



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**STUDI PERCEPATAN KARBONASI: PENGARUH MASA  
PRA-KONDISI DAN SIFAT PASTA SEMEN**

**TESIS**

**THERESIA FAJAR PURBOSARI  
1006788321**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAL PASCA SARJANA TEKNIK SIPIL  
KEKHUSUSAN STRUKTUR  
DEPOK  
JULI 2012**

324/FT.01/TEISIS/08/2012



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**STUDI PERCEPATAN KARBONASI: PENGARUH MASA  
PRA-KONDISI DAN SIFAT PASTA SEMEN**

**TESIS**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar  
Magister Teknik**

**THERESIA FAJAR PURBOSARI**

**1006788321**

**FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAL PASCA SARJANA TEKNIK SIPIL  
KEKHUSUSAN STRUKTUR  
DEPOK  
JULI 2012**

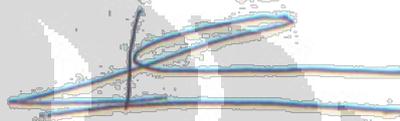
## PAGE STATEMENT OF ORIGINALITY

This thesis was the work of itself, and all sources whether quoted or referenced, I have stated correctly.

Name : Theresia Fajar Purbosari

NPM : 1006788321

Signature :

A handwritten signature in blue ink, consisting of a stylized 'T' followed by a horizontal line and a flourish.

Date : 24 July 2012

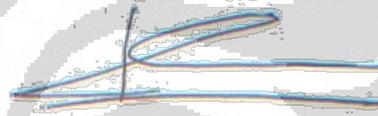
## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.**

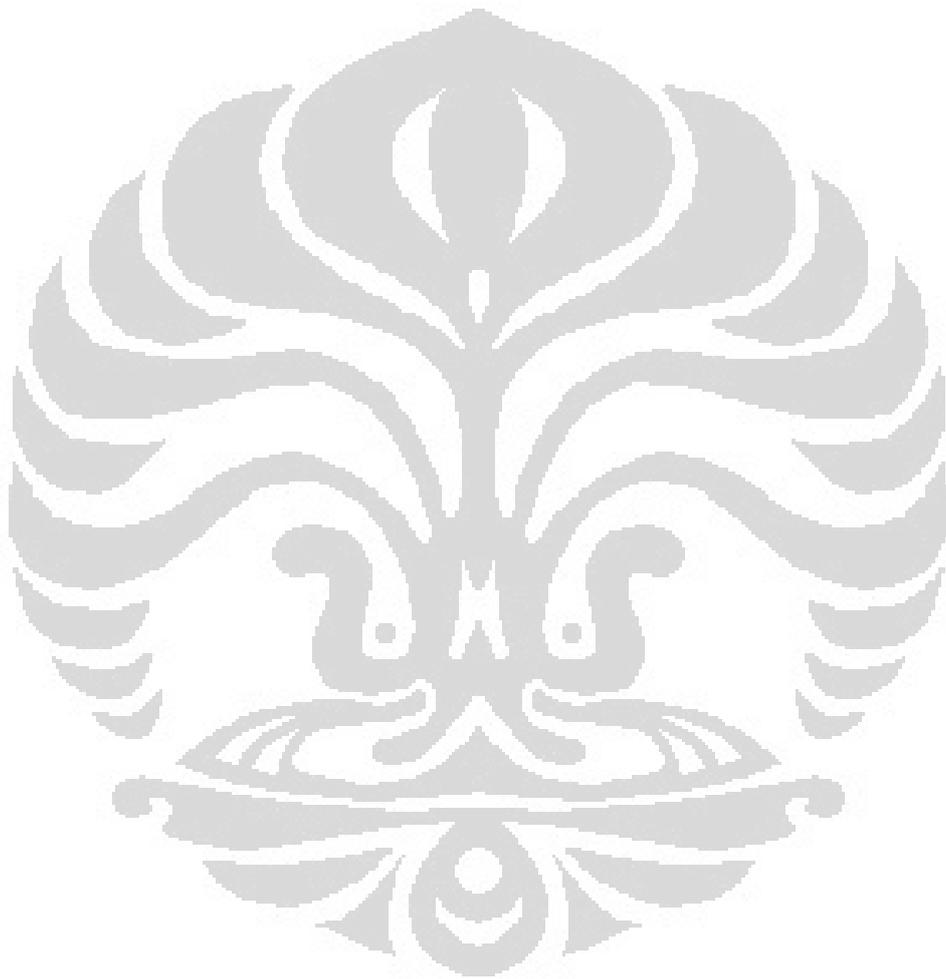
**Nama : Theresia Fajar Purbosari**

**NPM : 1006788321**

**TandaTangan :**



**Tanggal : 24 Juli 2012**



## HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :

Nama : Theresia Fajar Purbosari  
NPM : 1006788321  
Program Studi : Teknik Sipil  
Judul : Étude de la carbonatation accélérée influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Sipil, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Philippe TURCRY (  )  
Prof. Akli YOUNSI (  )  
Penguji 1 : Prof. Philippe TURCRY (  )  
Penguji 2 : Prof. Ouali AMIRI (  )  
Penguji 3 : Prof. Akli YOUNSI (  )  
Penguji 4 : Prof. Kevin NAMOULNIARA (  )

Ditetapkan di : La Rochelle – Perancis

Tanggal : 24 Juli 2012

Mengetahui,

Ka. Departemen Teknik Sipil  
Fakultas Teknik – Universitas Indonesia

Prof. Dr. Ir. Irwan Katili, DEA

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yang Maha Esa atas berkat dan kasih-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis yang berjudul “**Étude de la carbonatation accélérée influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant**”.

Penulisan Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Departemen Sipil pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penulisan Tesis ini sangat sulit bagi penulis untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Professeur Philippe TURCRY et Monsieur Akli YOUNSI di Université de la Rochelle sebagai pembimbing dalam penulisan Tesis ini.
2. Seluruh Dosen Techniques Nouvelles pour la Construction et la Réhabilitation.
3. Dosen Departemen Teknik Sipil Fakultas Teknik Universitas Indonesia yang sudah mendidik penulis.
4. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan dukungan material dan moral, dan
5. Semua pihak yang sudah membantu dengan baik penulisan tesis ini.

Saya menyadari bahwa dalam penulisan tesis ini masih terdapat kesalahan karena keterbatasan pengetahuan penulis. Oleh karena itu dimohon saran untuk perbaikan tesis ini.

Depok, 24 Juli 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Theresia Fajar Purbosari

NPM : 1006788321

Program Studi : Struktur

Departemen : Teknik Sipil

Fakultas : Teknik

Jenis karya : Tesis

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Non eksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

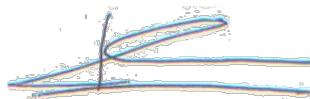
**ÉTUDE DE LA CARBONATATION ACCELEREE : INFLUENCE DE LA DUREE DU PRECONDITIONNEMENT ET DE LA NATURE DU LIANT** beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Non eksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : La Rochelle

Pada tanggal : 24 Juli 2011

Yang menyatakan



( Theresia Fajar Purbosari )

## ABSTRACT

Name : Theresia Fajar Purbosari  
Study Program : Civil Engineering  
Title : Étude de la carbonatation accélérée influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant

The present work aims to study the physic-chemical phenomena occurring during the process of carbonation of cement paste with high substitution rates of cement by mineral additions and their resistance against this type of attack according to the French standard. We study the kinetics of carbonation in the early days of the test. Using thermogravimetric, we then study the influence of preconditioning on the kinetics of CO<sub>2</sub> diffusion.

An experimental campaign was conducted on reference concrete mixtures prepared with common cements with E/C=0,3, E/C=0,4 and Portland cement pastes prepared by substituting part of cement by blast-furnace slag. The study focused on the cements portlandite durability, especially their resistance against carbonation is commonly assessed in laboratory using accelerated tests, on the equivalence of ordinary cement pastes with substitution of cement by slag (75%) and on the composition and microstructure parameters controlling the kinetics of carbonation. The results show that cement paste mixtures with high substitution rates of cement by blast-furnace slag (75%) could be replaced.

In addition to the experimental study, we determined the effect of drying on the properties controlling of the accelerated carbonation kinetics of the studied concrete mixtures (porosity, portlandite content and water saturation degree). The results show that the kinetics of drying increases with the degree of substitution of cement by mineral additions. They also reconsider the relevance of the preconditioning of the samples during accelerated carbonation test conducted according to the French standard XP P 18-458.

**Keywords:** *Low-carbon concretes, blast-furnace slag, durability indicators, accelerated carbonation, XP P 18-458 Standard, thermogravimetric analysis, hydration, drying, equivalent performance.*

## RESUME

Name : Theresia Fajar Purbosari  
Study Program : Génie Civil  
Title : Étude de la carbonatation accélérée influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant

Ces travaux de stage visent à étudier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du processus de carbonatation de pâtes à forts taux de remplacement du ciment par des additions minérales ainsi que leur résistance à ce type d'attaque selon la norme française. Nous étudions la cinétique de carbonatation dans les premiers jours de l'essai. Moyennant des techniques thermogravimétriques, nous étudions ensuite l'influence du préconditionnement sur la cinétique de diffusion du CO<sub>2</sub>.

Une campagne expérimentale à été menée sur des pâtes du ciment de référence préparés à base de ciments courants avec E/C=0,3, E/C=0,4 et sur des pâtes du ciment portland préparés en substituant une partie du ciment par du laitier de haut-fourneau. Les différents études menées portent sur la durabilité des ciments portlandite vis-à-vis de la carbonatation qui est communément évalué en laboratoire à l'aide d'essais accélérés, sur l'équivalence de performances des pâtes du ciment ordinaire avec substitution du ciment par du laitier (75%) et sur les paramètres de composition et de microstructure contrôlant la cinétique de carbonatation. Les résultats montrent que les pâtes du ciment à forts taux de substitution du ciment par du laitier (75%) pourraient remplacer.

En complément à l'étude expérimentale, on a fait la détermination de l'effet du séchage sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des pâtes du ciment étudiés (la porosité, la quantité de portlandite et le degré de saturation en eau liquide). Les résultats montrent que la cinétique de séchage augmente avec le taux e substitution du ciment par des additions. Ils remettent aussi en cause la pertinence du préconditionnement des échantillons lors de l'essai de carbonatation accélérée mené selon la norme française XP P18-458.

**Mots-clés:** *Pâtes à faible bilan carbone, laitier de haut-fourneau, indicateurs de durabilité, carbonatation accélérée, norme XP P 18-458, analyse thermogravimétrique, microstructure, hydratation, séchage, équivalence de performances.*

## ABSTRAK

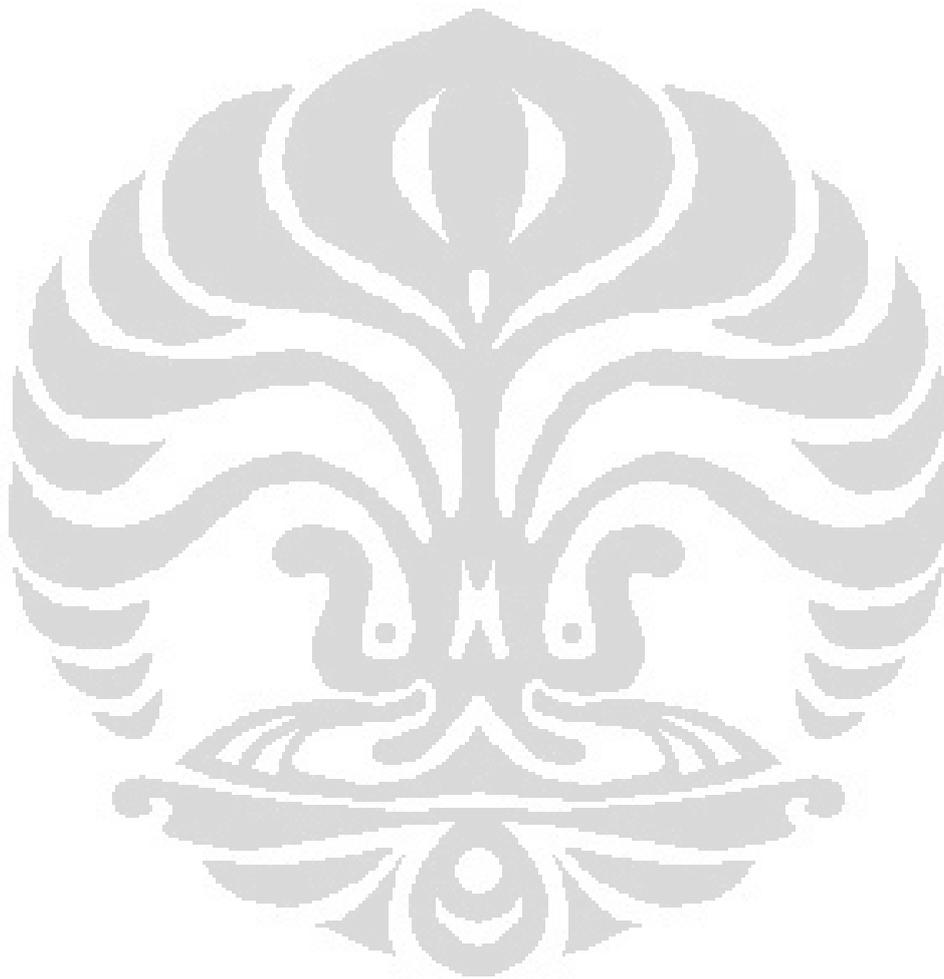
Nama : Theresia Fajar Purbosari  
Program Studi : Teknik Sipil  
Judul : Étude de la carbonatation accélérée influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant

Karya ini bertujuan untuk mempelajari fisika-kimia fenomena yang terjadi selama proses karbonasi pasta semen dengan tingkat semen substitusi yang tinggi dengan penambahan mineral dan perlawanan mereka terhadap jenis serangan dilakukan sesuai dengan peraturan Perancis. Kita mempelajari kinetika karbonasi di awal-awal tes. Menggunakan termogravimetri, kita kemudian mempelajari pengaruh pra-kondisi pada kinetika difusi CO<sub>2</sub>.

Sebuah kajian eksperimental dilakukan pada referensi campuran beton dengan konsistensi perbandingan E / C = 0,3, E / C = 0,4 dan pasta semen Portland dengan diganti sebagian dengan semen terak dapur tinggi. Penelitian difokuskan pada daya tahan pasta semen portlandite, terutama perlawanan mereka terhadap karbonasi yang dinilai di laboratorium menggunakan tes dipercepat, pada kesetaraan pasta semen normal dengan substitusi semen terak dapur tinggi (75%) dan pada parameter komposisi dan mikrostruktur mengontrol kinetika dari karbonasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa campuran pasta semen dengan tingkat substitusi semen terak dapur tinggi yang tinggi (75%) dapat diterapkan.

Selain studi eksperimental tersebut, kami juga menentukan pengaruh pengeringan pada sifat pengendalian kinetika karbonasi dipercepat dari campuran pasta semen (porositas, portlandite konten dan derajat saturasi air). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kinetika pengeringan meningkat dengan derajat substitusi semen dengan penambahan mineral. Mereka juga mempertimbangkan kembali relevansi dari pra-kondisi sampel selama tes percepatan karbonasi dilakukan sesuai dengan standar XP Perancis P 18-458.

**Kata kunci:** *Karbon rendah beton, semen terak dapur tinggi, indikator daya tahan, percepatan karbonasi, standar XP Perancis P 18-458, analisis termogravimetri, hidrasi, pengeringan, kinerja setara.*



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	ii
PAGE STATEMENT OF ORIGINALITY .....	iii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	iv
GAZETTE OF ENDORSEMENT .....	v
HALAMAN PENGESAHAN .....	vi
KATA PENGANTAR .....	vii
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI .....	viii
ABSTRACT .....	ix
RESUME .....	x
ABSTRAK .....	xi
DAFTAR ISI.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xv
DAFTAR TABEL .....	xx
CHAPITRE 1. INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIE .....	5
2.1    Introduction.....	5
2.2    Microstructure et propriétés du béton.....	5
2.2.1    Matériaux poreux, paramètres descriptifs de leur structure .....	5
2.2.2    Propriétés de Transfert .....	17
2.3    Carbonatation du béton .....	21
2.3.1    État initial : pâte de ciment hydratée non dégradée .....	21
2.3.2    Mécanismes de la carbonatation.....	35
2.4    Conclusion .....	45
CHAPITRE 3. PROGRAMME EXPERIMENTAL .....	46
3.1    Introduction.....	46
3.2    Matériaux étudiés.....	46
3.2.1    Constituants des pâtes de liant.....	46
3.2.2    Composition des pâtes de liant .....	47
3.3    Protocoles expérimentaux .....	48

3.3.1	Conservation des échantillons .....	48
3.3.2	Préparation des échantillons .....	49
3.3.3	Préconditionnement avant les essais .....	51
3.3.4	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	51
3.3.3	Porosimétrie accessible à l'eau .....	53
3.3.4	Mesure d'isotherme de désorption de vapeur d'eau.....	51
3.3.5	Carbonatation accélérée.....	57
3.4	Conclusion .....	59
CHAPITRE 4. RESULTATS ET DISCUSSION.....		60
4.1	Introduction.....	60
4.2	Caractérisation des pâtes avant carbonatation .....	60
4.2.1	Hydratation.....	60
4.2.2	Microstructure.....	65
4.2.3	Mesure de pH .....	69
4.3	Variation de masse due aux échanges hydriques .....	70
4.3.1	Pendant l'étuvage avant essai de carbonatation accélérée .....	70
4.3.2	Après l'étuvage à HR = 65% et CO <sub>2</sub> ≈ 0%.....	70
4.3.3	Pendant l'essai de carbonatation à HR = 65% et CO <sub>2</sub> ≈ 50%.....	71
4.4	Résultats des essais de carbonatation accélérée.....	73
4.4.1	Détection par pulvérisation à la phénolphtaléine .....	73
4.4.2	Analyse thermogravimétrique .....	91
4.4.3	Méthode détermination de Xc .....	95
4.4.4	Influence de la durée dans l'étuve .....	105
4.5	Conclusions.....	106
CHAPITRE 5. CONCLUSION GENERALE.....		108
BIBLIOGRAPHIE		
ANNEXES		

## DAFTAR GAMBAR

Figure 2.1 Description schématique d'une structure poreuse (systèmes interfaciaux) .....	5
Figure 2.2 Schématique d'une porosité volumique totale .....	6
Figure 2.3 Relation entre la perméabilité, la résistance à la compression et le niveau de porosité du béton .....	8
Figure 2.4 Echelle dimensionnelle des constituants et des pores du béton .....	10
Figure 2.5 Représentation schématique d'un solide poreux .....	11
Figure 2.6 Schéma générale des isothermes de sorption .....	13
Figure 2.7 Schéma général d'une isotherme de sorption d'un béton ordinaire à température ambiante .....	13
Figure 2.8 Condensation capillaire dans un pore .....	16
Figure 2.9 Le schéma d'un capillaire non saturé .....	17
Figure 2.10 Schéma général d'une diffusion du CO <sub>2</sub> dans le béton .....	19
Figure 2.11 Relation entre la vitesse de diffusion du CO <sub>2</sub> et la vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité de l'air .....	19
Figure 2.12 Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative .....	20
Figure 2.13 Schéma récapitulatif de l'hydratation de deux grains de ciment .....	21
Figure 2.14 Micrographe en lumière réfléchie d'une section polie de clinker de ciment Portland .....	25
Figure 2.15 Facteurs influençant la réactivité du laitier .....	29
Figure 2.16 Chaleur d'hydratation .....	30
Figure 2.17 Mécanisme de carbonatation de Ca(OH) <sub>2</sub> .....	35
Figure 2.18 Spéciation du système des carbonates en fonction du pH .....	40
Figure 2.19 Représentation schématique d'une zone carbonatée. Relation avec la profil CO <sub>2</sub> absorbé .....	42
Figure 2.20 Impact de la carbonatation sur la minéralogie d'une pâte de ciment modèle à 25°C et à saturation sous PCO <sub>2</sub> atmosphérique. La distribution des phases solides est fonction de la quantité de CO <sub>2</sub> absorbé : le diagramme représente la séquence des zones mais pas leur épaisseur réelle .....	43
Figure 3.1 Les pâtes de liant ont été conservées en conditions endogènes .....	44
Figure 3.2 Descriptif du prélèvement des échantillons sur les éprouvettes moulées .....	49
Figure 3.3 Descriptif du prélèvement des échantillons sur les éprouvettes rectangles .....	50

Figure 3.4 Représentation schématiques d'un appareil d'ATG ( <i>type Setaram-SETSYS Evolution 16/18</i> ).....	52
Figure 3.5 Évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une ATG .....	53
Figure 3.6 Schéma de l'essai de porosité à l'eau .....	54
Figure 3.7 Échantillons de pâte de ciment pour la détermination des isothermes de désorption.....	55
Figure 3.8 Position des faces exposées à la carbonatation et des faces protégés par un film d'aluminium.....	57
Figure 3.9 Enceinte de carbonatation en conditionis accélérées .....	58
Figure 3.10 Bac à HR = 65%.....	59
Figure 4.1 Le graphe ATG et DTG pâtes C3, C4 et L avant d'essai carbonatation accélérée	61
Figure 4.2 Les résultats $\text{Ca(OH)}_2$ (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation .....	62
Figure 4.3 Les résultats $\text{CaCO}_3$ (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation .....	62
Figure 4.4 Les résultats $\text{H}_2\text{O}$ (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation.....	63
Figure 4.5 Quantités de Portlandite dans les pâtes de ciment C3, C4 et L .....	63
Figure 4.6 Quantités de l'eau liée dans les pâtes de ciment C3, C4 et L.....	64
Figure 4.7 Le degré d'hydratation ultime du béton dans les pâtes de ciment C3, C4 et L	65
Figure 4.8 Porosité accessibles à l'eau sur les pâtes de ciment C3, C4 et L conservés 2 mois en condition endogène.....	66
Figure 4.9 Les pertes de masse moyenne à 105°C dans l'étuve .....	66
Figure 4.10 La variation de masses isothermes de désorption pâtes C0,3 .....	67
Figure 4.11 La variation de masses isothermes de désorption pâtes C0,4.....	67
Figure 4.12 La variation de masses isothermes de désorption pâtes L .....	ii
Figure 4.13 Isotherme de désorption des pâtes de ciment mesurées à 2 mois-Degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative .....	68
Figure 4.14 Evolution de masse dans le bac à HR = 65% (après 2 jours dans l'étuve) .....	70
Figure 4.15 Evolution de masse dans le bac à HR = 65% (après 14 jours dans l'étuve) ....	70
Figure 4.16 Evolution de masse dans l'enceinte de carbonatation après 2 jours dans l'étuve .....	71
Figure 4.17 Evolution de masse dans l'enceinte de carbonatation après 14 jours dans l'étuve .....	72
Figure 4.18 Les difficultés de mesurer « une » profondeur de carbonatation .....	73
Figure 4.19 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours.....	74

Figure 4.20 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours.....	75
Figure 4.21 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours.....	75
Figure 4.22 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours.....	76
Figure 4.23 Mesure de la profondeur de carbonatation avant détectée par la phénolphtaléine.....	77
Figure 4.24 Mesure de la profondeur de carbonatation après détectée par la phénolphtaléine.....	77
Figure 4.25 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	78
Figure 4.26 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	78
Figure 4.27 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	79
Figure 4.28 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	79
Figure 4.29 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine.....	80
Figure 4.30 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	80
Figure 4.31 Comparaison Xc avant et après mettre de phénolphtaléine pendant 2 jours dans l'étuve.....	81
Figure 4.32 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	81
Figure 4.33 Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	82
Figure 4.34 Les profondeurs de carbonatation dpar phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine.....	82
Figure 4.35 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	83
Figure 4.36 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	83
Figure 4.37 Les profondeur de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine .....	84

Figure 4.38 Comparaison Xc avant et après mettre de phénolphtaléine pendant 14 jours dans l'étuve.....	84
Figure 4.39 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C3 .....	85
Figure 4.40 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C3 .....	85
Figure 4.41 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C4 .....	86
Figure 4.42 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C4 .....	86
Figure 4.43 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes L.....	87
Figure 4.44 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes L.....	87
Figure 4.45 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C3 .....	88
Figure 4.46 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C3 .....	88
Figure 4.47 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C4 .....	89
Figure 4.48 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C4 .....	89
Figure 4.49 Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes L.....	90
Figure 4.50 Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes L.....	90
Figure 4.51 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve .....	92
Figure 4.52 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve .....	92
Figure 4.53 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes L à 2 jours dans l'étuve .....	93
Figure 4.54 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve .....	93
Figure 4.55 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve.....	94
Figure 4.56 Les profils de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ pâtes L à 14 jours dans l'étuve .....	94
Figure 4.57 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve .....	95
Figure 4.58 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve .....	95

Figure 4.59 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve .....	96
Figure 4.60 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve .....	96
Figure 4.61 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve .....	97
Figure 4.62 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve .....	97
Figure 4.63 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve .....	98
Figure 4.64 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve .....	98
Figure 4.65 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve .....	99
Figure 4.66 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve .....	99
Figure 4.67 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve .....	100
Figure 4.68 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve .....	100
Figure 4.69 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve .....	101
Figure 4.70 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve .....	101
Figure 4.71 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve .....	102
Figure 4.72 Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve .....	102
Figure 4.73 Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve .....	103
Figure 4.74 Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve .....	103
Figure 4.75 Comparaison de Xc Phénolphtaléine et Xc ATG à 2 jours dans l'étuve.....	104
Figure 4.76 Comparaison de Xc Phénolphtaléine et Xc ATG à 14 jours dans l'étuve.....	104
Figure 4.77 Influence de la durée dans l'étuve pâtes C3 pendant 5 jours carbonatation	105
Figure 4.78 Influence de la durée dans l'étuve pâtes C4 pendant 5 jours carbonatation	105
Figure 4.79 Influence de la durée dans l'étuve pâtes L pendant 5 jours carbonatation.	105

## DAFTAR TABEL

Tableau 2.1 Classification des pores dans les matériaux cimentaires .....	9
Tableau 2.2 Illustration des types de transfert d'humidité associés et possibles dans un systèmes interfaciaux (2D) suivant l'HR de l'air ambiant .....	15
Tableau 2.3 Composition chimique et pourcentage des phases minérales d'un ciment Portland .....	24
Tableau 2.4 Composition du laitier .....	27
Tableau 2.5 Chaleur d'hydratation des phases du ciment .....	34
Tableau 3.1 Propriétés physiques et chimiques du ciment et du laitier utilisés.....	47
Tableau 3.2 Composition des pâtes de liant étudiées (kg/m <sup>3</sup> ) .....	47
Tableau 3.3 L'emploi du temps de conservation sur les propriétés de pâtes de ciment..	48
Tableau 3.4 Nombre d'échantillons étudiés.....	50
Tableau 3.5 Caractérisation des propriétés des pâtes de ciment.....	51
Tableau 3.6 Ambiances utilisées pour la déterminataion des isothermes de désorption de vapeur d'eau .....	56
Tableau 4.1 Les valeurs de <i>pH</i> .....	69

## **CHAPITRE 1.**

### **INTRODUCTION GENERALE**

La carbonatation atmosphérique est un des facteurs parmi les plus importants de la durabilité du béton armé. Dans le système "béton armé", constitué du béton et des armatures en acier, la forte alcalinité ( $\text{pH} \approx 13$ ) de la solution interstitielle contenue dans les pores permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion.

La carbonatation est un phénomène de vieillissement naturel qui concerne tous les bétons. Elle correspond à la transformation progressive d'essentiellement un des composés du béton durci, la portlandite en calcite, au contact du dioxyde de carbone contenu dans l'air et en présence d'humidité. Cette transformation s'accompagne d'une diminution du  $\text{pH}$ . La caractérisation de la résistance de carbonatation accélérée phénomène est lente. En laboratoire l'accélération de la carbonatation est pratique en France avec une teneur volumique  $\text{CO}_2$  de 50% (Mod. Op. AFPC-AFREM, 1997).

En général, les analyses de cycle de vie de structures en béton montrent que, parmi les différents constituants du béton, le ciment représente la source principale des impacts sur l'environnement, et des émissions de gaz à effet de serre en particulier [Parrott, 2002 ; Flower et Sanjayan, 2007 ; Habert et Roussel, 2008 ; Collins, 2010]. Cette part importante du ciment dans les émissions de  $\text{CO}_2$  du béton est due aux fortes émissions liées à sa production en cimenterie. En effet, la quantité de  $\text{CO}_2$  émise lors de la fabrication du ciment correspond en moyenne mondiale à 810 kg de  $\text{CO}_2$  émis par tonne de clinker [Hendriks *et al.*, 1998]. Ce qui correspond à environ 900 g de  $\text{CO}_2$  émis par jour, par habitant, dans la mesure où la consommation moyenne mondiale du ciment, enregistrée en 2010, est d'environ 400 kg de ciment par an, par habitant [CEMBUREAU, 2010]. Le ciment apparaît donc comme un paramètre clé pour réduire les émissions de  $\text{CO}_2$ , et plus généralement l'impact environnemental du matériau « béton ». La réduction des émissions peut être entreprise en cimenteries en améliorant les

performances des procédés de cuisson. L'industrie cimentière européenne a ainsi atteint le niveau de 600 kg de CO<sub>2</sub> par tonne de ciment [Habert et Roussel, 2008]. Elle peut aussi être entreprise par la réduction du dosage en clinker du ciment au profit d'additions minérales : fillers calcaires, ajouts pouzzolaniques (fumées de silice, cendres volantes, schistes calcinés) ou ajouts potentiellement hydrauliques (laitiers de haut-fourneau). C'est ainsi que les différents types de ciment sont obtenus [NF EN 197-1, 2001]. En moyenne, ces ciments avec ajouts pourraient réduire d'environ 21 % les émissions mondiales dues au clinker [Hendriks *et al.*, 1998]. Cependant, dans les faits, cette dernière solution est restée peu efficace en France dans la mesure où le clinker représente encore plus de 80 % des 18 millions de tonnes de ciments produites en 2010 [Infociments, 2011].

Il existe une autre voie : la réduction du clinker peut être réalisée, non pas à l'échelle du ciment, mais à celle du béton en diminuant son dosage en ciment par substitution avec des additions minérales durant le malaxage [Rosković et Bjegović, 2005 ; Flower et Sanjayan, 2007 ; Collins, 2010]. Cependant, l'approche prescriptive de la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004] limite à 30 % le taux de remplacement du ciment par des additions minérales. La norme autorise, en parallèle, une autre approche dite performantielle, selon laquelle le béton peut être formulé avec plus de substitution du ciment par des additions minérales, à condition de montrer qu'il a des performances équivalentes à celles d'un béton de référence conforme aux prescriptions de la norme, et notamment en termes de durabilité. En fonction de l'environnement de l'ouvrage, donc des différentes classes d'exposition que répertorie la norme, et de la durée de vie qui lui est prescrite lors de sa conception, cette durabilité prendra une forme de résistances particulières à tel ou tel agent agressif. Elle se traduira aussi à travers des plages de valeurs que prendront une série de paramètres appelés « indicateurs de durabilité » qui représentent les propriétés microstructurales ou de transfert du matériau. Ainsi, il est possible de se trouver face à des exigences plus ou moins élevées de résistances aux attaques par les ions chlorure, le dioxyde de carbone, les sulfates, etc.

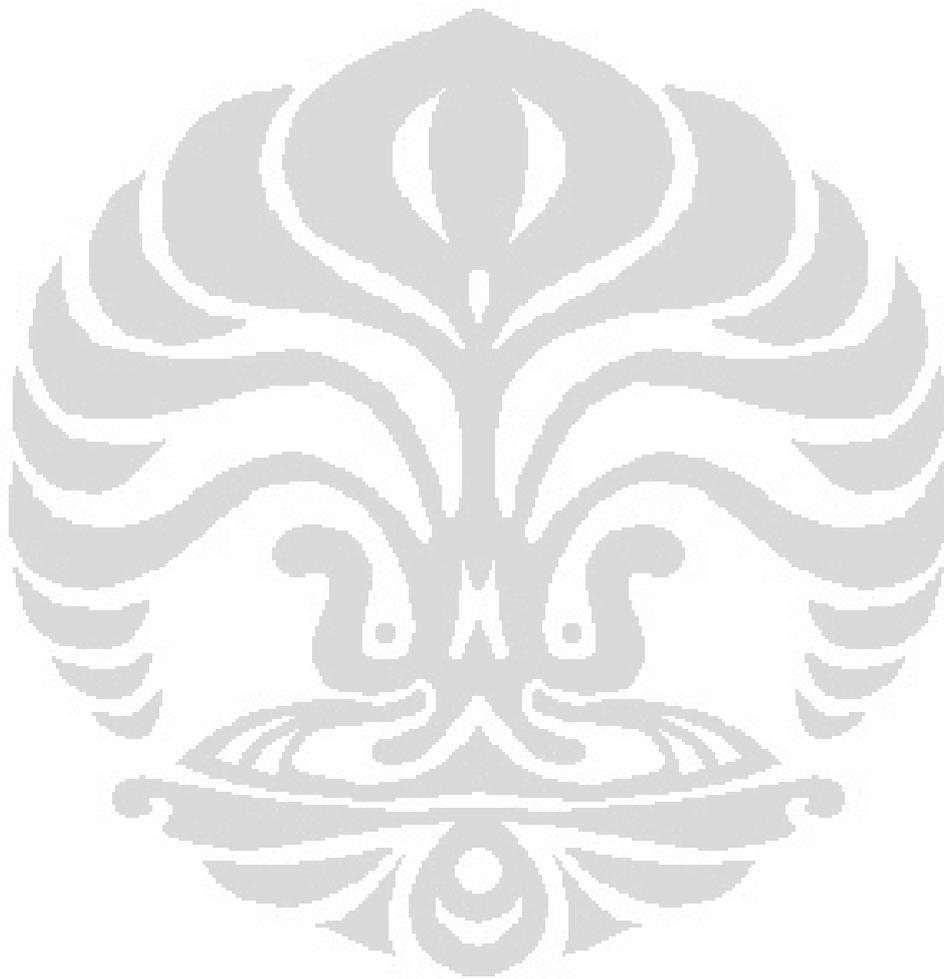
Autrement dit, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, en perturber la stabilité chimique et de passiver les armatures. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) de l'atmosphère et la pénétration des ions chlorure, provenant des eaux de mer ou des sels de deverglaçage, sont les deux principales causes de ce phénomène. La carbonatation consiste en l'action du  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère qui diffuse dans les pores du béton et se dissout en acide au contact de la solution interstitielle.

Une des conséquences principales de la carbonatation est de favoriser la corrosion des armatures, lorsque le front de carbonatation les atteint. En effet, les armatures, passivées dans le béton sain de fort pH, ne sont plus protégées dans le béton carbonaté. Quand le processus de dégradation est fort, la rouille provoque l'éclatement du béton d'enrobage et laisse apparaître, à partir d'épaufrures, les armatures oxydées.

Cette acidification du milieu conduit à la dissolution des hydrates, notamment de la portlandite  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui joue un rôle de tampon sur le pH. Lorsque la portlandite a été entièrement consommée, ou qu'elle n'est plus accessible, le pH chute à une valeur inférieure à 9, permettant ainsi la corrosion des aciers.

La carbonatation montre un second aspect : les microcristaux de carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$  qui se forment à partir des hydrates sont potentiellement bénéfiques, car ils obturent partiellement les pores du béton et augmentent sa résistance à la diffusion d'agents agressifs, tels que le  $\text{CO}_2$ . La façon la plus simple et la plus efficace de prédire la durée de vie des ouvrages consiste à évaluer la phase d'initiation (ou d'incubation) de la corrosion. Ceci nécessite au préalable de connaître l'évolution du pH dans la profondeur du matériau.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à mesurer ces paramètres de durabilité sur carbonatés et non carbonatés afin de tenter de mettre en évidence l'influence de la carbonatation accélérée sur humidité relative, cure et sur certaines propriétés de transfert du béton.



## CHAPITRE 2. ETUDE BIBLIOGRAPHIE

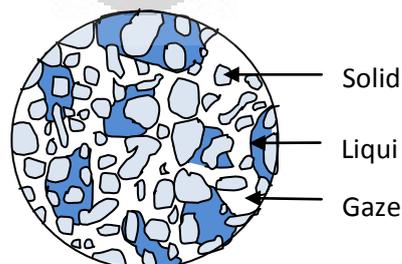
### 2.1 Introduction

Ce deuxième chapitre apporte quelques éléments bibliographiques utiles à la compréhension de la démarche entreprise dans ce rapport de stage, et qui consiste à étudier des pâtes de ciment formulées avec une faible teneur en ciment. Des généralités sur les constituants des pâtes de ciment sont donc explicitées dans un premier temps. Dans un second temps, la formulation des pâtes de ciment est évoquée. L'aspect normatif qui la régit est abordé à travers deux notions : les classes d'exposition et l'approche performantielle, qui peut être mise en œuvre à travers des indicateurs de durabilité et des essais de performances.

### 2.2 Microstructure et propriétés du béton

#### 2.2.1 Matériaux poreux, paramètres descriptifs de leur structure

Nous allons commencer cette étude par une présentation des matériaux poreux et la maîtrise des paramètres descriptifs de la microstructure des matériaux poreux. Les matériaux poreux du béton se décrivent comme étant des systèmes interfaciaux (2D) et multiphasiques (ou polyphasiques) se caractérisant par l'agglomération de 3 phases : une phase solide, une phase liquide et une phase gazeuse (Figure 2-1). La phase solide est composite associant des granulats, des hydrates et des parties du liant non hydratées. Le liquide est la solution interstitielle et la phase gazeuse est constituée d'un mélange d'air et de vapeur d'eau.



**Figure 2.1** : Description schématique d'une structure poreuse (systèmes interfaciaux)

L'état d'humidité du béton peut être caractérisé par deux grandeurs qui sont la teneur en eau et le degré de saturation (J.-P. Ollivier et J.-M. Torrenti, 2008).

### 2.2.1.1 Définitions de la teneur en eau et du degré de saturation

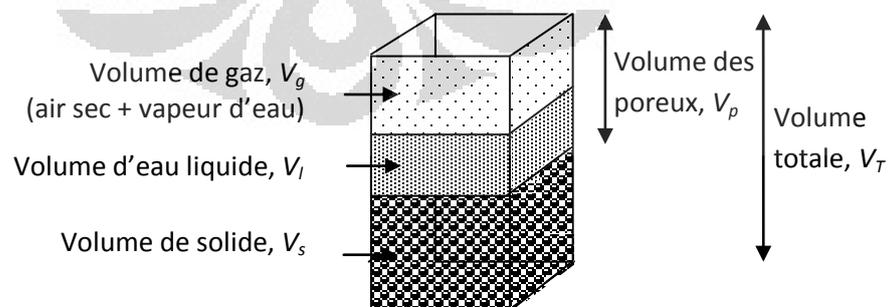
La résistance mécanique des matériaux dépend de plusieurs facteurs. Deux des plus importants facteurs influençant la résistance de matériaux en béton sont leur teneur en eau ( $w$ ) et leur degré de saturation ( $S$ ). Les matériaux absorbants de l'eau, ont une résistance certainement diminuée.

Pour caractériser la géométrie d'un réseau poreux d'un matériau on utilise aussi trois notions qui sont la porosité, la connectivité et la tortuosité (Jaffel, 2006).

#### 1. La porosité volumique totale

La porosité volumique totale ( $\phi$ ) d'un matériau est le rapport du volume poreux de l'échantillon au volume total d'un échantillon de matériau. Le volume poreux se compose ainsi d'une phase gazeuse (air sec + eau vapeur) notée  $g$  et liquide (eau liquide) notée  $l$ .

Schématiquement, la porosité volumique totale, peut être représentée selon la figure 2.2.



**Figure 2.2** : Schématique d'une porosité volumique totale

On peut écrire les équations de porosité volumique totale ( $\varphi$ ) :

La porosité volumique totale ( $\varphi$ ) (Eq. 1)

$$\varphi = \varphi_l + \varphi_g = \frac{V_p}{V_T} * 100 \quad \text{Avec} \quad V_T = V_p + V_s = (V_g + V_l) + V_s \quad (\text{Eq. 1})$$

Où  $V_T$  : volume total d'un échantillon de matériau

$V_p$  : volume poreux de l'échantillon

$V_s$  : volume solide de l'échantillon

La teneur en eau massique,  $w$  (Eq. 2)

$$w = \frac{m_l}{m_s} = \frac{\rho_l}{\rho_s} \varphi_l = \frac{\rho_l}{\rho_s} S \varphi \quad (\text{Eq. 2})$$

Où  $m_l$  est la masse d'eau liquide contenue dans le béton et

$m_s$  est la masse du béton sec.

