



**HAL**  
open science

# Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales

Akli Younsi

► **To cite this version:**

Akli Younsi. Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales. Autre. Université de La Rochelle, 2011. Français. NNT : 2011LAROS342 . tel-00717844

**HAL Id: tel-00717844**

**<https://theses.hal.science/tel-00717844>**

Submitted on 13 Jul 2012

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

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



UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE

ÉCOLE DOCTORALE  
*Sciences pour l'Environnement Gay Lussac*

Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources  
et Bâtiment

THÈSE

présentée par :

Akli YOUNSI

soutenue le 23 novembre 2011  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de La Rochelle  
Discipline : Génie Civil

**Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des  
additions minérales**

JURY :

Mme Myriam CARCASSES  
Mme Marie-Paule DELPLANKE  
M. Emmanuel DENARIÉ  
M. Abdelkarim AÏT-MOKHTAR  
M. François CUSSIGH  
M. Ahmed LOUKILI  
Mme Stéphanie STAQUET  
M. Philippe TURCRY

Professeur, Université de Toulouse III, Présidente du jury  
Professeur, Université Libre de Bruxelles, Rapporteur  
Professeur, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Rapporteur  
Professeur, Université de La Rochelle, Directeur de thèse  
Ingénieur, VINCI Construction France, Examineur  
Professeur, École Centrale de Nantes, Examineur  
Professeur, Université Libre de Bruxelles, Examinatrice  
Maître de conférences, Université de La Rochelle, Co-Encadrant



# Remerciements

Je remercie...

Mme Myriam CARCASSES, Présidente du jury

Mme Marie-Paule DELPLANKE, Rapporteur

M. Emmanuel DENARIÉ, Rapporteur

M. François CUSSIGH, Examineur

M. Ahmed LOUKILI, Examineur

Mme Stéphanie STAQUET, Examinatrice

M. Abdelkarim AÏT-MOKHTAR, Directeur de thèse

M. Philippe TURCRY, Co-Encadrant

M. Ouali AMIRI

M. Rafik BELARBI

M. Jean-Michel LOCHE

Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources  
et Bâtiment – Université de La Rochelle

Service BATir (Building, Architecture & Town planning) – Université Libre de Bruxelles

Communauté d'Agglomération de La Rochelle

Fonds National de la Recherche Scientifique (Belgique)

Partenaires du projet ANR-RGC&U ÉCOBÉTON

Kamilia ABAHRI

Abdeslam BOUYAHIAOUI

Rabah DJEDJIG

Fabien GENDRON

Ameur El Amine HAMAMI

Tarek HOCINE

Sadok HOUDA

Laura-Anne MICHEL

Mireille RAHMEH

Mahfoud TAHLAÏTI

Abdelkrim TRABELSI

*Ma famille*





# Résumé

Le ciment est la principale source des impacts sur l'environnement de l'utilisation du matériau béton. Afin d'optimiser ce dernier d'un point de vue environnemental, il est nécessaire de réduire son dosage en ciment. Cela peut être entrepris en remplaçant une partie du ciment par des additions minérales lors de sa fabrication.

Ces travaux de thèse visent à étudier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du processus de carbonatation de bétons à forts taux de remplacement du ciment par des additions minérales ainsi que leur résistance à ce type d'attaque.

Une campagne expérimentale a été menée sur des bétons de référence préparés à base de ciments courants et sur des *Écobétons* préparés en substituant une partie du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. Les différentes études menées portent sur la durabilité des *Écobétons* vis-à-vis de la carbonatation, sur l'équivalence de performances des *Écobétons* avec celles des bétons de référence, et sur les paramètres de composition et de microstructure contrôlant la cinétique de carbonatation. La carbonatation a été étudiée en conditions accélérées et naturelles. Les résultats montrent que les *Écobétons* à forts taux de substitution du ciment par des cendres (50 %) ou du laitier (75 %) pourraient remplacer, dans certains cas, les bétons conformes à la norme en vigueur.

En complément à l'étude expérimentale, des simulations numériques du couplage hydratation/séchage ont été menées en vue de déterminer l'effet du séchage sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons 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 de 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 P 18-458 actuellement en vigueur.

## Mots clés

Bétons à faible bilan carbone, cendres volantes, laitier de haut-fourneau, indicateurs de durabilité, carbonatation, microstructure, hydratation, séchage, équivalence de performances.



# Abstract

Cement is the main source of environmental impacts of concrete use. It is thus recognized that the most pragmatic solution for minimizing environmental impacts of concrete is the reduction of the cement content. This could be achieved by replacing a part of cement by mineral additions such as fly ash or blast-furnace slag during concrete mixing.

The present work aims at studying the physico-chemical phenomena occurring during the process of carbonation of concrete mixtures with high substitution rates of cement by mineral additions and their resistance against this type of attack.

An experimental campaign was conducted on reference concrete mixtures prepared with common cements and on other concrete mixtures, called “*Écobétons*” (Green concretes), prepared by replacing a part of cement by fly ash or blast-furnace slag. The study focused on the *Écobétons* durability, especially their resistance against carbonation, on the equivalence of *Écobétons* performances with the reference mixtures performances and on the composition and microstructure parameters controlling the kinetics of carbonation. Carbonation has been studied in natural and accelerated conditions. The results show that *Écobétons* mixtures with high substitution rates of cement by fly ash (50 %) and blast-furnace slag (75 %) could replace, in some cases, concretes that are in accordance with the current standard.

In addition to the experimental study, numerical simulations of the coupling between hydration and drying were conducted in order to determine the effect of drying on the properties controlling 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 question 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, fly ash, blast-furnace slag, durability indicators, carbonation, microstructure, hydration, drying, equivalent performance.



# Table des matières

Introduction générale.....	13
1. Formulation des bétons et leur impact environnemental.....	17
1.1. Introduction .....	17
1.2. Formulation des bétons.....	17
1.2.1. Constituants.....	17
1.2.2. Principe de la formulation .....	23
1.2.3. Prise en compte de la durabilité dans la formulation.....	24
1.2.4. Prise en compte des additions dans la formulation : position de la norme .....	26
1.3. Impact environnemental des bétons .....	27
1.3.1. Analyse de cycle de vie appliquée aux produits en béton.....	27
1.3.2. Émissions de CO <sub>2</sub> des bétons.....	28
1.4. Conclusion.....	31
2. Carbonatation atmosphérique des bétons.....	33
2.1. Introduction .....	33
2.2. Durabilité des bétons : phénomène de carbonatation .....	33
2.2.1. Processus de carbonatation des bétons .....	34
2.2.2. Principaux paramètres influençant la carbonatation des bétons .....	36
2.2.3. Principales conséquences de la carbonatation .....	38
2.3. Carbonatation des bétons contenant des additions minérales .....	41
2.3.1. Bétons contenant des cendres volantes .....	41
2.3.2. Bétons contenant du laitier de haut-fourneau.....	42
2.3.3. Analyse .....	42
2.4. Méthodes de caractérisation expérimentale de la carbonatation.....	43
2.4.1. Détection par pulvérisation à la phénolphthaléine .....	43
2.4.2. Analyse thermogravimétrique « ATG » .....	44
2.4.3. Microscopie électronique à balayage « MEB ».....	45
2.4.4. Gammadensimétrie.....	45
2.4.5. Diffraction des rayons X « DRX » .....	45
2.4.6. Résonance magnétique nucléaire « RMN » .....	45
2.5. Modélisation de la carbonatation .....	45
2.5.1. Approche simplifiée .....	45
2.5.2. Principaux modèles de carbonatation .....	47
2.6. Conclusion.....	53

3.	Étude expérimentale — Matériaux et protocoles.....	55
3.1.	Introduction .....	55
3.2.	Constituants des bétons et des pâtes de ciment étudiés.....	55
3.2.1.	Ciments .....	55
3.2.2.	Granulats.....	56
3.2.3.	Additions minérales.....	56
3.2.4.	Adjuvants .....	57
3.3.	Compositions des bétons et des pâtes de ciment étudiés .....	57
3.3.1.	Bétons.....	57
3.3.2.	Pâtes de ciment .....	61
3.4.	Estimation des émissions de CO <sub>2</sub> des bétons étudiés .....	62
3.5.	Procédures d'essais.....	65
3.5.1.	Préparation et conservation des échantillons.....	65
3.5.2.	Caractérisation des propriétés des bétons et pâtes de ciment.....	67
3.5.3.	Essais de carbonatation des bétons .....	73
3.6.	Conclusion.....	75
4.	Étude expérimentale — Résultats et analyses.....	77
4.1.	Introduction .....	77
4.2.	Résistance à la compression.....	77
4.3.	Microstructure.....	79
4.3.1.	Porosité accessible à l'eau .....	79
4.3.2.	Distribution de la taille de pores.....	80
4.3.3.	Isotherme de désorption de vapeur d'eau .....	83
4.4.	Hydratation.....	85
4.4.1.	Évolution de la quantité de Portlandite .....	85
4.4.2.	Quantité de Portlandite dans les échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée.....	87
4.4.3.	Avancement de l'hydratation.....	88
4.5.	Suivi du séchage.....	90
4.5.1.	Pertes de masse des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée .....	90
4.5.2.	Degré de saturation en eau liquide des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée ....	91
4.5.3.	Pertes de masse des échantillons de béton testés à la carbonatation naturelle en laboratoire.....	92
4.6.	Carbonatation.....	93
4.6.1.	En conditions accélérées.....	93
4.6.2.	En conditions naturelles en laboratoire .....	95
4.6.3.	En conditions naturelles <i>in situ</i> .....	96
4.6.4.	Comparaison entre les trois types de carbonatation étudiés.....	97
4.7.	Influence de la composition et des propriétés des bétons sur leur carbonatation accélérée.....	100
4.7.1.	Rapport eau/liant et dosage en liant .....	100
4.7.2.	Résistance à la compression .....	101
4.7.3.	Porosité totale.....	102

4.7.4.	Quantité de Portlandite.....	102
4.7.5.	Degré de saturation en eau liquide.....	103
4.7.6.	Influence simultanée : porosité/quantité de Portlandite/degré de saturation en eau liquide.....	104
4.8.	Conclusions.....	106
5.	Étude numérique — Modélisation du couplage hydratation/séchage : Effet sur la carbonatation accélérée.....	109
5.1.	Introduction.....	109
5.2.	Modèles et leurs paramètres d'entrée.....	109
5.2.1.	Modélisation de l'hydratation.....	109
5.2.2.	Modélisation des échanges thermiques.....	113
5.2.3.	Modélisation des échanges hydriques.....	114
5.3.	Géométrie et maillage.....	118
5.4.	Résultats de simulation.....	119
5.4.1.	Calage du coefficient de diffusion de l'humidité.....	121
5.4.2.	Profils d'hydratation.....	123
5.4.3.	Profils de porosité et de quantité de Portlandite.....	126
5.4.4.	Profils d'humidité relative et de teneur en eau.....	128
5.4.5.	Profils de degré de saturation en eau liquide.....	130
5.5.	Comparaison des résultats de simulation aux résultats expérimentaux.....	131
5.6.	Analyse de l'influence des paramètres étudiés sur la carbonatation accélérée des bétons.....	133
5.7.	Conclusions.....	135
	Conclusions générales et perspectives.....	137
	Bibliographie.....	141
	Annexes.....	161
A.	Fiches techniques des constituants des bétons et des pâtes de ciment étudiés.....	161
B.	Isothermes de désorption des bétons calculées par le modèle de Roelfstra modifié.....	171
C.	Calage du coefficient de diffusion de l'humidité.....	173





# Introduction générale

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 CO<sub>2</sub> du béton est due aux fortes émissions liées à sa production en cimenterie. En effet, la quantité de CO<sub>2</sub> émise lors de la fabrication du ciment correspond en moyenne mondiale à 810 kg de CO<sub>2</sub> émis par tonne de clinker [Hendriks *et al.*, 1998]. Ce qui correspond à environ 900 g de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, 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.

Des analyses de la littérature montrent que parmi les différentes agressions potentielles, l'attaque par le dioxyde de carbone de l'atmosphère, responsable de la carbonatation, est la plus répandue quel que soit la situation géographique de l'ouvrage [Macias *et al.*, 1997]. L'équivalence de performances peut alors être vérifiée vis-à-vis de la carbonatation.

Le phénomène de carbonatation est le résultat de la réaction de neutralisation des bases présentes dans le ciment hydraté, que sont les hydrates, par le CO<sub>2</sub> atmosphérique : ce dernier diffuse dans le béton sous forme gazeuse, se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec les hydrates pour former des carbonates de calcium CaCO<sub>3</sub>. Cette réaction réduit le *pH* de la solution interstitielle à une valeur inférieure à 9 et dépassive ainsi les aciers dans le cas du béton armé ou précontraint. La dépassivation des aciers favorise leur corrosion et risque, par conséquent, de mettre en péril la structure.

Or, d'après la littérature, un béton formulé avec un fort remplacement du ciment par des additions minérales, telles que des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau, est *a priori* moins résistant à la carbonatation qu'un béton respectant les prescriptions de la norme NF EN 206-1 [Osborne, 1986 ; Thomas et Matthews, 1992 ; Sisomphon et Franke, 2007]. Cet effet néfaste de l'ajout massif des additions minérales est dû à une modification de certains paramètres intrinsèques au béton, notamment sa teneur en Portlandite, un des principaux produits carbonatables, qui se voit diminuer par la réduction du dosage en clinker [Neville, 2000]. C'est l'une des raisons pour lesquelles ces travaux de thèse sur la durabilité de ce type de béton ont été orientés vers l'agression qu'est la carbonatation. L'objectif principal de ces investigations, qui s'insèrent dans le cadre du projet ANR-RGC&U ÉCOBÉTON, est de mieux appréhender les phénomènes physico-chimiques mis en jeu dans le mélange hydraté « clinker + addition » lors du processus de carbonatation. Ces travaux de thèse visent aussi à évaluer le comportement vis-à-vis de la carbonatation des *Écobétons* à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales, dont la composition a été optimisée pour obtenir au moins les

mêmes performances mécaniques à court et à moyen terme que celles d'un béton avec un dosage en ciment conforme aux prescriptions de la norme (résistances à la compression à 2 et 28 jours).

À cette fin, la démarche suivante a été proposée :

Des compositions de béton qualifiées de « référence » ont été préparées à base du ciment Portland CEM I 52,5 N, du ciment Portland aux cendres volantes CEM II/B-V 32,5 R et du ciment de haut-fourneau CEM III/C 32,5 N, et ce conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206-1. D'autres compositions appelées « *Écobétons* » ont été préparées en substituant, à des taux allant de 30 à 75 %, une partie du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. Les *Écobétons* à forte teneur en cendres volantes (50 %) ou en laitier de haut-fourneau (75 %) ont été formulés à l'aide d'une méthode développée précédemment [Khokhar *et al.*, 2010 ; Younsi *et al.*, 2011], basée sur une optimisation des teneurs en eau et en ciment pour obtenir une résistance à la compression permettant un décoffrage au jeune âge. La durabilité des *Écobétons* ainsi formulés, notamment leur carbonatation, reste la préoccupation majeure de ces travaux de thèse.

Une étude des paramètres « matériau » contrôlant la carbonatation des différents bétons (microstructure, hydratation et transfert hydrique) a été menée. La carbonatation a ensuite été étudiée aux moyens d'un essai accéléré normalisé ainsi que des essais en conditions naturelles. Enfin, les corrélations entre les différents résultats obtenus ont été étudiées pour mieux comprendre l'influence des différents paramètres sur la résistance à la carbonatation des *Écobétons* et pouvoir conclure quant à leur comportement à long terme. En complément à l'étude expérimentale, des simulations numériques du couplage hydratation/séchage ont été menées en vue de mettre en évidence l'effet du séchage à l'air libre et/ou en étuve sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés. Ces propriétés sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide. L'objectif est de mieux analyser les résultats de l'essai accéléré.

Ce document est structuré de la manière suivante :

Le premier chapitre apporte quelques éléments bibliographiques relatifs à la formulation des bétons ainsi qu'à leur impact environnemental.

Le second chapitre décrit le phénomène de carbonatation, évoque la carbonatation des bétons contenant des additions minérales, expose quelques méthodes de caractérisation expérimentale de la carbonatation et finit par une succincte synthèse des travaux de modélisation de ce phénomène.

Le troisième chapitre présente les constituants entrant dans la composition des bétons et

pâtes de ciment étudiés, dans ces travaux de thèse, et décrit toutes les compositions étudiées et les différents protocoles expérimentaux.

Le quatrième chapitre présente et analyse les différents résultats relatifs à la microstructure, à l'hydratation, au transfert hydrique ainsi qu'à la carbonatation de tous les bétons étudiés. Il présente aussi une analyse de l'influence de la composition et de certains paramètres relatifs aux bétons sur leurs cinétiques de carbonatation accélérée.

Le cinquième chapitre traite de la simulation numérique du couplage hydratation/séchage. Il décrit les modèles ainsi que leurs paramètres d'entrée utilisés dans les simulations et présente les différents résultats obtenus ainsi que leurs analyses.

# 1 • Formulation des bétons et leur impact environnemental

## 1.1. Introduction

Ce premier chapitre apporte quelques éléments bibliographiques utiles à la compréhension de la démarche entreprise dans la thèse, et qui consiste à étudier des bétons formulés avec une faible teneur en ciment. Des généralités sur les constituants des bétons sont donc explicitées dans un premier temps. Dans un second temps, la formulation des bétons 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. Ensuite, est décrite la prise en compte des additions minérales dans la formulation. En effet, dans le cadre de ce travail, leur incorporation dans la composition du béton est motivée par la réduction de l'impact environnemental de ce dernier. Ce fait est illustré dans ce chapitre par un exemple d'analyse de cycle de vie appliqué à un produit en béton.

## 1.2. Formulation des bétons

### 1.2.1. Constituants

Les bétons sont constitués de ciment, de granulats et d'eau. Ils peuvent éventuellement contenir des additions minérales et des adjuvants.

#### 1.2.1.1. Ciment

Le ciment, qui représente de l'ordre de 10 % du volume des bétons usuels, est constitué essentiellement de clinker obtenu à partir de la cuisson vers 1450 °C d'un mélange de 80 % de calcaire et de 20 % d'argile.

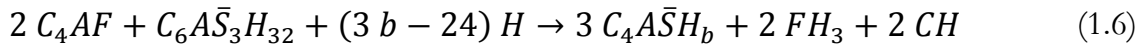
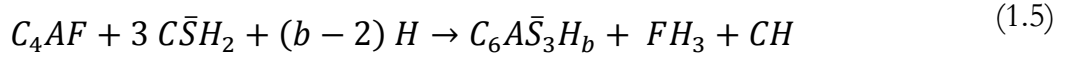
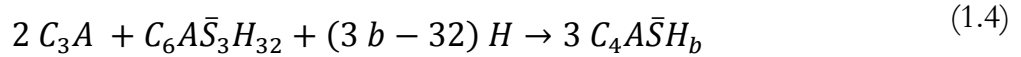
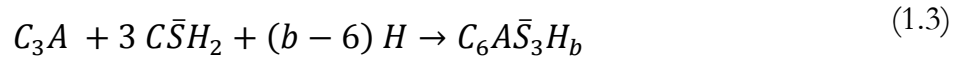
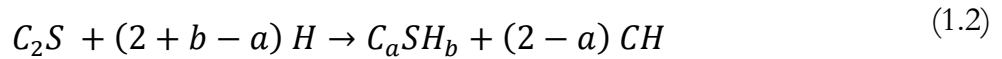
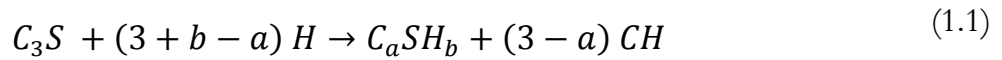
Selon la teneur en clinker et autres constituants, cinq types de ciment courant sont définis par la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2001]. Parmi ces ciments, le plus

communément utilisé est le ciment Portland ordinaire qui est essentiellement composé :

- de silicate tricalcique,  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  noté  $\text{C}_3\text{S}$  ;
- de silicate bicalcique,  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  noté  $\text{C}_2\text{S}$  ;
- d'aluminate tricalcique,  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  noté  $\text{C}_3\text{A}$  ;
- d'aluminoferrite tétracalcique,  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  noté  $\text{C}_4\text{AF}$ .

qui sont les composants du clinker, auxquels est ajouté du gypse,  $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$  noté  $\text{C}\bar{\text{S}}$ , pour la régulation de la prise.

Ces constituants réagissent en présence d'eau pour former des hydrates :



avec : C = CaO ; S = SiO<sub>2</sub> ; H = H<sub>2</sub>O ; A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ;  $\bar{\text{S}}$  = SO<sub>3</sub> ; F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ; a et b sont respectivement les rapports C/S et H/S dans les silicates de calcium hydratés (CSH).

L'hydratation des C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S produit de la Portlandite (CH) et des CSH.

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<sub>3</sub>A. Ainsi, le sulfate contenu dans le gypse réagit avec les aluminates pour former du trisulfoaluminate de calcium (ettringite)  $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_b$  (AF<sub>t</sub>), qui précipite autour du C<sub>3</sub>A et empêche sa dissolution.

Lorsque le gypse est entièrement consommé, l'ettringite se décompose pour former du monosulfoaluminate  $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_b$  (AF<sub>m</sub>).

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].

### 1.2.1.2. Additions minérales

Les additions minérales sont des poudres utilisées dans le ciment ou directement dans le béton, en substitution partielle du ciment ou en complément, afin d'améliorer certaines propriétés du béton ou pour lui conférer des propriétés particulières. Elles sont aussi employées pour des raisons économiques, comme les cendres volantes qui sont des résidus de la combustion du charbon pulvérisé dans les centrales thermiques.

Les additions minérales peuvent être des cendres volantes, des fumées de silice, des laitiers de haut-fourneau, des additions calcaires ou des additions siliceuses.

Deux additions minérales sont utilisées dans ce travail : les cendres volantes et les laitiers de haut-fourneau.

#### — Cendres volantes

Les cendres volantes, dont deux exemples de composition chimique sont montrés sur la Figure 1.1, se présentent sous forme de poudres constituées de particules sphériques vitreuses de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CaO}$ .

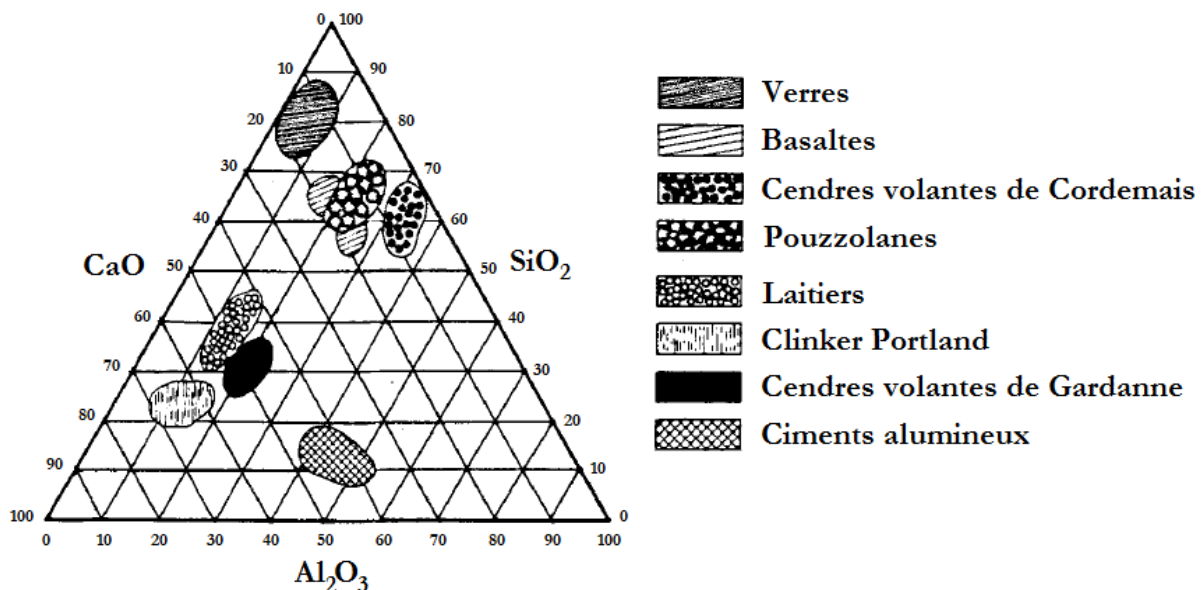


Figure 1.1 : Compositions chimiques des cendres volantes de Cordemais et de Gardanne comparées à celles d'autres matériaux [Temimi et al., 1992].

Les cendres volantes sont classées en deux catégories [NF EN 450, 1995] :

- Type « V », des cendres siliceuses aux propriétés pouzzolaniques (capacité à température ordinaire et en présence d'eau de fixer la chaux hydratée pour donner



des composés stables ayant des propriétés hydrauliques), elles contiennent moins de 10 % de CaO ;

- Type « W », des cendres calciques qui possèdent des propriétés hydrauliques (réactions d'hydratation et de prise) et parfois pouzzolaniques.

Les cendres volantes aux propriétés pouzzolaniques contribuent à diminuer la quantité de Portlandite (CH) dans les bétons en formant des silicates de calcium hydratés (CSH).

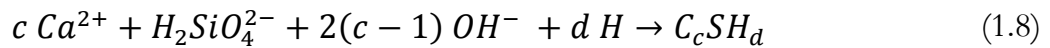
Dans un premier temps, du fait du  $pH$  élevé, la silice réactive des cendres volantes se dissout dans une solution riche en Portlandite :



avec :  $S = SiO_2$ .

D'après Fraay *et al.* [Fraay *et al.*, 1989], ce n'est que lorsque le  $pH$  de la solution interstitielle excède 13,2 que la partie amorphe des cendres volantes est attaquée d'une manière significative. Il est donc nécessaire qu'une part de l'hydratation du ciment Portland soit amorcée, ce qui explique la période d'induction qui précède le début de la consommation des cendres volantes.

Dans un second temps, les CSH précipitent en présence d'ions calcium de la solution :



avec :  $H = H_2O$  ;  $C = CaO$  et  $S = SiO_2$ .

Les CSH ainsi formés remplissent les pores capillaires, augmentent la résistance mécanique et diminuent la perméabilité par affinage de ces pores capillaires et par transformation des gros cristaux de CH en des CSH [Mehta, 1981].

Les cendres volantes sont de plus en plus utilisées dans l'industrie du béton car elles réduisent la demande en eau [Malhotra et Mehta, 2002], abaissent la chaleur d'hydratation [Tokyay, 1988] et la température maximale atteinte [Malhotra et Mehta, 2002], améliorent la durabilité en diminuant les coefficients de diffusion [Bouzoubaâ *et al.*, 2002] et en affinant la structure porale [Mehta, 1981 ; Fu *et al.*, 2002], améliorent la résistance mécanique à long terme [Odler, 1991] et réduisent les coûts du béton [Min *et al.*, 2008].

Néanmoins, utilisées en grandes quantités, elles retardent la prise [Malhotra et Mehta, 2002], réduisent la résistance mécanique au jeune âge [Odler, 1991] à cause de la lenteur de la réaction pouzzolanique [Min *et al.*, 2008] et conduisent à des bétons à forte sensibilité vis-à-vis de la carbonatation (§ 2.3.1) car l'activité pouzzolanique se traduit par une plus faible teneur en Portlandite [Nguyen, 2009].

— Laitiers de haut-fourneau

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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{FeO}$ .

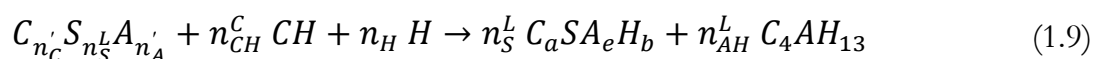
Ils peuvent être classés en trois principaux types [Chen, 2007] :

- Laitiers granulés 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].

Dans un ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III), c'est le clinker qui s'hydrate le premier. En effet, l'hydratation du  $\text{C}_3\text{S}$  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<sub>m</sub>) [Ollivier et Vichot, 2008].

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



où :

$$n_i^L = \frac{m_i^L}{M_i} = \frac{m^L}{M_i} \left[ x_i^L - \sum_j x_j^{cr} x_{i,j}^{cr} \right] \quad (1.10)$$

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 en A dans le laitier pour la formation des produits d'hydratation ; n<sub>CH</sub><sup>C</sup> est le nombre de moles CH nécessaire à l'hydratation du laitier ; a, b et e sont respectivement les rapports C/S, H/S et A/S ; n<sub>i</sub><sup>L</sup> est le nombre de moles de l'élément i contenu dans le laitier de haut-fourneau ; m<sub>i</sub><sup>L</sup> est la masse de l'élément i dans le laitier ; M<sub>i</sub> est la masse molaire de l'élément i ; m<sup>L</sup> est la masse du laitier ; x<sub>i</sub><sup>L</sup> est la fraction massique de l'élément i dans le laitier ; x<sub>j</sub><sup>cr</sup> est la fraction massique de la phase cristalline j dans le laitier ; x<sub>i,j</sub><sup>cr</sup> 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 en diminuant la perméabilité et la diffusion d'ions chlorure [Jau et Tsay, 1998], améliorent la résistance mécanique à long terme [Lim et Wee, 2000]. Toutefois, massivement ajoutés, ils retardent la prise [Javelle et Ponteville, 1968], réduisent la résistance mécanique au jeune âge [Chern et Chan, 1989], augmentent le retrait endogène [Lee *et al.*, 2006] et diminuent la résistance à la carbonatation (§ 2.3.2) [Osborne, 1999].

### 1.2.1.3. Granulats

Les granulats, qui représentent généralement de l'ordre de 70 % du volume du béton, peuvent être naturels, artificiels, ou recyclés.

Certains granulats contenant une fraction significative de silice amorphe, de silicates ou de calcaire dolomitique, sont susceptibles d'être attaqués par la solution interstitielle du béton pour former des gels gonflants, portant ainsi préjudice à l'intégrité du béton (alcali-réaction). Toutefois, la présence d'additions minérales dans le béton contribue à contrer les effets néfastes de cette pathologie [Moisson, 2005].

De par le carbonate de calcium qu'ils apportent au béton, les granulats calcaires peuvent rendre difficile la détection de la carbonatation par analyse thermogravimétrique (§ 2.4.2).

### 1.2.1.4. Eau

Indispensable à l'hydratation du ciment, l'eau de gâchage contribue aussi à l'ouvrabilité du

béton. Elle doit être exempte d'impuretés nuisibles telles que les matières organiques, les acides, les alcalins et les sels. Elle ne doit pas être employée avec excès sous risque de diminuer les résistances mécaniques et la durabilité du béton.

#### 1.2.1.5. Adjuvants

Les adjuvants sont classés en trois grandes catégories [NF EN 934-2, 2002] :

- Adjuvants modifiant l'ouvrabilité du béton (plastifiants réducteurs d'eau, superplastifiants) ;
- Adjuvants modifiant les cinétiques de prise et de durcissement (accélérateurs de prise, accélérateurs de durcissement, retardateurs de prise) ;
- Adjuvants modifiant certaines propriétés du béton (entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse, etc.).

