diffusion ainsi obtenu n'est pas explicite, on préfèrera dans notre cas utiliser les travaux de Papadakis *et al.* [148] adaptés à notre cas par Thiéry [14]. Ce dernier propose la loi fournie par l' Eq. (5.47) et ajuste cette loi aux courbes de sorption des bétons étudiés à partir de la relation Eq. (5.48) qui est l'équation classique de diffusion d'un gaz dans un milieu poreux :

$$D_{CO_2} = 1,64.10^{-6}\phi^{1,84}(1-RH)^{2,2} \tag{5.47}$$

$$D_{CO_2} = D^0_{CO_2}\phi(1-S)\tau_g \tag{5.48}$$

Avec $D^0_{CO_2}$ coefficient de diffusion du CO_2 hors milieu poreux ($1,6.10^{-5}$ m^2.s^{-1} à 25°C) et $\tau_g = \phi^a(1-S)^b$ tortuosité de la phase gazeuse traduisant l'allongement du chemin à parcourir par le gaz pour traverser le milieu poreux avec a=1,74 et b=3,2. Après ajustement des données expérimentales de Papadakis [148], on obtient :

$$D_{CO_2} = D^0_{CO_2}\phi^{2,74}(1-S)^{4,2} \tag{5.49}$$

On observe une forte incertitude sur cette expression analytique. En effet, le modèle est très sensible à la valeur de $D^0_{CO_2}$. De plus, les données de Papadakis sont obtenues sur des mortiers en considérant la diffusion de N_2, notamment sur des matrices déjà carbonatées, alors que nos simulations sont réalisées sur des pâtes de ciment dont la porosité et la distribution de taille des pores sont très différentes. Faute de données expérimentales plus adaptées, on se contentera de ces valeurs. On présente Fig. 5.12 l'évolution du coefficient de diffusion effectif ainsi obtenu, en fonction de la porosité et du taux de saturation. Ce coefficient chute assez rapidement vers des valeurs très faibles lorsque le taux de saturation en eau liquide augmente.

Transport de l'eau liquide

Dans ce modèle, 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 faire l'hypothèse que le transport d'eau en phase vapeur est négligeable. Cette hypothèse est valide pour les matériaux cimentaires, mais elle peut aboutir au développement de surpressions ou dépressions importantes dans le milieu poreux [179]. En réalité, on ne peut faire cette hypothèse que pour des matériaux très peu perméables (inférieure à 10^{-20} m^2). Cela devient discutable pour des matériaux perméables.

La loi de Darcy généralisée aux milieux poreux partiellement saturés (Eq. 5.50) nous donne l'expression de la vitesse d'écoulement du fluide $\underline{V_l}$:

$$\underline{V_l} = -\frac{k_{int}}{\nu} k_{rl}(S) \underline{\nabla p_l} \tag{5.50}$$

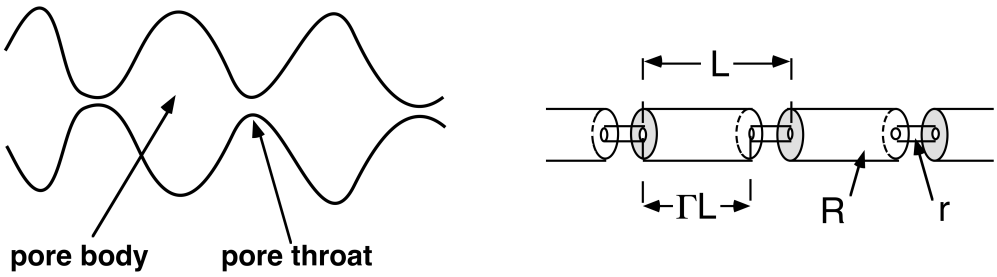
où p_l et ν sont la pression (Pa) et la viscosité dynamique (Pa.s) de l'eau liquide. Le terme k_{rl} vient corriger k_{int} des variations du taux de saturation S. Pour $S = 1$, $k_{rl} = 1$, puis k_{rl} diminue et tend vers 0 lorsque le taux de saturation diminue. Physiquement, cela traduit la déconnexion progressive de la phase liquide, qui entraîne un blocage de l'écoulement lorsque le milieu devient trop sec. k_{int} (m^2) est la perméabilité intrinsèque du matériau à l'eau liquide. Elle est évaluée à l'état non carbonaté en utilisant les résultats de porosimétrie par injection de mercure et la méthode proposée par Katz et Thompson [180]. La carbonatation provoquant un réarrangement du milieu poreux, cette perméabilité va évoluer au cours de la carbonatation. On va chercher à quantifier cette évolution en fonction de la porosité et de la distribution poreuse.

Dans notre précédent modèle [14,158], on utilisait une loi dérivée de Kozeny-Carman (Eq. 5.51) [181] :

$$k_{int} = k_{int}^{NC} \left(\frac{\phi}{\phi_{NC}} \right)^3 \left(\frac{1 - \phi_{NC}}{1 - \phi} \right)^2 \tag{5.51}$$

où k_{int}^{NC} correspond à la perméabilité intrinsèque du matériau dans son état non carbonaté, c'est-à-dire lorsque sa porosité est égale à ϕ_{NC}. Cette loi n'est pourtant pas la plus appropriée. Elle ne découle pas d'une évolution de la porosité due à la dissolution-précipitation des phases solides au sein d'un milieu poreux, mais de la modification d'un empilement de particules sphériques.

On préfèrera alors utiliser la loi proposée par Verma et Pruess [182], utilisée dans le cas de précipitation de sels dans les milieux poreux par le biais du code de transport réactif TOUGH2 [183]. Cette loi considère que le milieu poreux est une succession de segments de pores de grands et petits rayons (cf. Fig. 5.13). Les auteurs proposent alors une loi dépendant de deux paramètres Γ et ϕ_r, le rapport de la longueur des deux types de tubes et la fraction de la porosité initiale pour laquelle la perméabilité chute à zéro. Cette loi a l'avantage de décrire une éventuelle annulation de la perméabilité, alors que la porosité n'est pas totalement bouchée. Ceci permettrait de mieux décrire les formes particulières des profils de taux de saturation en eau liquide obtenus expérimentalement (qui ne sont pas monotones et où l'on observe des « vagues », notamment pour CN et CN30 Fig. 3.1.3 et Fig. 4.1.3) .



(a) conceptual model (b) tubes-in-series

Fig. 5.13 – [182].

$$\frac{k_{int}}{k_{int}^{NC}} = \theta^2 \frac{1-\Gamma+\Gamma/\omega^2}{1-\Gamma+\Gamma[\theta/(\theta+\omega-1)]^2} \tag{5.52}$$

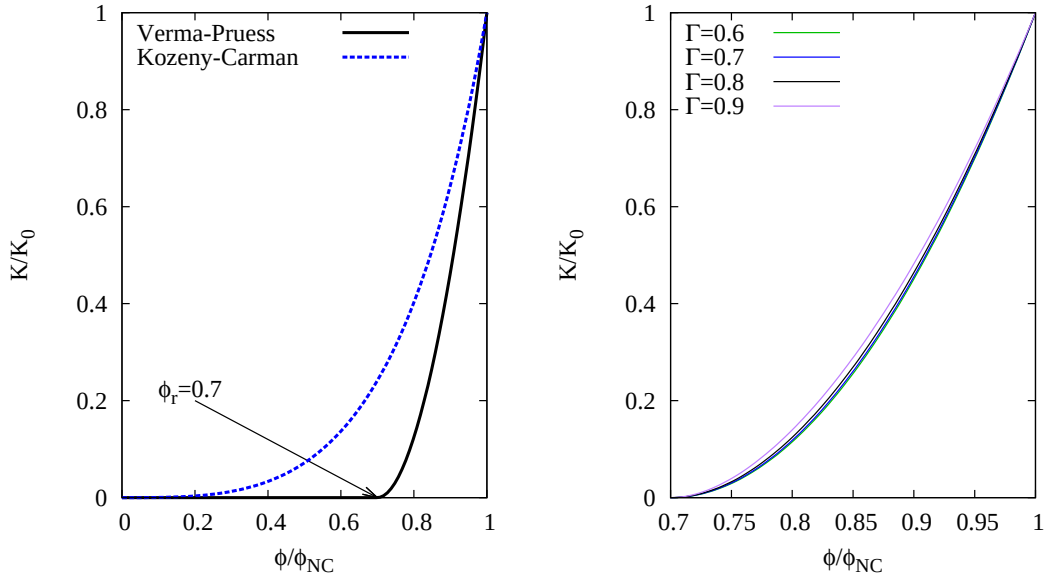
$$\theta = \frac{(\phi/\phi_{NC})-\phi_r}{1-\phi_r} \tag{5.53}$$

$$\omega = 1+\frac{1/\Gamma}{1/\phi_r-1} \tag{5.54}$$

Le choix de Γ et de ϕ_r aura une influence sur les résultats. Les auteurs proposent les valeurs $\Gamma = 0,8$ et $\phi_r = 0,9$ tirés des travaux de Xu *et al.* [184] pour des grés. Dans notre cas, et étant donné que nous travaillons sur des matériaux cimentaires, la valeur de $\phi_r = 0,9$ est bien trop pénalisante puisque cela signifie qu'en dessous de $\phi/\phi_{NC} = 0,9$ la perméabilité devient nulle. Pour nos expériences, on a observé $\phi/\phi_{NC} = 0,75$ au minimum ; une valeur de $\phi_r = 0,7$ paraît alors plus adaptée. On présente Fig. 5.14 la comparaison entre les deux modèles d'évolution de la perméabilité et l'influence liée au choix du paramètre Γ qui est faible.

On cherche à calculer la valeur du gradient de pression capillaire. Pour cela, des lois de comportement permettant d'exprimer p_c en fonction du taux de saturation en eau liquide S sont nécessaires. Dans un milieu poreux comme le béton, l'eau coexiste sous forme liquide et vapeur. À l'interface de ces deux phases, une discontinuité de pression est due à la tension superficielle de l'eau. On a alors $p_c = p_g - p_l$. On considère que la pression de gaz p_g est constante et égale à la pression atmosphérique. Dans le cas d'un milieu isotrope, à matrice indéformable et en condition isotherme, on montre [185,186] que la pression capillaire est fonction de la saturation en eau liquide S. La fonction $S \mapsto p_c(S)$ dépend du matériau étudié et de la température. De plus, un phénomène d'hystérésis induit un comportement différent selon que l'on sèche ou que l'on mouille notre matériau (différence entre adsorption et désorption). Généralement, les courbes extrêmes (adsorption ou désorption) sont connues et de nombreux auteurs se sont attelés à proposer différentes méthodes pour les modéliser à partir de valeurs expérimentales ou de paramètres matériaux [187]. Actuellement, ce sont les courbes intermédiaires décrivant le passage d'une boucle de l'hystérésis à l'autre (scanning curves) qui font l'objet de travaux de recherche.

Dans notre cas, on se rapporte à différents travaux réalisés au LCPC sur les courbes d'adsorption-désorption réalisés par V.Baroghel-Bouny [63, 108] ainsi qu'à la modélisation qui en découle. On présente en détail la méthode utilisée annexe B ainsi que les courbes utilisées pour nos différentes formulations de pâtes de ciment sur la Fig. 5.15. La Fig. 5.16 est consacrée aux mortiers.



(a) (b)

Fig. 5.14 – Courbe (a) : comparaison entre les modèles d'évolution de la perméabilité selon [181] ou [182] et influence du paramètre Γ sur le modèle de Verma et Pruess, courbe (b) ; pour une valeur de $\phi_r = 0,7$.

En prenant en compte la relation donnée par la loi de Kelvin :

$$p_c = -\frac{\rho_w RT \ \ln(\mathrm{HR})}{M_w} \tag{5.55}$$

on obtient une relation analytique entre p_c et S permettant de déduire toutes les relations nécessaires liant p_c, S et HR.

La perméabilité relative aux liquides k_{rl} en fonction de la saturation est calculée numériquement en utilisant les travaux de Mualem [188]. On suppose que le séchage ou le remplissage d'un pore va être influencé par l'état des pores voisins. Le modèle numérique est ajusté sur des valeurs expérimentales obtenues en désorption pour obtenir une courbe donnant $k_{rl} = f(p_c)$.

Transport des ions en solution : équation de Nernt-Planck généralisée

Le flux molaire $\underline{w_i}$ de l'espèce i en solution est donné par la loi de Nernst-Planck généralisée. Par la suite, on omettra l'indice i tout en gardant à l'esprit que chaque espèce chimique a ses propres caractéristiques (coefficient de diffusion, valence, conductivité,...).

Ce flux est la somme de trois termes : un terme diffusif (loi de Fick), qui implique une diffusion non uniforme des ions, puisque certains sont plus mobiles que d'autres. Il apparaît alors un champ électrique ψ moteur d'une migration électrique tendant à minimiser cet écart de vitesse de diffusion entre les différentes espèces. Le dernier terme correspond à la convection due au mouvement d'ensemble de la phase liquide.

$$\underline{w} = -D\left(\underline{\nabla[i]} - [i]\frac{zF}{RT}\underline{\nabla\psi}\right) + [i]\underline{V_l} \tag{5.56}$$

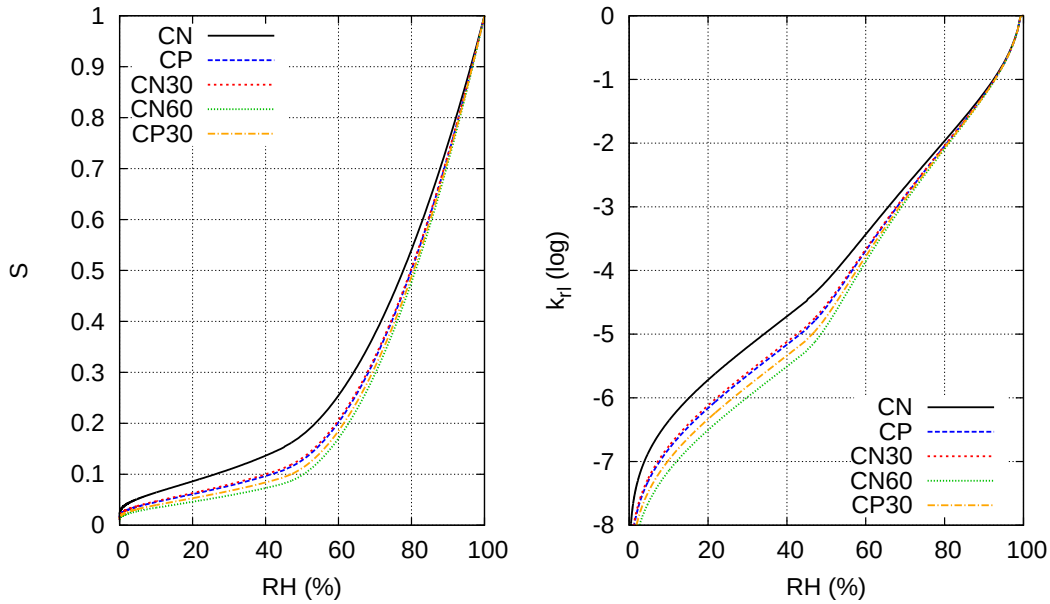


Fig. 5.15 – Taux de saturation en fonction de HR (Eq. B.14) (modélisation) et k_{rl}, perméabilité relative à l'eau liquide, déduite par intégration numérique de la courbe p_c= f(S) [188] pour les pâtes de ciment étudiées. Courbes de désorption.

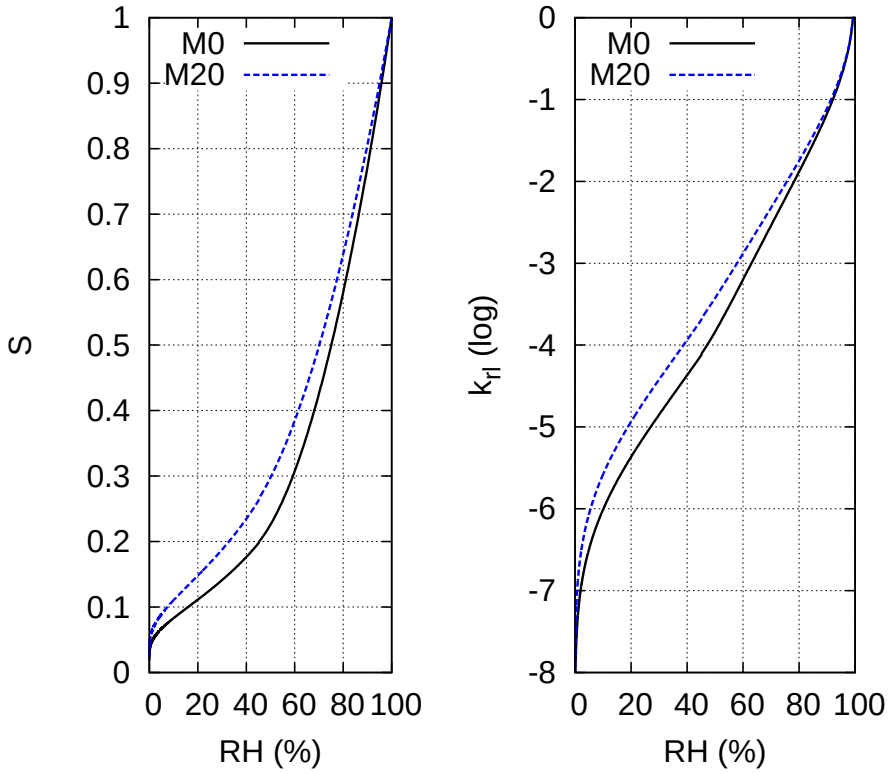


Fig. 5.16 – Taux de saturation en fonction de HR (Eq. B.14) (modélisation) et k_{rl}, perméabilité relative à l'eau liquide, déduite par intégration numérique de la courbe p_c= f(S) [188] pour les mortiers étudiés. Courbes de désorption.

où D est le coefficient de diffusion effectif de l'espèce i (effectif car tenant compte de l'influence du milieu poreux), et z sa valence. F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}), R est la constante des gaz parfaits (8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}), T est la température en K et ψ est le potentiel électrique en V.

Exprimer le coefficient de diffusion effectif D de l'espèce i est délicat. En effet, il faut prendre en compte la tortuosité du milieu, ainsi que le caractère non saturé du milieu poreux. Jusqu'alors, le précédent modèle [14, 158] utilisait l'équation 5.57 pour décrire l'évolution de D en fonction de D_0, coefficient de diffusion de l'espèce i hors milieu poreux :

$$\frac{D}{D_0} = \phi S \tau \tau^*(S) \tag{5.57}$$

où :

- Le terme ϕS traduit la perte de section effective liée à la présence du milieu poreux et de son caractère partiellement saturé.
- τ est la tortuosité du milieu poreux saturé.
- $\tau^*(S)$ est une fonction $\in$ [0,1] traduisant l'influence du caractère non saturé du milieu sur la tortuosité

Les fonctions τ et $\tau^*(S)$ sont tirées des travaux de Bazant et Najjar [189]

$$\tau = \frac{2,35.10^{-13}}{D^0_{Ca^{2+}}} \exp(9,95\phi) \tag{5.58}$$

$$\tau^* = \frac{1}{1+625(1-S)^4} \tag{5.59}$$

On utilisait alors pour D :

$$D = \frac{D_0}{D^0_{Ca^{2+}}} \times 2,35.10^{-13} \exp(9,95\phi) \frac{1}{1+625(1-S)^4} \tag{5.60}$$

L'expression 5.57 dépend de la porosité ϕ suivant des mesures de coefficient de diffusion aux ions Ca^{2+} obtenues sur pâtes de ciment saturées par Tognazzi [190]. 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). De plus, on ne propose pas de réelle description des phénomènes liés à une modification de la structure porale due à une carbonatation. On va de ce fait chercher à modifier cette description pour prendre en compte des travaux plus récents.

Cas saturé

On sait que le coefficient de diffusion des espèces en solution dans la pâte de ciment est fortement dépendant de la porosité capillaire [191] ϕ_{cap}. Pour des valeurs de la porosité capillaire supérieure à une porosité critique de percolation, le transport est majoritairement régulé par la diffusion à travers la porosité capillaire du milieu poreux. Lorsque la porosité capillaire diminue, la phase capillaire peut devenir discontinue. Le transport diffusif est alors majoritairement régulé par la diffusion à travers la nanoporosité des C-S-H et est fortement dépendant des caractéristiques de ces derniers.

On peut lier coefficient de diffusion et conductivité électrique selon l'Eq. (5.61) [192] :

$$\frac{D}{D_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \kappa.\phi_{cap} \tag{5.61}$$

où, comme précédemment, D est le coefficient de diffusion effectif en $m^2.s^{-1}$ et σ est la conductivité effective en $S.m^{-1}$. κ dépend des caractéristiques du milieu poreux et tout l'enjeu est de quantifier et lier son évolution à celle de ϕ_{cap}.

Pour ce faire, on peut alors se baser sur les travaux de McLachlan [193] qui étudie l'évolution de la résistivité électrique de composites pour proposer une loi simplifiée valable pour une porosité ϕ_{cap} importante :

$$\frac{D}{D_0} = \left(\frac{\phi_{cap} - \phi_c}{1 - \phi_c}\right)^n \tag{5.62}$$

où ϕ_{cap} est la porosité capillaire,où ϕ_c est la porosité critique de percolation (en dessous de laquelle la porosité capilaire n'est plus continue) et où n est l'exposant de percolation. La diffusion selon cette loi ne peut avoir lieu que lorsque la porosité capillaire est supérieure à une porosité critique de percolation. La valeur de ϕ_c se situe entre 0,16 [194] et 0,18 [195] et dépend du matériau étudié. Plus récemment, la valeur de 0,17 est proposée par Bentz [196], tout comme des valeurs pour n allant de 1,65 à 2.

On remarque que lorsque la porosité capillaire tend vers la porosité critique de percolation, D tend vers 0 (cf. Fig. 5.18). Pourtant, la diffusion est possible à travers les C-S-H lorsque $\phi_{cap} < \phi_c$. On complète l'Eq. (5.62) par une loi de comportement valable pour de faibles valeurs de ϕ_{cap} traduisant le transport dans les C-S-H :

$$\frac{D}{D_s} = \left(1 - \frac{\phi_{cap}}{\phi_c}\right)^{-n} \tag{5.63}$$

où D_s est le coefficient de diffusion à travers la phase solide (les C-S-H).

Cette équation est encore une fois incapable de prédire l'évolution du coefficient de diffusion lorsque ϕ_{cap} tend vers la porosité critique (cf. Fig. 5.18).

Oh et Jang [197, 198] proposent une loi plus générale valable sur toute la gamme de porosité capillaire sous la forme des Eq. (5.64) et Eq. (5.65)

$$\frac{D}{D_0} = \left(m_\phi + \sqrt{m_\phi^2 + \frac{\phi_c}{1 - \phi_c}\left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{1/n}}\right)^n = \mathfrak{D}(D_s/D_0, \phi_{cap}) \tag{5.64}$$

$$\text{avec} \quad m_\phi = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{1/n} + \frac{\phi_{cap}}{1 - \phi_c}\left(1 - \left(\frac{D_s}{D_0}\right)^{1/n}\right) - \frac{\phi_c}{1 - \phi_c}\right] \tag{5.65}$$

où D_s/D_0 est le coefficient de diffusion normalisée à travers les hydrates (*i.e.* lorsque la porosité capillaire ϕ_{cap} est nulle), dépendant de la complexité du milieu poreux. La Fig. 5.18 propose des valeurs pour n et D_s/D_0 tirées des travaux de Oh [198]. Ces paramètres dépendent de la formulation. En effet, la structure poreuse est influencée par la présence de cendres volantes qui vont notamment combler en partie la porosité capillaire et raffiner la structure des C-S-H.

On retiendra pour les pâtes à base de CEM I les valeurs de $n = 2,7$ et $D_s/D_0 = 1.10^{-4}$. Pour les pâtes contenant des cendres volantes, on prendra $n = 4,5$ et $D_s/D_0 = 5.10^{-5}$ [198]. On étudiera l'influence de ce choix au § 6.3 dans le cadre d'une étude de sensibilité sur les paramètres du modèle.

L'Eq. (5.64) est complétée [198] pour prendre en compte l'influence de la diffusion au niveau de l'interface pâte granulats (dans le cas des bétons et des mortiers). On propose finalement l'Eq. (5.67) qui dépend de V_a, la fraction volumique de granulats, de D_{ITZ}/D_p le coefficient de diffusion normalisé

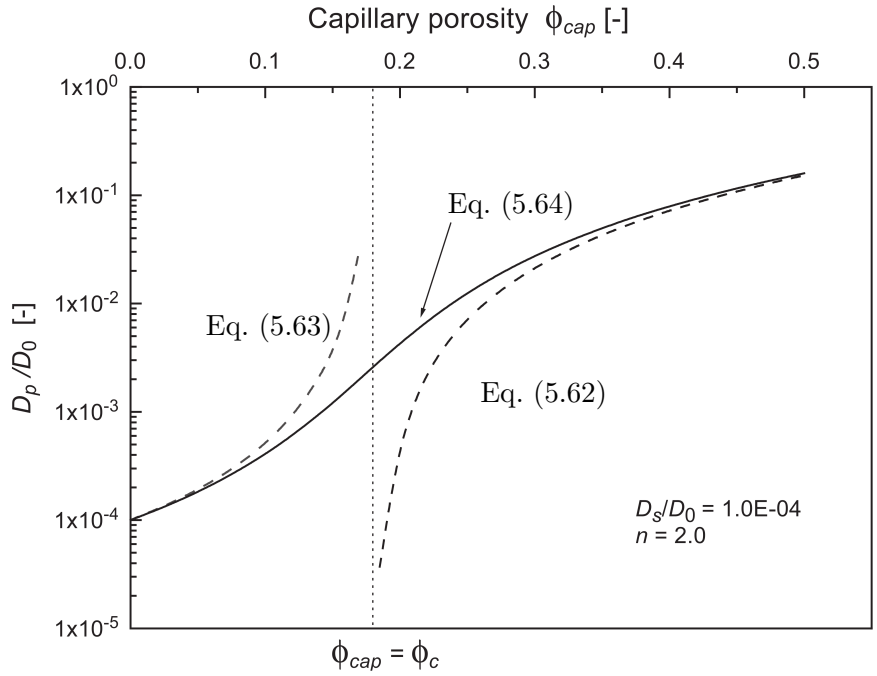


Fig. 5.17 – Lois d'évolution du coefficient de diffusion au sein du milieu poreux en fonction de l'évolution de la porosité, d'après [193, 198]

relatif à l'interface pâte granulats (≪ Interface Transition Zone ≫) et de ϵ, l'épaisseur de cette interface normalisée par rapport au rayon moyen des granulats .

$$\frac{D}{D_0} = \mathfrak{D}(D_s/D_0, \phi_{cap})\ \mathfrak{I}(V_a, D_{ITZ}/D_p, \epsilon) \tag{5.66}$$

$$\mathfrak{I}(V_a, D_{ITZ}/D_p, \epsilon) = 1 + \frac{V_a}{\dfrac{1}{2(D_{ITZ}/D_p)\epsilon - 1} + \dfrac{1 - V_a}{3}} \tag{5.67}$$

Cas non saturé

Il faut maintenant prendre en compte la dépendance au taux de saturation en eau liquide S sur le coefficient de diffusion effectif D. Les travaux récents de Olson *et al.* [199] cherchant à caractériser l'évolution du coefficient de diffusion des ions chlorures en fonction de l'état hydrique des matériaux proposent la loi suivante Eq. (5.68) :

$$\frac{D(S)}{D(S=1)} = S^{\lambda} \tag{5.68}$$

La valeur de λ proposée par Baroghel-Bouny *et al.* [200], basée sur les travaux de Francy [201], est de $\lambda = 6$. Olson propose une valeur plus faible de $\lambda = 4,5$. On notera ainsi que lorsque le taux de saturation diminue trop, le coefficient de diffusion effectif décroit rapidement vers 0.