$\rho_s$  est la masse volumique du béton sec (par opposition à la masse volumique à saturation  $\rho_{\text{sat}}$ )

$\rho_l$  est la masse volumique d'eau liquide

La saturation en eau,  $S$  (Eq. 3)

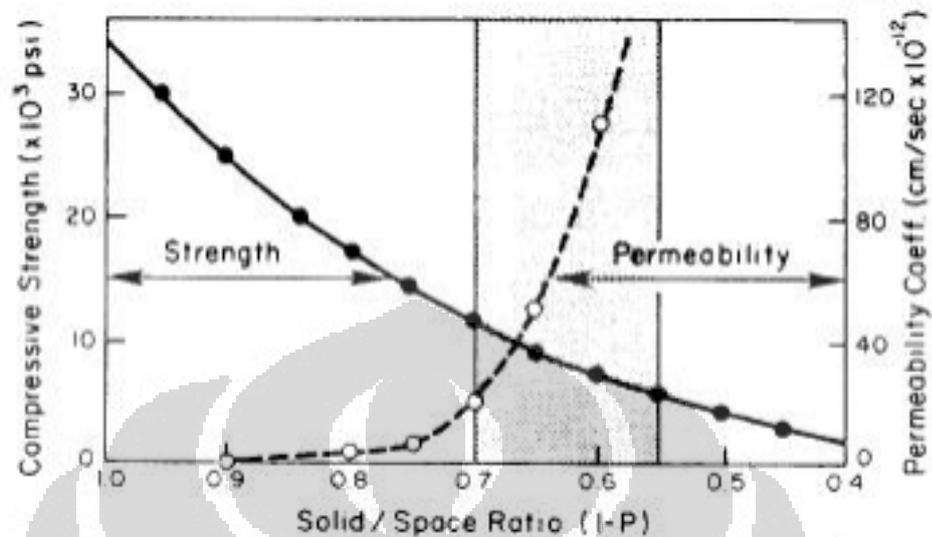
$$S = \frac{v_l}{v_p} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où  $v_l$  est le volume d'eau liquide dans les vides ouverts et

$V_p$  est le volume des pores « ouverts », c'est-à-dire communiquant avec l'extérieur

Les grandeurs que nous venons de définir permettent de caractériser globalement (macroscopiquement) un matériau poreux. Cette porosité gouverne de nombreuses propriétés du béton : presque toutes les caractéristiques mécaniques, les diffusions (ions, gaz), les perméabilités (eau, gaz) et la durabilité.

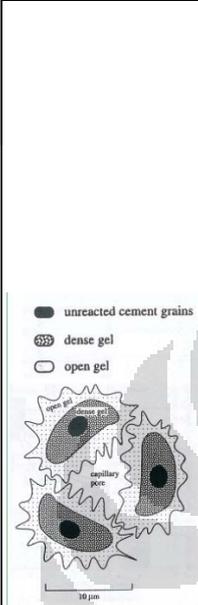
Ainsi plus la porosité diminue, plus les propriétés mécaniques augmentent et plus la perméabilité diminue, peut être représentée selon la figure 2.3.



**Figure 2.3** : Relation entre la perméabilité, la résistance à la compression et le niveau de porosité du béton (tiré de Mehta, 1986)

La profondeur de carbonatation tend à augmenter quand la porosité du béton augmente. Des mesures de porosimétrie au mercure (diamètre moyen des pores) ont été effectuées après carbonatation (Roy et al., 1999), et montrent que les produits solides de la carbonatation suffisent à combler certains pores (Roziere, 2007).

La classification des différents types de pores proposée par (Mindess and Young, 1981), peut être représentée selon le tableau 2.1.

Label	Diamètre	Description	Rôle de l'eau	Propriétés de la pâte affectée	
Air entraîné	0,1-1,0 mm	Bulles quasisphériques		- Résistance	
	Pores capillaires	Grands capillaires	Comportement de l'eau libre	- Résistance - Perméabilité	
		100-500 Å	Petits capillaires	Engendre des tensions de surface modérées	- Résistance - Perméabilité - Retrait à forte Humidité
	Pores du gel ouvert	25-100 Å	En dehors des lamelles de C-S-H (accessible à l'eau libre)	Engendre de fortes tensions de surface	- Retrait vers une humidité relative de 50%
		5-25 Å	Micropores « interlamellaires »	Eau fortement adsorbée	- Retrait - Fluage
	Pores du gel dense	<5 Å	Intralamellaire des C-S-H	Eau de structure impliquée dans des liaisons	- Retrait - Fluage

**Tableau 2.1** : Classification des pores dans les matériaux cimentaires (tiré de Mindess and Young, 1981).

On distingue suivant la taille des pores qui les constituent deux types de porosité:

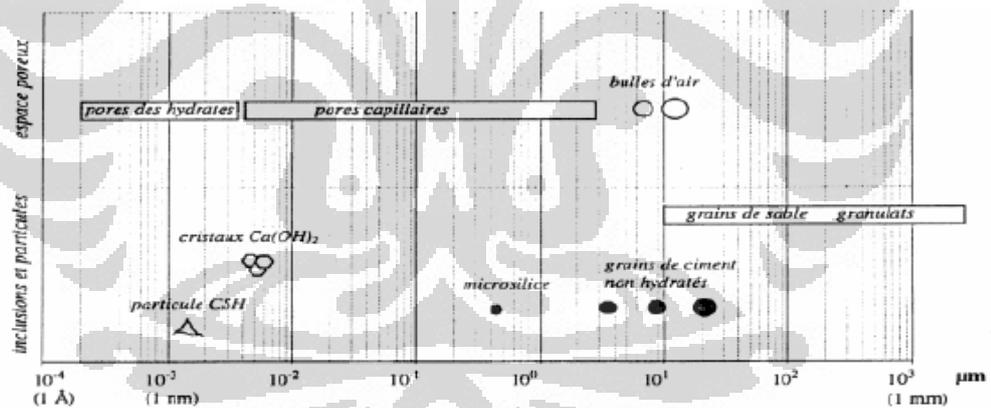
1. Les pores capillaires ont une taille de pores comprise entre 0,01 et 10 µm qui peuvent être vus comme un résidu de l'espace entre les grains d'anhydres. Les pores capillaires sont détectables par porosimétrie au mercure. Ils représentent les espaces inter-granulaires et sont directement liés au rapport Eau/Ciment du mélange de la pâte de ciment. En raison de

la maniabilité du béton (surtout ordinaire), le volume d'eau fourni pour la fabrication du béton est supérieur au volume nécessaire pour l'hydratation. Par conséquent, cet excédent d'eau s'évacue par séchage au cours du temps et laisse des pores capillaires disponibles pour la circulation de gaz (Choinska, 2006).

2. Les pores internes aux hydrates (Les porosités de gel) ont une taille de pores comprise entre 0,1 à 10 nm qui compris dans la pâte de ciment dense. Cette porosité est due à la création d'une nano-porosité au sein du gel d'hydrates, et en particulier dans le C-S-H (Bourissai, 2010). On distingue généralement deux types de porosité de gel :

- Les pores d'*open-gel*, entre 0,5 et 10 nm ;
- Les pores de *dense-gel*, entre 0,1 et 0,5 nm.

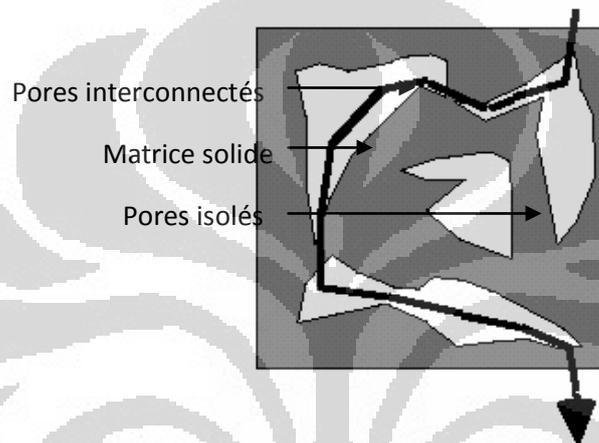
A ces deux familles de taille de pores, les vides dus aux bulles d'air, et les fissures (diamètre supérieur à 1  $\mu\text{m}$ ) sont à ajouter, et peuvent être représentées selon la figure 2.4.



**Figure 2.4** : Echelle dimensionnelle des constituants et des pores du béton (tiré de Tsimbrovska, 1998)

## 2. La connectivité

La connectivité ( $C$ ) est un paramètre qui caractérise le degré d'interconnexion de la structure poreuse. En général, il est préférable que le réseau de pores capillaires soit constitué de pores les plus petits possibles car le degré d'interconnexion y est plus faible. La perméabilité de la pâte s'en trouve alors considérablement diminuée car il y a très peu de chemins préférentiels pour le passage des liquides, des gaz ou des ions potentiellement agressifs, peut être représentée selon la figure 2.5 (Quenard, Kalifa et Pardo, 1999).



**Figure 2.5:** Représentation schématique d'un solide poreux

Dans notre cas, nous retenons la relation de la connectivité,  $C$  (Eq. 4).

$$C = b - n + 1 \quad (\text{Eq. 4})$$

Où  $b$  est le nombre de branches et

$n$  est le nombre de nœuds (Choinska, 2006).

## 3. La tortuosité

La tortuosité ( $\tau$ ) est un paramètre important de transfert qui introduite dans le modèle géométrique de la perméabilité Carman-Kozeny qui définie par la relation :

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e}\right)^2 \quad (\text{Eq. 5})$$

Où  $\tau$  est la tortuosité,

$L$  est la distance parcourue par le fluide, c'est-à-dire la longueur de l'échantillon poreux dans la direction de l'écoulement

$L_e$  est la longueur de l'échantillon.

### 2.2.1.2 Isothermes de désorption d'humidité

Isotherme d'adsorption/de désorption ( $U$ ) est un paramètre d'entrée de modèles, indicateur de la microstructure et du lien entre le milieu poreux et l'ambiance qui est définie par la relation :

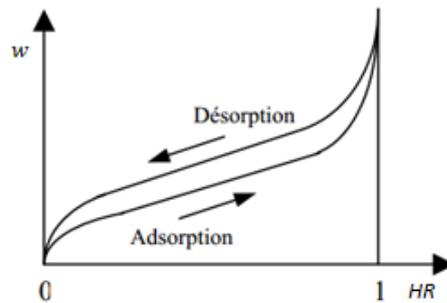
$$U=f(HR) \quad (Eq. 6)$$

Où  $U$  est Isotherme d'adsorption et de désorption

$f(HR)$  est fonction de la valeur de l'humidité relative de l'air en équilibre  $HR$  qui est l'activité de l'eau  $a_w$  (A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, A. Trabelsi et P. Turcry (Leptiab), 2010). L'activité de l'eau  $a_w$  dans un produit dépend principalement de sa teneur en eau  $w$  et de sa température  $T$ . La courbe représentant pour une température  $T$  donnée la teneur en eau  $w$  d'un produit en fonction de la valeur de l'humidité relative de l'air en équilibre  $HR$  est appelée :

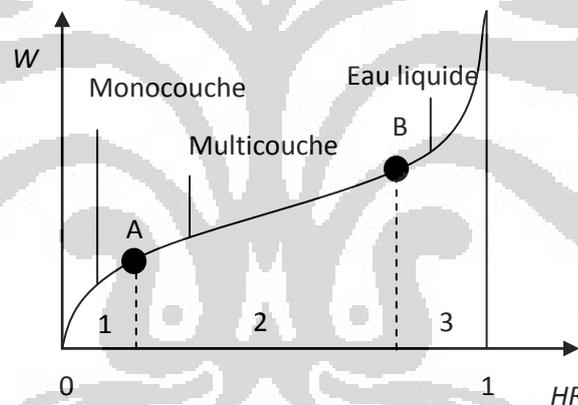
- Isotherme d'adsorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit sec.
- Isotherme de désorption si elle a été déterminée expérimentalement en partant d'un produit saturé en eau.

Les deux courbes sont en général différentes car le séchage d'un produit (passage de  $HR = 1$  à  $HR < 0,6$ ) entraîne des modifications de structure et de porosité irréversibles. Ceci peut être représenté selon la figure 2.6 (Jannot, 2008).



**Figure 2.6 :** Schéma générale des isothermes de sorption

Le schéma général d'une isotherme d'adsorption/désorption se présente en trois zones, chaque zone correspondant à un mode de fixation particulier de l'eau sur le produit, ce qui est décrit à la figure 2.7.



**Figure 2.7 :** Schéma général d'une isotherme de sorption d'un béton ordinaire à température ambiante

- **Zone 1 :** Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface spécifique du matériau (exclusivement surfacique) qui est une zone entre les faibles  $HR$  (0) et le point A. Gregg et Sing disent que cette zone est Adsorption monomoléculaire.

Cette monocouche est caractéristique de l'action des forces de Van der Waals entre les groupements hydrophiles et les molécules d'eau (réactions hydriques). L'adsorption des molécules d'eau se fait progressivement

jusqu'à constituer une monocouche recouvrant toute la surface externe des pores du matériau. L'eau est dans un état rigide en raison de l'importance des forces de liaisons entre les molécules d'eau et la surface. Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée (Jannot, 2008).

– **Au point A** : tous les sites sont occupés, la monocouche est complète. La monocouche agit comme substrat d'adsorption de nouvelles couches (Drouet, 2010).

– **Zone 2** : Adsorption des molécules sur la monocouche initiale qui est une zone entre les points A et B. Cette zone est l'adsorption multimoléculaire présentée par Gregg et Sing.

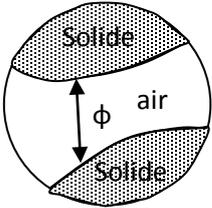
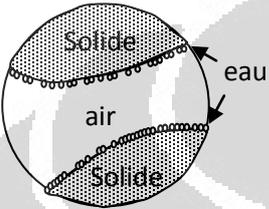
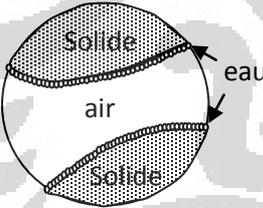
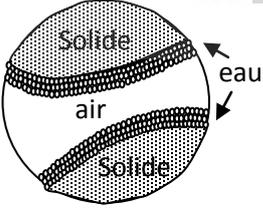
L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide (Jannot, 2008).

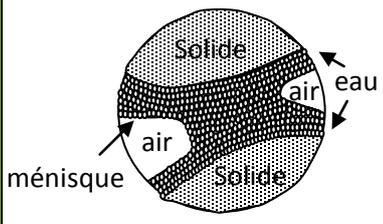
– **Au point B** : tous le réseau est rempli d'eau liquide (Drouet, 2010).

– **Zone 3** : Eau présente à l'état liquide dans les pores du matériau qui est une zone entre le point B et les fortes  $HR$  (1,0). Gregg et Sing disent que cette zone est la condensation capillaire.

L'épaisseur de la pellicule est suffisante pour que l'eau soit présente à l'état liquide dans les pores du matériau. L'eau microcapillaire constitue une phase continue (Jannot 2008).

Le schéma général d'une isotherme d'adsorption peut se présenter en systèmes interfaciaux (2D), peut être représenté selon le tableau 2.2.

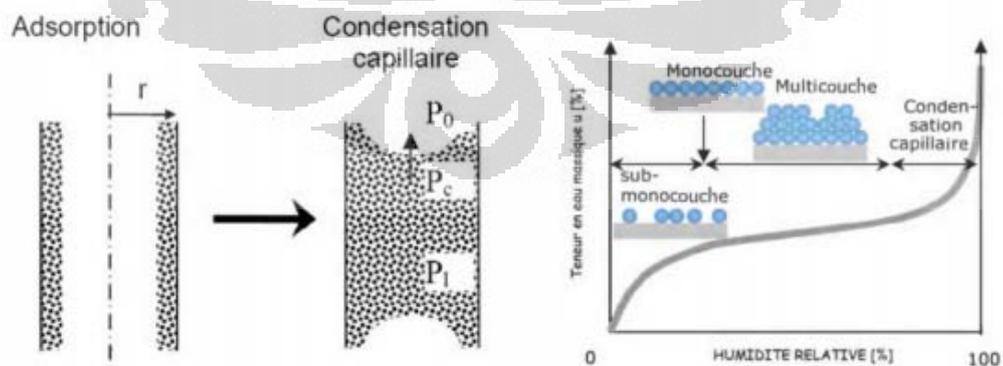
No.	Images	Label	Description
1.		Zone 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cette zone est moléculaire dans le vide</li> </ul>
2.		Zone 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Cette zone est sub-monocouche</li> </ul>
3.		Zone 1	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Constitution d'une monocouche moléculaire à la surface spécifique du matériau.</li> <li>- Cette zone est Adsorption monomoléculaire</li> <li>- Le passage à la zone suivante s'effectue quand toute la surface est saturée</li> </ul>
		Au point A	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tous les sites sont occupés, la monocouche est complète</li> </ul>
4.		Zone 2	<ul style="list-style-type: none"> <li>- L'isotherme est linéaire dans cette zone et l'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.</li> <li>- Cette zone est adsorption multimoléculaire</li> </ul>
		Au point B	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Tous le réseau est rempli d'eau liquide</li> </ul>

<b>5.</b>		<b>Zone 3</b>	<p>– cette zone est condensation capillaire</p>
-----------	---	---------------	---

**Tableau 2.2 :** Illustration des types de transfert d’humidité associés et possibles dans un systèmes interfaciaux (2D) suivant l’HR de l’air ambiant

### 2.2.1.3 La condensation capillaire

La condensation capillaire est un phénomène physique permettant d’expliquer comment un matériau poreux initialement en équilibre hydrique avec le milieu extérieur se remplit peu à peu d’eau liquide lorsque l’on augmente l’humidité relative (HR) de manière isotherme. A l’échelle d’un pore que l’on symbolise ici par deux plaques parallèles (figure 2.8), se trouvent de l’air et de la vapeur d’eau. Si l’espace entre les deux plaques est suffisamment petit, un changement de phase s’opère et de l’eau se condense le long des parois formant des ménisques (Sotghi, 2010). Ces ménisques impliquent une mise en traction de la phase liquide, tendant à rapprocher les parois des pores (Mounanga, 2003).



**Figure 2.8 :** Condensation capillaire dans un pore (Sotghi, 2010).

Le schéma d'un capillaire non saturé, peut être représenté selon le figure 2.9 (Mounanga, 2003).

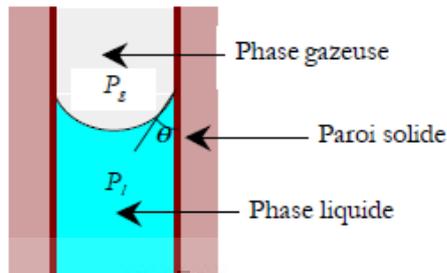


Figure 2.9 : Le schéma d'un capillaire non saturé (Mounanga, 2003).

## 2.2.2 Propriétés de Transfert

La performance et la durabilité des structures en béton sont très souvent liées à l'aptitude du matériau à résister à empêcher les agents agressifs de pénétrer dans sa porosité. Ces indicateurs de la durabilité sont la perméabilité et la diffusivité. De plus, tout mécanisme de dégradation, même interne au béton, fait intervenir un processus de transport de matière (d'eau, d'ions ou de gaz par exemple).

Le transport de matière par perméabilité ou diffusivité, caractérise l'aptitude à l'usage de béton. Plus la résistance du béton augmente contre les phénomènes de transport, plus la durabilité augmente. C'est la raison pour laquelle, la compréhension des mécanismes de transport dans un milieu poreux est très importante (Ismail, 2006).

### 2.2.2.1 Perméabilité

La perméabilité du béton se définit comme un autre paramètre fondamental contrôlant la durabilité des structures qui se protègent face aux agressions des agents extérieurs gazeux ou liquide sous l'effet d'un gradient de pression. Elle dépend de la taille des espaces poreux dans lesquels s'écoule le fluide ainsi que de leur interconnexion (Ismail 2006).

Il n'a pas été observé de corrélation claire entre la vitesse de carbonatation et la perméabilité au gaz des bétons, même à l'intérieur d'une classe de résistance (Assié, 2004). Dans de nombreux cas ce n'est pas uniquement l'étanchéité des éléments qui contrôle la durabilité des structures mais aussi la perméabilité du matériau béton. Plusieurs études et relevés sur le terrain montrent que les causes principales de la mauvaise performance du béton sont plus ou moins liées à la facilité avec laquelle un fluide ou un ion pénètre dans la porosité du béton.

$$Q = -K \frac{A}{\mu} \frac{dP}{dz} \quad (Eq.7)$$

Avec  $Q$  = débit volumique du fluide (m<sup>3</sup>/s), de viscosité dynamique  $\mu$  (Pa.s)  
 $K$  = perméabilité du milieu (m<sup>2</sup>)  
 $A$  = air apparent du matériau (m<sup>2</sup>)  
 $\frac{dP}{dz}$  = gradient de pression

#### 2.2.2.2 Diffusion du CO<sub>2</sub>

La diffusion désigne le processus de transport d'une espèce chimique dans un milieu donné sous l'effet d'un gradient de concentration à l'échelle moléculaire.

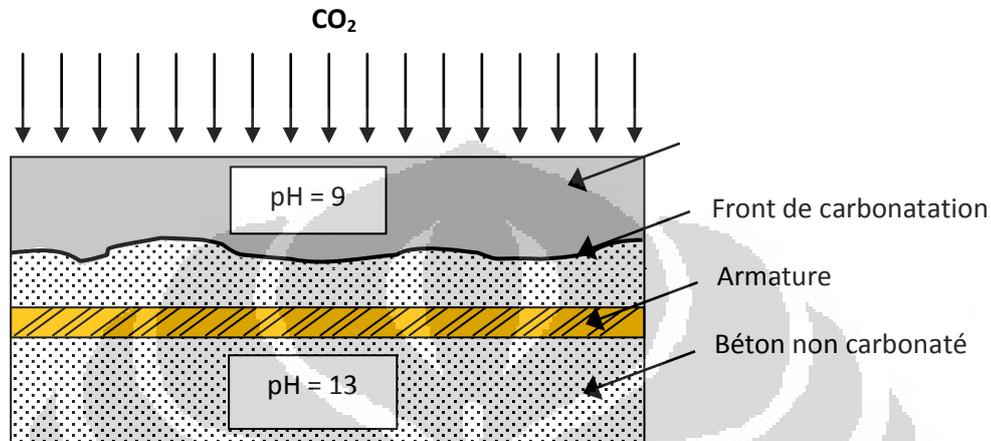
S'il existe des différences de concentration entre deux points du milieu, il y aura un transport du constituant de la zone la plus concentrée vers la zone la moins concentrée. (BUI92). Elle ne dépend pas de la taille des pores mais de leur interconnexion (Ismail, 2006).

Les transports par diffusion peuvent intervenir sous deux formes : en phase liquide (ions chlore, sulfates) et en phase gazeuse (oxygène, CO<sub>2</sub>). Les différents mécanismes d'attaque du béton font généralement intervenir un ou plusieurs types de transferts de masse : en phase liquide, en phase gazeuse ou par écoulement de la solution interstitielle.

A noter que, le transport de gaz dans les bétons ne se produit généralement pas par écoulement (sous l'effet de différence de pression), mais plutôt par diffusion dans l'air contenu dans les pores ou les fissures du matériau sous l'effet

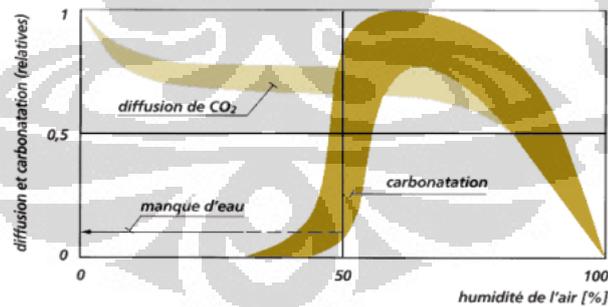
d'un gradient de concentration. La carbonatation est due à la pénétration dans le béton, milieu poreux, du dioxyde de carbone contenu dans l'air.

Le schéma général d'une diffusion du  $\text{CO}_2$  dans le béton, qui est décrit à la figure 2.10.



**Figure 2.10** : Schéma général d'une diffusion du  $\text{CO}_2$  dans le béton

Relation entre la vitesse de diffusion du  $\text{CO}_2$  et la vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité de l'air, peut être représentée selon la figure 2.11.



**Figure 2.11** : Relation entre la vitesse de diffusion du  $\text{CO}_2$  et la vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité de l'air (Bulletin du Ciment, 1999)

### 2.2.2.3 *Influence de la teneur en eau sur les propriétés de transfert*

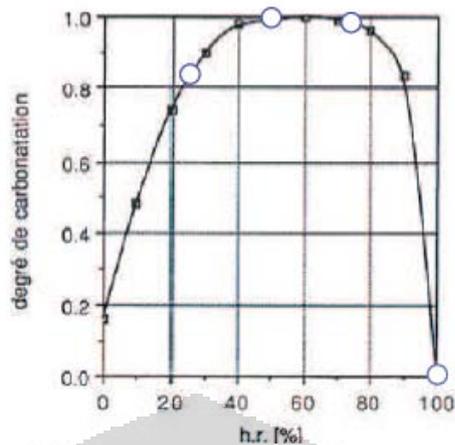
L'état hydrique du béton est primordial car, selon le taux de saturation réel du matériau, différentes tailles de pores sont accessibles. Le teneur en eau  $W$  ou le degré de saturation  $S_1$  sont des paramètres plus représentatifs de la quantité d'eau dans le matériau que l'humidité relative externe (pour la définition de  $W$  et  $S_1$ , se reporter au §2.1.1.1). Par conséquent, le taux de saturation affecte directement la vitesse de carbonatation ou les variations dimensionnelles de l'échantillon (retrait de dessiccation) (Drouet 2010).

L'humidité relative (HR) de l'air avec lequel le matériau cimentaire est en équilibre est un des facteurs prépondérants de la carbonatation. De nombreux auteurs montrent que l'HR impacte directement la cinétique de carbonatation (Verbeck 1958 ; Papadakis et al. 1991a ; Roy et al. 1999 ; Thiery 2005). La vitesse de carbonatation est optimale pour des HR intermédiaires, c'est-à-dire suffisamment élevées pour permettre la solubilisation du  $CO_2$  et suffisamment faibles pour ne pas freiner la diffusion du  $CO_2$ .

En effet, à faible HR, la quantité de dioxyde de carbone dissout est le facteur limitant : la quantité d'eau libre est insuffisante et par conséquent la quantité d'ions  $CO_3^{2-}$  conditionne la carbonatation.

À forte HR, la diffusion du  $CO_2$  est très lente car elle est 1.104 fois plus élevée dans un gaz que dans un liquide. Le coefficient de diffusion effectif du  $CO_2$  est directement proportionnel à  $(1 - RH/100) m$  (Papadakis et al. 1991b ; Yoon et al. 2007).

Par ailleurs, corrélé au degré de carbonatation, le retrait de carbonatation est maximal pour des HR intermédiaires (Verbeck 1958 ; Drouet 2010).



**Figure 2.12** : Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative (pour chaque HR, le degré maximal de trois diamètres est représenté par (Vénuat 1978) d'après les résultats de (Verbeck 1958) (O) pour 4 HR testées (100%, 75%, 50% et 25%)). Le degré de carbonatation est défini à partir de la prise de masse des échantillons ; les points visibles sont des points de lissage ajouté par Vénuat (Drouet, 2010)

Il est donc généralement admis que la profondeur de carbonatation est maximale pour une HR optimale de 60%.

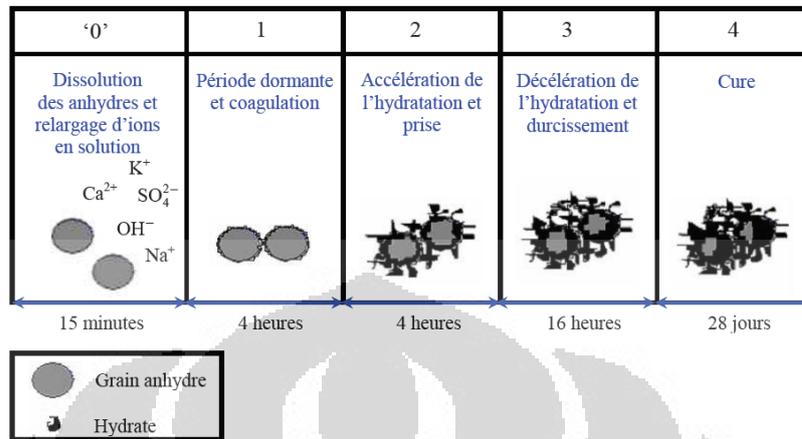
## 2.3 Carbonatation du béton

### 2.3.1 État initial : pâte de ciment hydratée non dégradée

#### 2.3.1.1 Hydratation du ciment Portland

Le matériau constitutif du ciment Portland est le clinker, un matériau hydraulique obtenu par calcination à 45°C d'un mélange de matières (calcaire ou craie), d'alumine et de silices présentes dans l'argile et les schistes argileux. Ces matériaux sont d'abord mélangés puis refroidis très rapidement. Il en résulte un produit appelé le clinker. Pour l'obtention d'un ciment Portland, ce matériau sera broyé et un régulateur de prise, tel que le gypse, lui est ajouté (Darquennes, 2009).

L'hydratation du ciment Portland se décompose en cinq phases (Figure 2.13) :



**Figure 2.13** : Schéma récapitulatif de l'hydratation de deux grains de ciment (Rixom and Mailvaganam, 1999 et Bourissai, 2010).

**Phase '0'** : Cette phase dure une quinzaine de minutes et consiste en la dissolution des composés les plus solubles ( $NaSO_4$ ,  $KSO_4$ ,  $CaSO_4 \cdot xH_2O$ ). Parallèlement, l'hydrolyse des silicates les plus réactifs par dissolution produit des ions  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  (Jolicoeur and Simard, 1998). Il en résulte une forte augmentation du pH et de la proportion des silicates et des aluminates en solution. Ces phases sont, en effet, très solubles dans les solutions très alcalines. La dissolution de ces produits s'accompagne de la formation d'une couche mince de produits intermédiaires amorphes.

**Phase 1** : La précipitation des premiers hydrates à l'interface solide/solution s'accompagne d'un ralentissement brutal des réactions d'hydratation. C'est pourquoi il apparaît une nouvelle période appelée période d'induction ou période dormante. Ce ralentissement est dû à la formation d'une couche d'hydrates peu perméables autour des grains anhydres. La réaction de dissolution est alors limitée par la diffusion des ions à travers cette couche.

**Phase 2** : L'apparition de l'accélération de l'hydratation est due notamment à une rupture de la couche protectrice d'hydrates par des effets osmotiques (Jolicoeur and Simard, 1998). Les phénomènes de cristallisation (précipitation) reprennent à partir de la solution saturée par un processus de nucléation homogène. Le déclenchement de cette cristallisation et l'accélération de la réaction accompagnent la structuration de la pâte pendant environ quatre heures.

**Phase 3** : L'épuisement progressif des anhydres entraîne la décélération de l'hydratation. Le durcissement de la pâte se produit alors pendant les seize heures qui suivent.

**Phase 4** : Le renforcement des propriétés mécaniques appelé cure du matériau dure plusieurs jours [Jolicoeur and Simard, 1998].

a. Minéralogie

Le clinker se compose principalement de quatre phases minéralogiques qui sont :

– les silicates :

tricalciques (ou alite) :  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_3\text{S}$

bicalciques (ou belite) :  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ou  $\text{C}_2\text{S}$

– les aluminates :

tricalciques :  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_3\text{A}$ )

ferroaluminate tétracalcique :  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{C}_4\text{AF}$

Les termes  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  et  $\text{C}_4\text{AF}$  utilisent les abréviations utilisées en chimie du ciment, qui ont comme correspondance :

- C = CaO : Chaux

- S =  $\text{SiO}_2$  : Silice

- H =  $\text{H}_2\text{O}$  : Eau

- A =  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : Alumine

- F =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  : Hématite

Leur fraction massique dans un clinker utilisé pour un ciment Portland est donnée au tableau 2.3.

Nom	Formule	Fraction massique (%)
Alite	C <sub>3</sub> S	50 – 70
Belite	C <sub>2</sub> S	15 – 30
Aluminate	C <sub>3</sub> A	5 – 10
Ferrite	C <sub>4</sub> AF	5 – 15

**Tableau 2.3.** Composition chimique et pourcentage des phases minérales d'un ciment Portland (Chen, 2007 et Darquennes, 2009)

En plus de ces quatre phases, d'autres minéraux peuvent également être présent dans le clinker : sulfates alcalins, chaux libre... Une méthode de largement employée pour déterminer de manière indirecte la composition minérale du clinker consiste en l'utilisation des formules de Bogue (Eq. 8) (Mindess et al, 2003 et Darquennes, 2009).

$$X_{C_3S} = 4,07 X_C - (7,60 X_S + 6,72 X_A + 1,43 X_F + 2,85 X_S) \quad (Eq. 8)$$

$$X_{C_2S} = 2,87 X_S - 0,754 X_{C_3S} \quad (Eq. 9)$$

$$X_{C_3A} = 2,65 X_A - 1,69 X_F \quad (Eq. 10)$$

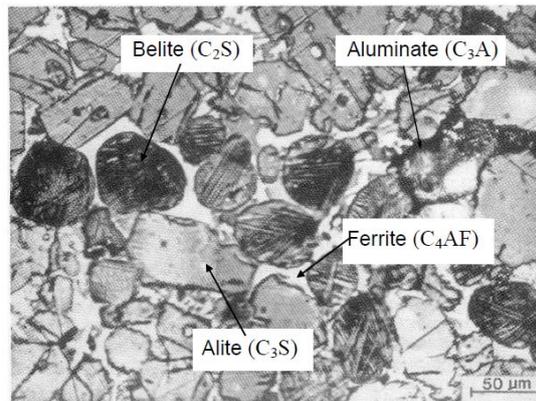
$$X_{C_4AF} = 3,04 X_F \quad (Eq. 11)$$

Avec

$X_{C,A,...}$  : Fraction massique des éléments chimiques présents dans le ciment

$X_{C_3S}$  : Fraction massique des phases correspondantes

Une photo de clinker de ciment Portland avec les différentes phases qui le composent est présentée à la Figure 2.14.



**Figure 2.14.** Micrographe en lumière réfléchie d'une section polie de clinker de ciment Portland (Taylor, 1997, Bresson, 2006)

b. Hydratation

L'eau, présente dans la pâte de ciment hydraté et le béton, se retrouve sous trois formes :

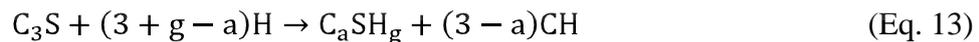
- l'eau capillaire
- l'eau adsorbée
- l'eau chimiquement liée

La considération des réactions d'hydratation des différentes phases du clinker et de leurs interactions est assez complexe. Ainsi, ces réactions sont généralement considérées séparément et présentées comme la réaction d'une phase individuelle. Les équations (Eq. 12-17) présentées ci-dessous sont les réactions de phases pures (Chen, 2007 et Darquennes, 2009).

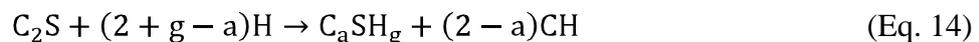
Pour la recristallisation du gypse :



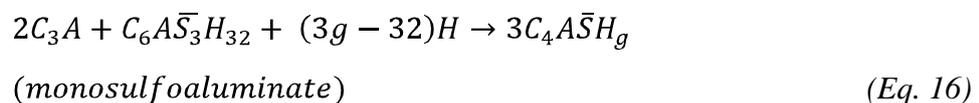
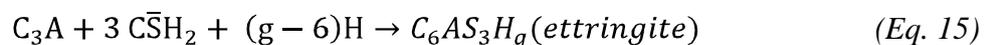
Pour l'hydratation du  $C_3S$  :



Pour l'hydratation du  $C_2S$  :

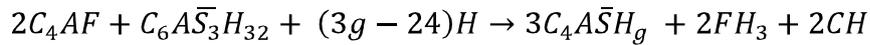
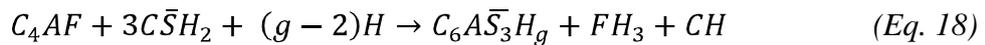


Pour l'hydratation du  $C_3A$  :





Pour l'hydratation du  $C_4AF$  :



Avec :

$C = CaO$  ;  $S = SiO_2$  ;  $H = H_2O$  ;  $A = Al_2O_3$  ;  $\bar{S} = SO_3$  ;  $F = Fe_2O_3$  ;  $a =$

rapport C/S des C-S-H et  $g =$  rapport H/S des C-S-H (silicates de calcium hydrates).

Comme il vient d'être mentionné, du gypse est incorporé dans la composition du ciment de façon à ralentir le phénomène de prise rapide engendré par la vitesse élevée de l'hydratation du  $C_3A$ . Ainsi, le sulfate contenu dans le gypse réagit avec les aluminates pour former du trisulfoaluminate de calcium (ettringite)  $C_6A\bar{S}_3H_g$  ( $AF_t$ ), qui précipite autour du  $C_3A$  et empêche sa dissolution (Younsi, 2011).

Lorsque le gypse est entièrement consommé, l'ettringite se décompose pour former du monosulfoaluminate  $C_4A\bar{S}H_g$  ( $AF_m$ ).

Les CSH, dont dépendent les principales propriétés mécaniques du béton, constituent la majeure partie de la phase liante de la pâte de ciment hydratée. Cependant, la phase la plus soluble est la Portlandite (CH) qui maintient par son équilibre de solubilité le  $pH$  élevé de la solution interstitielle ( $pH$  variant approximativement entre 12 et 13) (Ollivier et Vichot, 2008 et Younsi, 2011).

### 2.3.1.2 Hydratation du ciment au laitier de haut-fourneau

#### a. Minéralogie

Les laitiers de haut-fourneau, issus de la transformation du minerai de fer en fonte brute, se présentent, après broyage, sous forme de poudres constituées de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  et  $FeO$ . La proportion de ces différents composants va grandement influencer le comportement global du laitier de haut-fourneau (Darquennes, 2009).

Ils peuvent être classés en trois principaux types (Chen, 2007 et Younsi, 2011) :

- Laitiers granulez moulus, une fine poudre issue du trempage du laitier liquide dans une importante quantité d'eau pour produire des granulats vitrifiés. Ces laitiers ont des propriétés hydrauliques lorsqu'ils sont mélangés à de la chaux, à des alcalis ou à du ciment Portland ;
- Laitiers granulés bouletés, des pellets produits en refroidissant partiellement du laitier à l'eau puis à l'air ;
- Laitiers refroidis lentement à l'air, un produit dur et dense formé en permettant au laitier de se solidifier lentement à l'air. Ce procédé de fabrication est parfois suivi d'un refroidissement accéléré à l'eau.

Les laitiers de haut-fourneau sont considérés comme des matériaux hydrauliques latents, qui présentent des propriétés hydrauliques uniquement après avoir subi une activation convenable. En présence de ciment Portland, les laitiers peuvent être activés par la Portlandite que libère le clinker hydraté et par le sulfate de calcium provenant du régulateur de prise (le gypse) (Rafai, 2008 et Younsi, 2011).