Deux adjuvants sont employés dans ce travail de thèse : les superplastifiants et les entraîneurs d'air.

##### — Superplastifiants

En défloculant les grains de ciment, les superplastifiants réduisent fortement la teneur en eau du béton sans toutefois en modifier la consistance.

##### — Entraîneurs d'air

Le béton durci contient un certain volume d'air résiduel réparti de façon aléatoire et dont la fraction volumique est généralement de 1 à 2 %. Les entraîneurs d'air permettent d'en entraîner un volume supérieur ( $\approx 5\%$ ) et de le répartir uniformément en vue d'améliorer la résistance au gel du béton [Chatterji, 2003], ainsi que sa résistance aux sels de déverglaçage [Deja, 2003].

## 1.2.2. Principe de la formulation

L'objectif de la formulation est de déterminer les proportions de chaque constituant permettant d'obtenir le béton le plus économique et respectant le cahier des charges (critères en termes de performances mécaniques, physiques et de durabilité) tant à l'état frais qu'à l'état durci.

Formuler un béton consiste à résoudre un système composé de « n » équations à « n » inconnues que sont, par exemple, les volumes des constituants pour 1 m<sup>3</sup> de béton. Le problème peut aussi s'écrire sur les masses des constituants dans la mesure où leurs

masses volumiques sont connues.

Une première équation peut être écrite en donnant la somme des volumes des constituants égale à  $1 \text{ m}^3$ . Les équations restantes sont obtenues à partir du cahier des charges (affaissement,  $f_{c28}$ , etc.) et/ou des critères de la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004].

Diverses méthodes de formulation existent, elles présentent des différences dans la stratégie adoptée pour aborder le problème [Dreux, 1982 ; Baron *et al.*, 1996 ; de Larrard, 2000].

### 1.2.3. Prise en compte de la durabilité dans la formulation

L'environnement des ouvrages figure parmi les critères intervenant dans la formulation des bétons. Ainsi, celle-ci doit satisfaire au minimum aux critères des classes définies par la norme NF EN 206-1, où plusieurs classes d'exposition peuvent concerner l'ouvrage. Il sera alors nécessaire d'établir une formulation qui satisfera aux plus exigeants des critères définis pour chaque classe [Bernier, 2004].

#### 1.2.3.1. Classes d'exposition

La norme NF EN 206-1 s'intéresse à la durabilité en faisant appel à la notion de classes d'exposition. Ainsi, elle considère 18 classes d'exposition regroupées en 6 familles par risque de corrosion, d'attaques ou d'agressions dépendant des actions et conditions environnementales auxquelles le béton de l'ouvrage, ou de la partie de l'ouvrage, est soumis.

La résistance du béton aux diverses conditions environnementales auxquelles il est soumis impose le respect d'exigences précises traduites sous forme de propriétés du béton et de valeurs limites de composition (rapport  $E_{\text{eff}}$ /liant équivalent maximal, classe de résistance minimale, teneur minimale en liant équivalent, etc.).

Les valeurs limites pour la composition des bétons utilisés en France sont données dans le Tableau NA.F.1 de la norme NF EN 206-1.

#### 1.2.3.2. Approche performantielle

La durabilité du béton dans son environnement est appréhendée dans la partie prescriptive de la norme NF EN 206-1 en ne considérant principalement que les paramètres liés à la formulation du béton et sa résistance mécanique. Néanmoins, cette approche a des limites et présente des incohérences que Rozière [Rozière, 2007] a passées en revue exhaustive.

Comme alternative à l'approche prescriptive, la norme autorise une approche comparative dite performantielle, fondée sur le concept de performance équivalente du béton. Selon ce principe, il est possible de formuler un béton ne respectant pas la démarche prescriptive, à condition de prouver qu'il a une équivalence de performances avec un béton respectant la démarche prescriptive de la norme. Pour appliquer ce principe, deux outils complémentaires sont développés [Ollivier et Vichot, 2008 ; Rozière et Cussigh, 2009] : une évaluation des performances basée sur des indicateurs de durabilité et une évaluation reposant sur l'utilisation d'essais de performances. Rozière [Rozière, 2007] a développé une méthode d'application de l'approche performantielle dont le principe est présenté sur la Figure 1.2.

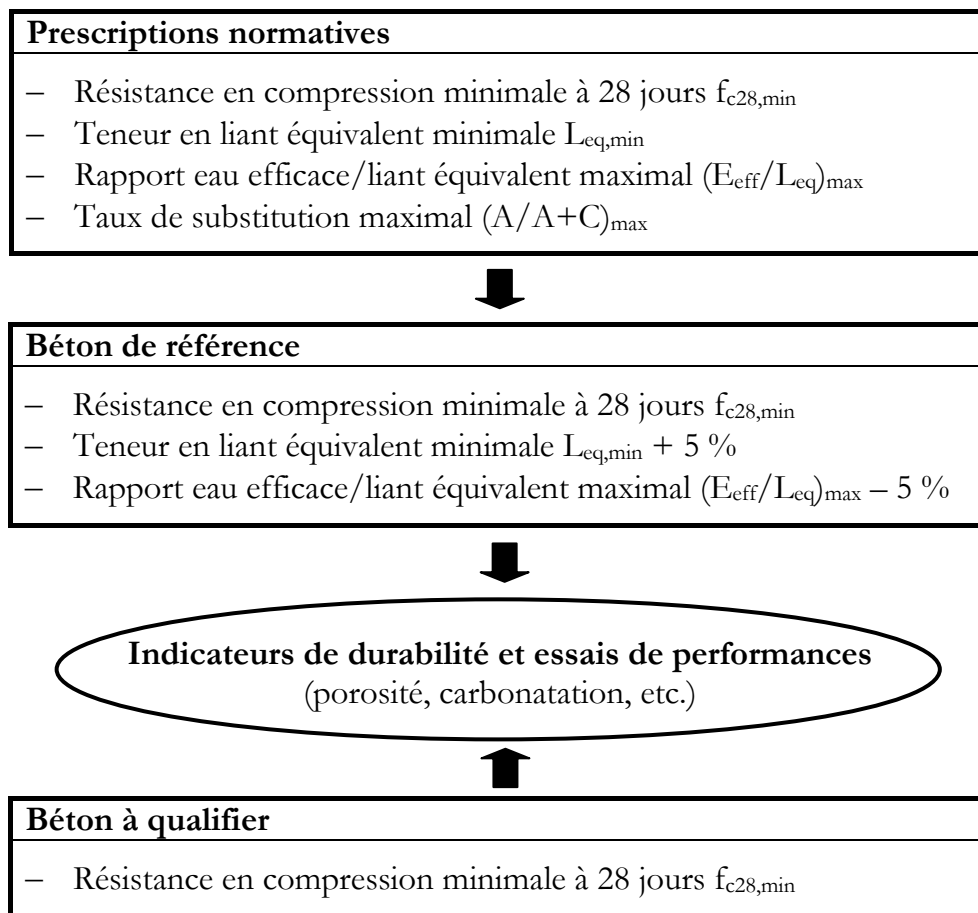


Figure 1.2 : Principe d'application du concept d'équivalence de performances [Rozière, 2007].

### 1.2.3.3. Indicateurs de durabilité

L'équivalence de performance peut être étudiée à l'aide d'indicateurs de durabilité qui sont des paramètres permettant d'évaluer la durabilité d'un matériau vis-à-vis d'un ou plusieurs

processus de dégradation.

Les principaux indicateurs de durabilité sont [AFGC, 2004] : la porosité accessible à l'eau [AFPC-AFREM, 1997], la porosité accessible au mercure [GranDuBé, 2007], la perméabilité au gaz [AFPC-AFREM, 1997], la perméabilité à l'eau liquide, le coefficient de diffusion (apparent ou effectif) des ions chlorure [GranDuBé, 2007], le coefficient de diffusion de l'O<sub>2</sub> [Tuutti, 1982], la teneur en Portlandite [GranDuBé, 2007], le coefficient d'absorption capillaire [AFPC-AFREM, 1997] et la résistivité électrique [Andrade *et al.*, 2001].

#### 1.2.3.4. Essais de performances et de caractérisation

Réaliser un essai de performance revient à évaluer le comportement d'un matériau (béton) soumis d'une manière amplifiée à des sollicitations physico-chimiques du même type que celles auxquelles il serait exposé une fois mis en place.

Les principaux essais de performances et de caractérisation utilisés sont [Ollivier et Vichot, 2008] : les essais destinés à appréhender la résistance du béton au gel [NF P 18-424, 2008 ; NF P 18-425, 2008], le test de performance permettant de qualifier une formule de béton vis-à-vis des risques liés à l'alcali-réaction [FD P 18-456, 2004], l'essai de carbonatation accélérée [XP P 18-458, 2008], la réactivité d'une formule de béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne [LCPC, 2007] et l'essai de lixiviation à *pH* constant [Francisco *et al.*, 2007].

#### 1.2.4. Prise en compte des additions dans la formulation : position de la norme

D'après la norme NF EN 206-1, la prise en compte des additions minérales dans la formulation des bétons est autorisée par le concept de liant équivalent :

- En remplaçant le rapport eau / ciment par le rapport eau / (ciment +  $k \times$  addition), l'eau étant par définition l'eau efficace (différence entre la quantité d'eau totale contenue dans le béton frais et la quantité d'eau absorbable par les granulats) et  $k$  un coefficient relatif à l'addition ;
- En remplaçant l'exigence relative au dosage minimal en ciment par la même exigence appliquée au liant équivalent. Ce dernier est constitué de ciment de type CEM I et d'une addition normalisée.

Pour tenir compte des apports respectifs des constituants vis-à-vis de la durabilité, la quantité de liant équivalent est définie par la formule :

$$L_{eq} = C + kA \quad (1.11)$$

avec :  $L_{eq}$  [kg/m<sup>3</sup>] est le liant équivalent ;  $C$  [kg/m<sup>3</sup>] est la quantité de ciment par mètre cube de béton ;  $k$  [-] est le coefficient de prise en compte de l'addition considérée, il vaut 0,4 ; 0,5 ou 0,6 dans le cas des cendres volantes et 0,9 pour le laitier de haut-fourneau [NF EN 206-1, 2004] ;  $A$  [kg/m<sup>3</sup>] est la quantité d'addition par m<sup>3</sup> de béton. La valeur maximale de  $A$  est définie, pour les différentes classes d'exposition, par le rapport  $A / (A + C)$  qui représente le taux de substitution du ciment par des additions minérales, dont les valeurs limites sont données dans l'annexe NA.F de la norme NF EN 206-1. Ces valeurs limites montrent que la norme n'autorise pas, dans son approche prescriptive, des rapports  $A / (A + C)$  supérieurs à 30 %. Cependant, aucune limite de  $A / (A + C)$  n'est fixée par la norme dans son approche performantielle (§ 1.2.3.2). Cette approche ouvre donc la porte à des préoccupations émergentes comme la prise en compte des aspects environnementaux dans la formulation des bétons.

### 1.3. Impact environnemental des bétons

Wathern [Wathern, 1988] définit l'impact sur l'environnement comme *l'effet, pendant un temps donné et sur un espace défini, d'une activité humaine sur une composante de l'environnement pris dans le sens large du terme (c'est-à-dire englobant les aspects biophysiques et humains), en comparaison de la situation probable advenant la non-réalisation du projet.*

Une méthodologie permettant de quantifier l'impact environnemental est l'analyse du cycle de vie.

#### 1.3.1. Analyse de cycle de vie appliquée aux produits en béton

L'analyse du cycle de vie est définie dans la norme NF EN ISO 14040 [NF EN ISO 14040, 2006] comme une *méthode qui étudie les aspects environnementaux et les impacts potentiels tout au long de la vie d'un produit (c'est-à-dire du berceau à la tombe), de l'acquisition de la matière première à sa production, son utilisation et sa disposition.*

La norme NF P 01-010, Qualité environnementale des produits de construction – Déclaration environnementale et sanitaire des produits de construction [NF P 01-010, 2004], permet aux industriels de déclarer les caractéristiques environnementales et sanitaires de leurs produits de construction sous forme d'une fiche de déclaration environnementale et sanitaire (FDES) conduite selon une démarche d'analyse de cycle de vie :

- Caractérisation du produit où est définie l'unité fonctionnelle (UF) qui peut être le



mètre linéaire, le m<sup>2</sup>, l'unité, etc. L'unité fonctionnelle prend en compte la durée de vie typique (DVT) qui comprend l'ensemble des constituants y compris les emballages ;

- Inventaire de cycle de vie où ce dernier est divisé en cinq étapes : la production, le transport de l'usine jusqu'au chantier, la mise en œuvre au sein de l'ouvrage, la vie en œuvre et la fin de vie ;
- Calcul d'indicateurs d'impacts du cycle de vie du produit : consommation de ressources énergétiques, épuisement des ressources, consommation d'eau, déchets solides, changement climatique, acidification atmosphérique, pollution de l'air, pollution de l'eau, destruction de la couche d'ozone stratosphérique, formation d'ozone photochimique et modification de la biodiversité ;
- Interprétation des résultats pour dégager des conclusions sur la santé et le confort.

### 1.3.2. Émissions de CO<sub>2</sub> des bétons

#### 1.3.2.1. Exemple d'un produit en béton

Une donnée d'inventaire de cycle de vie d'un produit en béton relative aux émissions de CO<sub>2</sub> est présentée dans ce paragraphe. Elle est extraite d'une déclaration environnementale élaborée à partir de données fournies par le Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi [SNBPE, 2011].

L'unité fonctionnelle consiste à assurer la fonction d'un mur porteur pour un bâtiment de type « R+4 ou plus » sur 1 m<sup>2</sup> de paroi, d'épaisseur 15 cm, pendant une annuité, tout en assurant une isolation acoustique (53 dB) et une isolation thermique (0,075 m<sup>2</sup> K/W). Le mur est en béton prêt à l'emploi, de classe d'exposition XF 1, de classe de résistance C 25/30, fabriqué selon la norme NF EN 206-1 avec un ciment Portland composé CEM II. La durée de vie typique est de 100 ans.

Il ressort de l'inventaire de cycle de vie que 45 kg équivalent CO<sub>2</sub> sont émis durant toute la durée de vie typique. Les émissions directement associées au matériau béton sont réparties comme suit : 68 % lors de la production, 25 % lors de la mise en œuvre, 2 % lors du transport et 5 % lors de la fin de vie.

À l'étape de production du béton, les principales sources d'émissions de CO<sub>2</sub> sont : 88 % lors de la production du ciment, 6 % lors de la production des granulats et 6 % lors du transport amont.

#### 1.3.2.2. Principale source d'émissions de CO<sub>2</sub> des bétons

Le précédent exemple montre que c'est la fabrication du ciment qui est la principale

source d'émissions de CO<sub>2</sub> liées au matériau béton.

D'autres analyses de cycle de vie de structures en béton trouvent qu'environ 85 % des émissions de CO<sub>2</sub> proviennent de la production du ciment [Parrott, 2002].

Ces résultats sont confirmés par ceux dont font état Flower et Sanjayan [Flower et Sanjayan, 2007], Habert et Roussel [Habert et Roussel, 2008] ainsi que Collins [Collins, 2010], qui ont abouti à la conclusion que parmi les différents composants du béton, le ciment représente la source principale d'émissions de CO<sub>2</sub> et d'impacts environnementaux en général (Figure 1.3).

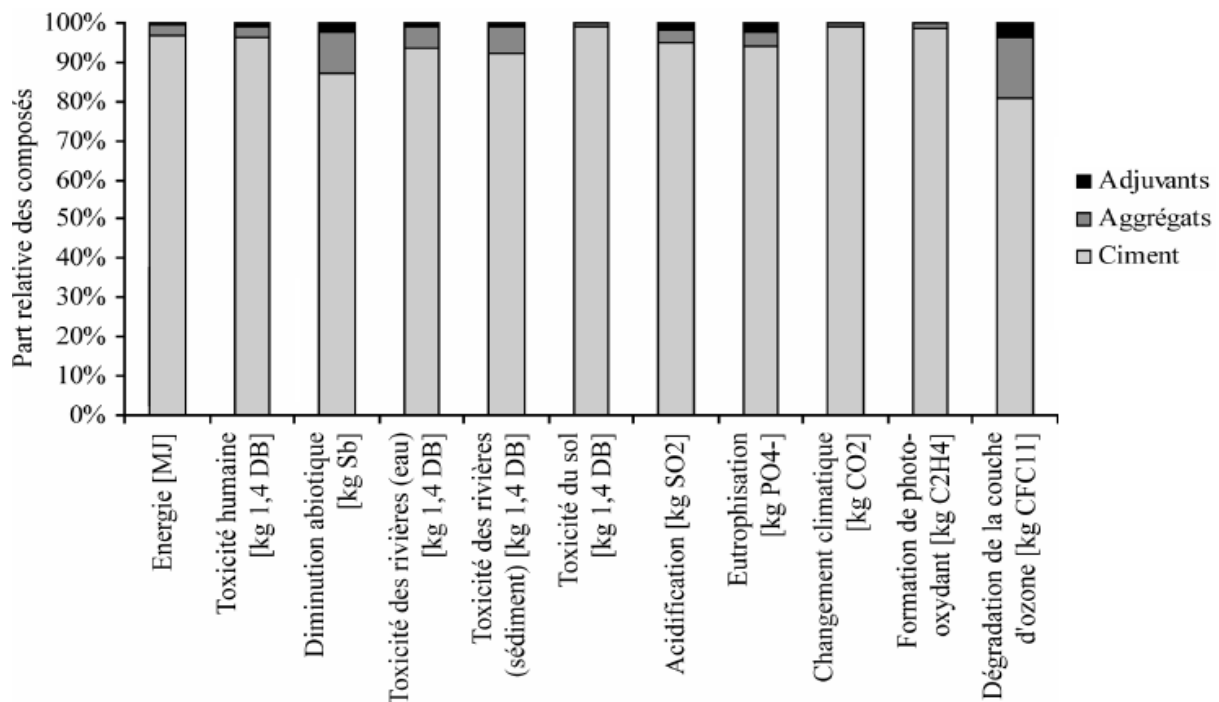


Figure 1.3 : Impact environnemental des composants du béton [Habert et Roussel, 2008].

La part importante du ciment dans les émissions de CO<sub>2</sub> du béton s'explique par les fortes émissions liées à sa production en cimenterie. En effet, la quantité de CO<sub>2</sub> émise lors de la fabrication du ciment correspond en moyenne mondiale à 810 kg de CO<sub>2</sub> émis par tonne de clinker [Hendriks *et al.*, 1998]. Ces émissions de CO<sub>2</sub> proviennent pour environ 30 % des combustibles brûlés pour la cuisson et environ 70 % de la décarbonatation du calcaire qui intervient lors de la transformation des matières premières du clinker en ses phases constitutives [Ollivier et Vichot, 2008].

### 1.3.2.3. Réduction des émissions de CO<sub>2</sub> des bétons

Par conséquent, le ciment apparaît comme un paramètre clé pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub>, et plus généralement l'impact sur l'environnement du béton. Deux solutions peuvent alors être adoptées :

— En cimenteries

En améliorant les performances des procédés de cuisson, l'industrie cimentière européenne a atteint le niveau de 600 kg de CO<sub>2</sub> par tonne de ciment [Habert et Roussel, 2008].

En ajoutant des additions minérales au clinker : fillers calcaires, ajouts pouzzolaniques (fumées de silice, cendres volantes, schistes calcinés) ou ajouts potentiellement hydrauliques (laitiers de haut-fourneau), les différents types de ciment sont obtenus. En moyenne, ces ciments avec ajouts pourraient réduire les émissions mondiales dues au clinker d'environ 21 % [Hendriks *et al.*, 1998].

Le graphique de la Figure 1.4 conforte le chiffre avancé par Hendriks *et al.*. En effet, cet histogramme présente une comparaison des émissions de CO<sub>2</sub> théoriques lors de la fabrication de différents types de ciment. La teneur massique en laitier dans chaque type de ciment augmente de 0 pour un ciment CEM I 52.5 N à plus de 81 % pour un ciment CEM III/C.

La figure montre clairement que la quantité de CO<sub>2</sub> émise diminue en augmentant la teneur en laitier dans le ciment. Néanmoins, cette 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].

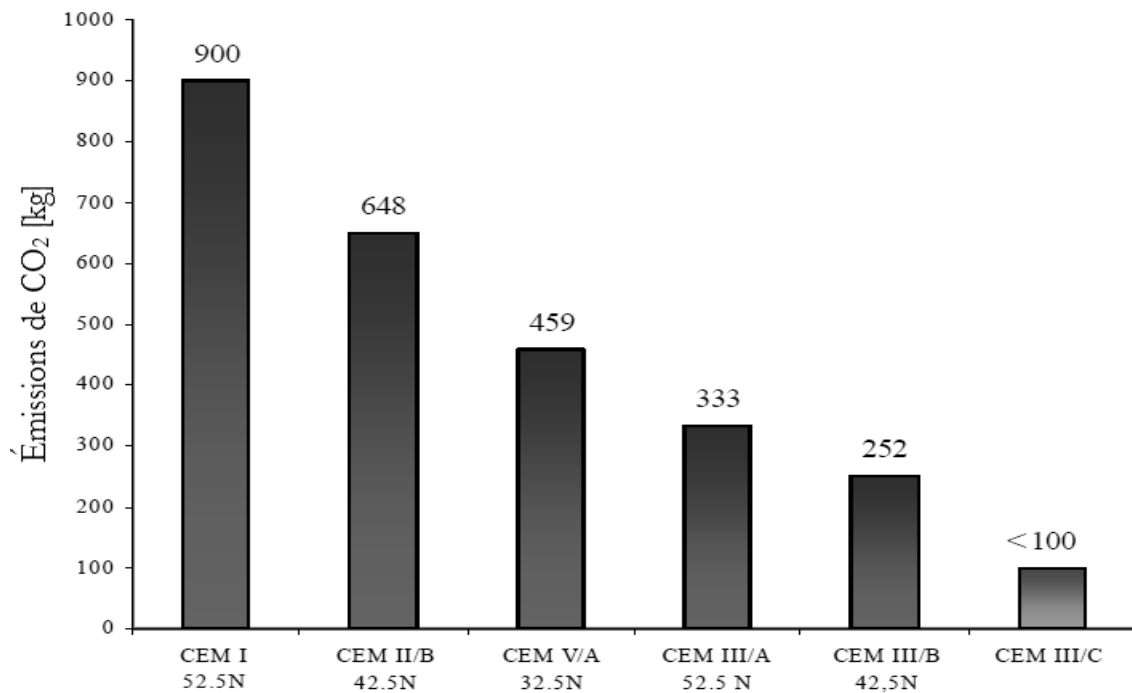


Figure 1.4 : Émissions directes de CO<sub>2</sub> par tonne de ciment [Rompaey, 2006].

— En centrales à béton

Une autre solution pour réduire les émissions de CO<sub>2</sub> du béton peut être adoptée directement en centrales à béton. Elle consiste à réduire le dosage en ciment du béton en remplaçant une partie du ciment par des additions minérales durant le malaxage. Ainsi Rosković et Bjegović [Rosković et Bjegović, 2005] ont montré qu'il était possible de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> de 24,6 % avec 25 % de substitution du ciment par des cendres volantes et de 29 % avec 30 % de substitution par du laitier de haut-fourneau. Flower et Sanjayan [Flower et Sanjayan, 2007] ont trouvé que les émissions de CO<sub>2</sub> pouvaient diminuer de 13 à 15 % avec une substitution de 25 % par des cendres volantes et de 22 % avec 40 % de remplacement par du laitier de haut-fourneau. Collins [Collins, 2010] a conclu à une possible réduction des émissions de 19 % avec un remplacement de 20 % par des cendres volantes, de 29 % avec 35 % de substitution par du laitier de haut-fourneau et de 55 % avec 65 % de remplacement par du laitier de haut-fourneau.

## 1.4. Conclusion

Optimiser le matériau béton d'un point de vue environnemental, en substituant une partie de son ciment par des additions minérales, s'avère nécessaire à la lumière de l'information primordiale tirée de ce chapitre, qu'est le fait que parmi les constituants du béton, le ciment représente la principale source d'impacts environnementaux.

Cette démarche est autorisée par la norme NF EN 206-1 à travers le concept de performance équivalente du béton. Un principe selon lequel le béton peut être formulé avec une forte teneur en addition minérale, sous réserve de prouver qu'il a une équivalence de performances avec celle d'un béton de référence, et notamment en termes de durabilité.

L'équivalence de performances peut alors être vérifiée vis-à-vis de la carbonatation, la plus répandue et la principale sollicitation environnementale des matériaux cimentaires. Ce processus de carbonatation est abordé dans le chapitre suivant.

# 2. Carbonatation atmosphérique des bétons

## 2.1. Introduction

Évoquer dans ce second chapitre bibliographique une notion aussi primordiale que la durabilité des bétons est un fait incontournable puisque dans ces travaux de thèse, c'est de l'étude de la carbonatation qu'il s'agit essentiellement. En effet, étant la plus répandue des agressions environnementales que subissent les matériaux cimentaires en général et les bétons en particulier, le phénomène de carbonatation, qui risque de mettre en péril des structures entières en favorisant la corrosion des aciers du béton armé, a ainsi été choisi dans ce travail pour étudier l'équivalence de performances des bétons vis-à-vis de la durabilité.

Le processus de carbonatation est donc décrit dans ce chapitre tout en passant en revue les principaux paramètres l'influençant ainsi que ses principales conséquences. Eu égard à la particularité des bétons faisant l'objet de cette étude, la carbonatation des bétons contenant des additions minérales, en particulier des cendres volantes et des laitiers de haut-fourneau, est abordée dans ce chapitre, où quelques méthodes usuelles de caractérisation expérimentale de la carbonatation sont ensuite exposées, pour finir par une succincte synthèse des travaux de modélisation de ce phénomène.

## 2.2. Durabilité des bétons : phénomène de carbonatation

La norme NF X 50-501 [NF X 50-501, 1982] définit la durabilité comme *l'aptitude d'une entité à accomplir une fonction dans des conditions données d'utilisation et de maintenance, jusqu'à ce qu'un état-limite soit atteint.*

Selon la norme NF EN 206-1, *la durée de vie d'un béton est la période durant laquelle son comportement dans la structure demeurera à un niveau compatible avec les exigences de performance de la structure si celle-ci est correctement entretenue.*

Les qualités du béton en compression, alliées à la bonne résistance des armatures à la traction, ont fait du béton armé un matériau de prédilection. Mais au cours de son utilisation, celui-ci connaît plus ou moins rapidement des altérations. Le point faible du béton armé en environnement agressif est son armature dont la corrosion constitue un danger potentiel pour la conservation et la stabilité des ouvrages. L'armature enrobée de béton bénéficie naturellement d'une haute protection contre la corrosion. En effet, le caractère fortement basique de ce milieu ( $pH \approx 12$  à  $13$ ) est à l'origine de la formation d'un film protecteur enveloppant l'armature : la couche passivante. Cependant, certains agents agressifs peuvent traverser le béton d'enrobage et dépassiver l'armature. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone atmosphérique ( $CO_2$ ) est l'une des principales causes de ce phénomène.

### 2.2.1. Processus de carbonatation des bétons

La carbonatation des bétons est la réaction de neutralisation des bases présentes dans le ciment hydraté, essentiellement la Portlandite et les CSH, par le dioxyde de carbone naturellement présent dans l'air à raison d'environ 0,035 % en volume.

Le processus de carbonatation peut être succinctement décrit comme suit : le dioxyde de carbone atmosphérique diffuse dans le béton sous forme gazeuse, se dissout dans la solution interstitielle et réagit avec les hydrates de la pâte de ciment, notamment la Portlandite, pour former des carbonates de calcium  $CaCO_3$  qui existent à l'état solide sous trois formes cristallines différentes : la calcite, l'aragonite et la vaterite [Houst, 1992]. Cette réaction s'accompagne d'une diminution du  $pH$  de la solution interstitielle à une valeur inférieure à 9, dépassivant ainsi les aciers dans le cas du béton armé ou précontraint et favorisant, par conséquent, leur corrosion.

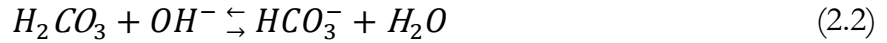
#### 2.2.1.1. Diffusion du $CO_2$ dans le béton et sa dissolution dans la solution interstitielle

Sous l'effet d'un gradient de concentration, le dioxyde de carbone atmosphérique diffuse dans le réseau poral du béton et se dissout dans la solution interstitielle. Selon le  $pH$  de la solution interstitielle, le  $CO_2$  en solution peut prendre différentes formes [Pascal, 1968 ; Valsaraj, 199] :

- Il se forme de l'acide carbonique si  $pH < 4$



- Il se forme de l'ion bicarbonate si  $6 < pH < 10,5$



– Il se forme de l'ion carbonate si  $pH > 10,5$



Cette dernière configuration prédomine dans le cas de bétons sains, avant toute attaque chimique.

### 2.2.1.2. Carbonatation de la Portlandite

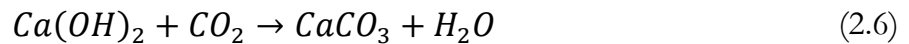
Parallèlement à la réaction (2.3) où les ions hydroxyle ( $OH^-$ ) sont consommés, les ions carbonate ( $CO_3^{2-}$ ) réagissent avec les ions calcium ( $Ca^{2+}$ ), naturellement présents du fait de la dissolution partielle de la Portlandite (équilibre chimique), selon la réaction :



Ceci crée un déséquilibre chimique qui favorise la dissolution de la Portlandite :



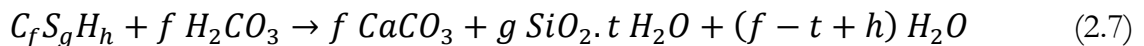
Le mécanisme de carbonatation de la Portlandite est souvent simplifié en écrivant :



### 2.2.1.3. Carbonatation des autres hydrates des bétons

La Portlandite est l'hydrate qui se carbonate le plus rapidement. Toutefois, les autres produits d'hydratation réagissent aussi en présence de  $CO_2$ .

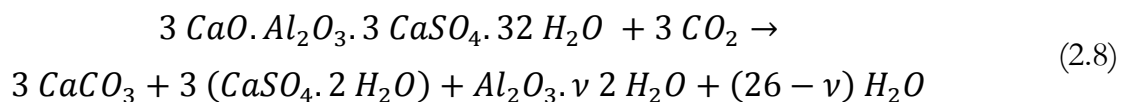
Les silicates de calcium hydratés (CSH) se carbonatent selon la réaction suivante :



avec : C = CaO ; S = SiO<sub>2</sub> et H = H<sub>2</sub>O.

La carbonatation du monosulfoaluminate de calcium (AF<sub>m</sub>) produit du gypse [Thiery, 2005].

La décomposition par carbonatation du trisulfoaluminate de calcium (AF<sub>t</sub>) forme de la calcite, du gypse et un gel d'alumine [Nishikawa *et al.*, 1992] suivant la réaction :





De par leur faible présence dans les bétons, la carbonatation de ces hydrates est souvent négligée.