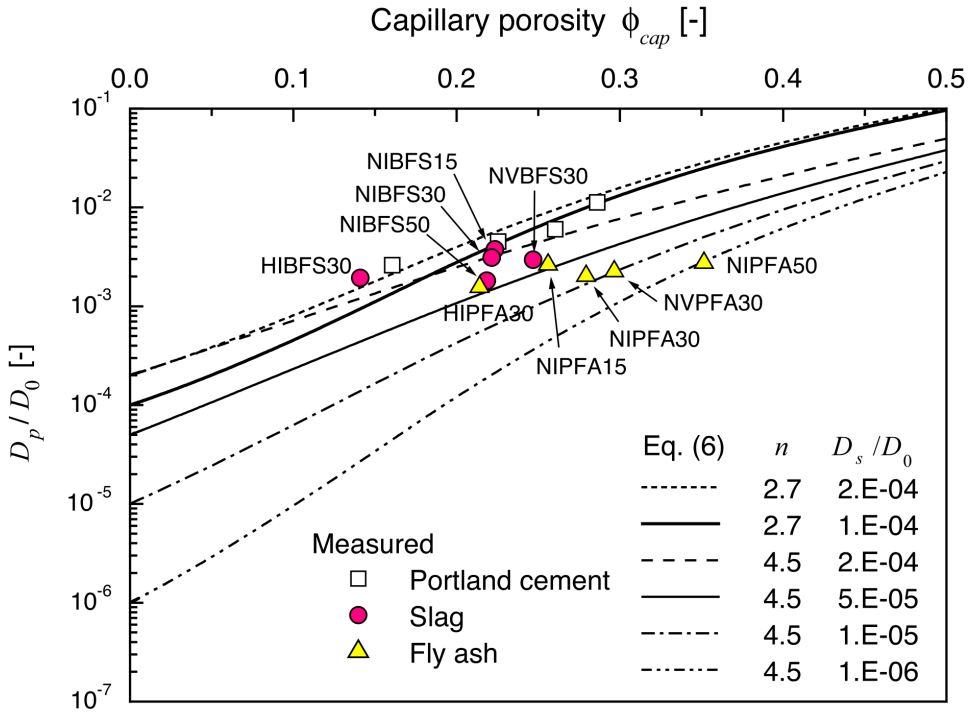


Fig. 5.18 – Evolution du coefficient de diffusion effectif normalisé D/D_0 en fonction de la porosité capillaire ϕ_{cap} pour différentes formulations de pâtes de ciment à base de CEM I (Portland cement), de cendre volante ou de laitier [198]

5.2.6 Équations de conservation

Le couplage entre chimie (équilibre et cinétique) et transport est réalisé par le biais d'équations de conservation. Si l'on fait un bilan pour chaque espèce chimique (OH^-, HCO_3^-, etc.), il faut prendre en compte les termes sources liés aux réactions de dissolution/précipitation. Pour ne pas avoir à considérer ces termes on s'arrange en combinant linéairement les bilans sur les espèces pour écrire la conservation des éléments chimiques [14]. Ainsi, on écrit la conservation des éléments carbone (C), calcium (Ca), sodium (Na), potassium (K) et silicium (Si). Pour chaque élément A, on a donc :

$$\frac{\partial n_A}{\partial t} = -\mathrm{div}\underline{\underline{w_A}} \tag{5.69}$$

où n_A est le contenu molaire en élément A par unité de volume poreux. Pour chaque élément, on somme les contributions des phases gazeuse, liquide et solide. Par exemple, pour l'élément carbone ($A = C$), on a :

$$\begin{aligned}
n_C &= n_C^g + n_C^l + n_C^s && (5.70)\\
n_C^g &= \phi(1-S)[CO_2] && (5.71)\\
n_C^l &= \phi S([H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [NaHCO_3] + [NaCO_3^-] \\
&\quad + [CaHCO_3^+] + [CaCO_{3(aq)}]) && (5.72)\\
n_C^s &= n_{\mathrm{c\overline{c}}} && (5.73)
\end{aligned}$$

Inconnue principale	Équation
$[CO_2]$	Conservation de l'élément C (cf. Eq. 5.69)
$n_{\mathrm{c\overline{c}}}$	Conservation de l'élément Ca (cf. Eq. 5.69)
$[Na^+]$	Conservation de l'élément Na (cf. Eq. 5.69)
$[K^+]$	Conservation de l'élément K (cf. Eq. 5.69)
$n_{Si(s)}$	Conservation de l'élément Si (cf. Eq. 5.69)
p_l	Conservation de la masse totale (cf. Eq. 5.74)
ψ	Conservation de la charge (cf. Eq. 5.75)
$[OH^-]$	Éléctroneutralité (cf. Eq. 5.77)

Tab. 5.3 – Équations de conservation associées aux inconnues principales de notre système.

où $[CO_2]$ est la concentration du dioxyde de carbone en phase gazeuse, $[i]$ désigne la concentration de l'espèce i en solution aqueuse, ϕ est la porosité et S repésente le taux de saturation en eau liquide.

On peut alors calculer le flux de carbone $\underline{w_C}$ comme la somme d'un terme en phase gazeuse et un terme en phase liquide calculés à partir des équations précédentes Eq. (5.46) et Eq. (5.56). Pour ce qui est des éléments H ou O, on préfère écrire la conservation de la masse totale et l'équation de conservation de la charge électrique. On écrit alors pour la conservation de la masse totale m associée au flux de masse $\underline{w}$:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = -\mathrm{div}\underline{w} \tag{5.74}$$

puis l'équation de conservation de la charge électrique :

$$\mathrm{div}\underline{j} = 0 \tag{5.75}$$

où $\underline{j}$ est le courant ionique :

$$\underline{j} = \sum_i z_i \underline{w_i} \tag{5.76}$$

où l'on condidère tous les électrolytes en solution de valence z_i et où $\underline{w_i}$ est donné par l'Eq. (5.56).

Finalement, on doit aussi considérer l'électroneutralité globale de la solution par le biais de l'équation :

$$\sum_i z_i[i] = 0 \tag{5.77}$$

C'est ainsi que ces huit équations de conservation, associées à huit inconnues principales listées Tab. 5.3 vont nous permettre de coupler chimie et transport en utilisant une méthode de résolution numérique basée sur les volumes finis (cf. Annexe A).

Chapitre 6

Ajustement et validation du modèle proposé

Dans la première partie de ce chapitre, on calibrera le modèle. On proposera une méthode pour évaluer la quantité de matière carbonatable. La cinétique de dissolution de CH sera calibrée (celle des C-S-H sera malheureusement abandonnée) et la variation de volume molaire des C-S-H sera mieux quantifiée en fonction de la formulation. Tous les paramètres utilisés seront alors récapitulés Tab. 6.3.

On présentera ensuite différents comparatifs (expérience et simulation), en terme de profils de teneur en CH et en $C\overline{C}$, de profils de taux de saturation en eau liquide et de profils de porosité. Étant donné que certains paramètres ont été fixés quelque peu arbitrairement, une étude de sensibilité sera finalement menée pour déterminer les paramètres les plus influents sur la profondeur de carbonatation.

6.1 Calibration du modèle

6.1.1 Évaluation de la quantité de portlandite carbonatable

On a pu mettre en évidence lors de nos essais de carbonatation accélérée la présence de portlandite résiduelle en zone carbonatée (cf. Tab. 3.8 et Tab. 4.6). On choisira alors comme teneur en portlandite carbonatable $n_{\mathtt{CH}}^{\text{carbonatable}}$ la quantité initiale de portandite $n_{\mathtt{CH}}$ NC à laquelle on aura soustrait la quantité finale de portlandite $n_{\mathtt{CH}}$ C mesurée par ATG en zone stabilisée en terme de fixation de CO_2.

Dans le cas des mortiers où aucune mesure ATG n'a été réalisée, on prendra $n_{\mathtt{CH}}^{\text{carbonatable}} = 0,8\ n_{\mathtt{CH}}$ NC à défaut d'une estimation plus précise. La valeur de 80 % environ se justifie par le fait que c'est ce que l'on trouve expérimentalement en moyenne sur toutes nos pâtes de ciment (Tab. 6.1).

L'influence de ce paramètre sera étudié avec l'étude de sensibilité § 6.3.

	CN	CN30	CN60	CP	CP30
$n_{\mathtt{CH}}^{\text{carb}}/n_{\mathtt{CH}}$	0,86	0,76	0,85	0,75	0,87

Tab. 6.1 – Mesures ATG : récapitulatif de la quantité de CH carbonatable (dans un état stabilisé de carbonatation) par rapport à la quantité totale de CH.

6.1.2 Proposition d'une simplification ayant trait à la carbonatation des C-S-H

Contrairement à la portlandite, on a considéré que les C-S-H ne souffraient d'aucune réduction d'accessibilité et que leur carbonatation totale était possible, même avec une cinétique. Pourtant, si l'on observe la Fig. 6.1, on constate que la quantité de $\overline{\text{CC}}$ à l'état totalement carbonaté est inférieure à la somme du calcium total disponible pour la carbonatation (cf Eq. 6.1).

$$n_{\overline{\text{CC}}} < n_{Ca}^{\text{total}} = n_{\text{CH}}^{\text{carbonatable}} + 1,7 n_{\text{CSH}} \tag{6.1}$$

On va alors chercher à quantifier la quantité de C-S-H carbonatables en fonction de la quantité totale de C-S-H et de C-S-H d'origine pouzzolanique. L'idée est de se baser sur les travaux de Groves *et al.* [74] qui mettent en évidence une carbonatation plus rapide des Op-C-S-H par rapport au inner product. Dans une approche simplificatrice, on considère que les Ip-C-S-H ne peuvent pas se carbonater. On va alors chercher à quantifier la teneur en Op-C-S-H que l'on considèrera comme étant tous carbonatables (dans un premier temps).

Comme on l'a vu précedemment, on peut assimiler Op-C-S-H et C-S-H-LD tout comme on peut considérer que les C-S-H-HD sont similaires aux Ip-C-S-H(cf. § 1.1.2). En première approximation, si l'on reprend la nomenclature proposée par Tennis et Jennings [46], on peut calculer la quantité de C-S-H HD et LD . Chez ces auteurs, la distinction est réalisée en considérant que les C-S-H LD sont accessibles aux mesures par adsorption d'azote, contrairement aux C-S-H HD. On a ainsi, dans le cas de ciment à base de CEM I :

$$r_{LD} = \frac{m_{\text{CSH}}^{\text{LD}}}{m_{\text{CSH}}} \tag{6.2}$$

$$r_{LD} = 3,017 \left(\frac{E}{C}\right) \alpha - 1,347\alpha + 0,538 \tag{6.3}$$

où r_{LD} est le rapport massique entre les C-S-H-LD et HD. Le concept de ce modèle, ajusté sur des valeurs expérimentales, est que le développement des C-S-H LD se fait dans la porosité disponible par le biais d'un rapport E/C élevé. Lorsque ce rapport diminue, la place disponible pour le développement des hydrates diminue aussi. Les C-S-H sont alors confinés et ils se développent à l'intérieur des grains de ciment. Pour CN de rapport $E/C = 0,45$, la quantité de C-S-H LD et HD est la même. On remarque ainsi que lorsqu'on est proche de la valeur limite correspondant à l'hydratation complète du ciment (0,42), la moitié des hydrates se développe à l'extérieur des grains de ciment, l'autre moitié à l'intérieur.

On peut alors se poser la question de cette répartition dans le cas de ciment contenant des additions pouzzolaniques. On propose ici d'évaluer r_{LD} des pâtes CN30, CN60 et CP30. Comme les temps caractéristiques de l'hydratation du clinker et de la réaction pouzzolaniques sont différents, on suppose que dans un premier temps, les C-S-H classiques se forment, et que leur répartition LD/HD est seulement dépendante du volume disponible pour leur formation (donc du E/C « non substitué » puisque l'on a formulé nos pâtes pour que le volume de ciment + cendres soit le même pour les formulations CN ou CP). Dans un second temps, on considère que les C-S-H d'origine pouzzolanique se forment dans la porosité capillaire. On propose ainsi l'équation suivante permettant de calculer $n_{\text{CSH}}^{\text{carbonatable}}$ (Eq. 6.4) :

$$n_{\text{CSH}}^{\text{carbonatable}} = r_{LD}\, n_{\text{CSH}}^{\text{classiques}} + n_{\text{CSH}}^{\text{pouzzolaniques}} \tag{6.4}$$

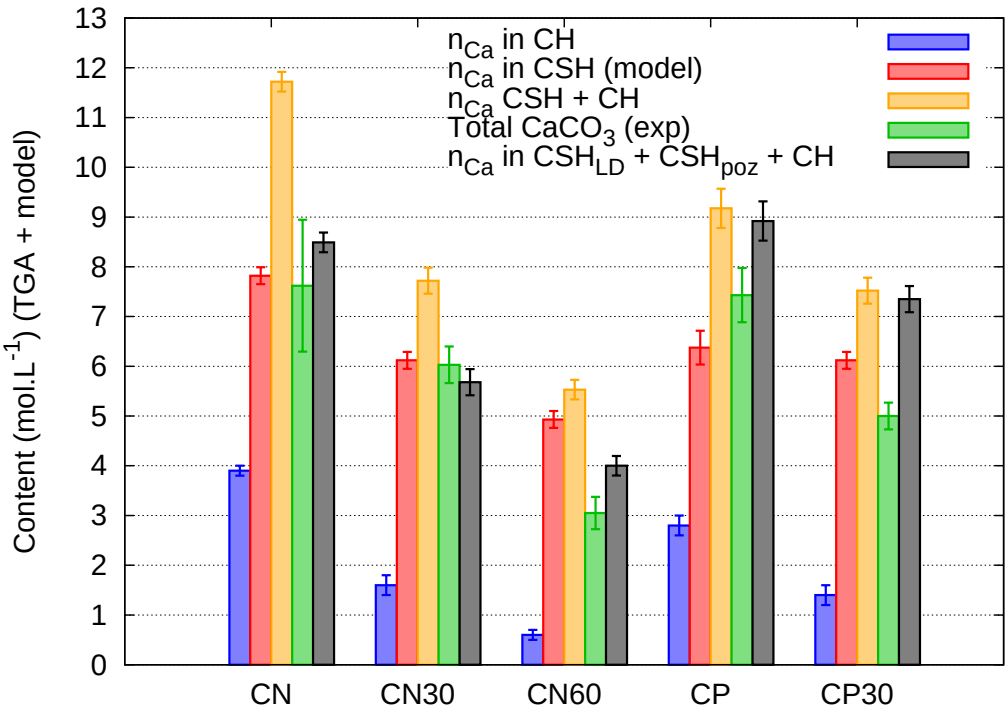


Fig. 6.1 – Nécessité de ne prendre en compte qu'une partie des C-S-H pour la carbonatation : si l'on additionne la quantité totale de Ca disponible dans les C-S-H (rouge) et dans CH (bleu), on obtient une quantité bien supérieure (jaune) à la quantité finale de $\overline{\text{CC}}$ constatée expérimentalement (vert). Ceci est en partie corrigé si l'on ne prend en compte que les C-S-H dit LD et CH (noir).

Avec r_{LD} donné par l'Eq. (6.3) dans laquelle E/C « non substitué » $=(E/C)^{\text{ns}} = 0{,}45$ pour CN30 et CN60 et $(E/C)^{\text{ns}} = 0{,}6$ pour CP30. α est le degré d'hydratation du clinker mesuré par ATG, et la répartition C-S-H classiques et C-S-H pouzzolaniques est tirée du modèle d'hydratation développé par Nguyen [58] sur la base des travaux de Papadakis *et al.* [56]. On constate ainsi Fig. 6.1 que la quantité de calcium disponible dans $n_{\text{CSH}}^{\text{carbonatable}} + n_{\text{CH}}$ est bien plus proche de la quantité de carbonates de calcium produits, particulièrement pour CN, CN30 et CN60. Dans le cas de CP et CP30, la quantité de calcium disponible est probablement surestimée étant donné nos hypothèses simples, notamment en considérant le (E/C) non substitué et en considérant que tous les C-S-H pouzzolaniques sont carbonatables.

On affine encore ce calcul de la matière carbonatable en considérant que tous les C-S-H LD ne seront pas accessibles à la carbonatation. On présente Fig. 6.2 la distinction faite pour les C-S-H. Pour de forts rapports E/C, où la quantité de C-S-H LD est importante, on observe une réduction d'accessibilité. Tous les C-S-H LD ne sont pas homogènes, certains étant plus poreux que d'autres. Les plus denses seront accessibles aux mesures d'adsorption d'azote, mais pas à la diffusion du dioxyde de carbone. Pour justifier cela, on peut avancer deux arguments :

- L'encombrement stérique du CO_2 est plus important que celui de N_2 ;
- Le diazote est inerte, contrairement au dioxyde de carbone qui crée des carbonates de calcium gênant sa progression au sein des pores de gel.

Il faut corriger notre estimation de la quantité de matière carbonatable accessible au CO_2.

En ajustant les paramètres de la loi empirique proposée par Tennis et Jennings [46] sans trop la dénaturer, on propose l'Eq. (6.6) une loi permettant de calculer la quantité de C-S-H carbonatable

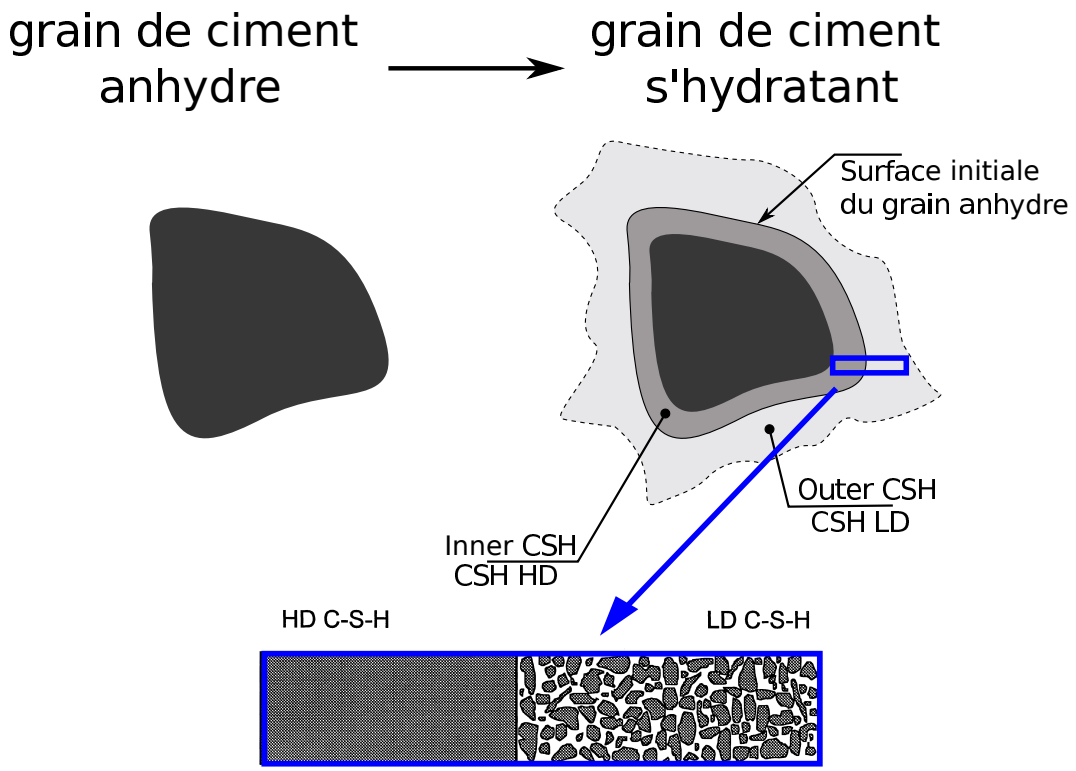


Fig. 6.2 – Schématisation de la distribution des C-S-H [46]. Dans notre cas, il semble que pour de forts E/C, la quantité de C-S-H carbonatable soit inférieure à la quantité de C-S-H LD.

plus réaliste pour les forts $E/C > 0,45$. On présente alors les résultats obtenus Fig. 6.4 où l'on observe une nette amélioration de la prédiction après ajustement de la nouvelle fonction (méthode des moindres carrés réalisée par le logiciel gnuplot). L'expression de cette nouvelle fonction r_{carb} est présentée Fig. 6.3. Le choix d'une fonction affine par morceaux est arbitraire, mais il se justifie car pour des E/C faibles (inférieurs à 0,45), les résultats prédits pour les mortiers par le calcul de r_{LD} donné par l'Eq. (6.3) avec $E/C = 0,4$(cf. § 6.2.1) sont cohérents. D'autre part, $E/C = 0.42$ est souvent un rapport limite qui représente un changement de comportement (rapport stœchiométrique d'épuisement du ciment).

$$n_{\text{CSH}}^{\text{carbonatable}} = r_{\text{carb}} n_{\text{CSH}}^{\text{classiques}} + n_{\text{CSH}}^{\text{pouzzolaniques}} \tag{6.5}$$

$$\forall\ (E/C)^{\text{ns}} \geq 0,45, \quad r_{\text{carb}} = 0,72 \left(\frac{E}{C}\right)^{\text{ns}} \alpha - 0,33\alpha + 0,538 \tag{6.6}$$

$$\forall\ (E/C)^{\text{ns}} \leq 0,45, \quad r_{\text{carb}} = r_{LD} \tag{6.7}$$

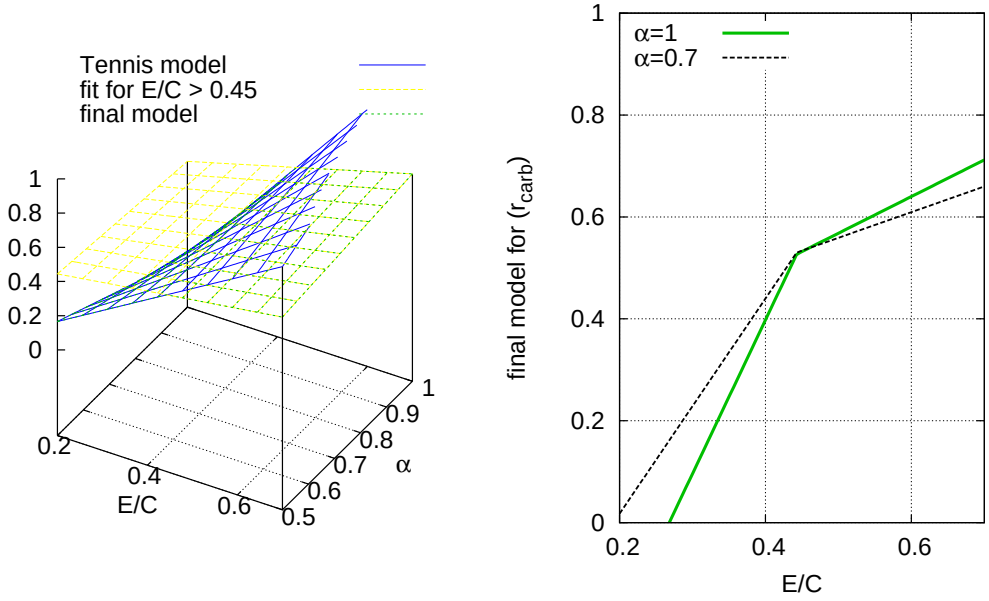


Fig. 6.3 – Tracé de $r_{\text{carb}} = n_{\texttt{CSH}}^{\text{carbonatable}}/n_{\texttt{CSH}}^{\text{classiques}}$ en fonction du E/C et du degré d'hydratation.

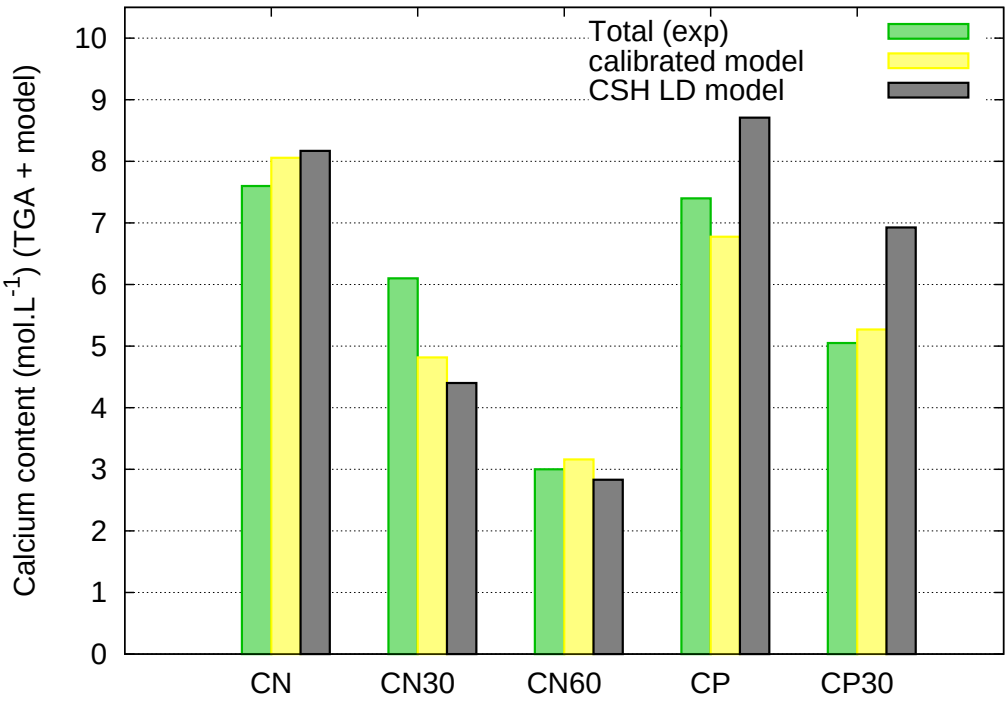


Fig. 6.4 – Nécessité de ne prendre en compte qu'une partie des `C-S-H` pour la carbonatation : comparaison de la quantité expérimentale de carbonates de calcium mesurée (vert) avec le modèle proposé Eq. (6.6) (jaune) tiré du modèle Eq. (6.4) (noir).

6.1.3 Hypothèse sur l'eau de structure libérée par la carbonatation

Comme étayé par l'étude expérimentale, les C-S-H ne libèrent pas d'eau de structure. On se basera sur les équations de bilan suivantes pour décrire la carbonatation de la portlandite et des C-S-H :

$$\begin{aligned} \mathtt{C}_{1,7}\mathtt{SH}_\mathtt{z} + 1,7\overline{\mathtt{C}} &\rightarrow \mathtt{SH}_\mathtt{z} + 1,7\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}} \\ \mathtt{CH} + \overline{\mathtt{C}} &\rightarrow \mathtt{C}\overline{\mathtt{C}} + \mathtt{H} \end{aligned} \tag{6.8}$$

Une mole de portlandite carbonatée relargue une mole d'eau. Le gel de silice et les C-S-H conservent le même degré d'hydratation. On étudiera l'influence de cette hypothèse en modifiant la quantité d'eau relarguée par mole de C-S-H carbonatés au § 6.3 présentant l'étude de sensibilité des différents paramètres du modèle.

6.1.4 Calibration des cinétiques chimiques

On souhaite alors calibrer les cinétiques chimiques décrites précédemment : d'une part la cinétique de dissolution de la portlandite § 5.2.4 qui sera calibrée en considérant les C-S-H à l'équilibre thermodynamique, d'autre part la cinétique de décalcification des C-S-H § 5.2.4 qu'on tentera de calibrer en présence de la cinétique de dissolution de CH précédemment ajustée.

Cinétique sur la dissolution de CH

On calibre dans un premier temps la cinétique de dissolution de la portlandite. Les C-S-H sont à l'équilibre thermodynamique. On réutilise les valeurs proposées par Thiéry [14] pour ce qui est de h et D et on ajuste R_0 sur la valeur de la teneur en CH au bord de l'éprouvette après 4 semaines de carbonatation accélérée. On présente ainsi sur la Fig. 6.5 l'évolution de la teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$ et en CH au bord de l'éprouvette (*i.e.*que le transport n'est pas pris en compte) pour la pâte de ciment CN et sur la Fig. 6.6 pour CP. Les points expérimentaux sont ceux obtenus par ATG au bord de l'éprouvette. L'écart sur CN pour la teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$ totale est dû au comportement particulier en $x = 0$ déjà observé par les mesures ATG. Le même travail a été réalisé pour les pâtes de ciment CN30, CN60 et CP (cf. Fig. 6.7).