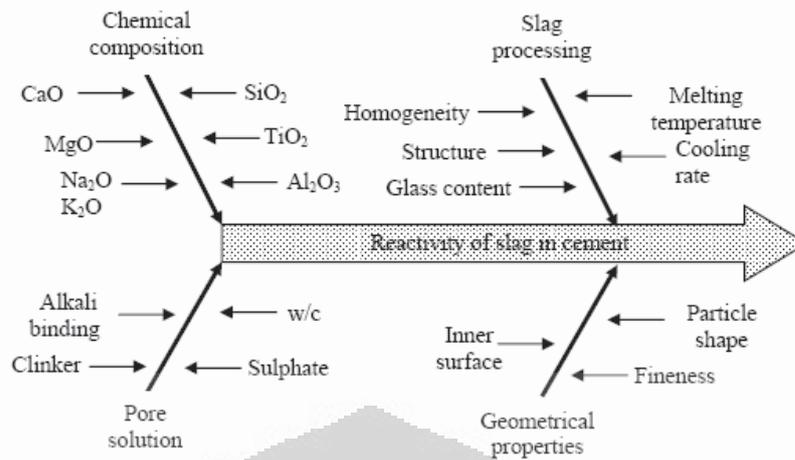
La proportion de ces différents composants va grandement influencer le comportement global du laitier de haut-fourneau :

<b>Liaisons</b>	<b>Clinker Portland (%)</b>	<b>Laitier de haut-fourneau (%)</b>
CaO	65	40
SiO <sub>2</sub>	22	35
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15
MgO	1	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	<1

**Tableau 2.4.** Composition du laitier (GGB, 2005 et Darquennes, 2009)

Dans un ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III), c'est le clinker qui s'hydrate le premier. En effet, l'hydratation du  $C_3S$  sature la solution interstitielle en hydroxyde de calcium, ce qui confère à la pâte de ciment son  $pH$  élevé. Ces conditions sont ainsi favorables à la solubilité du laitier (le  $pH$  doit être d'au moins 11,5 (Meinhard et Lackner, 2008). Celui-ci constitue alors une nouvelle source de silice, pour précipiter des CSH, et d'alumine, pour former de l'ettringite (AFt) et/ou du monosulfoaluminate ( $AF_m$ ) (Ollivier et Vichot, 2008 et Younsi, 2011).

Mais la condition principale pour une bonne réactivité du laitier consiste dans le fait qu'il soit majoritairement vitrifié, d'où l'importance de la phase de trempe. En général, on considère que la quantité de laitier vitrifié est directement proportionnelle à sa réactivité hydraulique (Al-Kaisi, 1989). Seulement, la plupart des laitiers présentent des éléments chimiques en phase cristalline en de faible proportion (de 5 à 10%). Les éléments majeurs constituant cette phase sont la mellite (solution solide d'aermanite  $Ca_2MgSi_2O_7$  et de gehlénite  $Ca_2Al(AlSi)O_7$ ) et la merwinite ( $Ca_3MgSiO_7$ ). Cependant, une vitrification parfaite ne serait pas un critère de réactivité (Van Rompaey, 2006). De plus, l'hydraulicité du laitier va également dépendre de sa structure. En effet, les ions  $Al^{3+}$   $Mg^{2+}$  situés dans le laitier le rendent moins stable et donc plus réactif. D'autres paramètres influencent également la réactivité et le comportement mécanique du laitier de haut-fourneau : le temps et la technique de broyage, la surface spécifique et la forme de la surface (Wan et al, 2004). L'ensemble des paramètres influençant la réactivité du laitier sont résumés par la figure 2.15.



**Figure 2.15.** Facteurs influençant la réactivité du laitier (Wolter et al, 2003 et Darquennes, 2009)

Une équation d'hydratation du laitier de haut-fourneau a été proposée par Chen (Chen, 2007) :



où :

$$n^L_i = \frac{m^L_i}{M_i} = \frac{m^L}{M_i} [x_i^L - \sum_j x_j^{cr} x_{i,j}^{cr}] \quad (Eq. 19)$$

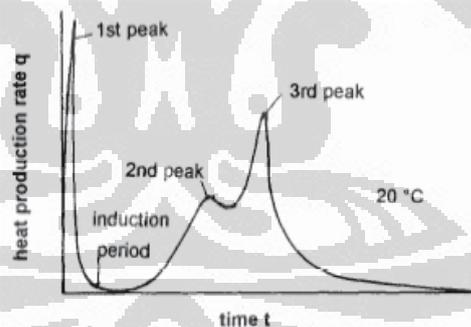
Avec : C = CaO ; S = SiO<sub>2</sub> ; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; H = H<sub>2</sub>O ; n'<sub>C</sub> et n'<sub>A</sub> sont respectivement les teneurs disponibles en C et A dans le laitier pour la formation des produits d'hydratation ; n<sup>C</sup><sub>CH</sub> est le nombre de moles CH nécessaire à l'hydratation du laitier ; a, g et e sont respectivement les rapports C/S, H/S et A/S ; n<sup>L</sup><sub>i</sub> est le nombre de moles de l'élément i contenu dans le laitier de haut-fourneau ; m<sup>L</sup><sub>i</sub> est la masse du laitier ; x<sup>L</sup><sub>i</sub> est la fraction massique de l'élément i dans le laitier ; x<sup>cr</sup><sub>j</sub> est la fraction massique de la phase cristalline j dans le laitier ; x<sup>cr</sup><sub>i,j</sub> est la fraction massique de l'élément i dans la phase cristalline j du laitier.

Présents dans un béton, les laitiers de haut-fourneau augmentent l'ouvrabilité (Wainwright et Rey, 2000), abaissent la chaleur d'hydratation (Douglas et al., 1990), améliorent la durabilité en affinant la structure porale ( Roy et Idorn, 1982 ; Xi et al., 1997 et Younsi, 2011) et en diminuant la perméabilité et la diffusion d'ions chlorure (Jau et Tsay, 1998 et Younsi, 2011)), améliorent la

résistance mécanique à long terme (Lim et Wee, 2000 et Younsi, 2011). Toutefois, massivement ajoutés, ils retardent la prise (Javelle et Ponteville, 1968 et Younsi, 2011), réduisent la résistance mécanique au jeune âge (Chem et Chan, 1989 et Younsi, 2011), augmentent le retrait endogène (Lee et al., 2006 et Younsi, 2011) et diminuent la résistance à la carbonatation (Osborne, 1999 et Younsi, 2011).

#### b. Hydratation

Le ciment au laitier de haut-fourneau présente une cinétique d'hydratation qui lui est propre (Fig. 2.16). Comme pour le ciment Portland, le graphique du flux de chaleur présente un premier pic avec un dégagement de chaleur très important qui se produit durant les premières minutes après l'ajout d'eau. Ensuite, il apparaît la phase dormante caractérisée par un flux thermique minimal. Par rapport au ciment Portland, cette phase est plus longue. L'accélération de la réaction du clinker génère un second pic, qui est suivi d'un troisième pic lié à l'accélération de la réaction du laitier (Darquennes, 2009).



**Figure 2.16.** Chaleur d'hydratation (De Schutter et al, 1995 et Darquennes, 2009)

Le modèle d'hydratation proposé s'appuie sur la démarche introduite par (BUF 07) et basé sur la résolution des lois de cinétique d'hydratation propre à chaque anhydre (clinker ou laitier), couplées à l'équation de conservation de la masse d'eau et à l'équation de conservation de la chaleur.

### 2.3.1.3 Chimie de la solution interstitielle

Le degré d'hydratation (noté  $\alpha(t)$ ) est une mesure de l'avancement global des réactions d'hydratation. L'hydratation complète correspond alors au stade où le ciment a totalement réagi (Bresson, 2006). Les différentes méthodes utilisées pour déterminer le degré d'hydratation  $\alpha$  amènent à différentes définitions du «degré d'hydratation», qui sont passées en revue dans le paragraphe suivant.

- a. Le degré d'hydratation en fonction de la masse de CH, de la masse de l'échantillon de pâte et du rapport E/C ( $\alpha_{CH}$ ) :

$$\alpha_{CH} = \frac{m_{CH}}{m_{CH\infty}} = \frac{\Delta m_{400^{\circ}\text{C} \rightarrow 600^{\circ}\text{C}}}{W_{el}(\infty).m_c} \times 100 \quad (\text{Eq. 20})$$

- b. Le degré d'hydratation en fonction de la masse de l'eau liée par la masse de l'eau nécessaire à une hydratation complète du ciment généralement obtenue par la formule de Bogue, de la masse de l'échantillon de pâte et du rapport E/C ( $\alpha_w$ ) :

$$\alpha_w = \frac{m_{\text{eau liée}}}{m_{\text{eau liée}\infty}} = \frac{\Delta m_{145^{\circ}\text{C} \rightarrow 600^{\circ}\text{C}}}{W_{el}(\infty).m_c} \times 100 \quad (\text{Eq. 22})$$

- c. Le degré d'hydratation ultime proposée par Mill sur le rapport E/C ( $\alpha_u$ ) :  
En plus de la teneur en eau disponible pour l'hydratation du ciment, un autre phénomène conditionne la valeur du degré d'hydratation ultime. Il s'agit de l'espace disponible au sein de la matrice cimentaire pour le dépôt des produits d'hydratation. En effet, l'hydratation du ciment s'arrêtera quand cet espace deviendra trop étroit pour le dépôt de nouveaux hydrates. L'équation phénoménologique proposée par Mill (Oh et al, 2003) pour déterminer un degré d'hydratation ultime  $\alpha_u$  prend en compte ce paramètre. Cette équation a été déterminée pour un ciment Portland sur base de mesures de teneur en eau chimiquement liée après une hydratation complète du matériau cimentaire.

$$\alpha_u \text{ par Mill} = \frac{1.031x \frac{E}{C}}{0.194 + \frac{E}{C}} \leq 1 \quad (\text{Eq. 23})$$

- d. Le degré d'hydratation proposée par Schindler ( $\alpha_u$ ):  
(Schindler et Folliard, 2003) a utilisé ce modèle pour estimer le degré d'hydratation ultime du béton avec différents dosages des additions.

$$\alpha_u \text{ par Schindler} = \frac{1.031x \frac{E}{C}}{0.194 + \frac{E}{C}} + 0.30x P_{\text{laitier}} \leq 1 \quad (\text{Eq. 24})$$

$$\alpha_u \text{ par Schindler} = \alpha_u \text{ par Mill} + 0.30x P_{\text{laitier}} \leq 1 \quad (\text{Eq. 25})$$

- e. Le degré d'hydratation proposée par Younsi ( $\alpha_u$ ):

$$\alpha_u \text{ par Younsi} = \frac{1.031x \frac{E}{A+K_l}}{0.194 + \frac{E}{A+K_l}} + 0.3 \frac{L}{A+K_l} \quad (\text{Eq. 26})$$

Avec :

- $W_{el}(\infty)$  est la proportion massique d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment (%).
- $m_{el}$  est la masse de l'eau liée au ciment à l'instant t donnée comme suit :  

$$m_{el}(t) = |\Delta m_{145^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}}(t)| - |\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}(t)| + m_{d,145^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}}(t) - m_c \cdot P_F$$
- $\Delta m_{145^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}}(t)$  est la perte de masse de l'échantillon entre 145°C et 1100°C
- $\Delta m_{400^\circ\text{C} \rightarrow 600^\circ\text{C}}(t)$  est la perte de masse de l'échantillon entre 400°C et 600°C
- $\Delta m_{600^\circ\text{C} \rightarrow 800^\circ\text{C}}(t)$  est la perte de masse de l'échantillon entre 600°C et 800°C
- $\Delta m_{d,145^\circ\text{C} \rightarrow 1100^\circ\text{C}}(t)$  est la dérive de l'appareil entre 145°C et 1100°C
- La masse de ciment anhydre introduite dans l'échantillon notée  $m_c$  est évaluée par la relation à partir des paramètres entrant dans la composition du matériau :

- $m_c$  est la masse ciment qui est :

$$m_c = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{A}{C} + \frac{S}{C} + \frac{S_p}{C} + \frac{E}{C}\right) \cdot (1 + P_F)} \quad (\text{kg}) \quad (\text{Eq. 21})$$

- $m_{\text{échantillon}}$  est la masse initiale de l'échantillon (kg)
- $\frac{E}{C}$  est le rapport massique eau/ciment du matériau (%)
- $\frac{A}{C}$  est le rapport massique addition/ciment du matériau (%)
- $\frac{S}{C}$  est le rapport massique sable/ciment du matériau (%)
- $\frac{S_p}{C}$  est le rapport massique superplastifiant/ciment du matériau (%)
- $P_F$  est la perte au feu du ciment anhydre (%)

Pour le calcul de la masse de ciment anhydre, nous considérons une masse d'échantillon contenant les proportions initialement introduite des différents constituants.

Les matériaux sur lesquels sont effectuées les mesures sont conservés dans une étuve à  $45^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$  et à plus de 95% d'humidité relative. De ces matériaux nous prélevons des échantillons assez grands pour être représentatifs (disque d'environ 65 mm de diamètre et 5 mm d'épaisseur pour les pâtes de ciment et les mortiers). Ces échantillons sont ensuite broyés très finement de façon à obtenir une poudre homogène. Les matériaux broyés sont ensuite conservés dans des boîtes étanches et l'essai est fait au plus tard 24 heures après broyage.

- E est respectivement les dosages en eau (kg/m<sup>3</sup>)
- A est respectivement les dosages en addition minérale (kg/m<sup>3</sup>)
- Kl est respectivement les dosages en clinker (kg/m<sup>3</sup>)
- L est respectivement les dosages en laitier de haut-fourneau (kg/m<sup>3</sup>)
- C est teneur en ciment
- E/C est le rapport massique eau/ciment du matériau

Selon Bogue (Bogue, 1947), la quantité de chaleur dégagée à un temps infini, par unité de masse du ciment, peut être estimée directement à partir de la chimie du ciment selon l'équation (Eq.27-30) ci-dessous :

$$\varphi C_3S = 4,072\varphi CaO - 7,6\varphi SiO_2 - 6,178\varphi Al_2O_3 - 1,430\varphi Fe_2O_3 - 2,852\varphi SO_3 - 5,188\varphi CO_2 \quad (Eq. 27)$$

$$\varphi C_2S = -3,072 \varphi CaO + 8,6 \varphi SiO_2 + 5,068\varphi Al_2O_3 + 1,079 \varphi Fe_2O_3 + 2,151 \varphi SO_3 + 3,914 \varphi CO_2 (Eq. 28)$$

$$\varphi C_3A = 2,650\varphi Al_2O_3 - 1,692\varphi Fe_2O_3 \quad (Eq. 29)$$

$$\varphi C_4AF = 3,043\varphi Fe_2O_3 \quad (Eq. 30)$$

Les formules de Bogue ne sont pas applicables pour tous les types de ciment, comme dans le cas du ciment composé CEM V (qui contient des laitiers et des cendres volantes), ou le ciment pouzzolanique CEM IV. Cette chaleur d'hydratation dépend de la composition minéralogique du ciment et du rapport eau/ciment du mélange. Chaque phase pure du ciment a une chaleur d'hydratation bien définie, donnée dans le Tableau (2.5). Ainsi, la chaleur d'hydratation du ciment Portland ordinaire est comprise entre 375 et 525 (J/g) (Zreiki, 2009).

Phases minérales	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Chaleur d'hydratation, q <sub>i</sub> par Bogue (en J/g)	560	260	866	125
Chaleur d'hydratation, q <sub>i</sub> par Taylor (en J/g)	510	247	1356	427

**Tableau 2.5.** Chaleur d'hydratation des phases du ciment (Waller, 1999)

— Proportions massiques d'eau nécessaire à l'hydratation complète

Le facteur  $W_b$  (Tableau I.6), qui exprime la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du liant, est calculé de la manière suivante :

$$W_b = \frac{K_l W_{Kl} + L W_L}{K_l + L} \quad (Eq. 31)$$

Avec :

-  $K_1$  et  $L$  ( $\text{kg/m}^3$ ) sont respectivement les dosages en clinker et en laitier de haut-fourneau

-  $W_{K1} = 0,23$  et  $W_L = 0,2$  sont respectivement les proportions massiques d'eau nécessaire à l'hydratation complète du clinker et du laitier de haut-fourneau calculées à partir de la formule de Bogue (composition chimique) (Bogue, 1952, Younsi, 2011).

### 2.3.2 Mécanismes de la carbonatation

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

La figure 2.17 illustre l'intervention combinée des trois phases : gazeuse, aqueuse et solide au cours du processus de carbonatation de la portlandite.

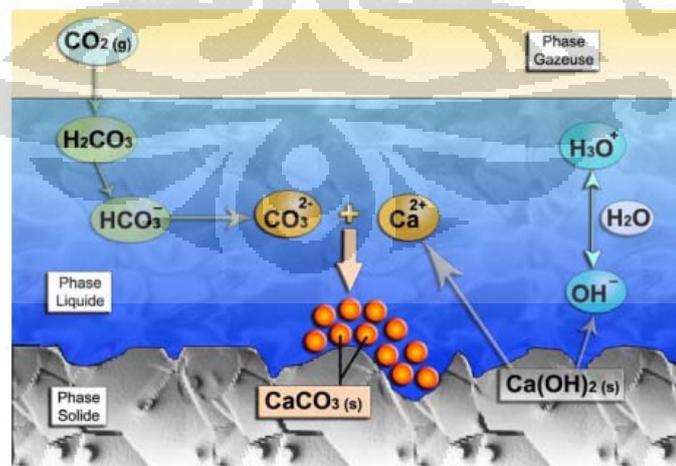


Figure 2.17 Mécanisme de carbonatation de  $\text{Ca(OH)}_2$

### 2.3.2.1 *Processus physiques*

Le dioxyde de carbone est présent dans l'air et pénètre dans le béton par le réseau poreux et les fissures. Il se dissout alors dans l'eau présente dans le béton pour réagir avec la portlandite et les silicates de calcium hydratés (C-S-H), pour former du carbonate de calcium, et libérer de l'eau. Le volume molaire des produits de la carbonatation est plus important que celui des réactifs, d'où une diminution de la porosité. En fait, il a été montré expérimentalement que c'est toute la répartition des volumes poreux qui est modifiée (Baroghel-Bouny et al., 2004, Thiéry, 2006, Roziere, 2007), ce qui se traduit au final par une diminution de la porosité totale. Par ailleurs, l'eau libérée par la réaction entraîne une augmentation du taux de saturation. Or la vitesse de migration du dioxyde de carbone est beaucoup plus faible dans l'eau que dans l'air, car le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse est 104 fois plus faible qu'en phase gazeuse (Chaussadent, 1997, Roziere, 2007). Globalement, cela se traduit par une diffusion plus faible du dioxyde de carbone dans le béton, et comme la portlandite devient de moins en moins accessible en raison de la formation du carbonate de calcium, la vitesse du front diminue donc au fur et à mesure de sa progression.

Pour tenter de décrire ou de prédire la progression de la carbonatation dans le béton, il est donc nécessaire d'évaluer la diffusion du CO<sub>2</sub> dans le béton, ce qui est fait par l'intermédiaire du coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub>, fonction de la porosité et de l'humidité relative, et le taux de saturation.

La prise en compte de ces nombreux phénomènes physiques et chimiques conduit dans le cadre de modèles à la résolution dans le temps et l'espace de systèmes complexes d'équations différentielles (Papadakis et al., 1991, 2000, Miragliotta, 2000, Bary et al., 2004, Thiery et al., 2004). Cependant, il est possible de faire certaines hypothèses simplificatrices, en particulier que les temps caractéristiques des réactions chimiques sont faibles devant les temps de diffusion du CO<sub>2</sub> dans le béton (Papadakis, 1991), même si dans la réalité le front de carbonatation ne serait pas aussi « raide » que supposé (Thiéry, 2006). Ainsi, la progression du front de carbonatation dans le béton est souvent représentée par une fonction en racine carrée du temps (Rafai et al., 2000) :

$$X_c = A\sqrt{t} \quad (Eq. 31)$$

Où  $X_c$  est l'épaisseur de béton carbonatée et

$A$  une constante déterminée à partir d'expériences et/ou de modèles prédictifs.

Cette évolution semble souvent bien vérifiée expérimentalement, et la valeur du coefficient  $A$  peut alors servir à comparer les résistances de différents bétons à la carbonatation. Partant des réactions chimiques à l'origine de la carbonatation, et moyennant certaines hypothèses vérifiées expérimentalement, Papadakis (1991) aboutit à une équation dont il existe une solution analytique de la forme :

$$X_c = K\sqrt{t} \quad (Eq. 32)$$

Avec :

$$K = \sqrt{\frac{2D_{e,CO_2}^c [CO_2]^0}{[Ca(OH)_2]^0 + 3[CSH]^0 + [C_3S]^0 + [C_2S]^0}} \quad (Eq. 33)$$

$D_{e,CO_2}^c$  est le coefficient de diffusion effectif du dioxyde de carbone dans la zone carbonatée.

$[CO_2]^0$  est la teneur en  $CO_2$  de la phase gazeuse.

$[CSH]^0$ ,  $[C_3S]^0$  et  $[C_2S]^0$  sont les teneurs des trois composés dans le béton non carbonaté.

Une simplification (Baroghel-Bouny et al, 2004) peut consister à supposer que seule la portlandite réagit avec le  $CO_2$ , ce qui réduit le dénominateur à  $[Ca(OH)_2]^0$ . Reste à évaluer  $D_{e,CO_2}^c$ . L'expression donnée dans le modèle (Papadakis et al, 1991), également retenue dans le modèle de Thiéry (2004).

$$D_{e,CO_2}^c = 1,64 \cdot 10^{-6} \varepsilon_p^{c1,8} \left(1 - \frac{HR}{100}\right)^{2,2} \quad (Eq. 34)$$

Fait dépendre ce coefficient de diffusion de :

- $\varepsilon_p^c$ , la porosité de la pâte carbonatée dans le béton et
- HR, l'humidité relative.

$\varepsilon_p^c$  peut être estimée en fonction de la porosité du béton carbonaté, laquelle peut être mesurée ou évaluée.

L'utilisation récente de ce modèle pour prédire les profondeurs de carbonatation de béton conservés en laboratoire ou exposés aux intempéries (Baroghel-Bouny et al., 2004) n'a pas donné de résultats satisfaisants. Plusieurs explications ont été proposées. Les valeurs données par le modèle sont sensibles à celle de l'humidité relative dans le matériau, qui est difficile à évaluer, et le béton peut ne pas être en équilibre avec l'air extérieur. En outre, le modèle prend en compte l'évolution de la porosité due à la carbonatation de la portlandite et des CSH mais il ne prend pas en compte la réduction de l'espace poreux due à la production d'eau par la réaction de carbonatation. Ce modèle a été complété dans le but de son application aux liants avec addition (Papadakis, 2000, Roziere, 2007).

Le modèle de Thiéry (2004) prend aussi en compte le mouvement de l'eau liquide, pouvant résulter d'une répartition non homogène de l'humidité dans l'élément en béton, et le mouvement des ions en solution, par mouvement de l'eau ou par diffusion dans l'eau. Les résultats du modèle peuvent apparaître sous forme de profils de porosité (figure 2.3 p. 40), de taux de saturation, de teneur en portlandite et de pH, et donc être reliés à la position du front mesurée expérimentalement avec un indicateur pH-métrique tel que la phénolphthaléine. Le modèle a été calibré sur pâte de ciment C45, et appliqué à trois compositions de bétons M25, M40 et M50. Il semble prédire correctement la progression du front déterminée expérimentalement sur ces bétons. Tous ces matériaux sont formulés à base de ciment Portland CEM I (Roziere, 2007).

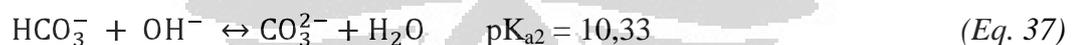
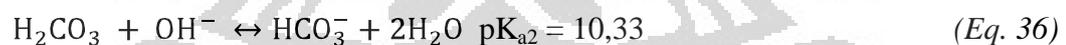
### 2.3.2.2 Réactions chimiques

#### 1) Dissolution du dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone dissout dans la solution interstitielle du béton peut réagir avec les produits d'hydratation du clinker que sont la portlandite  $\text{Ca(OH)}_2$  et les silicates de calcium hydratés, pour former du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$ . La dégradation proviendrait essentiellement de la réaction avec portlandite (Papadakis, 1991, Thiéry, 2004, 2006 et Roziere, 2007) selon l'équation bilan suivante :



Il s'agit d'un bilan, mais plusieurs équilibres chimiques et leurs constants interviennent dans le processus de carbonatation. En effet la réaction a lieu en phase liquide, en solution aqueuse, mais fait intervenir un gaz et un composé solide. La réaction de carbonatation nécessite ainsi le passage du  $\text{CO}_2$  en phase aqueuse, des réactions acido-basiques impliquant les ions carbonates et l'eau, la dissolution de la portlandite, et la précipitation du carbonate de calcium (Roziere, 2007).

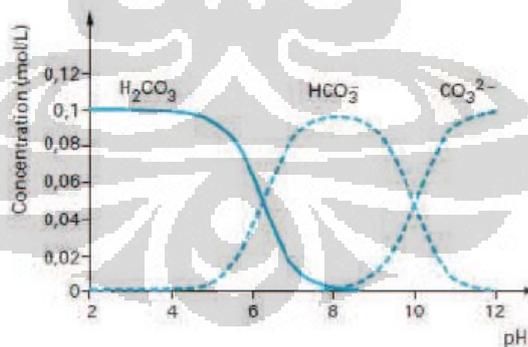


Ce mécanisme théorique de la réaction de carbonatation a aussi été étudié de manière expérimentale, et les constantes d'équilibre des réactions intermédiaires sont connues. Les deux étapes déterminantes du point de vue de la cinétique semblent être la dissociation des dihydrogencarbonates  $H_2CO_3$  et la dissolution de la portlandite  $Ca(OH)_2$  (Roziere, 2007).

Les grandeurs qui peuvent donc permettre de caractériser l'évolution de la réaction, en fonction du temps ou de la profondeur de pénétration, sont la concentration en portlandite  $Ca(OH)_2$  et le pH de la solution interstitielle du béton (Roziere, 2007).

Dans un matériau cimentaire hydraté, l'agressivité d'une solution carbonatée envers la portlandite est fonction du rapport  $([HCO_3^-]+[H_2CO_3])/[CO_3^{2-}]$ , c'est-à-dire du pH, et de la concentration en carbonates totaux ( $\Sigma HCO_3^-$ ). De manière simplifiée, l'agressivité croît avec l'acidité du pH et avec l'importance du réservoir de carbonates (Rogers 1973 ; Cowie & Glasser 1991/92 ; Drouet, 2010)

Notons que dans le béton, compte tenu du pH très élevé, l'espèce carbonatée dissoute majoritaire est  $CO_3^{2-}$  (Figure 2.18)



**Figure 2.18** Spéciation du système des carbonates en fonction du pH (de Windt et al.; Drouet, 2010)

La plus répandue des techniques utilisées pour quantifier la cinétique de carbonatation est la détection d'une limite en deçà de laquelle le pH avoisine 9 appelée front de carbonatation détecté par le virage coloré de la phénolphthaléine (Younsi, 2011).

Cette dernière est répandue sur un échantillon fraîchement fendu, la partie non carbonatée se colore alors en rose tandis que la partie carbonatée reste incolore (Younsi, 2011).

L'avantage de cette technique est qu'elle révèle une ligne d'équi-*pH* (*pH* autour de 9) correspondant à la valeur limite de *pH* en dessous de laquelle il y a un risque de corrosion (Saeki et al., 1983 ; Kashino, 1984). En revanche, elle présente un inconvénient majeur qui consiste en le fait que la corrosion des armatures peut démarrer à un *pH* égal à 11,4 (Parrott, 1987), il est probable que la zone où il y a un risque de corrosion soit plus profonde dans le matériau que le front relevé par la phénolphthaléine (*pH* = 9 à  $\pm 1$  unité *pH* près) (Younsi, 2011).

## 2) Carbonatation de la portlandite

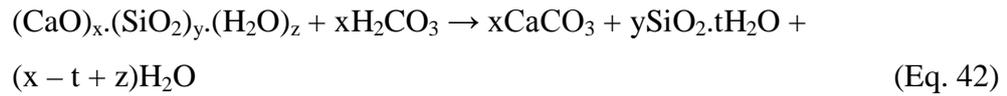
L'altération chimique de la portlandite par le dioxyde de carbone conduit à la précipitation d'un sel, le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ). La réaction peut se résumer par l'équation bilan (Eq. 41).



Le carbonate de calcium existe sous trois formes polymorphiques : vaterite, aragonite et calcite. Les trois polymorphes du carbonate de calcium sont identifiés avec des proportions très variables suivant les conditions opératoires. Cependant, la forme la plus stable en conditions standards de température et de pression, est la calcite (Plummer et al, 1978 ; Plummer & Busenberg, 1982 ; Drouet, 2010).

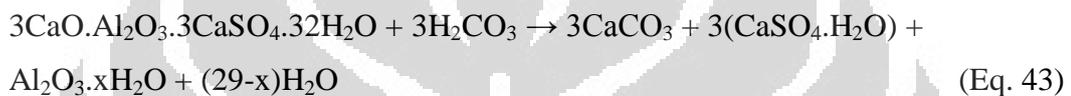
## 3) Carbonatation des silicates de calcium

Les silicates de calcium (noté C-S-H dans la suite du document) constituent la phase hydratée majoritaire (environ 60% en volume) mais ont un pouvoir tampon limité. Néanmoins, les C-S-H constituent un important réservoir de calcium et de silicate et induisent d'importantes modifications de la microstructure et de la minéralogie lors de leur carbonatation. La carbonatation des C-S-H peut s'écrire selon l'équation (42) (Drouet, 2010) :



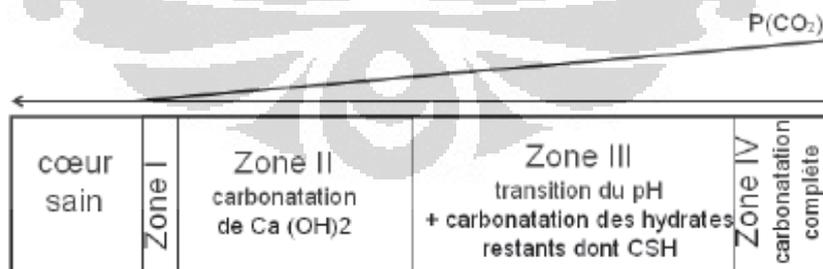
#### 4) Carbonatation des aluminates et sulfoaluminates

L'ettringite ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) se décompose en carbonate de calcium, en gypse et en gel d'alumine (Nishikawa et al. 1992 ; Drouet, 2010) selon l'équation (43). (Nishikawa et al. 1992 ; Drouet, 2010) montrent sur de l'ettringite de synthèse que le carbonate de calcium formé dans un premier temps est la vatérite qui évolue à plus long terme en aragonite. En revanche, les auteurs n'identifient pas la présence de calcite (Drouet, 2010).

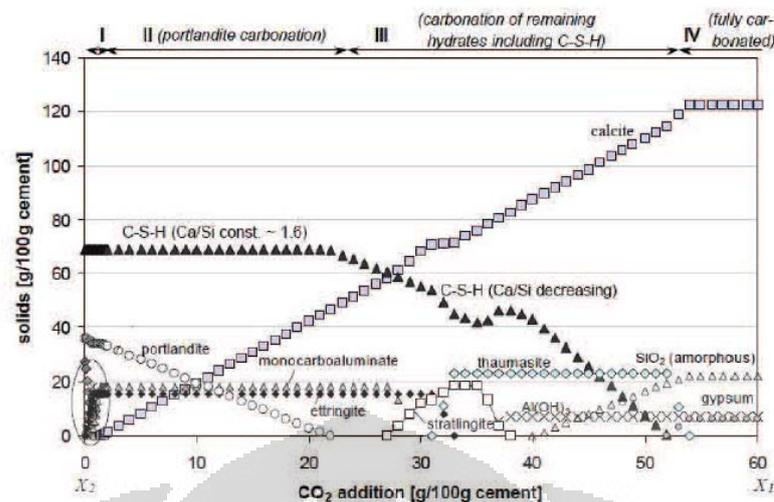


#### 2.3.2.3 *Impacts de la carbonatation*

Les réactions chimiques détaillées précédemment conduisent à une zone carbonatée complexe du point de vue minéralogique. La zone carbonatée peut-être divisée en quatre zones distinctes selon la minéralogie qui dépendant de la quantité de  $\text{CO}_2$  ayant réagit avec les hydrates du ciment (Glasser & Matschei 2007 ; Drouet, 2010).



**Figure 2.19** Représentation schématique d'une zone carbonatée. Relation avec le profil  $\text{CO}_2$  absorbé (Glasser & Matschei, 2007 ; Drouet, 2010)



**Figure 2.20** Impact de la carbonatation sur la minéralogie d'une pâte de ciment modèle à 25°C et à saturation sous  $PCO_2$  atmosphérique. La distribution des phases solides est fonction de la quantité de  $CO_2$  absorbé : le diagramme représente la séquence des zones mais pas leur épaisseur réelle (Glasser & Matschei, 2007 ; Drouet, 2010)

Un profil modèle obtenu par (Glasser & Matschei, 2007 ; Drouet, 2010) est détaillé en Figure 2.19. Bien que ce profil soit issu de simulations et, soit obtenu pour une saturation en eau de 100% (Figure 2.20). Celui-ci exprimé en fonction de la quantité de  $CO_2$  adsorbé et engendré par la carbonatation atmosphérique (à saturation) entre la surface  $XI$  et le cœur  $X2$  d'une pâte de ciment modèle, met en évidence la présence de quatre zones :

- Zone I : zone proche du cœur sain, caractérisée par la diminution des monosulfoaluminates, la présence d'ettringite et la formation en chaîne d'hémicarboaluminates puis de monocarboaluminates. Dans l'approche de Glasser & Matschei 2007, les alcalins ne sont pas pris en compte. Le pH est de fait de l'ordre de 12,5 à 25°C en accord avec le pouvoir tampon de la portlandite.
- Zone II : zone de transformation de la portlandite et apparition de calcite. De la portlandite subsiste, cette zone présente donc un pH maintenu à 12,5.

- Zone III : zone de transformation des C-S-H avec absence de portlandite, augmentation de la teneur en calcite et front de carbonatation de l'ettringite. Le milieu est tamponné par les C-S-H, le pH diminue avec le rapport C/S de 12,5 à 9,9.
- Zone IV : zone de carbonatation complète des hydrates avec présence du seuil maximal de calcite et présence de gypse. Ni la portlandite, ni le C-S-H ne sont présents, le pH est inférieur à 8. D'après Glasser & Matschei 2007, la zone carbonatée détectée par le virage de la phénolphthaléine serait limitée à cette zone de carbonatation complète, la zone III présentant un pH supérieur au pH de virage de la phénolphthaléine (Drouet, 2010).

#### **2.3.2.4 Facteurs influençant le degré de carbonatation**

Les facteurs qui sont prépondérants dans le mécanisme de carbonatation sont liés à:

- 1) L'accessibilité au dioxyde de carbone (indicateurs physique) qui sont :
  - La porosité
  - Le degré de saturation des pores  $S$
  - Les propriétés de transfert du béton (perméabilité et coefficient de diffusion) et
  - Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide
- 2) La quantité de matière carbonatable (indicateurs chimique) qui sont :
  - La teneur initiale en portlandite
  - La teneur en C-S-H

## 2.4 Conclusion

L'enseignement majeur tiré de ce chapitre est relatif à la carbonatation de la pâte du ciment contenant du laitier de haut-fourneau. En effet, massivement incorporées dans la pâte du ciment, ces additions minérales réduisent la résistance à la carbonatation. Cet effet apparemment néfaste est dû à une modification de certains paramètres intrinsèques à la pâte du ciment, notamment sa teneur en Portlandite, un des principaux produits carbonatables, qui se voit diminuer.

Ce résultat conforte les a priori quant à la durabilité de la pâte du ciment à forte teneur en addition minérale. Ces travaux de stage, sur la durabilité de ces pâtes des ciments, ont été orientés vers ce type d'attaque, qu'est la carbonatation. L'un des objectifs de ces investigations est de mieux appréhender les phénomènes physicochimiques mis en jeu dans le mélange hydrate « clinker addition » lors du processus de carbonatation.

La carbonatation y est essentiellement étudiée de par le fait qu'elle est un des principaux indicateurs de performance, permettant l'application du concept de performance équivalente selon la norme NF EN 206-1.

## **CHAPITRE 3.**

### **PROGRAMME EXPERIMENTAL**

#### **3.1 Introduction**

L'objectif de ce travail est d'étudier l'influence du rapport eau/ciment (E/C) et de la présence du laitier sur les cinétiques de carbonatation accélérée de pâtes de liant fabriquées à base d'un ciment Portland ou avec un fort taux de remplacement du ciment par du laitier de haut-fourneau.

Les matériaux utilisés sont décrits dans ce chapitre. Ensuite, sont décrits les essais entrepris. Enfin, les résultats obtenus sont présentés et interprétés.

#### **3.2 Matériaux étudiés**

##### **3.2.1 Constituants des pâtes de liant**

###### **3.2.1.1 Ciment**

Le ciment utilisé est un ciment Portland CEM I 52,5 N provenant de l'usine Lafarge de La Couronne, dans le département de la Charente (Tableau 3.1). Les fiches techniques détaillées de ces matériaux sont données en annexe A.1.

###### **3.2.1.2 Laitier de haut-fourneau**

Le laitier utilisé est un laitier de haut-fourneau provenant de l'usine Ecocem de Moerdijk, aux Pays Bas (Tableau 3.1). Les fiches techniques détaillées de ces matériaux sont données en annexe A.2.

		<b>CEM I 52,5 N CE CP2 NF</b>	<b>Laitier de haut- fourneau</b>
<b>Caractéristiques physiques</b>	<b>Masse volumique (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>3,11</b>	<b>2,89</b>
	<b>Surface Blaine (cm/g)</b>	<b>3400</b>	<b>4500</b>
<b>Compositions (%)</b>	<b>Clinker</b>	<b>95</b>	<b>-</b>
	<b>Cendre volante</b>	<b>0</b>	<b>-</b>
	<b>Laitier de haut- fourneau</b>	<b>0</b>	<b>-</b>
	<b>Calcaire</b>	<b>0</b>	<b>-</b>
<b>Compositions chimiques (%)</b>	<b>CaO</b>	<b>64,8</b>	<b>41,5</b>
	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>20,5</b>	<b>33,3</b>
	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>4,5</b>	<b>12,5</b>
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>2,7</b>	<b>0,4</b>
	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>3,4</b>	<b>0,2</b>

**Tableau 3.1** : Propriétés physiques et chimiques du ciment et du laitier utilisés

### 3.2.2 Composition des pâtes de liant

Les compositions des pâtes de liant étudiées dans ces travaux sont données dans le tableau 3.2.

	<b>C3</b>	<b>C4</b>	<b>L</b>
<b>Ciment CEM I 52,5 N</b>	1620	1394	379
<b>Laitier de haut- fourneau</b>	0	0	1138
<b>Eau efficace</b>	486	558	486
<b>A/(A+C)</b>	0	0	0,75
<b>E/C</b>	0,3	0,4	1,3

*C = Ciment ; E = Eau efficace ; A = Addition*

**Tableau 3.2** : Composition des pâtes de liant étudiées (kg/m<sup>3</sup>)

### 3.3 Protocoles expérimentaux

La synthèse bibliographique a permis de faire le point sur les connaissances actuelles de la carbonatation des matériaux cimentaires. Il apparaît que les transferts hydriques jouent un rôle déterminant dans la carbonatation. L'étude a pour objectifs lors de ces investigations est de mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le mélange hydraté «clinker + addition» lors du processus de carbonatation.

#### 3.3.1 Conservation des échantillons

Le tableau 3.4 décrit, pour chaque essai réalisé, les échantillons de pâte de ciment préparés ainsi que leurs modes et durées de conservation. Il décrit aussi les nombres et les dimensions des échantillons testés.

L'influence du mode de conservation sur les propriétés de pâtes de ciment a été étudiée. En effet, une conservation après le démoulage à 24 heures, les pâtes de liant ont été conservées en conditions endogènes (tableau 3.3). À l'issue de la cure, les échantillons sont préparés comme détaillé ci-dessous (Figure 3.1)

Pâtes de ciment	Fabrication	Démoulage	Conservation après démoulage à 24h		
			Dans du papier aluminium adhésif	Dans l'eau	
C3	Initiale	26/03/2012	27/03/2012	27/03/2012	14/05/2012
	Final	26/03/2012	27/03/2012	14/05/2012	--
	La durée	0 jour	0 jour	48 jours	--
C4	Initiale	28/03/2012	29/03/2012	29/03/2012	14/05/2012
	Final	28/03/2012	29/03/2012	14/05/2012	--
	La durée	0 jour	0 jour	46 jours	--
L	Initiale	29/03/2012	30/03/2012	30/03/2012	15/05/2012
	Final	29/03/2012	30/03/2012	15/05/2012	--
	La durée	0 jour	0 jour	46 jours	--

-- : la date de chaque type de ciment est différente en fonction de l'essai

**Tableau 3.3 :** L'emploi du temps de conservation sur les propriétés de pâtes de ciment



**Figure 3.1 :** Les pâtes de liant ont été conservées en conditions endogènes

### 3.3.2 Préparation des échantillons

#### Eprouvettes moulées

Après l'étape de préparation des échantillons, les pâtes ont été sciées en petits échantillons 4x4x1 cm, selon le plan décrit sur la Figure 3.2. La partie supérieure correspondant à la face arasée est sciée sur une épaisseur de 1 mm pour éliminer les effets de bord et obtenir une surface plane. Sont ainsi prélevés des petits prismes 4x4x1 cm.