## 2.2.2. Principaux paramètres influençant la carbonatation des bétons

La cinétique de carbonatation des bétons est influencée par une multitude de paramètres liés aux caractéristiques des bétons et à leur milieu environnant.

### 2.2.2.1. Paramètres intrinsèques aux bétons

#### — Rapport eau/ciment (E/C)

Toutes les études réalisées pour déterminer l'influence du rapport E/C sur la cinétique de carbonatation s'accordent à conclure que plus ce rapport est bas, plus la vitesse de carbonatation est faible [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Skjolsvol, 1986 ; Papadakis *et al.*, 1992 ; Loo *et al.*, 1994 ; Al-Khaiat et Fattuhi, 2002 ; Sulapha *et al.*, 2003 ; Song *et al.*, 2006]. En effet, la porosité d'un béton dépend en grande partie du rapport E/C. Plus il est élevé, plus la quantité d'eau libre évaporable est grande. En s'évaporant, cette eau laisse des vides qui favorisent la diffusion du CO<sub>2</sub>.

#### — Dosage en ciment

Un dosage en ciment élevé diminue la profondeur de carbonatation [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Parrott, 1987 ; Duval, 1992] car il réduit la porosité du béton, améliore sa compacité et augmente la quantité de produits carbonatables.

#### — Additions minérales

Des travaux réalisés sur divers matériaux cimentaires, avec des protocoles expérimentaux différents, montrent que la présence dans le ciment (ciments avec ajouts) ou le béton de cendres volantes, laitiers de haut-fourneau ou pouzzolanes augmente la profondeur carbonatée [Hamada, 1968 ; Meyer, 1968 ; Vénuat et Alexandre, 1968 ; Tsukayama *et al.*, 1980 ; Ho et Lewis, 1983 ; Matthews, 1984 ; Byfors, 1985 ; Fattuhi, 1986 ; Litvan et Mayer, 1986 ; Osborne, 1986 ; Paillère *et al.*, 1986 ; Skjolsvol, 1986 ; Bier, 1986 ; Lin et Fu, 1987 ; Nagataki *et al.*, 1987 ; Ohga et Nagataki, 1989 ; Osborne, 1989 ; Thomas *et al.*, 1990 ; Papadakis *et al.*, 1992 ; Thomas et Matthews, 1992 ; Müller et Sickert, 1995 ; Osborne, 1999 ; Khan et Lynsdale, 2002 ; Atiş, 2003 ; Sulapha *et al.*, 2003 ; Khunthongkeaw *et al.*, 2006 ; Sisomphon et Franke, 2007].

Ces additions minérales génèrent des bétons à faible teneur en Portlandite (produit carbonatable). Toutefois, elles permettent de diminuer la porosité et l'effet négatif peut

être annulé [Houst, 1992].

— Résistance à la compression

La profondeur de carbonatation diminue lorsque la résistance en compression à 28 jours s'accroît [Smolczyk, 1976 ; Tsukayama *et al.*, 1980 ; Wierig, 1984 ; Nischer, 1986 ; Parrott, 1987]. Cependant, deux bétons de même résistance mécanique peuvent avoir deux rapports E/C distincts et donc deux comportements différents vis-à-vis de la carbonatation.

— Perméabilité au gaz

La profondeur de carbonatation diminue avec la diminution de la perméabilité [Lawrence, 1984 ; Gräf et Grube, 1986 ; Schölink et Hilsdorf, 1989].

— Degré de saturation des pores en eau liquide

Si le béton est totalement saturé en eau liquide, la diffusion du CO<sub>2</sub> n'est possible qu'à travers la solution interstitielle, ceci freine considérablement la progression de la carbonatation dans la mesure où les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'air et dans l'eau sont respectivement de l'ordre de 10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s et 10<sup>-9</sup> m<sup>2</sup>/s. En revanche, si le degré de saturation est trop faible, la dissolution du CO<sub>2</sub> est fortement limitée et la cinétique de carbonatation des hydrates est alors ralentie [Thiery, 2005].

#### 2.2.2.2. Paramètres extrinsèques aux bétons

— Cure

Une bonne cure, qui consiste à maintenir le béton dans des conditions de température et d'humidité relative propices à une meilleure hydratation [Delmi, 2004], diminue la vitesse de carbonatation [Bier, 1986 ; Fattuhi, 1988 ; Loo *et al.*, 1994 ; Sickert, 1997 ; Atiş, 2003]. Contrairement à une conservation à l'air libre, une cure dans l'eau favorise l'hydratation du ciment et réduit ainsi la porosité du béton ce qui conduit à un béton plus résistant à la carbonatation. Cette résistance à la carbonatation est d'autant plus importante que la durée de la cure est longue.

— Humidité relative

La vitesse de carbonatation est considérablement influencée par l'humidité relative du milieu environnant [Verbeck, 1958 ; Wierig, 1984 ; Bakker, 1988 ; De Ceukelaire et Van Nieuwenburg, 1993 ; Van Balen et Van Gemert, 1994 ; Sætta *et al.*, 1995 ; Roy *et al.*,

1999].

Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permette la diffusion du CO<sub>2</sub> gazeux et suffisamment élevée pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse [AFGC, 2004].

Selon les bétons, il est souvent admis que la vitesse de carbonatation est maximale entre 50 et 70 % d'humidité relative. En dessous de 50 % et au-dessus de 90 à 95 % la vitesse est très faible ou nulle [Houst, 1992].

— Concentration en CO<sub>2</sub>

Des études montrent qu'une augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> accroît la vitesse de carbonatation [Nischer, 1984 ; Parrott, 1987 ; Sanjuán et Del Olmo, 2001]. En fournissant du CO<sub>2</sub> en quantités continuellement suffisantes, les produits carbonatés à une profondeur donnée se carbonatent rapidement et se consomment donc d'autant. Ainsi, le front de carbonatation avance plus vite.

— Température

L'augmentation de température a deux effets opposés sur la vitesse de carbonatation : d'une part, elle accélère les réactions chimiques [Van Balen et Van Gemert, 1994], favorise le séchage des pores et ainsi l'accès du CO<sub>2</sub> dans le réseau poral. D'autre part, elle diminue la solubilité du CO<sub>2</sub> et réduit sa concentration dans la phase gazeuse [Chaussadent, 1997].

### 2.2.3. Principales conséquences de la carbonatation

#### 2.2.3.1. Diminution du *pH* et amorçage de la corrosion

La principale conséquence de la carbonatation est évidemment la baisse du *pH* due à la dissolution de la Portlandite dans la solution interstitielle. Cette diminution de *pH* détruit la couche passivante et amorce ainsi la corrosion des armatures du béton armé ou précontraint lorsque le *pH* chute à une valeur d'environ 9 à leur profondeur d'enrobage.

Le modèle conceptuel de corrosion par carbonatation (ou pénétration des chlorures) des aciers dans le béton armé (Figure 2.1) montre que les processus liés à la corrosion se développent selon deux périodes [Tuutti, 1982 ; Baroghel-Bouny, 2005]. Dans le cas de la carbonatation, il est possible de résumer :

- Période d'incubation, elle correspond à la phase où le CO<sub>2</sub> transite dans le béton et où des processus physico-chimiques à l'origine de la corrosion des armatures peuvent

avoir lieu à l'échelle microscopique, mais où aucune dégradation n'est encore visible à l'échelle macroscopique d'observation. Elle peut donc être définie comme le temps requis pour que les aciers soient dépassivés par la carbonatation ;

- Période de propagation, la phase où la corrosion s'amorce et des dégradations se développent.

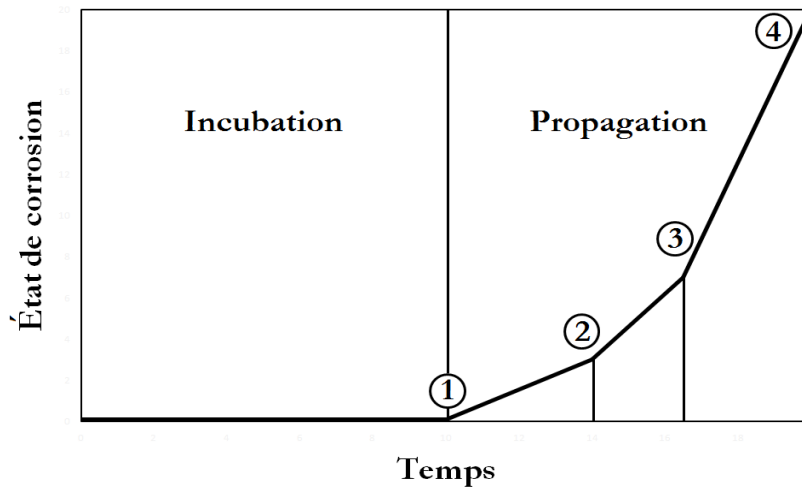


Figure 2.1 : Diagramme de Tuutti modifié : (1) dépassivation des armatures, (2) apparition des fissures, (3) éclatement du béton en parement et (4) ruine [Baroghel-Bouny, 2005].

### 2.2.3.2. Modification de la porosité

La réaction de carbonatation des hydrates entraîne une augmentation du volume de la phase solide. Cette augmentation, de 3 à 19 % selon que le produit de réaction est de l'aragonite ou de la vaterite [Vénuat, 1978], se traduit par une notable réduction de porosité modifiant ainsi la distribution des tailles de pores [Pihlajavaara, 1968 ; Vénuat, 1978 ; Houst *et al.*, 1983 ; Hilsdorf *et al.*, 1984 ; Bier, 1986 ; Ngala et Page, 1997 ; Miragliotta *et al.*, 1999 ; Thiery, 2005 ; Delmi *et al.*, 2005 ; Metalssi, 2006 ; Metalssi et Aït-Mokhtar, 2009].

### 2.2.3.3. Retrait de carbonatation

Bien que la carbonatation entraîne une augmentation du volume de la phase solide, celle-ci induit un retrait et non un gonflement.

Powers [Powers, 1962] émet l'hypothèse selon laquelle ce retrait est dû à la dissolution des cristaux de Portlandite alors que ceux-ci sont soumis à des contraintes de compression, ce qui provoque une contraction dimensionnelle.

Hunt et Tomes [Hunt et Tomes, 1962] indiquent que c'est la diminution de la quantité d'eau chimiquement liée, faisant partie des CSH, qui provoque un retrait du matériau.

Selon Swenson et Sereda [Swenson et Sereda, 1967], le retrait de carbonatation ne serait pas uniquement dû à la carbonatation de la Portlandite, mais s'expliquerait également par la déshydratation et par la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des CSH.

#### 2.2.3.4. Modification des propriétés mécaniques

Les microcristaux de carbonate de calcium qui se forment à partir de la carbonatation des hydrates colmatent en partie les pores du béton et augmentent ses résistances mécaniques. En effet, il est bien connu que le  $\text{CaCO}_3$  qui se forme par carbonatation de la Portlandite est un excellent liant. C'est lui qui d'ailleurs assure l'essentiel de la résistance mécanique des mortiers de chaux [Houst, 1989].

La résistance à la compression et à la flexion de bétons au ciment CEM I conservés dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$  peut augmenter au maximum jusqu'à 30 % par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de  $\text{CO}_2$  [Lea, 1970].

La résistance à la compression et à la flexion de mortiers modifiés polymères augmente d'environ 48 % après 5 jours de carbonatation accélérée [Metalssi, 2006].

La résistance à la traction est également augmentée par la carbonatation, notamment dans le cas de mortiers médiocres et relativement poreux. Cette augmentation est marquée par un accroissement du module d'Young [Meyers, 1949].

En revanche, la résistance mécanique après carbonatation diminue lorsque la teneur en clinker des ciments est inférieure à 40 % [Houst, 1992].

#### 2.2.3.5. Modification des propriétés de transfert

La réaction de carbonatation diminue le coefficient de diffusion effectif des gaz, toutefois la carbonatation naturelle ne semble pas affecter la perméabilité au gaz [Daimon *et al.*, 1971] ni la perméabilité à l'eau liquide [Meyer, 1968].

#### 2.2.3.6. Modification de la teneur en eau

La réaction de carbonatation libère de l'eau de structure dans la solution interstitielle. Cette eau libérée, qui augmente la teneur en eau évaporable dans le réseau poral du béton [Pihlajavaara, 1968 ; Swenson et Sereda, 1968], peut participer à la composition de la solution interstitielle et contribuer au transport d'agents agressifs [Thiery, 2005]. Elle peut aussi augmenter le degré de saturation et ralentir ainsi la progression de la carbonatation.

## 2.3. Carbonatation des bétons contenant des additions minérales

Dans les paragraphes suivants, sont présentés quelques résultats de travaux expérimentaux sur la carbonatation de bétons aux cendres volantes et au laitier de haut-fourneau, les deux additions minérales entrant dans la composition des bétons étudiés dans ces travaux de thèse.

### 2.3.1. Bétons contenant des cendres volantes

Selon les travaux de Thomas et Matthews [Thomas et Matthews, 1992], bien que des bétons à 15 et 30 % de substitution massive du ciment Portland par des cendres volantes se carbonatent relativement plus que des bétons au ciment Portland de mêmes résistances, la différence est très mineure. En revanche, elle est plus importante lorsque les bétons contiennent 50 % de cendres volantes ; ces essais de carbonatation ayant été menés en conditions aussi bien naturelles qu'accéléérées.

D'après Khan et Lynsdale [Khan et Lynsdale, 2002], la profondeur de carbonatation naturelle, mesurée sur des bétons de 2 ans, augmente linéairement avec l'augmentation du taux de substitution massive du ciment Portland par des cendres volantes. Pour chaque augmentation de 10 % du taux de substitution, la profondeur de carbonatation augmente d'environ 0,3 mm.

Atiş [Atiş, 2003] montre qu'un béton à 70 % de substitution massive du ciment Portland par des cendres volantes se carbonate, en conditions accélérées, plus qu'un béton au seul ciment Portland. Toutefois, à uniquement 50 % de substitution, l'effet opposé se produit ou bien les deux bétons ont des profondeurs de carbonatation comparables.

Selon Sisomphon et Franke [Sisomphon et Franke, 2007], des bétons à 25 et 50 % de substitution massive du ciment Portland par des cendres volantes se carbonatent, en conditions accélérées et naturelles, plus qu'un béton au ciment Portland. Les auteurs montrent aussi que la différence est plus importante dans le cas de 50 % de cendres volantes.

D'autres travaux concluent que la résistance à la carbonatation est d'autant plus faible que le taux de substitution du ciment Portland par des cendres volantes est plus élevé [Ho et Lewis, 1983 ; Byfors, 1985 ; Paillère *et al.*, 1986 ; Ohga et Nagataki, 1989 ; Sulapha *et al.*, 2003].

### 2.3.2. Bétons contenant du laitier de haut-fourneau

Litvan et Mayer [Litvan et Mayer, 1986] montrent que des bétons à base de ciment au laitier de haut-fourneau se carbonatent, après dix-huit années d'exposition en conditions naturelles, d'environ 70 % plus que des bétons au ciment Portland.

Selon Osborne [Osborne, 1986], des bétons à 70 et 80 % de substitution massive du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau se carbonatent, en conditions naturelles, beaucoup plus que des bétons au seul ciment Portland. L'auteur conclut dans d'autres de ses travaux [Osborne, 1989 ; Osborne, 1999] que des bétons à 50 % de substitution du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau montrent la même résistance à la carbonatation naturelle que des bétons au ciment Portland.

Thomas *et al.* [Thomas *et al.*, 1990] sont arrivés à la même conclusion qu'Osborne concernant des bétons à 50 % de substitution par du laitier de haut-fourneau.

Sisomphon et Franke [Sisomphon et Franke, 2007] trouvent qu'un béton à base de ciment au laitier de haut-fourneau (CEM III/B) se carbonate, en conditions accélérées et naturelles, d'environ 65 % plus que des bétons au ciment Portland.

D'après Bouikni *et al.* [Bouikni *et al.*, 2009], des bétons à 65 % de substitution massive du ciment Portland par du laitier de haut-fourneau se carbonatent, en conditions naturelles, entre 15 et 30 % plus que des bétons à 50 % de substitution.

### 2.3.3. Analyse

Il ressort de cette synthèse de résultats de travaux sur la carbonatation des bétons aux cendres volantes et au laitier de haut-fourneau, que ces deux additions minérales diminuent la résistance des bétons à la carbonatation. Toutefois, les taux de substitution à partir desquels leur effet devient significatif diffèrent selon les auteurs.

Ces bétons ont une faible teneur en clinker dans la mesure où une partie de leur ciment est remplacée par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. Par conséquent, ils ont une faible quantité de Portlandite.

Sachant que la cinétique de carbonatation est plus importante lorsque la quantité de Portlandite (principal produit carbonatable) présente est plus faible, la cinétique de carbonatation est donc accélérée en présence de cendres volantes et de laitier de haut-fourneau.

De surcroît, les bétons incorporant des cendres volantes ont une plus faible teneur en Portlandite car celle-ci réagit avec la silice contenue dans les cendres volantes, de sorte qu'une plus petite quantité de CO<sub>2</sub> est nécessaire pour consommer toute la Portlandite en

produisant du  $\text{CaCO}_3$  [Neville, 2000]. Cependant, la réaction pouzzolanique (un bon mûrissement est nécessaire afin que cette réaction se produise) densifie la structure de sorte que la diffusivité est réduite et que la cinétique carbonatation s'en trouve ralentie [Bier, 1986].

## 2.4. Méthodes de caractérisation expérimentale de la carbonatation

L'essai de carbonatation des bétons peut être effectué selon deux modes d'exposition :

### — Carbonatation naturelle

Bien qu'il soit très long, cet essai reflète davantage la réalité car il consiste à conserver des échantillons directement à l'air libre, en salle ou *in situ*.

### — Carbonatation accélérée

L'essai consiste à placer des échantillons dans une enceinte hermétique régulée en humidité relative, en température et en concentration de  $\text{CO}_2$ .

Les valeurs de ces trois paramètres, ainsi que les traitements que subissent les échantillons avant leur mise en enceinte, varient selon les laboratoires et les normes en vigueur dans chaque pays. En France, cet essai fait l'objet de la norme XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008].

Pour les deux types d'essai, le processus de carbonatation est caractérisé par différentes méthodes dont certaines sont citées dans les paragraphes suivants.

### 2.4.1. Détection par pulvérisation à la phénolphthaléine

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.

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 (Figure 2.2).



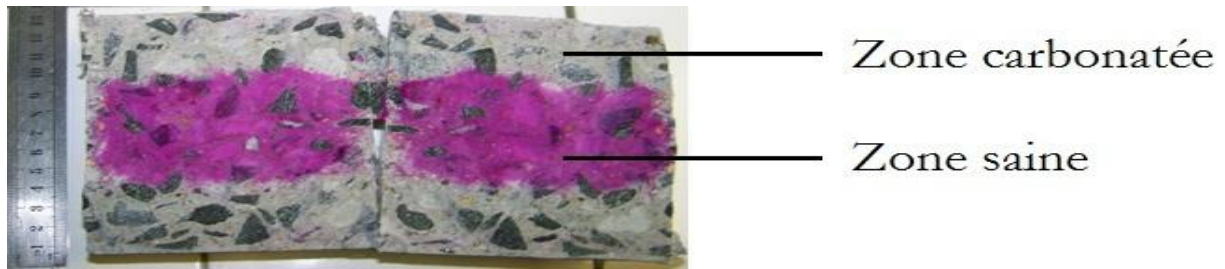


Figure 2.2 : Mesure de la profondeur de carbonatation détectée par la phénolphthaléine.

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 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  $pH$  supérieur à 9. En effet, sachant que la dépassivation des armatures peut se produire pour un  $pH$  égal à 11,4 [Parrott, 1987], il est probable que la zone où il y a risque de corrosion soit plus profonde dans le matériau que le front relevé par la phénolphthaléine ( $pH = 9$  à  $\pm 1$  unité  $pH$  près).

#### 2.4.2. Analyse thermogravimétrique « ATG »

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.

A partir des courbes de suivi de masse en fonction de la température, les hydrates, essentiellement la Portlandite, sont quantifiés dans la plage de température correspondant à leur déshydroxylation. De la même manière, la calcite et notamment celle formée par carbonatation, est quantifiée dans sa plage de température de décomposition.

En revanche, la difficulté de l'ATG reste la détermination de ces intervalles de température qui varient selon les auteurs [Mounanga, 2003]. De surcroît, dans le cas de bétons comportant des granulats calcaires, il est difficile de différencier le carbonate de calcium formé par carbonatation de celui apporté par les granulats.

L'ATG peut être couplée à une analyse chimique dans le but de doser la fraction de ciment réellement présente dans l'échantillon, et pouvoir ainsi quantifier les différents éléments notamment les hydrates pour un volume élémentaire représentatif de matériau et ce, indépendamment de la ségrégation de la phase cimentaire, ainsi que de l'état hydrique et de carbonatation [Thiery, 2005].

### 2.4.3. Microscopie électronique à balayage « MEB »

La microscopie électronique à balayage permet de visualiser la carbonatation des hydrates où le changement de microstructure est mis en évidence. Le carbonate de calcium apparaît sous forme grenue sur les hydrates superficiellement carbonatés et sous forme de floccules sur les régions complètement carbonatées [Delmi, 2004].

### 2.4.4. Gammadensimétrie

La gammadensimétrie est une méthode non destructive fondée sur l'absorption par la matière des rayons  $\gamma$  émis par une source radioactive de  $^{137}\text{Cs}$ .

Lorsque la carbonatation progresse dans un béton, elle induit localement une augmentation significative de masse volumique reliée à la quantité de  $\text{CO}_2$  fixée sur la matrice cimentaire [Thiery, 2005].

### 2.4.5. Diffraction des rayons X « DRX »

La diffraction des rayons X permet, en plus de la mesure des proportions des hydrates et des carbonates de calcium formés par carbonatation, la caractérisation des variétés cristallographiques d'un même minéral, telles les trois formes de carbonate de calcium (calcite, vaterite et aragonite) où chaque type a une intensité de réflexion propre à sa structure cristalline [Rafäi *et al.*, 1991 ; Fumiaki *et al.*, 2000]. Toutefois, cette technique ne permet pas d'identifier les composés semi-cristallins ou amorphes [Hyvert, 2009].

### 2.4.6. Résonance magnétique nucléaire « RMN »

La résonance magnétique nucléaire permet de suivre les modifications structurales des silicates par la résonance magnétique de l'élément chimique  $^{29}\text{Si}$  suite à l'application d'un champ magnétique dans l'échantillon à tester [Richardson *et al.*, 1993 ; Valls et Vàsquez, 2001]. Comme les CSH contiennent une proportion de silice ( $\text{SiO}_2$ ), leur formation ainsi que leur carbonatation sont suivies grâce à cette technique [Delmi, 2004].

## 2.5. Modélisation de la carbonatation

### 2.5.1. Approche simplifiée

En considérant que la vitesse de carbonatation est contrôlée par la diffusion, sous gradient de concentration du  $\text{CO}_2$  dans le réseau poral du béton, la 1<sup>ère</sup> loi de diffusion de Fick peut alors s'écrire [Kropp, 1995] :

$$m_{CO_2} = -D_{CO_2} S \frac{\Delta[CO_2]}{X_C} t \quad (2.9)$$

avec :  $m_{CO_2}$  [kg] est la masse de  $CO_2$  diffusant à travers une épaisseur élémentaire à la profondeur  $X_C$  ;  $D_{CO_2}$  [ $m^2/s$ ] est le coefficient de diffusion effectif du  $CO_2$  ;  $S$  [ $m^2$ ] est la section à travers laquelle le  $CO_2$  diffuse ;  $\Delta[CO_2]$  [ $kg/m^3$ ] est la différence de concentration en  $CO_2$  entre l'air ambiant et le front de carbonatation ;  $X_C$  [m] est la profondeur de carbonatation et  $t$  est le temps [s].

La masse de  $CO_2$   $m_{CO_2}$  [kg] nécessaire pour augmenter la profondeur de carbonatation d'un incrément  $dx$  est donnée par :

$$m_{CO_2} = Q_{CO_2} S dx \quad (2.10)$$

avec :  $Q_{CO_2}$  [ $kg/m^3$ ] est la teneur en  $CO_2$  nécessaire à la carbonatation des substances alcalines contenues dans un volume de béton unitaire.

En insérant l'équation (2.10) dans l'équation (2.9), la relation suivante est obtenue :

$$X_C dx = -D_{CO_2} \frac{\Delta[CO_2]}{Q_{CO_2}} t \quad (2.11)$$

En admettant un certain nombre d'hypothèses ( $D_{CO_2}$ ,  $Q_{CO_2}$  et  $\Delta[CO_2]$  supposés constants), l'intégration de l'équation (2.11) donne :

$$X_C^2 = 2 D_{CO_2} \frac{\Delta[CO_2]}{Q_{CO_2}} t \quad (2.12)$$

Cette dernière équation peut s'écrire sous la forme bien connue :

$$X_C = A_c \sqrt{t} \quad (2.13)$$

où :

$$A_c = \sqrt{\frac{2 D_{CO_2} \Delta[CO_2]}{Q_{CO_2}}} \quad (2.14)$$

De nombreux modèles de carbonatation ont été élaborés sous la forme présentée dans l'équation (2.13), où la valeur du coefficient  $A_c$  se rapporte à des données liées aux caractéristiques du béton et à son milieu environnant, i.e. les paramètres influençant la carbonatation (§ 2.2.2).

## 2.5.2. Principaux modèles de carbonatation

### 2.5.2.1. Modèle de Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1989]

Ce modèle analytique, validé par des essais de carbonatation accélérée, prend en compte en plus des cinétiques de carbonatation, celles des réactions d'hydratation et de dissolution des hydrates. L'expression de la profondeur de carbonatation proposée par les auteurs est :

$$X_c = \sqrt{\frac{2 D_{CO_2} [CO_2]}{[CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S]}} \sqrt{t} \quad (2.15)$$

où :

$$D_{CO_2} = p \left( \frac{\varepsilon}{\frac{K_l}{\rho_{K_l}} + \frac{A}{\rho_A} + \frac{E}{\rho_E}} \right)^q \left( 1 - \frac{HR}{100} \right)^\gamma \quad (2.16)$$

avec :  $X_c$  [m] est la profondeur de carbonatation ;  $D_{CO_2}$  [ $m^2/s$ ] est le coefficient de diffusion du  $CO_2$  dans la zone carbonatée du béton ;  $[CO_2]$  [ $mol/m^3$ ] est la concentration molaire du  $CO_2$  dans la phase gazeuse au contact du béton ;  $[CH]$ ,  $[CSH]$ ,  $[C_3S]$  et  $[C_2S]$  [ $mol/m^3$ ] sont les concentrations molaires de chacun des constituants réactifs dans le béton durant la carbonatation ;  $t$  est le temps [s] ;  $\varepsilon$  [-] est la porosité du béton ;  $K_l$ ,  $A$  et  $E$  [ $kg/m^3$ ] sont respectivement les quantités de clinker, d'addition minérale et d'eau par unité de volume du béton ;  $\rho_{K_l}$ ,  $\rho_A$  et  $\rho_E$  [ $kg/m^3$ ] sont respectivement les masses volumiques du clinker, de l'addition minérale et de l'eau ;  $HR$  [%] est l'humidité relative dans le réseau poral ;  $\gamma$  [-] est une constante empirique ;  $p$  et  $q$  sont des constantes dépendant du rapport  $E/C$ .

Dans ce modèle, le coefficient de diffusion du  $CO_2$  est empirique et dépend de la porosité du béton et de l'humidité relative dans son réseau poral. Cependant, l'évolution de la porosité durant la carbonatation n'est pas prise en compte. De plus, l'humidité dans les pores ne peut être déterminée qu'en la supposant en équilibre avec l'humidité ambiante.

### 2.5.2.2. Modèle de Bakker [Bakker, 1993]

Ce modèle empirique prend en compte l'effet des cycles mouillage/séchage sur la carbonatation naturelle des bétons. Il exprime la profondeur de carbonatation après  $n$  cycles d'humidification/séchage comme suit :

$$X_C = \sqrt{\frac{2 D_{CO_2} \Delta[CO_2]}{Q_C}} \sqrt{t_{eff}(n)} \quad (2.17)$$

où :

$$t_{eff}(n) = \sum_{i=1}^n \left[ t_d(i) - \left( \frac{X_S(i-1)}{\sqrt{\frac{2 D_V \Delta C_V}{Q_E}}} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

avec :  $X_C$  [m] est la profondeur de carbonatation ;  $D_{CO_2}$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion effectif du CO<sub>2</sub> ;  $\Delta[CO_2]$  [kg/m<sup>3</sup>] est la différence de concentration en CO<sub>2</sub> entre l'air ambiant et le front de carbonatation ;  $Q_C$  [kg/m<sup>3</sup>] est la quantité de produits carbonatables par unité de volume de béton ;  $t_{eff}(n)$  [s] est le temps efficace d'exposition qui tient compte de la déduction des durées d'humidification et de séchage intermédiaires, i.e. la durée pendant laquelle la carbonatation du béton peut avoir lieu ;  $t_d(i)$  [s] est la durée de la  $i^{\text{ème}}$  période de séchage ;  $X_S(i-1)$  [m] est la profondeur de carbonatation après la  $(i-1)^{\text{ème}}$  période d'humidification ;  $D_V$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau dans le béton ;  $\Delta C_V$  [kg/m<sup>3</sup>] est la différence de concentration en vapeur d'eau entre l'air ambiant et le front d'évaporation et  $Q_E$  [kg/m<sup>3</sup>] est la quantité d'eau évaporable par unité de volume du béton.

Dans ce modèle, Bakker considère que la carbonatation du béton est stoppée lorsque celui-ci est saturé en eau. En séchant, la zone du béton exposée au CO<sub>2</sub> permet à nouveau la diffusion du gaz dans le réseau poral, ce qui conduit à la reprise du processus de carbonatation et ainsi à sa progression dans le béton. L'auteur suppose alors qu'il faut au moins que les premiers millimètres du béton soient secs pour que s'amorce la carbonatation. Toutefois, il ne tient pas compte de la porosité du béton.

### 2.5.2.3. Modèle de Saetta *et al.* [Saetta *et al.*, 1993]

Ce modèle numérique prend en compte l'influence des transferts hydriques et thermiques dans les bétons sur leur carbonatation en conditions naturelles ou accélérées. Il exprime la vitesse de formation du CaCO<sub>3</sub> à l'aide de la formule suivante :

$$V = \frac{\partial Q_{CaCO_3}}{\partial t} = \zeta f(HR) \frac{Q_{CO_2}}{Q_{CO_2_{max}}} \left( 1 - \frac{Q_{CaCO_3}}{Q_{CaCO_3_{max}}} \right) N \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (2.19)$$

où :

$$\begin{aligned}
f(HR) &= 0 && \text{pour} && 0 \leq HR \leq 0,5 \\
f(HR) &= 2,5(HR - 0,5) && \text{pour} && 0,5 < HR \leq 0,9 \\
f(HR) &= 1 && \text{pour} && 0,9 < HR \leq 1
\end{aligned}
\tag{2.20}$$

avec :  $V$  [kg/m<sup>3</sup> s] est la vitesse de carbonatation ;  $\zeta$  [-] est un paramètre empirique tenant compte des caractéristiques du béton ;  $HR$  [-] est l'humidité relative dans le réseau poral du béton ;  $Q_{CO_2}$  et  $Q_{CO_2max}$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement la quantité de CO<sub>2</sub> instantanée et maximale contenues dans 1 m<sup>3</sup> de béton ;  $Q_{CaCO_3}$  et  $Q_{CaCO_3max}$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement la quantité de CaCO<sub>3</sub> instantanée et maximale contenues dans 1 m<sup>3</sup> de béton ;  $N$  [-] est le coefficient d'ajustement pour la loi d'Arrhenius ;  $E_a$  [J/mol] est l'énergie d'activation ;  $R$  [J/mol K] est la constante des gaz parfaits et  $T$  [K] est la température absolue.