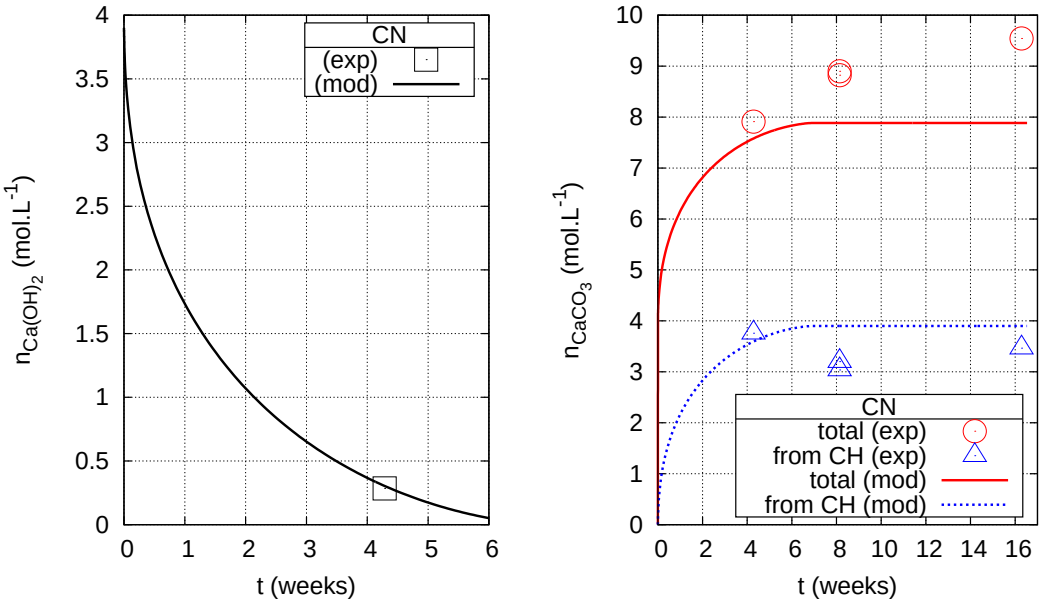
En ce qui concerne les mortiers M0 et M20, on remarque par ailleurs que la cinétique sur la dissolution de la portlandite ne suffit pas à décrire correctement l'évolution de la teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$. En effet, la Fig. 6.8 illustre clairement le fait que la teneur en $\mathtt{C}\overline{\mathtt{C}}$ mesurée par gammadensimétrie évolue au cours du temps, et ce alors que la quantité de portlandite est très faible (mortier M20). Cela confirme qu'il est nécessaire d'introduire une cinétique sur la décalcification des C-S-H pour améliorer la description.

Cinétique sur la décalcification des C-S-H

On cherche ainsi à ajuster le paramètre τ décrit Eq. (6.9) qui représente le temps caractéristique de décalcification (cf. § 5.2.4).

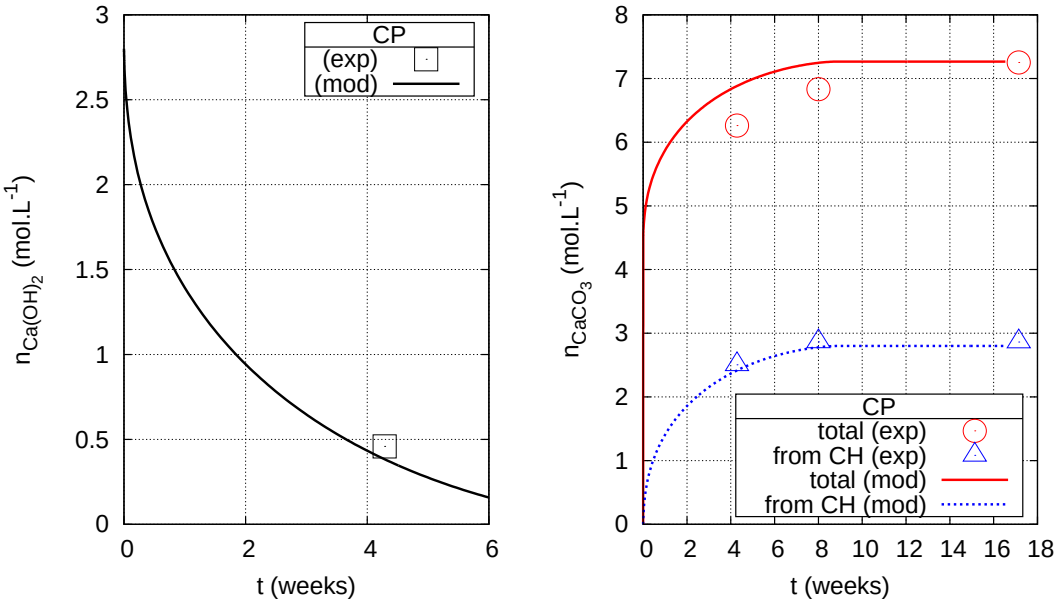
$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau}\left(\ln(S_{\mathtt{CH}}^{\mathrm{Eq}}) - \ln(S_{\mathtt{CH}})\right) \tag{6.9}$$

On réalise plusieurs simulations sans transport de matière, en augmentant progressivement la concentration en dioxyde de carbone jusqu'à un maximum de 10 % (rampe puis palier à 10 %, cf. Fig. 6.9),



(a) (b)

Fig. 6.5 – (a) : calibration de la cinétique de dissolution de CH pour la pâte de ciment CN en utilisant les mesures ATG à 30 jours au bord de l'éprouvette ($x = 0$). (b) : illustration de la quantité de $\overline{\text{CC}}$ en $x = 0$ après calibration.



(a) (b)

Fig. 6.6 – (a) : calibration de la cinétique de dissolution de CH pour la pâte de ciment CP en utilisant les mesures ATG à 30 jours au bord de l'éprouvette ($x = 0$). (b) : illustration de la quantité de $\overline{\text{CC}}$ en $x = 0$ après calibration.

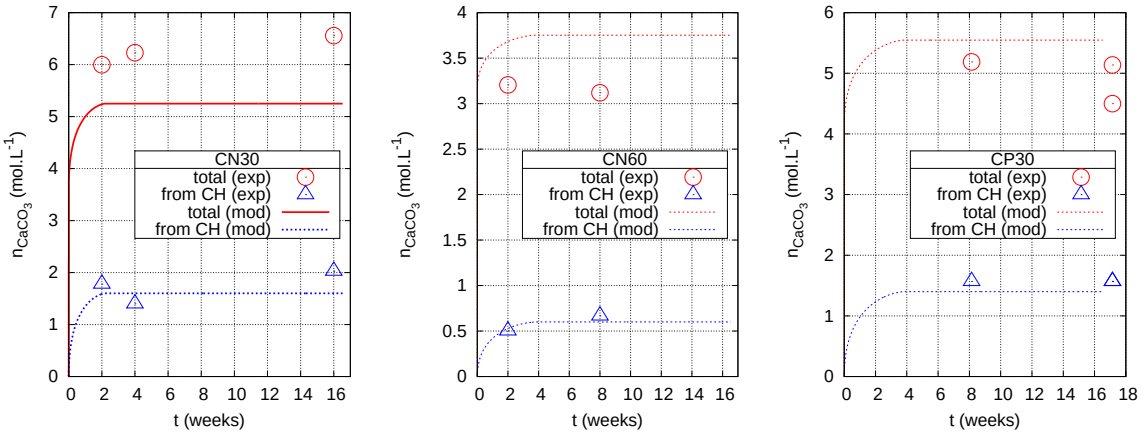


Fig. 6.7 – Teneur en $\overline{CC}$ après calibration de la cinétique de dissolution de CH pour les pâtes de ciment CN30, CN60 et CP30.

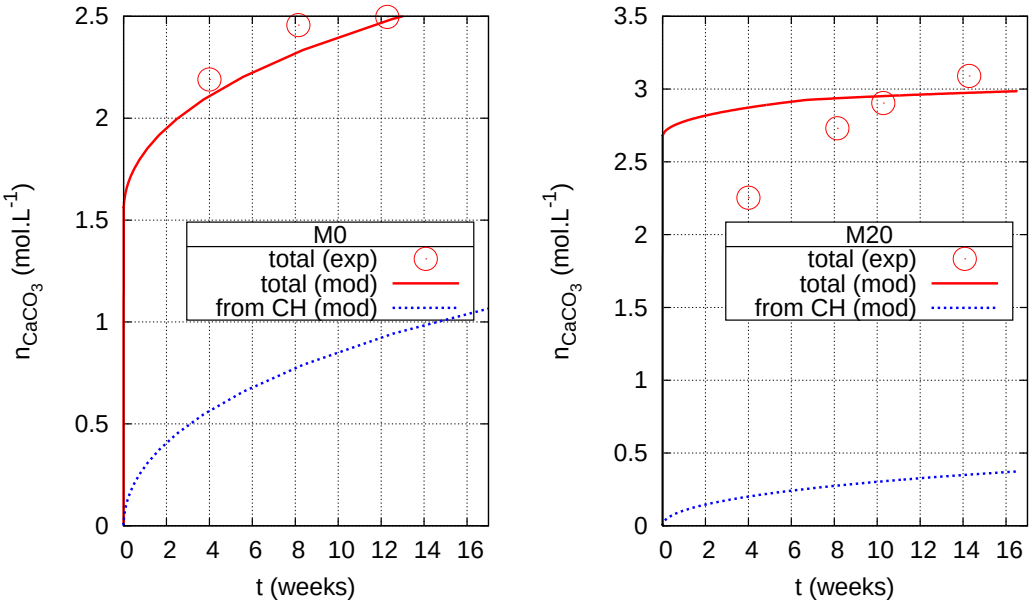
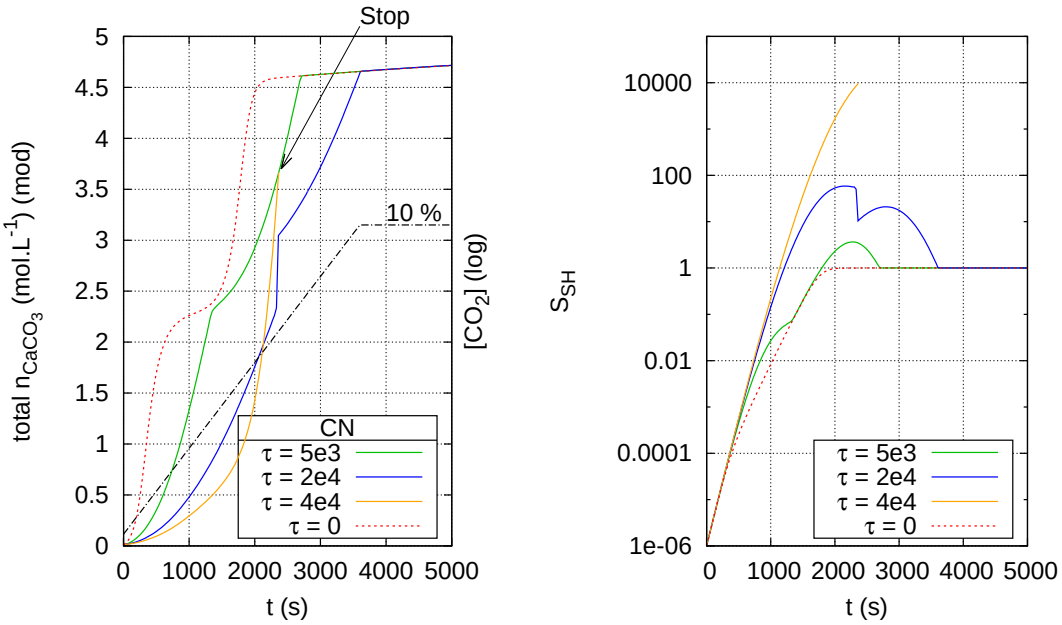


Fig. 6.8 – Teneur en $\overline{CC}$ après calibration de la cinétique de dissolution de CH pour les mortiers M0 et M20.

ceci pour des raisons numériques. Pour de faibles valeurs de τ, on se rend alors compte que l'introduction de cette cinétique n'a d'effet que lorsque la concentration en dioxyde de carbone extérieur n'a pas atteint sa valeur maximum. On cherche alors à augmenter ce temps caractéristique de décalcification. On aboutit ainsi à un problème numérique (le code s'arrête). L'approche est correcte thermodynamiquement parlant, mais elle aboutit pourtant à des effets assez inattendus. On a tracé la sursaturation en gel de silice $S_{\mathtt{SH}}$, toujours Fig. 6.9 en fonction du temps pour différentes valeurs de τ. Pour τ=0, il n'y a pas de cinétique. Lorsqu'on augmente τ, on provoque une sursaturation en gel de silice dissout : il y a trop de silicium en solution puisqu'on freine la chute du $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ sans précipiter de gel de silice. Il faudrait prendre en compte la précipitation de gel de silice coexistant avec les C-S-H.

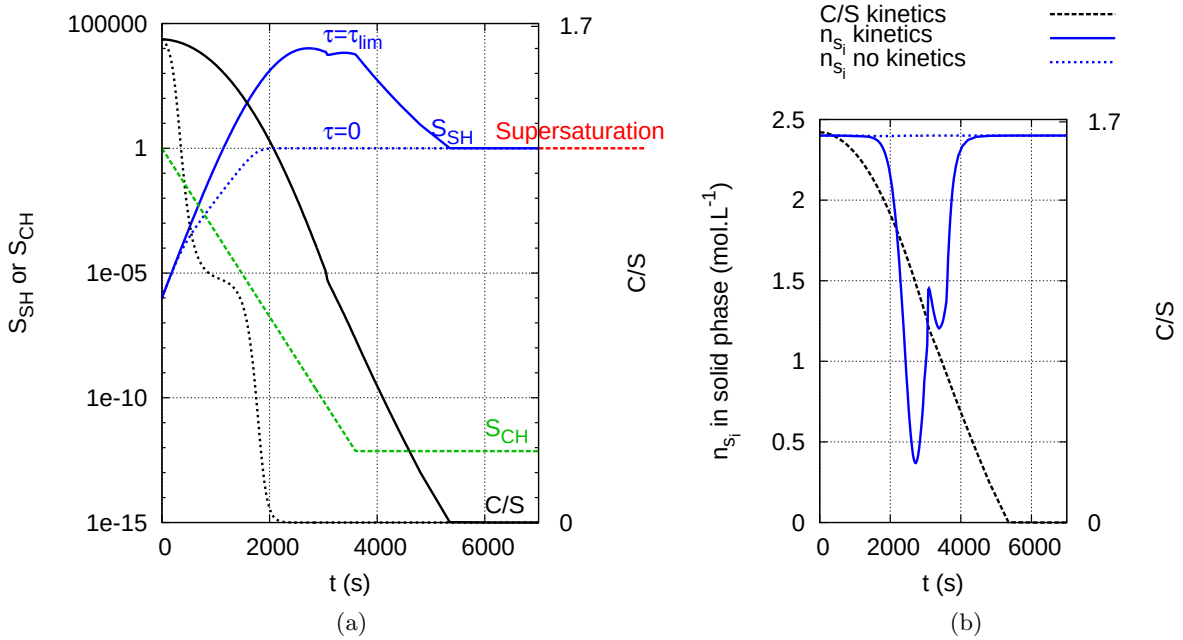
On présente au final Fig. 6.10.a deux cas de simulations, l'une sans cinétique sur les C-S-H, l'autre avec une cinétique avec $\tau = \tau_{lim}$ valeur limite pour laquelle le code de calcul ne s'arrête pas. On y a tracé les valeurs de la saturation en portlandite $S_{\mathtt{CH}}$, en gel de silice $S_{\mathtt{SH}}$, et le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$. Au final, on retarde bien la chute du rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$, mais au prix d'une sursaturation très importante en gel de silice qui ne précipite pas (cf. Fig. 6.10.b). La concentration en solution d'acide silicique (H_4SiO_4) est bien trop importante, et le modèle s'arrête. Ainsi, il semblerait que notre approche soit un échec pour ce qui est de freiner la formation de $\mathtt{C\overline{C}}$ venant des C-S-H à l'aide d'une cinétique. En effet, même si l'on se place dans le cas où le calcul s'effectue ($\tau < \tau_{lim}$), on retarde la décalcification de quelques milliers de secondes, ce qui est parfaitement négligeable au vu des profils de carbonates de calcium qui semblent évoluer sur plusieurs jours (Fig. 6.8) et de la largeur du front de carbonatation observé sur toutes nos formulations.

On détaillera dans les perspectives (§ 7) comment l'on pourrait développer une autre approche qui permette de retarder la formation de carbonates de calcium sans provoquer de sursaturation en gel de silice. Étant donné que le calcul avec cinétique ne fonctionne que pour des valeurs de τ qui n'ont aucune influence notoire sur la forme des profils, on se contentera de la cinétique sur la dissolution de la portlandite comme mécanisme limitant la formation de $\mathtt{C\overline{C}}$. Les C-S-H seront alors considérés à l'équilibre themodynamique comme décrit § 5.2.1.



(a) (b)

Fig. 6.9 – Calibration de la valeur de τ Eq. (6.9). On augmente progressivement τ jusqu'à ce que le modèle numérique s'arrête (a). On illustre en (b) la saturation en gel de silice $S_{\mathtt{SH}}$ au cours des mêmes simulations numériques.



(a) (b)

Fig. 6.10 – Comparaison de deux simulations numériques, avec et sans cinétiques sur les C-S-H. On trace $S_{\mathtt{CH}}$, $S_{\mathtt{SH}}$ et $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ en fonction du temps (a). Pour mettre en évidence la dissolution des C-S-H sans précipitation de gel de silice lorsqu'on utilise une cinétique, on trace la quantité de silicium en phase solide (b)

Variation du volume molaire des C-S-H

On a montré précédemment que la quantité de C-S-H carbonatable évoluait avec le E/C. Si l'on se contente alors d'exprimer la variation de volume molaire des C-S-H avec la loi énoncée Eq. (6.10) établie sur la base de données expérimentales où β est très variable, nous restons assez imprécis dans la description de l'évolution de la microstructure, et donc dans l'évolution des propriétés de transport. Il faut connaître β pour chaque formulation. On peut ainsi raisonnablement penser que cette variation de volume molaire reste dans les limites fixées précédemment, mais varie légèrement en fonction de la densité « locale » des C-S-H carbonatables. On va alors chercher à introduire une fonction, ajustée empiriquement, qui traduise les hétérogénéités en terme de volume molaire des C-S-H en fonction de la formulation.

$$V_{\mathtt{CSH}}(t_0) - V_{\mathtt{CSH}}(t) = \beta \left(1 - \frac{\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t)}{\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}(t0)}\right) \tag{6.10}$$

Le coefficient β est ajusté pour CP et CN30, en considérant les valeurs de porosité obtenues à l'état final. On peut vraisemblablement penser que, dans le cadre de cette étude, cette variation de volume molaire des C-S-H peut être reliée à la quantité de C-S-H carbonatables et de C-S-H dits pouzzolaniques.

$$\beta = \quad 0,02 + 0,003 n_{\mathtt{CSH}}^{\text{carb}} \quad -0,0036 n_{\mathtt{CSH}}^{\text{pouz}} \tag{6.11}$$

$$\beta = \quad 0,02 + 0,003 n_{\mathtt{CSH}}^{\text{classiques}} \quad -0,0006 n_{\mathtt{CSH}}^{\text{pouz}} \tag{6.12}$$

Avec $n_{\mathtt{CSH}}^{\text{carb}}$ calculé à partir de l'Eq. (6.6) et $n_{\mathtt{CSH}}^{\text{pouz}}$ déduit d'un modèle d'hydratation (on rapelle ici que l'on a considéré que pour les formulations contenant des cendres volantes, $n_{\mathtt{CSH}}^{\text{carb}}$ contient $n_{\mathtt{CSH}}^{\text{pouz}}$, cf Eq. 6.5). On remarquera le signe négatif devant le facteur pouzzolanique indiquant que, selon cette calibration, une baisse plus faible du volume de la phase solide est observée lors de la décalcification des C-S-H pouzzolaniques par rapport aux C-S-H que l'on a qualifiés de classiques.

On a rassemblé les valeurs finalement considérées pour β Tab. 6.2 calculées selon l'Eq. 6.12.

	CN	CN30	CN60	CP	CP30	M0	M20
β (L.mol^{-1})	0,027	0,021	0,018	0,027	0,021	0,023	0,025

Tab. 6.2 – Valeurs considérées pour β calculées selon l'Eq. 6.12.

6.2 Confrontation des simulations numériques avec les résultats expérimentaux

Les paramètres clés pour effectuer des simulations numériques ont été présentés dans les paragraphes précédents. On peut alors effectuer plusieurs calculs prenant en compte le transport pour les différentes formulations étudiées pendant cette thèse.

On résume dans le Tab. 6.3 les paramètres caractéristiques des matériaux qui ont permis de déterminer les variables d'entrée propres à chaque formulation (fond grisé).

Les calculs ont été réalisés sur un ordinateur de la marque *DELL*, modèle *Précision M6400* (acheté en 2009), bi-processeurs de marque Intel Core^{TM}2 Duo CPU T9550 @ 2.66GHz $\times$ 2. Les temps de calcul sont fortement dépendants de la taille du maillage, de la valeur choisie pour la tolérance de calcul et des conditions hydriques initiales. On récapitule Tab. 6.4 des ordres de grandeur pour les calculs réalisés.

Un aperçu global des résultats que l'on peut obtenir avec notre modèle numérique est présenté sur la Fig. 6.11. On y a tracé toutes les informations essentielles ($\frac{C}{S}$, pH et assemblage des phases) pour chaque formulation après 1 semaine de carbonatation accélérée. Le but est ici d'illustrer le comportement global de nos pâtes vis-à-vis du CO_2. On s'attardera ensuite dans les paragraphes suivants à comparer les résultats de simulation avec les résultats expérimentaux.

La représentation adimensionelle de l'assemblage des phases solides a l'intérêt d'être visuelle car elle permet d'observer sur la même figure :
- La variation de porosité entre un état sain et carbonaté (effet de colmatage) ;
- La distribution des phases liquide et gazeuse (ce qui influence fortement la diffusion du dioxyde de carbone) ;
- La distribution volumique entre C-S-H, CH et $C\overline{C}$;
- L'étalement plus ou moins prononcé du front de carbonatation dû à la cinétique de dissolution de la portlandite.

De plus, nous illustrons sur la Fig. 6.11
- le rapport $\frac{C}{S}$ associé aux C-S-H carbonatables, qui chute brutalement au niveau du front de carbonatation (du fait d'une non prise en compte de la cinétique) ;
- le profil de pH donne une information sur la solution interstitielle.

Ces constatations faites, on peut alors comparer nos résultats expérimentaux à ces résultats numériques. On s'intéressera dans un permier temps à la chimie de la carbonatation (profils de CH et de $C\overline{C}$), puis aux aspects microstructuraux et hydriques (profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide), pour finalement proposer des courbes d'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps.

6.2.1 Comparaison des profils expérimentaux et numériques de CH et de $C\overline{C}$

On présente ici les résultats de profils de teneur en carbonates de calcium et de portlandite. Les Fig. 6.12 et Fig. 6.13 comparent les profils de CH obtenus sur les différentes formulations de pâte de ciment. Les Fig. 6.14 et Fig. 6.15 présentent les profils de teneur en $C\overline{C}$, obtenus numériquement et expérimentalement par ATG.

Grandeur	unité	CN	CN30	CN60	CP	CP30
Formulation						
E	$kg.m^{-3}$	586	586	586	654	654
C	$kg.m^{-3}$	1303	912	521	1090	763
Cv	$kg.m^{-3}$	0	273	546	0	228
E/C	-	0,45	0,64	1,13	0,6	0,86
Microstructure						
ρ_{app}	$g.cm^{-3}$	1,51 ± 0,03	1,33 ± 0,03	1,15 ± 0,07	1,29 ± 0,05	1,13 ± 0,03
ϕ_w	%	42,4 ± 0,8	48,5 ± 1,1	52,5 ± 0,5	50,3 ± 1,8	56,3 ± 1,2
ϕ_{Hg}	%	19,2 ± 0,7	29,2 ± 1,1	37,8 ± 1,0	31,0 ± 2,1	42,7
k_{int}	10^{-19} m^2	1,4	2,8	1,7	6,5	2,1
ϕ_γ	%	37,9 ± 0,7	47,4 ± 1,2	52,9 ± 1,7	47,1 ± 0,6	54,9 ± 1,0
Chimie						
α	-	0,86 ± 0,02	0,83 ± 0,01	0,98 ± 0,01	0,84 ± 0,04	0,93 ± 0,01
$n_{\mathtt{CH}}^{\text{carbonatable}}$	mol/L^{-1}	3,9 ± 0,1	1,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	2,8 ± 0,2	1,4 ± 0,2
$R_{\mathtt{CH}}$	μm	40	23	30	45	30
$n_{\mathtt{CSH}}$	mol/L^{-1}	4,6 ± 0,1	3,6 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,6 ± 0,1
Données complémentaires						
$n_{\mathtt{CSH}}^{\text{classiques}}$	mol/L^{-1}	4,6	3,0	2,0	3,7	2,9
$n_{\mathtt{CSH}}^{\text{pouzzolaniques}}$	mol/L^{-1}	0	0,6	0,9	0	0,7
$n_{\mathtt{CSH}}^{\text{carbonatables}}$	mol/L^{-1}	2,4	2,2	1,9	2,3	2,6
Alcalins						
$[Na]$	mol/L^{-1}	0,019	0,017	0,017	0,013	0,012
$[K]$	mol/L^{-1}	0,012	0,015	0,018	0,008	0,011

Tab. 6.3 – Tableau récapitulatif des différentes grandeurs physiques et chimiques associées aux différentes formulations à l'état sain (NC). Les données d'entrée du modèle sont mises en évidence.

Taille du maillage	1 élément (pas de transport)	50 éléments	100 éléments
Temps de calcul	$<$ 5 secondes	$\simeq$ 5–15 minutes	$\simeq$ 1–2 heures

Tab. 6.4 – Temps de calcul nécessaire pour effectuer des simulations de carbonatation accélérée allant jusqu'à 52 semaines (1 an).

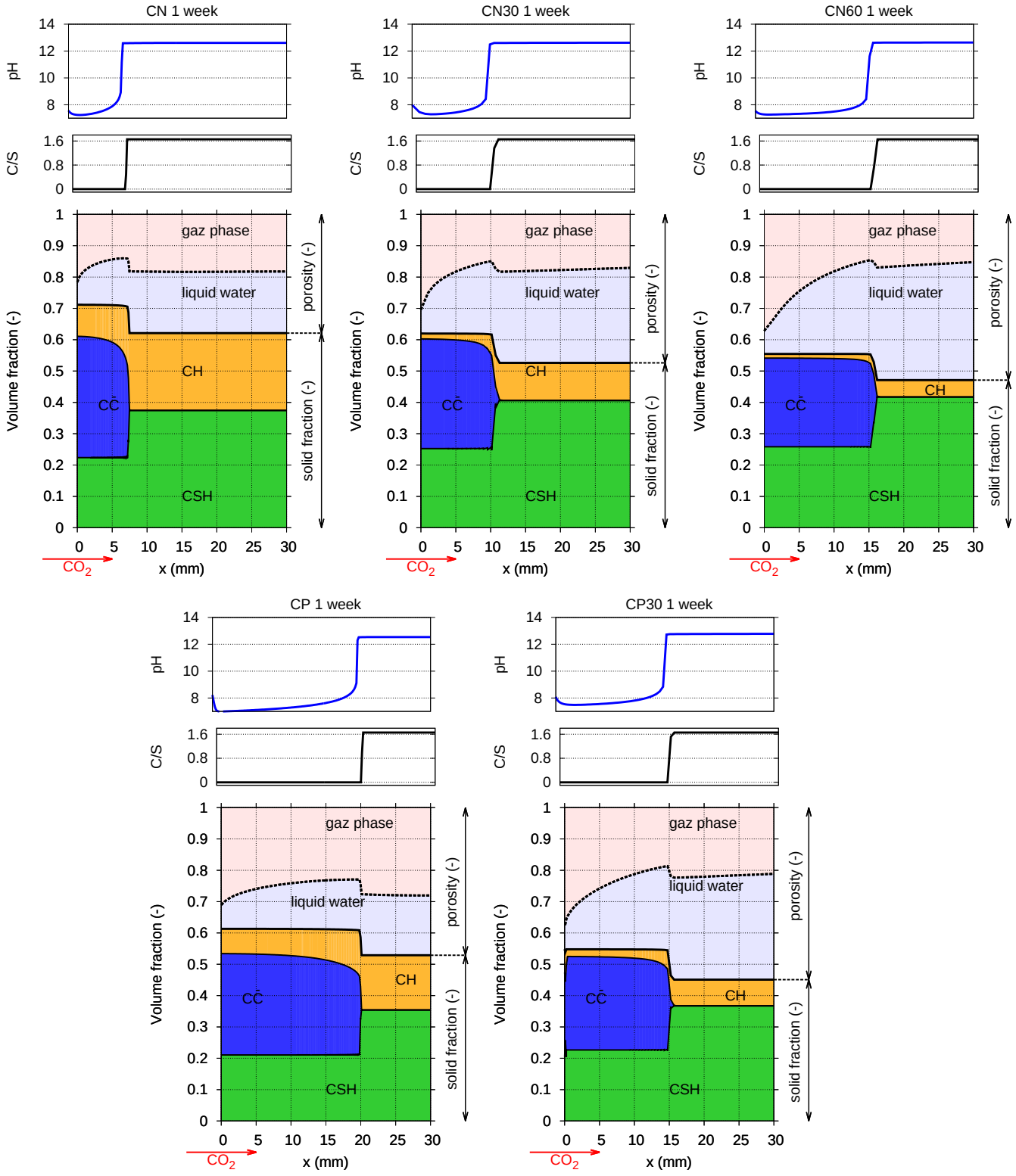


Fig. 6.11 – Aperçu global des résultats de simulation numérique de carbonatation accélérée après 1 semaine. On trace, pour chaque formulation, le profil de pH, le profil de $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ des C-S-H carbonatables, et la distribution volumique adimensionnée des différentes phases (solide, liquide et gaz).