**Figure 3.2 :** Descriptif du prélèvement des échantillons sur les éprouvettes moulées

### Epruvettes rectangles sur le voile d'essai

Les faces haut et bas sont préalablement repérées pour pouvoir être distinguées. Les deux extrémités de l'éprouvette sont sciées de manière à obtenir deux échantillon de dimensions 4x4x1 (figure 3.3, Tableau 3.4).

**Figure 3.3** : Descriptif du prélèvement des échantillons sur les éprouvettes rectangles

Chantiers	Totale par Cube	espace (mm)	nombre d'échantillon couper par cube	le reste (mm)	nombre d'échantillon	verifié (mm)
C3	12	1	14	7	<b>168</b>	160
C4	9	1	14	7	<b>126</b>	160
L3	12	1	14	7	<b>168</b>	160
<b>Totale</b>			<b>42</b>	-	<b>462</b>	-

**Tableau 3.4** : Nombre d'échantillons étudiés

### 3.3.3 Préconditionnement avant les essais

Après l'étape de préparation des échantillons, les pâtes ont été sciées en petits échantillons 4x4x1 cm ensuite les éprouvettes des pâtes des ciments sont conservées sous eau à une température de  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$  pendant (1,5 mois) dans le cas du LaSIE. A l'issue de la cure humide, les échantillons sont préparés comme détaillé ci-dessous (tableau 3.5)

Essais	Echantillons préparés	Conservation dans de l'eau	Echantillons testés
Porosimétrie accessible à l'eau	Prismes de pâte de ciment 4x4x16 cm	Dans l'eau à $20 \pm 2^\circ\text{C}$ durant environ 1,5 mois (les pâtes ont été sciées en petits échantillons de dimensions 4x4x1)	Prismes 3(4x4x1)cm
Mesure d'isotherme de désorption de vapeur d'eau			Fragments $\approx 5$ mm de côte $\approx 5$ g
Analyse thermogravimétrique « ATG »			Poudre $\approx 150$ mg
Carbonatation accélérée			Prismes 11(4x4x1)cm

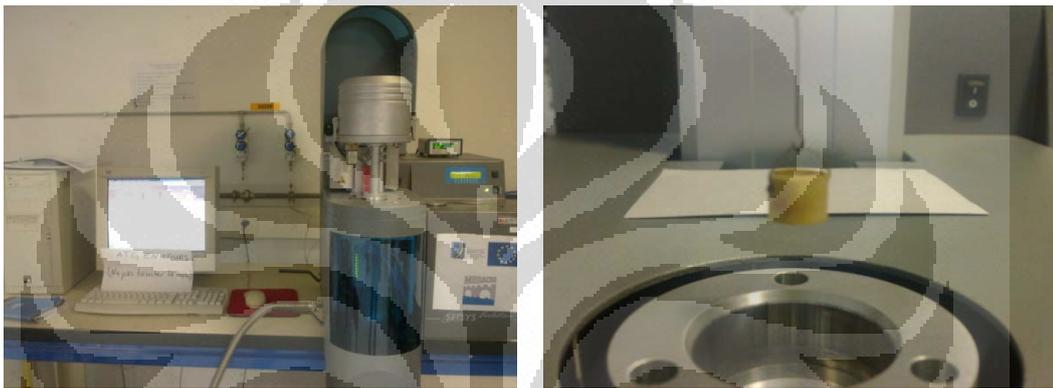
Tableau 3.5 : Caractérisation des propriétés des pâtes de ciment

### 3.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet d'enregistrer en continu des variations de masse d'un échantillon en fonction de la température. Elle est souvent employée dans la recherche et les essais pour déterminer les caractéristiques de matériaux tels que les polymères, ainsi que pour estimer la cinétique d'oxydation en corrosion à haute température. Dans notre cas, cette technique est utilisée pour la détermination de la quantité des produits d'hydratation, et nous permet d'obtenir un degré d'hydratation de nos matériaux (Hamami, 2009).

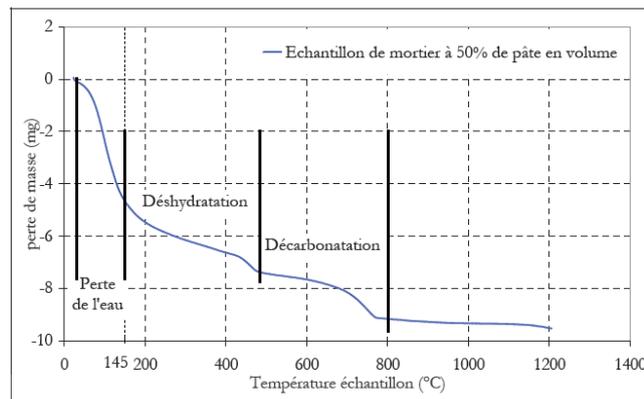
Les essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment correspondant aux différentes compositions de béton. Les objectifs ont été, d'une part, le suivi de la quantité de Portlandite dans les bétons, et d'autre part, l'étude de l'effet de la quantité de Portlandite, un des indicateurs de durabilité, sur les cinétiques de carbonatation des bétons (Younsi, 2011).

Les mesures ont été menées à l'aide de l'appareil utilisé au LaSIE de marque SETARAM et de type-SETSYS Evolution 16/18 comme le montre la Figure 3.4.



**Figure 3.4** : Représentation schématique d'un appareil d'ATG (*type Setaram-SETSYS Evolution 16/18*)

Lors de l'essai, la température est augmentée de l'ambiance à une température de 1200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min qui reste constante tout au long de l'essai. À l'issue de l'essai, nous obtenons une courbe donnant l'évolution de la masse en fonction de la température de l'échantillon comme le montre la Figure 3.5. Ces variations de masse correspondent, entre autres, à la déshydroxylation des hydrates et à la décomposition de la calcite (Hamami, 2009).



**Figure 3.5 :** Evolution de la masse de l'échantillon au cours d'une ATG

La Figure 3.5 se divise en trois parties principales. La première traduit le départ de l'eau évaporable du matériau. La deuxième partie de la figure est relative à la déshydratation et correspond au départ de l'eau liée aux hydrates, principalement celle liée à la portlandite. La différenciation entre ces deux parties est difficile. C'est la raison pour laquelle il faut définir au préalable une température frontière entre le départ de l'eau évaporable et celui de l'eau liée aux hydrates. Dans leurs travaux, Mounanga et Loukili ont fixé cette température à 145°C, température déjà préconisée par Taylor. Omikrine prend cette température égale à 150°C. Nous décidons alors de fixer cette température à 145°C. La phase de déshydratation se produit entre une température de 145°C et 600°C. La troisième et dernière phase correspond à la décarbonatation, et consiste en la décomposition de la calcite contenue dans le matériau.

### 3.3.3 Porosimétrie accessible à l'eau

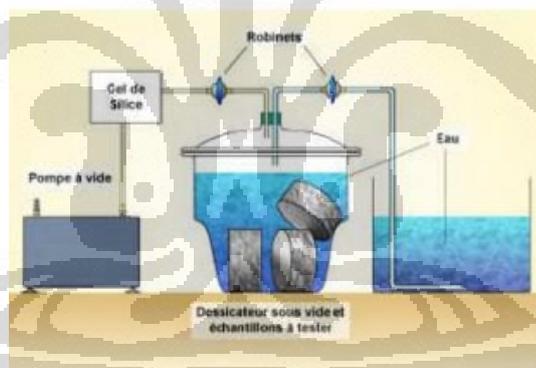
Les mesures de porosité accessible à l'eau ont été effectuées car, en plus d'être un des principaux indicateurs de durabilité, ces essais renseignent sur la porosité totale qui est censée affecter la vitesse de carbonatation des bétons (Younsi, 2011).

Les essais ont été réalisés selon les recommandations de l'AFPC-AFREM (AFPC-AFREM, 1997). Pour chaque composition de béton, trois échantillons, sur des éprouvettes prismes 4X4x1 cm, les échantillons de pâte de ciment ont été conservés à environ 1,5 mois dans du papier aluminium adhésif et 11 jours sous l'eau à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (Younsi, 2011).

Les porosités accessibles à l'eau des différents bétons étudiés sont calculées comme suit :

$$\varepsilon_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{éch.sat}} - m_{\text{éch.sec}}}{\rho_{\text{eau}} V_{\text{éch}}} 100 \quad (\text{Eq. 44})$$

avec :  $\varepsilon_{\text{eau}}$  [%] est la porosité accessible à l'eau de l'échantillon de béton ;  $m_{\text{éch.sat}}$  [kg] est la masse de l'échantillon saturé sous vide ;  $m_{\text{éch.sec}}$  [kg] est la masse de l'échantillon sec après étuvage à  $105^\circ\text{C}$  ;  $\rho_{\text{eau}}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la masse volumique de l'eau ;  $V_{\text{éch}}$  [ $\text{m}^3$ ] est le volume total de l'échantillon obtenu par pesée hydrostatique.



**Figure 3.6 :** Schéma de l'essai de porosité à l'eau

### 3.3.4 Mesure d'isotherme de désorption de vapeur d'eau

La détermination des isothermes de désorption a été effectuée à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , sur des pâtes de ciment correspondant aux différentes compositions de béton, en vue de caractériser la microstructure et de servir de données d'entrée au modèle des échanges hydriques.

Après 24 heures passées dans un moule prismatique 4X4X16 cm, les échantillons de pâte de ciment ont été conservés à environ 1,5 mois dans du papier aluminium adhésif et 11 jours sous l'eau à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ensuite, ils ont été découpés en petits prismatique 4X4X1 cm.

Pour chaque composition, quelques fragments, d'une masse totale d'environ 5 g, ont été placés dans une coupelle disposée dans un bac hermétique dont l'humidité relative a été

maintenue constante par une solution saline ou de gel de silice (Hamami, 2009 ; Trabelsi et al., 2011 ; Younsi, 2011) (Figure 3.7).



**Figure 3.7 :** Échantillons de pâte de ciment pour la détermination des isothermes de désorption.

Les différentes coupelles ont ensuite été régulièrement pesées jusqu'à stabilisation de leurs masses (perte de masse relative sous 24 heures inférieure à 0,05 %). Les points d'équilibre ont été mesurés en parallèle dans huit bacs aux humidités relatives données dans le Tableau 3.6.

Sels (ou autres)	Humidités relatives d'équilibre avec l'ambiance (%)
Gel de silice	3
Chlorure de Lithium	12
Chlorure de Magnésium	33
Nitrate de Magnésium	53,5
Nitrate d'Ammonium	65
Chlorure de Sodium	75,5
Chlorure de Baryum	90,5
Eau	100

**Tableau 3.6** : Ambiances utilisées pour la détermination des isothermes de désorption de vapeur d'eau.

Le degré de saturation en eau liquide des échantillons de pâte de ciment  $S_1$  (HR) (%) est calculé comme suit :

$$S_1(HR) = \frac{m_{\text{équ.HR}} - m_{\text{éch.sec.}}}{m_{\text{éch.sat}} - m_{\text{éch.sec.}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 45})$$

avec :  $m_{\text{équ.HR}}$  (kg) est la masse de l'échantillon de pâte de ciment à l'équilibre avec l'humidité relative considérée ;  $m_{\text{éch.sec.}}$  (kg) est la masse de l'échantillon sec après étuvage à 105°C en fin d'essai et  $m_{\text{éch.sat.}}$  (kg) est la masse de l'échantillon de pâte de ciment saturé en eau, i.e. sa masse initiale après la saturation sous eau de plusieurs mois (les échantillons de pâtes de ciment sont supposés totalement saturés en eau au début de l'essai).

### 3.3.5 Carbonatation accélérée

#### 3.3.5.1 Préconditionnement avant essai de carbonatation

##### 1<sup>er</sup> protocole

Les échantillons prélevés sur les éprouvettes rectangles ou moulées sont placés dans une étuve à  $(40\pm 5)^{\circ}\text{C}$  pendant  $(48\pm 2)$  heures. Ce mode de conditionnement correspond à celui recommandé par l'AFREM (Arliguie & al. 2007)

##### 2<sup>nd</sup> protocole

Les échantillons prélevés sur les éprouvettes rectangles ou moulées sont placés dans une étuve à  $(40\pm 5)^{\circ}\text{C}$  pendant 14 jours. Ce mode de conditionnement correspond à celui recommandé par norme expérimentale XP.P 18-458.

#### 3.3.5.2 Préparation avant mise en enceinte de carbonatation

Après étuvage, la périphérie des échantillons prélevés sur les éprouvettes moulées est enrobée de papier d'aluminium adhésif sur 4 faces de manière à permettre une carbonatation unidirectionnelle à travers les deux faces sciées (Figure 3.8).



**Figure 3.8** : Position des faces exposées à la carbonatation et des faces protégées par un film d'aluminium

### **3.3.5.3 Mise en enceinte de carbonatation accélérée**

Les essais de carbonatation accélérée des différents bétons ont été réalisés conformément à la norme française XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008]. L'enceinte utilisée est un caisson parallélépipédique de  $0,3 \text{ m}^3$  muni d'un couvercle étanche sur lequel est disposé le système d'injection et de prélèvement du  $\text{CO}_2$ . La concentration du gaz injecté depuis une bouteille est mesurée en continu par un analyseur, ce qui permet d'ajuster, à l'aide d'une électrovanne, sa valeur dans la cellule à  $50 \pm 5 \%$  en volume. L'humidité relative dans l'enceinte est maintenue à  $65 \pm 5 \%$  par une solution saturée de nitrate d'ammonium. Deux ventilateurs assurent le brassage et l'homogénéisation de l'ambiance de l'enceinte (Figure 3.9).



**Figure 3.9 :** Enceinte de carbonatation en conditions accélérées

### **3.3.5.4 Pulvérisation de phénolphthaléine**

Les mesures de profondeurs de carbonatation ont été effectuées par pulvérisation de phénolphthaléine sur des échantillons fraîchement fendus. Les échéances de mesure ont été les suivantes : 1, 3 et 5 jours.

### **3.3.5.5 Suivi de masse à HR = 65%**

Un suivi de masse des échantillons de pâte ont été conservés dans un bac hermétique dans lequel règne une humidité relative d'environ 65 % maintenue grâce à une solution saline. Un suivi de masse des échantillons a ensuite été effectué (Figure 3.10).



**Figure 3.10** : Bac à HR = 65%

### 3.4 Conclusion

Les pâtes de ciment à forts taux de substitution du ciment par du laitier de haut-fourneau ont été formulés en optimisant leurs teneurs en eau et en ciment pour obtenir une résistance à la compression permettant un décoffrage au jeune âge.

Ces compositions de béton ont ensuite été caractérisées puis comparées conformément au principe de l'équivalence de performances à des pâtes de ciment formulées selon les prescriptions de la norme NF EN 206-1.

## CHAPITRE 4. RESULTATS ET DISCUSSION

### 4.1 Introduction

Il s'agit dans ce troisième chapitre de l'étude expérimentale de présenter et d'analyser mes différents résultats relatifs à la microstructure, à l'hydratation, au transfert hydrique ainsi qu'à la carbonatation de toutes les pâtes étudiées. Le chapitre présente aussi une analyse de l'influence de la composition de la pâte du ciment et de certains paramètres relatifs aux pâtes du ciment (porosité, teneur en CH, teneur en  $\text{CaCO}_3$ , et degré de saturation) sur leurs cinétiques de carbonatation accélérée.

### 4.2 Caractérisation des pâtes avant carbonatation

#### 4.2.1 Hydratation

##### 4.2.1.1 Le degré d'hydratation

Les résultats des suivis, en fonction du temps, de la quantité de Portlandite dans le pâtes de ciment sont issus d'essai ATG réalisés sur des échantillons de pâte réduite en poudre de masse d'environ 150 mg (Figure 4.1 ; Figure 4.2, Figure 4.3 et Figure 4.4).

La courbe DTG « *differential thermal gravimétrie* » (Figure 4.1) permet d'identifier les phases ayant provoqué des pics endothermiques ou exothermiques, par la température maximale de ces pics comme par exemple :

- 110°C-130°C : C-S-H et ettringite,
- 175°C-190°C : monocarboaluminate de calcium hydraté,
- 230°C-240°C : aluminate de calcium hydraté,
- 250°C-270°C : géhlénite hydratée,
- 390°C-400°C : brucite,

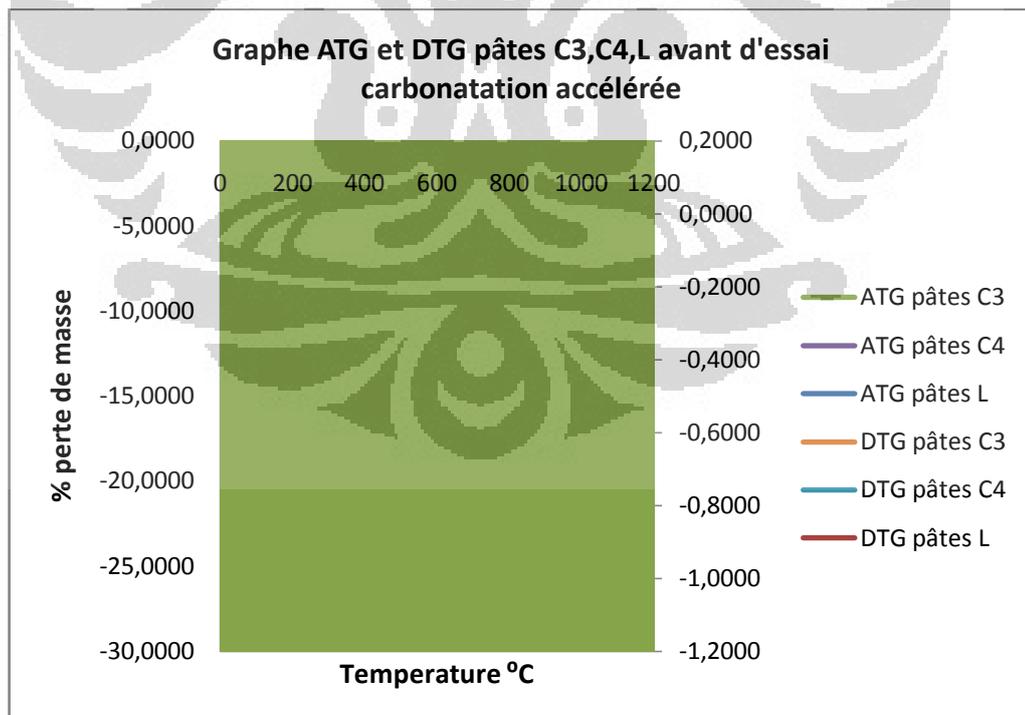
- 460°C-510°C : portlandite,
- 575°C-579°C : quartz,
- 650°C-750°C : calcite de carbonatation,
- 780°C-800°C : partie magnésienne de la dolomite,
- 850°C-920°C : calcite,
- 900°C-930°C : cristallisation de la wollastonite.

La courbe DTG permet également de déterminer quantitativement la teneur en certains minéraux comme :

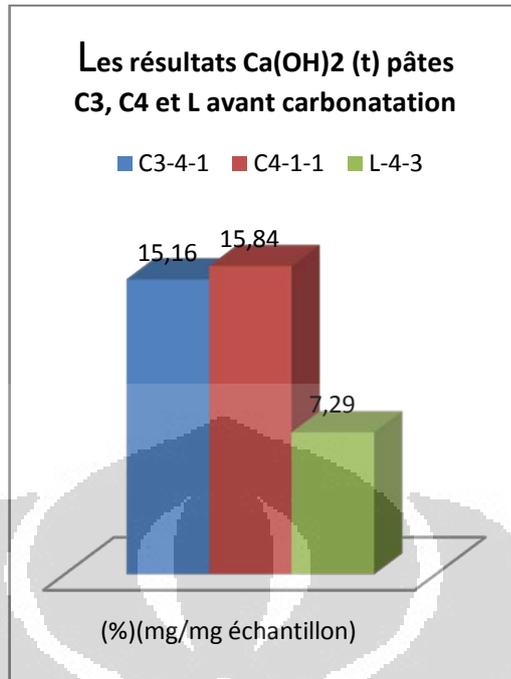
- 1) la portlandite, en calculant l'aire du pic de transformation :



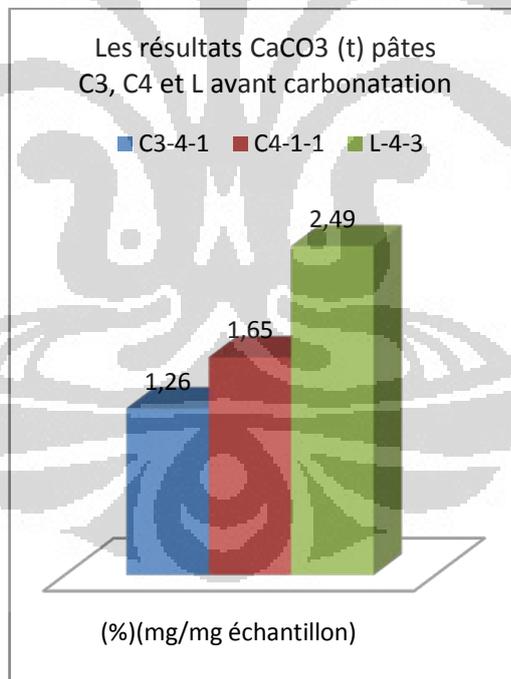
- 2) la calcite de carbonatation, en calculant l'aire du pic de transformation :



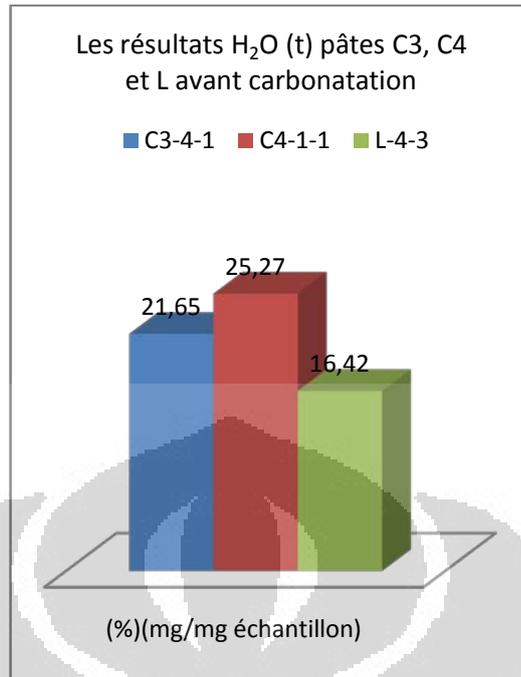
**Figure 4.1** : Le graphe ATG et DTG pâtes C3, C4, L avant d'essai carbonatation accélérée



**Figure 4.2 :** Les résultats  $\text{Ca(OH)}_2$  (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation

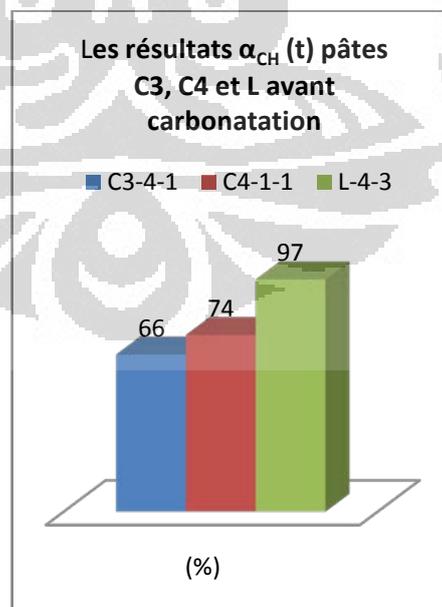


**Figure 4.3 :** Les résultats  $\text{CaCO}_3$  (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation



**Figure 4.4** : Les résultats H<sub>2</sub>O (t) pâtes C3, C4 et L avant carbonatation

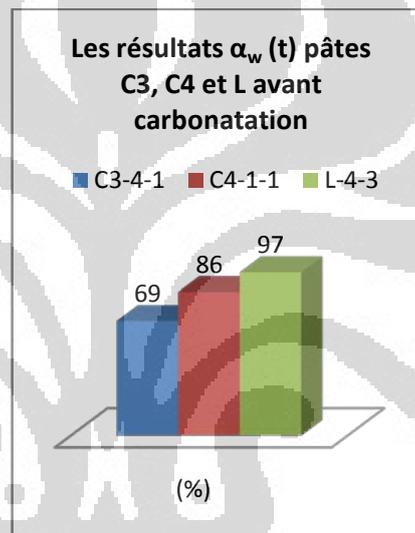
- a. Le degré d'hydratation en fonction de la masse de CH, de la masse de l'échantillon de pâte et du rapport E/C ( $\alpha_{CH}$ ) (Figure 4.5).



**Figure 4.5** : Quantités de Portlandite dans les pâtes de ciment C3, C4 et L

La quantité de Portlandite formée est d'autant plus importante que la teneur en additions minérales est faible. Ce résultat est en accord avec d'autres travaux (Lam et al., 2000 ; Darquennes, 2009 ; Younsi, 2011). Toutefois, la pâte de ciment L-4-3 contient plus de Portlandite que les pâtes C4-1-1 et C3-4-1.

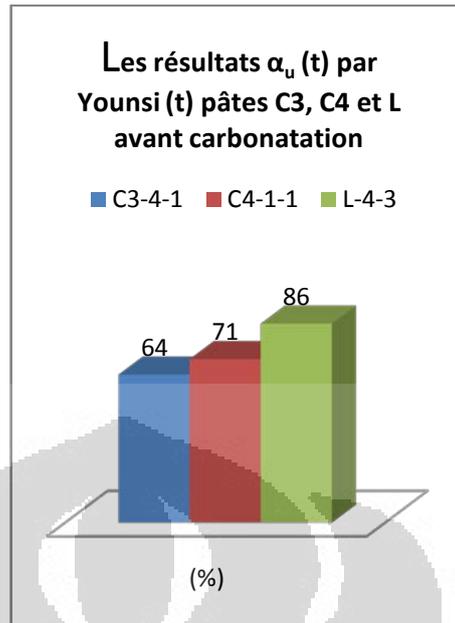
- b. Le degré d'hydratation en fonction de la masse de l'eau liée par la masse de l'eau nécessaire à une hydratation complète du ciment généralement obtenue par la formule de Bogue (Figure 4.6).



**Figure 4.6 :** Quantités de l'eau liée dans les pâtes de ciment C3, C4 et L

Le pâte de ciment L-4-3 contient plus de l'eau liée que les pâtes C4-1-1 et C3-4-1.

- c. Le degré d'hydratation ultime proposée par Younsi sur le rapport E/C ( $\alpha_u$ ) (Figure 4.7). Ce modèle pour estimer le degré d'hydratation ultime du béton avec différents dosages des additions.



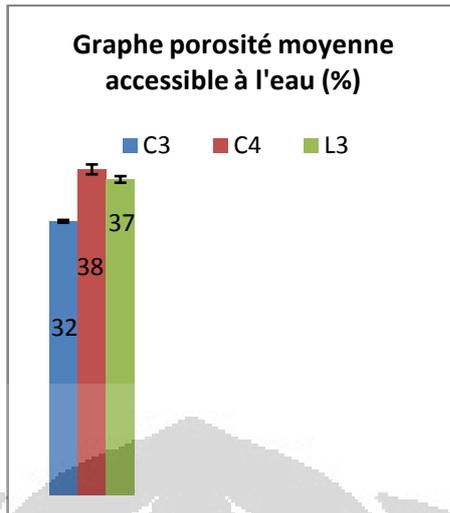
**Figure 4.7 :** Le degré d'hydratation ultime du béton dans les pâtes de ciment C3, C4 et L

Le pâté de ciment L-4-3 contient plus de le degré d'hydratation ultime que les pâtes C4-1-1 et C3-4-1.

## 4.2.2 Microstructure

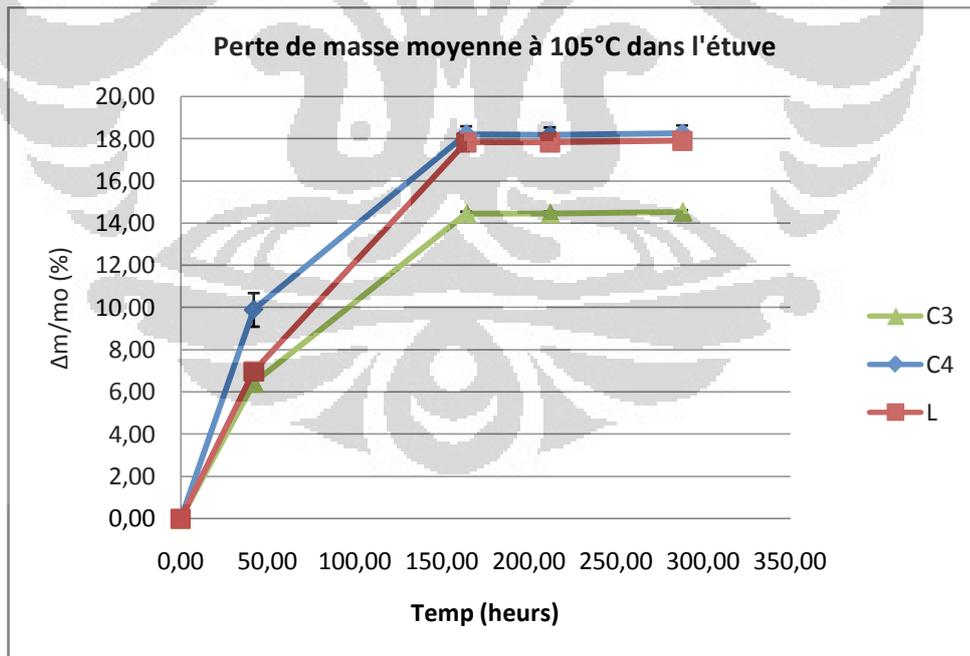
### 4.2.2.1 Porosité accessible à l'eau

Les porosités accessibles à l'eau des différents pâtes du ciment étudiées (Figure 4.8) sont issues de mesures effectuées sur des rectangles 4x4x1 à l'âge de 2 mois dans la condition endogène.



**Figure 4.8 :** Porosités accessibles à l'eau sur les pâtes de ciment C3, C4 et L conservés 2 mois en condition endogène

Les pertes de masse par séchage des échantillons des pâtes saines à 105°C (Figure 4.9).



**Figure 4.9 :** Les Pertes de masse moyenne à 105°C dans l'étuve

#### 4.2.2.2 Isothermes de désorption

Les résultats des pertes de masse des isothermes de désorption, jusqu'à maintenant les masses en équilibre pas atteint. Et il y a un problème que la perte de masse à HR 12% est supérieure que la perte de masse à HR 3%. Par rapport à ces conditions on a utilisé la perte de masse à HR 12% pour le calcul du degré de saturation (Figure 4.10, Figure 4.11 et Figure 4.12).

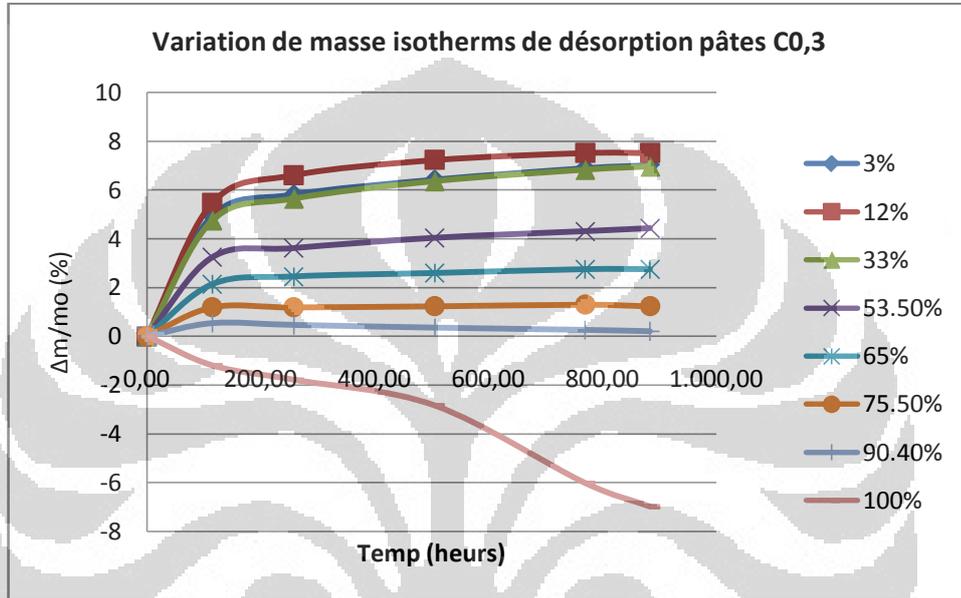
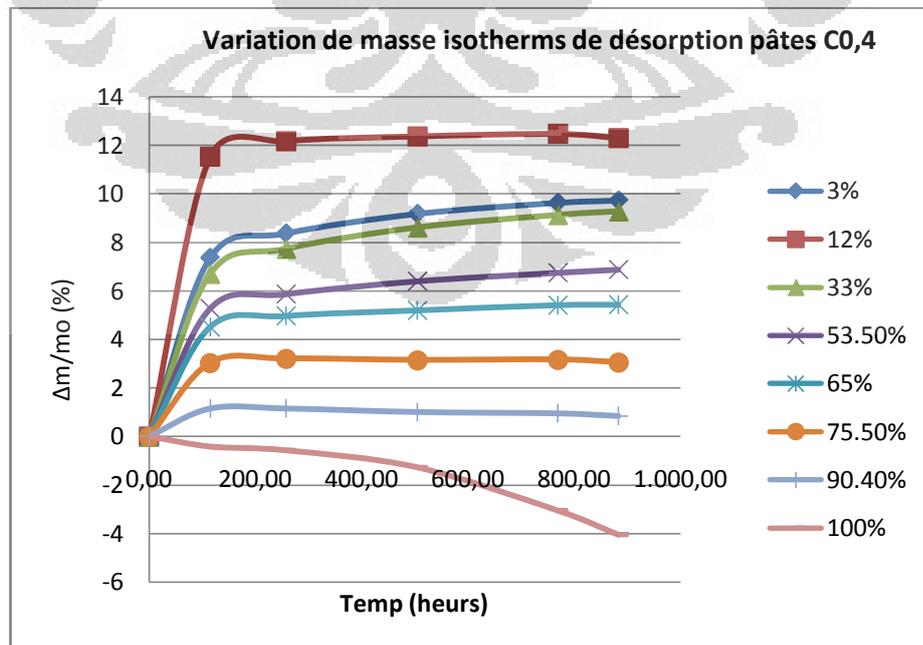
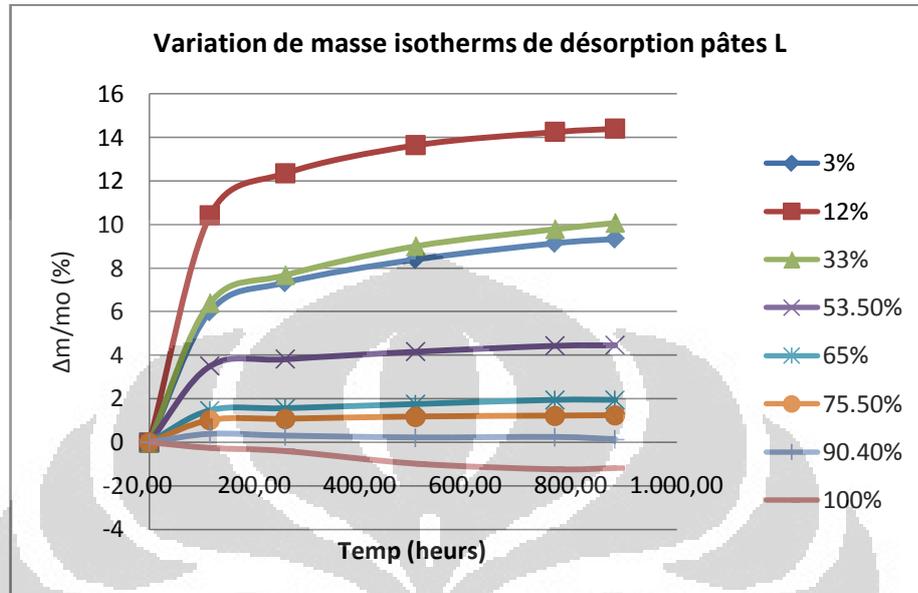


Figure 4.10 : La variation de masse isothermes de désorption pâtes C0,3

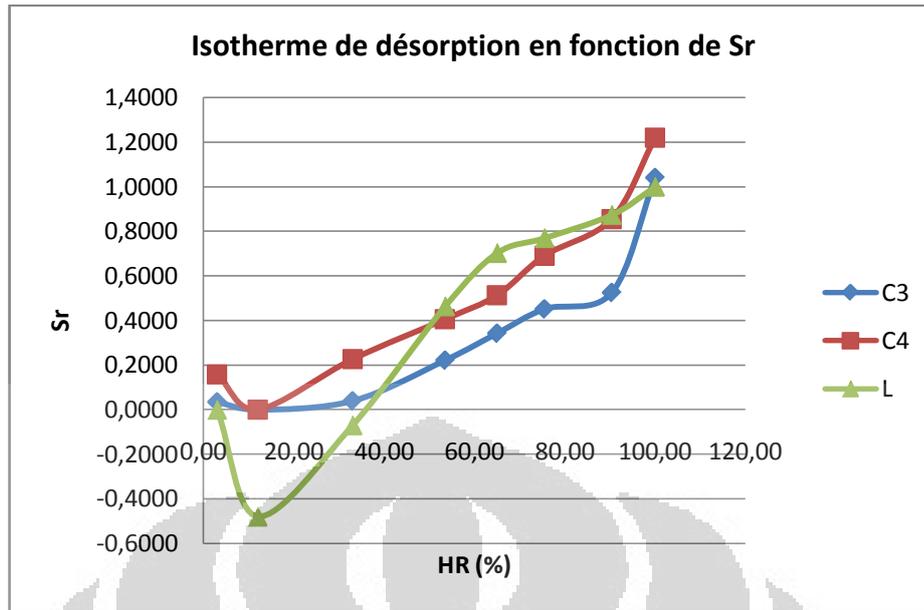


**Figure 4.11** : La variation de masse isothermes de désorption pâtes C0,4



**Figure 4.12** : La variation de masse isothermes de désorption pâtes L

Les courbes d'isotherme de désorption des pâtes de ciment exprimées en fonction du degré de saturation en eau (Figure 4.13) sont issues de mesures effectuées sur de fragments de pâtes de ciment d'environ 5 mm de côté à l'âge de 2 mois.



**Figure 4.13** : Isotherme de désorption des pâtes de ciment mesurées à 2 mois – Degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative

Les résultats des pertes de masse des isothermes de désorption, jusqu'à maintenant les masses en équilibre ne sont pas atteintes. Et il y a un problème que la perte de masse à HR 12% est supérieure à la perte de masse à HR 3%. Par rapport à ces conditions, on a utilisé la perte de masse à HR 12% pour le calcul du degré de saturation (Figure 4.13).

#### 4.2.3 Mesure de pH

Des extractions de solution interstitielle sont effectuées aux échéances de 86 et 109 jours sur des pâtes préparées à partir de liants bas *pH* (L) et des ciments de référence CEM I (C3) en fixant le rapport C/L à 0,25 et E/C à 0,3 (Tableau 4.1).

	C3	L
pH	13.300	12.924
âge (jours)	109	86

**Tableau 4.1** : Les valeurs de *pH*

Les valeurs du *pH* de la solution interstitielle diminuent pour le liant. Ces *pH* sont certes supérieurs à 11. L'association du laitier, composé hydraulique

latent pour l'obtention de faibles  $pH$ . L'analyse cationique de cette solution met en évidence leur très faible teneur en alcalins :  $[Na^+] = 3$  à  $5$  mmol/L et  $[K^+] = 1$  à  $3$  mmol/L. La concentration de liant (L) est de 20 à 200 plus faible que celle d'un ciment Portland (C3) peu dosé en alcalins et engendrent une forte diminution de  $pH$  (Codina, 2007).