Les auteurs, qui ne considèrent dans leur modèle que la carbonatation de la Portlandite, ne tiennent pas compte de la baisse de porosité au cours de la carbonatation.

#### 2.5.2.4. Modèle de Miragliotta [Miragliotta, 2000]

Ce modèle analytique, validé par des essais de carbonatation naturelle en laboratoire, prend en compte les cinétiques de carbonatation et des réactions d'hydratation des principaux composés du ciment.

Les principales données d'entrée du modèle sont : la porosité du béton, la composition chimique du ciment, la composition du béton et la teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère.

Les sorties du modèle sont essentiellement : la quantité des anhydres et des hydrates, la porosité et la profondeur de carbonatation.

L'auteur ne prend cependant pas en compte les transferts hydriques concomitants au processus de carbonatation. Il considère que le béton est en équilibre hydrique avec le milieu environnant.

#### 2.5.2.5. Modèle de Bary et Sellier [Bary et Sellier, 2004]

Ce modèle numérique, validé par des essais de carbonatation accélérée sur du béton au ciment Portland ordinaire, est basé sur des équations de bilan de masse macroscopique : conservation de la masse d'eau liquide, conservation de la masse de dioxyde de carbone et conservation de la masse de calcium dans la solution interstitielle.

Le phénomène de dissolution des hydrates est considéré par les auteurs comme gouverné par la seule concentration en calcium dans la phase aqueuse. Ceci permet de tenir compte de la carbonatation de l'ensemble des hydrates du béton.

### 2.5.2.6. Modèle de Delmi [Delmi, 2004]

Ce modèle numérique, qui est une poursuite des travaux de Miragliotta (§ 2.5.2.4), couple le phénomène de carbonatation aux transferts hydriques dans un matériau cimentaire totalement hydraté :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( (\varepsilon + (\alpha_1 - 1) W_l) [CO_2]_g \right) - \frac{\rho_{CO_2l}}{M_{CO_2}} D_{H,l} \frac{\partial^2 W_l}{\partial x^2} - D_{CO_2g} \frac{\partial}{\partial x} \left( (\varepsilon - W_l) \frac{\partial [CO_2]_g}{\partial x} \right) + (\alpha_2 W_l + \alpha_3 [CSH]_s) [CO_2]_g = 0 \quad (2.21)$$

$$\frac{\partial W_l}{\partial t} - D_H \frac{\partial^2 W_l}{\partial x^2} - \alpha_4 W_l [CO_2]_g = 0 \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \varepsilon) [CH]_s) + \alpha_5 W_l [CH]_s \left( \frac{[OH^-]_{\acute{e}q}}{2} - [CH]_l \right) = 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (W_l [CH]_l) - \frac{\rho_{CHl}}{M_{CH}} D_{H,l} \frac{\partial^2 W_l}{\partial x^2} - D_{CH,l} \frac{\partial}{\partial x} \left( W_l \frac{\partial [CH]_l}{\partial x} \right) + \alpha_2 W_l [CO_2]_g - \alpha_5 W_l [CH]_s \left( \frac{[OH^-]_{\acute{e}q}}{2} - [CH]_l \right) = 0 \quad (2.24)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \varepsilon) [CSH]_s) + \alpha_3 [CSH]_s [CO_2]_g = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} ((1 - \varepsilon) [CaCO_3]_s) - \alpha_2 W_l [CO_2]_g = 0 \quad (2.26)$$

où :

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= H R T \\ \alpha_2 &= \alpha_1 k_{c,CH_s} [OH^-]_{\acute{e}q} \\ \alpha_3 &= \tau_{ls} \alpha_{s,CSH} v_{CSH} k_{c,CH_s} V_{M,CSH} \\ \alpha_4 &= \alpha_2 \frac{M_H}{\rho_{H_l}} \\ \alpha_5 &= \tau_{ls} \alpha_{s,CH} k_{d,CH_s} V_{M,CH} \end{aligned} \quad (2.27)$$

avec :  $\varepsilon$  [-] est la porosité totale du matériau cimentaire ;  $W_l$  [-] est la teneur volumique en eau liquide du matériau ;  $[CO_2]_g$  [mol/m<sup>3</sup>] est la concentration du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse ;  $\rho_{CO_2l}$ ,  $\rho_{CHl}$  et  $\rho_{Hl}$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les masses volumiques du CO<sub>2</sub> dissous, de la Portlandite dissoute et de l'eau ;  $M_{CO_2}$ ,  $M_{CH}$  et  $M_H$  [kg/mol] sont respectivement les masses molaires du CO<sub>2</sub>, de la Portlandite et de l'eau ;  $D_{H,l}$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion de l'eau liquide dans le matériau ;  $D_{CO_2g}$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion effectif du CO<sub>2</sub> dans le matériau ;  $D_H$  [m<sup>2</sup>/s] est la diffusivité hydrique du

matériau ;  $D_{CH,l}$  [ $m^2/s$ ] est le coefficient de diffusion effectif de la Portlandite dans la phase liquide ;  $[CSH]_s$ ,  $[CH]_s$  et  $[CaCO_3]_s$  [ $mol/m^3$ ] sont respectivement les concentrations des CSH, de la Portlandite et du  $CaCO_3$  contenus dans la phase solide ;  $[OH^-]_{\text{eq}}$  [ $mol/m^3$ ] est la concentration à saturation en ions hydroxyle ;  $[CH]_l$  [ $mol/m^3$ ] est la concentration de la Portlandite dissoute dans la solution interstitielle ;  $H$  [ $mol/m^3 Pa$ ] est la constante d'Henry ;  $R$  [ $J/mol K$ ] est la constante des gaz parfaits ;  $T$  [ $K$ ] est la température du milieu ;  $k_{c,CH_s}$  [ $1/s$ ] et  $k_{d,CH_s}$  [ $m/s$ ] sont respectivement les constantes d'ajustement de la vitesse de carbonatation et de dissolution de la Portlandite ;  $k_{c,CSH_s}$  [ $1/s$ ] est la constante d'ajustement de la vitesse de carbonatation des CSH ;  $\tau_{ls}$  [-] est la fraction du taux de surface d'échange entre les phases liquide et gazeuses ;  $\alpha_{s,CSH}$  et  $\alpha_{s,CH}$  [ $m^2/m^3$ ] sont respectivement les surfaces spécifiques des CSH et de la Portlandite ;  $\nu_{CSH}$  [-] est le coefficient stœchiométrique de la réaction de carbonatation des CSH ;  $V_{M,CSH}$  et  $V_{M,CH}$  [ $m^3/mol$ ] sont respectivement les volumes molaires des CSH et de la Portlandite.

En appliquant le modèle à la carbonatation accélérée avec échanges hydriques, l'auteur obtient des résultats qui quantifient au cours de la carbonatation, entre autres, la diminution de la porosité et la production du  $CaCO_3$ . Ce modèle, qui met en évidence la production d'eau durant la carbonatation, ne permet cependant pas de distinguer clairement cette eau de celle impliquée dans les échanges hydriques ou présente dans le matériau cimentaire.

#### 2.5.2.7. Modèle de Thiery [Thiery, 2005]

Ce modèle numérique, validé par des essais de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment et des bétons au ciment Portland ordinaire, considère différents couplages entre les phénomènes physiques régissant la pénétration du  $CO_2$  dans le réseau poral et les paramètres chimiques conditionnant la quantité de produits carbonatables.

Le modèle dispose de quatre équations de bilan de matière sur les éléments C, O, H et Ca, et d'une équation de bilan sur la quantité  $Q = HCO_3^- + CO_3^{2-} + CaCO_3$ .

L'auteur considère les cinétiques de dissolution de la Portlandite, de carbonatation des CSH et de formation du carbonate de calcium  $CaCO_3^{CSH}$  et du gel de silice  $2SiO_2 \cdot 3H_2O$ .

Il intègre les lois d'équilibre correspondant à l'équilibre de Henry, à la dissociation de  $HCO_3^-$ , à la précipitation de  $CaCO_3$  et à l'autoprotolyse de l'eau.

$$\frac{\partial n_c}{\partial t} = -div q_c \quad (2.28)$$



$$\frac{\partial n_O}{\partial t} = -div q_O \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial n_H}{\partial t} = -div q_H \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial n_{Ca}}{\partial t} = -div q_{Ca} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial n_Q}{\partial t} = -div q_Q + \varepsilon S k_1 \left( [H_2CO_3][OH^-] - \frac{[HCO_3^-]}{K_1} \right) \quad (2.32)$$

$$\frac{\partial n_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = -\xi_{Ca(OH)_2}^0 \quad (2.33)$$

$$\frac{\partial n_{CSH}}{\partial t} = -\xi_{CSH}^0 \quad (2.34)$$

$$\frac{\partial n_{CaCO_3^{CSH}}}{\partial t} = 3\xi_{CSH}^0 \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O}}{\partial t} = \xi_{CSH}^0 \quad (2.36)$$

$$K_H = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} \quad (2.37)$$

$$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][OH^-]} \quad (2.38)$$

$$K_C = \frac{1}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} \quad (2.39)$$

$$K_E = [OH^-][H^+] \quad (2.40)$$

où :

$$n_C = n_{CO_2} + n_{H_2CO_3} + n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{CaCO_3} + n_{CaCO_3^{CSH}} \quad (2.41)$$

$$q_C = q_{CO_2} + q_{H_2CO_3} + q_{HCO_3^-} + q_{CO_3^{2-}} \quad (2.42)$$

$$n_O = 2n_{CO_2} + 3n_{H_2CO_3} + 3n_{HCO_3^-} + 3n_{CO_3^{2-}} + n_{OH^-} + n_{H_2O} + 2n_{Ca(OH)_2} + 3n_{CaCO_3} + 10n_{CSH} + 3n_{CaCO_3^{CSH}} + 7n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O} \quad (2.43)$$

$$q_O = 2q_{CO_2} + 3q_{H_2CO_3} + 3q_{HCO_3^-} + 3q_{CO_3^{2-}} + q_{OH^-} + q_{H_2O} \quad (2.44)$$

$$n_H = 2n_{H_2CO_3} + n_{HCO_3^-} + n_{OH^-} + n_{H^+} + 2n_{H_2O} + 2n_{Ca(OH)_2} + 6n_{CSH} + 6n_{2SiO_2 \cdot 3H_2O} \quad (2.45)$$

$$q_H = 2q_{H_2CO_3} + q_{HCO_3^-} + q_{OH^-} + q_{H^+} + 2q_{H_2O} \quad (2.46)$$

$$n_{Ca} = n_{Ca^{2+}} + n_{Ca(OH)_2} + n_{CaCO_3} + 3n_{CSH} + n_{CaCO_3^{CSH}} + n_{CaCO_3^{CSH}} \quad (2.47)$$

$$q_{Ca} = q_{Ca^{2+}} \quad (2.48)$$

$$n_Q = n_{HCO_3^-} + n_{CO_3^{2-}} + n_{CaCO_3} \quad (2.49)$$

$$q_Q = q_{HCO_3^-} + q_{CO_3^{2-}} \quad (2.50)$$

avec :  $n_i$  et  $q_i$  sont respectivement les contenus molaires et les flux de l'espèce  $i$  ;  $\epsilon$  est la porosité ;  $S$  est le degré de saturation en eau liquide ;  $k_1$  est la constante de vitesse ;  $K_i$  sont les constantes d'équilibre des réactions des éléments  $i$  ;  $\xi_i^0$  sont les taux d'avancement des réactions des éléments  $i$  et  $[i]$  est la concentration de l'élément  $i$ .

Les données d'entrée du modèle sont essentiellement : la porosité, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide, la courbe de sorption hydrique, la teneur en Portlandite et en CSH.

En plus de la prédiction de la profondeur de carbonatation, ce modèle permet d'obtenir, en sortie, des profils témoins de la durée de vie du matériau : profils d'humidité, de teneur en  $CaCO_3$ , de teneur en hydrates, de porosité, de  $pH$ , etc.

L'auteur n'a cependant pas validé son modèle à partir de matériaux cimentaires contenant des additions minérales. Il ne l'a pas non plus validé à partir d'essais de carbonatation en conditions naturelles *in situ*.

## 2.6. Conclusion

Le renseignement majeur tiré de ce chapitre est relatif à la carbonatation des bétons contenant des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. En effet, massivement incorporées dans un béton, ces additions minérales réduisent la résistance à la carbonatation. Cet effet apparemment néfaste est dû à une modification de certains paramètres intrinsèques au béton, notamment sa teneur en Portlandite, un des principaux produits carbonatables, qui se voit diminuer.

Ce résultat conforte les *a priori* quant à la durabilité des bétons à forte teneur en addition minérale. C'est l'une des raisons pour lesquelles ces travaux de thèse, sur la durabilité de ces bétons, 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 physico-chimiques mis en jeu dans le mélange hydraté « clinker + addition » lors du processus de carbonatation.

Le chapitre suivant explicite la démarche expérimentale, entreprise dans ces travaux de

thèse, en vue de caractériser des bétons à forts taux de substitution du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. 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. Cet adossement à la norme vise l'aspect applicatif de ces travaux de recherche, en vue de démontrer l'applicabilité des bétons à forts taux de substitution minérale sur chantier tout en respectant le cadre normatif en vigueur.

# 3. Étude expérimentale

## – Matériaux et protocoles

### 3.1. Introduction

Le principal objectif de la démarche expérimentale de ce travail de thèse est d'étudier le comportement vis-à-vis de la carbonatation de bétons à faible teneur en ciment. Ces bétons, dont une importante partie du ciment est substituée par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau, sont *a priori* moins durables et en particulier moins résistants à la carbonatation que des bétons formulés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206-1. Une comparaison entre bétons s'avère donc nécessaire pour confirmer ou infirmer ces *a priori*. La comparaison se fait évidemment à travers des essais de carbonatation mais aussi par des essais de caractérisation de la microstructure ainsi que de l'hydratation des différents bétons. De plus, ces essais qui fournissent des indicateurs de durabilité, servent à déterminer des propriétés considérées comme influençant la cinétique de carbonatation.

Avant de décrire les essais menés dans le présent travail, ce premier chapitre de l'étude expérimentale commence par présenter les constituants entrant dans la composition des bétons et pâtes de ciment étudiés. Il décrit ensuite toutes les compositions étudiées et la démarche aboutissant à leur formulation.

### 3.2. Constituants des bétons et des pâtes de ciment étudiés

#### 3.2.1. Ciments

Les différents bétons et pâtes de ciment ont été formulés à base de trois types de ciment (Tableau 3.1) :

- un ciment Portland CEM I 52,5 N provenant de l'usine Lafarge de La Couronne, dans le département de la Charente (Annexe A.1) ;

- un ciment Portland aux cendres volantes CEM II/B-V 32,5 R provenant de l'usine CCB de Gaurain, en Belgique (Annexe A.2) ;
- un ciment de haut-fourneau CEM III/C 32,5 N provenant de l'usine Calcia de Rombas, dans le département de la Moselle (Annexe A.3).

Tableau 3.1 : Propriétés physiques et chimiques des ciments.

	CEM I 52,5 N	CEM II/B-V 32,5 R	CEM III/C 32,5 N
<i>Caractéristiques physiques</i>			
Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	3,11	2,89	2,90
Surface Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	3400	3247	4280
<i>Compositions [%]</i>			
Clinker	95	73	15
Cendre volante	0	23	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	82
Gypse	5	4	3
<i>Compositions chimiques [%]</i>			
CaO	64,8	48,9	45,7
SiO <sub>2</sub>	20,5	27,4	31,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5	9,0	9,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	3,4	1,0
SO <sub>3</sub>	3,4	2,8	3,0

### 3.2.2. Granulats

Des granulats locaux ont été utilisés pour fabriquer les bétons :

- un sable de mer siliceux semi-concassé de granulométrie 0/4 mm provenant du terminal sablier de Cheviré dans le département de la Loire-Atlantique (Annexe A.4) ;
- un gravillon dioritique concassé de granulométrie 6,3/10 mm provenant de la carrière de Bellevue, dans le département de la Vendée (Annexe A.5).
- un gravillon dioritique concassé de granulométrie 10/14 mm provenant de la carrière de Bellevue (Annexe A.6).

### 3.2.3. Additions minérales

Deux additions minérales ont été employées dans la confection des bétons et pâtes de ciment (Tableau 3.2) :

- une cendre volante silico-alumineuse provenant de la centrale thermique de Gardanne, dans le département des Bouches-du-Rhône (Annexe A.7) ;
- un laitier de haut-fourneau provenant de l'usine Ecocem de Moerdijk, aux Pays Bas (Annexe A.8).

Tableau 3.2 : Propriétés physiques et chimiques des additions minérales.

	Cendre volante	Laitier de haut-fourneau
<i>Caractéristiques physiques</i>		
Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	2,21	2,89
Surface Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	4050	4500
<i>Compositions chimiques [%]</i>		
CaO	5,2	41,5
SiO <sub>2</sub>	55,3	33,3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,2	12,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,4	0,4
SO <sub>3</sub>	0,5	0,2

### 3.2.4. Adjuvants

Deux types d'adjuvant entrent dans la composition des bétons et de leurs pâtes de ciment correspondantes :

- un superplastifiant haut réducteur d'eau, à base de polycarboxylate modifié, le CHRYSO Fluid Optima 206 (Annexe A.9) ;
- un entraîneur d'air, le CHRYSO Air D (Annexe A.10). Celui-ci a été employé pour réduire la viscosité d'une des formulations étudiées, comme décrit ci-après.

## 3.3. Compositions des bétons et des pâtes de ciment étudiés

### 3.3.1. Bétons

Quatre compositions de béton (Tableau 3.3) ont été préparées conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206-1 correspondant à la classe d'exposition XC 3. Elles sont qualifiées de référence car c'est à leurs propriétés et performances qu'ont été comparées celles de cinq autres compositions qualifiées d'*Écobétons* (Tableau 3.4).

Tableau 3.3 : Composition des bétons de référence [kg/m<sup>3</sup>].

	Réf I	Réf II	Réf III <sub>Test</sub>	Réf III
Ciment CEM I 52,5 N	303	0	0	0
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	321	0	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	303	361
Gravillon 10/14	875	875	875	859
Gravillon 6,3/10	211	211	211	207
Sable 0/4	855	855	855	839
Cendres volantes	0	0	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	0	0
Eau efficace	182	175	182	175
Superplastifiant	1,36	1,00	1,36	1,00
Entraîneur d'air	0	0	0	0
A/(A+C) [-]	0	0	0	0
E/C [-]	0,60	0,54	0,60	0,48
E/(A+C) [-]	0,60	0,54	0,60	0,48
L <sub>eq</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	303	321	303	361
E/L <sub>eq</sub> [-]	0,60	0,54	0,60	0,48
Volume de pâte [l/m <sup>3</sup> ]	280	286	286	299
Affaissement [mm]	160	170	150	220

A = Addition ; C = Ciment ; E = Eau efficace ; L<sub>eq</sub> = Liant équivalent.

Tableau 3.4 : Composition des Écobétons avec substitution du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau [kg/m<sup>3</sup>].

	CV 30	CV 50 <sub>Test</sub>	CV 50	L 30	L 75
Ciment CEM I 52,5 N	241	193	193	219	103
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	0	0	0	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	0	0	0
Cendres volantes	103	188	188	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	0	94	310
Gravillon 10/14	844	876	876	868	836
Gravillon 6,3/10	204	213	213	209	201
Sable 0/4	824	792	792	848	816
Eau efficace	182	153	153	182	170
Superplastifiant	1,75	6,00	6,00	0,26	1,89
Entraîneur d'air	0	0	0,57	0	0
A/(A+C) [-]	0,30	0,50	0,50	0,30	0,75
E/C [-]	0,75	0,79	0,79	0,83	1,65
E/(A+C) [-]	0,53	0,40	0,40	0,58	0,41
L <sub>eq</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	302,8	241,5	241,5	303,6	223,0
E/L <sub>eq</sub> [-]	0,60	0,63	0,63	0,59	0,76
Volume de pâte [l/m <sup>3</sup> ]	306	300	300	284	310
Affaissement [mm]	170	240	240	165	160

A = Addition ; C = Ciment ; E = Eau efficace ; L<sub>eq</sub> = Liant équivalent.

Contrairement aux bétons de référence, les *Écobétons* ont été formulés avec une faible teneur en ciment, dont une partie a été remplacée par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau [Écobéton, 2007 ; Khokhar *et al.*, 2010 ; Younsi *et al.*, 2011].

Dans la suite, sont détaillées les méthodes de formulation des différents bétons.

### 3.3.1.1. Formulation des bétons de référence

Le béton Réf I, auquel ont été comparées toutes les autres compositions, a été préparé à base du ciment Portland CEM I 52,5 N selon une formulation usuelle. Cette composition industrielle de classe C 25/30, régulièrement employée par les centrales à béton, respecte les prescriptions de la norme NF EN 206-1 correspondant aux limites imposées dans le cas de la classe d'exposition XC 3 : une résistance en compression minimale à 28 jours  $f_{c28,min} = 25$  MPa, une teneur en liant équivalent minimale  $L_{eq,min} = 280$  kg/m<sup>3</sup> et un rapport eau efficace/liant équivalent maximal  $(E_{eff}/L_{eq})_{max} = 0,6$  [NF EN 206-1, 2004].

Le béton Réf II, à base du ciment Portland aux cendres volantes CEM II/B-V 32,5 R, a été formulé avec les mêmes quantités de sable et de gravillons que le béton Réf I. En revanche, ses quantités de ciment et d'eau ont été augmentées et diminuées respectivement afin d'obtenir une résistance caractéristique en compression à 28 jours supérieure à 25 MPa (classe C 25/30 visée). Cette valeur de résistance correspond à la limite minimale imposée dans le cas de la classe d'exposition XC 3. C'est au béton Réf II qu'ont été comparés les *Écobétons* CV 30, CV 50<sub>Test</sub> et CV 50.

Le béton Réf III<sub>Test</sub> est issu d'une étude préliminaire visant à remplacer, dans la formulation du béton Réf I, le ciment Portland CEM I 52,5 N par du ciment de haut-fourneau CEM III/C 32,5 N. Toutefois, ce béton s'est révélé insuffisamment résistant à la compression notamment au jeune âge (§ 4.2). En effet, il n'a atteint que 3 MPa à 2 jours, ne lui permettant pas ainsi d'être décoffré sur chantier avant 1 jour. À 28 jours, il a atteint 22 MPa, ce qui l'exclut de la classe d'exposition XC 3 à laquelle il devait appartenir en tant que béton de référence. Le béton Réf III a alors été formulé en optimisant, dans la formulation du béton Réf III<sub>Test</sub>, le rapport E/C et le dosage en ciment pour obtenir une résistance en compression à 28 jours supérieure à 25 MPa, permettant par conséquent à ce béton de référence d'appartenir à la classe d'exposition XC 3. C'est au béton Réf III qu'ont été comparés les *Écobétons* L 30 et L 75.

### 3.3.1.2. Formulation des *Écobétons*

Les *Écobétons* CV 30 et L 30 ont été préparés avec le même squelette granulaire et même dosage en eau que le béton Réf I, tout en respectant les prescriptions de la norme



NF EN 206-1 correspondant aux limites imposées dans le cas de la classe d'exposition XC 3 : une résistance en compression minimale à 28 jours  $f_{c28,min} = 25$  MPa, une teneur en liant équivalent minimale  $L_{eq,min} = 280$  kg/m<sup>3</sup>, un rapport eau efficace/liant équivalent maximal  $(E_{eff}/L_{eq})_{max} = 0,6$  et un taux de substitution maximal  $(A/A+C)_{max} = 0,3$  [NF EN 206-1, 2004].

Les bétons à forte teneur en cendres volantes ou en laitier de haut-fourneau ont été formulés à l'aide d'une méthode [Écobéton, 2007 ; Khokhar *et al.*, 2010 ; Younsi *et al.*, 2011] qui consiste à résoudre un système composé de six équations à six inconnues : le volume du gravillon 10/14 ( $V_{G1}$ ), le volume du gravillon 6,3/10 ( $V_{G2}$ ), le volume du sable 0/4 ( $V_S$ ), le volume du ciment ( $V_C$ ), le volume de l'eau ( $V_E$ ) et le volume de l'addition minérale ( $V_A$ ). Les volumes du superplastifiant et de l'air dans le béton étant négligés, les équations peuvent s'écrire :

$$1 \text{ m}^3 = V_{G1} + V_{G2} + V_S + V_C + V_E + V_A \quad (3.1)$$

$$\frac{V_{G1}}{V_{G2}} = x \quad (3.2)$$

$$\frac{V_{G2}}{V_S} = y \quad (3.3)$$

$$\frac{A}{A + C} = z \quad (3.4)$$

$$f_{c2} = 0,5 \sigma \left( \frac{C + kA}{E} - 0,5 \right) \quad (3.5)$$

avec : x et y [-] sont les fractions granulaires ; z [-] est le taux de substitution du ciment par des additions minérales ;  $f_{c2}$  [MPa] est la résistance en compression à 2 jours ;  $\sigma$  [MPa] est un coefficient proportionnel à l'activité du ciment CEM I 52,5 N ; C, A et E [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les dosages en ciment, en addition minérale et en eau ; k [-] est le coefficient d'activité de l'addition minérale.

L'Écobéton CV 50<sub>Test</sub> a été formulé en fixant ces différents paramètres [Khokhar *et al.*, 2010 ; Younsi *et al.*, 2011] :

- les fractions granulaires x et y ont été choisies égales à celles du béton Réf I ;
- le taux de substitution z a été fixé à 0,5 car au-delà de cette valeur, le coefficient d'activité k devient faible [Khokhar *et al.*, 2010] ;
- la résistance  $f_{c2}$  a été prise égale à 10 MPa, considérés suffisants pour permettre un décoffrage sur chantier avant 1 jour (difficile à mesurer, la résistance en compression à

1 jour n'a pas été retenue comme critère de formulation) ;

- les valeurs de  $\sigma$  et  $k$  dans la relation de Bolomey (3.5) [Bolomey, 1927 ; Bolomey, 1935] ont été prises égales respectivement à 22 MPa et 0,1. Ces valeurs ont été mesurées par des essais de compression, à l'âge de 2 jours, sur des mortiers correspondant à l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> [Khokhar *et al.*, 2010] ;
- la sixième équation consiste en le dosage en eau efficace  $E$  qui a été fixé à 153 kg/m<sup>3</sup> pour faciliter le compactage du béton. Cette valeur a été choisie après une première campagne de formulation au cours de laquelle il avait été montré qu'en deçà de 150 kg/m<sup>3</sup> d'eau, le compactage du béton devenait difficile ;
- le dosage en superplastifiant a été ajusté pendant la fabrication du béton pour obtenir un affaissement supérieur à 160 mm facilitant ainsi sa mise en place dans le coffrage.

À cause de son faible dosage en eau, l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> s'est montré très visqueux, ce qui a rendu son compactage difficile. La solution apportée à ce problème a été l'emploi d'un entraîneur d'air, qui a pour effet de réduire la viscosité du béton frais [Newman et Choo, 2003] et de faciliter par conséquent son serrage. C'est ainsi qu'a été obtenu l'*Écobéton* CV 50. L'effet premier de l'entraîneur d'air étant l'augmentation de la porosité du matériau cimentaire, les éventuelles conséquences sur l'augmentation des cinétiques de carbonatation, par une pénétration plus aisée du CO<sub>2</sub> dans le matériau, seront exposées plus loin.

L'*Écobéton* L 75 a été formulé de la même manière que l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> mais en changeant certains paramètres comme suit :

- le taux de substitution  $z$  a été fixé à 0,75 ;
- le coefficient d'activité  $k$  a été pris égal à 0,44 [Khokhar *et al.*, 2010] ;
- le dosage en eau efficace a été fixé à 170 kg/m<sup>3</sup>.

Il est à préciser que les *Écobétons* CV 50<sub>Test</sub>, CV 50 et L 75 destinés aux structures soumises au risque de corrosion induite par carbonatation, dont la classe d'exposition est XC 1, ne respectent pas les exigences de la norme correspondant à cette classe d'exposition : une teneur en liant équivalent minimale  $L_{eq,min} = 260$  kg/m<sup>3</sup>, un rapport eau efficace/liant équivalent maximal  $(E_{eff}/L_{eq})_{max} = 0,65$  (vérifié dans le cas des *Écobétons* CV 50<sub>Test</sub> et CV 50) et un taux de substitution maximal  $(A/A+C)_{max} = 0,3$  [NF EN 206-1, 2004].

### 3.3.2. Pâtes de ciment

L'essentiel de la campagne expérimentale a été effectué sur des échantillons en béton.

Néanmoins, des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées non sur bétons mais sur pâtes de ciment. Ces dernières ont été formulées avec les mêmes compositions que les pâtes des différents bétons (Tableau 3.5 et Tableau 3.6).

Tableau 3.5 : Composition des pâtes de ciment correspondant aux bétons de référence [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

	Réf I	Réf II	Réf III <sub>Test</sub>	Réf III
Ciment CEM I 52,5 N	1085	0	0	0
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	1128	0	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	1058	1212
Cendres volantes	0	0	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	0	0
Eau efficace	651	609	634	582
Entraîneur d'air	0	0	0	0
A/(A+C) [-]	0	0	0	0
E/C [-]	0,60	0,54	0,60	0,48

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

Tableau 3.6 : Composition des pâtes de ciment correspondant aux Écobétons avec substitution du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

	CV 30	CV 50 <sub>Test</sub>	CV 50	L 30	L 75
Ciment CEM I 52,5 N	790	639	638	769	332
Ciment CEM II/B-V 32,5 R	0	0	0	0	0
Ciment CEM III/C 32,5 N	0	0	0	0	0
Cendres volantes	339	639	638	0	0
Laitier de haut-fourneau	0	0	0	330	996
Eau efficace	592	505	504	638	547
Entraîneur d'air	0	0	1,88	0	0
A/(A+C) [-]	0,30	0,50	0,50	0,30	0,75
E/C [-]	0,75	0,79	0,79	0,83	1,65

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

### 3.4. Estimation des émissions de CO<sub>2</sub> des bétons étudiés

Comme il a été montré dans le premier chapitre (§ 1.3.2.3), la substitution lors du malaxage du béton d'une partie de son ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau diminue les émissions de CO<sub>2</sub> [Rosković et Bjegović, 2005 ; Flower et Sanjayan, 2007 ; Collins, 2010]. Dans ce paragraphe, sont présentés les résultats d'un exemple d'estimation des émissions de CO<sub>2</sub> des bétons étudiés (Tableau 3.8) ; l'objectif étant l'évaluation de l'efficacité des substitutions réalisées.