Sur toutes les formulations, on constate les mêmes phénomènes :

- Le front de portlandite n'est pas raide grâce à une bonne description de la cinétique de dissolution ;
- Le front de $\overline{\text{CC}}$ est trop raide, malgré la cinétique sur la dissolution de la portlandite. Il apparaît essentiel d'introduire une cinétique sur la décalcification des C-S-H ;
- La quantité de matière carbonatable a été assez bien estimée, l'erreur principale venant d'une surestimation de la quantité de C-S-H carbonatables sur certaines formulations (CN60 notamment) ;
- On observe un phénomène intéressant sur les pâtes CN30 et CP30 : une dissolution de $\overline{\text{CC}}$ et une reprécipitation de CH au bord de l'éprouvette. Ce phénomène est dû à une forte accumulation d'alcalins au bord de l'éprouvette (car pas de lixiviation possible due à la conservation de Na et K) étant donné le transport advectif. Le pH remonte alors suffisamment pour faire reprécipiter de la portlandite sur le noeud du bord de l'éprouvette (cf. Fig. 6.24 et Fig. 6.25). Bien qu'assez irréaliste quantitativement (on n'observe pas une telle dissolution de $\overline{\text{CC}}$ et reprécipitation de CH expérimentalement), on peut supposer que la quantité toujours plus importante de CH mesurée expérimentalement au bord des éprouvettes peut être en partie due à ce phénomène ;
- Le $\frac{\text{C}}{\text{S}}$ s'annule en zone carbonatée alors que l'on avait mis en évidence expérimentalement que sa valeur minimale est de 0,4 environ. Ceci est dû au fait que le modèle calcule le $\frac{\text{C}}{\text{S}}$ des C-S-H carbonatables et ne prend pas en compte la quantité de C-S-H non carbonatables qui ont un $\frac{\text{C}}{\text{S}}$ de 1,7.

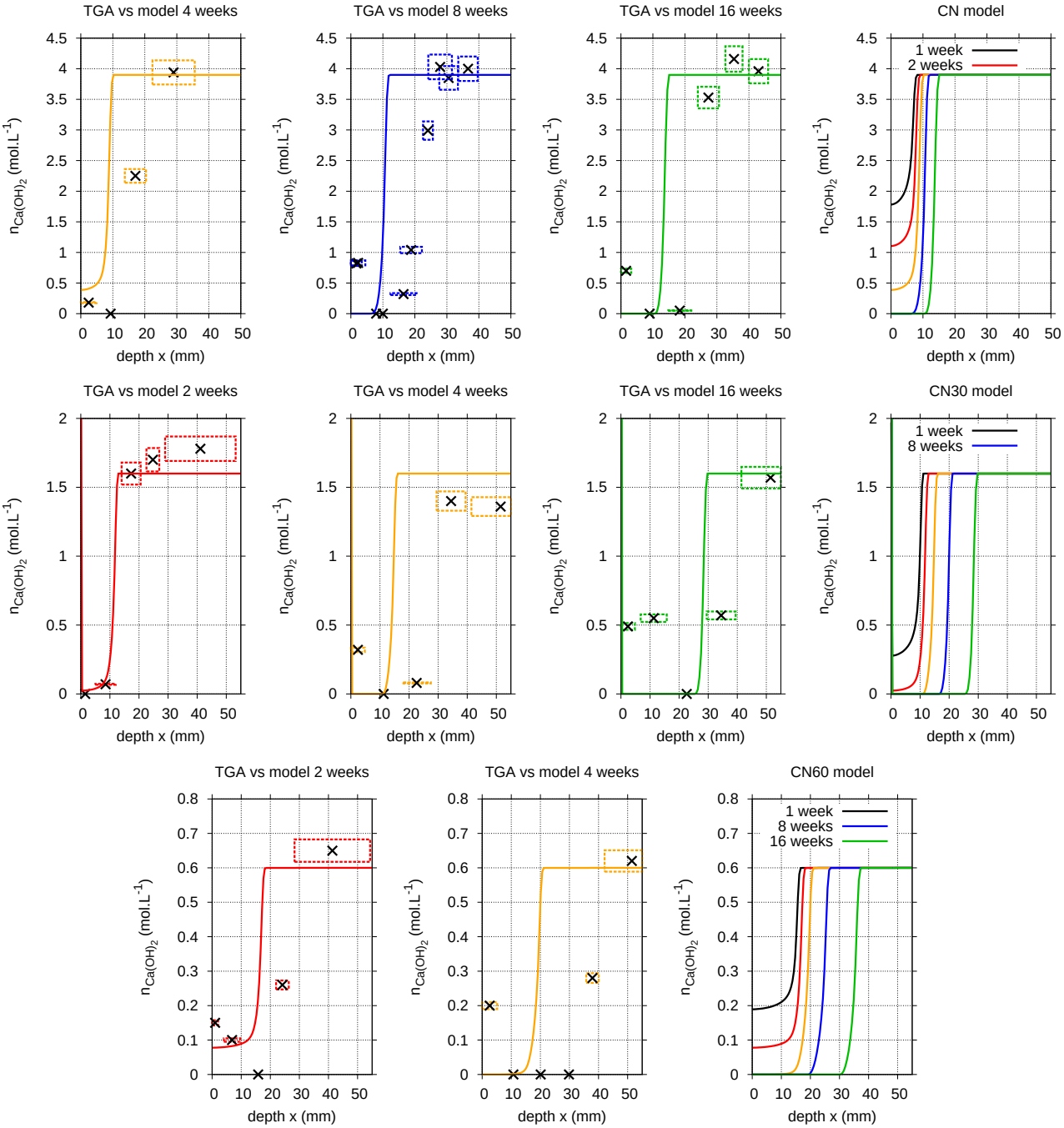


Fig. 6.12 – Profils de teneur en CH, comparaison des résultats ATG et de modélisation pour CN, CN30 et CN60.

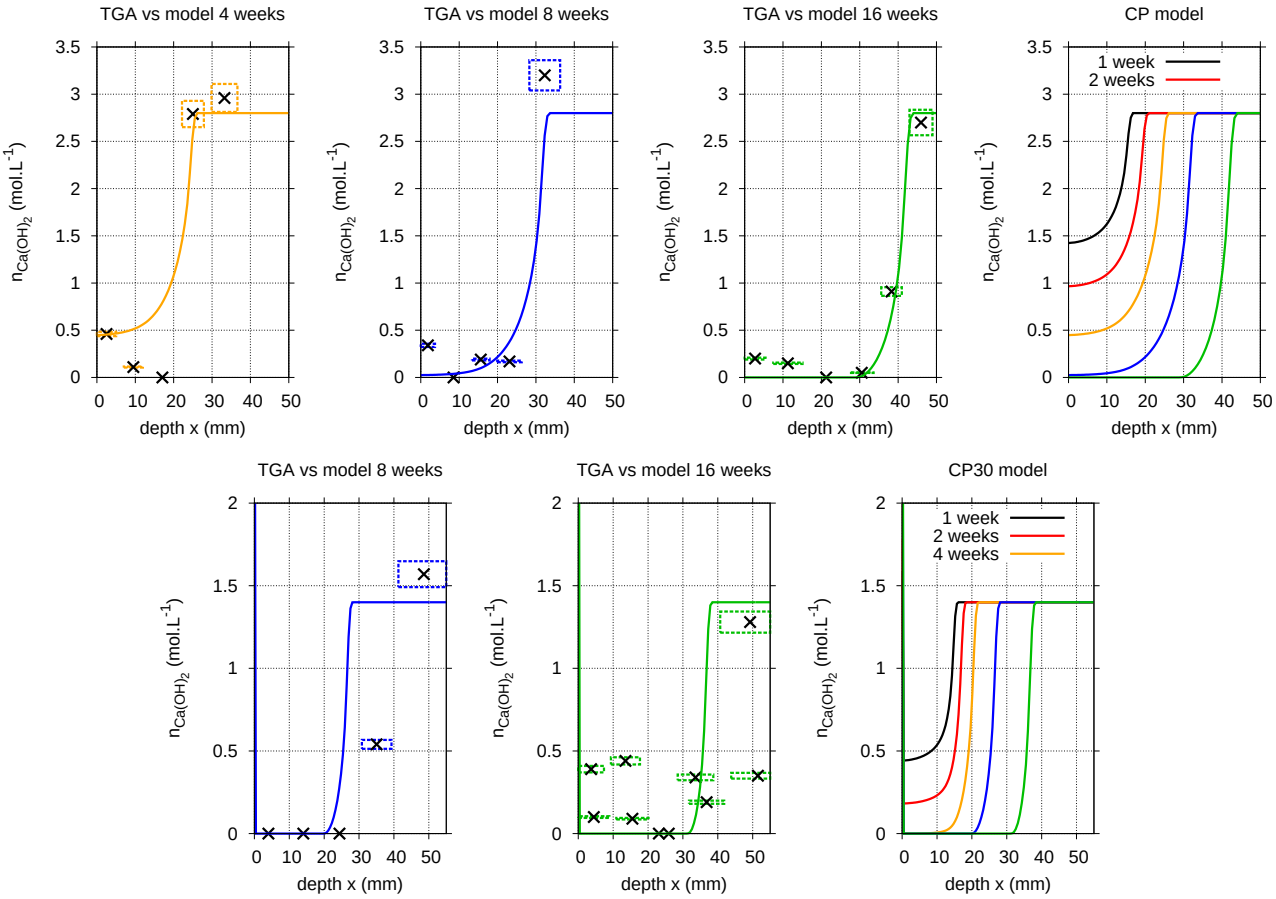


Fig. 6.13 – Profils de teneur en CH, comparaison des résultats ATG et de modélisation pour CP et CP30.

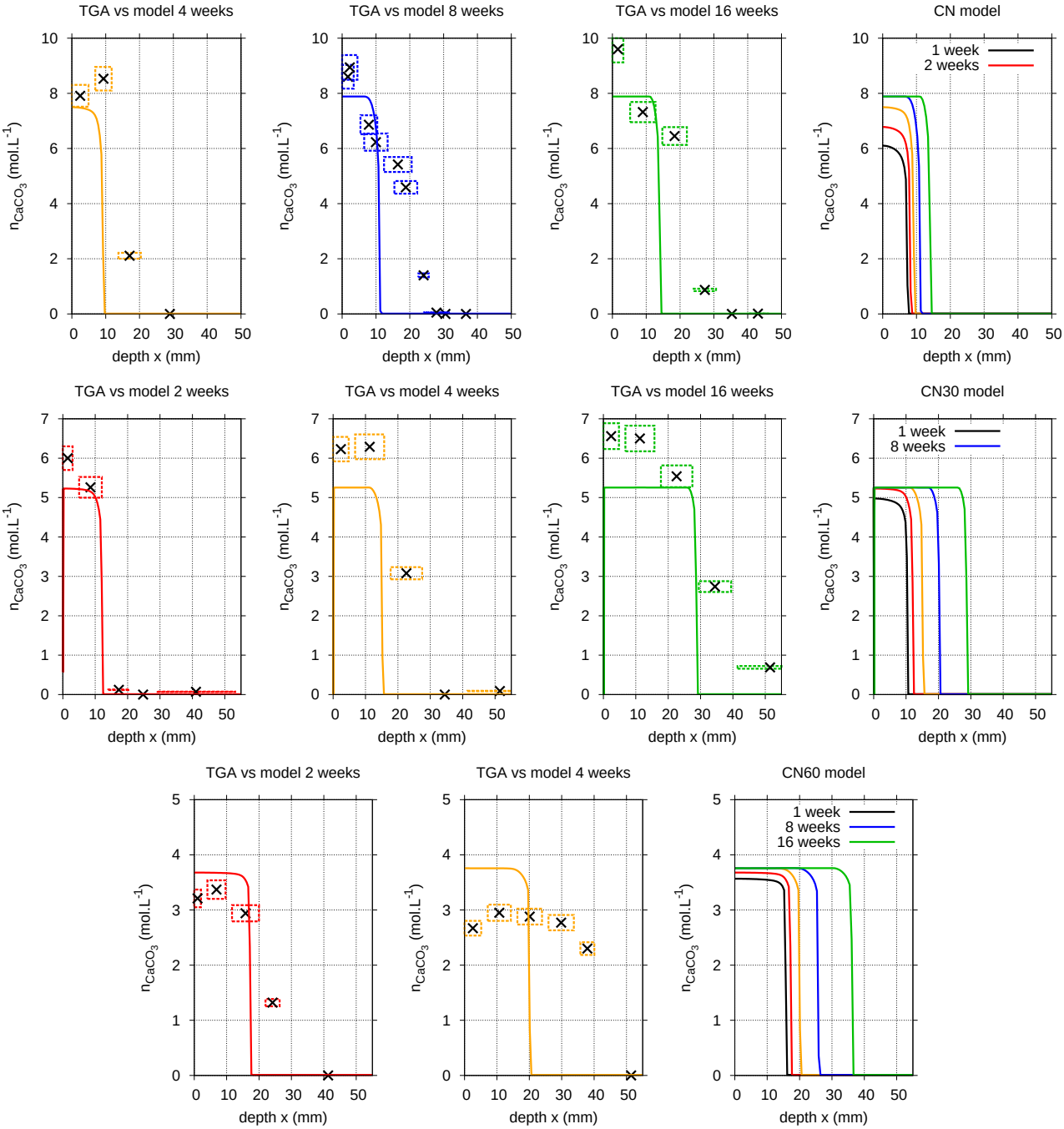


Fig. 6.14 – Profils de teneur en $\overline{CC}$, comparaison des résultats ATG et de modélisation pour CN, CN30 et CN60.

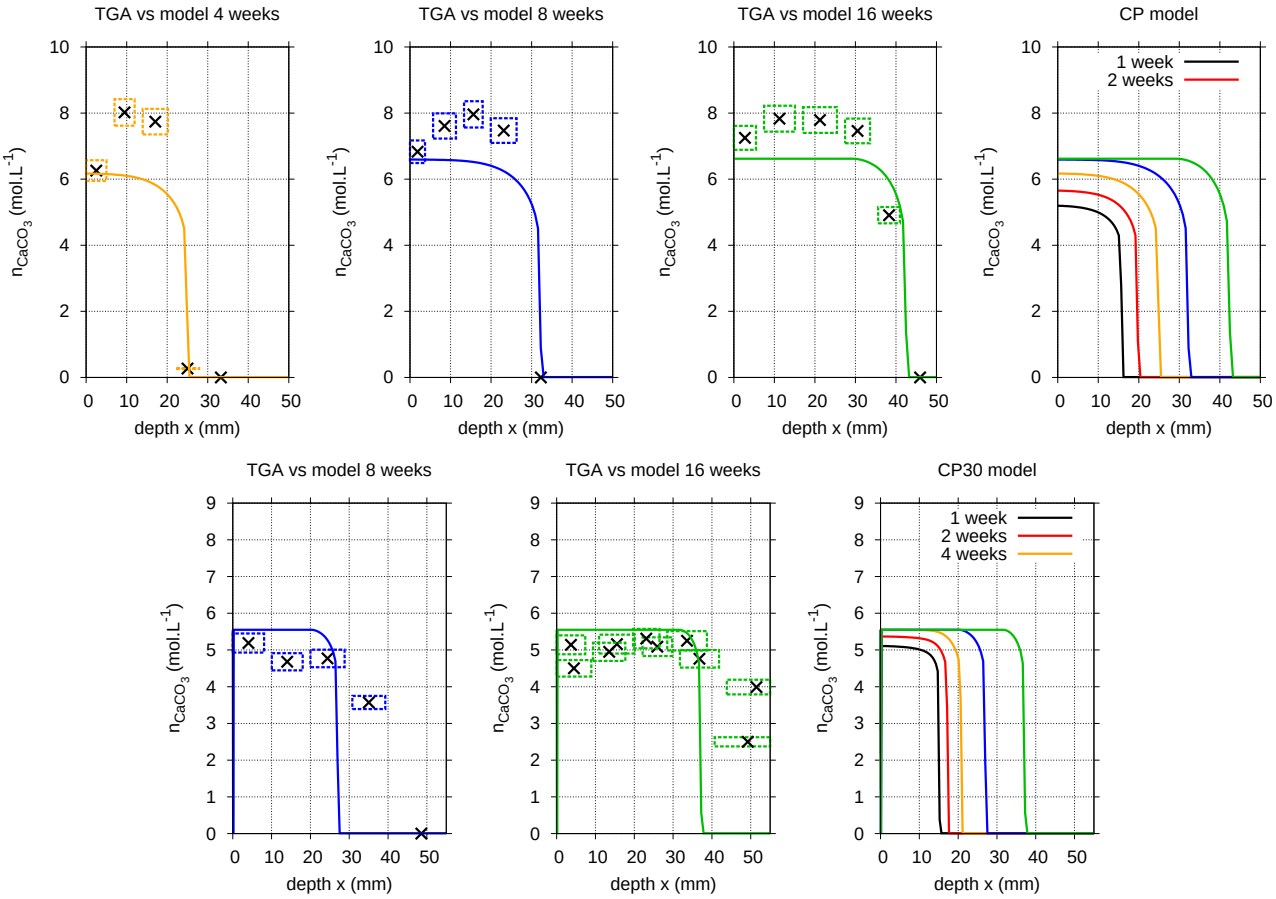


Fig. 6.15 – Profils de teneur en $\mathtt{C\overline{C}}$, comparaison des résultats ATG et de modélisation pour CP et CP30 .

6.2.2 Profils Microstructure & Hydrique

Dans ce paragraphe, on présentera conjointement les résultats concernant l'évolution de la porosité, du taux de saturation en eau liquide, ainsi que la position du front de carbonatation.

En effet, les trois sont intimement liés comme on a pu le montrer précédemment :

- Le CO_2 diffuse en phase gazeuse seulement. Une augmentation trop importante du taux de saturation en eau liquide peut alors bloquer sa diffusion ;
- Le transport advectif d'eau induit par les gradients de pression capillaire aura tendance à lisser (homogénéiser) le taux de saturation en eau liquide. Or, la vitesse de séchage est directement liée à la loi d'évolution de la perméabilité, elle-même associée à l'evolution de la porosité et de S via k_{rl}.

La première constatation évidente sur toutes les figures (Fig. 6.16 à Fig. 6.22) est que le front de porosité est trop raide. Cela ne pourrait être résolu que par l'introduction d'une cinétique sur la décalcification des `C-S-H`. Les valeurs de porosité finales sont logiquement décrites grâce au travail effectué (Eq. 6.11) . Les écarts entre les données expérimentales et la simulation proviennent principalement de l'erreur dans l'estimation de la quantité totale de `C-S-H` carbonatables (donnée d'entrée du modèle).

Concernant le taux de saturation en eau liquide, on distingue deux comportements :

Pour les formulations CN, CN30, et dans une moindre mesure M0 et CP30, on observe très distinctement sur les profils expérimentaux un épaulement du taux de saturation en eau liquide au bord de l'éprouvette. Cette bosse pourrait être liée à une perméabilité à l'eau liquide locale très réduite (par rapport à la zone saine) par le biais du bouchage de la porosité (cf. la loi proposée Eq. 5.54).

Les formulations CP, CN60 et M20 où le taux de saturation en eau liquide est monotone croissant à partir du bord des éprouvettes. Dans ces cas, le séchage a lieu sans être freiné.

Le modèle numérique, quant à lui, ne peut pas décrire cette bosse de façon appropriée. En effet, pour obtenir une telle forme de courbe, il faudrait augmenter la porosité critique ϕ_r en dessous de laquelle on annule la perméabilité à l'eau liquide (Eq. 5.54). Dans ce cas, on stopperait tout séchage. Pourtant, physiquement, au bord de l'éprouvette où le taux de saturation est très bas, un séchage sous forme de transport de vapeur d'eau a très certainement lieu ; Or le modèle ne tient pas compte du mélange ternaire air sec / dioxyde de carbone / vapeur d'eau, mais seulement air sec / dioxyde de carbone. Ceci constitue l'une des pistes d'amélioration à court terme du modèle et permettrait d'améliorer la description de l'évolution du taux de saturation en eau liquide. On peut aussi critiquer la façon d'estimer la perméabilité intrinsèque initiale k_{int}^{NC} (Katz Thompson [180]) pour laquelle une analyse inverse de cinétique de séchage serait peut-être plus appropriée.

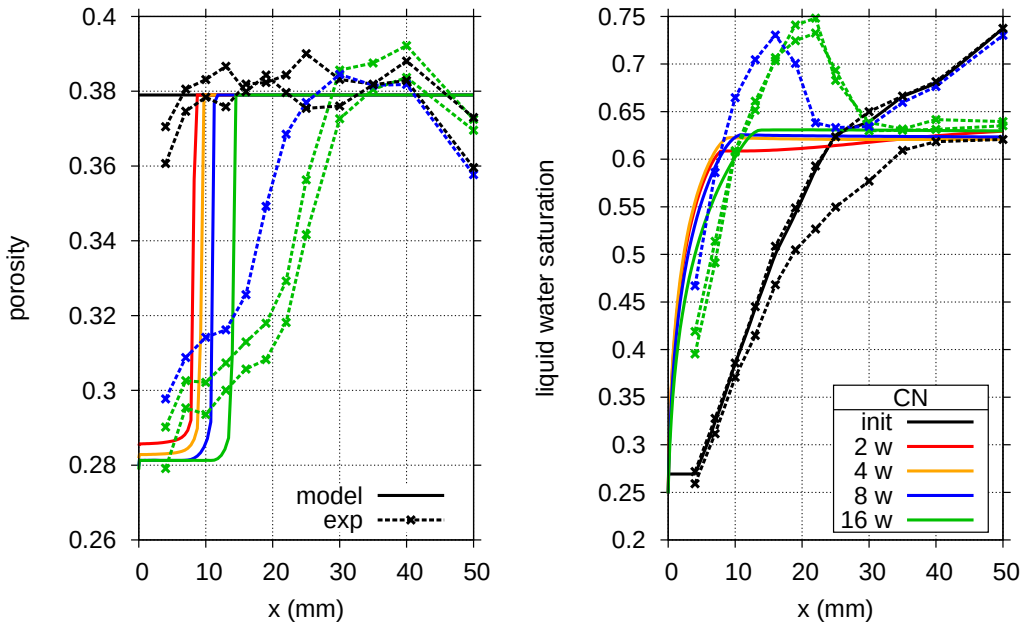


Fig. 6.16 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment CN, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

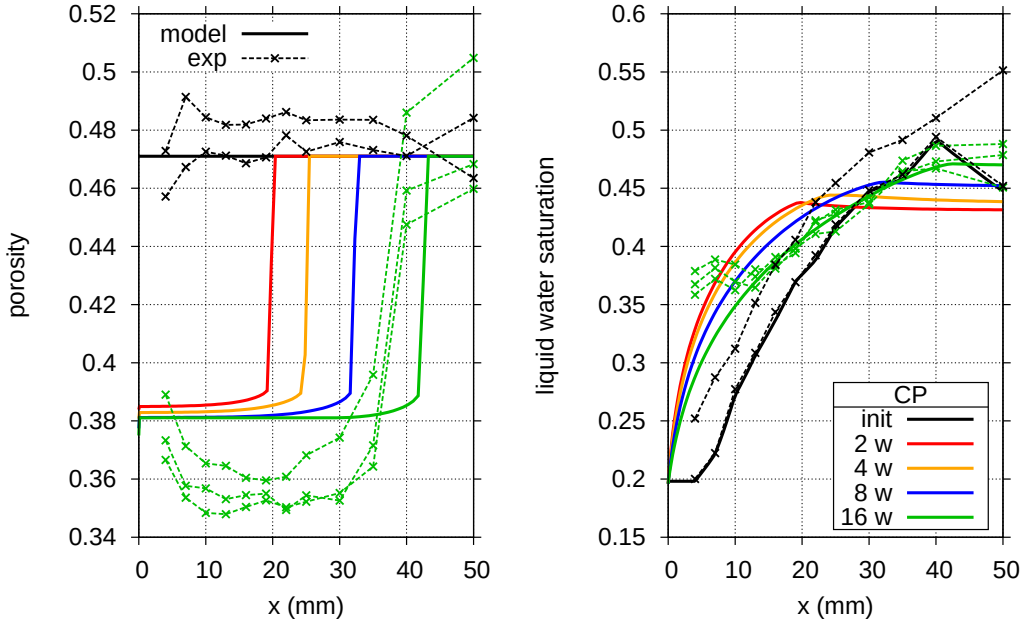


Fig. 6.17 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment CP, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

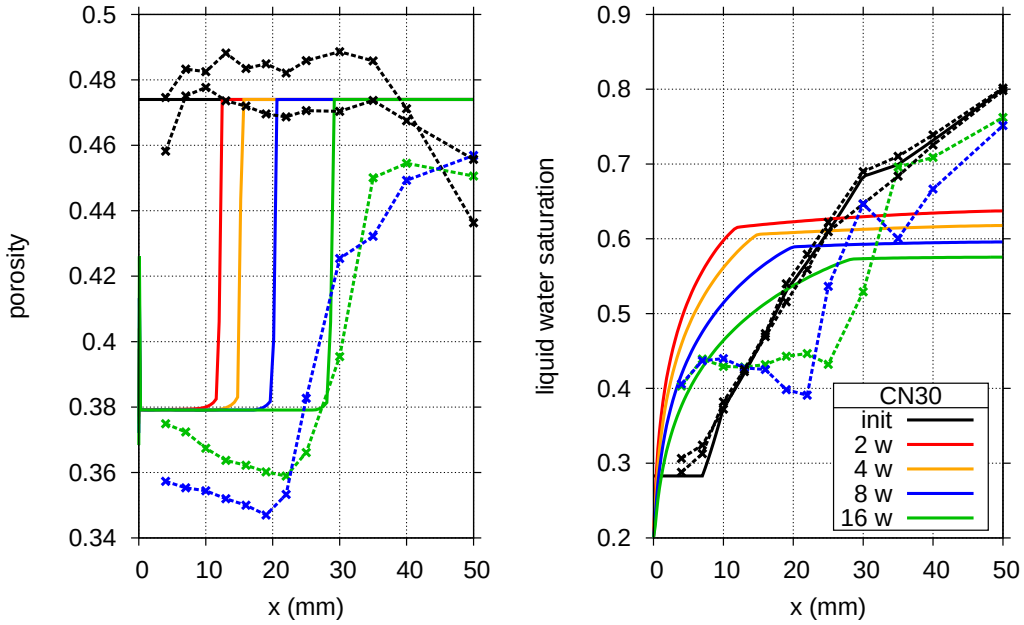


Fig. 6.18 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment CN30, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