### 4.3 Variation de masse due aux échanges hydriques

#### 4.3.1 Pendant l'étuvage avant essai de carbonatation accélérée

#### 4.3.2 Après l'étuvage à HR = 65% et CO<sub>2</sub> ≈ 0%

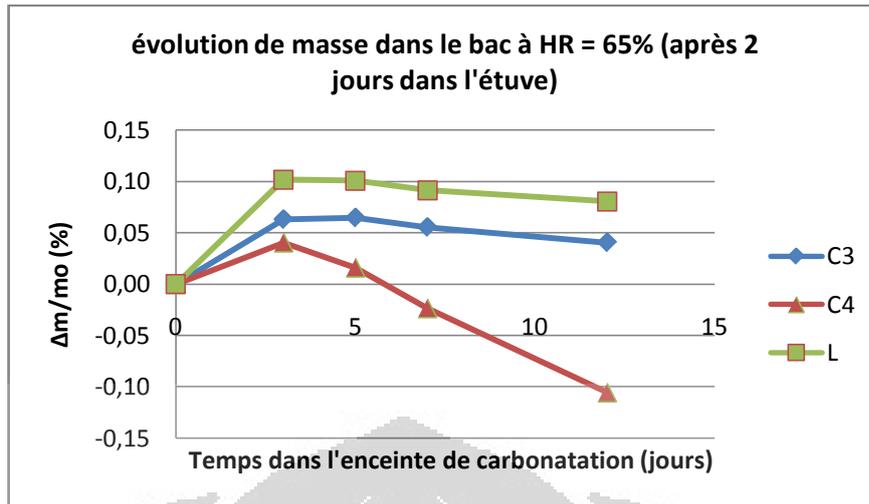
Les variations de masse des échantillons de la pâte de ciment testés à HR = 65°C (Figure 4.12 et Figure 4.13) après 2 jours et 14 jours dans l'étuve ventilée à 45°C, dans le cas de la conservation après 2 mois en conditions endogènes.

La variation de masse  $pdm(t)$  [%] des échantillons est calculée comme suit :

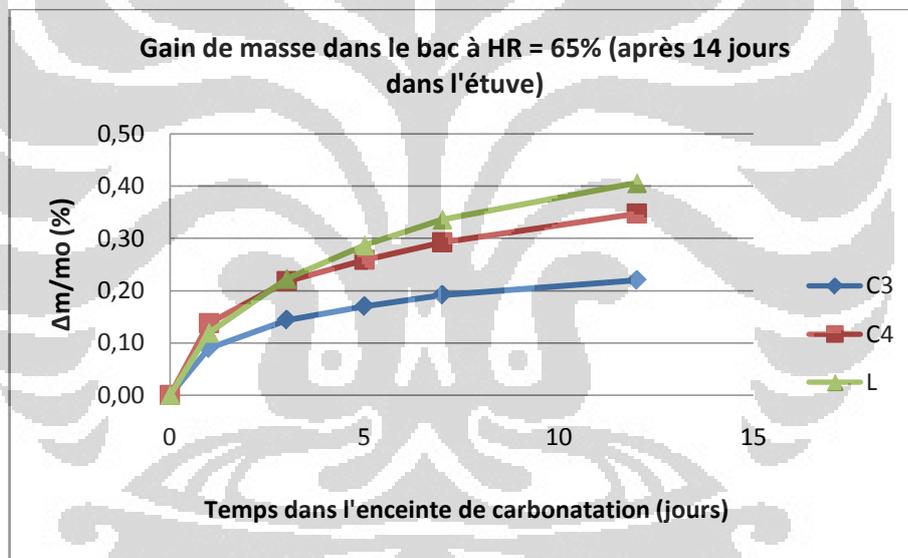
$$pdm(t) = \frac{\Delta m}{m_0} 100 = \frac{m_{éch.(t)} - m_{éch.ini.}}{m_{éch.ini.}} 100 (\%)$$

Avec :  $m_{éch.ini.}$  [kg] est la masse initiale de l'échantillon de la pâte de ciment et  $m_{éch.(t)}$  [kg] est sa masse à l'instant  $t$ .

D'après ces résultats, les pâtes des ciments avec préconditionnement en étuve à 45°C après 14 jours sèchent plus vite que 2 jours.



**Figure 4.14 :** Evolution de masse dans le bac à HR = 65% (après 2 jours dans l'étuve)



**Figure 4.15 :** Evolution de masse dans le bac à HR = 65% (après 14 jours dans l'étuve)

#### 4.3.3 Pendant l'essai de carbonatation à HR = 65% et $CO_2 \approx 50\%$

D'après ces résultats (Figure 4.14 et Figure 4.15), il y a deux conditions :

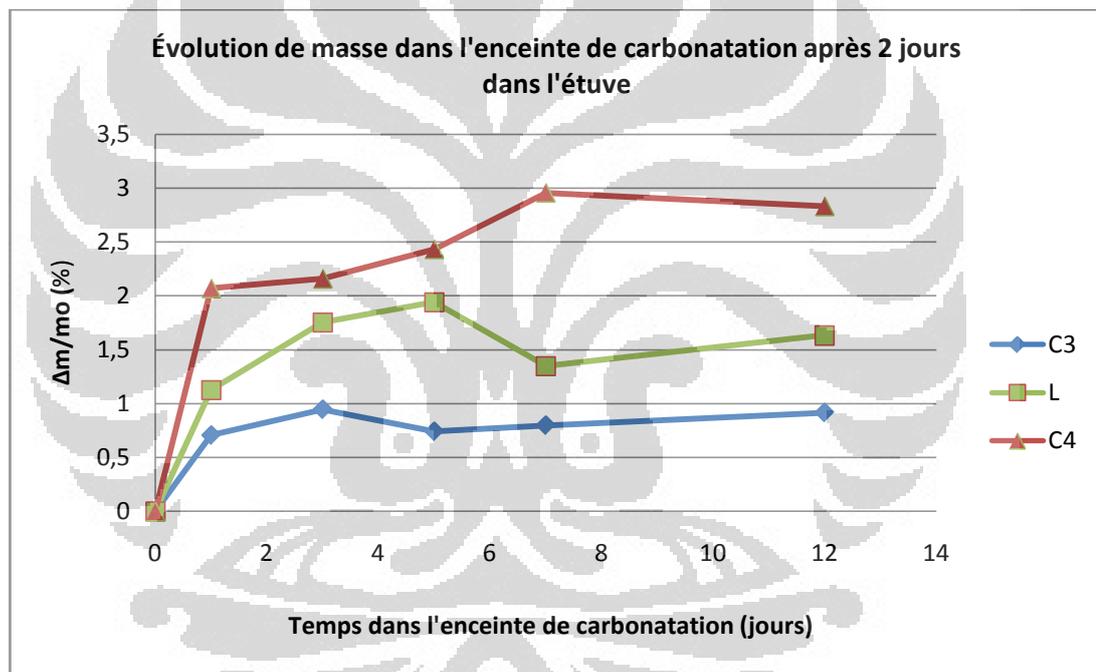
- 1) Du rapport eau/ciment (E/C), on compare deux types de pâte entré C3 et C4 :

Le ciment portland avec  $E/C = 0,4$  (C4) sèchent plus vite que le ciment portland avec  $E/C=0,3$  (C3) ;

2) De la présence du laitier de haut-fourneau, on compare deux types de pâte entré C3 et L:

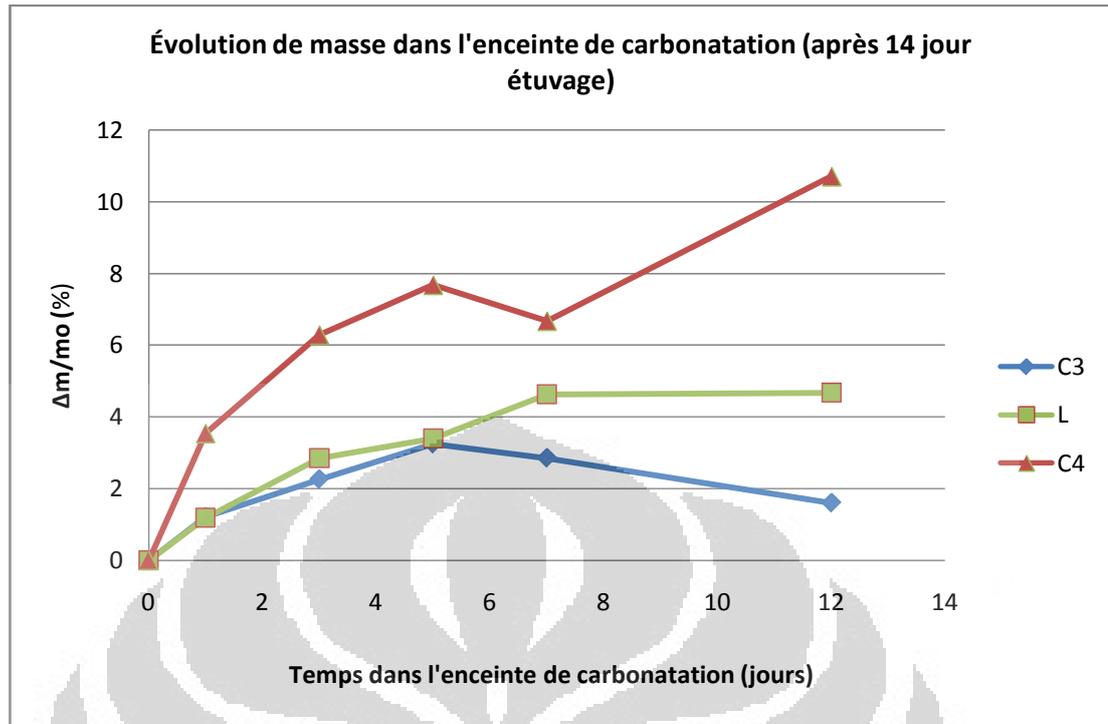
Le ciment portland + laitier  $A/(A+C)=0,75$  (L) sèchent plus vite que le ciment portland avec  $E/C=0,3$  (C3).

avec : E = eau ; C=ciment ; A=addition.



note. Chaque point = un échantillon

**Figure 4.16** : Evolution de masse dans l'enceinte de carbonatation après 2 jours dans l'étuve



**Figure 4.17 :** Evolution de masse dans l'enceinte de carbonatation après 14 jours dans l'étuve

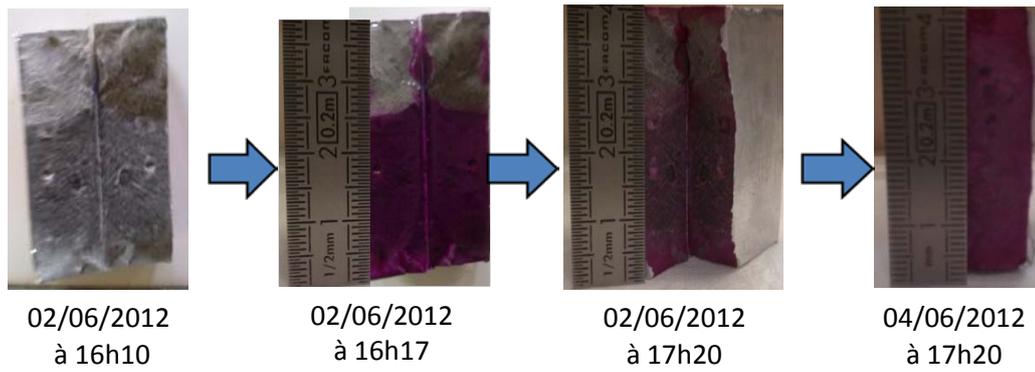
#### 4.4 Résultats des essais de carbonatation accélérée

##### 4.4.1 Détection par pulvérisation à la phénolphtaléine

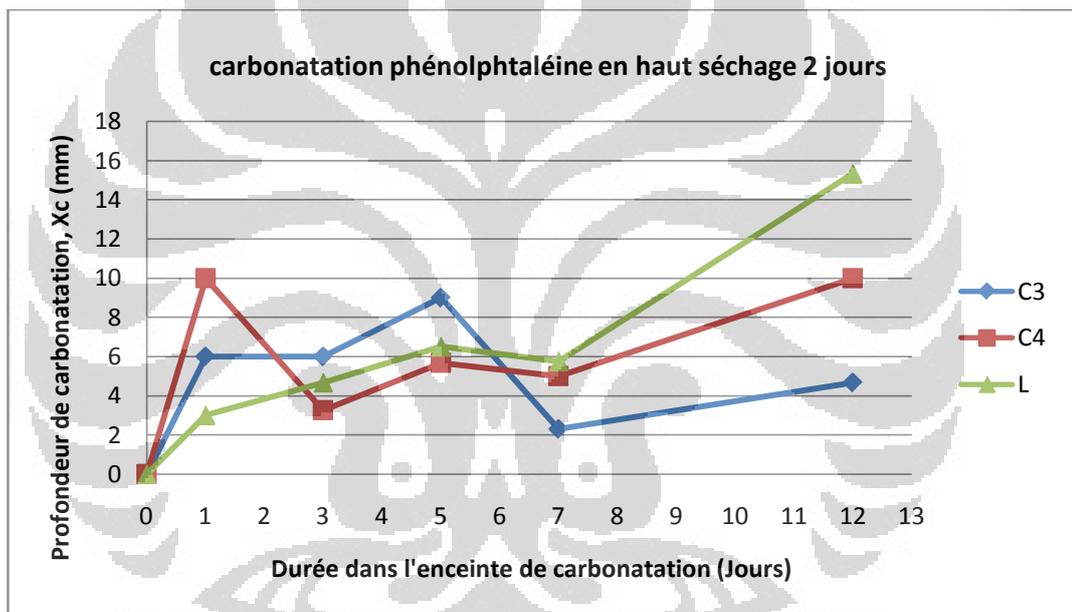
Les mesurer de profondeurs de carbonatation par pulvérisation à la phénolphtaléine sur des échantillons fraîchement fendus qu'il y a :

- 1) Différence profondeur de carbonatation entre parti haut et parti bas

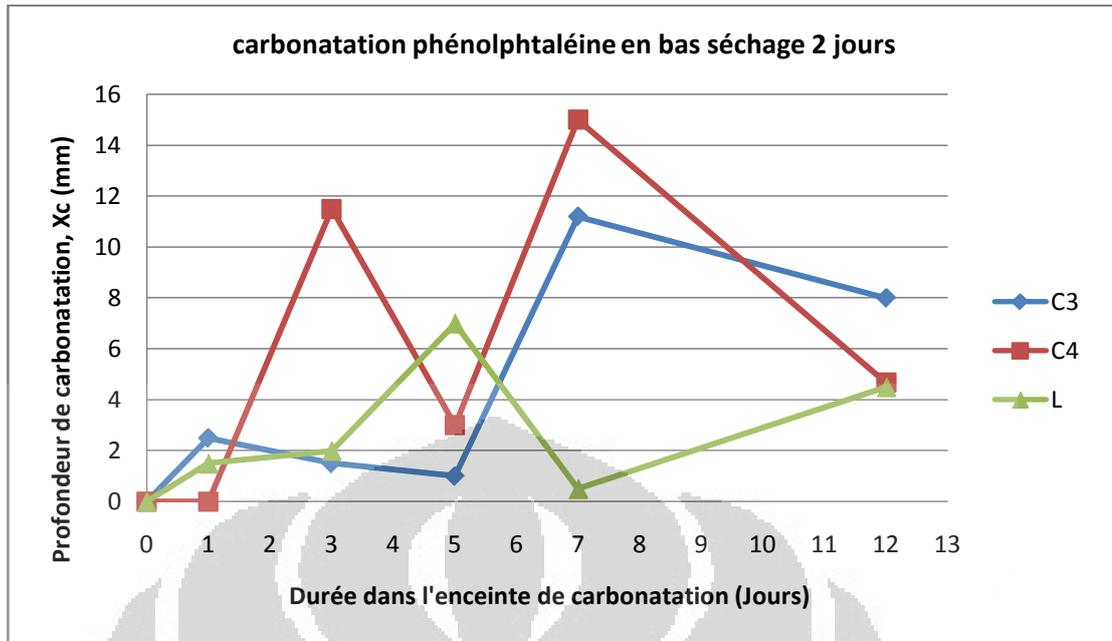
La difficulté de mesurer une profondeur de carbonatation (Figure 4.18), une différence profondeur de carbonatation entre parti haut et parti bas et les profondeurs moyenne à 14 jours sont plus grande qu'à 2 jours dans l'étuve. On peut savoir les caractéristiques de profondeurs de carbonatation par pulvérisation à la phénolphtaléine en parti haut et bas avec préconditionnement en étuve à 45°C après 2 jours et 14 jours pour 3 types de la pâte de ciment C3, C4 et L sur figure 4.19, figure 4.20, figure 4.21 et figure 4.22.



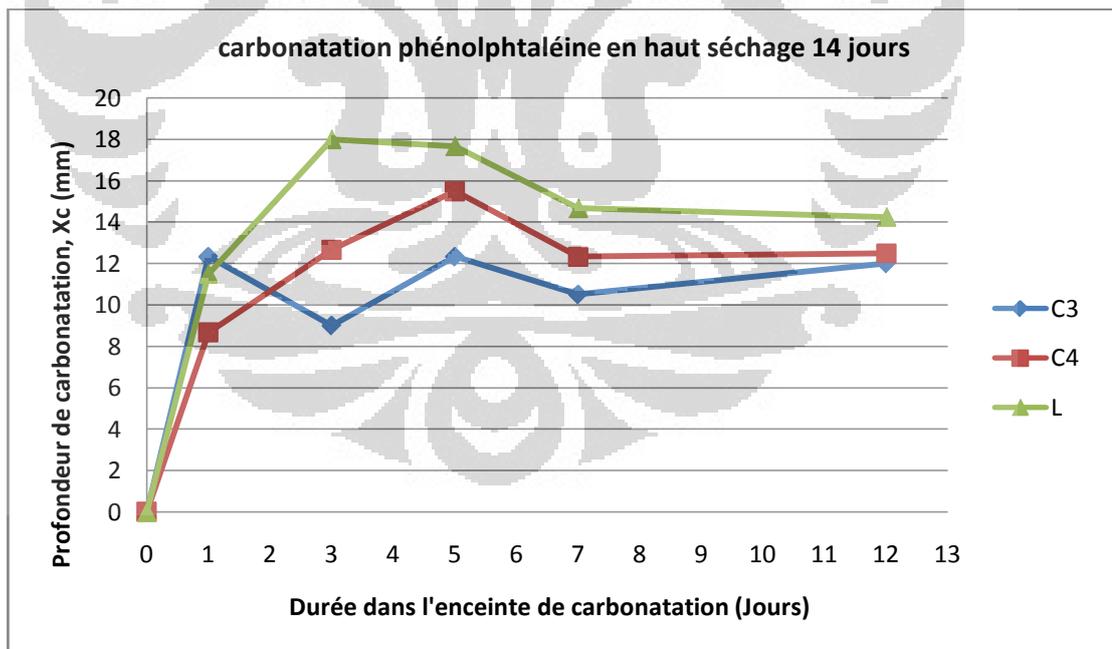
**Figure 4.18** : Les difficultés de mesurer « une » profondeur de carbonatation



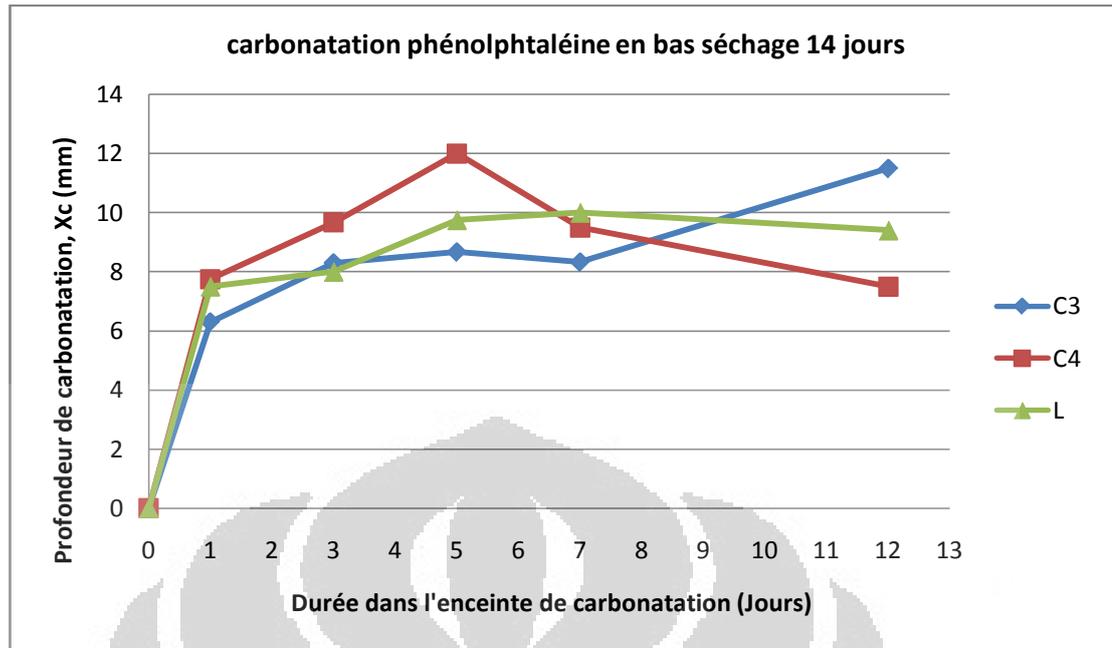
**Figure 4.19** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours



**Figure 4.20** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours



**Figure 4.21** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours



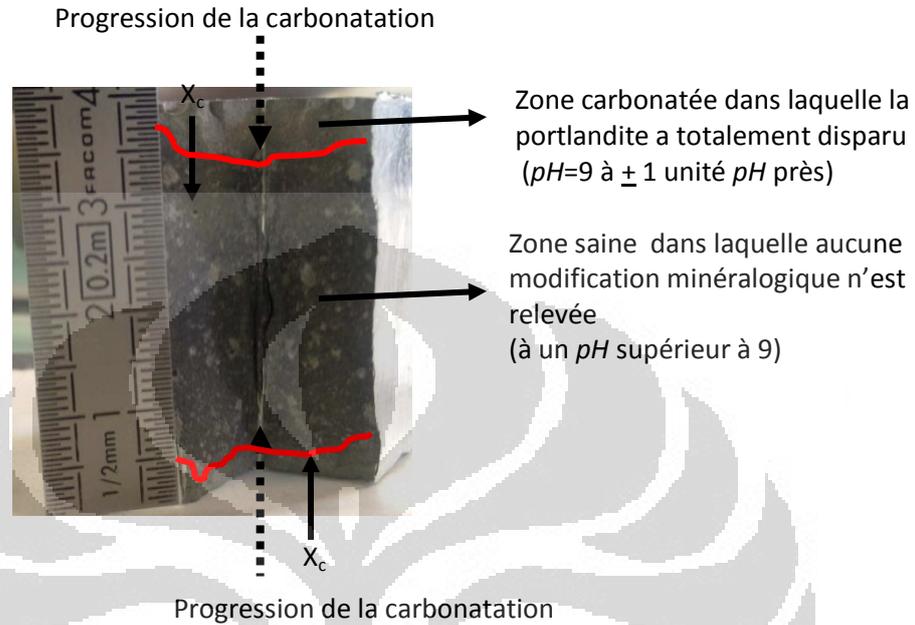
**Figure 4.22** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours

## 2) Difficulté de mesurer « une » profondeur de carbonatation

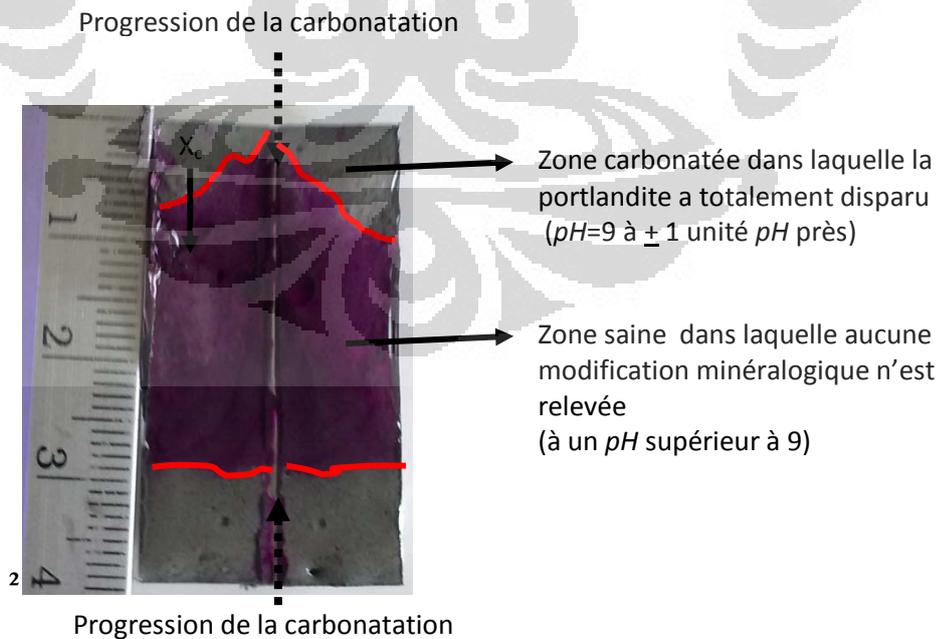
Dans cette partie, pour mesurer les profondeurs des pâtes de ciment par pulvérisation à la phénolphtaléine sont difficiles parce qu'un changement de couleur très rapidement (Figure 4.18). En raison ces problèmes, il est donc importants de faire cette comparaison entré les profondeurs de carbonatation avant et après détectée par la phénolphtaléine (de Figure 4.25 à Figure 4.38).

Les courbes montrent que les comparaisons des profondeurs de carbonatation entrée avant et après détectée par la phénolphtaléine avec préconditionnement en étuve à 45°C pendant 14 jours sont plus linéaire ( $x=y$ ) (Figure 4.38) à préconditionnement en étuve à 45°C pendant 2 jours (Figure 4.31).

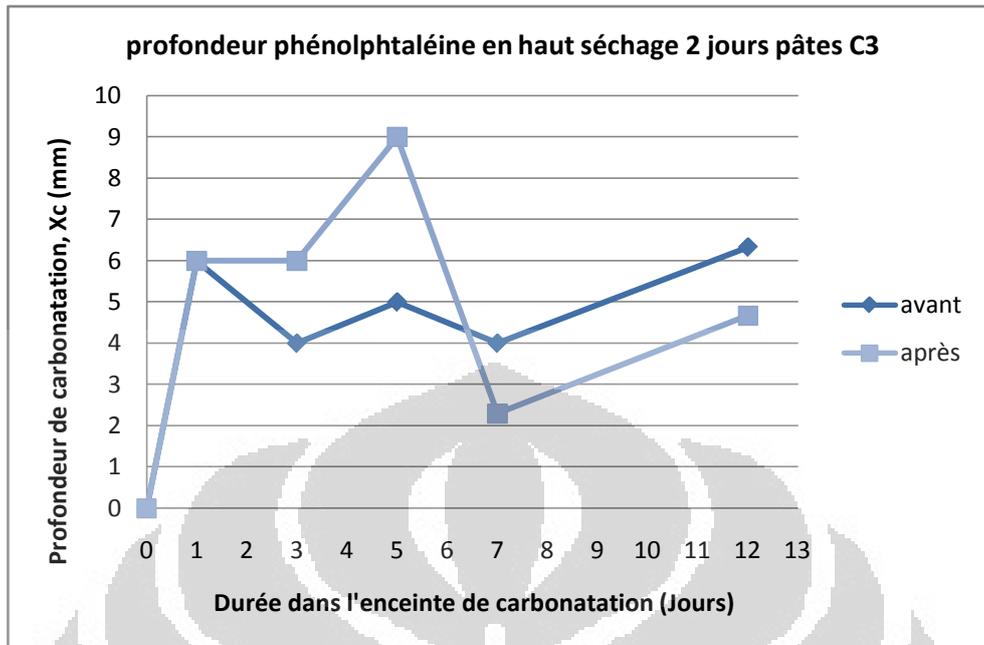
Cette dernière est répandue sur un échantillon fraîchement fendu, la partie non carbonatée se colore alors en rose tandis que la partie carbonatée reste incolore (Younsi, 2011) (Figure 4.23 et Figure 4.24).



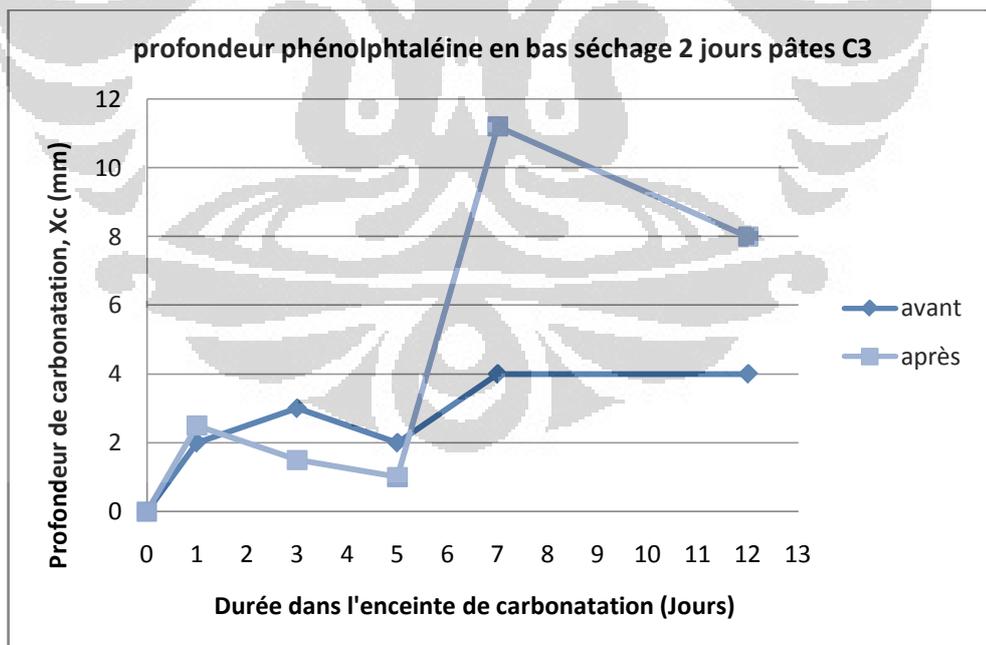
**Figure 4.23 :** Mesure de la profondeur de carbonatation avant détectée par la phénolphtaléine



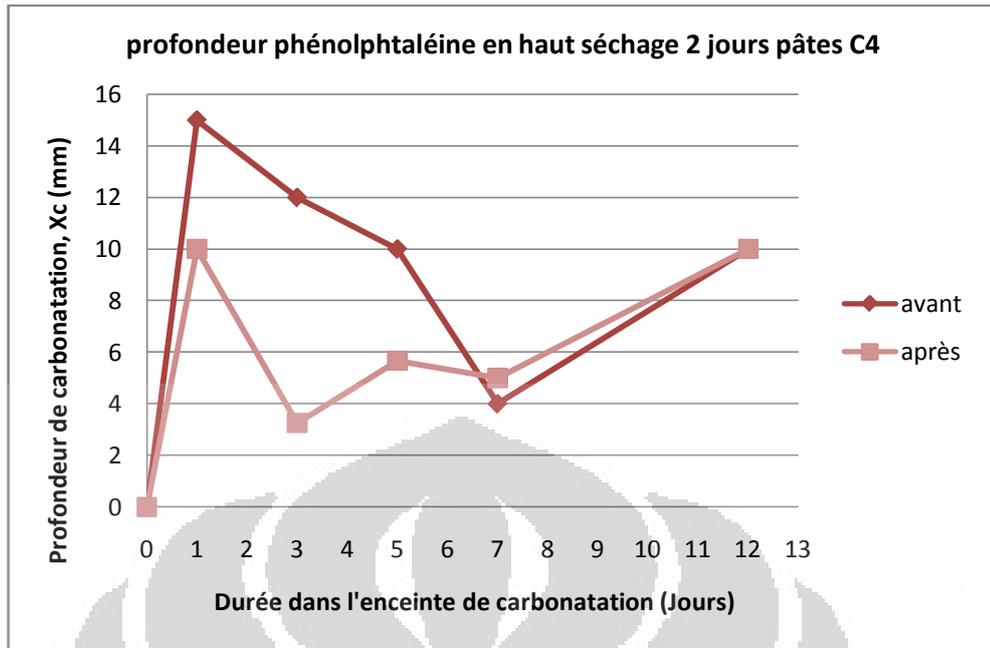
**Figure 4.24 :** Mesure de la profondeur de carbonatation après détectée par la phénolphtaléine



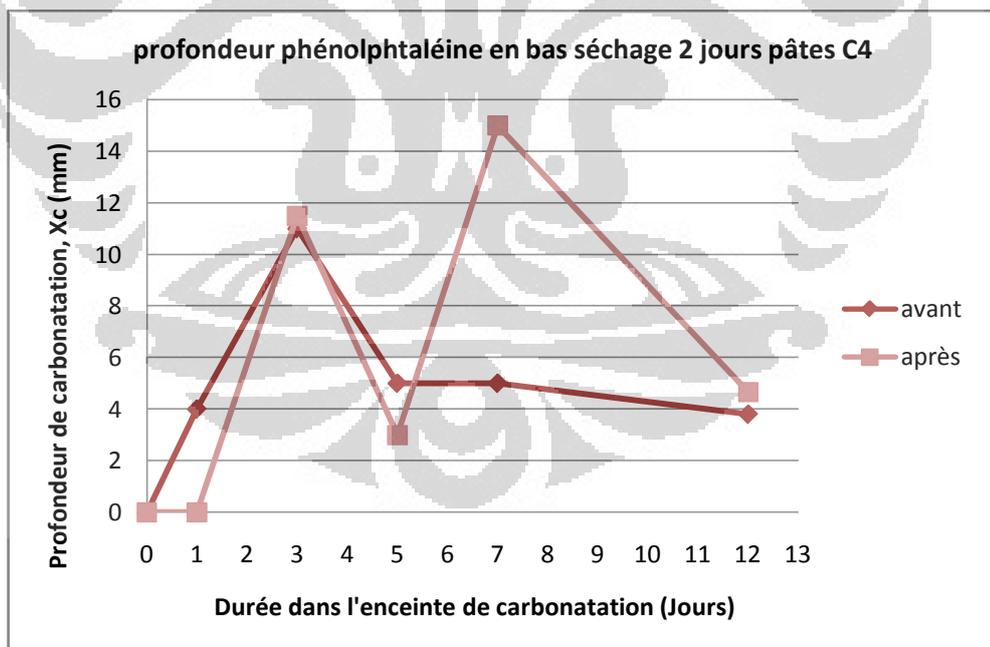
**Figure 4.25** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



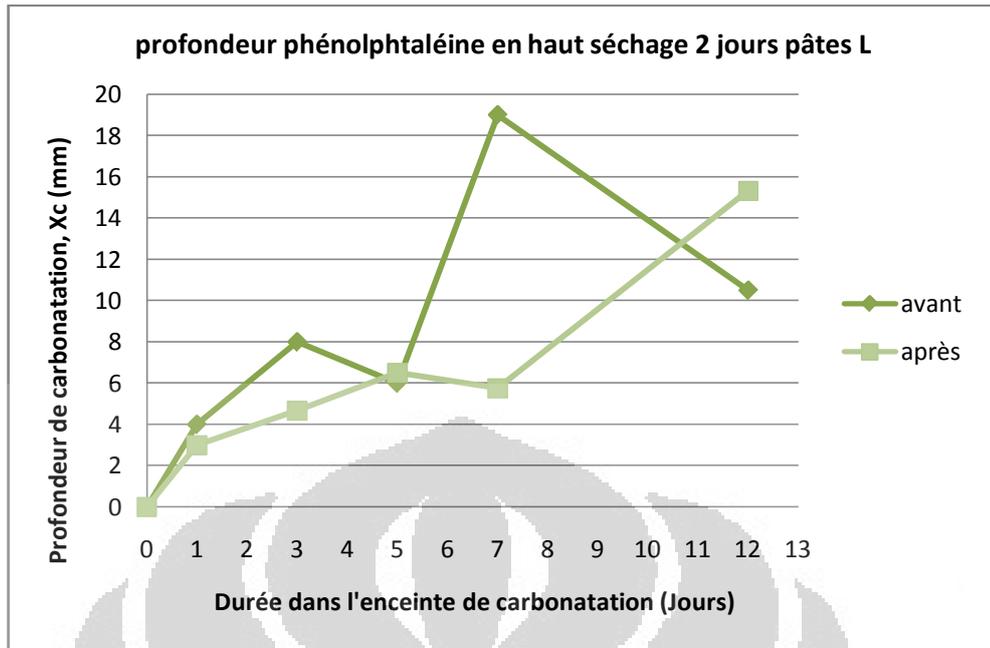
**Figure 4.26** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



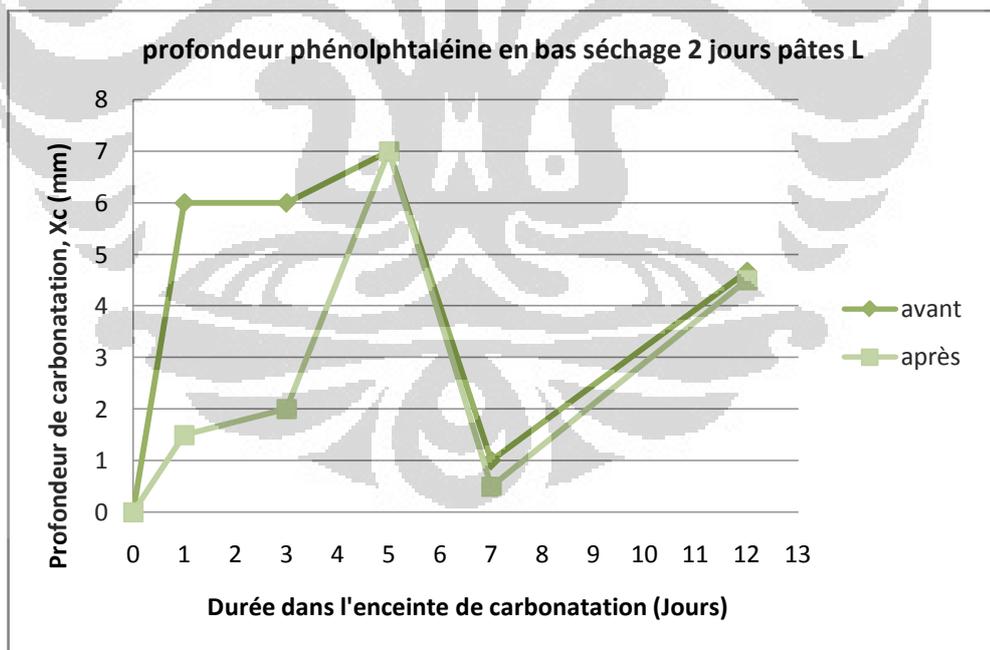
**Figure 4.27** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



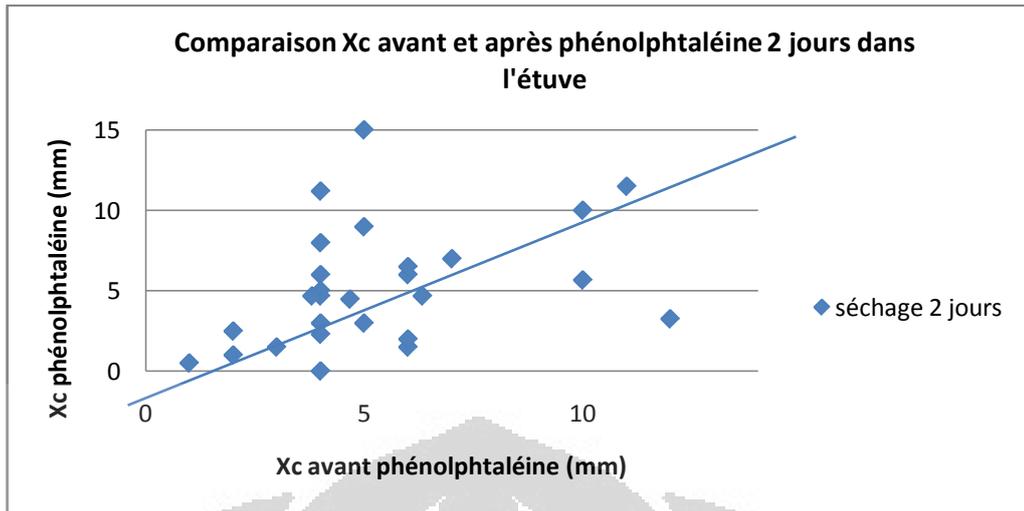
**Figure 4.28** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