Les données utilisées dans les calculs des émissions de CO<sub>2</sub> sont consignées dans le Tableau 3.7. Elles sont relatives aux constituants solides des différents bétons étudiés (les émissions dues aux adjuvants étant négligées).

Tableau 3.7 : Données pour l'estimation des émissions de CO<sub>2</sub>.

Constituants des bétons	Émissions dues à la phase de production [kg <sub>CO2</sub> /t <sub>Constituant</sub> ]	Distances entre les sites de production des constituants et la centrale à béton située à Nantes [km]
Ciment CEM I	700 *	300 (route : La Couronne – Nantes)
Ciment CEM II/B-V	511	700 (route : Gaurain – Nantes)
Ciment CEM III/C	105	800 (route : Rombas – Nantes)
Cendres volantes	27 **	1000 (route : Gardanne – Nantes)
Laitier de haut-fourneau	143 **	900 (mer : Moerdijk – Saint-Nazaire) 70 (route : Saint-Nazaire – Nantes)
Granulats	10 *	150 (route : Bellevue – Nantes)

\* [Younsi *et al.*, 2011] ; \*\* [Heidrich *et al.*, 2005].

Les émissions dues à la phase de production du ciment CEM I 52,5 N proviennent pour environ 30 % des combustibles brûlés pour la cuisson et environ 70 % de la décarbonatation du calcaire qui intervient lors de la transformation des matières premières du clinker en ses phases constitutives [Ollivier et Vichot, 2008].

Les émissions dues à la phase de production des ciments CEM II/B-V 32,5 R et CEM III/C 32,5 N sont obtenues en multipliant leurs teneurs en clinker par les émissions dues à la phase de production du ciment CEM I 52,5 N.

Les émissions dues à la phase de production des cendres volantes proviennent de la récupération, du broyage, du séchage et du transport de la centrale thermique vers le site de traitement [Flower et Sanjayan, 2007].

Les émissions dues à la phase de production du laitier de haut-fourneau proviennent pour environ 45 % du broyage, environ 35 % du séchage et environ 20 % du transport de l'aciérie vers le site de traitement [Heidrich *et al.*, 2005].

Les émissions dues à la phase de production des granulats proviennent de l'extraction, du concassage, du broyage et du criblage.

Les émissions de CO<sub>2</sub> dues aux transports des cendres volantes et du laitier de haut-fourneau, entrant dans les compositions des ciments avec ajouts, sont considérées nulles vue la proximité des sites de production de ces additions des cimenteries correspondantes.

Les émissions dues aux transports des constituants solides par les voies terrestres et maritimes sont choisies égales respectivement à 0,08 et 0,03  $\text{kgCO}_2/\text{t}_{\text{Constituant}} \text{ km}$  [ADEME, 2006].

Dans chaque béton (Tableau 3.8) :

- les émissions dues à la production d'un constituant donné [ $\text{kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{Béton}}$ ] sont obtenues en multipliant le dosage en ce constituant [ $\text{kg}_{\text{Constituant}}/\text{m}^3_{\text{Béton}}$ ] par les émissions dues à sa phase de production [ $\text{kgCO}_2/\text{kg}_{\text{Constituant}}$ ] ;
- les émissions dues au transport d'un constituant donné [ $\text{kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{Béton}}$ ] sont obtenues en multipliant le dosage en ce constituant [ $\text{kg}_{\text{Constituant}}/\text{m}^3_{\text{Béton}}$ ] par les émissions dues à son transport [ $\text{kgCO}_2/\text{kg}_{\text{Constituant}} \text{ km}$ ] et par la distance entre son site de production et la centrale à béton [km].

Tableau 3.8 : Estimations des émissions de  $\text{CO}_2$  des bétons étudiés dues aux productions (Pr.) et aux transports (Tr.) de leurs constituants solides [ $\text{kgCO}_2/\text{m}^3_{\text{Béton}}$ ].

Constituants des bétons	Réf I		Réf II		Réf III		CV 30		CV 50		L 30		L 75	
	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.	Pr.	Tr.
Ciment CEM I	212	7	0	0	0	0	169	4	135	3	153	4	72	2
Ciment CEM II	0	0	164	18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ciment CEM III	0	0	0	0	38	23	0	0	0	0	0	0	0	0
Cendres volantes	0	0	2	0	0	0	3	8	5	15	0	0	0	0
Laitier	0	0	0	0	44	0	0	0	0	0	13	4	44	10
Granulats	19	23	19	23	19	23	19	23	19	23	19	23	19	23
Total	261		224		147		226		200		216		170	

À partir de ces résultats, des taux de réduction des émissions de  $\text{CO}_2$  sont calculés pour chaque béton par rapport aux émissions du béton de référence au seul ciment Portland, i.e. Réf I (Figure 3.1). Ces réductions proviennent soit de l'emploi des ciments avec ajouts, soit de l'incorporation des additions durant le malaxage des bétons.

Pour chaque addition utilisée, la réduction des émissions est d'autant plus importante que le taux de substitution du ciment est plus élevé. Par ailleurs, de par sa forte teneur en laitier de haut-fourneau (85 %), le béton Réf III présente un taux de réduction nettement plus élevé que les autres bétons. Toutefois, la fabrication de ciments avec ajouts est restée peu fréquente 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].

Enfin, il est possible de conclure, d'un point de vue environnemental, que les

substitutions effectuées dans ces travaux sont efficaces dans la mesure où les *Écobétons* CV 50 et L 75 présentent de satisfaisantes réductions des émissions de CO<sub>2</sub>. Il reste à caractériser les principales propriétés et performances de ces *Écobétons*, notamment leurs comportements vis-à-vis de la carbonatation.

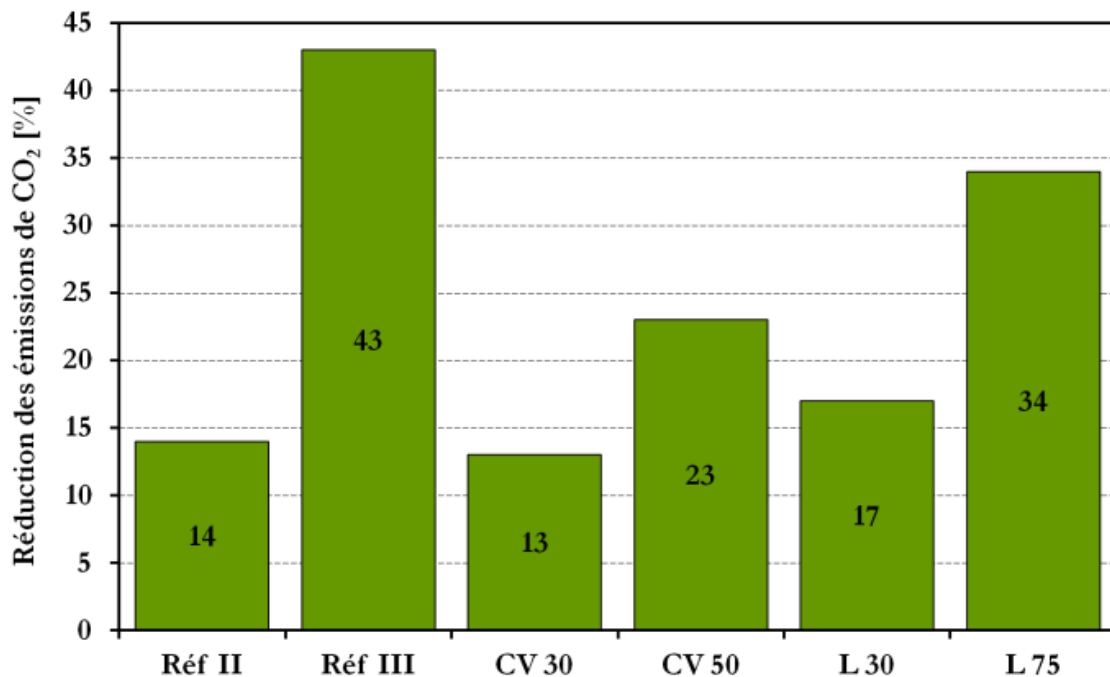


Figure 3.1 : Réductions des émissions de CO<sub>2</sub> calculées par rapport aux émissions du béton de référence au ciment Portland (Réf I).

### 3.5. Procédures d'essais

#### 3.5.1. Préparation et conservation des échantillons

Le Tableau 3.9 décrit, pour chaque essai réalisé, les échantillons de béton et 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 des bétons et pâtes de ciment a été étudiée. En effet, deux types de conservation après le démoulage à 24 heures ont été comparés dans le cas des porosimétries à l'eau et au mercure et des essais de carbonatation en conditions accélérées et naturelles en laboratoire (Tableau 3.9) :

- Une conservation à l'air libre notée « Air », où les éprouvettes de béton 11X22 cm ont été laissées pendant 27 jours dans une salle dont la température variait entre 15 et

25 °C et l'humidité relative entre 30 et 70 % ;

- Une conservation (cure) dans l'eau notée « Eau », où les cylindres de béton 11X22 cm ont été laissés pendant 27 jours sous l'eau à  $20 \pm 2$  °C.

Dans le cas de l'analyse thermogravimétrique, deux modes de conservation après le démoulage à 24 heures ont aussi été comparés :

- Une conservation à l'humidité relative de 65 % notée « HR = 65 % », où les disques de pâte de ciment 30X2 mm ont été laissés dans un bac hermétique dont l'humidité relative a été maintenue à 65 % par une solution saline (Nitrate d'Ammonium) et dont la température a été de  $20 \pm 2$  °C. En permettant le séchage des échantillons, ce mode de conservation est proche de la conservation « Air » ;
- Une conservation en conditions endogènes à  $20 \pm 2$  °C notée « Endogène », où les disques de pâte de ciment 30X2 mm ont été enveloppés dans du papier cellophane pour éviter leur séchage. Cette conservation empêche le séchage des échantillons tout comme la conservation « Eau ». Les pâtes de ciment n'ont pas été conservées au contact de l'eau afin d'éviter leur lixiviation et pour éliminer tout risque de contamination par un éventuel apport extérieur de calcite par l'eau de conservation. Ce phénomène a déjà été observé lors d'une campagne expérimentale préliminaire au cours de laquelle des pâtes de ciment avaient été conservées dans de l'eau ayant servi à stocker d'autres matériaux cimentaires.

Tableau 3.9 : Échantillons et leurs conservations.

Essais	Échantillons préparés	Conservations après démoulage à 24 heures	Échantillons testés
Mesure de résistance à la compression		Dans l'eau à $20 \pm 2$ °C pendant 1 et 27 jours	2 cylindres 11X22 cm
Porosimétrie à l'eau	Cylindres de béton 11X22 cm	« Air » et « Eau »	4 disques 11X5 cm
Porosimétrie au mercure			1 cube ≈ 15 mm
Mesure d'isotherme de désorption de vapeur d'eau	Prismes de pâte de ciment 4X1X16 cm	Dans l'eau à $20 \pm 2$ °C pendant 3 mois	Fragments ≈ 5 mm de côté et ≈ 5 g
Analyse thermogravimétrique « ATG »	Cylindres de pâte de ciment 3X4 cm en rotation pendant 6 heures puis découpés à 24 heures en disques 30X2 mm	« HR = 65 % » et « Endogène »	Poudre ≈ 100 mg
Calorimétrie adiabatique	Cylindres de béton 30X43 cm	Aucune conservation préalable à l'essai	1 cylindre 30X43 cm
Carbonatation accélérée		« Air » et « Eau »	2 disques 11X5 cm
Carbonatation naturelle en laboratoire	Cylindres de béton 11X22 cm		1 disque 11X10 cm
Carbonatation naturelle <i>in situ</i>		<i>In situ</i>	

### 3.5.2. Caractérisation des propriétés des bétons et pâtes de ciment

#### 3.5.2.1. Mesure de résistance à la compression

Les mesures de résistance à la compression ont été réalisées selon la norme NF EN 12390-3 [NF EN 12390-3, 2003] dans le but de vérifier que les résistances de tous les bétons préparés ont atteint au moins les valeurs requises (§ 4.2). Il s'agit aussi de vérifier si la résistance à la compression des bétons affecte leur cinétique de carbonatation comme le rapporte la littérature (§ 2.2.2.1).

Les essais de compression ont été effectués, à 2 et 28 jours, sur deux cylindres 11X22 cm conservés sous l'eau à  $20 \pm 2$  °C.



### 3.5.2.2. Porosimétrie 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 (§ 1.2.3.3), ces essais renseignent sur la porosité totale (§ 4.3.1) qui est censée affecter la vitesse de carbonatation des bétons (§ 4.7.3).

Les essais ont été réalisés selon les recommandations de l'AFPC-AFREM [AFPC-AFREM, 1997]. Pour chaque composition de béton et pour chaque mode de conservation (Air et Eau), quatre échantillons, de 11 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, ont été testés à l'âge de 28 jours après avoir été prélevés par sciage sur des éprouvettes 11X22 cm.

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

$$\varepsilon_{eau} = \frac{m_{éch.sat.} - m_{éch.sec.}}{\rho_{eau} V_{éch.}} 100 \quad (3.6)$$

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

### 3.5.2.3. Porosimétrie au mercure

Étant un indicateur de durabilité (§ 1.2.3.3), les porosimétries par intrusion de mercure ont été menées en vue de déterminer les distributions de la taille des pores des bétons étudiés (§ 4.3.2).

Les mesures ont été réalisées à l'aide du porosimètre à mercure Micromeritics-Autopore III 9420, couvrant une gamme de pores allant de 0,003 µm à 360 µm de diamètre, et pouvant atteindre une pression de 414 MPa.

Il est à noter que la porosimétrie par intrusion de mercure permet aussi de déterminer les porosités totales des bétons. Néanmoins, n'accédant pas aux pores de moins de 0,003 µm, et étant donné la difficulté d'un séchage préalable complet de l'échantillon sans en modifier la microstructure, cette technique tend à sous-estimer la porosité.

Avant d'y injecter du mercure par paliers de pression selon la procédure de GranDuBé [GranDuBé, 2007], les échantillons de béton des deux modes de conservation (Air et Eau) ont été prélevés par sciage sur des éprouvettes 11X22 cm (les échantillons de la conservation « Air » ont été prélevés à la périphérie des éprouvettes) puis découpés, à l'âge de 28 jours, en petits cubes d'environ 15 mm de côté et séchés ensuite à 45 °C jusqu'à stabilisation de leurs masses.

#### 3.5.2.4. Mesure d'isotherme de désorption de vapeur d'eau

La détermination des isothermes de désorption a été effectuée à  $20 \pm 2$  °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 (§ 4.3.3 et 5.2.3.2).

Après 24 heures passées dans un moule prismatique 4X1X16 cm, les échantillons de pâte de ciment ont été conservés 3 mois sous l'eau à  $20 \pm 2$  °C. Ensuite, ils ont été découpés en petits fragments d'environ 5 mm de côté.

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 du gel de silice [Hamami, 2009 ; Trabelsi *et al.*, 2011] (Figure 3.2).



Figure 3.2 : 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 sept bacs aux humidités relatives données dans le Tableau 3.10.

Tableau 3.10 : Ambiances utilisées pour la détermination des isothermes de désorption de vapeur d'eau.

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

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

$$S_l(HR) = \frac{m_{\text{équ.HR}} - m_{\text{éch.sec.}}}{m_{\text{éch.sat.}} - m_{\text{éch.sec.}}} 100 \quad (3.7)$$

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).

### 3.5.2.5. Analyse thermogravimétrique « ATG »

Le principe de cette technique a été décrit dans le chapitre précédent (§ 2.4.2).

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 (§ 4.4.1), et d'autre part, l'étude de l'effet de la quantité de Portlandite (§ 4.4.1.2), un des indicateurs de durabilité (§ 1.2.3.3), sur les cinétiques de carbonatation des bétons (§ 4.7.4).

Les mesures ont été menées à l'aide de l'appareil Setaram-Setsys Evolution 16/18 décrit dans [Hamami, 2009].

Les échantillons de pâte de ciment testés ont été démoulés après avoir passé 24 heures dans un moule cylindrique, 3 cm de diamètre et 4 cm de hauteur, maintenu en rotation continue pendant les six premières heures succédant le coulage (durée de prise). Cette procédure de rotation entière du moule permet, d'une part, d'éviter les phénomènes de ressuage et de ségrégation de la pâte de ciment [Bouasker, 2007], et d'autre part, d'évacuer les bulles d'air en les concentrant au cœur de l'échantillon. Les pâtes de ciment ont ensuite été découpées en petits disques d'environ 2 mm de hauteur.

À chaque échéance de mesure, les disques des deux modes de conservation (HR = 65 % et Endogène) ont été pesés puis réduits en poudre, de masse d'environ 100 mg, avant de passer à l'appareil. La montée en température au cours de l'essai, réalisé en présence d'Argon, a été de 10 °C/mn.

La quantité de Portlandite  $CH_{p\grave{a}te}(t)$  [kg/m<sup>3</sup>] dans les pâtes de ciment est calculée à l'aide de l'expression suivante :

$$CH_{p\grave{a}te}(t) = \Delta m_{400 \rightarrow 600\text{ }^{\circ}\text{C}}(t) \frac{M_{CH} \rho_{\acute{e}ch.} (1 - \Delta m_{\acute{e}ch.})}{M_{H_2O} m_{\acute{e}ch.}} \quad (3.8)$$

avec :  $\Delta m_{400 \rightarrow 600\text{ }^{\circ}\text{C}}(t)$  [kg] est la perte de masse de l'échantillon de pâte de ciment entre 400 et 600 °C ;  $M_{CH}$  et  $M_{H_2O}$  [kg/mol] sont respectivement les masses molaires de la Portlandite et de l'eau ;  $\rho_{\acute{e}ch.}$  [kg/m<sup>3</sup>] est la masse volumique de la pâte de ciment ;  $m_{\acute{e}ch.}$  [kg] est la masse de l'échantillon de pâte testé et  $\Delta m_{\acute{e}ch.}$  [-] est sa perte de masse relative durant la conservation à  $20 \pm 2$  °C.

### 3.5.2.6. Calorimétrie adiabatique

Le niveau d'évolution du processus d'hydratation du béton peut être décrit par le concept de maturité. Pour une maturité donnée, correspond un niveau donné des caractéristiques du béton et en particulier une résistance à la compression donnée [Waller *et al.*, 2004]. D'après Saul [Saul, 1951], indépendamment de leur historique de température, des échantillons du même béton auront la même résistance à la compression s'ils ont la même maturité.

Un autre concept directement lié à celui de maturité est l'âge (temps) équivalent. Celui-ci, défini par rapport à une température de référence, en général 20 °C, est décrit comme la durée durant laquelle le béton doit être maintenu à la température de référence afin d'atteindre la même valeur de maturité que dans les conditions réelles de conservation [Wirquin *et al.*, 2002]. Il est calculé à partir de la loi d'Arrhenius appliquée à l'évolution des réactions d'hydratation :

$$t_{\acute{e}q}(t) = \int_0^t \exp \left[ \frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_{\acute{r}\acute{e}f}} - \frac{1}{T(t)} \right) \right] dt \quad (3.9)$$

avec :  $t_{\acute{e}q}(t)$  [s] est l'âge équivalent ;  $t$  [s] est le temps réel ;  $Ea$  [J/mol] est l'énergie d'activation ;  $R$  [J/mol K] est la constante universelle des gaz parfaits ;  $T_{\acute{r}\acute{e}f}$  [K] est la température de référence ;  $T(t)$  [K] est la température à l'instant  $t$ .

Les énergies d'activation des bétons étudiés sont calculées à partir des résultats de

calorimétries adiabatiques dont le principe est expliqué ci-après. Des essais ont été menés [Gehlen et Thomas, 2009] à trois températures initiales différentes : 10, 20 et 30 °C. Le calcul de l'énergie d'activation ( $E_a$ ) peut alors se faire à l'aide de la méthode de superposition qui consiste à déterminer la valeur de  $E_a$  qui minimise, sur l'intervalle de chaleur cumulée [ $Q_{inf}$  ;  $Q_{sup}$ ], l'écart entre les courbes de chaleur en fonction de l'âge équivalent [LCPC, 2003] :

$$Q_{inf} = Q(t_{\infty}) \left( 0,16 + 0,88 \frac{f_{c_{inf}}}{f_{c_{28}}} \right) \quad (3.10)$$

$$Q_{sup} = Q(\infty) \left( 0,16 + 0,88 \frac{f_{c_{sup}}}{f_{c_{28}}} \right) \quad (3.11)$$

avec :  $Q(\infty)$  [J/g] est la chaleur théorique dégagée à un temps infini ;  $f_{c_{inf}}$  et  $f_{c_{sup}}$  [MPa] sont respectivement la borne inférieure et supérieure de la plage visée de résistance à la compression à 28 jours et  $f_{c_{28}}$  [MPa] est la résistance à 28 jours du béton. Des détails sur la méthode de superposition sont donnés dans [LCPC, 2003 et Darquennes, 2009].

Par ailleurs, des essais ont été effectués sur bétons en vue de déduire leurs courbes de température en fonction de l'âge équivalent, et permettre ainsi de suivre leurs cinétiques d'hydratation (§ 4.4.3). Les courbes constituent aussi un paramètre essentiel au modèle des échanges thermiques (§ 5.2.2.2).

Les essais ont été effectués à  $20 \pm 3$  °C au moyen d'un calorimètre adiabatique développé au service BATir de l'Université Libre de Bruxelles (Figure 3.3).



Figure 3.3 : Calorimètre adiabatique développé au service BATir de l'ULB.

Les bétons ont été coulés dans un moule cylindrique en fer blanc d'une capacité d'environ

30 litres (30 cm de diamètre et 43 cm de hauteur), entouré d'une couche d'air isolante et d'une circulation d'eau régulant la température pour le maintien des conditions adiabatiques à l'aide d'un bain thermostaté. De surcroît, les échanges thermiques entre le calorimètre et le milieu ambiant ont été limités par l'emploi d'un isolant entourant le calorimètre. Des thermocouples ont été disposés dans les bétons pour suivre l'évolution de leurs températures pendant l'essai qui dure environ 7 jours. Des détails sur le dispositif ainsi que sur le déroulement de l'essai sont donnés dans [Darquennes, 2009].

### 3.5.3. Essais de carbonatation des bétons

Les essais de carbonatation ont été conduits selon trois protocoles différents en vue de comparer leurs résultats respectifs et analyser la pertinence de l'essai accéléré (§ 4.6.4).

#### 3.5.3.1. En conditions accélérées

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 m<sup>3</sup> muni d'un couvercle étanche sur lequel est disposé le système d'injection et de prélèvement du CO<sub>2</sub> (Figure 3.4). 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 [Miragliotta *et al.*, 2000 ; Delmi, 2004 ; Metalssi, 2006]. 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 3.4 : Enceinte de carbonatation en conditions accélérées.

Des disques en béton de 11 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur ont été prélevés par sciage à l'âge de 28 jours (durée de conservation) sur des éprouvettes 11X22 cm. Avant de sécher les disques dans une étuve ventilée à  $45 \pm 3$  °C pendant 14 jours, leurs sections ont été recouvertes d'aluminium adhésif afin d'assurer une diffusion radiale du CO<sub>2</sub> au cours des essais de carbonatation réalisés à  $20 \pm 2$  °C. Pour chaque béton, deux disques de chaque mode de conservation (Air et Eau) ont été sortis de la cellule, fendus sous presse puis pulvérisés de phénolphaléine à différentes échéances : 7, 14, 21, 28, 42 et 123 jours.

Un suivi de masse des échantillons a été réalisé pendant leur phase d'étuvage. Pour les échantillons de la conservation « Air », un suivi de leurs masses a aussi été effectué durant leur conservation de 27 jours à l'air libre. Ce suivi de séchage des bétons a été mené dans le but de calculer leurs degrés de saturation en eau liquide (§ 4.5.2) et de caler les paramètres de leurs coefficients de diffusion de l'humidité (§ 5.4.1).

### 3.5.3.2. En conditions naturelles en laboratoire

Alors que dans le cas de la carbonatation accélérée, la température, l'humidité relative et la concentration en CO<sub>2</sub> ont été maintenues constantes, dans le cas de ce protocole de carbonatation, les éprouvettes 11X22 cm ont été exposées directement à l'air libre dans une salle dont la température variait entre 15 et 25 °C, l'humidité relative entre 30 et 70 % et la concentration en CO<sub>2</sub> était celle de l'ambiance de la salle. Les échantillons de béton ont donc été conservés en conditions naturelles mais à l'abri des intempéries (Figure 3.5).



*Figure 3.5 : Éprouvettes 11X22 cm en cours de carbonatation en conditions naturelles en laboratoire.*

Pour imposer un séchage et une diffusion de CO<sub>2</sub> radiaux, les faces supérieures et inférieures des cylindres 11X22 cm ont été recouvertes d'aluminium adhésif à 24 heures



(au moment du démoulage) dans le cas de la conservation « Air » et à l'âge de 28 jours pour la conservation « Eau ». Les échantillons ont ensuite été régulièrement pesés pour suivre leur séchage (§ 4.5.3).

Pour chaque composition de béton et mode de conservation (Air et Eau), cinq éprouvettes 11X22 cm ont été utilisées. Les mesures de profondeur de carbonatation ont été effectuées en moyenne tous les 6 mois par pulvérisation à la phénolphthaléine de disques de 11 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur prélevés par sciage, au moment de la mesure, sur des éprouvettes 11X22 cm.

#### 3.5.3.3. En conditions naturelles *in situ*

Ce dernier protocole de carbonatation est le plus proche de la réalité car il consiste à exposer les échantillons de béton aux concentrations en CO<sub>2</sub> et conditions climatiques non contrôlées.

Des éprouvettes 11X22 cm ont donc été placées, juste après leur démoulage à 24 heures, en extérieur sur une plateforme d'essais du LEPTIAB. Les sections des échantillons n'ont pas été recouvertes, ce qui permet un séchage et une carbonatation dans les trois directions.

Quatre éprouvettes 11X22 cm ont été utilisées pour chaque composition de béton. Les mesures de profondeur de carbonatation ont été effectuées chaque 12 mois par pulvérisation à la phénolphthaléine de disques de 11 cm de diamètre et de 10 cm de hauteur prélevés par sciage, au moment de la mesure, sur des éprouvettes 11X22 cm.

### 3.6. Conclusion

Des bétons à forts taux de substitution du ciment par des cendres volantes ou 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 bétons formulés selon les prescriptions de la norme NF EN 206-1.

La comparaison a été menée à travers essentiellement des mesures d'indicateurs de durabilité, dont les résultats sont présentés et discutés dans le chapitre suivant.





# 4. Étude expérimentale

## — Résultats et analyses

### 4.1. Introduction

Il s'agit dans ce second chapitre de l'étude expérimentale de présenter et d'analyser les différents résultats relatifs à la microstructure, à l'hydratation, au transfert hydrique ainsi qu'à la carbonatation de tous les bétons étudiés. Le chapitre présente aussi une analyse de l'influence de la composition et de certains paramètres relatifs aux bétons (porosité, teneur en CH et degré de saturation) sur leurs cinétiques de carbonatation accélérée.

### 4.2. Résistance à la compression

Dans ces travaux de thèse, les propriétés et performances des *Écobétons* CV 30, CV 50<sub>Test</sub> (remplacé par CV 50), L 30 et L 75 sont comparées, selon le principe de l'équivalence de performances (Figure 1.2), à celles des bétons de référence Réf I, Réf II et Réf III<sub>Test</sub> (remplacé par Réf III). Le Tableau 4.1 rappelle les valeurs limites imposées, en termes de compositions et de propriétés, lors de la formulation de ces bétons.

Tableau 4.1 : Valeurs limites requises pour les compositions et les propriétés des bétons étudiés.

Classes d'exposition	Prescriptions	Réf				CV			L	
		I	II	III <sub>Test</sub>	III	30	50 <sub>Test</sub>	50	30	75
XC 1	$f_{c28,min} = 20 \text{ MPa}$						•	•		•
	$L_{eq,min} = 260 \text{ kg/m}^3$									
	$(E_{eff}/L_{eq})_{max} = 0,65$									
	$(A/A+C)_{max} = 0,3$									
XC 3	$f_{c28,min} = 25 \text{ MPa}$	•	•	•	•	•			•	
	$L_{eq,min} = 280 \text{ kg/m}^3$	•	•	•	•	•			•	
	$(E_{eff}/L_{eq})_{max} = 0,6$	•	•	•	•	•			•	
	$(A/A+C)_{max} = 0,3$					•			•	

Les bétons de référence Réf I, Réf II ainsi que les *Écobétons* CV 30 et L 30 ont été formulés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206-1 correspondant à la classe d'exposition XC 3. Par conséquent, une résistance à la compression d'au moins 25 MPa à 28 jours était attendue pour ces bétons. Dans le cas des *Écobétons* CV 50<sub>Test</sub>, CV 50 et L 75, 10 MPa à 2 jours ont été visés lors de leur formulation, à travers la relation de Bolomey (3.5), et au moins 20 MPa à 28 jours étaient attendus puisque ces bétons sont destinés aux structures soumises au risque de corrosion induite par carbonatation dont la classe d'exposition est XC 1. Les résultats présentés sur la Figure 4.1, issus de mesures effectuées sur des cylindres 11X22 cm (§ 3.5.2.1), montrent que les résistances à la compression des bétons fabriqués dépassent les valeurs requises, à l'exception de la résistance à 2 jours de l'*Écobéton* L 75 qui est légèrement inférieure aux 10 MPa prévus (12 MPa à 2 jours ont été atteints lors d'une campagne expérimentale menée par Khokhar *et al.* [Khokhar *et al.*, 2010]). Ce béton atteint toutefois 40 MPa à 28 jours.

Comme il a été mentionné dans le chapitre précédent (§ 3.3.1.1), le béton Réf III<sub>Test</sub> s'est révélé insuffisamment résistant à la compression notamment à 2 jours (Figure 4.1). Il a donc été remplacé par le béton Réf III en visant une résistance en compression à 28 jours supérieure à 25 MPa. La condition est satisfaite pour ce béton puisque sa résistance à 28 jours est de 34 MPa. Il a aussi atteint 11 MPa à 2 jours lui permettant ainsi d'être décoffré sur chantier avant 1 jour.

Il est à noter que la résistance à la compression croît plus lentement pour les bétons à forte teneur en laitier. C'est le cas de l'*Écobéton* L 75, qui voit sa résistance passer de 8 MPa à 2 jours à 40 MPa à 28 jours. Ce phénomène est dû à l'évolution de la réaction d'hydratation au cours de laquelle le laitier n'est activé qu'une fois l'hydratation de la Portlandite amorcée (§ 1.2.1.2).