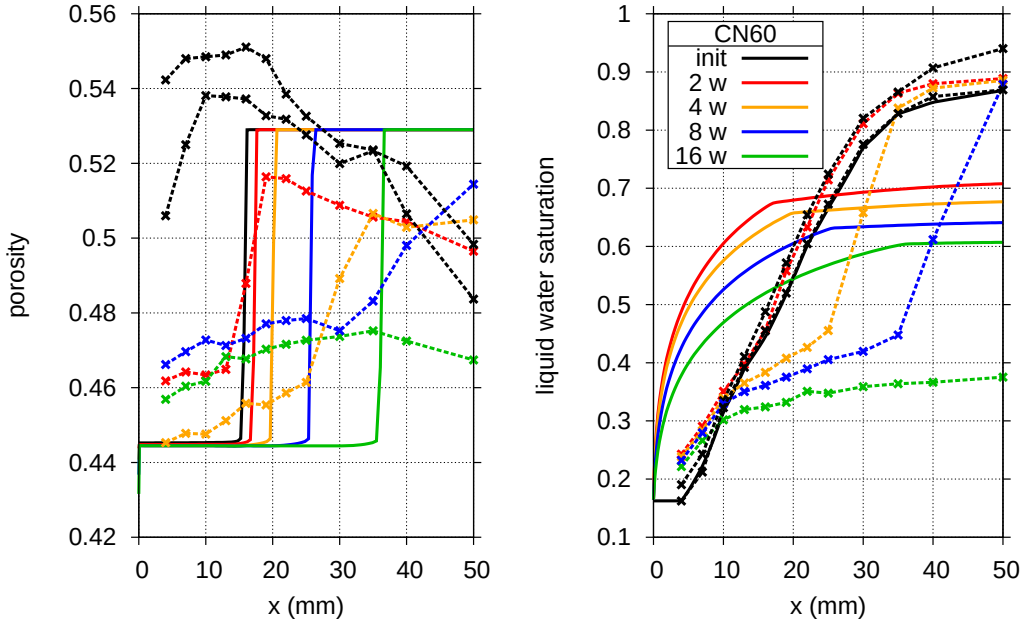


Fig. 6.19 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment CN60, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

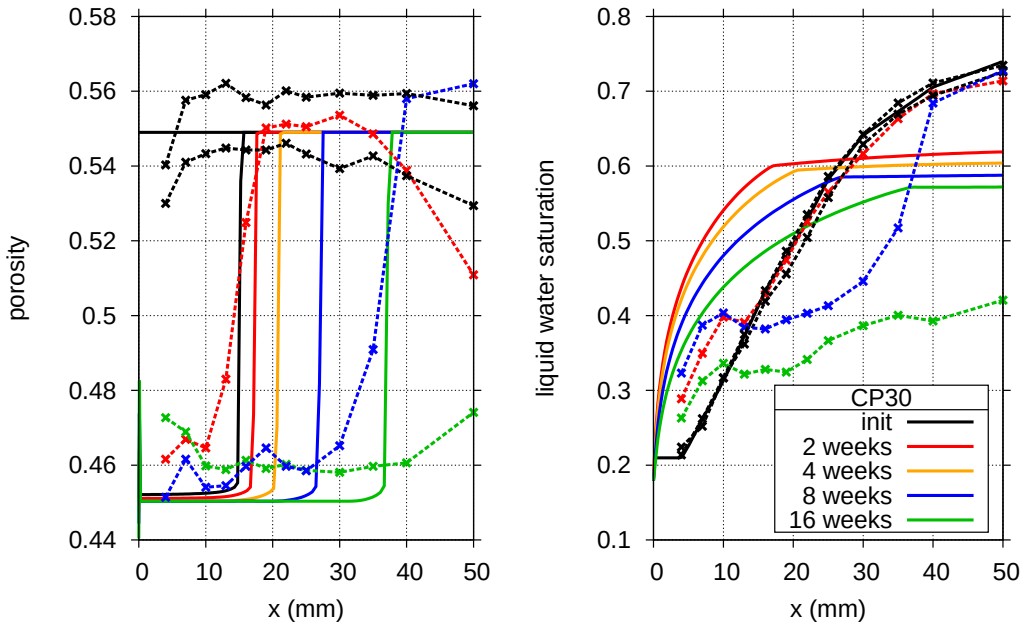


Fig. 6.20 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment CP30, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

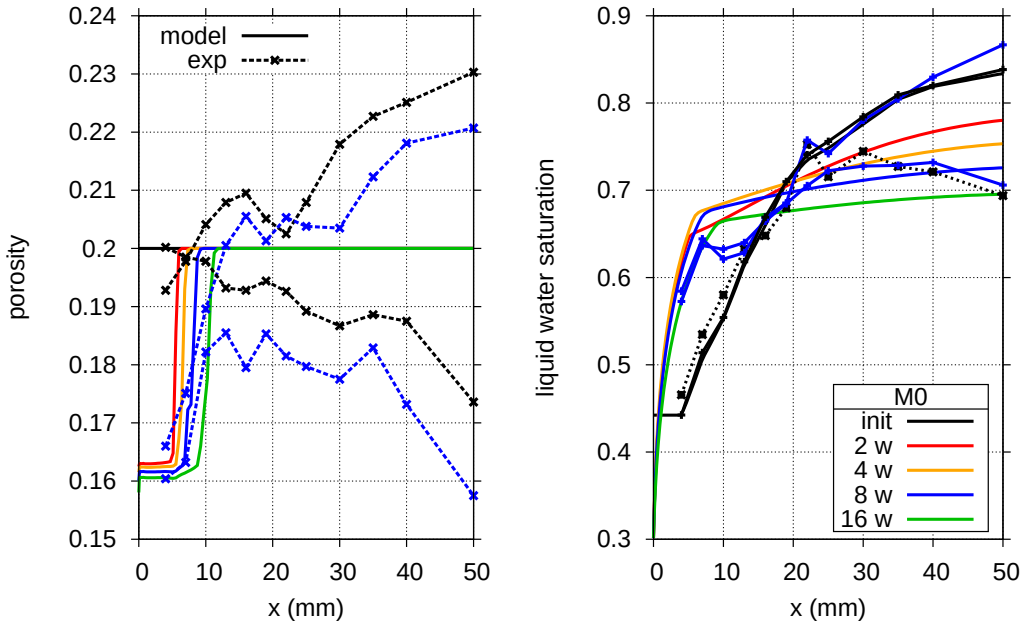


Fig. 6.21 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment M0, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

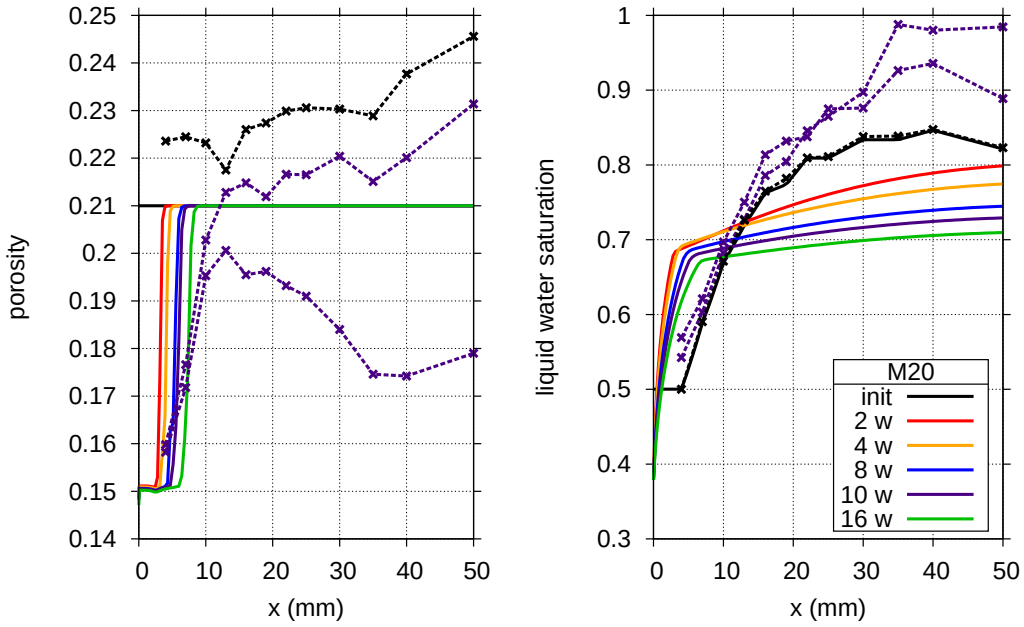


Fig. 6.22 – Profils de porosité et de taux de saturation en eau liquide. Pâte de ciment M20, comparaison des résultats expérimentaux et numériques.

6.2.3 Profondeur de carbonatation X_c

La zone de virage de la phénolphtaléine est située entre pH=8,2 et pH=10. On va alors extraire par post-traitement les profondeurs associées à ces valeurs de pH (ainsi que celle de pH=9 qui est la valeur usuellement utilisée pour définir X_c). On peut ainsi tracer pour chacune de nos formulations les profils de pH, la valeur expérimentale de la profondeur de carbonatation obtenue par projection de phénolphtaléine et le fuseau $(8,2 < p\text{H} < 10)$ de profondeur de carbonatation obtenu après simulation numérique et post-traitement.

La comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle numérique est globalement satisfaisante, malgré certaines limites :

- Comme nos fronts de carbonatation sont plutôt raides, le fuseau de profondeur de carbonatation est plutôt fin ;
- Il semble que l'on sous-estime la vitesse de diffusion du dioxyde de carbone sur la pâte CN, ce qui se traduit par un modèle qui sous-estime la profondeur de carbonatation. Ceci rejoint les constatations faites sur les profils de phases solides et de porosité ;
- Même s'il manque de précision, le modèle est globalement satisfaisant en ce qui concerne la prédiction de X_c pour CP, CN60 et CP30 ;
- Pour la pâte de ciment CN30, le modèle est bien en phase avec l'expérimental, sauf après 16 semaines de carbonatation accélérée où les résultats expérimentaux semblent montrer une stagnation de la profondeur de carbonatation.

Après environ 1 semaine, le modèle propose une évolution de la profondeur de carbonatation du type $X_c = X_0 + A\sqrt{t}$. Il est alors intéressant de constater que la valeur $5 < X_0 < 10$ correspond au bord de l'éprouvette où le taux de saturation en eau liquide est très bas ce qui permet au CO_2 d'y diffuser très rapidement. À ce stade, il est donc difficile d'utiliser le modèle pour obtenir une prédiction de la profondeur de carbonatation.

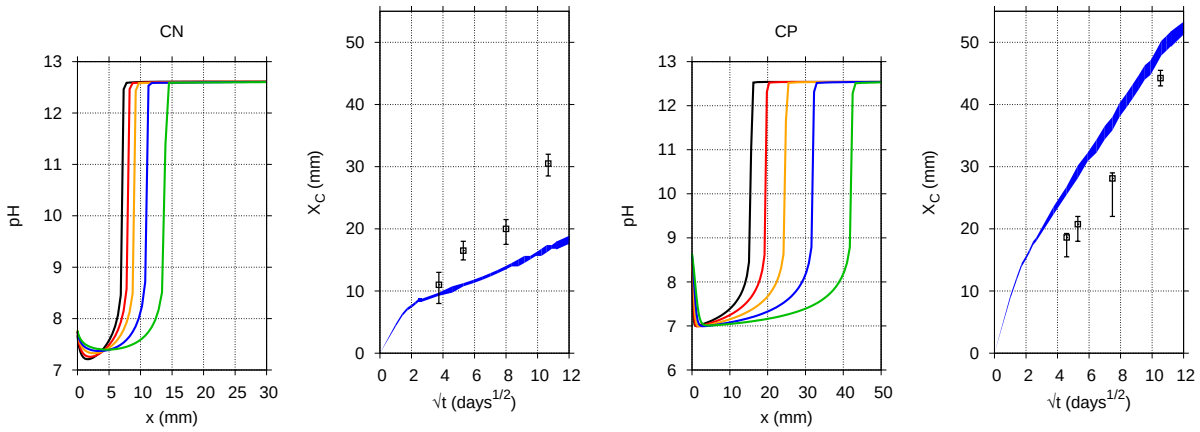


Fig. 6.23 – Pâtes CN et CP, profils de pH et profondeur de carbonatation associée (X_c en fonction de $\sqrt{t}$).

On observe sur les profils de pH une remontée au bord de toutes les éprouvettes : cela met en évidence le transport des alcalins au bord de l'éprouvette (cf. Fig. 6.28). Ils sont transportés par les mouvements d'eau liés au gradient de pression capillaire. Cette accumulation est sûrement surestimée. En effet, dans notre cas une colorisation fushia de phénolphtaléine juste au bord des échantillons n'a pas été mise en évidence comme cela a été observé par certains auteurs [154].

En ce qui concerne les mortiers, l'approche doit être adaptée. En effet, leur forte teneur en alcalins [1] limite la chute de pH au dessus de 8. En utilisant la méthode précédente, *i.e.* en considérant le fuseau de valeur de X_c pour lequel le pH $\in$ [8,2 ; 10], on aboutit à la Fig. 6.27 pour le mortier M0. On a alors modifié notre approche et tracé Fig. 6.26 les valeurs de X_c pour pH $\in$ [9 ; 10].

Si l'on s'attarde sur la Fig. 6.27, et que l'on compare nos simulations avec nos résultats de projection de phénolphtaléine, on se rend compte que le modèle propose un résultat intéressant. En effet, pour le mortier M0, la délimitation du front de carbonatation (au sens de la zone de virage de la phénolphtaléine) est extrêmement difficile à définir car la photographie prise après 8 semaines de carbonatation accélérée montre que la coloration rose fushia est toujours présente au bord de l'éprouvette. Ceci est encore une fois du à la concentration en alcalins qui impose un pH en zone carbonatée supérieur à 8,5.

1. Le ciment utilisé pour les mortiers n'est pas le même que celui des pâtes, et contient plus d'alcalins

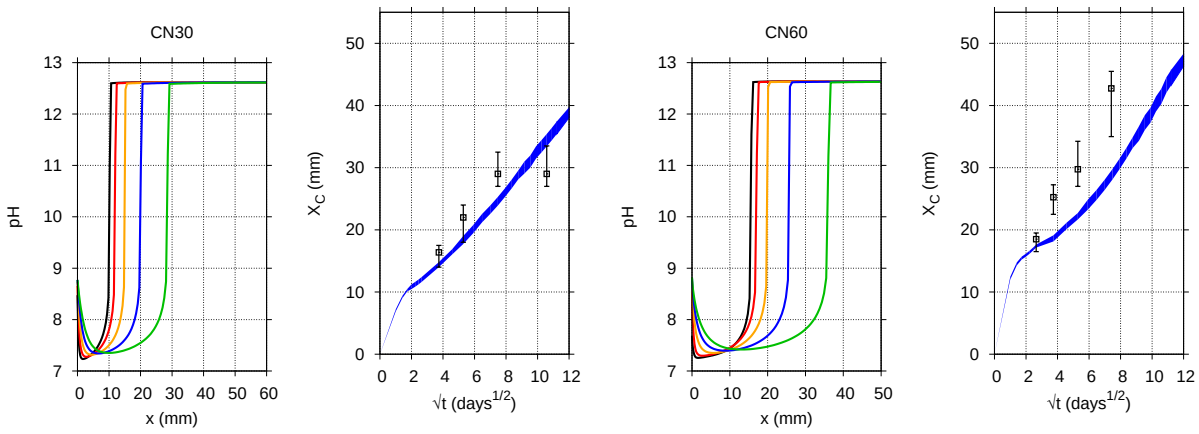


Fig. 6.24 – Pâtes CN30 et CN60, profils de pH et profondeur de carbonatation associée (X_c en fonction de $\sqrt{t}$).

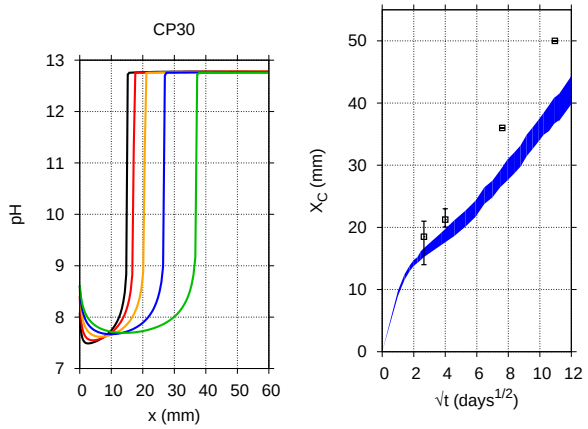


Fig. 6.25 – Pâte CP30, profil de pH et profondeur de carbonatation associée (X_c en fonction de $\sqrt{t}$).

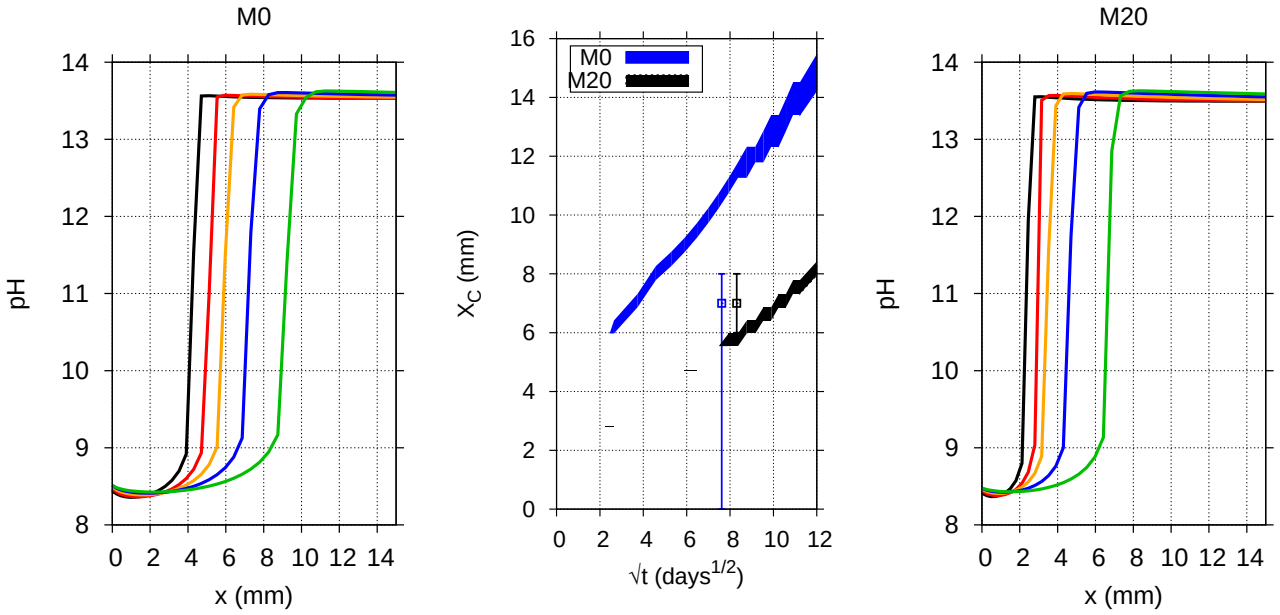


Fig. 6.26 – Mortiers M0 et M20, profils de pH et profondeur de carbonatation associée (X_c en fonction de $\sqrt{t}$).

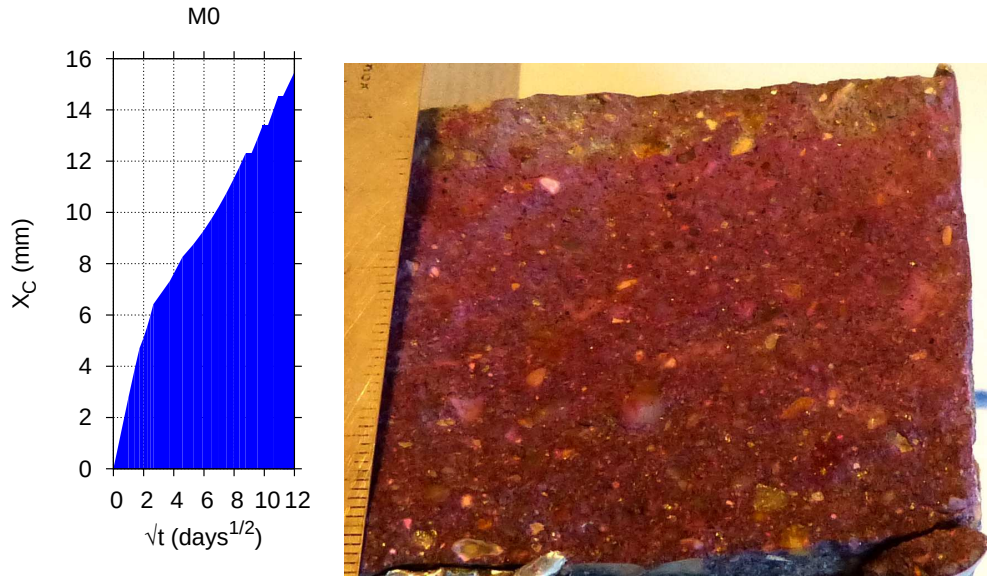


Fig. 6.27 – Profils de pH et profondeur de carbonatation associée pour M0 : la difficulté pour discerner la zone de virage est confirmée par la modélisation

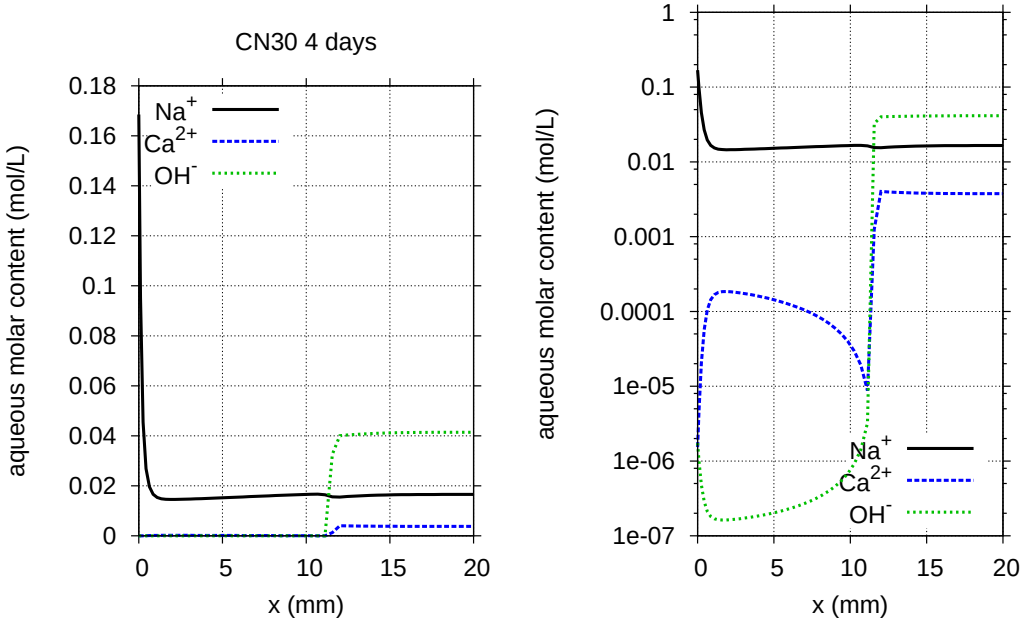


Fig. 6.28 – Profils de concentration en Na^+, Ca^{2+} et OH^- pour la pâte CN30 à 4 jours. Le profil de K^+ est similaire à celui de Na^+ et n'a pas été représenté pour alléger la figure.

6.3 Étude de sensibilité

Une étude de sensibilité sur neuf paramètres *a priori* clés a été menée. Une plage de variation réaliste a été choisie compte tenu des différentes hypothèses prises. Les paramètres étudiés sont récapitulés Tab. 6.5. Dans le but de pouvoir comparer nos résultats, notre choix s'est porté sur la profondeur de carbonatation X_c à pH=9 pour visualiser la sensibilité du modèle.

On peut lisser les courbes pour s'affranchir des sauts dus au maillage, et comparer les résultats entre eux pour la pâte CP sur les Fig. 6.29 et Fig. 6.30 qui présentent en plus des profils de saturation en eau liquide après 16 semaines de carbonatation accélérée. Certains de nos paramètres sont purement matériaux ($n_{\texttt{CH}}^{\text{carbonatable}}$, $R_{\texttt{CH}}$, $n_{\texttt{CSH}}^{\text{carbonatable}}$, c_{Na}, c_K, k_{int}^{NC}), d'autres purement intrinsèques au modèle (Δn_{H_2O} des C-S-H, n et le type de loi de diffusion de CO_2), et d'autres à mi chemin entre les deux (ϕ_r et β).

Présentons dans un premier temps les paramètres très peu sensibles (*i.e.* très peu influents sur X_c) :

- La concentration initiale en alcalins. En effet, que ce soit Na ou K, ils n'ont aucune influence sur la profondeur de carbonatation à pH=9. Par contre, ils ont une influence sur les effets au bord de l'éprouvette.
- L'exposant n dans la loi puissance sur la diffusion en phase liquide des espèces chimiques en solution. En effet, dans notre cas, le transport advectif est bien supérieur (forts gradients de pression capillaire).
- La taille initiale des $R_{\texttt{CH}}$ des amas de cristaux de portandite pilotant la cinétique de dissolution de cette dernière. Ce paramètre a une influence sur la raideur du front, mais pas suffisamment pour modifier de façon importante la profondeur de carbonatation à pH=9.

Ensuite, certains paramètres ont une influence non négligeable, mais pas critique :

- La quantité initiale de CH, et la quantité initiale de C-S-H ont un rôle assez important dans la mesure où ce sont les réserves de calcium de notre système.
- La quantité initiale en C-S-H est légèrement plus influente que celle de CH par le biais du coefficient β qui caractérise leur variation de volume molaire au cours de leur décalcification. Étant donné que cette variation de volume molaire joue un rôle important sur la porosité carbonatée, on constate une influence importante sur la profondeur de carbonatation puisque la porosité va jouer sur les paramètres de transport.

Ceci nous amène aux paramètres très influents qui ont tous trait au transport [2].

- La quantité d'eau relarguée par les C-S-H est plus ou moins influente en fonction de la capacité du matériau à évacuer cette eau supplémentaire. Dans le cas de CP qui est assez perméable, l'influence de ce paramètre n'est pas critique, mais elle peu le devenir dans le cas de matériaux moins perméables.
- En ce qui concerne le transport de l'eau liquide, la valeur de k_{int} NC, perméabilité intrinsèque initiale (matrice non carbonatée) est assez influente, tout comme ϕ_r la porosité adimensionnée pour laquelle la perméabilité devient nulle. Ces paramètres contrôlent le séchage, ainsi, un séchage trop faible entraînera une accumulation d'eau qui gênera la diffusion de dioxyde de carbone,

2. ce qui était prévisible l'indicateur choisi étant une distance

		unité	inf.		référence	sup.		sensibilité
$n_{\mathtt{CH}}^{\text{carbonatable}}$	§ 6.1.1	mol.L^{-1}	2,5		2,8	3,1		+
$R_{\mathtt{CH}}$	§ 5.2.4	μm	40		45	50		
$n_{\mathtt{CSH}}^{\text{carbonatable}}$	§ 6.1.2	mol.L^{-1}	2,1		2,3	2,5		+
c_{Na}	§ 5.2.2	mol.L^{-1}	0,007		0,013	0,026		
c_K	§ 5.2.2	mol.L^{-1}	0,004		0,008	0,016		
ϕ_r	Eq. (5.54)	-	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	++
k_{int} NC	Eq. (5.54)	10^{-19} m^2	0,65	1	6,5	10	-	++
β	Eq. (6.10)	cm^3.mol^{-1}	21	24	27	30	33	+
n	Eq. (5.64)	-	2,7		4,5	-		
diffusion du CO_2	§ 5.2.5	-	Millington[1]		Eq. (5.49)	a=2,01 b=3,62		+++
$\Delta n_{H_2O}^{\mathtt{CSH}}$	Eq. 6.8	mol.mol^{-1}	-		0.	0,5 ; 1 et 1.5		+ à ++

Tab. 6.5 – Étude de sensibilité des paramètres du modèle : récapitulatif des valeurs utilisées et variabilité.

alors qu'un séchage important libèrera du volume en phase gazeuse pour faciliter cette dernière (cf. profils de saturation en eau liquide Fig. 6.30).
– Finalement, le choix de la loi de diffusion du dioxyde de carbone est critique.

Ces résultats vont nous permettre de tirer de nombreuses conclusions et perspectives.