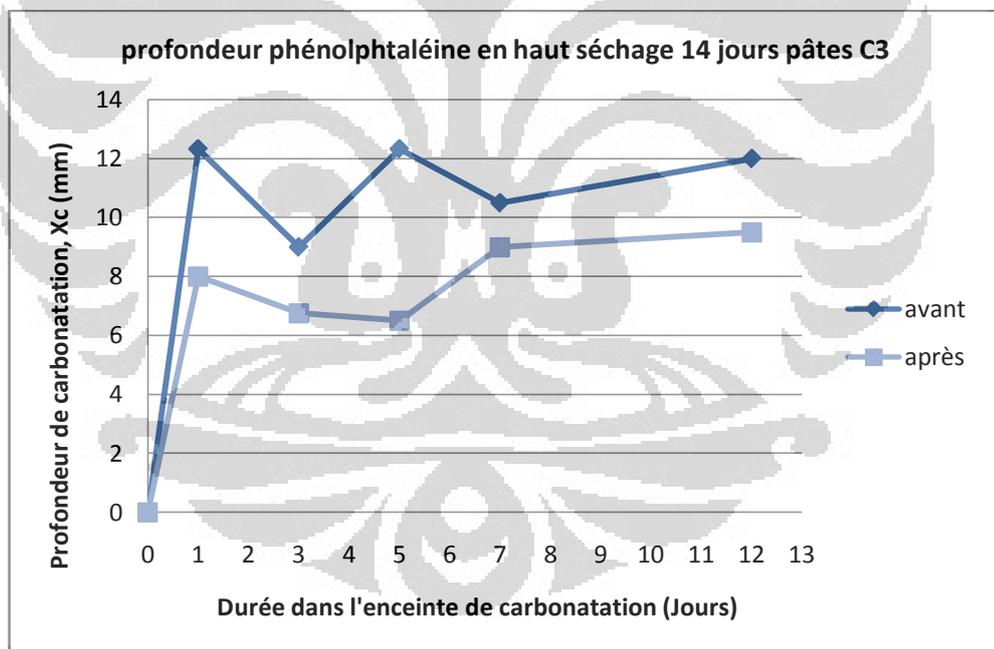
**Figure 4.29** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 2 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



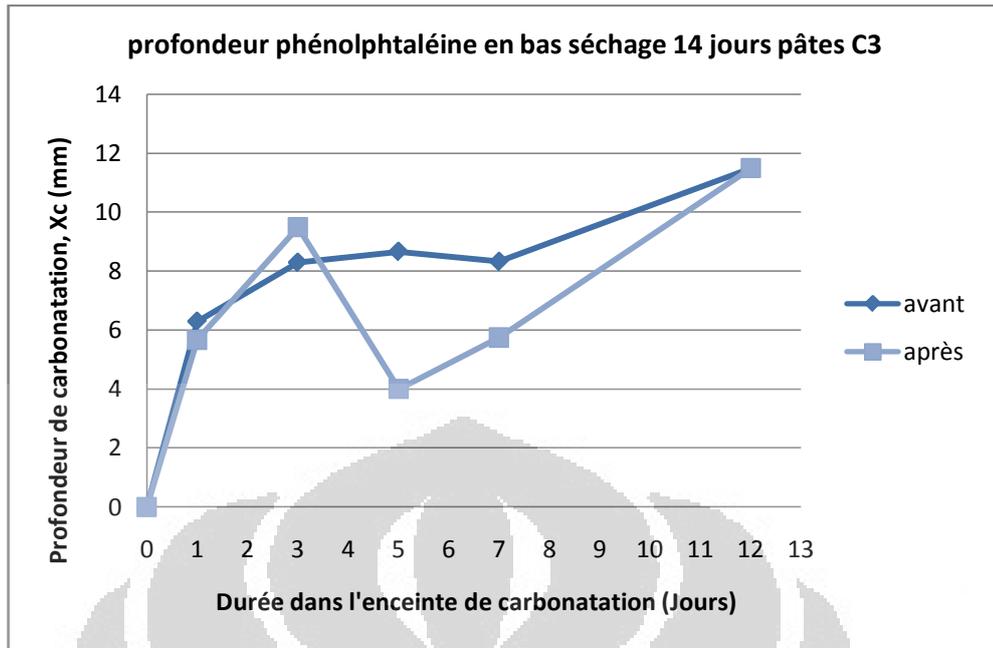
**Figure 4.30** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 2 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



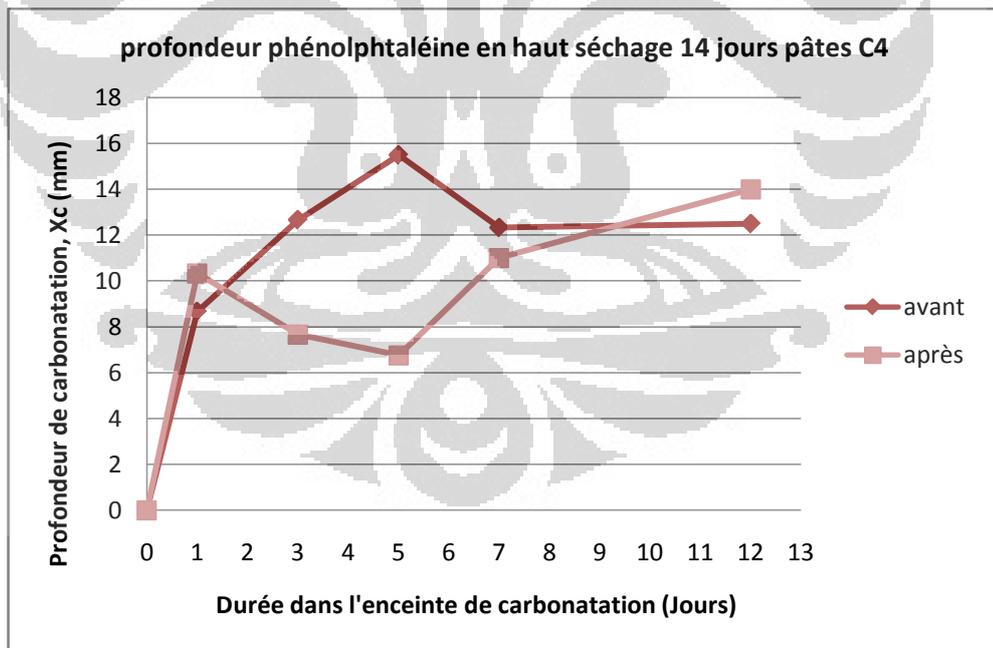
**Figure 4.31 :** Comparaison Xc avant et après mettre de phénolphtaléine pendant 2 jours dans l'étuve



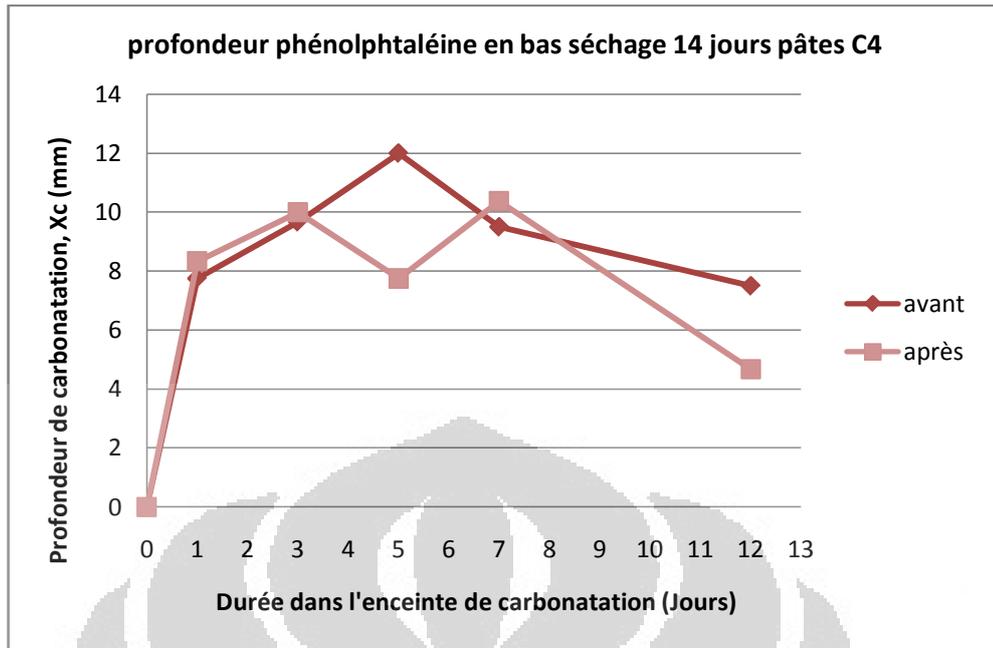
**Figure 4.32 :** Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



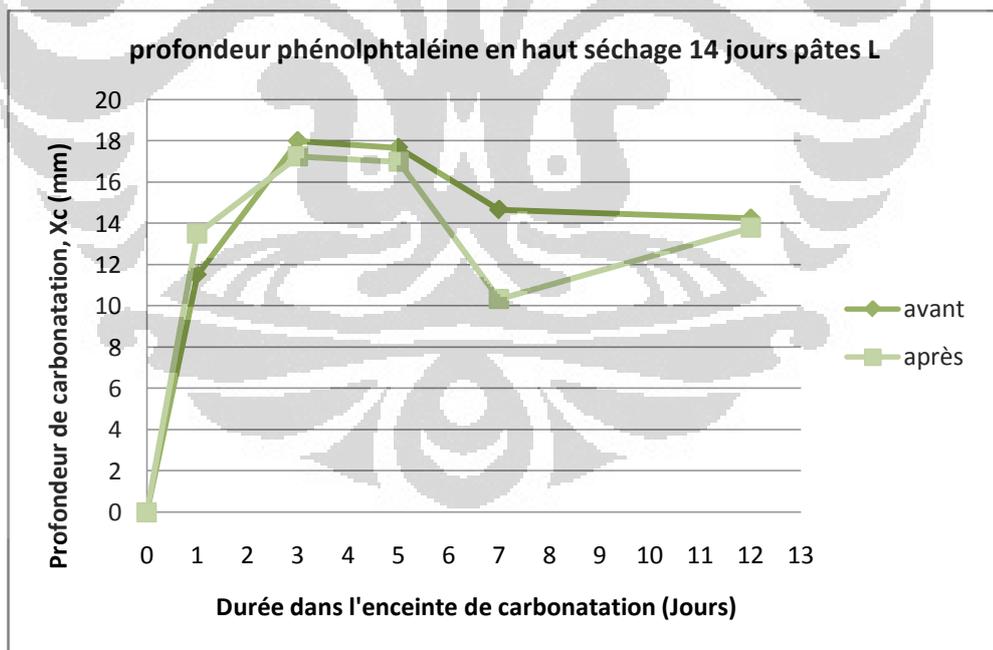
**Figure 4.33** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes C3 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



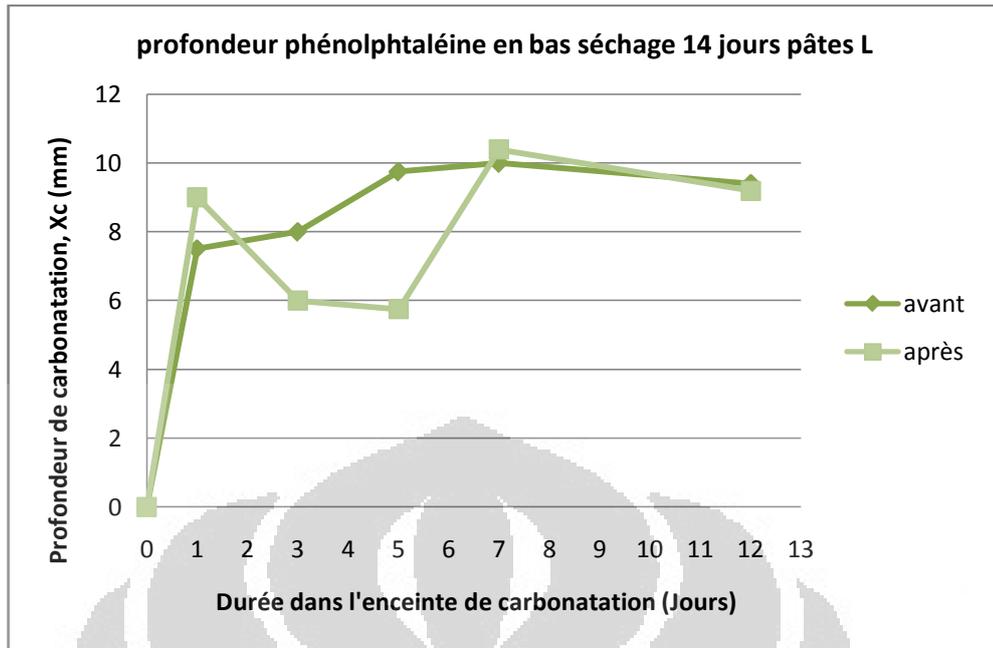
**Figure 4.34** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



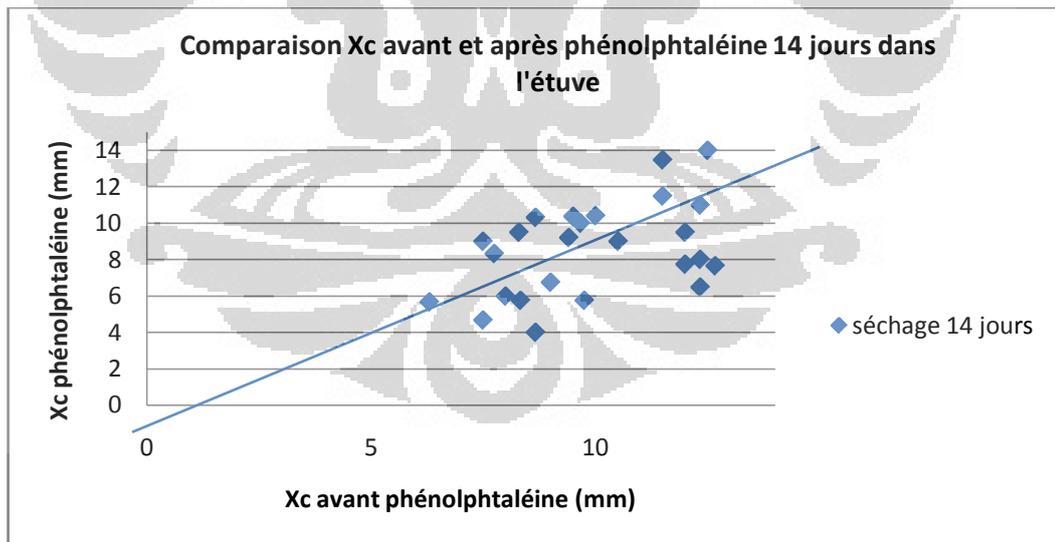
**Figure 4.35 :** Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes C4 par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine



**Figure 4.36 :** Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti haut séchage pendant 14 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine

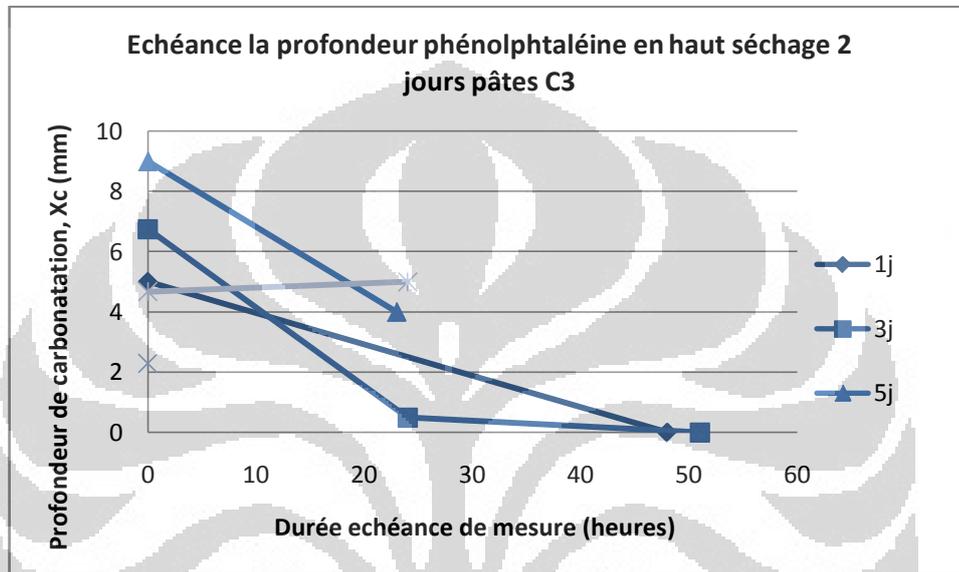


**Figure 4.37** : Les profondeurs de carbonatation par phénolphtaléine en parti bas séchage pendant 14 jours pâtes L par rapport avant et après mettre de phénolphtaléine

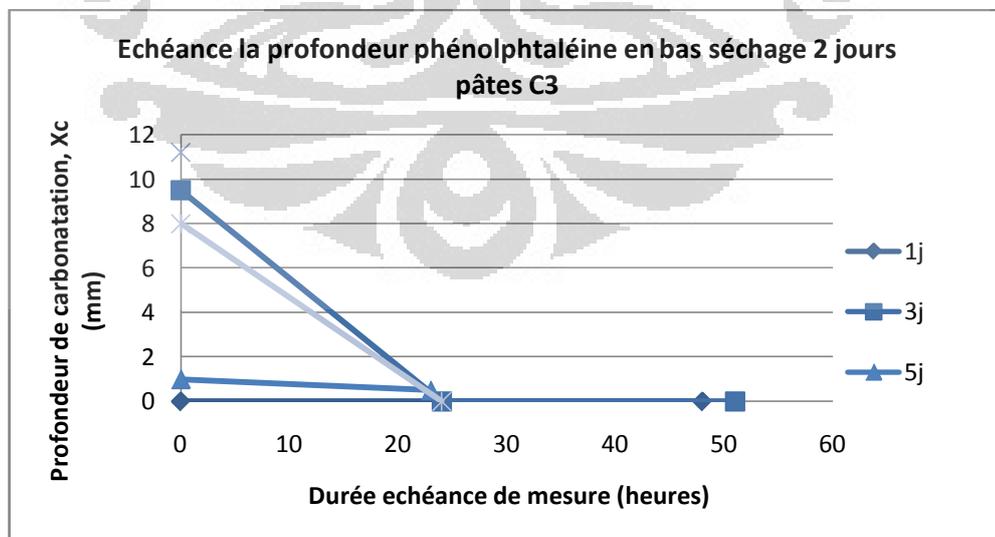


**Figure 4.38** : Comparaison Xc avant et après mettre de phénolphtaléine pendant 14 jours dans l'étuve

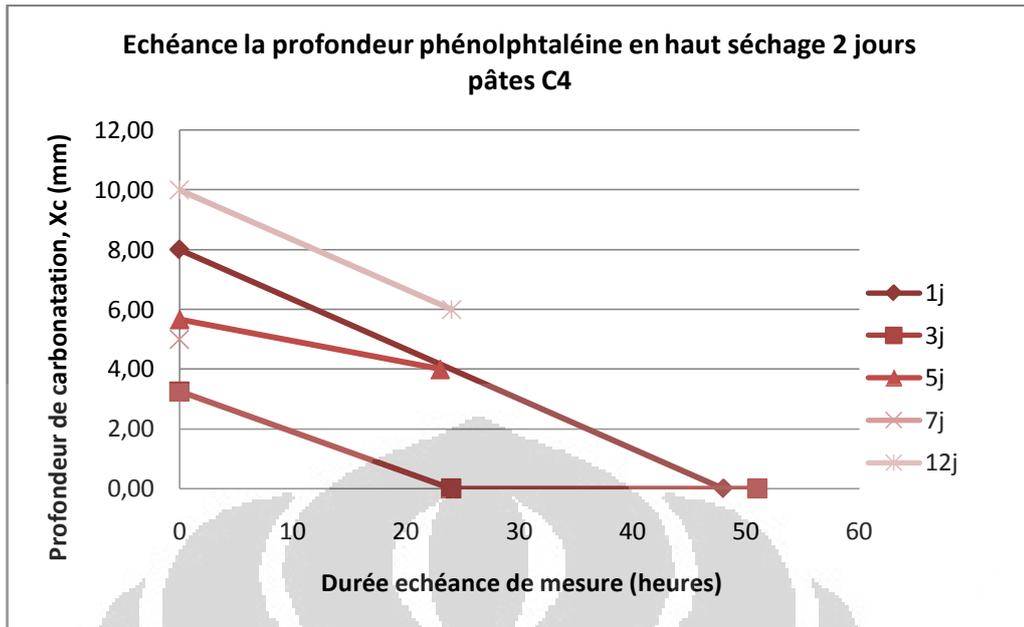
Dans cette partie on pourrait connaître que le changement de la profondeur de carbonatation détection par pulvérisation à la phénolphtaléine s'est passé très vite pour des échantillons C3, C4 et L avec préconditionnement pendant 2 jours et 14 jours (de Figure 4.39 à Figure 4.50). D'après cette conditions, les résultats dans cette étude qui est mesuré par pulvérisation à la phénolphtaléine ne sont pas convient.



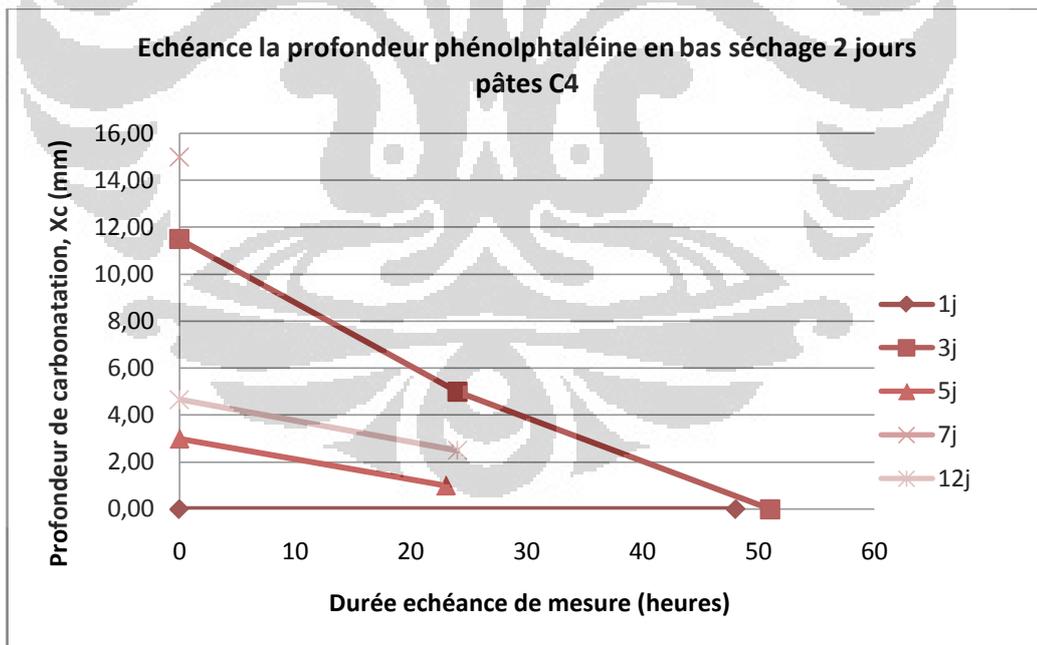
**Figure 4.39 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C3



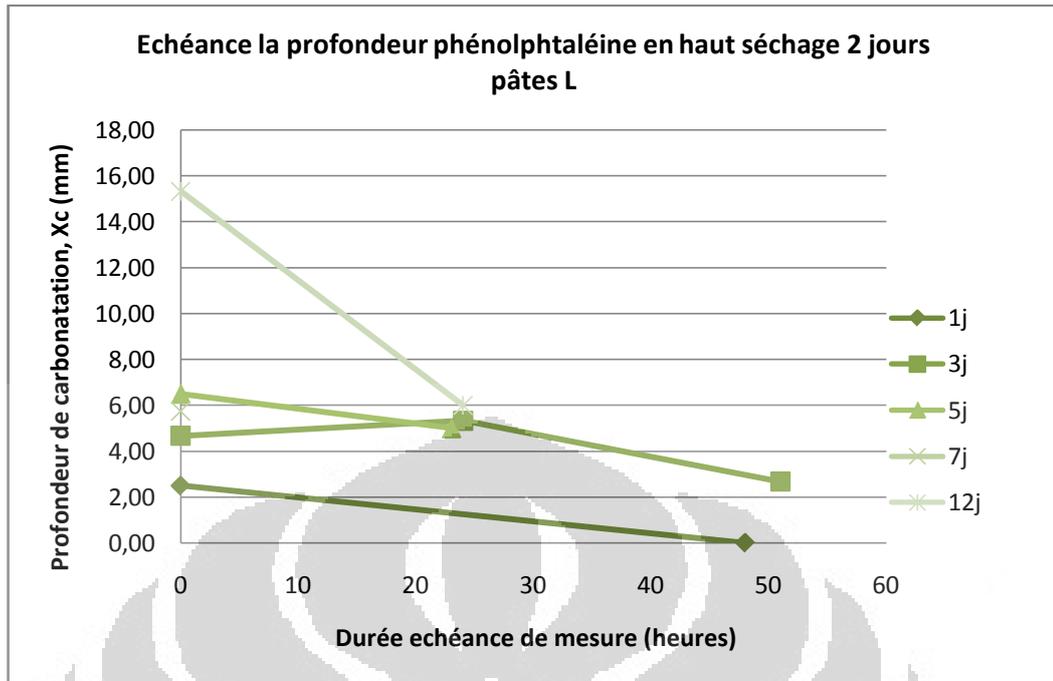
**Figure 4.40 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C3



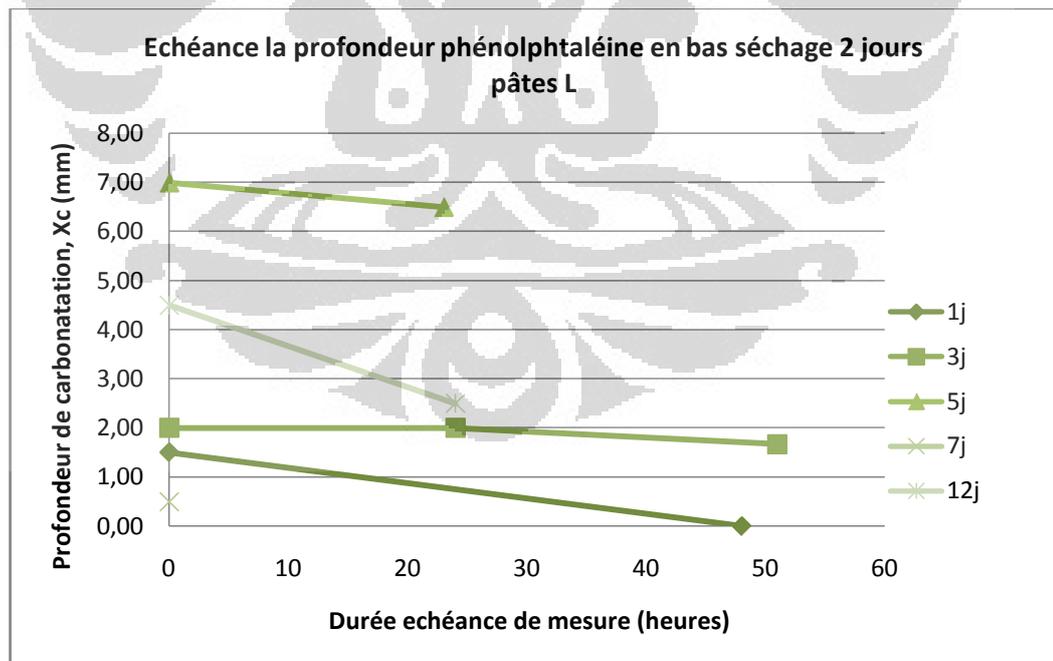
**Figure 4.41 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C4



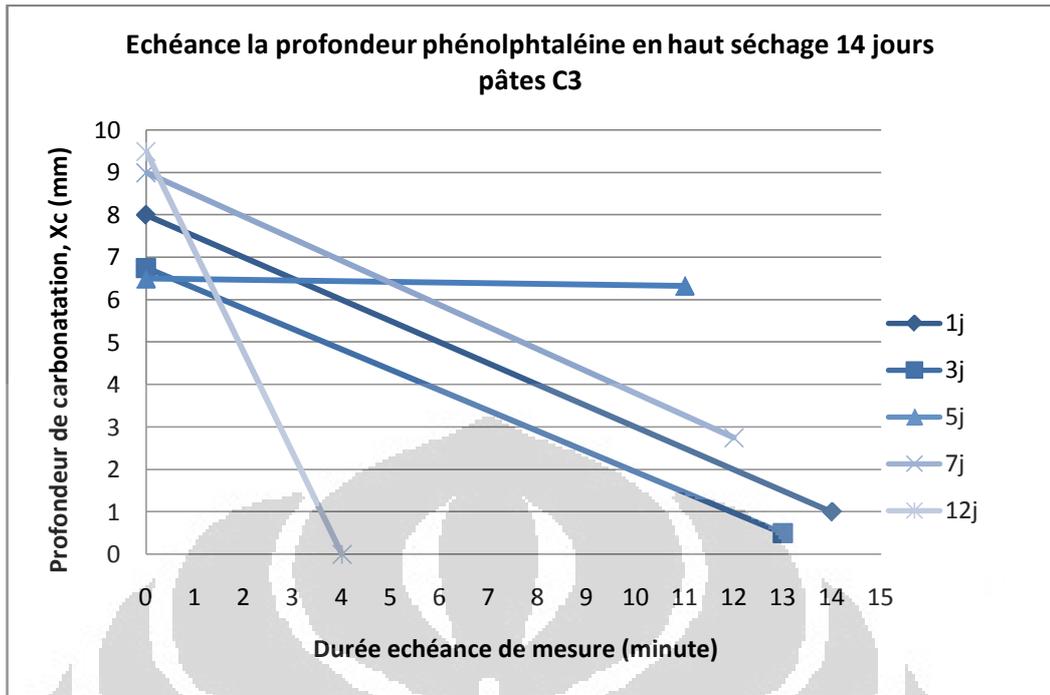
**Figure 4.42 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes C4



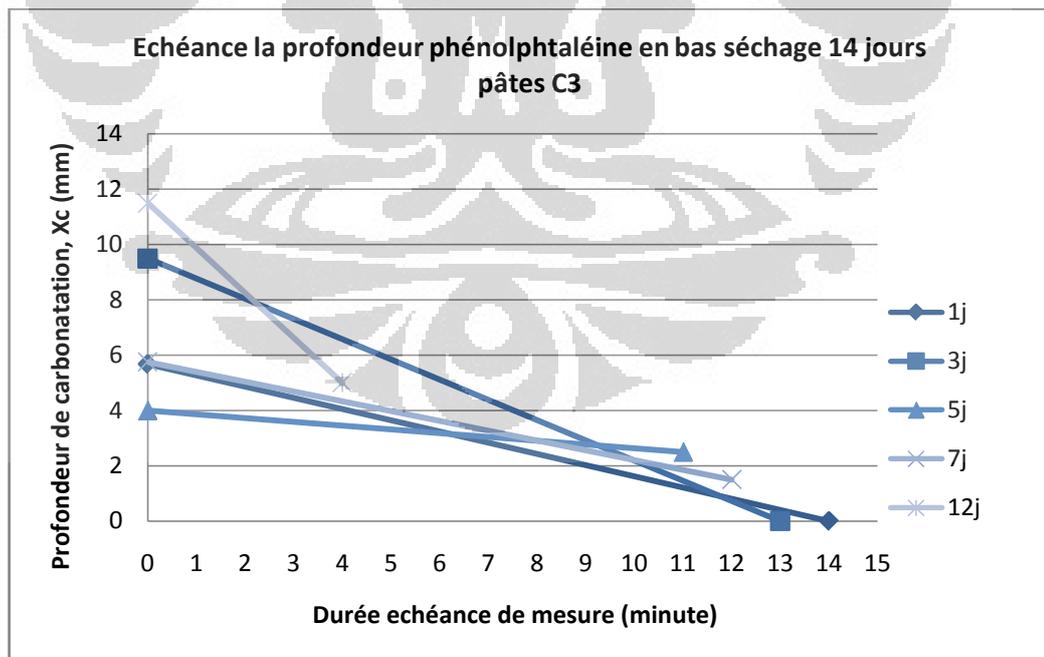
**Figure 4.43** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 2 jours dans l'étuve pâtes L



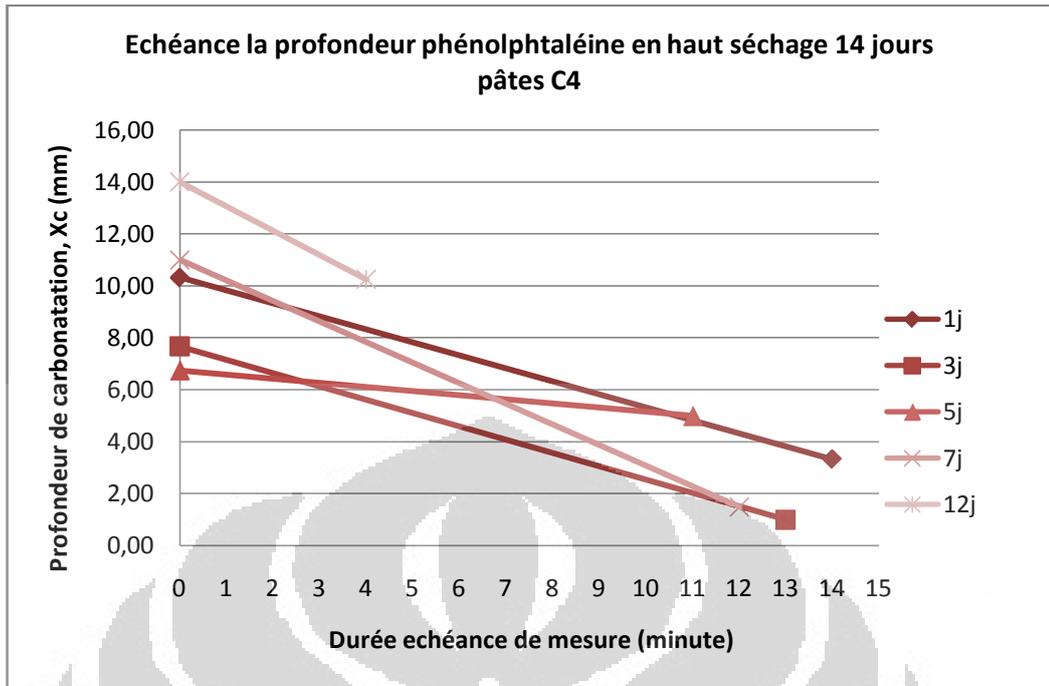
**Figure 4.44** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 2 jours dans l'étuve pâtes L



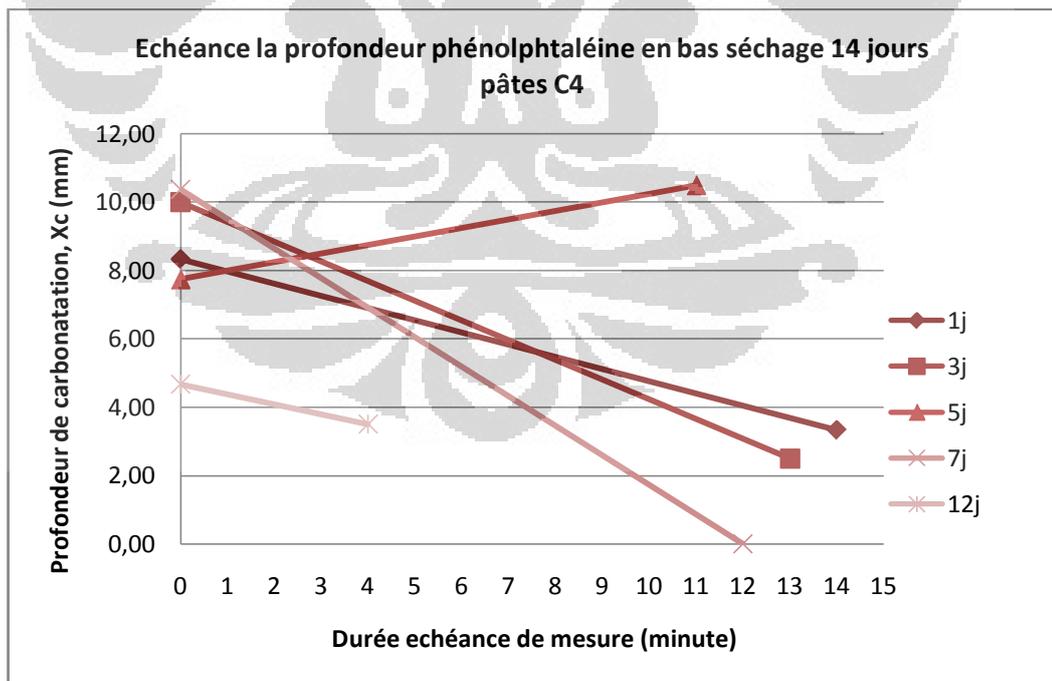
**Figure 4.45 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C3



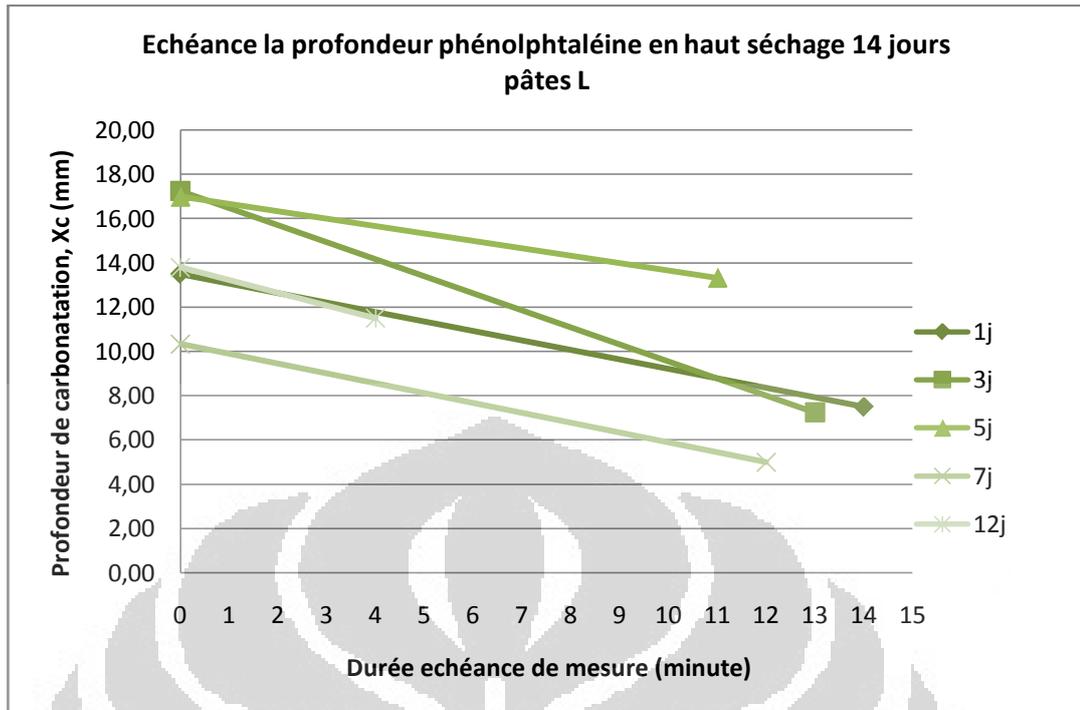
**Figure 4.46 :** Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C3



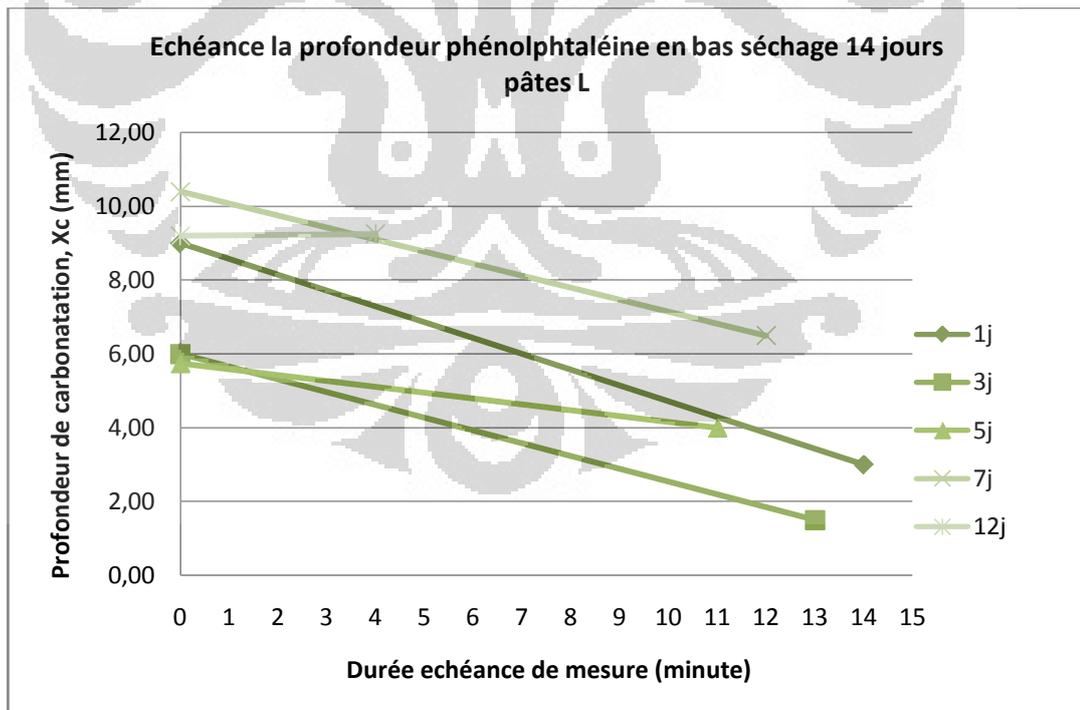
**Figure 4.47** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C4



**Figure 4.48** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes C4



**Figure 4.49** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en haut séchage 14 jours dans l'étuve pâtes L



**Figure 4.50** : Echéance la profondeur phénolphtaléine en bas séchage 14 jours dans l'étuve pâtes L

#### 4.4.2 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet d'enregistrer en continu des variations de masse d'un échantillon lors d'une montée de sa température depuis celle de l'ambiance jusqu'à environ 1200°C. Ces variations de masse correspondent, entre autres, à la déshydroxylation des hydrates et à la décomposition de la calcite (Younsi, 2011).