De son côté, l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> a présenté, de par sa forte viscosité, un défaut de compactage qui a été réglé dans le cas du béton CV 50 par l'ajout d'un entraîneur d'air réduisant ainsi sa viscosité et facilitant, par conséquent, sa mise en place (3.3.1.2). Grâce à cet adjuvant, l'*Écobéton* CV 50 est plus résistant à la compression que l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> (Figure 4.1), et ce bien que ces deux *Écobétons* aient les mêmes quantités de granulats, de liants et d'eau. Ce résultat peut paraître paradoxal dans la mesure où l'emploi d'un entraîneur d'air conduit habituellement à des bétons à plus forte teneur en air, donc plus poreux et moins résistants à la compression. Cependant, dans le cas de l'*Écobéton* CV 50, c'est l'amélioration du compactage par l'ajout de l'entraîneur d'air qui a primé sur l'effet courant de l'entraîneur d'air. Les résultats sur la porosité, présentés ci-après, confirment d'ailleurs que malgré l'entraîneur d'air, l'*Écobéton* CV 50 n'est pas plus poreux que l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub>.

Vis-à-vis de la résistance en compression à 28 jours, les *Écobétons* sont au moins aussi performants que les bétons de référence.

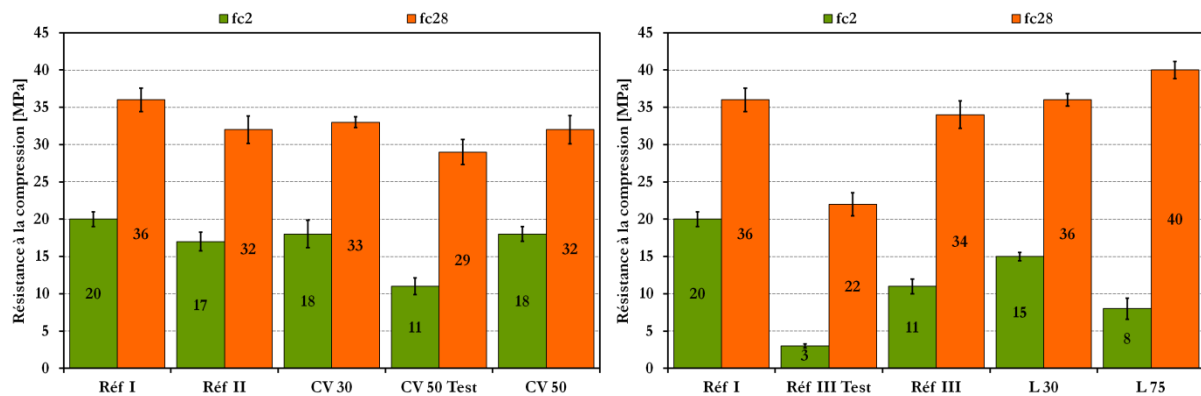


Figure 4.1 : Résistances à la compression moyennes des bétons mesurées à 2 et 28 jours sur des éprouvettes cylindriques 11X22 cm conservées sous l'eau à environ 20 °C.

### 4.3. Microstructure

#### 4.3.1. Porosité accessible à l'eau

Les porosités accessibles à l'eau des différents bétons étudiés (Figure 4.2) sont issues de mesures effectuées sur des disques 11X5 cm à l'âge de 28 jours (§ 3.5.2.2).

L'effet du mode de conservation des échantillons de béton sur leurs porosités accessibles à l'eau apparaît clairement sur ces résultats. La cure sous l'eau de 27 jours conduit à des bétons moins poreux que ceux laissés à l'air libre après démoulage. En effet, une maturation sous eau favorise l'hydratation, notamment à la peau des échantillons, ce qui réduit progressivement leurs porosités. Tandis que dans le cas de la conservation « Air », la peau est rapidement séchée, ce qui ralentit l'hydratation et mène à de fortes porosités [Powers, 1947 ; Price, 1951 ; Patel *et al.*, 1988 ; Ewertson et Petersson, 1993 ; Baron *et al.*, 1996]. Comme ces dernières sont plus élevées près de la surface qu'au cœur, les mesures réalisées ne représentent que des valeurs moyennes.

Malgré la présence d'un entraîneur d'air dans sa composition, l'*Écobéton* CV 50 n'est pas plus poreux que l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub>. Ceci corrobore les résultats des essais de résistance à la compression dans la mesure où une faible porosité tend à augmenter la résistance en compression. La porosité accessible à l'eau du béton Réf III<sub>Test</sub> est plus élevée que celles des autres bétons, ceci confirme une fois de plus les résultats des essais de compression.

À l'exception des bétons Réf III<sub>Test</sub> et Réf III, bien qu'ils n'aient pas la même

composition, tous les autres bétons ont des porosités accessibles à l'eau assez proches, et ce pour chaque mode de conservation. Il est à noter toutefois que l'essai ne fournit pas de mesures très précises, ce qui explique les écart-types parfois importants pour certains échantillons.

En termes de porosité accessible à l'eau, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle au moins équivalente à celle des bétons de référence.

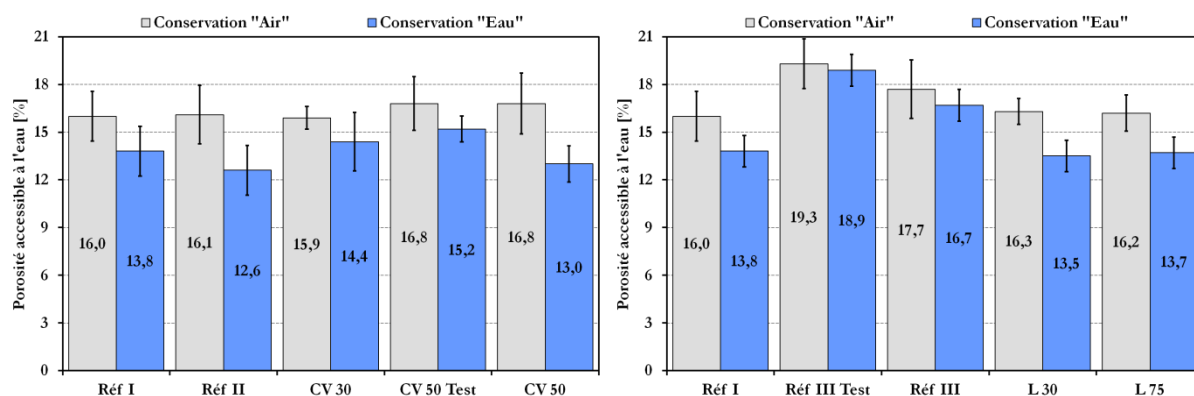


Figure 4.2 : Porosités accessibles à l'eau mesurées à 28 jours sur des échantillons de béton — Conservations « Air » et « Eau ».

#### 4.3.2. Distribution de la taille de pores

Les distributions de la taille des pores des bétons étudiés (Figure 4.4 et Figure 4.5) sont issues de porosimétries par intrusion de mercure effectuées sur des petits cubes d'environ 15 mm de côté à l'âge de 28 jours (§ 3.5.2.3).

Les courbes de la Figure 4.3, dont les diamètres des principaux modes de pore sont consignés dans le Tableau 4.2, montrent que les échantillons de béton prélevés à la périphérie des éprouvettes 11X22 cm conservées 27 jours à l'air libre après leur démoulage présentent une distribution porale polymodale constituée :

- d'un mode principal, entre  $0,01 \mu\text{m}$  et  $0,06 \mu\text{m}$ , qui correspond aux pores du gel de CSH [Powers et Brownyard, 1946] ;
- de modes secondaires, entre  $0,06 \mu\text{m}$  et  $3 \mu\text{m}$ , correspondant aux pores capillaires généralement décrits comme étant les vestiges des espaces intergranulaires de la pâte de ciment fraîche [Baroghel-Bouny, 1994].

Dans le cas des échantillons prélevés sur des éprouvettes 11X22 cm conservées dans l'eau, les modes secondaires disparaissent pour se concentrer sur un seul mode entre

0,01  $\mu\text{m}$  et 0,06  $\mu\text{m}$  (le béton Réf II présente toutefois un second mode aux alentours de 0,2  $\mu\text{m}$  dû vraisemblablement à un artefact de mesure, qui peut être des auréoles de transition). Ces échantillons ont donc des porosités plus fines que celles des échantillons conservés à l'air, et ce grâce à la maturation sous l'eau qui favorise l'hydratation et affine ainsi la porosité [Monge, 2007 ; Rozière, 2007].

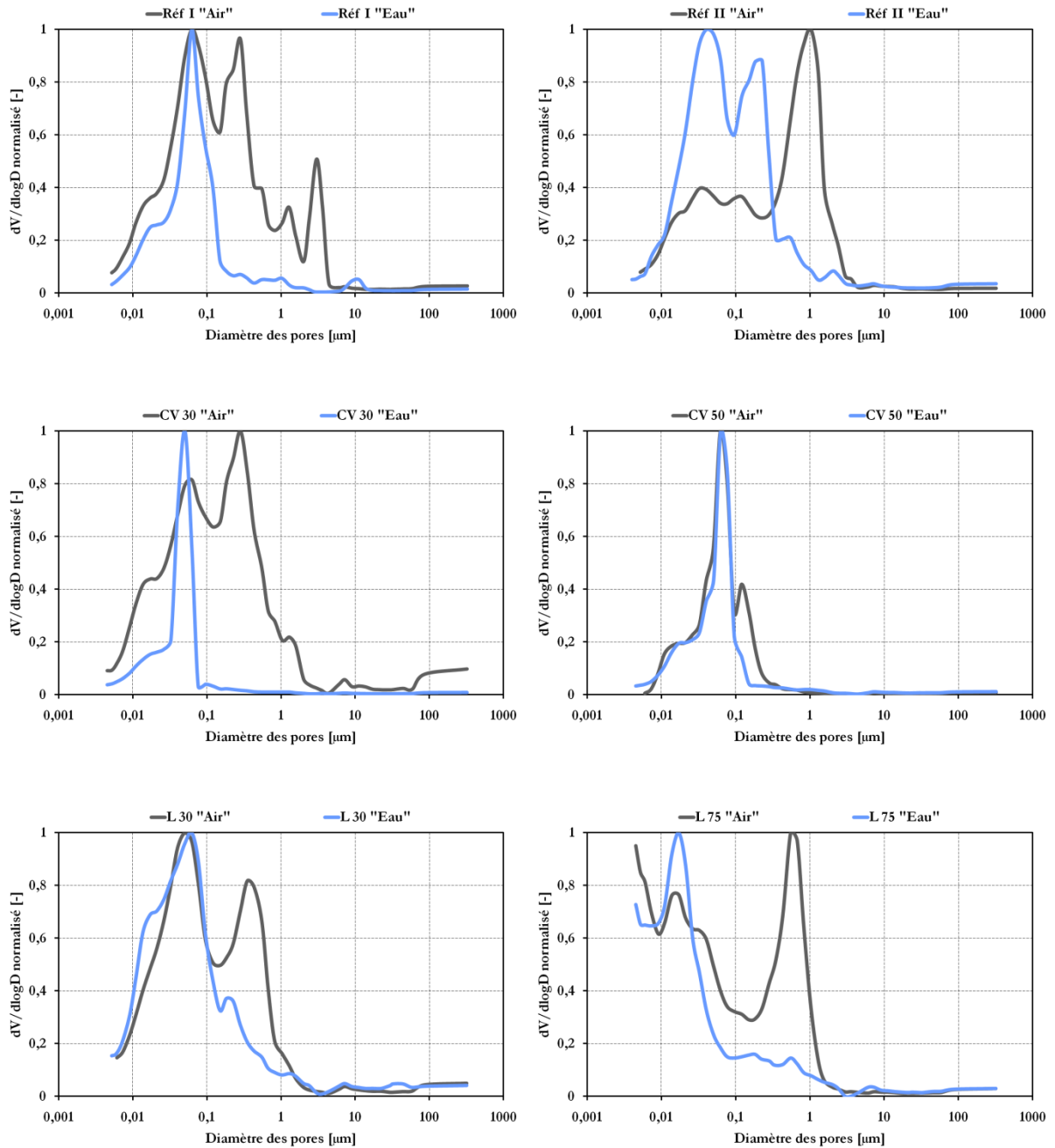


Figure 4.3 : Effet du mode de conservation des bétons sur leurs distributions porales.

Tableau 4.2 : Principaux modes de pore des bétons étudiés.

Conservations	Bétons	Diamètres des principaux modes de pore [ $\mu\text{m}$ ]											
		0,01	0,03	0,04	0,05	0,06	0,1	0,2	0,3	0,5	1	1,3	3
« Air »	Réf I					●			●			●	●
	Réf II		●				●				●		
	CV 30					●			●			●	
	CV 50					●	●						●
	L 30				●					●			
	L 75	●								●	●		
« Eau »	Réf I					●							
	Réf II			●				○					
	Réf III		●										
	CV 30				●								
	CV 50					●							
	L 30					●							
	L 75	●											

○ Pic dû à un éventuel artefact de mesure.

À l'exception du béton Réf II (à cause éventuellement d'un artefact de mesure), tous les autres bétons (Air et Eau) contenant des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau ont des distributions porales plus fines que celle du béton Réf I (Figure 4.4 et Figure 4.5). Cet effet positif des additions minérales, notamment du laitier, sur la structure porale des bétons étudiés est bien connu des chercheurs [Mehta, 1981 ; Roy et Idorn, 1982 ; Xi *et al.*, 1997 ; Fu *et al.*, 2002].

En termes de porosité accessible au mercure (distribution porale), les *Écobétons* ont une durabilité potentielle équivalente voire meilleure que celle des bétons de référence.

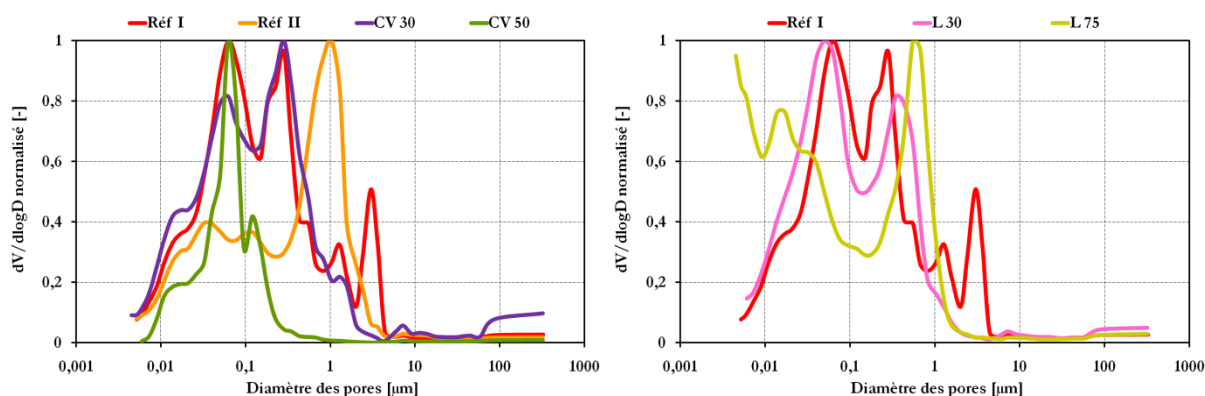


Figure 4.4 : Distribution de la taille des pores des bétons conservés 27 jours à l'air libre après démoulage.

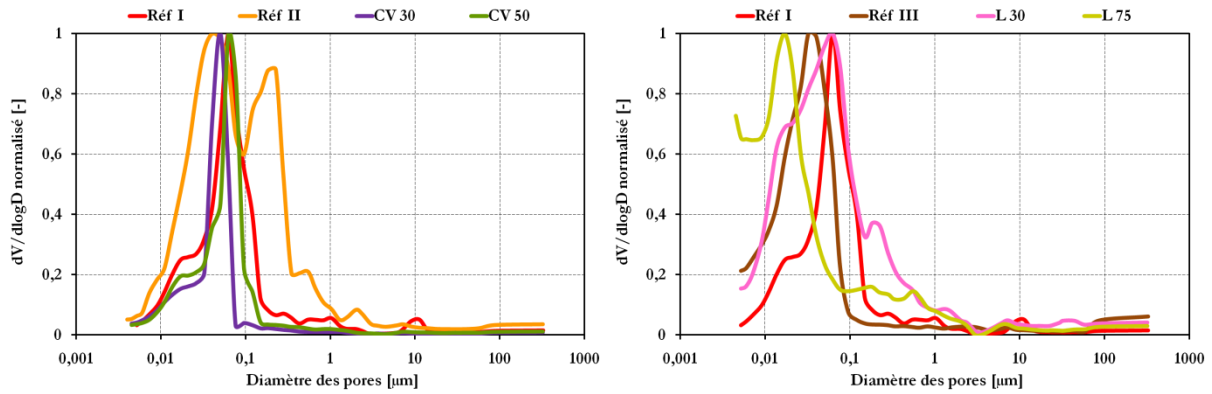


Figure 4.5 : Distribution de la taille des pores des bétons conservés 27 jours dans l'eau après démoulage.

### 4.3.3. Isotherme de désorption de vapeur d'eau

#### 4.3.3.1. Mesurée sur pâtes de ciment

Les courbes d'isotherme de désorption des pâtes de ciment exprimées en fonction du degré de saturation en eau (Figure 4.6) sont issues de mesures effectuées sur des fragments de pâte de ciment d'environ 5 mm de côté à l'âge de 3 mois (§ 3.5.2.4).

Les résultats montrent qu'alors que les isothermes de désorption des compositions contenant des cendres volantes sont très proches, celles des compositions au laitier de haut-fourneau sont plus dispersées.

Sachant que pour une humidité relative donnée, le matériau cimentaire dont la structure porale est la plus fine est celui dont le degré de saturation est le plus élevé (pressions capillaires mises en jeu) [Baroghel-Bouny, 2007], la pâte de ciment L 75 présente la distribution porale la plus fine et la pâte Réf III<sub>Test</sub> la plus grossière (Figure 4.6).

La présence dans un matériau cimentaire de cendres volantes ou de laitier de haut-fourneau est censée affiner sa structure porale [Mehta, 1981 ; Roy et Idorn, 1982 ; Xi *et al.*, 1997 ; Fu *et al.*, 2002]. Toutefois, à l'exception des pâtes de ciment L 30 et L 75, toutes les autres pâtes ont des structures porales plus grossières que celle de la pâte Réf I. Ceci pourrait être dû à la lenteur des réactions des additions minérales.



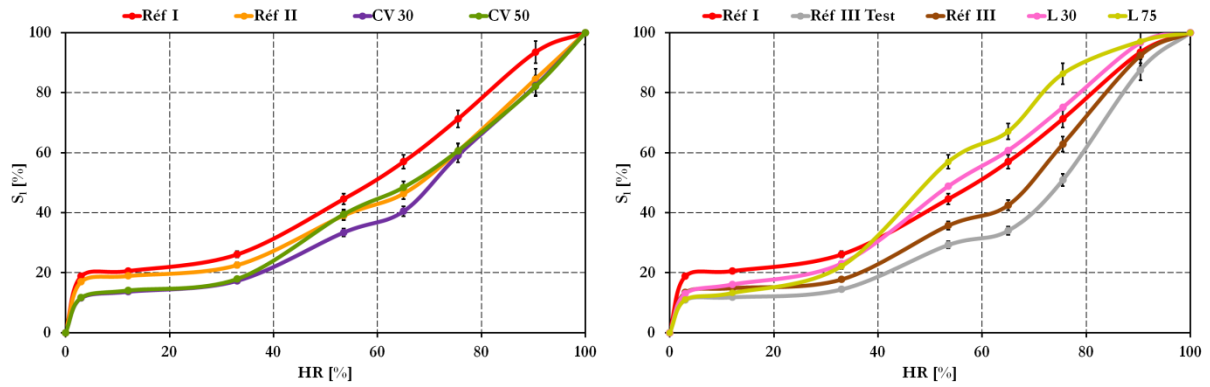


Figure 4.6 : Isothermes de désorption des pâtes de ciment (et des bétons correspondant) mesurées à 3 mois — Degré de saturation en eau en fonction de l'humidité relative.

#### 4.3.3.2. Calculée pour les bétons correspondant

À partir des isothermes de désorption des pâtes de ciment, il est possible de calculer les isothermes des bétons correspondant en déduisant leurs teneurs en eau à l'équilibre  $W(HR)$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] (Figure 4.7) comme suit :

$$W(HR) = S_l(HR) \rho_{eau} \varepsilon_{eau} \quad (4.1)$$

avec :  $S_l(HR)$  [-] est le degré de saturation en eau liquide des échantillons de pâte de ciment ;  $\rho_{eau}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la masse volumique de l'eau et  $\varepsilon_{eau}$  [-] est la porosité accessible à l'eau du béton correspondant.

Ces courbes serviront de données d'entrée au modèle des échanges hydriques (§ 5.2.3.2). Par ailleurs, les courbes exprimées en fonction du degré de saturation en eau obtenues sur des pâtes de ciment (Figure 4.6) sont aussi celles des bétons correspondant.

Il est à noter que les imprécisions dans la mesure des porosités accessibles à l'eau se répercutent sur l'exactitude des valeurs de teneur en eau des bétons.

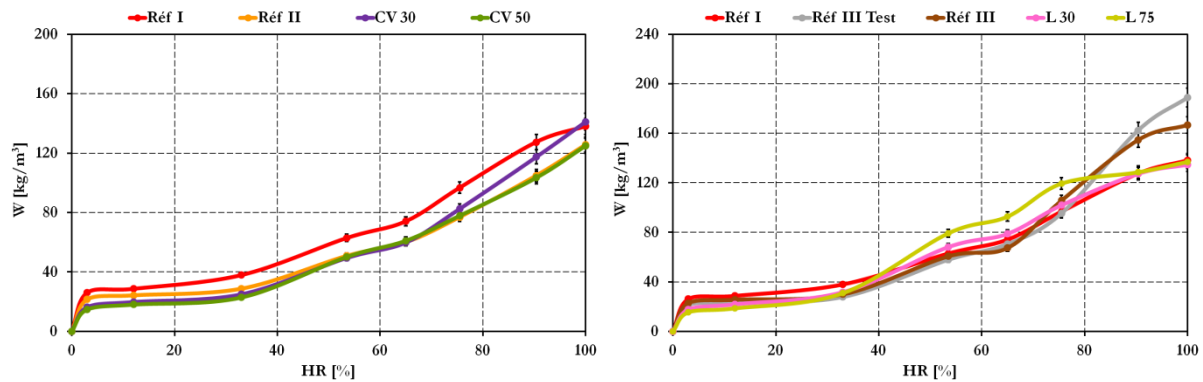


Figure 4.7 : Isothermes de désorption des bétons — Teneur en eau en fonction de l'humidité relative.

## 4.4. Hydratation

### 4.4.1. Évolution de la quantité de Portlandite

#### 4.4.1.1. Mesurée sur pâtes de ciment

Les résultats des suivis, en fonction du temps, de la quantité de Portlandite dans les pâtes de ciment (Figure 4.8 et Figure 4.9) sont issus d'essais ATG réalisés sur des échantillons de pâte réduite en poudre de masse d'environ 100 mg (§ 3.5.2.5).

Les courbes montrent que les quantités de Portlandite produites dans le cas de la conservation « Endogène » sont plus élevées que lors de la conservation à une humidité relative de 65 %. Par ailleurs, l'écart entre les résultats des deux modes de conservation est plus marqué pour les compositions aux cendres volantes.

Après 7 jours, le séchage à 65 % d'humidité relative a quasiment arrêté la formation de la Portlandite pour toutes les compositions étudiées. Ceci peut être interprété comme un arrêt du processus d'hydratation par ce mode de conservation [Powers, 1947 ; Price, 1951 ; Patel *et al.*, 1988] qui réduit la quantité d'eau capillaire nécessaire à la poursuite du processus d'hydratation.

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]. Toutefois, la pâte de ciment CV 50 contient plus de Portlandite que la pâte Réf II en conditions endogènes.

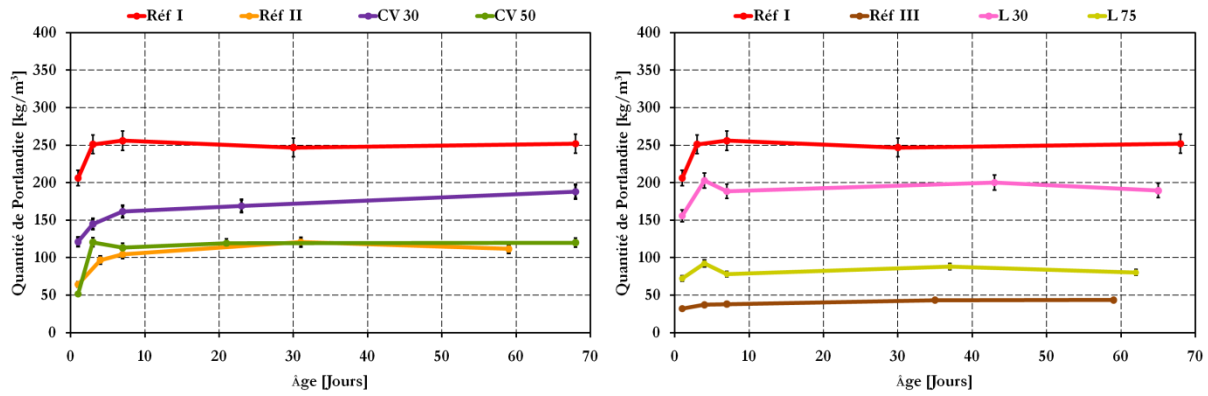


Figure 4.8 : Quantités de Portlandite dans les pâtes de ciment en fonction de leur âge — Conservation « HR = 65 % ».

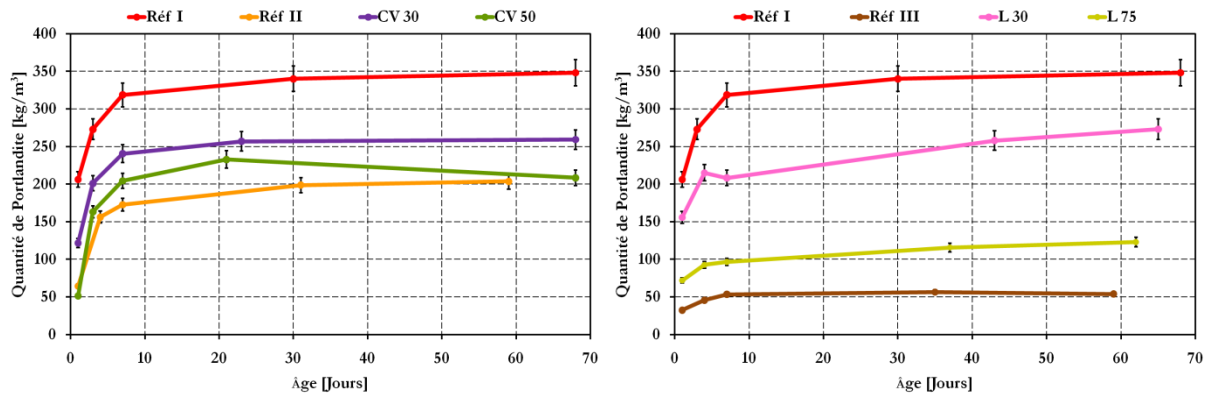


Figure 4.9 : Quantités de Portlandite dans les pâtes de ciment en fonction de leur âge — Conservation « Endogène ».

#### 4.4.1.2. Calculée pour les bétons correspondant

Il est possible de calculer les quantités de Portlandite  $CH_{\text{béton}}(t)$  [kg/m<sup>3</sup>] dans les bétons (Figure 4.10 et Figure 4.11) à partir des résultats obtenus sur pâtes comme suit :

$$CH_{\text{béton}}(t) = CH_{\text{pâte}}(t) P_{\text{pâte}} \quad (4.2)$$

avec :  $CH_{\text{pâte}}(t)$  [kg/m<sup>3</sup>] est la quantité de Portlandite dans la pâte de ciment et  $P_{\text{pâte}}$  [-] est la proportion volumique de la pâte dans le béton.

Comme il vient d'être évoqué précédemment, la quantité de Portlandite produite dépend de la cinétique d'hydratation influencée par l'humidité relative ambiante. L'état hydrique des disques de pâte de ciment 30X2 mm de la conservation « HR = 65 % » s'équilibre vite avec l'ambiance vue la finesse des disques. En revanche, des disques de béton bien plus épais, conservés dans les mêmes conditions, se comporteraient différemment. Leurs

quantités de Portlandite doivent donc être en moyenne supérieures à celles déduites des pâtes.

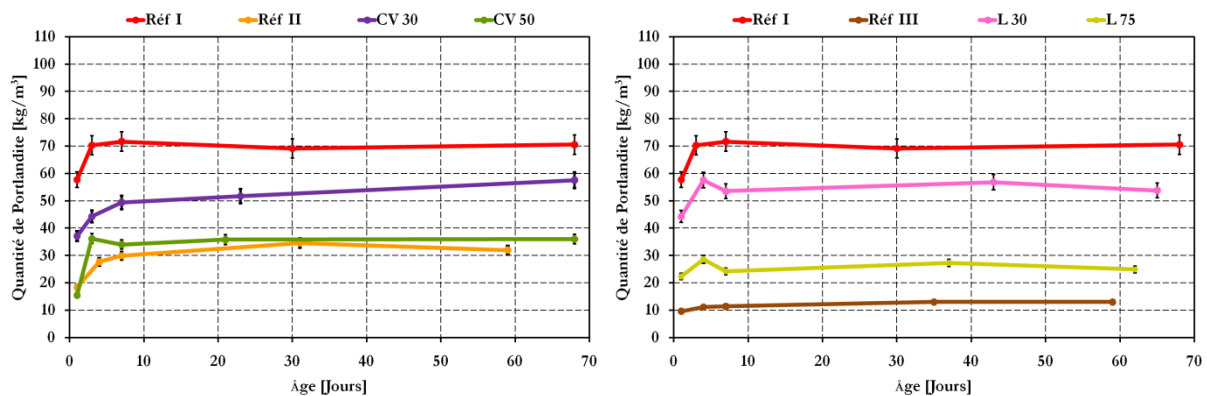


Figure 4.10 : Quantités de Portlandite dans les bétons en fonction de leur âge — Conservation « HR = 65 % ».

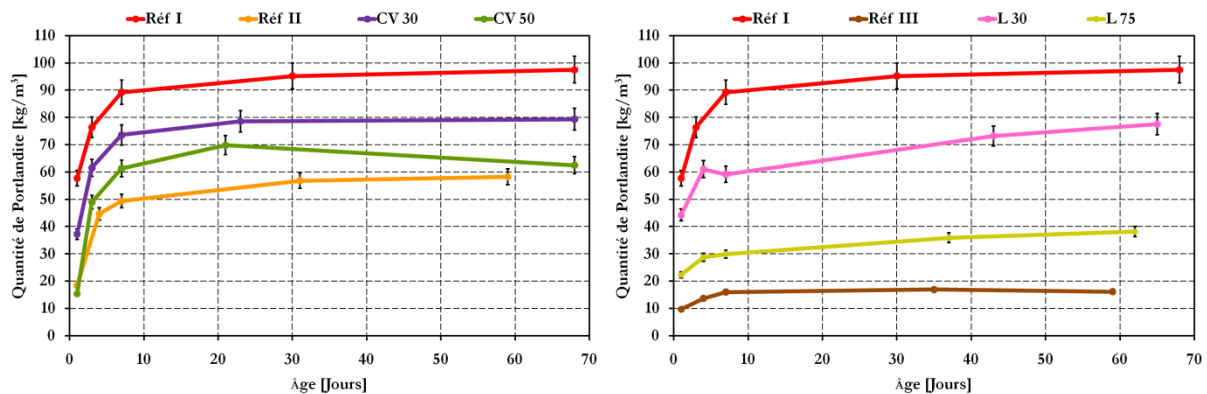


Figure 4.11 : Quantités de Portlandite dans les bétons en fonction de leur âge — Conservation « Endogène ».