6.4 Conclusions

Dans la seconde partie de cette thèse, nous avons dans un premier temps présenté la nécessité de compléter les modèles de carbonatation atmosphérique existants. Ceci nous a amené à développer un modèle numérique aux volumes finis de carbonatation.

Ce modèle propose de gérer à la fois les équilibres chimiques, les cinétiques chimiques, le transport des espèces en solution, du dioxyde de carbone gazeux ainsi que les mouvements d'eau liquide. Les équilibres chimiques sont gérés via des lois d'action de masse dont les constantes sont tirées de base de données themodynamiques usuelles [135,174]. Le cas particulier des C-S-H est géré à partir d'une courbe de comportement thermodynamique (construite à partir de résultats expérimentaux [171]) liant $S_{\mathtt{CH}}$, le rapport $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ des C-S-H et $S_{\mathtt{SH}}$ [165,166]. Nous avons ainsi pu construire un outil de spéciation adapté aux matériaux cimentaires et nous avons proposé différentes courbes de spéciation des espèces chimiques prises en compte dans différentes conditions (avec ou sans alcalins).

La cinétique de dissolution de la portlandite proposée dans [14] a été intégrée dans le modèle, et nous avons tenté de la compléter par une cinétique sur la décalcification des C-S-H, hélas sans succès. Cet échec est dû à notre volonté de retarder la chute du $\frac{\mathtt{C}}{\mathtt{S}}$ qui provoque une sursaturation en gel de silice trop importante. Nous nous sommes donc contentés de la cinétique sur la dissolution de CH.

Trois lois décrivant le transport ont été utilisées :

1. $D_{CO_2} = D^0_{CO_2}\phi^{4/3}(1-S)^{10/3}$

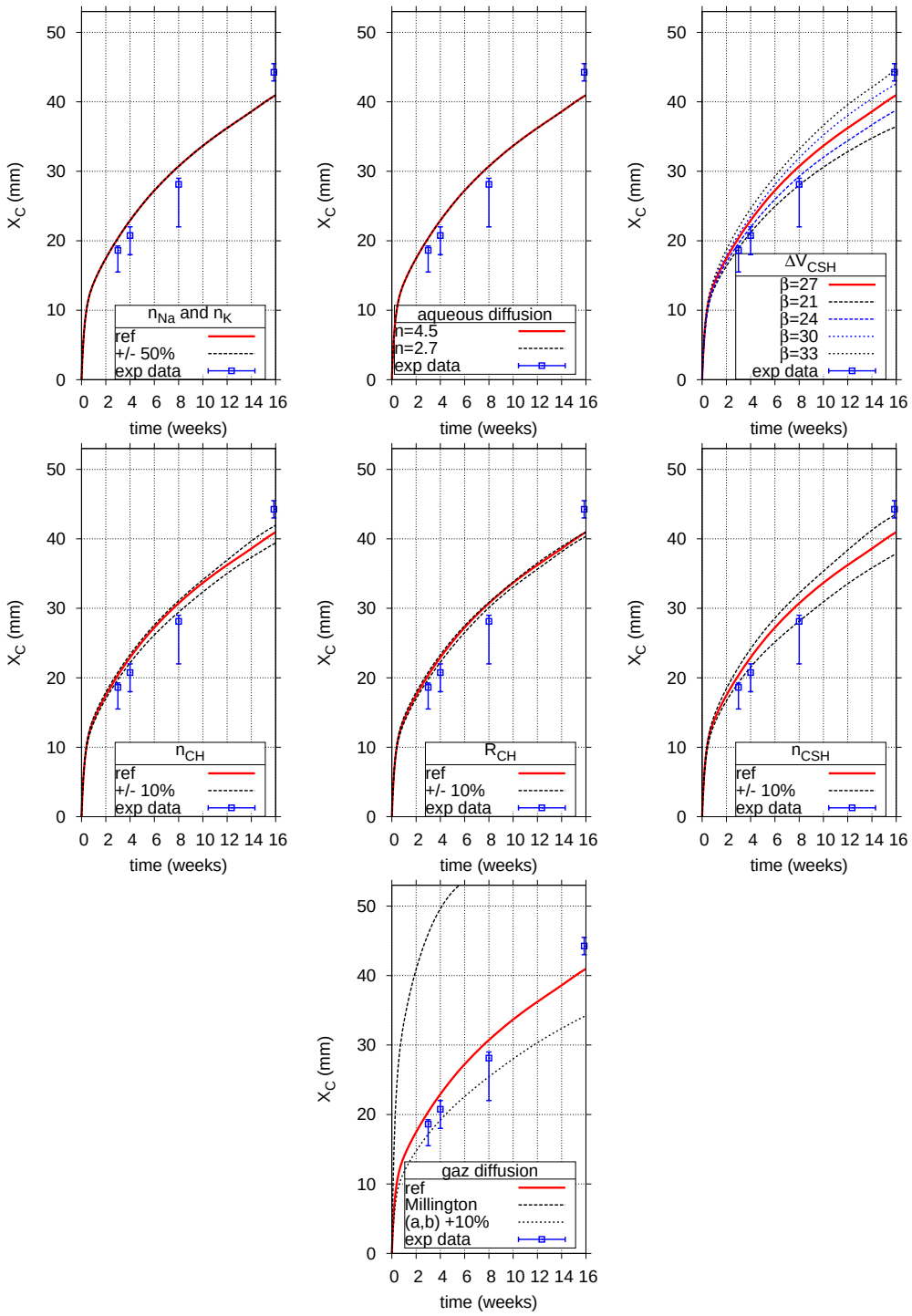


Fig. 6.29 – Étude de sensibilité des paramètres du modèle (première partie), à relier au Tab. 6.5. On trace l'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps pour plusieurs simulations avec variantes. La formulation de référence (CP) est tracée en rouge.

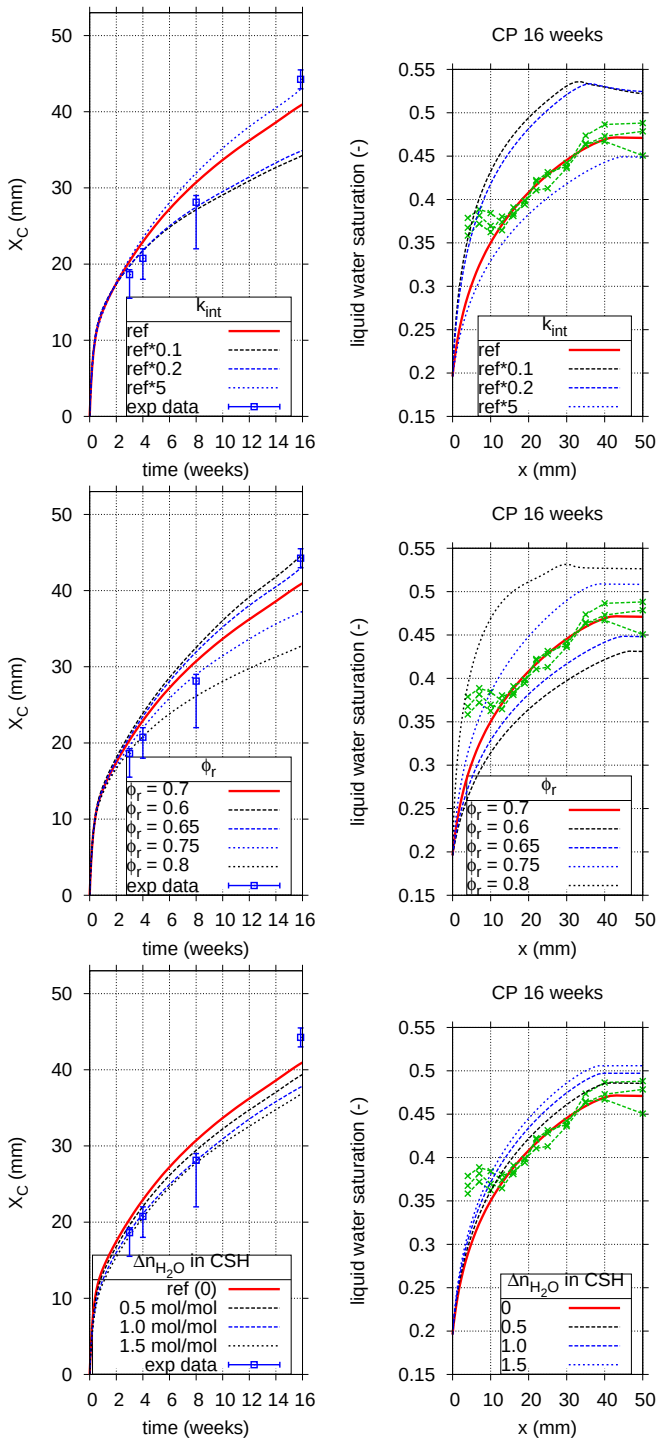


Fig. 6.30 – Étude de sensibilité des paramètres du modèle, seconde partie : paramètres qui influent sur le taux de saturation en eau liquide, à relier au Tab. 6.5. On trace l'évolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps pour plusieurs simulations avec variantes. La formulation de référence (CP) est tracée en rouge.

- La phase gazeuse est composée d'un mélange binaire air-sec et dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone diffuse au travers du milieu poreux selon la loi décrite Eq. (5.49) ajustée [14] sur des résultats expérimentaux obtenus sur mortiers [148].
- Le transport d'eau liquide advectif est classiquement décrit par une loi de Darcy pilotée par les gradients de pression capillaire et la perméabilité du milieu poreux. Cette dernière est dépendante de l'évolution de la porosité et du taux de saturation en eau liquide.
- La diffusion en phase liquide des espèces en solution est aussi prise en compte via une loi de Nerntz Planck généralisée. La dépendance du coefficient de diffusion vis-à-vis de la porosité et du taux de saturation est présentée Eq. (5.64).

Le modèle étant ainsi défini, nous avons proposé différentes hypothèses tirées de nos résultats expérimentaux pour permettre de calculer ou mesurer les paramètres d'entrée.

Plusieurs simulations numériques ont alors été réalisées pour les formulations de pâte de ciment et de mortier étudiées dans le cadre de cette thèse. Ces simulations ont permis de mettre en avant une bonne adéquation entre les résultats expérimentaux et le modèle, avec toutefois quelques limitations :

- Une cinétique sur la carbonatation des `C-S-H` est nécessaire ;
- Une meilleure description des transferts hydriques aussi.

Au final, l'étude de sensibilité montre que les paramètres influant principalement sur la profondeur de carbonatation sont ceux liés au transport du CO_2 et de l'eau. Il aurait peut-être été pertinent de mesurer la perméabilité intrinsèque non carbonatée via une analyse inverse de cinétiques de séchage. On peut alors conclure que notre modèle ne peut pas être qualifié de prédictif, mais plutôt d'explicatif car il permet de mettre en évidence de nombreux phénomènes.

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce projet de recherche était de développer un modèle numérique de carbonatation de matrices cimentaires contenant des cendres volantes. Pour cela, il était nécessaire de mieux comprendre le comportement des C-S-H lors de leur carbonatation, étant donné que les liants contenant des additions pouzzolaniques contiennent bien plus de C-S-H que de portlandite, comparé aux liants à base de CEM I.

Une campagne expérimentale de carbonatation accélérée a donc été menée sur plusieurs formulations de pâtes de ciment et de mortiers, matures d'un point de vue hydratation, contenant des cendres volantes à des niveaux de substitution élevés. La campagne a dû être abrégée pour les mortiers à cause du déménagement du laboratoire, mais a permis d'obtenir de nombreux résultats pour les pâtes de ciment. Les conditions (10 % de CO_2, 25°C, 60 % HR) ont été choisies dans le but d'optimiser la vitesse de carbonatation tout en gardant une teneur en dioxyde de carbone raisonnable par rapport aux 50 % habituellement utilisés en France. Un prétraitement de deux fois huit semaines a permis de faciliter la progression de la carbonatation en abaissant le taux de saturation en eau liquide initial sans toutefois l'homogénéiser.

Différentes techniques ont été combinées pour suivre la progression de la carbonatation : suivi de masse, analyse thermique, porosimétrie par intrusion de mercure, gammadensimétrie et microscopie électronique à balayage.

Les résultats ATG ont permis de confirmer que la teneur en portlandite initiale est plus faible lorsque l'on substitue une partie du ciment par des cendres volantes. C'est à la fois dû à un effet de dilution, mais surtout à l'effet de la réaction pouzzolanique. Dans le cas extrême de la pâte de ciment CN60 (60 % de substitution volumique), il ne reste quasiment plus de portlandite à l'état initial. Ce sont majoritairement les C-S-H qui vont alors se carbonater. La carbonatation des C-S-H et de CH est simultanée et non instantanée étant donné l'étalement du front des carbonates de calcium provenant de ces deux hydrates, ceci quelle que soit la formulation.

De l'eau se libère lors de la carbonatation. Lorsqu'une mole de CH se carbonate, une mole d'eau est libérée. Dans le cas des C-S-H, cette contribution n'était pas chiffrée jusqu'à

présent. Dans le cadre de cette étude, nous avons observé que les C-S-H ne semblent pas libérer d'eau de structure lors de leur carbonatation, qu'ils soient d'origine pouzzolanique ou non.

L'évolution de la porosité est liée au bilan volumique entre dissolution de CH et C-S-H et la formation de $C\overline{C}$. Pour CN ($E/C = 0,45$ CEM I), on a vu que CH et C-S-H contribuent conjointement à la formation de $C\overline{C}$, mais que la grande partie de la variation de porosité venait de la différence de volume molaire entre les C-S-H sains et les C-S-H carbonatés associés aux $C\overline{C}$ formés par leur carbonatation. Cette tendance s'accentue sur les quatre autres formulations. Les C-S-H participent activement à la formation de carbonate de calcium. La contribution de la portlandite à la variation de porosité devient négligeable dans le cas des systèmes où les taux de substitution de cendre volante au CEM I sont élevés.

L'écart qui était non significatif entre la variation de porosité mesurée par intrusion de mercure ($\Delta\phi_{Hg}$) et celui mesuré à l'eau ($\Delta\phi_w$) sur matrice CEM I le devient sur les formulations à base de cendres volantes. Ceci confirme que la microstructure la plus fine des C-S-H est impactée par la carbonatation de ces formulations riches en cendre volante. Ces analyses sont cohérentes avec les constatations faites lors de l'analyse des distributions de taille de pores obtenues par porosimétrie par intrusion de mercure sur les matrices à base de cendre volante. L'effet des cendres volantes semble alors assez évident dans le sens où, travaillant sur matériaux matures, nous avons pu constater que les pâtes de ciment saines contenant des cendres volantes avaient une structure très fine, résultant de la formation de C-S-H pouzzolaniques dans la porosité capillaire. Ces C-S-H se dissolvent lors de leur carbonatation réouvrant la porosité capillaire, ce qui entraîne l'ouverture des macropores observée sur les distributions de taille de pores.

On peut quantifier cette évolution de porosité attribuée seulement aux C-S-H en associant les résultats de profils de porosité obtenus par gammadensimétrie et les profils de teneur en $C\overline{C}$ obtenus par ATG. Tout cela nous a amené à proposer une loi de comportement liant linéairement $V_{CSH}(t_0) - V_{CSH}(t)$ et le $\frac{C}{S}$ caractérisant l'état de décalcification des C-S-H en L.mol^{-1}. Finalement, une équation bilan simplifiée est proposée pour la carbonatation d'une matrice cimentaire contenant de la portlandite et des C-S-H de stœchiométrie classique de telle façon que les C-S-H ne relarguent pas d'eau lors de leur carbonatation. Tous ces résultats ont pu être ainsi intégrés dans le modèle numérique aux volumes finis destiné à décrire la carbonatation des systèmes complexes à base de cendre volante.

Après détermination des données d'entrées nécessaires au modèle (à savoir quantité de CH et de C-S-H carbonatables, porosité initiale, perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, taille des amas de cristaux de portlandite et teneur en alcalins libres), par mesure, ou indirectement en utilisant par exemple un modèle simple d'hydratation, des simulations de carbonatation ont été proposées.

Une cinétique permet de décrire la carbonatation de la portlandite. Nous avons tenté d'en proposer une pour les C-S-H qui soit thermodynamiquement acceptable et en accord avec nos résultats expérimentaux. Malheureusement, notre approche provoque une sursaturation en gel de silice trop importante et ne joue pas son rôle retardateur de la

décalcification des C-S-H.

Les simulations effectuées permettent de rendre compte d'une bonne description de la chimie. Le modèle donne également des résultats intéressants qui améliorent notre compréhension du phénomène de carbonatation, en accord avec les résultats expérimentaux. L'accumulation d'alcalins au bord de l'éprouvette exposée directement au CO_2 entraîne une remontée locale du *p*H qui peut provoquer une reprécipitation de portlandite [1].Cette reprécipitation n'est pas observée en tant que tel, mais le fait qui corrobore cette constatation est que la teneur en CH au bord de toutes les éprouvettes était toujours non nulle, et supérieure aux valeurs mesurées plus en profondeur, même après de longues échéances de carbonatation accélérée.

Nous avons ajusté plus précisément la loi de variation du volume molaire des C-S-H en proposant une loi empirique dépendante de la quantité de C-S-H carbonatables. Ceci nous permet d'obtenir une bonne description de l'évolution de la porosité, aux incertitudes près. Les écarts entre simulations et expériences sont principalement dus à l'absence de cinétique sur la décalcification des C-S-H.

Ainsi, il serait intéressant de modifier notre approche pour introduire une cinétique sur la décalcification des C-S-H différente de la méthode tentée dans le cadre de ce travail. Cette cinétique est absolument nécessaire pour décrire correctement la forme des fronts (porosité, teneur en $C\overline{C}$,...) qui sont trop raides à l'issue de nos calculs. En effet, les améliorations principales par rapport aux modèles précédents sont une approche plus rigoureuse de la thermodynamique des C-S-H et de leur décalcification, la prise en compte de C-S-H de type pouzzolanique, et une meilleure description des interactions à l'équilibre entre les C-S-H et les espèces en solution. Il serait dommage de ne pas compléter cette description en n'approfondissant pas les aspects cinétiques liés aux C-S-H. On pourrait alors, au lieu de retarder la chute du $\frac{C}{S}$, proposer une cinétique sur la précipitation de $C\overline{C}$, ou encore modifier notre hypothèse en distinguant C-S-H et gel de silice puis en exprimer une cinétique sur la variation de la quantité de C-S-H sains.

L'étude de sensibilité réalisée a permis de mettre en évidence les principaux paramètres influents sur la profondeur de carbonatation. Ce sont principalement les paramètres liés au transport, notamment la loi de diffusion du dioxyde de carbone et la loi d'évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction de l'évolution de la porosité et du taux de saturation en eau liquide. Ainsi, l'état hydrique a une forte influence sur la pénétration du CO_2 et une meilleure description des transports d'eau serait nécessaire.

La prise en compte de la phase vapeur d'eau pourrait améliorer la description des profils de taux de saturation en eau liquide. En effet, les formes particulières (bosses) observées sur les profils de taux de saturation en eau liquide pour CN, CN30 (et dans une moindre mesure M0 et CP30) sont liées à une diminution locale de la perméabilité k_{int}. Pour autant, le modèle ne peut pas être trop contraignant quant à la loi d'évolution de k_{int} en fonction de la porosité si l'on ne veut pas bloquer tout mouvement d'eau au sein du milieu poreux. Pourtant, si l'on modélisait le séchage en phase vapeur, cela permettrait à la fois d'obtenir des profils de taux de saturation en eau liquide plus réalistes

1. Cette remonté de *p*H n'explique pas totalement cette reprécipitation puisqu'à l'équilibre thermodynamique, il faudrait atteindre une valeur supérieure à 12,5 pour que CH soit sous forme solide.

tout en autorisant un séchage là où la perméabilité intrinsèque serait très faible voire nulle.

Il faudrait enfin ajouter une description des phases aluminates (et sulfates) dont l'influence était jusqu'alors négligée. En effet, ceci a été rendu posssible dans notre cas par l'utilisation de ciment à faible contenu en C_3A. De nombreux ciments ne présentent pas cette caractéristique simplificatrice. En prenant aussi en compte les espèces sulfatées, la description de la carbonatation des phases AF_m et AF_t pourrait ainsi compléter le modèle. À long terme (si l'on cherche à coupler notre modèle de carbonatation à un modèle de physico-chimique de corrosion), ceci est d'autant plus vrai que la quantité de sulfates en solution influe fortement sur la phase de propagation de la corrosion [106].

Toujours dans un souci d'amélioration de la description de la dégradation des structures réelles en béton armé, un couplage de la carbonatation avec une description de la diffusion des ions chlorures complèterait le modèle. Ceci est d'autant plus pertinent pour des structures soumises à des sels de déverglaçage et en milieu urbain. L'état de décalcification des C-S-H a une très forte influence sur les isothermes de fixation des chlorures, tout comme le type d'addition minérale. Une matrice cimentaire carbonatée fixe moins bien les chlorures et est plus sensible à l'action de ces derniers [18].

Dans une thématique liée à la fissuration, on sait que toutes les structures en béton armé sont fissurées en zone tendues. Or c'est aussi en zone tendues que la densité d'armatures en acier est la plus élevée (nécessité de reprendre les efforts de traction). On peut alors se poser la question de l'influence de ces fissures sur la diffusion du dioxyde de carbone. De plus, Lors des essais de projection de phénolphtaléine, nous avons pu constater une fissuration en aval du front de carbonatation vraisemblablement due à un retrait de carbonatation. Cette constatation a été faite sur toutes les formulations, y compris pour CN60 où la quantité de portlandite est très faible. Cela confirme que l'hypothèse émise par Powers [202] doit être complétée et que ce n'est pas seulement la dissolution de la portlandite qui est responsable de ce retrait. Les C-S-H ont aussi leur part de responsabilité, via une contraction volumique locale. Cet effet est particulièrement observable dans le cas des enduits de façade qui sont très sensibles au retrait de carbonatation (car en couche mince). Il serait alors intéressant de prendre en compte ce retrait de carbonatation, d'autant plus qu'il semble intimement lié à l'état de décalcification des C-S-H [203] et que toute notre approche permet une description des C-S-H via leur état de décalcification. Ce retrait pourrait alors être modélisé par une loi augmentant la perméabilité relative lorsque le $\frac{C}{S}$ des C-S-H diminuerait.

On peut alors conclure que le modèle développé est principalement (pour le moment) un modèle explicatif et non pas un modèle prédictif. En plus des améliorations proposées précédemment pour tendre vers un tel modèle plus fiable en terme de prédiction de la profondeur de carbonatation, il faudrait introduire l'effet de la température. Des cycles humidification/séchage avec une variation de la température reproduisant le cycle naturel des saisons pourraient être appliqués comme conditions. Compte tenu de la variabilité des données d'entrée, une probabilisation du modèle, avec une identification des paramètres les plus influents pour alléger le temps de calcul, pourrait nous permettre d'aboutir au calcul d'une probabilité de défaillance.

Bibliographie

[1] L.J. Vicat. *Recherches expérimentales sur les chaux de construction, les bétons et les mortiers ordinaires.* Goujon, 1818.

[2] J. Aspdin. An improvement in the modes of producing artificial stone. *Brevet britannique BP*, 5022, 1824.

[3] R.H. Bogue. *The chemistry of Portland Cement.* Reinhold Publishing Corporation. 330 West Forty-second St., New York, 1947.

[4] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, and A. Jullien. Environmental impact of cement production : detail of the different processes and cement plant variability evaluation. *Journal of Cleaner Production*, 18(5) :478 – 485, 2010.

[5] C.A. Hendriks, E. Worrell, D. De Jager, K. Blok, and P. Riemer. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. *International Energy Agency (IEA)*, 2002.

[6] CEMBUREAU. Rapport d'activité. *Association Européenne du Ciment*, 2011.

[7] R. Rehan and M. Nehdi. Carbon dioxide emissions and climate change : policy implications for the cement industry. *Environmental Science & Policy*, 8(2) :105 – 114, 2005.

[8] R.K. Pachauri and A. Reisinger. *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse.* GIEC, 2008.

[9] K.L. Scrivener and R.J. Kirkpatrick. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38(2) :128 – 136, 2008.

[10] A.F. Daly. Modelling of deterioration in bridges. *Rapport technique, Transport Research Laboratory - European Commission under transport*, 1999.

[11] J.A. Gonzalez, J.S. Algaba, and C. Andrade. Corrosion of reinforcing bars in carbonated concrete. *British Corrosion Journal*, 15(3) :135–139, 1980.

[12] P.K. Mehta and O.E. Gjørv. Properties of portland cement concrete containing fly ash and condensed silica-fume. *Cement and Concrete Research*, 12(5) :587–595, 1982.

[13] H. Ranaivomanana. *Transferts dans les milieux poreux réactifs non saturés : application à la cicatrisation de fissure dans les matériaux cimentaires par carbonatation.* PhD thesis, Univ Paul Sabatier Toulouse, 2010.

[14] M. Thiéry. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques.* PhD thesis, ENPC, Champs sur Marne, 2005.

[15] D. Burden. *The durability of concrete containing high levels of fly ash.* PhD thesis, University of New Brunswick, 2006.

[16] E. Drouet. *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques.* PhD thesis, ENS Cachan, 2010.

[17] A. Younsi. *Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales*. PhD thesis, Université de La Rochelle, 2011.

[18] M. Saillio. *Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique*. PhD thesis, Université Paris-Est-Marne-La-Vallée, 2012.

[19] X. Wang. *Modélisation du transport multi-espèces dans les matériaux cimentaires saturés ou non saturés et éventuellement carbonatés*. PhD thesis, Université Paris-Est, 2012.

[20] N. Hyvert, A. Sellier, F. Duprat, P. Rougeau, and P. Francisco. Dependency of C-S-H carbonation rate on CO_2 pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation. *Cement and Concrete Research*, 40(11) :1582–1589, November 2010.

[21] M. Castellote, L. Fernandez, C. Andrade, and C. Alonso. Chemical changes and phase analysis of opc pastes carbonated at different CO_2 concentrations. *Materials and Structures*, 42(4) :515–525, 2009.

[22] D. Damidot. *Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 1990.

[23] T. Chaussadent, V. Baroghel-Bouny, N. Rafaï, A. Ammouche, and H. Hornain. 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, 2001.

[24] E. Gallucci and K. Scrivener. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. *Cement and Concrete Research*, 37(4) :492–501, 2007.

[25] V. Baroghel-Bouny. *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, 2004.

[26] D.J. Stephens and E. Bray. Occurrence and infrared analysis of unusual zeolitic minerals from Bingham, Utah. *Mineral. Rec*, 4 :67–72, 1973.

[27] T. Mitsuda. Paragenesis of 11 Å tobermorite and poorly crystalline hydrated magnesium silicate. *Cement and Concrete Research*, 3(1) :71 – 80, 1973.

[28] J.M. Sweet, D.I. Bothwell, and D.L. Williams. Tacharanite and other hydrated calcium silicates from portree, isle of skye. *Mineral. Mag*, 32 :745–53, 1961.

[29] G.F. Claringbull and M.H. Hey. A re-examination of tobermorite. *Mineral. Mag*, 29 :960–962, 1952.

[30] A. Gmira. *Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2003.

[31] I.G. Richardson. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 38(2) :137 – 158, 2008. Special Issue at The 12^{th} International Congress on the Chemistry of Cement. Montreal, Canada, July 8-13 2007.

[32] T.C. Powers and T.L. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. In *ACI Journal Proceedings*, volume 43. ACI, 1947.

[33] A. Nonat. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1521–1528, 2004.

[34] H.F.W. Taylor. 726. Hydrated calcium silicates. Part I. Compound formation at ordinary temperatures. *Journal of the Chemical Society*, pages 3682–3690, 1950.

[35] J.A. Gard and H.F.W. Taylor. Calcium silicate hydrate Part II. *Cement and Concrete Research*, 6(5) :667–677, 1976.

[36] D.A. Kulik and M. Kersten. Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems : Ii, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(12) :3017–3026, 2001.

[37] D.A. Kulik. Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research*, 41(5) :477 – 495, 2011.

[38] K. Fujii and W. Kondo. Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30^{o}C. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (2) :645–651, 1981.

[39] J. Chen. Solubility and structure of calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1499–1519, 2004.

[40] D. Sugiyama and T. Fujita. A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, 36(2) :227–237, February 2006.

[41] J.H. Taplin. A method for following the hydration reaction in portland cement paste. *Australian Journal of Applied Science*, 10(3) :329–345, 1959.