##### 4.4.2.1 Profils des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{CaCO}_3$ sur pâtes de ciment carbonatées

Une preuve que des composés autres que la portlandite peuvent aussi être carbonatés est que  $\text{CaCO}_3$  formés excède celle qui correspondrait à la seule carbonatation de la portlandite. Ce phénomène a été constaté sur les bétons en confrontant les résultats gammamétriques aux dosages de la portlandite par A.T.G.-A.C. Il peut, être également déduit des seuls résultats d'A.T.G.-A.C. en dosant la portlandite et la totalité des carbonates de calcium (types C3, C4 et L) sur pâtes de ciments carbonatées sous conditions accélérées (Thiery, 2005).

On représente sur de la figure 4.51 à la figure 4.56 les profils de teneur en  $\text{CaCO}_3$  produit par la carbonatation de la portlandite ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) sur aux pâtes de ciment C3, C4 et L après 2 et 14 jours de carbonatation accélérée. On indique en plus la teneur maximale en  $\text{CaCO}_3$  produit si l'intégralité de la portlandite est consommée. Pour la portlandite, cette valeur limite est déduite du dosage par A.T.G. Ces profils illustrent que les carbonatations de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ne sont pas instantanées par rapport à la diffusion du  $\text{CO}_2$  à travers la phase gazeuse, puisque les fronts de carbonatation correspondant ne sont pas raides. Il semble aussi que la carbonatation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peut être simultanée, après une première phase où la carbonatation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  apparaît comme prioritaire. La consommation de la portlandite se ralentit au cours du processus et se stabilise lorsque son niveau de carbonatation est suffisamment élevé.

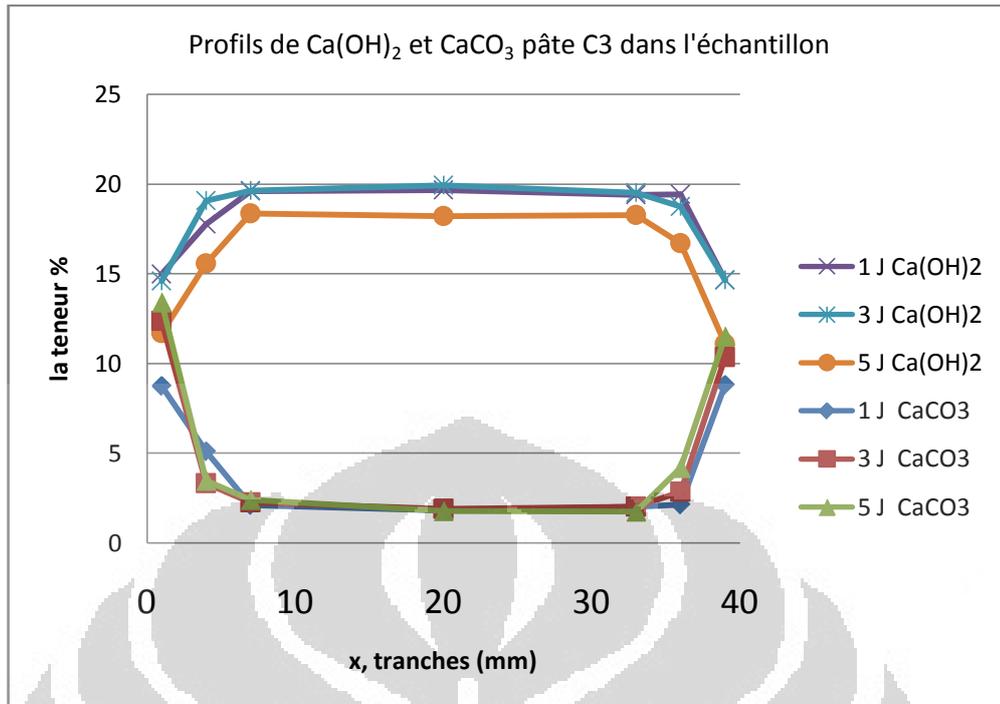


Figure 4.51 : Les profils de Ca(OH)<sub>2</sub> et CaCO<sub>3</sub> pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve

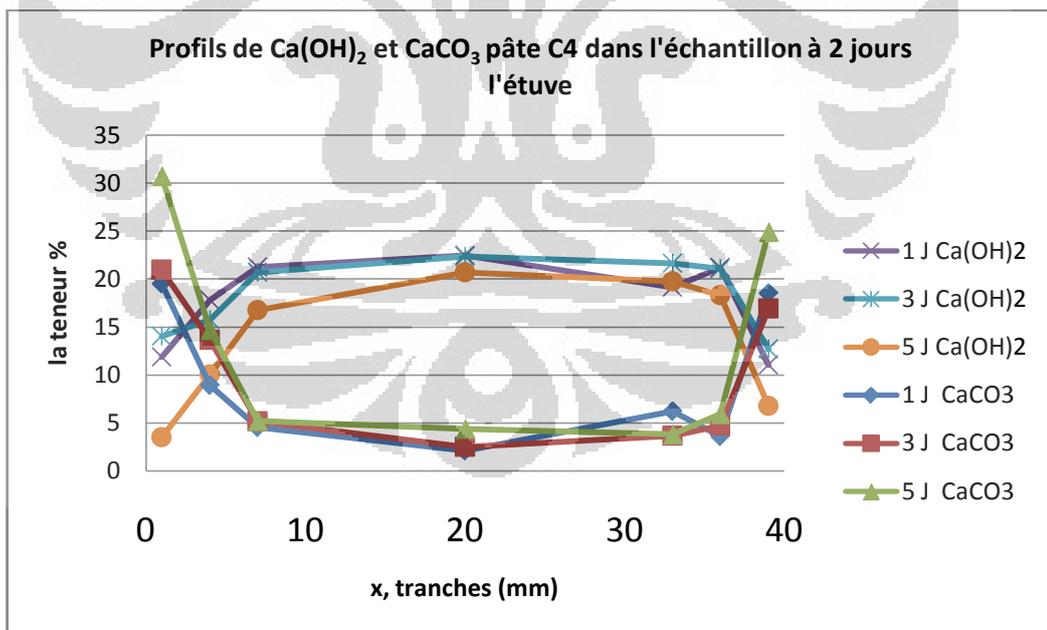
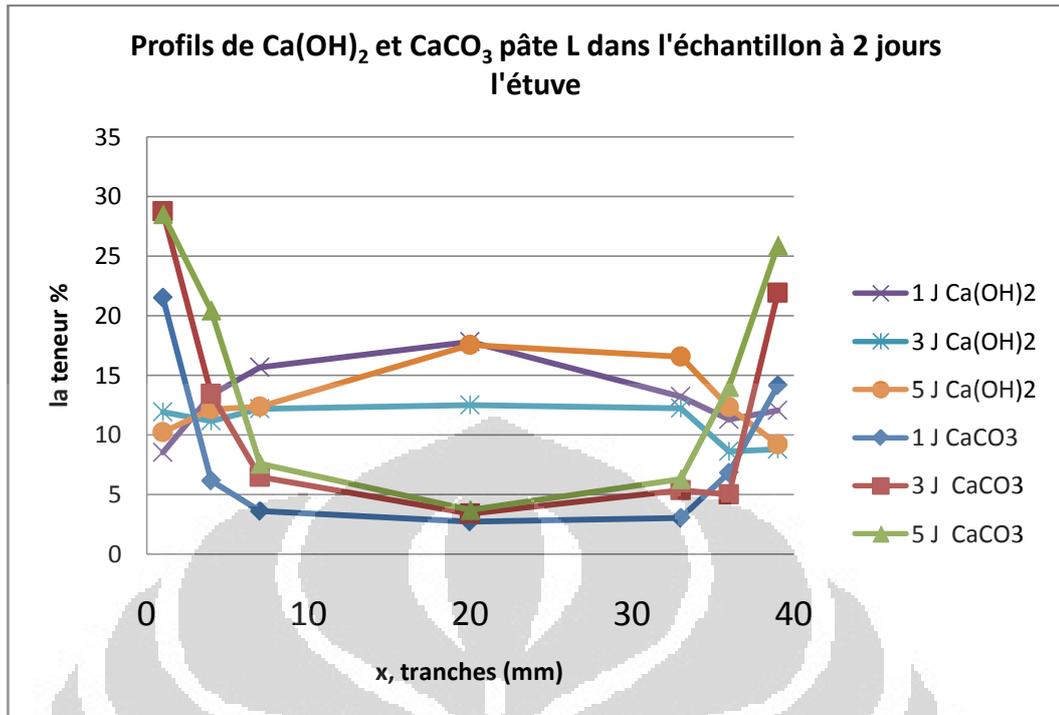
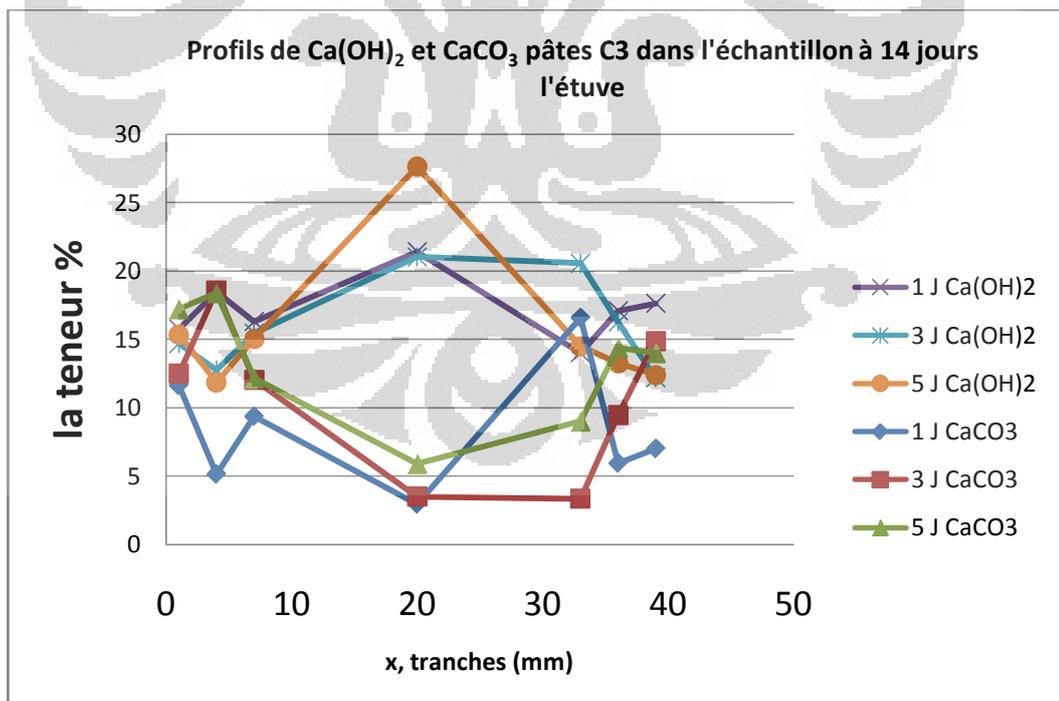


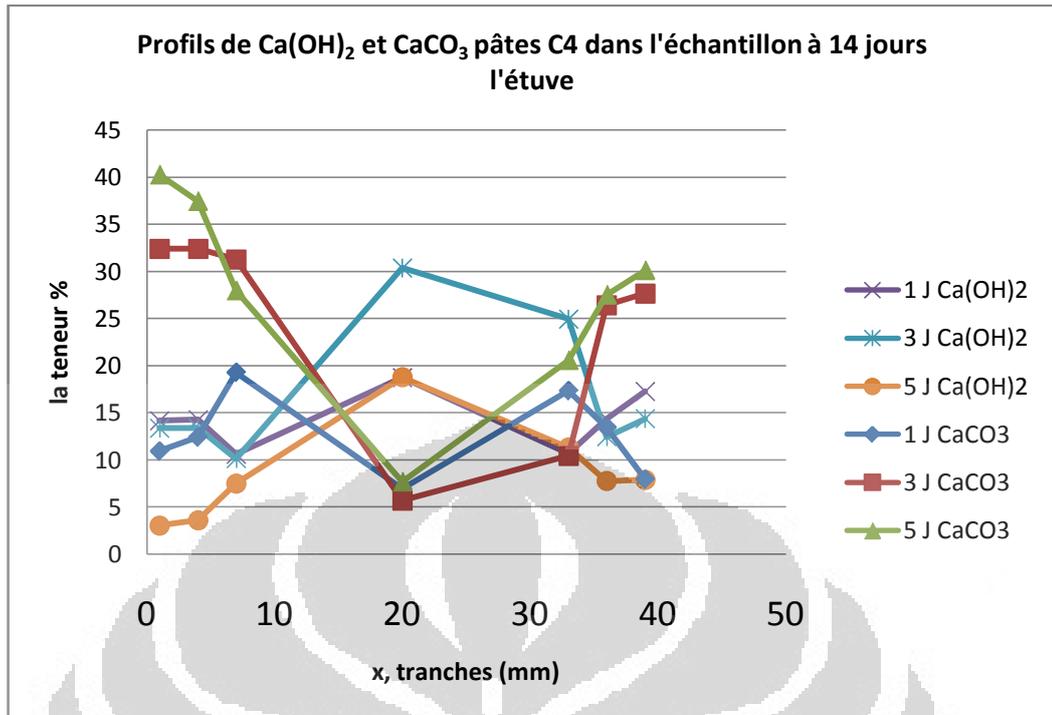
Figure 4.52 : Les profils de Ca(OH)<sub>2</sub> et CaCO<sub>3</sub> pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve



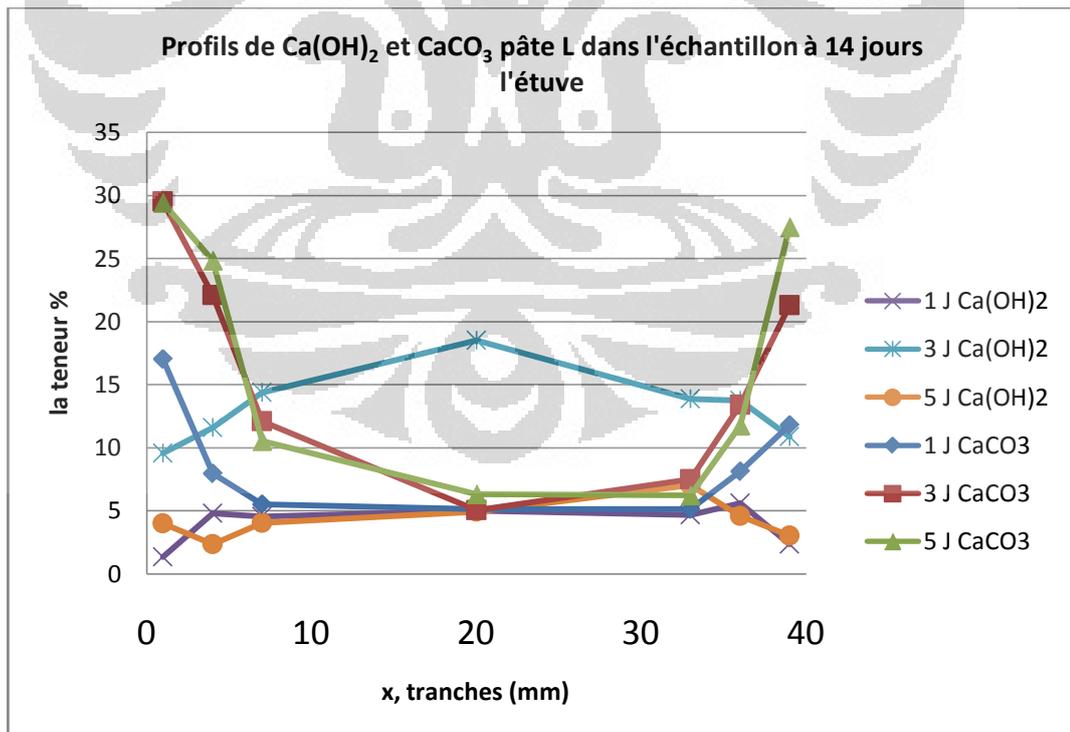
**Figure 4.53 :** Les profils de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  pâtes L à 2 jours dans l'étuve



**Figure 4.54 :** Les profils de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve



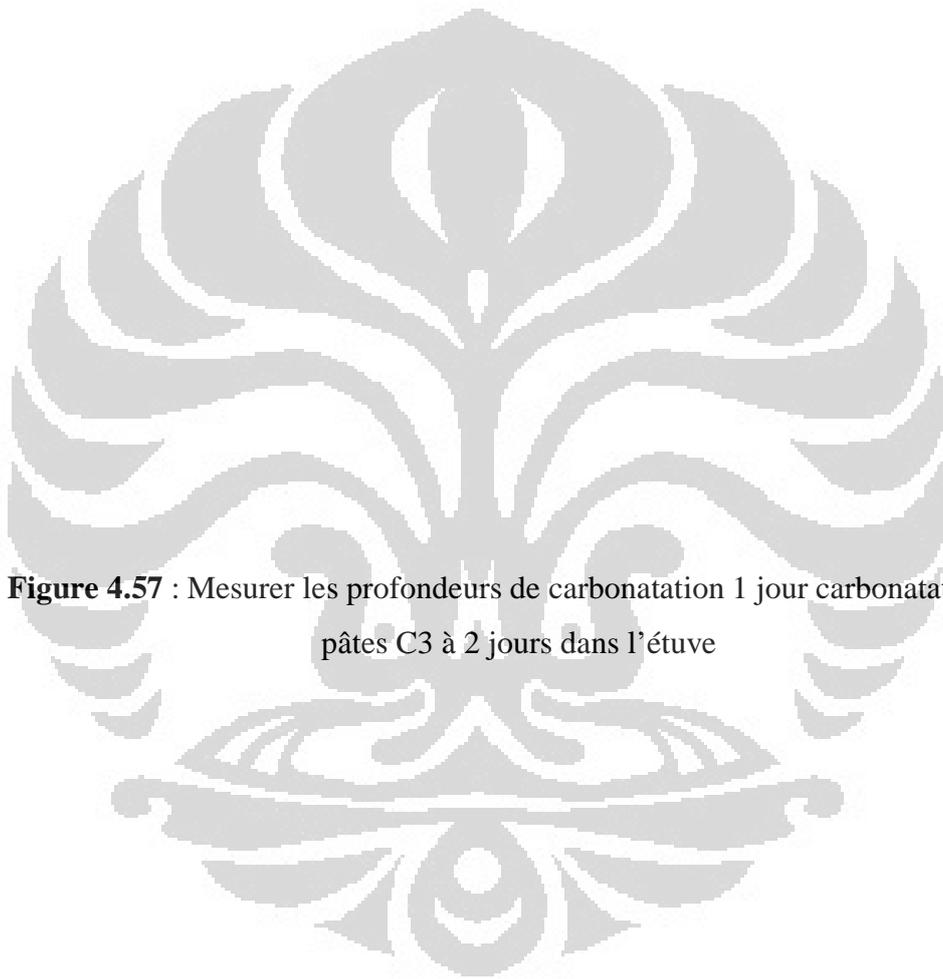
**Figure 4.55** : Les profils de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve



**Figure 4.56** : Les profils de  $\text{Ca(OH)}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  pâtes L à 14 jours dans l'étuve

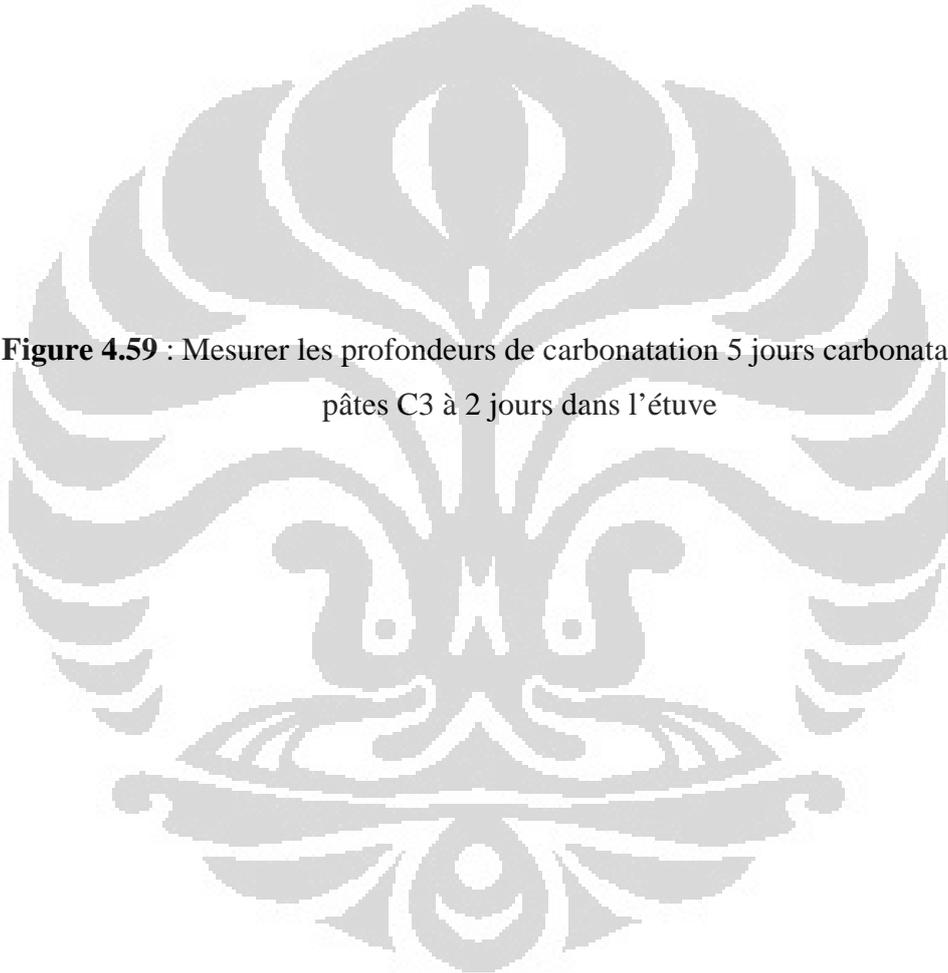
#### 4.4.3 Méthode détermination de Xc

La profondeur de carbonatation a été mesurée par aspersion d'une méthode détermination des profils de  $\text{CaCO}_3$  des pâtes de ciment. Cette solution ne peut être appliquée à un groupe homogène teneur en  $\text{CaCO}_3$  dans le cœur de l'échantillon. Dans ce cas, il y a des échantillons à 14 jours dans l'étuve qui ne peuvent pas être mesuré par aspersion d'une méthode détermination des profils de  $\text{CaCO}_3$ , comme dans les figures 4.66, 4.69, 4.70 et 4.71.



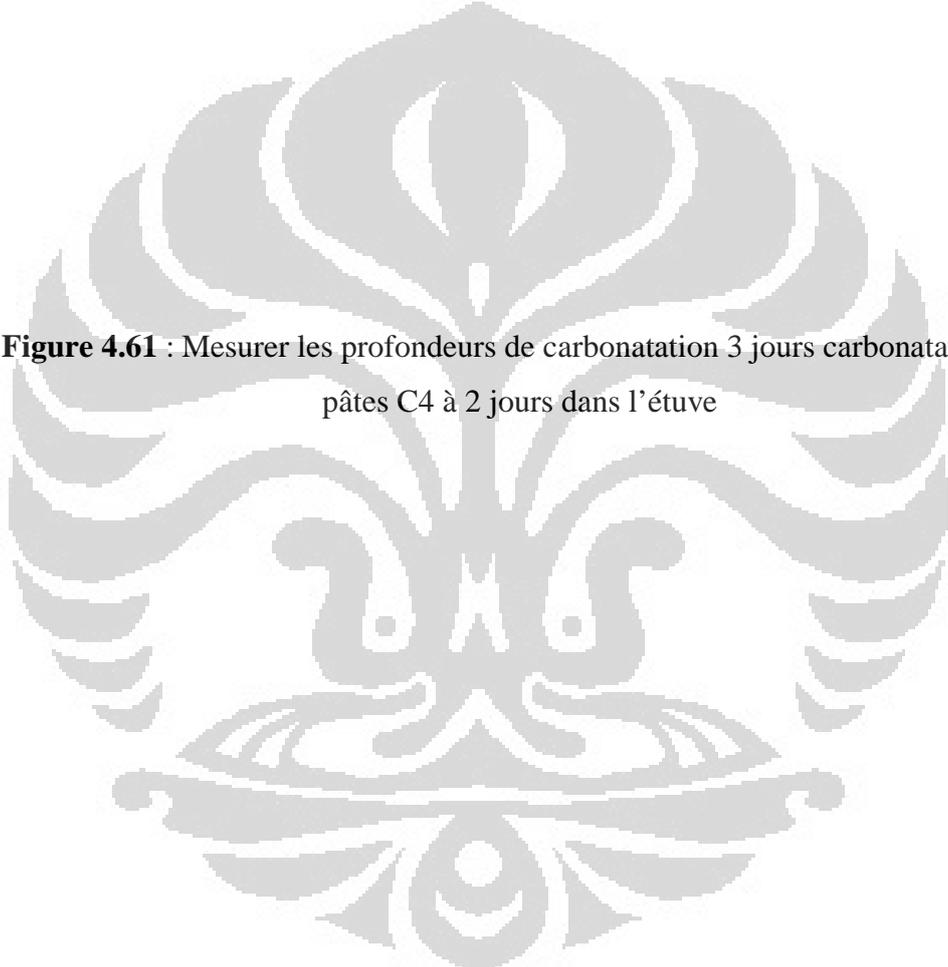
**Figure 4.57** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve

**Figure 4.58** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve



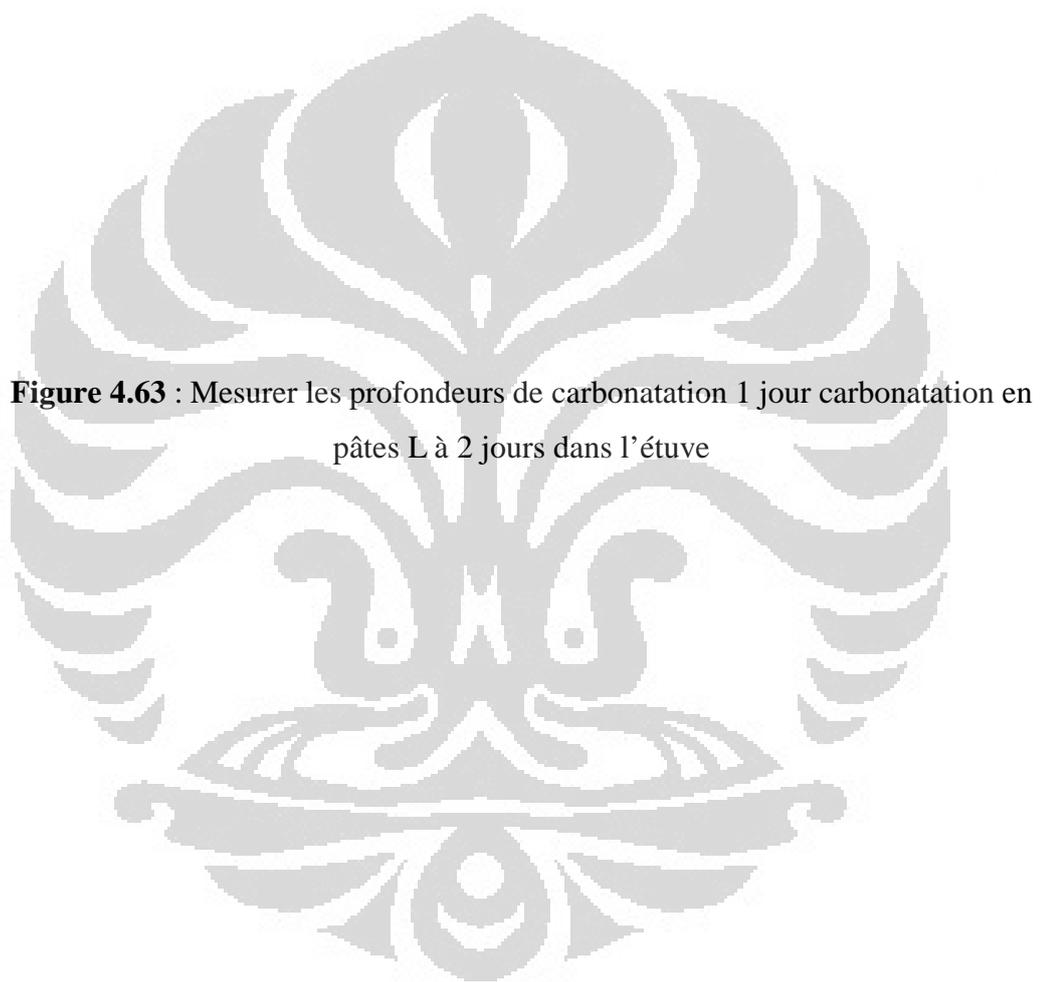
**Figure 4.59** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C3 à 2 jours dans l'étuve

**Figure 4.60** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve



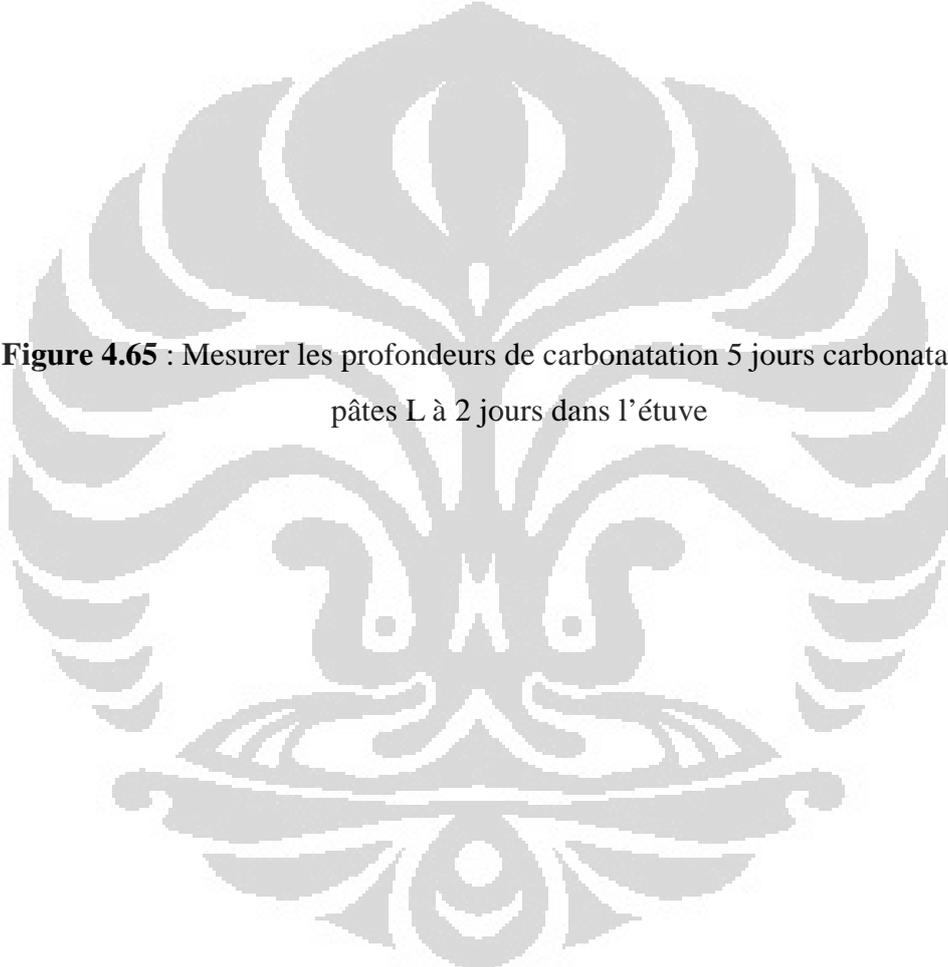
**Figure 4.61** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve

**Figure 4.62** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C4 à 2 jours dans l'étuve



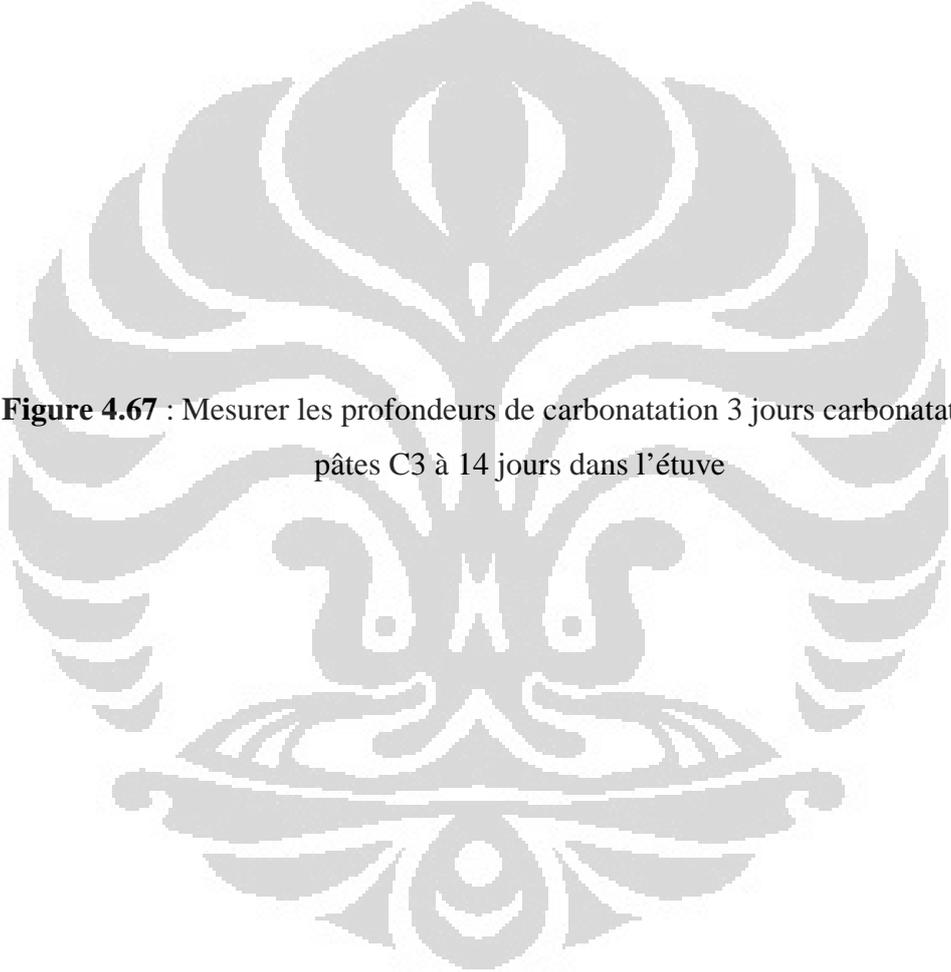
**Figure 4.63** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve

**Figure 4.64** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve



**Figure 4.65** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes L à 2 jours dans l'étuve

**Figure 4.66** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve



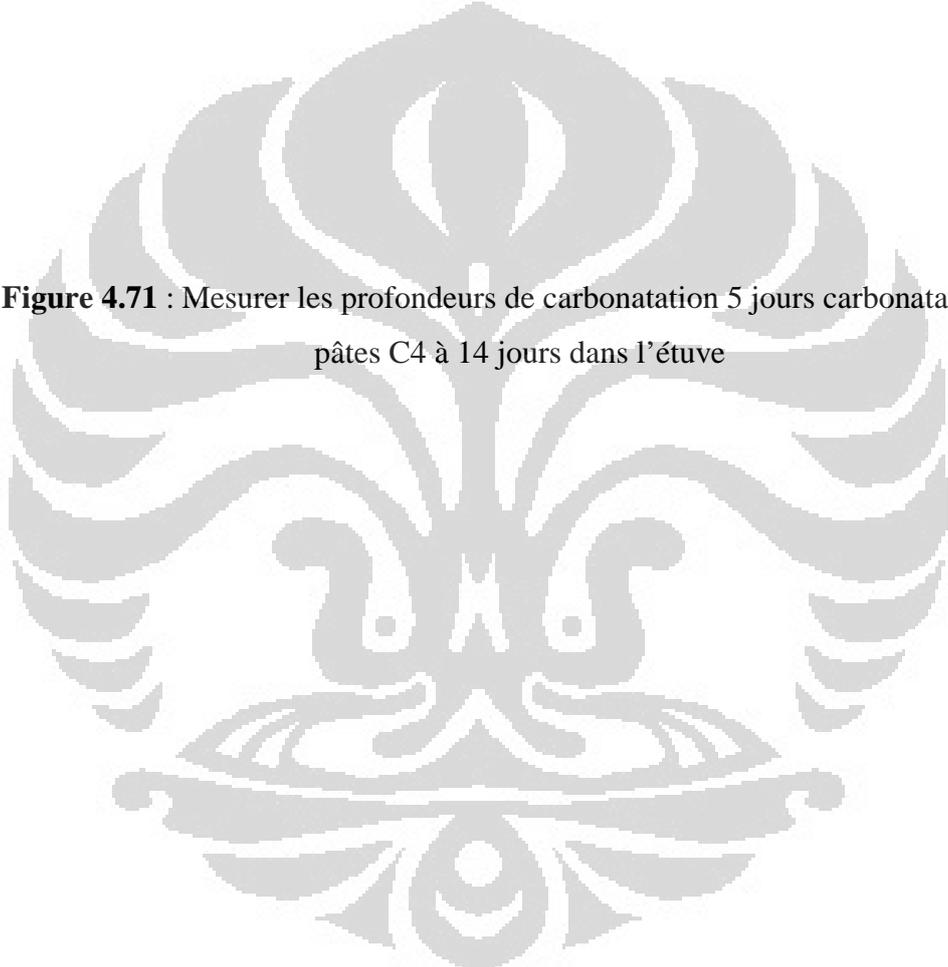
**Figure 4.67** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve

**Figure 4.68** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C3 à 14 jours dans l'étuve



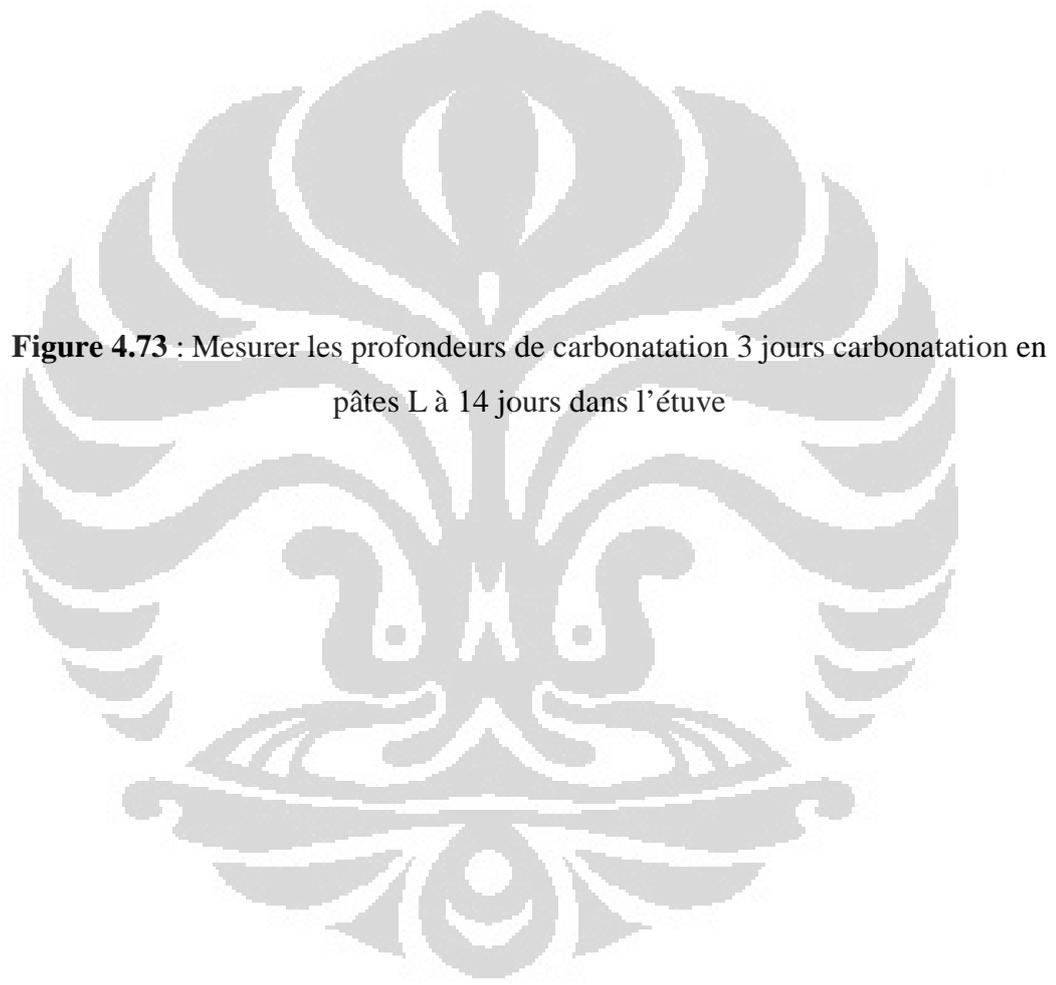
**Figure 4.69** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve

**Figure 4.70** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve



**Figure 4.71** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes C4 à 14 jours dans l'étuve

**Figure 4.72** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 1 jour carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve



**Figure 4.73** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 3 jours carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve

**Figure 4.74** : Mesurer les profondeurs de carbonatation 5 jours carbonatation en pâtes L à 14 jours dans l'étuve

Ensuite on pourrait comparaison les profondeurs de carbonatation entre détection par pulvérisation à la phénolphtaléine et analyse thermogravimétrique « ATG » après 2 et 14 jours dans l'étuve, comme dans les figures 4.75 et 4.76. Dans cette figure 4.75, les valeurs de cette comparaison entre détection par pulvérisation à la phénolphtaléine et analyse thermogravimétrique sont différentes. Par ailleurs les valeurs de comparaison les profondeurs de carbonatation après 14 jours sont plus satisfaisants en comparaison avec la ligne de  $x=y$ .