#### 4.4.2. Quantité de Portlandite dans les échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée

À partir des précédents résultats (Figure 4.10 et Figure 4.11), sont déduites les quantités de Portlandite dans les bétons à 28 jours (Figure 4.12). À cet âge, les échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée sont mis en étuve à 45 °C pour y sécher pendant 14 jours. À l'issue de cet étuvage et à la lumière des résultats des suivis de la quantité de Portlandite dans les bétons, il est admis qu'avant leur mise en enceinte de carbonatation accélérée (à l'âge de 42 jours), les bétons ont les mêmes quantités de Portlandite qu'à l'âge de 28 jours.

Il est à rappeler que dans le cas de la conservation « HR = 65 % », les quantités de Portlandite dans les bétons déduites des pâtes de ciment sont en moyenne inférieures aux quantités réellement présentes dans les bétons.

Les graphiques mettent bien en évidence l'effet du séchage à 65 % d'humidité relative, notamment sur les compositions aux cendres volantes. Ils montrent aussi que le béton Réf I a la quantité de Portlandite la plus élevée et le béton Réf III la plus faible. Par ailleurs, plus le taux de substitution du ciment par des additions minérales est élevé, moins la quantité de Portlandite produite est importante.

En termes de teneur (quantité) en Portlandite, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle meilleure que celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts. Il est à noter, toutefois, que vis-à-vis de la carbonatation et de la corrosion des armatures, c'est la chute de  $pH$  qui importe le plus.

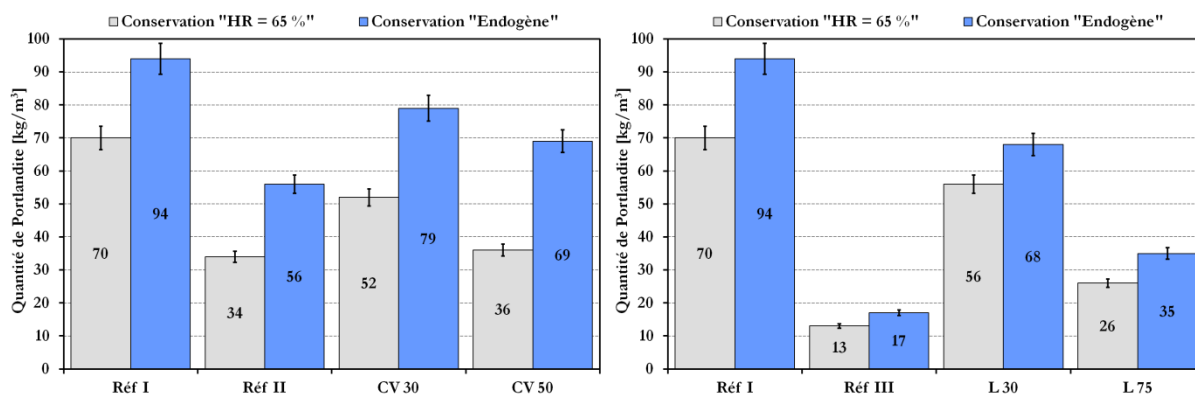


Figure 4.12 : Quantités de Portlandite dans les bétons à l'âge de 28 jours — Conservations « HR = 65 % » et « Endogène ».

#### 4.4.3. Avancement de l'hydratation

Les énergies d'activation des bétons étudiés (Tableau 4.3) sont issues de calorimétries adiabatiques réalisées sur des cylindres de béton 30X43 cm (§ 3.5.2.6).

D'après la littérature, alors que la présence de cendres volantes dans un béton tend à diminuer son énergie d'activation, le laitier de haut-fourneau provoque l'effet inverse [Schindler et Folliard, 2005 ; Barnett *et al.*, 2006]. Cependant, ce constat ne se confirme dans ces travaux de thèse que pour les bétons contenant des cendres. D'ailleurs, les énergies d'activation des bétons au laitier sont faibles par rapport aux valeurs de la littérature obtenues par des essais mécaniques. Selon Darquennes [Darquennes, 2009], la méthode de superposition utilisée (§ 3.5.2.6) ne semble pas s'appliquer à ce type de béton.

Ce qui signifie que peut-être la méthode de superposition mise au point pour étudier la résistance à la compression n'est pas adaptée à la calorimétrie. En outre, cette méthode suppose l'existence d'une valeur unique de l'énergie d'activation, alors que certains auteurs utilisent des énergies d'activations variant en fonction de la maturité [D'Aloia et Chanvillard, 2002 ; Turcry *et al.*, 2002].

Tableau 4.3 : Valeurs des énergies d'activation des bétons étudiés \*.

	Réf I	Réf II	Réf III	CV 30	CV 50	L 30	L 75
Ea [kJ/mol]	35,7	34,8	32,1	27,5	20,9	31,9	34,8

\* Les courbes de chaleur cumulée ainsi que les énergies d'activation des bétons Réf I, CV 30, L 30 et L 75 ont été obtenues par Gehlen et Thomas [Gehlen et Thomas, 2009].

Les avancements des réactions d'hydratation des bétons (Figure 4.13), obtenus à partir des calorimétries adiabatiques réalisées à une température initiale de  $20 \pm 3$  °C, sont calculés de la façon suivante :

$$\alpha_{hyd}(t_{\acute{e}q}) = \frac{\Delta T}{\Delta T_{max}} = \frac{T(t_{\acute{e}q}) - T_{réf}}{T_{max} - T_{réf}} \quad (4.3)$$

avec :  $\alpha_{hyd}(t_{\acute{e}q})$  [-] est l'avancement de l'hydratation du béton ;  $T(t_{\acute{e}q})$  [°C] est la température du béton au temps équivalent  $t_{\acute{e}q}$  ;  $T_{réf}$  [ $20 \pm 3$  °C] est la température du béton en début d'essai et  $T_{max}$  [°C] est la température maximale atteinte par le béton en fin d'essai.

La faible teneur en clinker dans les bétons ralentit considérablement leur hydratation notamment au jeune âge. Cela corrobore les résultats de précédents travaux [Darquennes, 2009 ; Gehlen et Thomas, 2009]. La lenteur de la réaction des additions minérales est à l'origine de ce ralentissement de l'hydratation [Fraay *et al.*, 1989 ; Meinhard et Lackner, 2008 ; Min *et al.*, 2008 ; Ollivier et Vichot, 2008].

Il est à noter que les résultats obtenus par calorimétrie adiabatique (Figure 4.13) sont en accord avec ceux obtenus par analyse thermogravimétrique (Figure 4.10 et Figure 4.11). En effet, une comparaison entre résultats montre que le béton dont le degré d'avancement de l'hydratation est le plus élevé est celui dont la quantité de Portlandite produite est la plus importante.

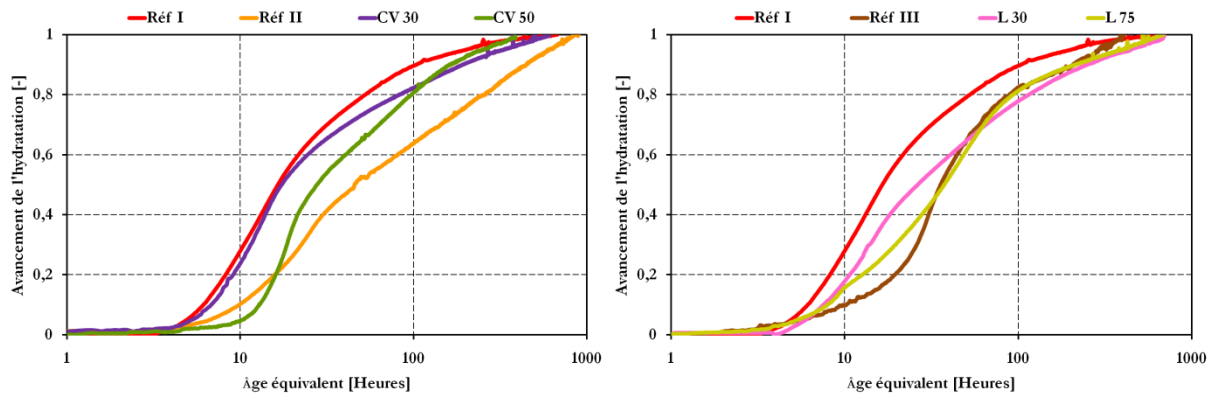


Figure 4.13 : Avancements des réactions d'hydratation des bétons en fonction de l'âge équivalent ( $T_{réf} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

## 4.5. Suivi du séchage

### 4.5.1. Pertes de masse des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée

Les pertes de masse des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée (Figure 4.14 et Figure 4.15) sont dues aux séchages durant les 27 jours à l'air libre puis les 14 jours en étuve ventilée à  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dans le cas de la conservation « Air », et au séchage durant uniquement les 14 jours en étuve ventilée à  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dans le cas de cure « Eau ».

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

$$pdm(t) = \frac{m_{éch.ini.} - m_{éch.}(t)}{m_{éch.ini.}} 100 \quad (4.4)$$

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

D'après ces résultats, conservés à l'air libre après leur démoulage, les bétons aux additions minérales sèchent plus vite que le béton Réf I, notamment durant les 27 jours en salle. En revanche, lorsqu'ils sont conservés dans l'eau, les bétons aux cendres volantes présentent, après 14 jours en étuve, des pertes de masse identiques à celle du béton Réf I, qui d'ailleurs sèche plus que les bétons au laitier. Ce dernier constat est inattendu dans la mesure où les bétons Réf III<sub>Test</sub> et Réf III sont plus poreux que le béton Réf I (Figure 4.2). Par ailleurs, ce constat peut être expliqué par la distribution porale du béton Réf I plus grossière que celles des bétons au laitier de haut-fourneau (Figure 4.5).

En termes de pertes de masse finales, les échantillons de béton conservés dans l'eau sèchent moins vite que ceux exposés au séchage dès leur démoulage car une maturation

de 27 jours sous eau favorise l'hydratation et mène à de faibles porosités.

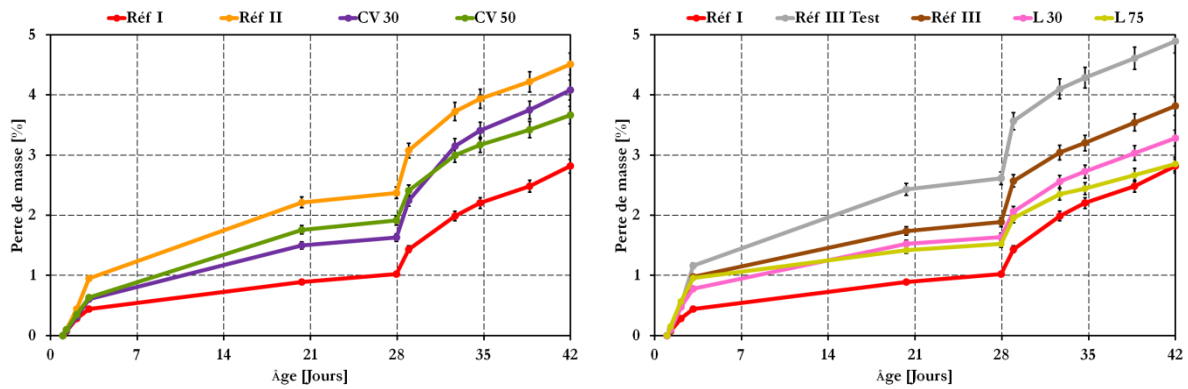


Figure 4.14 : Pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage durant 27 jours à l'air libre puis 14 jours en étuve ventilée à 45 °C — Conservation « Air ».

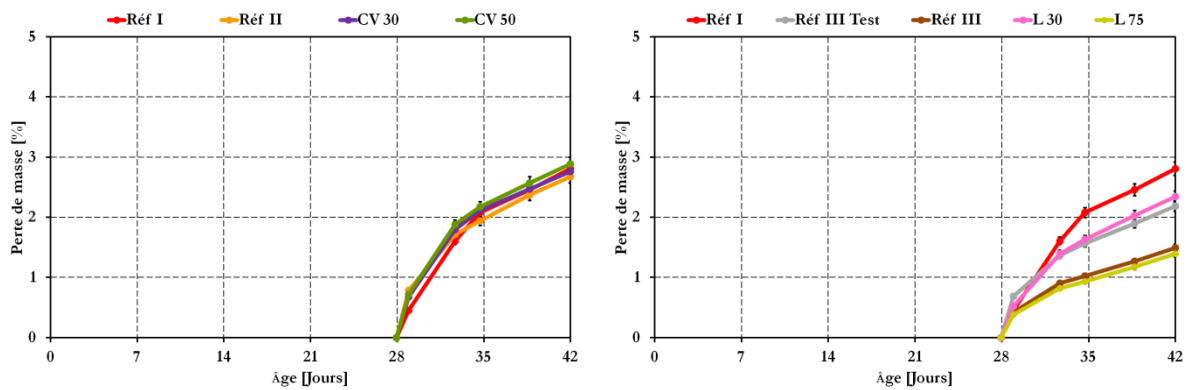


Figure 4.15 : Pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage durant 14 jours en étuve ventilée à 45 °C — Conservation « Eau ».

#### 4.5.2. Degré de saturation en eau liquide des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée

Avant qu'ils soient placés dans l'enceinte de carbonatation accélérée, les échantillons de béton des deux modes de conservation (Air et Eau) subissent un étuvage de 14 jours à 45 °C à l'issue duquel leurs degrés de saturation en eau liquide (Figure 4.16) peuvent être calculés comme suit :

$$S_l = \frac{V_{eau}}{\varepsilon_{eau} V_{éch.}} 100 = \frac{m_{éch.étu.} - \rho_{éch.sec.} V_{éch.}}{\rho_{eau} \varepsilon_{eau} V_{éch.}} 100 \quad (4.5)$$

avec :  $S_l$  [%] est le degré de saturation en eau liquide de l'échantillon de béton ;  $V_{eau}$  [m<sup>3</sup>]



est le volume d'eau dans l'échantillon ;  $\varepsilon_{\text{eau}}$  [-] est la porosité accessible à l'eau du béton ;  $V_{\text{éch.}}$  [ $\text{m}^3$ ] est le volume total de l'échantillon obtenu par pesée hydrostatique ;  $m_{\text{éch.étu.}}$  [kg] est la masse de l'échantillon après étuvage de 14 jours ;  $\rho_{\text{éch.sec.}}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la masse volumique du béton sec déterminée à partir des porosimétries à l'eau (pesées hydrostatiques) et du séchage à 105 °C ;  $\rho_{\text{eau}}$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la masse volumique de l'eau.

Les résultats montrent qu'à l'exception de l'échantillon de béton Réf I, tous les échantillons de la cure « Eau » sont restés plus saturés en eau, après étuvage à 45 °C, que ceux laissés à l'air libre après démoulage. Ce constat est attendu eu égard aux résultats des pertes de masse finales après séchage à 45 °C (Figure 4.14 et Figure 4.15).

Il est à noter que les imprécisions dans la mesure des porosités accessibles à l'eau se répercutent sur l'exactitude des valeurs de degré de saturation des bétons. Par ailleurs, comme le séchage s'opère de la peau des échantillons vers le cœur, les degrés de saturation calculés sont moins élevés près de la surface qu'au cœur, leurs valeurs ne sont donc que des moyennes dans les échantillons.

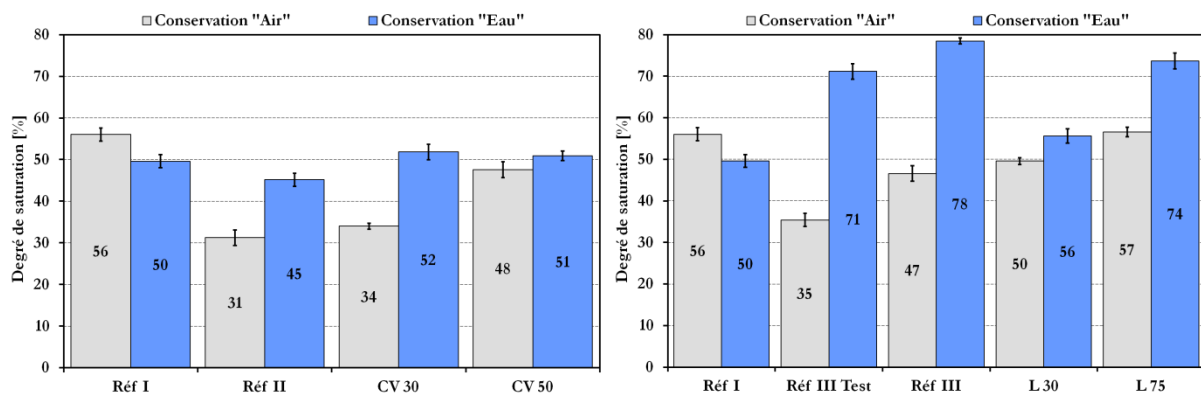


Figure 4.16 : Degrés moyens de saturation en eau liquide des échantillons de béton après 14 jours d'étuvage à 45 °C — Conservations « Air » et « Eau ».

#### 4.5.3. Pertes de masse des échantillons de béton testés à la carbonatation naturelle en laboratoire

Les pertes de masse par séchage des échantillons de béton testés à la carbonatation naturelle en laboratoire (Figure 4.17 et Figure 4.18) sont aussi calculées à l'aide de la relation (4.4). Selon ces résultats, au début du séchage, les échantillons conservés 27 jours dans l'eau après démoulage sèchent moins vite que ceux conservés directement à l'air libre, car la maturation sous l'eau améliore l'hydratation et conduit à des bétons de faibles porosités. Après plusieurs mois de séchage, les bétons au laitier de haut-fourneau

continuent de sécher plus dans le cas de la conservation « Air », tandis que les bétons contenant des cendres volantes atteignent des pertes de masse identiques pour les deux modes de conservation. L'effet de la cure sur les cinétiques de séchage est donc plus marqué pour les compositions au laitier de haut-fourneau.

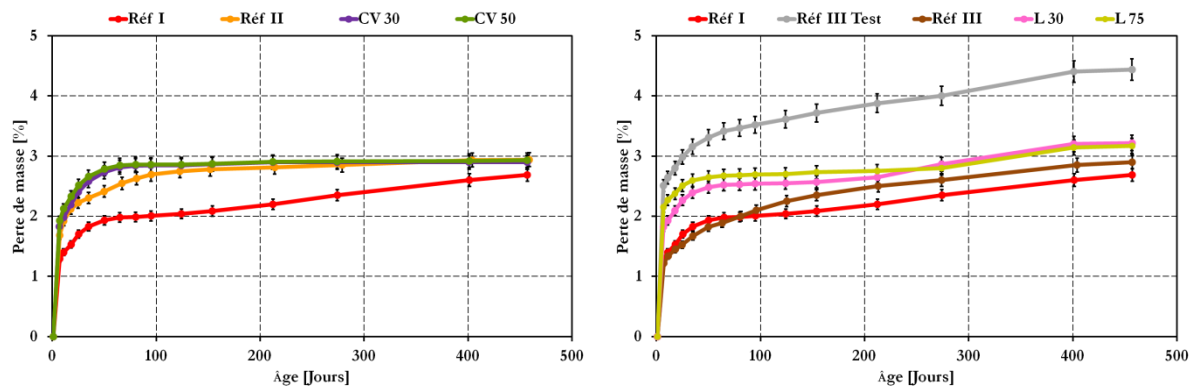


Figure 4.17 : Pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage à l'air libre — Conservation « Air ».

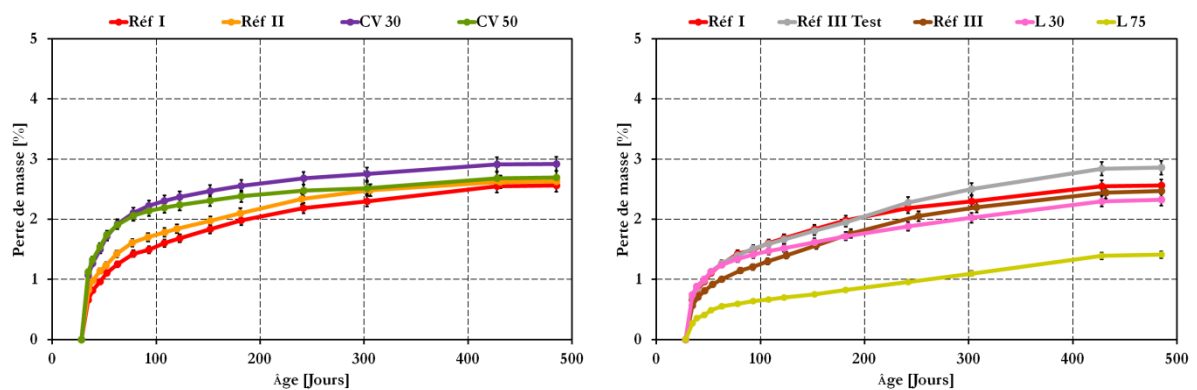


Figure 4.18 : Pertes de masse des échantillons de béton due à leur séchage à l'air libre — Conservation « Eau ».

## 4.6. Carbonatation

### 4.6.1. En conditions accélérées

Les résultats obtenus (Figure 4.19 et Figure 4.20) sont issus d'essais de carbonatation accélérée réalisés sur des disques de béton 11X5 cm (§ 3.5.3.1).

Les courbes montrent que tous les bétons de la conservation « Eau » sont plus résistants à la carbonatation accélérée que ceux exposés directement à l'air libre après démoulage. Par

ailleurs, les bétons Réf II, L 30 et L 75 sont les plus influencés par le mode de conservation. Ces deux derniers *Écobétons* sont d'ailleurs aussi performants que le béton Réf I dans le cas de la cure « Eau ». En effet, contrairement à une conservation à l'air libre, une maturation sous eau favorise l'hydratation et conduit ainsi à des bétons moins poreux et ayant plus de produits carbonatables donc plus résistants à la carbonatation [Bier, 1986 ; Fattuhi, 1988 ; Loo *et al.*, 1994 ; Sickert, 1997 ; Atiş, 2003].

Il est à noter que dans une campagne expérimentale préliminaire, l'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> s'est révélé très peu résistant à la carbonatation. D'ailleurs, aucun front net de carbonatation n'a pu être observé pour ce béton quel que soit son mode de conservation. La Figure 4.21 montre l'aspect très dégradé de sa section avec un fort bullage. L'*Écobéton* CV 50<sub>Test</sub> a été mal compacté malgré la vibration, ce défaut de serrage est dû à sa forte viscosité.

Quel que soit le mode de conservation, les *Écobétons* CV 50 et L 75, qui pourtant ne respectent pas les prescriptions de la norme NF EN 206-1, se carbonatent moins vite que les bétons Réf II et Réf III qui sont conformes aux prescriptions de la norme.

Une analyse des différents paramètres influençant le comportement de ces bétons vis-à-vis de la carbonatation en conditions accélérées est présentée plus loin (§ 4.7).

En termes de carbonatation accélérée, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle meilleure que celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts.

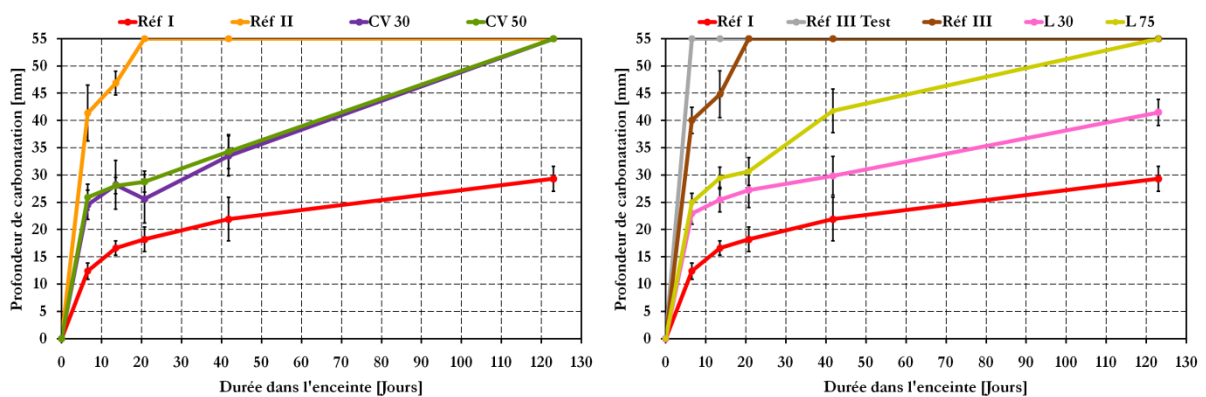


Figure 4.19 : Profondeurs moyennes de carbonatation des bétons en fonction de la durée dans l'enceinte de carbonatation accélérée — Conservation « Air ».

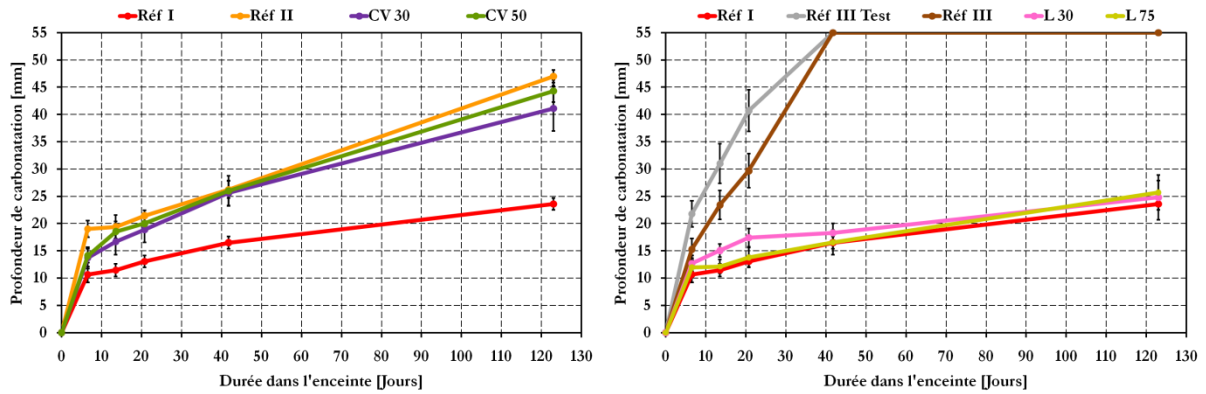


Figure 4.20 : Profondeurs moyennes de carbonatation des bétons en fonction de la durée dans l'enceinte de carbonatation accélérée — Conservation « Eau ».



Figure 4.21 : Section d'un échantillon du béton CV 50<sub>Test</sub> pulvérisée de phénolphthaleïne après 14 jours dans l'enceinte de carbonatation accélérée — Conservation « Air ».

#### 4.6.2. En conditions naturelles en laboratoire

Les graphiques obtenus (Figure 4.22 et Figure 4.23) sont issus d'essais de carbonatation naturelle en laboratoire réalisés sur des disques de béton 11X10 cm (§ 3.5.3.2).

Les résultats montrent que la cure « Eau » a un effet remarquable sur les cinétiques de carbonatation en salle des bétons en réduisant environ de moitié les profondeurs de carbonatation atteintes dans le cas de la conservation « Air ».

Pour les deux modes de conservation, les *Écobétons* L 30 et L 75 sont plus performants que les bétons Réf III<sub>Test</sub> et Réf III. Les *Écobétons* CV 30 et CV 50 sont au moins aussi résistants à la carbonatation que le béton Réf II.

En termes de carbonatation naturelle en laboratoire, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle au moins équivalente à celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts.

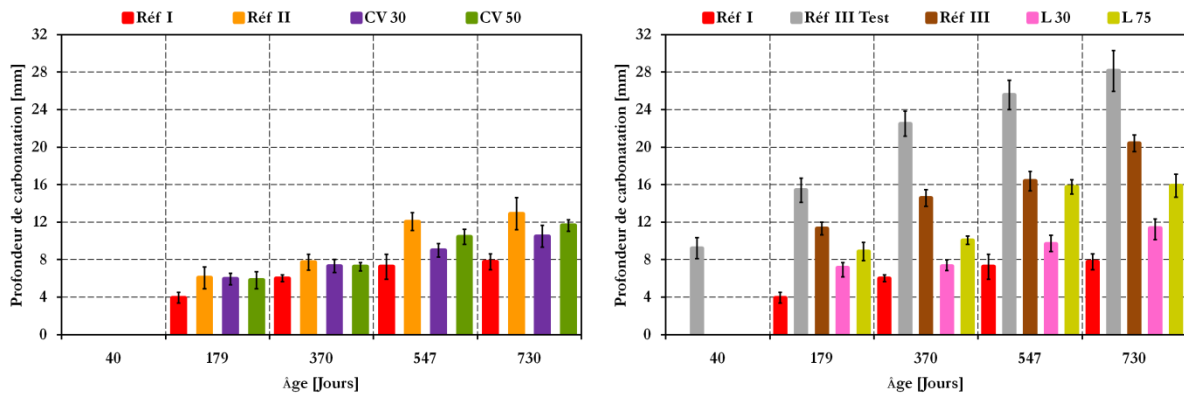


Figure 4.22 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle en laboratoire des bétons en fonction de leur âge — Conservation « Air ».

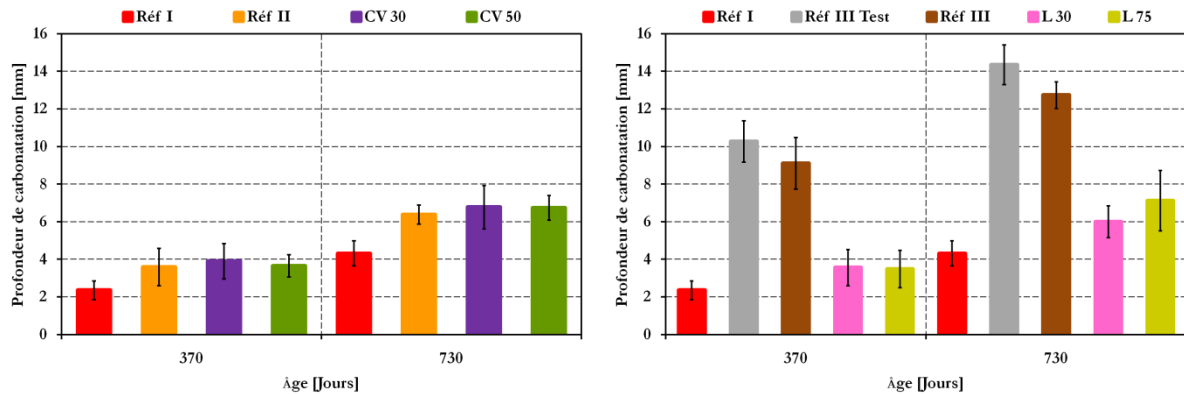


Figure 4.23 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle en laboratoire des bétons en fonction de leur âge — Conservation « Eau ».