[42] I.G. Richardson. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, 29(8) :1131–1147, August 1999.

[43] G. Constantinides and F.J. Ulm. The nanogranular nature of C-S-H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(1) :64–90, 2007.

[44] H.M. Jennings. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, 30(1) :101–116, 2000.

[45] H.M. Jennings and P.D. Tennis. Model for the developing microstructure in portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(12) :3161–3172, 1994.

[46] P.D. Tennis and H.M. Jennings. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6) :855–863, 2000.

[47] H.M. Jennings. Colloid model of C-S-H and implications to the problem of creep and shrinkage. *Mateirals and Structures*, 37 :59–70, 2004.

[48] H.M. Jennings. Refinements to colloid model of C-S-H in cement : CM-II. *Cement and Concrete Research*, 38 :275–289, 2007.

[49] X. Lecoq. *Etude de l'hydratation à concentration controlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction.* PhD thesis, Université de Bourgogne, 1993.

[50] I. Odler. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement.* John Wiley and Sons, New York, NY., forth edition edition, 2004.

[51] H.F.W Taylor. Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *Jornal of The American Ceramic Society*, 69(No.6) :464–467, 1986.

[52] NF-EN-450. Norme européenne : Cendres volantes pour béton, définitions, exigences et contrôle de qualité. octobre 1995.

[53] ASTM. C618. *Standard specification for coal fly ash and raw or calcined natural pozzolan for use in, concrete*, 2003.

[54] A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, and Y.M. De Haan. The reaction of fly ash in concrete a critical examination. *Cement and Concrete Research*, 19(2) :235–246, 1989.

[55] Y. Min, Q. Jueshi, and P. Ying. Activation of fly ash–lime systems using calcined phosphogypsum. *Construction and building materials*, 22(5) :1004–1008, 2008.

[56] V. Papadakis. Effect of fly ash on portland cement systems Part I. Low-calcium fly ash. *Cement and Concrete Research*, 29(11) :1727–1736, 1999.

[57] T. Chaussadent. *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, 1999.

[58] M.D. Nguyen. *Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Etude de la dégradation des propriétés de transfert.* PhD thesis, ENPC, Université Paris Est, 2009.

[59] V. Papadakis. Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30(2) :291 – 299, 2000.

[60] P.H.R. Borges, J.O. Costa, N.B. Milestone, C.J. Lynsdale, and R.E. Streatfield. Carbonation of `CH` and `C-S-H` in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research*, 40(2) :284–292, 2010.

[61] H. Le Chatelier. Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. *Bulletin Societe de l' Encouragement pour l' Industrie Nationale*, 5, 1900.

[62] K. Van Breugel. *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials. Delft : Delft University of Technology.* PhD thesis, Doctoral thesis, 1991.

[63] V. Baroghel-Bouny. *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à trés hautes performances.* PhD thesis, 1994.

[64] D. Bonen and S. Diamond. Occurrence of large silica fume-derived particles in hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, 22 :1059–1066, 1992.

[65] E.E. Lachowsky and S. Diamond. Investigation of the composition and morphology of individual particles of portland cement paste : 1. `C-S-H` gel and calcium hydroxide particles. *Cement and Concrete Research*, 13 :177–185, 1983.

[66] Q. Wang, J. Feng, and P. Yan. The microstructure of 4-year-old hardened cement-fly ash paste. *Construction and Building Materials*, 29(0) :114–119, 2012.

[67] Q. Zeng, K. Li, T. Fen-chong, and P. Dangla. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. *Cement and Concrete Research*, 42(1) :194–204, 2012.

[68] J. Ewald. Carbon dioxide at NOAA's Mauna Loa Observatory reaches new milestone : Tops 400 ppm, may 2013.

[69] P.V. Danckwerts and A. Lannus. Gas-Liquid Reactions. *Journal of The Electrochemical Society*, 117 :369, 1970.

[70] E. Usdowski. Reactions and equilibria in the systems $CO_2 - H_2O$ and $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$. A review. *Neues Jahrb Mineral Abh*, 144 :148–171, 1982.

[71] I. Galan, C. Andrade, and M. Castellote. Natural and accelerated CO_2 binding kinetics in cement paste at different relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 49(0) :21–28, 2013.

[72] L. N. Plummer and E. Busenberg. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in $CO_2 - H_2O$ solutions between 0 to 90^o C, and an evaluation of the aqueous model for the system $CaCO_3 - CO_2 - H_2O$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46 :1011–1040, 1982.

[73] A.M. Dunster. Carbonation of cement paste using trimethylsilylation. *Advances in Cement Research*, 2(7) :99–106, 1989.

[74] G.W. Groves, D.I. Rodway, and I.G. Richardson. The carbonation of hardened cement pastes. *Advances in Cement Research*, 3(11) :117–125, 1990.

[75] T. Nishikawa and K. Suzuki. Chemical conversion of C-S-H in concrete. *Cement and Concrete Research*, 24(1) :176–182, 1994.

[76] K. Kobayashi, K. Suzuki, and Y. Uno. Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 24 :55–61, 1994.

[77] I.G. Richardson. Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H : applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. *Cement and Concrete Research*, 34(9) :1733 – 1777, 2004.

[78] L. Black, K. Garbev, and I. Gee. Surface carbonation of synthetic C-S-H samples : A comparison between fresh and aged C-S-H using X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 38(6) :745–750, 2008.

[79] T. Nshikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, and T. Takebe. Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research*, 22(1) :6–14, 1992.

[80] Z. Sauman and V. Lach. Long term 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) :435–446, 1972.

[81] S. Goñi and A. Guerrero. Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste. *Cement and Concrete Research*, 33(1) :21 – 26, 2003.

[82] Z. Sauman. Carbonation of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research*, 1 :645–662, 1971.

[83] J. Grandet. *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, juin 1975.

[84] P.A. Slegers and P.G. Rouxhet. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research*, 6(3) :381–388, 1976.

[85] F. Matsushita, Y. Aono, and S. Shibata. Microstructure changes in autoclaved aerated concrete during carbonation under working and accelerated conditions. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2(1) :121–129, 2004.

[86] D.J. Anstice, C.L. Page, and M.M. Page. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(2) :377 – 383, 2005.

[87] G. Villain, M. Thiéry, and G. Platret. Measurement methods of carbonation profiles in concrete : thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, 37 :1182–1192, 2007.

[88] T. Ogino, T. Suzuki, and K. Sawada. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51 :2757–2767, 1987.

[89] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, and B. Gasharova. Structural features of C-S-H(I) and its carbonation in air – A raman spectroscopic study. Part II : Carbonated phases. *Journal of the American Ceramic Society*, 90(3) :908–917, 2007.

[90] G.W. Groves, A.Brough, I.G. Richardson, and C.M. Dobson. Progressive changes in the structure of hardened C_3S cement pastes due to carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(11) :2891–2896, 1991.

[91] S.E. Pihlajavaara. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste. *Materials and Structures*, 1(6) :521–526, 1968.

[92] Y.F. Houst and F.H. Wittmann. 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, 1994.

[93] V.T. Ngala and C.L. Page. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 27(7) :995 – 1007, 1997.

[94] S. Lammertijn and N. De Belie. Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete. *Magazine of Concrete Research*, 60(7) :535–545, 2008.

[95] Th. A. Bier, J. Kropp, and H. K. Hilsdorf. Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste. In J. C. Maso, editor, *Durability of Construction Materials*, pages 927–934, London-New York, 1987. Chapman and Hall.

[96] N. Hyvert. *Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, 2009.

[97] M. Thiéry, P. Faure, A. Morandeau, G. Platret, J-F. Bouteloup, P. Dangla, and V. Baroghel-Bouny. Effect of carbonation on the microstructure and moisture properties of cement-based materials. In *DBMC*, 2011.

[98] M. Thiéry, V. Baroghel-Bouny, A. Morandeau, and P. Dangla. Impact of carbonation on the microstructure and transfer properties of cement-based materials. In *Transfert, Lille*, 2012.

[99] M. Castellote, C. Andrade, X. Turrillas, J. Campo, and GJ Cuello. Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction. *Cement and Concrete Research*, 38(12) :1365–1373, 2008.

[100] G. Villain and M. Thiéry. Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. In S. Burn, editor, *Proceedings of 10 D.B.M.C. Conference on Durability of Building Materials and Components*, pages 1–8, Lyon, Avril 2005. C.S.T.B.

[101] M. Daimon, T. Akiba, and R. Kondo. Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars. *Journal of The American Ceramic Society*, 54(9) :423–428, 1971.

[102] C. Gervais, A.C. Garrabrants, F. Sanchez, R. Barna, P. Moszkowicz, and D. S. Kosson. The effects of carbonation and drying during intermittent leaching on the release of inorganic constituents from a cement-based matrix. *Cement and Concrete Research*, 34(1) :119 – 131, 2004.

[103] B. Bary and A. Sellier. Coupled moisture–carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and concrete research*, 34(10) :1859–1872, 2004.

[104] T. Ishida and C.H. Li. Modeling of carbonation based on thermo-hygro physics with strong coupling of mass transport and equilibrium in micro-pore structure of concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 6(2) :303–316, 2008.

[105] M. Hamada. Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, vol.III. In *5th International Symposium on Cement Chemistry*, pages 343–369, Tokyo, 1968. The Cement Association of Japan.

[106] B. Huet. *Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport*. PhD thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.

[107] K. Tuutti. *Corrosion of steel in concrete.* Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982.

[108] V. Baroghel-Bouny. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :414–437, March 2007.

[109] H. Wierig. Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure. In *In R.I.L.E.M. Seminar*, pages 239–249. R.I.L.E.M, 1984.

[110] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, and M.N. Fardis. Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Materials Journal*, 88(4), 1991.

[111] G. Arliguie and H. Hornain. Grandeurs associées à la durabilité des bétons GranDuBé. *Presses Ecole Nationale Ponts et Chaussées*, 2007.

[112] F. Vodák, V. Vydra, K. Trtík, and O. Kapičková. Effect of gamma irradiation on properties of hardened cement paste. *Materials and structures*, 44(1) :101–107, 2011.

[113] G. Villain and M. Thiéry. Gammadensimetry : A method to determine drying and carbonation profiles in concrete. *NDT & E International*, 39(4) :328–337, 2006.

[114] G. Villain and M.Thiéry. Incertitudes des mesures par gammadensimétrie sur des éprouvettes en béton. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 280 :69–82, 2006.

[115] V. Baroghel-Bouny, T. Chaussadent, G. Croquette, L. Divet, J. Gawsewitch, J. Godin, D. Henry, G. Platret, and G. Villain. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons(méthodes de mesure et d'essai de laboratoire). *Techniques et méthodes des Laboratoires des ponts et chaussées. Méthode*, 2002.

[116] M. Maciejewski and A. Baiker. Quantitative calibration of mass spectrometric signals measured in coupled TA-MS system. *thermochimica acta*, 295(1) :95–105, 1997.

[117] M. Müller-Vonmoos, G. Kahr, and A. Rub. DTA–TG–MS in the investigation of clays : Quantitative determination of H_2O, CO and CO_2 by evolved gas analysis with a mass spectrometer. *Thermochimica Acta*, 20(3) :387–393, 1977.

[118] J. Wang and B. McEnaney. Quantitative calibration of a TPD-MS system for co and CO_2 using calcium carbonate and calcium oxalate. *Thermochimica acta*, 190(2) :143–153, 1991.

[119] M. Thiéry, P. Dangla, P.and Belin, G. Habert, and N. Roussel. Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates : a laboratory study on model materials. *Cement and Concrete Research*, 46 :50–65, 2013.

[120] H.F.W. Taylor. *Cement chemistry.* Thomas Telford Services Ltd, 1997.

[121] G. Villain and G. Platret. Two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete. *ACI materials journal*, 103(4), 2006.

[122] V.S. Ramachandran and J. J. Beaudoin. *Handbook of thermal analysis of construction materials.* Willliam Andrew Publishing, New York, 2002.

[123] Q. Zhou and F.P. Glasser. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at 120^o C. *Cement and Concrete Research*, 31(9) :1333 – 1339, 2001.

[124] N. Meller, K. Kyritsis, and C. Hall. The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β-anhydrite : An in-situ synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, 182(10) :2743 – 2747, 2009.

[125] N.C. Collier and N.B. Milestone. The encapsulation of $Mg(OH)_2$ sludge in composite cement. *Cement and Concrete Research*, 40(3) :452 – 459, 2010.

[126] J.M. Rivas-Mercury, P. Pena, A.H. de Aza, and X. Turrillas. Dehydration of $Ca_3Al_2(SiO_4)_y(OH)_{4(3-y)}$ $0 < y < 0.176$ studied by neutron thermodiffractometry. *Journal of the European Ceramic Society*, 28(9) :1737 – 1748, 2008.

[127] V. Kocaba. *Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags.* PhD thesis, ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE, 2009.

[128] P. Mounanga. *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques.* PhD thesis, Université de Nantes, 2004.

[129] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, and V. Baroghel-Bouny. Predicting $Ca(OH)_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2) :255–265, 2004.

[130] Aurélie Favier. *Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles.* PhD thesis, Université Paris Est, 2013.

[131] S. Diamond. Mercury porosimetry - An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30 :1517–1525, 2000.

[132] R.F. Feldman and J.J. Beaudoin. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. *Cement and Concrete Research*, 21(2–3) :297 – 308, 1991.

[133] M. Ben Haha, K. De Weerdt, and B. Lothenbach. Quantification of the degree of reaction of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 40(11) :1620–1629, November 2010.

[134] J.R. Johnstone and F.P. Glasser. Carbonation of portlandite single crystals and portlandite in cement paste. In *9th International Congress on the Chemistry of Cement Vol 5*, pages 370–376, 1992.

[135] B. Lothenbach and F. Winnefeld. Thermodynamic modelling of the hydration of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2) :209–226, February 2006.

[136] T. J. Wolery. *EQ3NR, a Computer Program for Geochemical Aqueous Speciation-solubility Calculations : Theoretical Manual, User's Guide and Related Documentation (Version 7.0).* Lawrence Livermore Laboratory, University of California, 1992.

[137] S. Roy, K. Po, and D. Northwood. Durability of concrete–accelerated carbonation and weathering studies. *Building and Environment*, 34(5) :597–606, September 1999.

[138] B.K. Marsh, R.L. Day, and D.G. Bonner. Pore structure characteristics affecting the permeability of cement paste containing fly ash. *Cement and Concrete Research*, 15(6) :1027 – 1038, 1985.

[139] A. Wang, C. Zhang, and W. Sun. Fly ash effects : II. The active effect of fly ash. *Cement and Concrete Research*, 34 :2057–2060, 2003.

[140] N. Bouzoubaâ and S. Foo. Utilisation de cendres volantes et de laitier dans le béton : guide des règles de l'art. Technical report, Laboratoire de la technologie des matériaux, 2005.

[141] J.C. Orellan, G. Escadeillas, and G. Arliguie. Electrochemical chloride extraction : efficiency and side effects. *Cement and Concrete Research*, 34(2) :227 – 234, 2004.

[142] H. Yazici. The effect of steel micro-fibers on ASR expansion and mechanical properties of mortars. *Construction and Building Materials*, 30(0) :607 – 615, 2012.

[143] A.V. Girão, I.G. Richardson, R. Taylor, and R.M.D. Brydson. Composition, morphology and nanostructure of `C-S-H` in 70% white portland cement 30% fly ash blends hydrated at 55^o C. *Cement and Concrete Research*, 40(9) :1350 – 1359, 2010.

[144] A. Kar, I. Ray, A. Unnikrishnan, and J.F. Davalos. Microanalysis and optimization-based estimation of C-S-H contents of cementitious systems containing fly ash and silica fume. *Cement and Concrete Composites*, 34(3) :419 – 429, 2012.

[145] L.J. Parrott. *A review of carbonation in reinforced concrete*. Cement and Concrete Association, 1987.

[146] J. Khunthongkeaw, S. Tangtermsirikul, and T. Leelawat. A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete. *Construction and Building Materials*, 20(9) :744–753, November 2006.

[147] M. Daimon, T. Akiba, and R. Kondo. Through Pore Size Distribution and Kinetics of the Carbonation Reaction of Portland Cement Mortars. *Journal of the American Ceramic Society*, 54(9) :423–428, 1971.

[148] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, and M.N. Fardis. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *ACI Materials Journal*, 88(2), 1991.

[149] R.F.M. Bakker. Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions. Technical report, CMIJ bv Laboratorium, Imuiden, The Netherlands, 1993.

[150] M. Thiéry, C. Cremona, and V. Baroghel-Bouny. Application of the reliability theory to the assessment of carbonation-induced corrosion risk of rebars. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 16(3-4) :273–287, 2012.

[151] M. Thiéry, A. Orcesi, and V. Baroghel-Bouny. Durability design of reinforced concrete structures submitted to carbonation by using an probabilistic modelling. In RILEM, editor, *ICCCRR (3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting)*, pages 1–10, Cap Town (South Africa), 3-5 September 2012 2012. RILEM.

[152] A.V. Saetta, B.A. Schrefler, and R.V. Vitaliani. 2 – D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. *Cement and Concrete Research*, 25(8) :1703 – 1712, 1995.

[153] A.V. Saetta. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part I : Theoretical formulation. *Cement and Concrete Research*, 34(4) :571–579, April 2004.

[154] A.V. Saetta and R.V. Vitaliani. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures Part II. practical applications. *Cement and Concrete Research*, 35 :958–967, 2005.

[155] T. Ishida, K. Maekawa, and M. Soltani. Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2(2) :213–222, 2004.

[156] M. Peter, A. Muntean, S. Meier, and M. Bohm. Competition of several carbonation reactions in concrete : A parametric study. *Cement and Concrete Research*, 38(12) :1385–1393, 2008.

[157] B. Bary and C. Mugler. Simplified modelling and numerical simulations of concrete carbonation in unsaturated conditions. *Revue européenne de génie civil*, 10(9) :1049–1072, 2006.

[158] A. Morandeau, M. Thiéry, P. Dangla, and V. Baroghel-Bouny. Incorporating an ideal solid solution model for the C-S-H decalcification in a reactive transport modelling of carbonation. In *CONMOD lausanne*, 2010.

[159] T. Matschei, B. Lothenbach, and F.P. Glasser. Thermodynamic properties of portland cement hydrates in the system CaO-Al_2O_3-SiO_2-$CaSO_4$-$CaCO_3$-H_2O. *Cement and Concrete Research*, 2007.

[160] D. Damidot, B. Lothenbach, D. Herfort, and F.P. Glasser. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*, 41(7) :679 – 695, 2011.

[161] D.A. Kulik, U Berner, and E Curti. Modelling chemical equilibrium partitioning with the gems-psi code. *PSI Scientific Report*, 4 :109–122, 2003.

[162] J. Van der Lee. Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. 1998.

[163] J. Van Der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, and P. Goblet. Presentation and application of the reactive transport code HYTEC. *Developments in Water Science*, 47 :599–606, 2002.

[164] B.M. Huet, J.H. Prevost, and G.W. Scherer. Quantitative reactive transport modeling of portland cement in CO_2-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3) :561–574, 2010.

[165] J. Shen. *Reactive Transport Modeling of CO_2 through Cementitious Materials under CO_2 Geological Storage Conditions*. PhD thesis, Université Paris Est, 2013.

[166] J. Shen, P. Dangla, and M. Thiery. *Reactive Transport Modeling of CO_2 Through Cementitious Materials Under Supercritical Boundary Conditions*, pages 181–208. John Wiley & Sons, Inc., 2013.

[167] J.H. Prévost. Dynaflow. *Princeton University, Princeton, NJ*, 8544, 1983.

[168] P.C. Lichtner. FLOTRAN user's manual. *Rep. LA-UR-02*, 2349, 2001.

[169] C.I. Steefel and S.B. Yabusaki. OS3D/GIMRT software for modeling multicomponent-multidimensional reactive transport. Technical report, Pacific Northwest National Lab., Richland, WA (US), 2000.

[170] T.Q. Nguyen. *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. PhD thesis, 2007.

[171] S.A. Greenberg and T.N. Chang. Investigation of the colloidal hydrated calcium silicates. II. solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25^{o}C. *The Journal of Physical Chemistry*, 69(1) :182–188, 1965.

[172] S. Hong and F.P. Glasser. Alkali binding in cement pastes : Part I. the `C-S-H` phase. *Cement and Concrete Research*, 29(12) :1893–1903, 1999.

[173] M. Poupeau. Dosage des alcalins dans les matériaux cimentaires. Master's thesis, LCPC, 2010.

[174] D.A. Kulik. Gems-psi 2.3. *PSI Villigen, Switzerland*, 20098, 2009.

[175] E. Prud'Homme. *Rôle du cation alcalin et des renforts minéraux et végétaux sur les mécanismes de formation de géopolymères poreux ou denses*. PhD thesis, Université de Limoges, 2011.

[176] L.S. Glasser and N. Kataoka. The chemistry of alkali-aggregate reaction. *Cement and Concrete Research*, 11(1) :1 – 9, 1981.

[177] S.J. Kwon and H.W. Song. Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling. *Cement and Concrete Research*, 40(1) :119–127, 2010.

[178] B.H. Oh, S.H. Jung, and M.K. Lee. Influence of porosity on the CO_2 diffusion characteristic in concrete (in korean, figures in english). *Journal of the Korea Concrete Institute*, 2003.

[179] M. Mainguy, O. Coussy, and V. Baroghel-Bouny. Role of air pressure in drying of weakly permeable materials. *Journal of engineering mechanics*, 127 :582, 2001.

[180] A.J. Katz and A.H. Thompson. Prediction of rock electrical conductivity from mercury injection measurements. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 92(B1) :599–607, 1987.

[181] P.C. Carman. Fluid flow through granular beds. *Transactions-Institution of Chemical Engineeres*, 15 :150–166, 1937.

[182] A. Verma and K. Pruess. Thermohydrological conditions and silica redistribution near high-level nuclear wastes emplaced in saturated geological formations. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 93(B2) :1159–1173, 1988.

[183] K. Pruess, G.J. Moridis, and C. Oldenburg. *TOUGH2 user's guide, version 2.0*. Lawrence Berkeley National Laboratory Berkeley, 1999.

[184] T. Xu, Y. Ontoy, P. Molling, N. Spycher, M. Parini, and K. Pruess. Reactive transport modeling of injection well scaling and acidizing at tiwi field, philippines. *Geothermics*, 33(4) :477–491, 2004.

[185] O. Coussy. *Mechanics of porous continua*. Wiley Chichester, 1995.

[186] P. Dangla and O. Coussy. Non linear poroelasticity for unsaturated porous materials : an energy approach. In *Proceedings of the Biot conference on poromechanics, Balkema*, volume 11, 1998.

[187] Z. Zhang, M. Thiéry, and V Baroghel. A study of sorption hysteresis models for cementitious materials. *submitted to Cement and Concrete Research (under review)*, 2013.

[188] Y. Mualem. Modified approach to capillary hysteresis based on a similarity hypothesis. *Water Resources Research*, 9(5) :1324–1331, 1973.

[189] Z.P. Bazant and L.J. Najjar. Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete. *Materials and structures*, 5(1) :3–20, 1972.

[190] C. Tognazzi. *Couplage fissuration-dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation*. PhD thesis, INSA Toulouse, 1998.

[191] E.J. Garboczi and D.P. Bentz. Computer simulation of the diffusivity of cement-based materials. *Journal of Materials Science*, 27(8) :2083–2092, 1992.

[192] E.J. Garboczi. Permeability, diffusivity, and microstructural parameters : a critical review. *Cement and Concrete Research*, 20 :591–601, 1990.

[193] D.S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R.E. Newnham. Electrical resistivity of composites. *Journal of the American Ceramic Society*, 73(8) :2187–2203, 1990.

[194] H. Scher and R. Zallen. Critical density in percolation processes. *The Journal of Chemical Physics*, 53(9) :3759–3761, 1970.

[195] D.P. Bentz and E.J. Garboczi. Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model. *Cement and Concrete Research*, 21(2) :325–344, 1991.

[196] D.P. Bentz, O.M. Jensen, A.M. Coats, and Glasser. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials 1. experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30 :953–962, 2000.

[197] S.Y. Jang. Modeling of chloride transport and carbonation in concrete and prediction of service life of concrete structures considering corrosion of steel reinforcement. 2003.

[198] B.H. Oh and S.Y. Jang. Prediction of diffusivity of concrete based on simple analytic equations. *cement and concrete research*, 34(3) :463–480, 2004.

[199] N. Olsson, V. Baroghel-Bouny, L.O. Nilsson, and M. Thiéry. Non-saturated ion diffusion in concrete – a new approach to evaluate conductivity measurements. *Cement and Concrete Composites*, 40(0) :40 – 47, 2013.

[200] V. Baroghel-Bouny and M. Thiery. Modelling of isothermal coupled moisture-ion transport in cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 41(8) :828–841, 2011.

[201] O. Francy. *Modelling of chloride ions ingress in partially water saturated mortars (in French).* PhD thesis, Université Paul Sabatier, 1998.

[202] T.C. Powers. A hypothesis on carbonation shrinkage. *J. Res. Dev. Labs. Portld. Cem. Ass.*, 4(2) :40–50, 1962.

[203] J.J. Chen, J.J. Thomas, and H.M. Jennings. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and concrete research*, 36(5) :801–809, 2006.

[204] R. Eymard, T. Gallouët, and R. Herbin. Finite volume methods. *Handbook of numerical analysis*, 2000.

[205] J. Gerthoffert. Modelisation du comportement hyrique des materiaux cimentaires en adsorption et en desorption, stage de master. 2008.

[206] A. Morandeau, M. Thiéry, and P. Dangla. Investigation of the carbonation mechanism of `CH` and `C-S-H` in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research*, 56 :153 – 170, 2014.

Annexes

Annexe A

Méthode de résolution numérique par volumes finis

Because their work is based on the same modelling platform (bil) I used, Shen *et al.* [166] proposed a short description of the finite volume method. We recall here this description.

The finite volume method is a discretization method well suited for the numerical simulation of various types of conservation laws such as mass balance equations [204]. Some of the important features of the finite volume method are similar to those of the finite element method (arbitrary geometries, structured/unstructured meshes). An additional feature is the local conservativity of the numerical fluxes at the interface of two neighoring cells. Let us introduce the method on a simple example. Consider a mass balance equation of the form

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\mathrm{div}\underline{w} \tag{A.1}$$

where $n(\rho)$ is a mass or mole content of a substance per unit volume of porous material and considered as a function of a primary variable ρ which can be typical of a concentration. The flow vector of that substance, $\underline{w}$, is assumed to be given by a transport's law typical of the Fick's law

$$\underline{w} = -D\underline{\nabla\rho} \tag{A.2}$$

The finite volume method is obtained by a discrete balance in the elements of a mesh called "control volumes". Integrating the previous equation over a control volume K yields the following balance equation over K :

$$\Omega_K \frac{n_K^{n+1} - n_K^n}{\Delta t} + \sum_{K'} w_{KK'} = 0 \tag{A.3}$$

where $w_{KK'}$ expresses an approximation of $\int_{\partial\Omega_{KK'}} \underline{w}.\underline{n}ds$ for any K and any neighor K' of K :

$$w_{KK'} = -\left|\partial\Omega_{KK'}\right| D\frac{\rho_K - \rho_{K'}}{d_{KK'}} \tag{A.4}$$

where $|\partial\Omega_{KK'}|$ is the common surface area of K and K 'and $d_{KK'}$ is the distance between the centers of K and K'. The surface $\partial\Omega_{KK'}$ is also assumed to be perpendicular to the line joining the "centers" of K and K' in order to be consistent with the Fick's law. The resolution of the set of equations (A.3) is performed by a Newton's iteration method until a convergence criterion is met under the form

$$\frac{\rho_K^{n+1} - \rho_K^n}{\Delta\rho_{obj}} < \epsilon \tag{A.5}$$

where $\Delta\rho_{obj}$ is a given objective variation of ρ and ϵ a small positive number compared to unity, typically 10^{-4}.