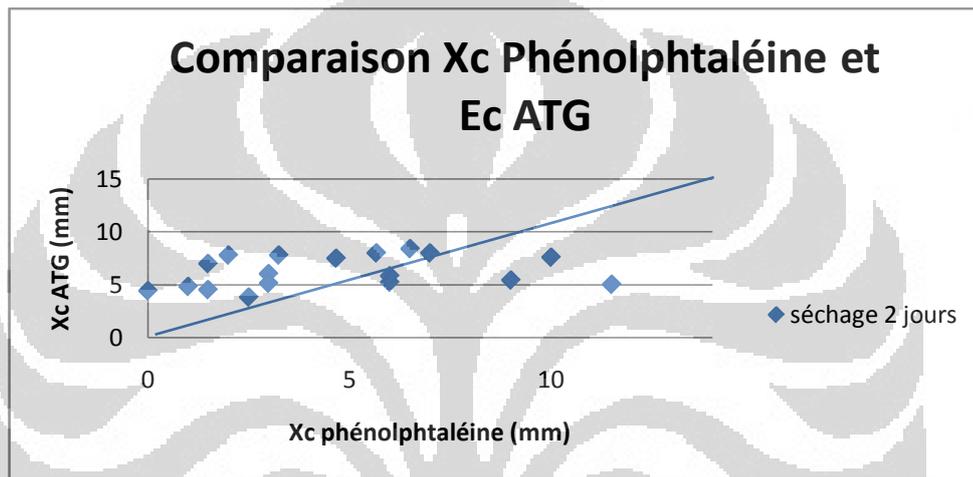


Figure 4.75 : Comparaison de Xc Phénolphtaléine et Xc ATG à 2 jours dans l'étuve

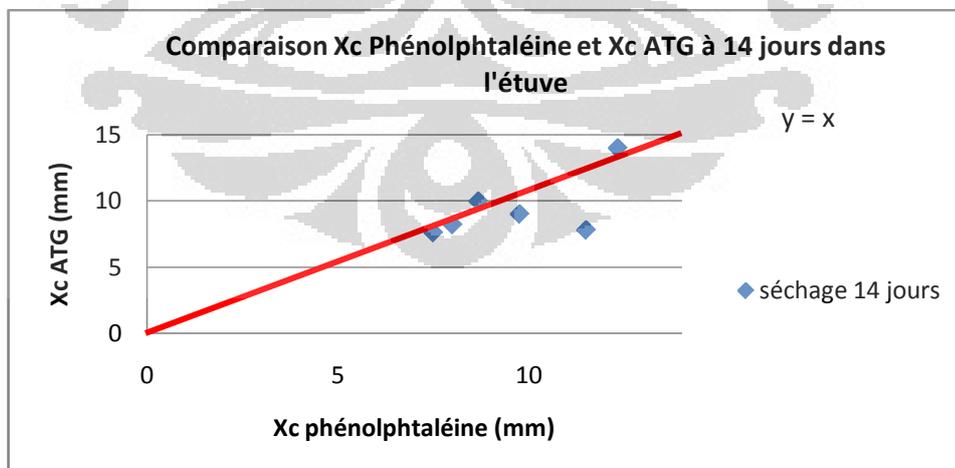
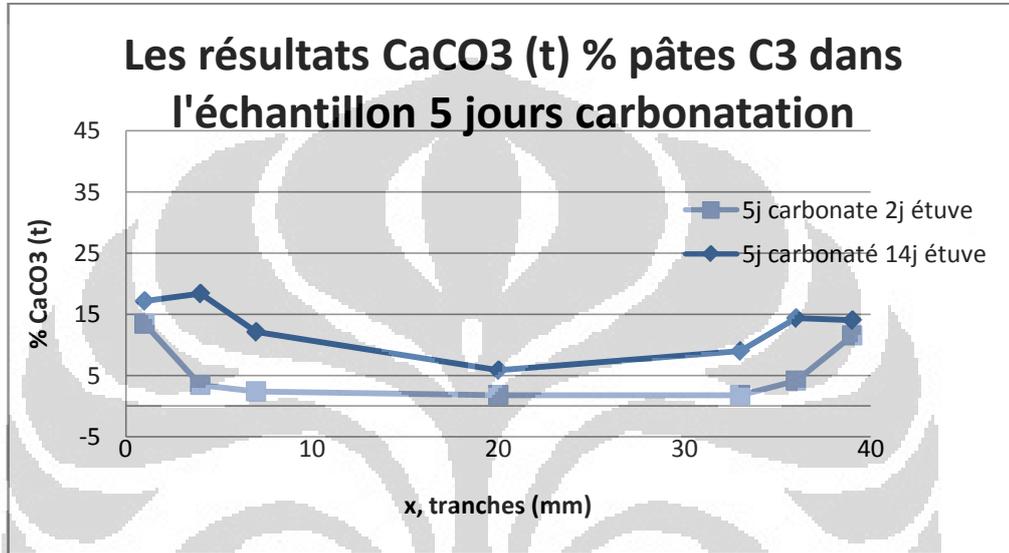


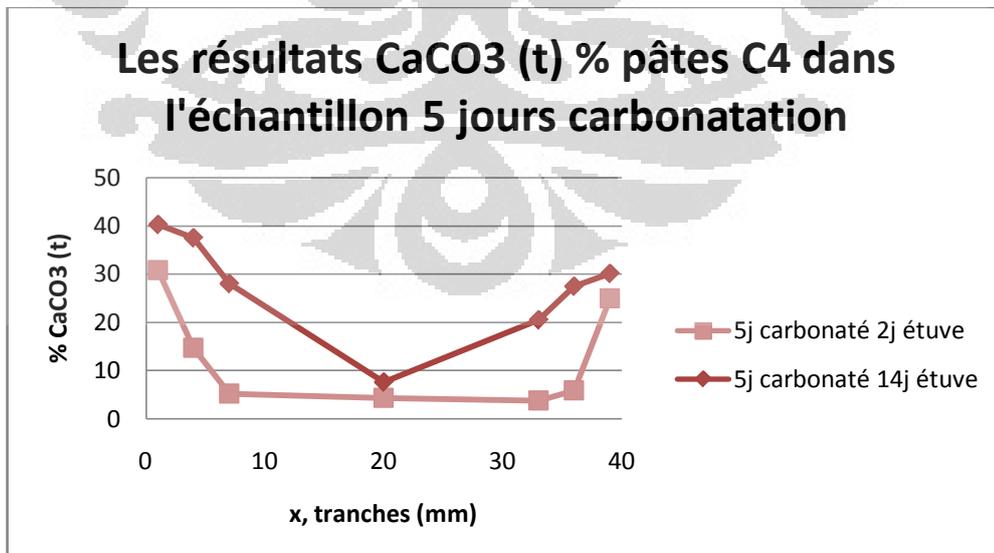
Figure 4.76 : Comparaison de Xc Phénolphtaléine et Xc ATG à 14 jours dans l'étuve

#### 4.4.4 Influence de la durée dans l'étuve

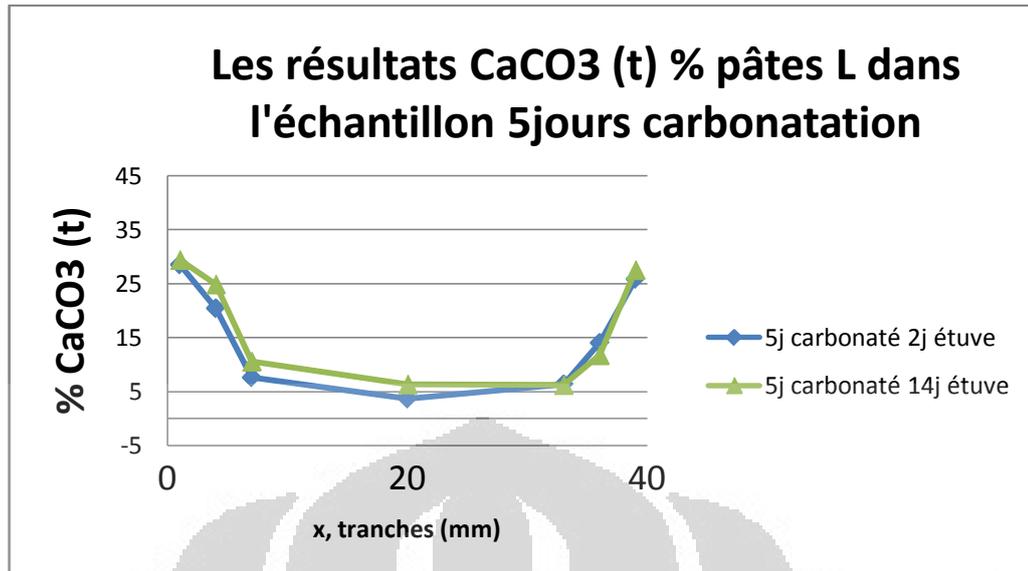
Pour savoir d'influence de la durée dans l'étuve, on a effectué la comparaison entre des échantillons C3, C4 et L avec la durée dans l'enceinte de carbonatation accélérée 5 jours (Figure 4.77, 4.78 et 4.79). Dans ces résultats le teneur de  $\text{CaCO}_3$  comme en signer de processus carbonatation des pâtes de ciment pendant 14 jours dans l'étuve plus grande à 2 jours dans l'étuve.



**Figure 4.77 :** Influence de la durée dans l'étuve pâtes C3 pendant 5 jours carbonatation



**Figure 4.78 :** Influence de la durée dans l'étuve pâtes C4 pendant 5 jours carbonatation



**Figure 4.79** : Influence de la durée dans l'étuve pâtes L pendant 5 jours carbonatation

#### 4.5 Conclusions

Dans la campagne expérimentale menée lors de ces travaux de stage, des pâtes de ciment à forts taux de substitution du laitier de haut-fourneau ont été formulés en optimisant leurs teneurs en eau et en ciment pour obtenir une résistance à la influence de la durée du préconditionnement.

L'effet bénéfique de la durée du préconditionnement après 2 et 14 jours dans l'étuve, sur leurs caractéristiques et performances, est bien mis en évidence. D'une part, ce mode de conservation en conditions endogènes a réduit et affiné la porosité des pâtes de ciment, et d'autre part, il a augmenté leur résistance à la carbonatation accélérée. Cet effet positif est plus marqué pour les compositions au laitier de haut-fourneau.

En comparant les résultats d'essais de carbonatation accélérée conduits selon deux protocoles différents (la durée dans l'enceinte de carbonatation) qui réalisé conformément à la norme française XP P 18-458. Il a néanmoins permis de distinguer les compositions de béton les plus sensibles à la carbonatation.

Pris séparément, l'analyse de l'influence des principaux paramètres relatifs aux pâtes de ciment sur leur carbonatation accélérée a révélé peu d'influence du rapport eau/liant et du dosage en liant. Cependant, elle a montré qu'il y a une tendance générale cohérente avec porosité totale. Cette tendance générale existe bien avec la quantité de Portlandite sans toutefois qu'il y ait une forte corrélation, ceci est aussi vrai avec le degré de saturation en eau liquide.

Sachant que les valeurs de l'influence simultanée de la porosité totale, de la quantité de Portlandite et du degré de saturation en eau liquide, contrôlant la carbonatation accélérée, ne sont que des moyennes dans la mesure où ces paramètres ne sont pas uniformes dans l'échantillon de pâte de ciment sujet au séchage, le couplage hydratation/séchage a été étudié par comparaison les valeurs dans le but de mieux comprendre l'effet du séchage sur ces paramètres.

## CHAPITRE 5.

### CONCLUSION GENERALE

La carbonatation du béton est une des causes de dégradation des ouvrages en béton armé dans la mesure où elle conduit à la dépassivation des armatures et à leur oxydation. Dans le cadre du thème de recherche de l'étude de la carbonatation accélérée : influence de la durée du préconditionnement et de la nature du liant, la caractérisation des effets néfastes de la carbonatation sur la microstructure et les propriétés de transfert du béton, constitue une étape clé pour l'étude de la durabilité du béton.

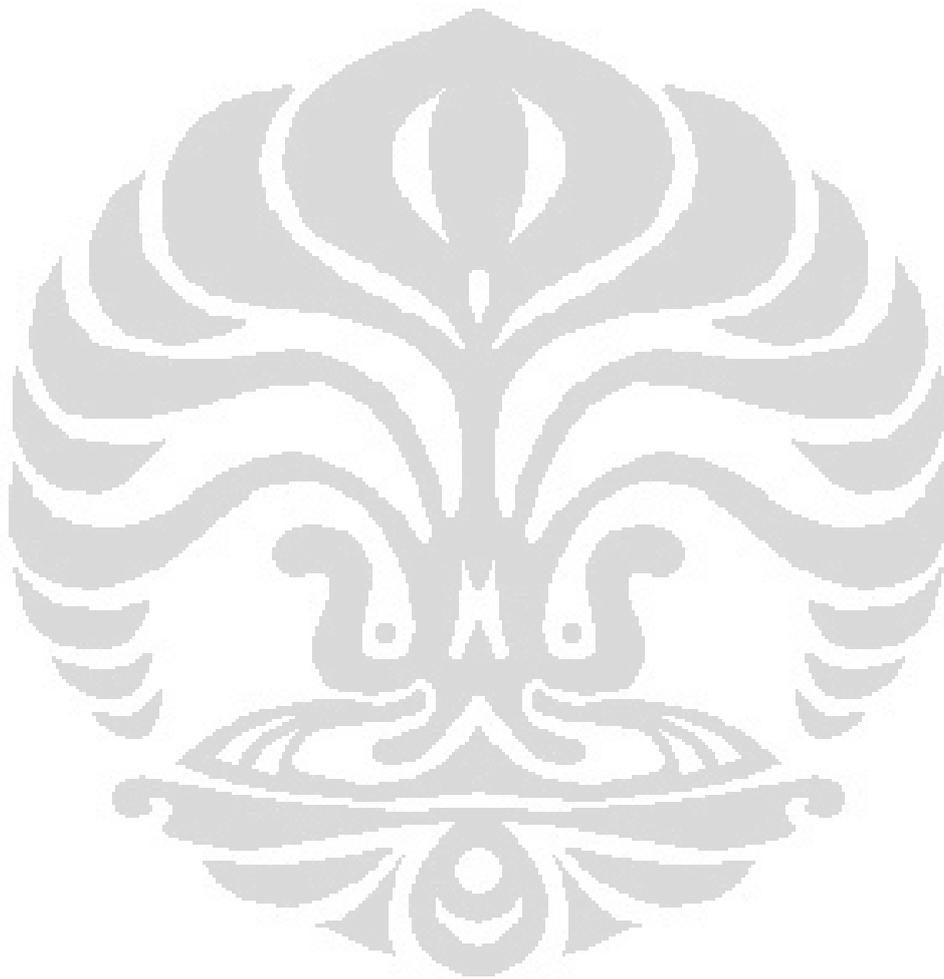
L'objectif de ce stage est de quantifier l'influence du rapport eau/ciment (E/C), de la présence du laitier de haut-fourneau, de la durée du préconditionnement (étuvage) sur les cinétiques de carbonatation accélérée de pâtes de ciment. Ceci implique d'une part de mesurer ces caractéristiques de pâtes saines et sur éprouvettes carbonatées.

Par rapport ces résultats on peut savoir les conclusions dans cette étude :

1. Plus le rapport E/C est haut, plus la vitesse de carbonatation est forte.
2. Moins la teneur en  $\text{Ca(OH)}_2$  (de la présence du laitier de haut-fourneau), moins résistant à la carbonatation accélérée.
3. De la durée du séchage il y a une relation avec le degré de saturation (Sr) :
  - si Sr très faible ( $\text{Sr} = 0\%$ ), la profondeur de carbonatation,  $X_c = 0$
  - si Sr très élevé ( $\text{Sr} = 100\%$ ), la profondeur de carbonatation,  $X_c = 0$Donc on peut chercher la valeur de Sr optimal pour trouver la profondeur de carbonatation,  $X_c$  optimal.

Tous les résultats recueillis lors de cette étude sont utiles, d'une part, à mieux caractériser la carbonatation comme une cause d'altération physico-chimique et, d'autre part, à avoir une idée sur l'amélioration des propriétés microstructurales et de transfert du béton vis-à-vis de la durabilité et la durée de vie des ouvrages.

Enfin, ce travail a permis d'avancer significativement dans l'analyse des processus de dégradation du béton en particulière sur de pâtes de ciment notamment la carbonatation. Malgré les problèmes de fiabilité de quelques types des ciments, on a pu dans la plupart des cas faire ressortir les effets de la carbonatation sur la microstructure et quelques propriétés de transfert du béton.



## BIBLIOGRAPHIE

### A

[**A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, A. Trabelsi et P. Turcry (Leptiab), 2010**] A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, A. Trabelsi et P. Turcry, *Durée de vie des ouvrages: Approche Prédicative, Performantielle et probabiliste (Isothermes de désorption)*, LEPTIAB, Université de La Rochelle, Paris, 2010.

[**Mod. Op. AFPC-AFREM, 1998**] AFPC-AFREM, *Concrete durability: determination of apparent density and water accessbile porosity* (in French), 121-125, 1997

[**Al-Kaisi, 1989**] Al-Kaisi, A.F., *Early age strength and creep of slag cement concretes*, Thèse de Doctorat, The University of Leeds, Grande Bretagne, 224p, 1989.

[**Assié, 2004**] Assié S., *Durabilité des bétons autoplaçants*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2004.

### B

[**Baroghel-Bouny et al., 2004**] Monsef BOURISSAI, *Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT. Approche expérimentale et analyse par changement d'échelle*, Université Paris-Est, 2010.

[**Bary et al., 2004**] B. Bary, A. Sellier, *Coupled moisture – carbon dioxide – calcium transfer model for carbonation of concrete*, Cement and Concrete Research, 34 (10), 1859-1872, 2004.

[**Bourissai, 2010**] Monsef BOURISSAI, *Comportement thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT. Approche expérimentale et analyse par changement d'échelle*, Université Paris-Est, 2010.

[**Bresson, 2006**] Bresson A., *Influence de la minéralogie sur le comportement des mortiers de ciment au jeune âge*, Thèse de doctorat, INSA Toulouse, 2006.

[**BUF 07**] BUFFO-LACARRIERE L., *Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, INSA LMDC, 2007.

[**BUI92**] M. Buil et J.P. Ollivier, *Conception des bétons : la structure poreuse*, La durabilité des bétons, collection de l'association technique de l'industrie des liants hydrauliques. Sous la direction de Jacques BARON et Jean-Pierre OLLIVIER.

[**Bulletin du Ciment, 1999**] Bulletin du Ciment, *La carbonatation du béton*, TFB, Wildegg, Suisse, No.12, décembre 1999.

## C

[**CEMBUREAU, 2010**] CEMBUREAU (European Cement Association), *Rapport d'Activité de 2010* (www.Cembureau.be), 2010.

[**Chaussadent, 1997**] CHAUSSADENT T., 1997, *Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé*, Rapport du Laboratoire Central des Ponts et chaussées, Thème de recherche OA9, Paris, 1997.

[**Chen, 2007**] Chen, W., 2007, *Hydration of slag cement – Theory, Modeling and Application*, Thèse de Doctorat, Université de Twente, Pays-Bas, 223p, 2007.

[**Chern et Chan, 1989**] J.C. Chern, Y.W. Chan, *Deformations of concrete made with Blast-furnace slag cement and ordinary Portland cement*, ACI Materials Journal, 86 (4), 372-382, 1989.

[**Choinska, 2006**] Marta CHOINSKA, *Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structure*, Université de Nantes, 2006.

[**Codina, 2007**] M. Codina, *Les bétons bas pH : Formulation, caractérisation et étude à long terme*, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.

[**Collins, 2010**] F. Collins, *Inclusion of Carbonatation during the Life Cycle of Built and Recycled Concrete: Influence on their Carbon Footprint*, International Journal of Life Cycle Assessment, 15 (6), 2010, 549-556.

[Cowie et Glasser, 1991/92] Cowie, J. et Glasser, F.P., The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide. *Advances in Cement Research* 4 (15): 119-134, 1991/92.

## D

[Darquennes, 2009] Aveline Darquennes, *Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte*, Thèse de doctorat, Université Libre de Bruxelles, 2009.

[Douglas et al., 1990] E. Douglas, A. Eola, V.M. Malhotra, *Characterization of ground granulated blast furnace slags and fly ashes and their hydration in Portland cement blends*, *Cement, Concrete and Aggregates*, 12 (1), 38-46, 1990.

[Drouet, 2010] Emeline DROUET, *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires-prise en compte des transferts hydriques*, L'école Normale Supérieure de Cachan, 2010.

## F

[Flower et Sanjayan, 2007] D.J.M. Flower, J.G. Sanjayan, *Green House Gas Emissions due to Concrete Manufacture*, *International Journal of Life Cycle Assessment*, 12 (5), 282-288, 2007.

## G

[GGB, 2005] GGB., *Cours de technologie du béton*, Cycle de Mons, Le Groupement Belge du Béton, septembre-décembre 2005.

[Glasser et Matschei, 2007] Glasser, F. P. et Matschei, T., *Interactions between Portland cement and carbon dioxide*. In (ed), *12 th International Congress on the Chemistry of Cements, Montreal, 2007*.

## H

[Habert et Roussel, 2008] G. Habert, N. Roussel, *Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental ?*, XXVI<sup>èmes</sup> Rencontres Universitaires de Génie Civil, Nancy, 4-6 juin 2008.

[**Hamami, 2009**] Ameer El Amine HAMAMI, *Vers une prediction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires*, Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2009.

[**Hendriks et al., 1998**] C.A. Hendriks, E. Worrell, D. deJager, K. Block, P. Riemer, *Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry*, International Energy Agency, California, 1998.

## I

[**Infociments, 2011**] Infociments, *La revue annuelle de l'industrie cimentière*, G03, SFIC, 2011, 24p.

[**Ismail, 2006**] Ismail M, *Etude des transferts et de leurs interactions avec la cicatrisation dans les fissures pour prolonger la durée de service des infrastructures*, Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

## J

[**Jaffel, 2006**] Hamouda JAFFEL, *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre*, Ecole Polytechnique, 2006.

[**Jannot, 2008**] Yves JANNOT, *Isothermes de sorption : modèles et détermination*, 2008.

[**Jau et Tsay, 1998**] W.C. Jau, D.S. Tsay, *A study of the basic engineering properties of slag cement concrete and its resistance to seawater corrosion*, Cement and Concrete Research, 28 (10), 1363-1371, 1998.

[**Javelle et Ponteville, 1968**] P. Javelle, P. Ponteville, *Laitier de haut fourneau. Propriétés et emplois*, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Élaboration et Recyclage des Métaux, M 1 850, 1968.

[**Jolicoeur and Simard, 1998**] Jolicoeur, C. et Simard, M. A., *Chemical admixture-cement interactions : Phenomenology and physico-chemical concepts*, Cement and Concrete Composites 20(2-3) : 87-101, 1998.

## K

[**Kashino, 1984**] N. Kashino, *Investigation into limit of initial corrosion in existing reinforced concrete structures*, 3rd Conference Durability Building Materials and Components, Espoo, 1984.

## L

[**Lee et al, 2006**] K.M. Lee, H.K. Lee, S.H. Lee, G.Y. Kim, *Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace*, Cement and Concrete Research, 36 (7), 1279-1285, 2006.

[**Lim et Wee, 2000**] S.N. Lim, T.H. Wee, *Autogenous shrinkage of ground-granulated blast-furnace slag concrete*, ACI Materials Journal, 97 (5), 587-593, 2000.

## M

[**Mehta, 1986**] Mehta P.K., *Concrete. Structure, properties and materials*, Englewood Cliff, New Jersey, Prentice-Hall, 1986.

[**Meinhard et Lackner, 2008**] Meinhard, K., Lackner, R., *Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat*, release of blended cements, Cement and Concrete Research, 38, pp.794-802, 2008.

[**Mindess and Young, 1981**] Mindess, S. and J.F. Young, *Concrete*, Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc, 1981.

[**Mindess et al., 2003**] Mindess, S., J.F. Young et Darwin, D., *Concrete*, Prentice-Hall, USA, 644p, 2003.

[**Miragliotta, 2000**] R. Miragliotta, *Modelisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des betons prefabriques – Prise en compte des effets de paroi*, These de Doctorat de l'Universite de La Rochelle, 2000.

[**Mounanga, 2003**] Pierre MOUNANGA, *Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*, 2003.

## N

[**NF EN 197-1, 2001**] NF EN 197-1, *Ciment – Partie I : Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, février 2001.

[**NF EN 206-1, 2004**] NF EN 206-1, *Béton – Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité*, avril 2004.

[**Nishikawa, 1992**] Nishikawa, T., Suzuki, K. dan Ito, S., *Desomposition of synthesised ettringite by carbonatation. Cement and Concrete Research* 22 : 6-14.

## O

[**J-P Ollivier, J-M Torrenti, 2008**] Ollivier J.P., Torrenti J.M., *La durabilité des bétons*, Ecole Française du Béton, Amphithéâtre Caquot, ENPC Paris, Mardi 17 juin 2008.

[**Ollivier et Vichot, 2008**] J. Ollivier, A. Vichot, *La durabilité des bétons – Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement*, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 870 p, 2008.

[**Osborne, 1999**] G.J. Osborne, *Durability of Portland blast-furnace slag cement concrete*, *Cement and Concrete Composites*, 21 (1), 11-21, 1999.

## P

[**Papadakis, 2000**] V.G. Papadakis, *Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress*, *Cement and Concrete Research*, 30 (2), 291-299, 2000.

[**Papadakis et al., 1991b**] Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. et Fardis, M. N., *Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete*, *ACI Materials Journal* 8 (2): 186-196, 1991b.

[**Papadakis et al., 1991a**] Papadakis, V.G., Vayenas, C.G. et Fardis, M. G., *Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation*, *Materials Journal* 88 (4): 363-373, 1991a.

[**Parrot, 2002**] L.J. Parrot, *A review of carbonatation in reinforced concrete*, British Cement Association, 1987, 126 p.

[Parrott, 1987] L.J. Parrott, *A review of carbonation in reinforced concrete*, British Cement Association, 126 p, 1987.

[Plummer et Busenberg., 1982] Plummer, L. N., et Busenberg, E., *The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O solutions between 0 and 90°C, And an evaluation of the aqueous model for the system CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O*, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (6): 1011-1040

[Plummer et al., 1978] Plummer, L. N., Wigley, T. M. I., *The kinetics of calcite dissolution in CO<sub>2</sub>-water systems at 5° to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO<sub>2</sub>*, *American Journal of Science* 278: 179-216, 1978.

## Q

[Quenord, Kalifa et Pardo, 1999] QUENARD, D., KALIFA, P., PARDO, *Mesure du facteur de formation et de la perméabilité dans des pâtes de ciment*, Thème de recherche OA9 du L.C.P.C, CSTB, Paris, février 1999, 24 p.

## R

[Rafai, 2008] N. Rafai, *Les composants de la matrice cimentaire (Rappels et interactions)*, société de l'industrie minière, Ciments, Betons, Plâtres, Chaux, n° 890, avril-mai 2008.

[Rixom and Mailvaganam, 1999] Rixom, R. et Mailvaganam, N., *Chemical admixtures for concrete*, 1999.

[Rosković et Bjegović, 2005] R. Rosković, D. Bjegović, *Role of mineral additions in reducing CO<sub>2</sub> emission*, *Cement and Concrete Research*, 35 (5), 2005, 974-978.

[Roy et al., 1999] Roy S.K, PoH K.B, Norhwood D.O, *Durability of concrete- Accelerated carbonation and weathering studies*, *Building and environment*, vol.34, 1999, pp 597-606.

[Roy et Idorn, 1982] D.M. Roy, G.M. Idorn, *Development of structure and properties of blast furnace slag cements*, *International Conference on Slag and Blended Cements*, Hyatt, Birmingham, 1982.

[Roziere, 2007] Emmanuel ROZIERE, *Etude de la durabilité des bétons par une approche performantielle*, Ecole Centrale de Nantes, 2007.

## S

[Saeki et al., 1983] N. Saeki, N. Takada, Y. Fujita, *Influence of carbonation and sea water on corrosion of steel in concrete*, **Japan Concrete Institute**, **6**, **155-162**, 1983.

[Schindler et Folliard, 2005] A.K. Schindler, K.J. Folliard, *Heat of hydration models for cementitious materials*, *ACI Materials Journal*, 102 (1), 24-33, 2005.

[Schutter et al., 1995] Schutter, G., Taerwe, L., *Specific heat and thermal diffusivity of hardening concrete*, *Magazine of Concrete Research*, vol. 47, n° 172, p. 203-208, 1995.

[Sotehi, 2010] Nassima SOTEHI, *Caractéristiques Thermiques des Parois des Bâtiments et Amélioration de L'isolation*, Université Mentouri - Constantine, 2010.

## T

[Taylor, 1997] Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. Thomas Telford Ltd, 2<sup>nd</sup> edition, 1997.

[Thiery, 2005] Thiery, M, *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. Rapport de Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) : 331 p, Paris, 2005.

[Trabelsi et al., 2011] A. Trabelsi, R. Belarbi, P. Turcry, A. Ait-Mokhtar, *Water vapour desorption variability of in situ concrete and effects on drying simulations*, *Magazine of Concrete Research*, 63 (5), 333-342, 2011.

[Tsimbrovska, 1998] M. Tsimbrovska, *Dégradation des bétons à hautes performances soumis à des températures élevées*. Rapport de Thèse, Université de Joseph Fourier, Grenoble I, 1998.

## V

[**Van Rompaey, 2006**] Van Rompaey, G., *Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré*, Thèse de Doctorat, Université Libre de Bruxelles, 372p, 2006.

[**Vénuat, 1978**] Vénuat, M., *Relation entre la carbonatation du béton et les phénomènes de corrosion des armatures du béton*. Annales ITBTP (364) : 42-47, 1978.

[**Verbeck, 1958**] Verbeck, G., *Carbonation of hydrated Portland Cement*. ASTM Special Publication (205): 17-36, 1958.

## W

[**Wainwright et Rey, 2000**] Wainwright, P.J., Rey, N., *The influence of ground granulated blast furnace slag additions and time delay on the bleeding of concrete*, Cement and Concrete Research, 22, pp.253-257, 2000.

[**Waller, 1999**] Waller, *Relation entre formulation d'un béton et propriétés méca, formulation et chaleur d'hydratation, cas de cendre volantes*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et chaussées, jan 1999.

[**Wan et al., 2004**] Wan, H., Shui, Z., Lin, Z., *Analysis on geometric characteristics of GGBS particles and their influences on cement properties*, Cement and Concrete Research, 34, pp.133-137, 2004.

[**Wolter et al., 2003**] Wolter, A., Frischat, G.H., Olbrich, E., *Investigation of granulated blast furnace slag (GBFS) reactivity by SNMS*, Proceedings of 11th International Congress on the Chemistry of Cement, 11-16 Mai, Durban, South Africa, pp.2703-2717, 2003.

## X

[**Osborne, 1999**] Y. Xi, D.D. Siemer, B.E. Scheetz, *Strength development, hydration reaction and pore structure of autoclaved slag cement with added silica fume*, Cement and Concrete Research, 27 (1), 75-82, 1997.

## Y

[**Yoon et al., 2007**] YOON I.K., LU O.C. et PARK K., *Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete*. Atmospheric Environment Journal, 41: 7274-7285, 2007.

[**Younsi, 2011**] Akli YOUNSI, *Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales*. Thèse de doctorale, Université de La Rochelle, 2011.

## Z

[**Zreiki, 2009**] Jihad ZREIKI, *Comportement du béton au jeune âge dans les structures massives. Application au cas de réparation des ouvrages*. Thèse de doctorale, L'école Normale supérieure de Cachan, 2009.

## ANNEXES

### A. Fiches techniques des constituants des bétons et des pâtes de ciment étudiés



**LAFARGE  
CEMENTS**  
Usine de LA  
COURONNE

**CEM I 52,5 N CE CP2 NF**

NF EN 197-1 NF P 15-318  
NF EN 196-10

**Fiche produit  
technique**

CE NF

N° de certificat CE :  
0333-CPD-0802

**+ Constituants et composition du ciment**

Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (%)	
Clinker	100			Gypse (Cherxes)	5	Agent de mouture CBA1115	0,02
C3S	55,7	C4AF	7,9			Agent réducteur Cr VI	Sulfate d'étain 0,01
C3A	7,1	C2S	13,1				

**+ Caractéristiques physiques et mécaniques**

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf: NF EN 197-1)		Limites applicables à chacun des résultats (Réf: annexe 1 du règlement de certification NF002)	
		minimum	maximum	minimum	maximum
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	31,6	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	65,0	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	620				
Début de prise (min)	165	40		50	
Stabilité (mm)	1,0		10		10
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,11				
Surface spécifique Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3400				
Q12h (J/g)	200				
Q41h (J/g)	325				
L*	68,6				

**+ Caractéristiques chimiques (%)**

MAXI : Valeurs limites applicables à chacun des résultats (Réf: NF EN 197-1, NF P 15-318)

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO <sub>2</sub>	20,60		S-	0,06	0,20	Insolubles	0,60	5,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,60		Cl-	0,01	0,10	CO <sub>2</sub>	0,30	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,70		Perte au feu	1,00	5,00	CaO libre	0,80	
CaO	64,80		TiO <sub>2</sub>	0,30			Valeur usine moyenne	Coef var
MgO	1,60		MnO	0,04				
K <sub>2</sub> O	0,82		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,18		Alcalins actifs	0,65	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,12		Non dosé	ND		Na <sub>2</sub> OEq	0,65	
SO <sub>3</sub>	3,40	4,50						
<b>Total :</b>		<b>99,922</b>						

Ces valeurs, extraites de notre autocontrôle, permettent de vérifier la conformité de notre produit aux spécifications normatives et donnent une indication pour les caractéristiques complémentaires. Elles ne constituent pas un engagement sur les résultats à venir.

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente      ND : non dosé      Révision N° : 17      du 02/03/2009

La Couronne : livraison en vrac

**Annexe A.1 : Fiche technique du ciment CEM I 52,5 N**



## FICHE TECHNIQUE DU LAITIER MOULU ORCEM

### I Définition

Le laitier moulu Orcem répond aux normes suivantes :

**BS 6699 1992**, "ground granulated blastfurnace slag for use with Portland cement"

ATG Guide d'agrément Technique Laitier de haut Fourneau Moulu LMA (Belgique)

**BRL 9325** gemalen Gegraneuleerde Hoogovensslag voor het gebruik als bindmiddel met Portlandcement in beton(Pays Bas)

**NBN EN 15167-1**, 2007 Laitier granulé de haut fourneau broyé pour bétons, mortiers et coulis. Définition, spécifications et critères de conformité

### II Fabrication

Le Laitier moulu Orcem est séché et broyé à l'usine de Moerdijk (Pays Bas). Il est livré en vrac par camions.

### III Composition chimique

La composition chimique centésimale moyenne du laitier Orcem de novembre 2007 est donnée dans le tableau ci-dessous

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Cl <sup>-</sup>	S <sup>-</sup>
33.3	12.5	0.4	41.5	7.0	0.5	0.9	0.5	0.3	0.2	0.06	1.0

### IV Résistances mécaniques

Le laitier Orcem mélangé à deux ciments de référence CEM I 52.5 R et CEM I 42.5 R donne les résistances suivantes (essais en mortier 1/3 avec E/C = 0.5, selon la norme EN 196-1) :

CEM I	CEM I seul		30 % LMA		50 % LMA		70 % LMA	
	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 2 j	R 28 j	R 7 j	R 28 j
42.5 R	34	58	23	56	15	56	27	51
52.5 R	40	65	30	72	21	64	33	55

### V Autres caractéristiques

Surface Blaine : 4500 cm<sup>2</sup>/g  
 Masse volumique : 2.89 g/cm<sup>3</sup>  
 Refus à 32 μ : 3 à 5%  
 Temps de début de prise : 180 min (50% CEM I 52.5 R) et 200 min (50% CEM I 42.5 R)

### Annexe A.2 : Fiche technique du laitier de haut-fourneau

## B. Fabrication des pâtes de ciment

Les pâtes étudiés ont été fabriqués par gâchées de 2+0,3 litres, dans le malaxeur et une vitesse variable, nous a permis de préparé les pâtes selon la procédure suivante :

- Placer les constituants dans la cuve du malaxeur avec le ciment au fond (pâtes C3 et C4 et pour pâte L plus laitier);
- Ajouter l'eau dans la cuve ;
- Malaxer pendant 1,5minute avec petite vitesse (PV) ensuite 1,5 minute avec grande vitesse (GV).
- Vibration pendant de 30 seconds à 1,5 minute.