Annexe B

Construction des courbes de désorption et de perméabilité relative

D'après Baroghel-Bouny [108], au-delà de 76 % d'humidité relative, la condensation capillaire est le phénomène prépondérant dans les matériaux cimentaires. La porosité totale est ainsi le paramètre le plus important traduisant l'évolution de la teneur en eau dans le domaine des humidités relatives élevées. Entre 50 et 76 % d'HR, l'influence des paramètres de composition du matériau n'est plus négligeable. Pour des valeurs d'HR basses (en-dessous de 50 %), la porosité ne joue plus qu'un rôle mineur. C'est en effet la surface spécifique du matériau qui est le paramètre le plus important puisque la teneur en eau augmente ou baisse sous l'effet de phénomène de sorption de molécules d'eau à la surface des pores. la condensation capillaire est alors quasiment inexistante. Les C-S-H, de par leur très importante surface spécifique jouent donc un rôle essentiel dans cette plage d'humidité. On note que cette quantité de `C-S-H` est fondamentale dans ce domaine. Nous allons ainsi construire nos courbes de désorption en utilisant cette connaissance du mécanisme de sorption.

Au sein du milieu poreux, on peut écrire :

$$w = \frac{m_e}{m_s} \tag{B.1}$$

avec w (-) teneur en eau, m_e (g) la masse d'eau liquide dans le milieu poreux et m_s (g) la masse de solide. On peut ainsi lier le taux de saturation en eau liquide à cette teneur en eau :

$$S = \frac{w}{\phi}\frac{\rho_{app}}{\rho_w} \tag{B.2}$$

où ϕ est la porosité, ρ_{app} la masse volumique apparente et ρ_w la masse volumique de l'eau. On a aussi, en notant w_{min} et w_{max} les teneurs en eau respectivement minimale et maximale :

$$S = \frac{w - w_{min}}{w_{max} - w_{min}} \tag{B.3}$$

On va alors chercher à exprimer la teneur en eau rapportée à la masse d'hydrates $m_{\texttt{CSH}}$:

$$w^* = \frac{m_e}{m_{\texttt{CSH}}} \tag{B.4}$$

On peut exprimer la masse d'hydrates en fonction du dosage en ciment C, du degré d'hydratation α et d'un coefficient γ^* dépendant de la stoechiométrie des réactions chimiques d'hydratation des phases anhydres du clinker. À partir du modèle d'hydratation détaillé dans [58], on propose Fig. B.1

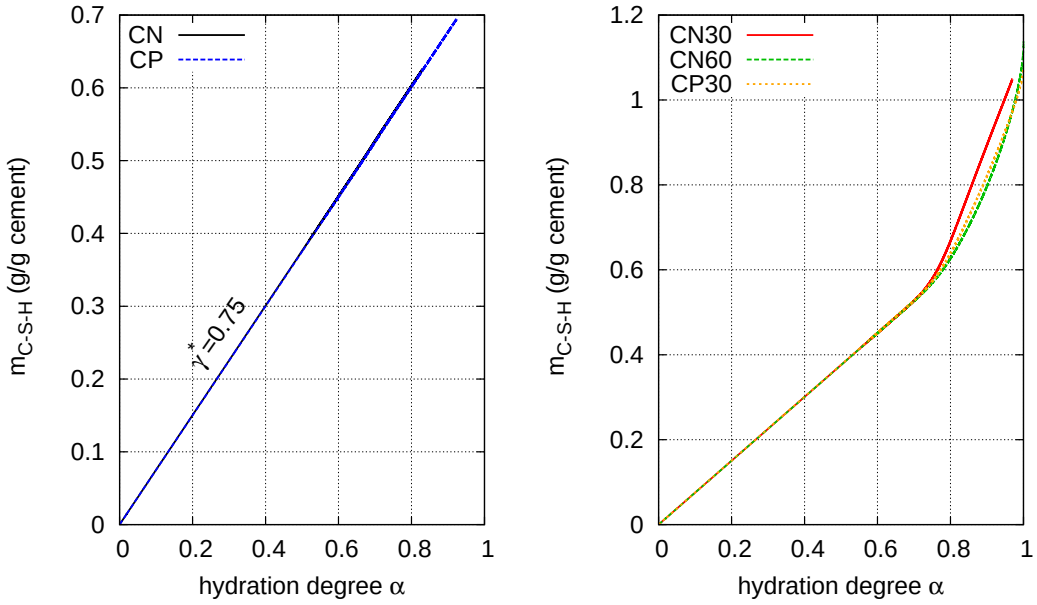


Fig. B.1 – Quantité de C-S-H produite par gramme de ciment au cours de l'hydratation pour CN et CP (à gauche, cf Eq.B.5) et pour les formulations contenant des cendres volantes (à droite). L'influence de la réaction pouzzolanique est observable pour $\alpha < 0,7$.

la représentation graphique de $m_{\mathtt{CSH}}$ en fonction de α, soit dans le cas d'un CEM I classique (CN et CP) où γ^*=cst=0,75 ; soit dans le cas de matériaux ou des réactions pouzzolaniques ont lieu. Dans ce cas, γ^* n'est pas constant, mais on pourra alors le calculer connaissant le degré d'hydratation de nos pâtes Fig. B.2.

$$m_{\mathtt{CSH}} = C\alpha\gamma^*(\alpha) \tag{B.5}$$

Suivant le même raisonnement, on peut exprimer m_s en fonction du dosage en ciment et de λ représentant la masse d'eau liée chimiquement pour 1 gramme de ciment (0,42). On a ainsi pour les CEM I :

$$m_s = C(1 + \alpha\lambda) \tag{B.6}$$

On complète cette équation en présence de cendres volantes et dans le cas de mortiers par l'ajout du rapport Cv/C et S/C (en faisant l'hypothèse que lorsque les cendres volantes réagissent, il y a conservation de la masse solide) :

$$m_s = C(1 + \alpha\lambda + Cv/C + S/C) \tag{B.7}$$

On peut finalement exprimer w^* (cf. Eq. B.8).

$$w^* = \frac{m_e}{m_{\mathtt{CSH}}} = w\frac{1 + \alpha\lambda + Cv/C + S/C}{\alpha\gamma^*} = w\ \psi(\alpha) \tag{B.8}$$

Deux domaines disjoints se distinguent sur les courbes expérimentales w^*=f(HR) : le premier, pour des faibles valeurs d'HR (cf. Eq. B.9) où la quantité d'hydrates joue un rôle prépondérant, le second pour les fortes valeurs d'HR (cf. Eq. B.10), où la porosité capillaire est le paramètre le plus important. Ces deux domaines sont séparés par une valeur limite de HR_{lim}=44% [108].

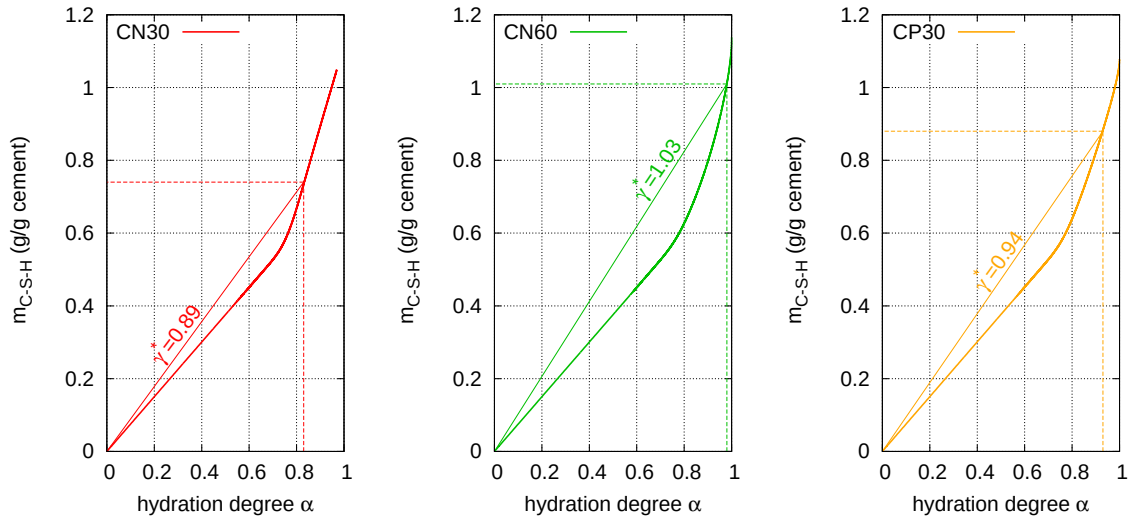


Fig. B.2 – Estimation de la valeur de γ^* (Eq B.5) en fonction du degré d'hydratation des pâtes contenant des cendres volantes. γ^* est la pente de la sécante au point considéré.

$$\begin{aligned} \forall\ \mathrm{HR} &\leq \mathrm{HR}_{lim} = 44\% \\ w^* = VG(\mathrm{HR}) &= (1 + (-c\ \ln\mathrm{HR})^n)^{-m} \end{aligned} \tag{B.9}$$

où l'on considère que $VG(\mathrm{HR})$ est une courbe maîtresse (de type Van Genuchten), valable pour tous nos matériaux, avec c=23,49 m=0,45 et n=1,82.

Pour les hautes valeurs de HR, on a :

$$\forall\ \mathrm{HR} \geq \mathrm{HR}_{lim} = 44\%$$

$$w^* = A\ \mathrm{HR}^2 + B\ \mathrm{HR} + C \tag{B.10}$$

$$w^*(\mathrm{HR}_{lim}) = VG(\mathrm{HR}_{lim}) \tag{B.11}$$

$$w^{*\prime}(\mathrm{HR}_{lim}) = VG'(\mathrm{HR}_{lim}) \tag{B.12}$$

$$w^*(100\%) = A + B + C = \psi \frac{\rho_w}{\rho_{app}} \phi \tag{B.13}$$

En faisant l'hypothèse que la teneur minimale en eau w_{min}=0, on a une définition simplifiée de S :

$$\begin{aligned} w_{min} &\simeq 0 \\ S \simeq \frac{w}{w_{max}} &= \frac{w^*}{\psi w_{max}} \end{aligned} \tag{B.14}$$

on déduis alors les courbes présentées Fig. B.3. On a tracé w^* en fonction de HR, puis w en fonction de HR pour chacun de nos matériaux. On peut ensuite remonter à l'expression de la pression capillaire p_c à partir de la loi de Kelvin :

$$p_c = -\frac{\rho_w RT\ \ln(\mathrm{HR})}{M_w} \tag{B.15}$$

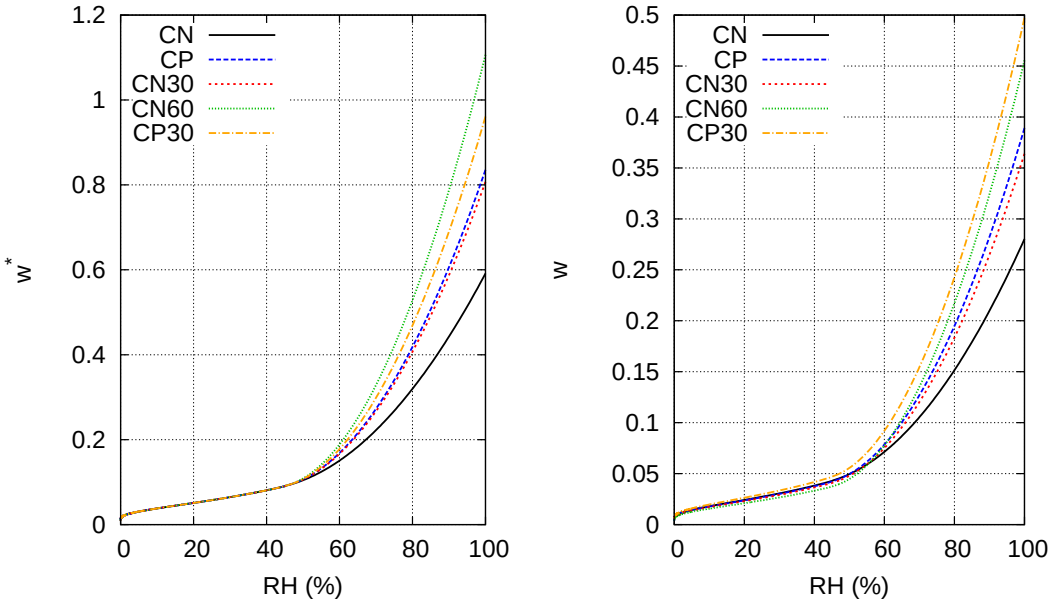


Fig. B.3 – Tracé des courbes de w^* en fonction de HR (Eq.B.9 et B.10) et w en fonction de HR (Eq.B.8).

On obtient ainsi les courbes S=f(HR) qui nous seront extrêmement utiles (cf. Fig. 5.15). On y a aussi tracé les courbes k_{rl}=f(HR) calculées numériquement à partir de l'intégration de la courbe p_c= f(S) selon le modèle de Mualem [188]. Cette méthode, largement décrite [58, 130, 187, 205] propose d'étudier deux familles de pores de taille différente r et ρ tel que r est la taille des pores permettant l'accès aux pores de taille suppérieure ρ. Cette approche conceptuelle permet de tenir compte de la complèxité de la géométrie des pores. La construction de ces courbes n'étant pas l'objectif de cette thèse, on se rapportera aux travaux précédemment cités pour plus de précisions quant aux méthodes permettant la génération des courbes k_{rl}=f(HR) pour chacune de nos formulations.

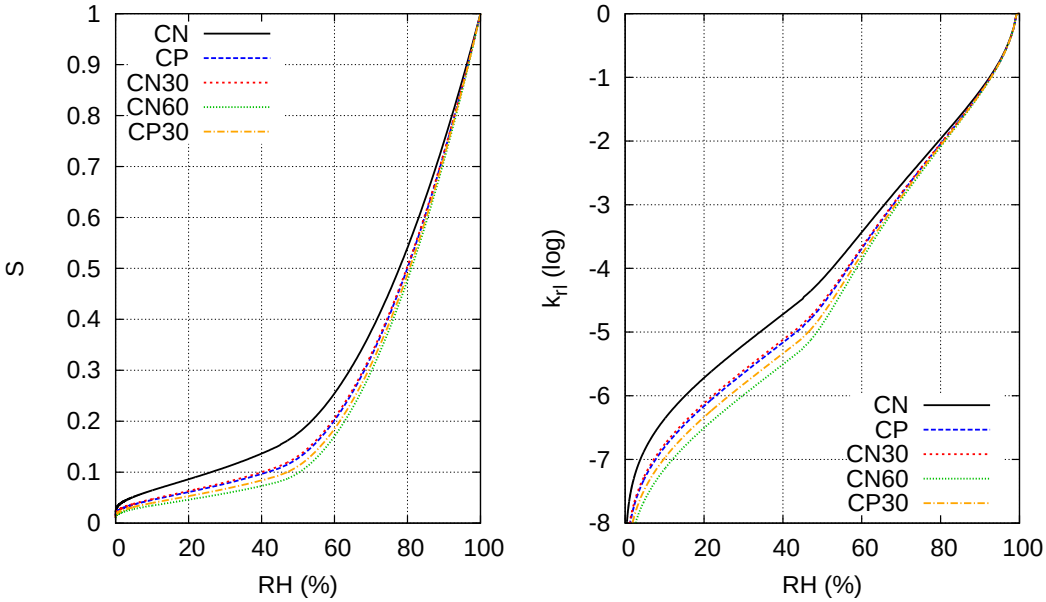


Fig. B.4 – Taux de saturation en fonction de HR (Eq.B.14) et k_{rl}, perméabilité relative à l'eau liquide, déduite par intégration numérique de la courbe p_c= f(S) [188].

Annexe C

Gammadensimétrie : calcul de la densité et du coefficient d'absorption massique d'après la formulation des matériaux

The following text is extracted form an article submitted to CCR [206].

All our GRAM results are based on the hypothesis that only CO_2 is changing the density when carbonation occurs and only water changes the density before carbonation.

It is possible to calculate the initial mass absorption coefficient using the formulation we used for the cement paste. This is presented in equation C.1, linking the water mass content, the cement mass content and μ_{ini}.

$$\mu_{ini} = \frac{w/c}{w/c+1}\mu_E + \frac{1}{w/c+1}\mu_C \tag{C.1}$$

If we consider that $\mu_E = 0.0857\ cm^2.g^{-1}$ and $\mu_C = 0.0775\ cm^2.g^{-1}$ [114], the following table summarizes the numerical values for μ_{ini}.

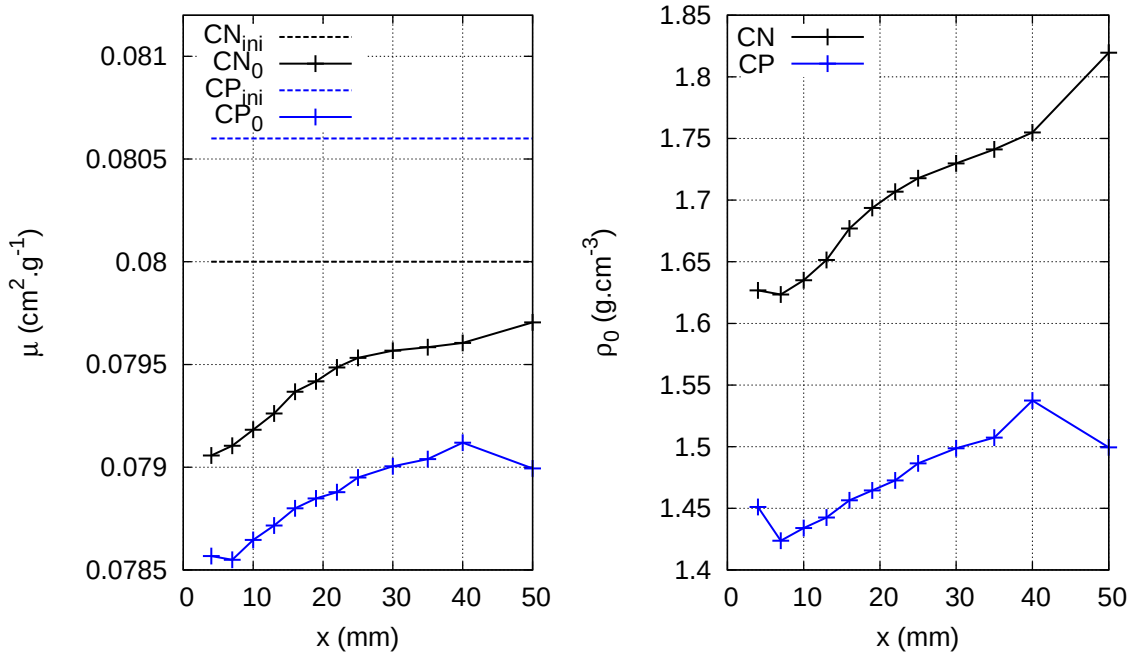
w/c	water (mass %)	cement (mass %)	μ_{ini}
0.45	31	69	0.0800
0.6	37.5	62.5	0.0806

As said in the article, the cement pastes are being pretreated after the six months curing. This pretreatment induces an important drying, and because the mass absorption coefficient of water ($\mu_E = 0.0857\ cm^2.g^{-1}$) is more important than the one of the cement paste, we have to take into account this initial drying if we want to calculate the initial density of our cement paste. The mass absorption coefficient μ after the pretreatment is given in Eq. C.2.

$$\mu = \frac{m_{sat}}{m}\mu_{ini} - \frac{m_{sat}-m}{m}\mu_E \tag{C.2}$$

If we consider that the volume change due to the drying is negligible, we can express μ using the density

$$\mu = \frac{\rho_{sat}}{\rho}\mu_{ini} - \frac{\rho_{sat}-\rho}{\rho}\mu_E \tag{C.3}$$



(a) (b)

Fig. C.1 – (a) Mass absorption coefficient μ after pretreatment and before carbonation for both CN and CP and (b) density profile ρ_0 at the same time.

reminding that $ln(\frac{N^0}{N}) = \mathcal{A} = \rho\mu l$, we have

$$\frac{\rho_{sat}}{\rho} = \frac{\mu}{\mu_{ini}}\frac{\mathcal{A}_{sat}}{\mathcal{A}} \tag{C.4}$$

Combining Eq. C.3 and Eq. C.4, we can finally express $\mu(x)$, x being the sample depth using Eq. C.5. Fig.C.1a shows the μ profile for both CN (w/c=0.45) and CP (w/c=0.6). It is also possible to plot the initial density profile ρ_0 using the μ profile, see Fig.C.1b.

$$\frac{1}{\mu(x)} = \frac{1}{\mu_E}\left[1 - \left(1 - \frac{\mu_E}{\mu_{ini}}\right)\frac{\mathcal{A}_{sat}(x)}{\mathcal{A}(x)}\right] \tag{C.5}$$

Following the previous reasoning, we can express the mass absorption coefficient after carbonation μ_C using the CO_2 mass absorption coefficient ($\mu_{CO_2} = 0.0772\ cm^2.g^{-1}$) and the previous absorption coefficient μ in Eq. C.6.

$$\frac{1}{\mu_C(x)} = \frac{1}{\mu_{CO_2}}\left[1 - \left(1 - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu(x)}\right)\frac{\mathcal{A}(x)}{\mathcal{A}_C(x)}\right] \tag{C.6}$$

Finally, if we want to extract the density change along the profile after carbonation, we can substract to the final density $\rho_C(x) = \frac{1}{\mu_C l}\mathcal{A}_C(x)$ to the initial density $\rho_0(x)$. If we combine all the previous equations in Eq. C.7, we finally get the result presented in Eq.3.1.

$$l(\rho_C(x) - \rho_0(x)) = \left[1 - \left(1 - \frac{\mu_{CO_2}}{\mu(x)}\right)\frac{\mathcal{A}(x)}{\mathcal{A}_C(x)}\right]\frac{\mathcal{A}_C(x)}{\mu_{CO_2}} - \frac{\mathcal{A}(x)}{\mu(x)} = \frac{\mathcal{A}_C(x) - \mathcal{A}(x)}{\mu_{CO_2}}$$

$$\rho_C(x) - \rho_0(x) = \frac{\Delta\mathcal{A}(x)}{l\mu_{CO_2}} \tag{C.7}$$

Remerciements

De nombreuses personnes ont été impliquées dans ce long travail de thèse réalisé à l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (Ifsttar), et je souhaite leur exprimer toute ma gratitude.

En premier lieu, je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères aux Professeurs Denis Damidot et Allain Sellier qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Leurs nombreuses remarques constructives m'ont permis de compléter ce travail de thèse. Je tiens également à remercier Monsieur Huet, le Professeur Carmen Andrade ainsi que le Professeur Karen Scrivener pour s'être intéressé à mon travail et pour leur nombreuses questions et remarques qui m'ont permis d'avoir un regard plus complet sur mon travail de thèse.

Ce travail n'aurait pas été possible sans Messieurs Patrick Dangla et Mickaël Thiéry. Ils auront été des encadrants formidables, présents quand il le fallait, et sachant me laisser la liberté de faire des erreurs. Mickaël m'a transmis son expertise et a toujours été enthousiaste quant aux nombreux résultats obtenus, Patrick m'a énormément aidé sur le travail de modélisation. Si leurs conseils et leurs remarques m'ont permis d'avancer sur le plan scientifique il ne faut pas négliger le côté humain de cette aventure qui m'aura permis de passer ces quelques années le plus sereinement possible. Si c'était à refaire, ce serait avec plaisir !

Initialement, ce projet de recherche était en collaboration avec Lafarge et je tiens à remercier M. Eric Stora pour son implication dans les travaux préliminaires réalisés lors de mon stage de Master. La suite de ce travail ayant été financée par l'Ifsttar, je tenais tout particulièrement à remercier la direction scientifique, M. Jean-Luc Clément et Mme Agnès Vailhe, tout comme M. Jean-Michel Torrenti.

Je tenais aussi à remercier Claude, Jeanne, Sandrine, Patrick et Patrick, Daniel, Ingrid, Pauline, Van, Tao, Assia ainsi que Pierre pour ses nombreuses remarques scientifiques. Parmi les gens qui m'ont fait confiance, je tenais à remercier Mme Véronique Baroghel-Bouny qui m'a accueilli dans son équipe Parisienne pendant ces trois années.

Les nombreux essais réalisés lors de ma thèse n'auraient pas pu être réalisés sans le soutien de Mickaël (encore une fois), qui m'a transmis toutes ses compétences expérimentales. Un grand merci aux techniciens de choc Jean-François et Alexandre (ainsi que Patricia) pour leur disponibilité, les nombreux essais qu'ils ont réalisés pour moi et pour l'aide qu'ils m'ont accordée lorsque j'en avais besoin. J'en profite pour remercier Pamela Faure pour son aide et le temps passé sur les essais de RMN dont les résultats ne sont malheureusement pas présentés dans cette thèse. Ce n'est que partie remise.

L'ambiance régnant allée Képler a permis de rendre ces années de thèse agréables et inoubliables, et je tiens à remercier dans un ordre aléatoire Claire, Thibaud, Adrien, Mathilde, Michel, Lucie, Guillaume, Benoit, Haifeng, Marine, Jiyun, Linh, Mamadou, Stéphanie, Kévan, Paco, Antonella, Benjamin,

Manu et tous les autres que j'ai oublié. Je tiens aussi à remercier Aza et Teddy pour les nombreuses pauses café (productives) quand je n'étais qu'une jeune recrue. Leur bonne humeur et leur gentillesse m'ont permis d'apprécier d'autant plus mon travail au laboratoire. J'ajouterai à cela tous les chercheurs et le staff de Képler qui m'ont permis à chaque heureux évènement de manger des chocolatines et croissants gratuitement dans la salle café : Carmen, Natalie, Paméla, Christophe, Xavier, François, Philippe, Stéphane, et tous les autres.

Ajoutons à cela le personnel, les chercheurs et doctorants de l'ENPC, notamment Matthieu, Solenn, Mme Blanchemanche, ... et cela fait beaucoup de merci.

J'ai aussi passé d'excellents moments avec les doctorants de l'ancien site de Paris, et je tenais aussi à saluer l'ambiance sympathique et agréable qui m'a permis d'alterner entre les deux sites sans le moindre regret. Un grand merci à Guillaume, Aurélie, Mickaël, Xiao, Jean, Clément, Jennifer, Rim, Mathieu, Inès, Élodie, Héla et Sylvain.

J'ai une pensée particulière pour Zhidong qui m'a aidé concernant les transferts hydriques dans les milieux poreux, ainsi que pour Julie et Florian avec qui j'ai pu avoir la joie et le bonheur d'aller enseigner la mécanique expérimentale à l'IUT de Créteil. J'en profite pour saluer la gentillesse de l'équipe pédagogique du département mesure physique avec qui j'ai pu collaborer, tout particulièrement Bénédicte et Flora.

De façon plus informelle, je tenais aussi à remercier tout le personnel de l'Institut Curie pour leur gentillesse et leur compassion, et plus particulièrement le Dr. Decaudin (et sa moustache) ainsi que toutes les infirmières de l'hôpital de jour. Je tenais à associer mon chaman-acupuncteur à ces remerciements, il a énormément contribué à ma santé physique et mentale pendant l'année charnière de master qui a débouché sur cette thèse.

Au passage, je remercie Bioware et son dragon originel qui m'ont occupé pendant certains moments de creux et l'équipe SC2 WoL de Blizzard. J'ai une pensé particulière pour l'équipe D3 de Blizzard qui m'a permis de ne pas perdre de temps en gâchant une licence. George Martin m'a appris une chose : les vieux codes de la fantasy sont morts, et j'ai pu en parallèle de cette thèse et pour mon plus grand plaisir, voyager de monde en monde avec Raoul Endymion.

Une kassdédie pour Jérémie, Greg, Clairie, Sara, Beata, Hadrien, Tania qui m'ont permis de vivre une vie parisienne animée et sociale. Pour finir, j'ai une pensée émue pour tous mes relecteurs non-experts qui ont, pour certains, insisté pour lire l'intégralité (plusieurs fois !) de ma thèse. Merci au Vieux, à Nino et à Peio, ainsi qu'à Jean-Louis et Christine ; Et surtout, merci à Aude. Oui, c'est dur de mettre des mots sur plusieurs années passées ensemble, et pas seulement pendant les trois dernières. Alors merci pour ton soutien, à long terme je veux dire, et pas seulement pour corriger mes fôtes d'orthographe (l'académie française a été prévenue, ils t'enverront un pin's et le diplôme qui va avec, cosigné par Bernard Pivot, sous peu de temps). Ton soutien donc, et ta compréhension, ton amour, ta patience, et le fait qu'on ait pu avoir ce projet commun qui nous amène maintenant ensemble sur le sol Américain.

à suivre...