#### 4.6.3. En conditions naturelles *in situ*

Les résultats de ce dernier protocole de carbonatation (Figure 4.24) sont issus d'essais réalisés *in situ* sur des disques de béton 11X10 cm prélevés par sciage, au moment de la mesure, sur des éprouvettes 11X22 cm placées, juste après leur démoulage à 24 heures, en extérieur sur une plateforme d'essais du LEPTIAB (§ 3.5.3.3).

Les graphiques montrent que les profondeurs de carbonatation *in situ* de chaque béton n'évoluent quasiment pas entre la première et la seconde année d'exposition. Ceci confirme la lenteur du processus de carbonatation sous conditions climatiques.

Les *Écobétons* L 30 et L 75 se carbonatent moins vite que les bétons Réf III<sub>Test</sub> et Réf III. Par ailleurs, les *Écobétons* CV 30 et CV 50 sont au moins aussi performants vis-à-vis de la carbonatation que les bétons Réf I et Réf II.

En termes de carbonatation naturelle *in situ*, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle meilleure que celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts.

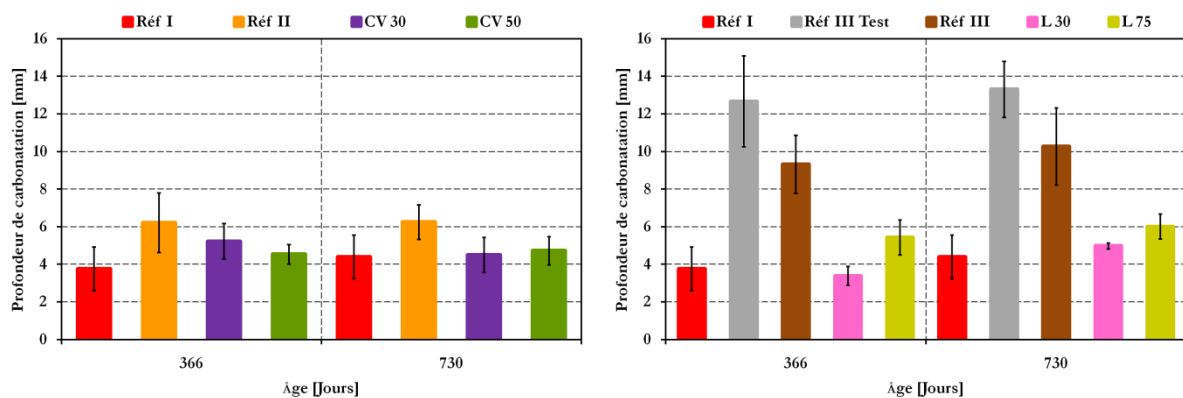


Figure 4.24 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle *in situ* en fonction de l'âge des bétons.

#### 4.6.4. Comparaison entre les trois types de carbonatation étudiés

Les mesures de profondeur de carbonatation accélérée ont été effectuées après 7, 14, 21, 28, 42 et 123 jours dans l'enceinte. Pour la carbonatation en laboratoire, les mesures ont été réalisées à 6, 12, 18 et 24 mois dans le cas de la conservation « Air », et à 1 et 2 ans dans le cas de la cure « Eau ». C'est à ces deux dernières échéances qu'ont été menées les mesures de la carbonatation *in situ*. La comparaison entre les résultats de ces trois types de carbonatation peut se faire à chacune des échéances de mesure. Néanmoins, le plus approprié des choix consiste à présenter les profondeurs obtenues après de longues durées d'exposition aux carbonatations naturelles, i.e. 2 ans. Quant à la carbonatation accélérée, les profondeurs à 14 jours semblent être les plus adéquates à présenter car au-delà de cette échéance, beaucoup d'échantillons se sont totalement carbonatés.

Pour étayer ce choix des échéances de mesure, une comparaison est effectuée entre les profondeurs de carbonatation accélérée mesurées après 7 jours dans l'enceinte et les profondeurs mesurées après 14 jours (Figure 4.25). Une bonne corrélation entre résultats est obtenue pour les deux modes de conservation (Air et Eau). Le même constat peut être fait quant à la corrélation entre les profondeurs de carbonatation en laboratoire mesurées à 1 an et les profondeurs à 2 ans (Figure 4.26). Enfin, il est inutile de comparer les profondeurs de carbonatation *in situ* mesurées à 1 an aux profondeurs à 2 ans car elles sont quasiment identiques (§ 4.6.3).

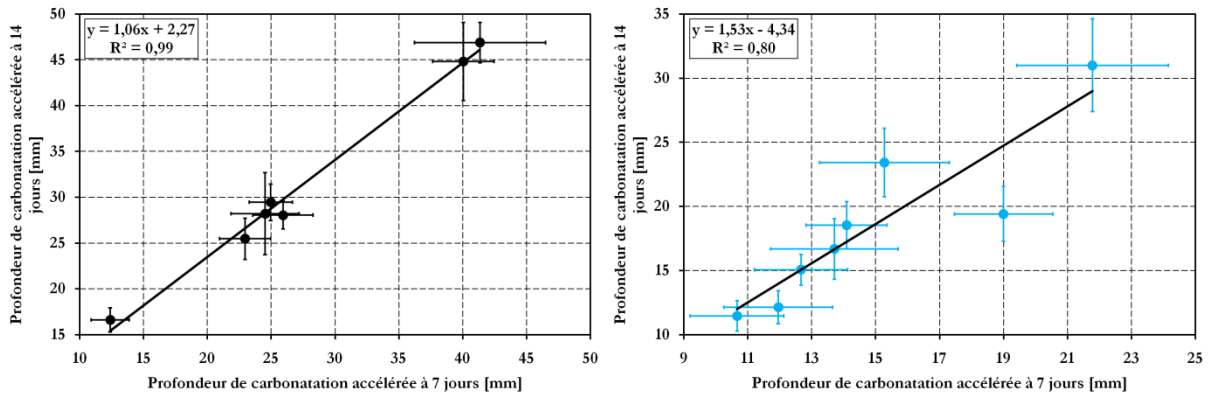


Figure 4.25 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction des profondeurs mesurées après 7 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

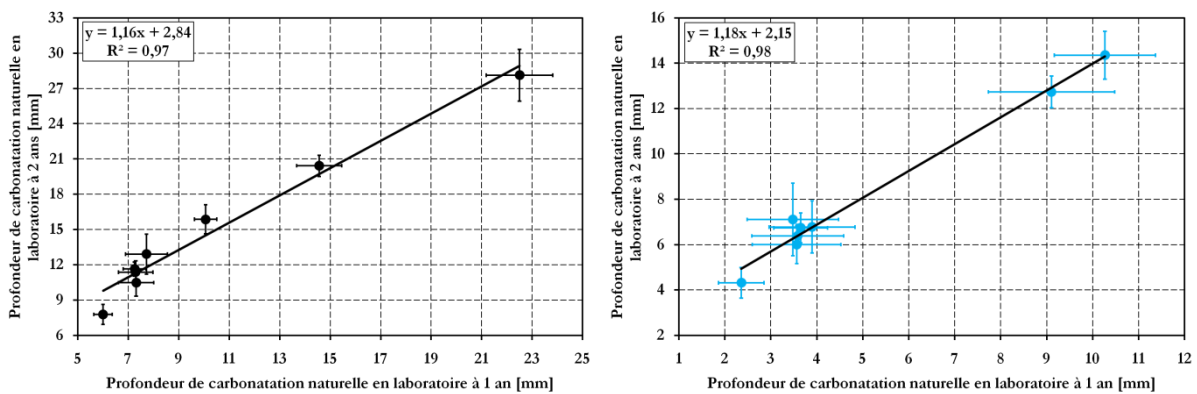


Figure 4.26 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle en laboratoire des bétons mesurées à l'âge de 2 ans en fonction des profondeurs mesurées à 1 an — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

Bien que la tendance générale d'évolution des profondeurs de carbonatation en laboratoire avec les profondeurs de carbonatation accélérée soit vérifiée (Figure 4.27), il n'est pas possible d'en dégager une bonne corrélation. Le même constat peut être fait en comparant les profondeurs de carbonatation *in situ* aux profondeurs de carbonatation accélérée (Figure 4.28). La Figure 4.29 montre en revanche une bonne corrélation se dégageant en comparant les profondeurs de carbonatation *in situ* aux profondeurs de carbonatation en laboratoire.

Au vu de ces résultats, il est possible d'affirmer que l'essai de carbonatation accélérée réalisé conformément à la norme française XP P 18-458 [XP P 18-458, 2008] ne peut que renseigner sur les tendances observées en conditions plus réalistes. Il permet néanmoins de mettre en évidence les compositions de béton les plus sensibles à la carbonatation.



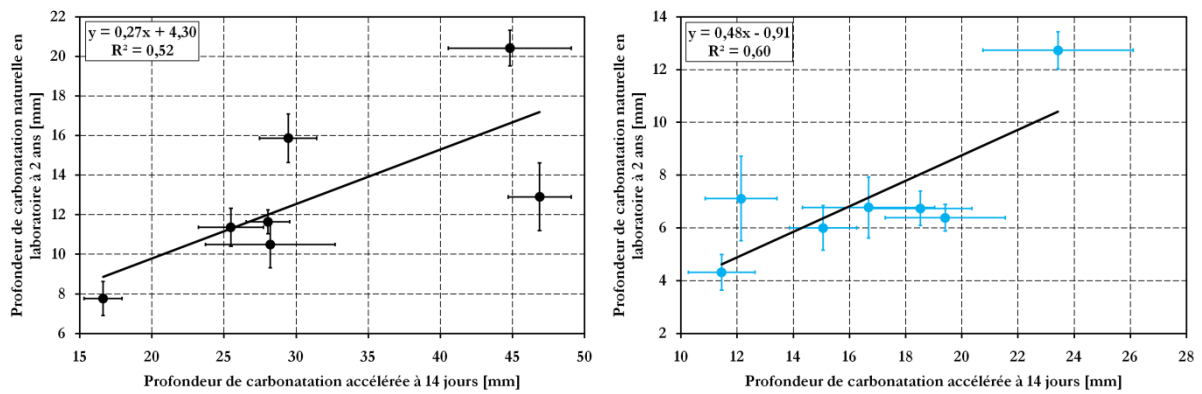


Figure 4.27 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle en laboratoire des bétons mesurées à l'âge de 2 ans en fonction des profondeurs mesurées après 14 jours dans l'enceinte de carbonatation accélérée — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

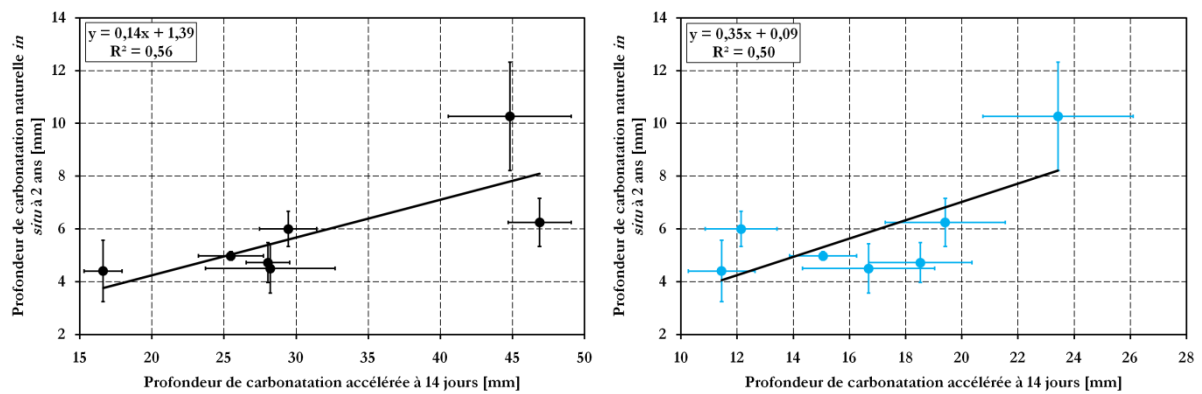


Figure 4.28 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle in situ des bétons mesurées à l'âge de 2 ans en fonction des profondeurs mesurées après 14 jours dans l'enceinte de carbonatation accélérée — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite (pour la carbonatation accélérée).

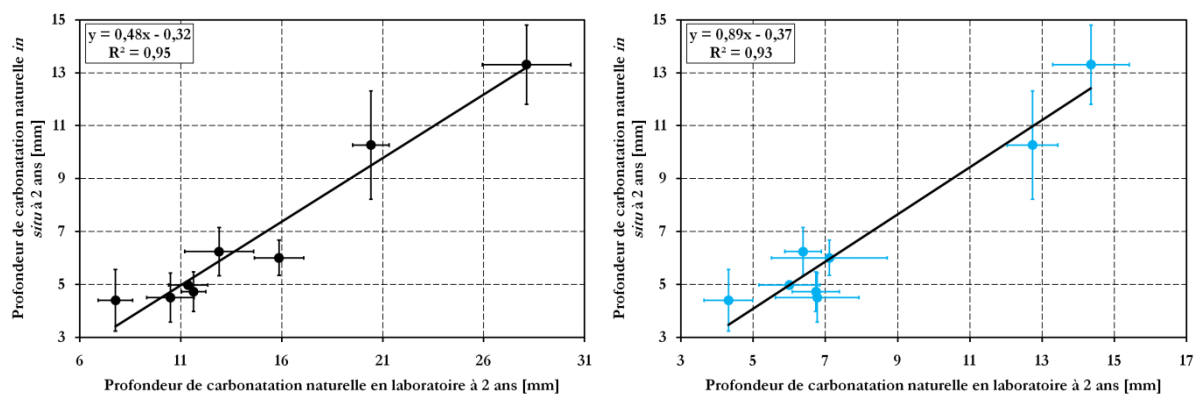


Figure 4.29 : Profondeurs moyennes de carbonatation naturelle in situ des bétons mesurées à l'âge de 2 ans en fonction des profondeurs de carbonatation naturelle en laboratoire mesurées au même âge — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite (pour la carbonatation en laboratoire).



## 4.7. Influence de la composition et des propriétés des bétons sur leur carbonatation accélérée

Dans ce qui suit, est présentée une analyse de l'influence de certains paramètres relatifs aux bétons étudiés (§ 2.2.2.1) sur leurs comportements vis-à-vis de la carbonatation en conditions accélérées ; l'objectif étant d'expliquer la différence de comportement des bétons face à l'essai accéléré, réalisé dans les mêmes conditions externes pour tous les bétons étudiés.

Pour la même raison que précédemment (§ 4.6.4), les profondeurs de carbonatation accélérée mesurées à 14 jours dans l'enceinte semblent être les plus adéquates à présenter.

### 4.7.1. Rapport eau/liant et dosage en liant

La vitesse de carbonatation est censée augmenter en augmentant le rapport eau/liant [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Skjolsvol, 1986 ; Papadakis *et al.*, 1992 ; Loo *et al.*, 1994 ; Al-Khaiat et Fattuhi, 2002 ; Sulapha *et al.*, 2003 ; Song *et al.*, 2006] et en diminuant le dosage en liant [Vénuat et Alexandre, 1968 ; Parrott, 1987 ; Duval, 1992]. Cependant, aucune corrélation n'est observée en comparant les profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés à leurs rapports eau/liant (Figure 4.30) et à leurs quantités de liant (Figure 4.31). Cette absence de corrélation est due au fait que la comparaison a été réalisée avec des bétons différents. En effet, une comparaison pour un même béton en ne faisant varier que le rapport eau/liant ou le dosage en liant, aurait vraisemblablement dégagé une forte corrélation.

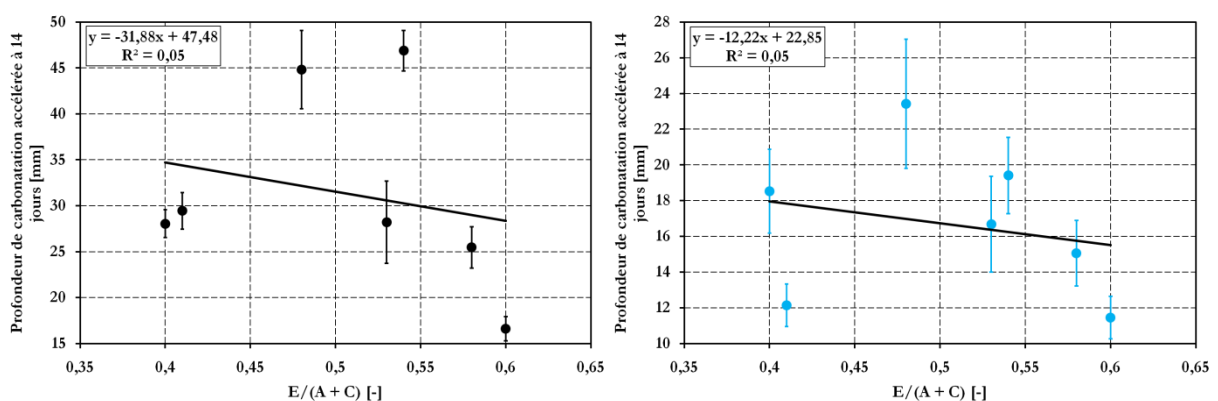


Figure 4.30 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs rapports eau/liant — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

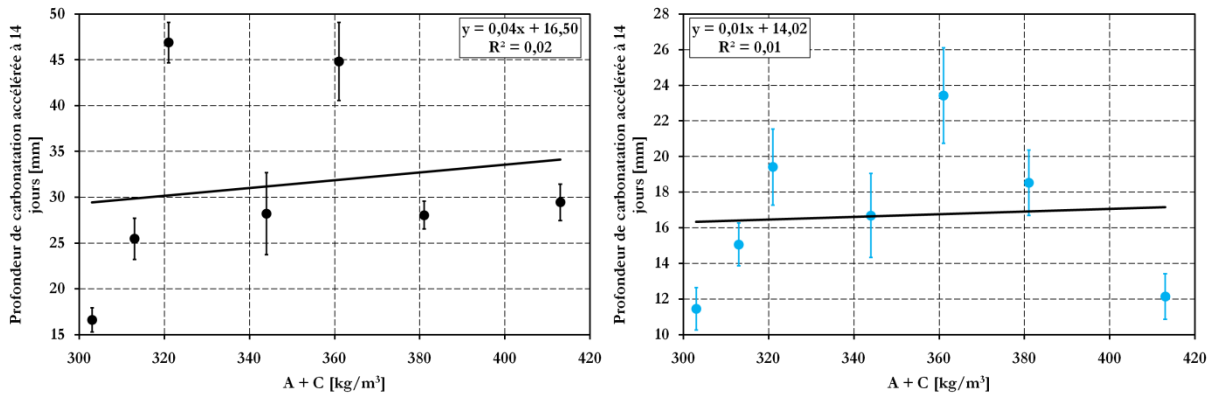


Figure 4.31 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs quantités de liant — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

#### 4.7.2. Résistance à la compression

La tendance générale de diminution des profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés avec l'augmentation de leurs résistances en compression à 28 jours est en accord avec la littérature [Smolczyk, 1976 ; Tsukayama *et al.*, 1980 ; Wierig, 1984 ; Nischer, 1986 ; Parrott, 1987], notamment dans le cas de la cure « Eau » (Figure 4.32). Cela pourrait être dû au fait que les résistances à la compression sont mesurées sur des éprouvettes de béton conservées dans l'eau. Par ailleurs, les corrélations observées ne sont pas aussi fortes que celles présentées dans la littérature sus-citée.

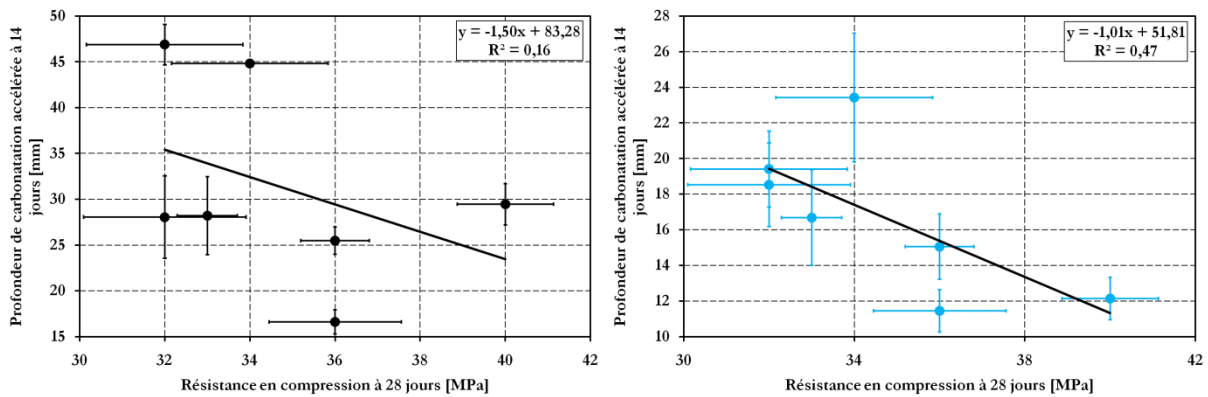


Figure 4.32 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs résistances en compression à 28 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

### 4.7.3. Porosité totale

Bien que la tendance générale d'augmentation des profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés avec leurs porosités accessibles à l'eau soit vérifiée (Figure 4.33), il est difficile d'en dégager une corrélation dans la mesure où, à l'exception des bétons Réf III<sub>Test</sub> et Réf III, tous les autres bétons ont des porosités assez proches, pour les deux modes de conservation, mais des résistances à la carbonatation bien différentes. Cette absence de corrélation a déjà été mise en évidence par Rozière [Rozière, 2007].

Il est à rappeler que, dans le cas de la conservation « Air », le séchage qui s'opère de la peau des échantillons vers le cœur augmente la porosité près de la surface, les valeurs utilisées ne sont donc que des moyennes dans les échantillons.

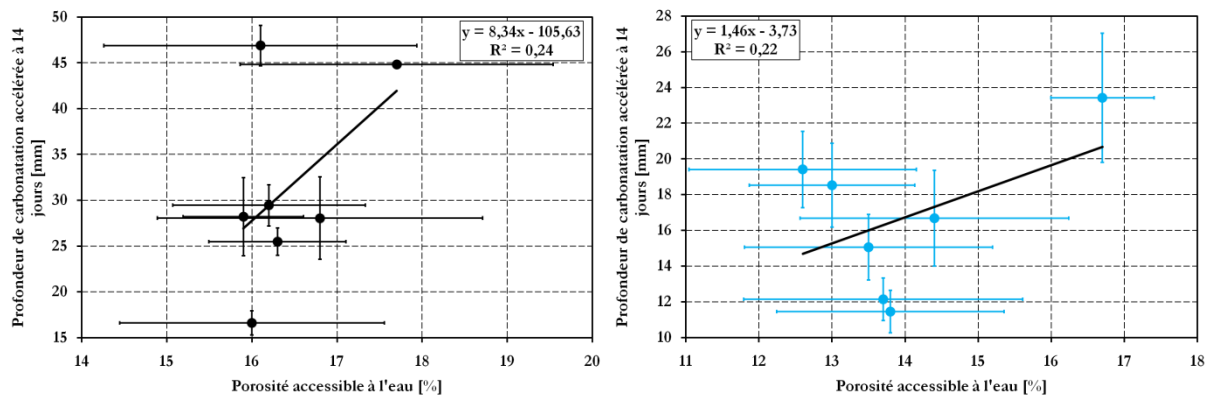


Figure 4.33 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs porosités accessibles à l'eau mesurées à l'âge de 28 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

### 4.7.4. Quantité de Portlandite

La cinétique de carbonatation est influencée par la quantité de produits carbonatables [Papadakis, 2000] notamment la Portlandite. La Figure 4.34 montre qu'en effet, les profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés diminuent lorsque les quantités de Portlandite mesurées à l'âge de 28 jours augmentent. Bien que cette tendance soit cohérente, la corrélation n'est pas très forte puisque certains bétons, ayant pourtant atteint une même profondeur de carbonatation, ont des quantités de Portlandite bien différentes. C'est le cas par exemple des bétons Réf I et L 75 conservés dans l'eau. D'autres paramètres relatifs à la microstructure et à la saturation en eau des bétons interviennent donc simultanément dans leur processus de carbonatation.

Il est à préciser que :

- dans le cas de la conservation « Air », les quantités de Portlandite considérées sont les moyennes entre celles déduites pour les bétons à partir des résultats obtenus sur les pâtes des deux conservations « HR = 65 % » et « Endogène » ; la raison étant le fait qu'à cause du séchage à l'air libre, les quantités de Portlandite dans les bétons sont plus importantes au cœur, proche de la conservation « Endogène », qu'à la surface, proche de la conservation « HR = 65 % » ;
- dans le cas de la cure « Eau », les quantités de Portlandite prises en compte sont celles déduites pour les bétons à partir des résultats obtenus sur les pâtes de ciment de la conservation « Endogène » (§ 3.5.1).

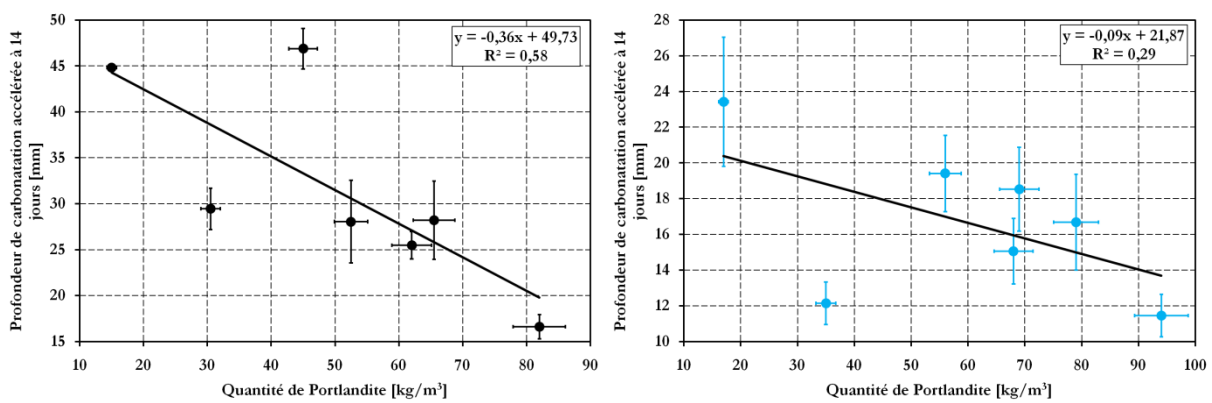


Figure 4.34 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs quantités de Portlandite mesurées à l'âge de 28 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

#### 4.7.5. Degré de saturation en eau liquide

Quand le degré de saturation en eau liquide est trop fort ou trop faible, il ralentit considérablement la cinétique de carbonatation [Thiery, 2005]. Toutefois, aucune corrélation ne se dégage de la comparaison entre les profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés et leurs degrés de saturation en eau liquide mesurés à l'âge de 28 jours (Figure 4.30).

Il est à rappeler que comme le séchage (à l'air libre et/ou en étuve) s'opère de la peau des échantillons vers le cœur, les degrés de saturation sont moins élevés près de la surface qu'au cœur, leurs valeurs utilisées ne sont finalement que des moyennes dans les échantillons. Il serait donc souhaitable d'étudier l'influence des profils hydriques ou des profils de degré de saturation que de la simple valeur moyenne de ce paramètre.

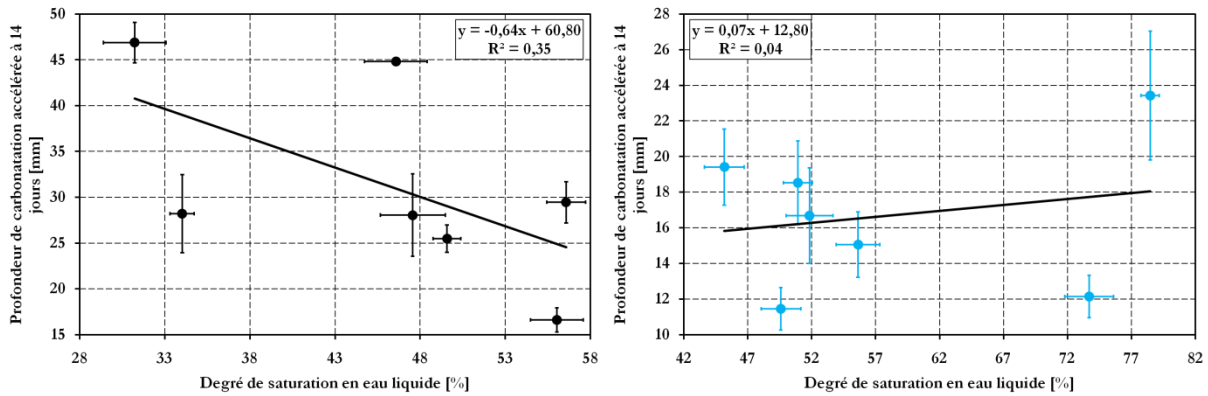


Figure 4.35 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction de leurs degrés de saturation en eau liquide mesurés à l'âge de 28 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

#### 4.7.6. Influence simultanée : porosité/quantité de Portlandite/degré de saturation en eau liquide

Comme il vient d'être montré, considérés séparément, la porosité totale, la quantité de produits carbonatables (Portlandite) et le degré de saturation en eau liquide des bétons n'expliquent pas les différences de comportement vis-à-vis de la carbonatation accélérée.

L'influence simultanée de ces trois paramètres sur les cinétiques de carbonatation accélérée peut être prise en compte par le modèle de carbonatation développé par Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1989], et basé sur l'hypothèse que le phénomène de carbonatation est contrôlé essentiellement par la diffusion du CO<sub>2</sub> dans le béton.

La profondeur de carbonatation est exprimée par ce modèle en fonction de la racine carrée du temps :

$$X_c(t) = A_c \sqrt{t} \quad (4.6)$$

où  $A_c$  [m/s<sup>1/2</sup>] est généralement exprimé comme suit :

$$A_c = \sqrt{\frac{2D_{CO_2}[CO_2]}{[Ca(OH)_2]}} \quad (4.7)$$

avec :  $X_c(t)$  [m] est la profondeur de carbonatation à l'instant  $t$  [s] ;  $D_{CO_2}$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion effectif du CO<sub>2</sub> ;  $[CO_2]$  [mol/m<sup>3</sup>] est la concentration molaire du CO<sub>2</sub> dans la phase gazeuse au contact du béton et  $[Ca(OH)_2]$  [mol/m<sup>3</sup>] est la concentration molaire de la Portlandite dans le béton.

En se basant sur l'expression du coefficient de diffusion déterminée expérimentalement

par Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1991], et donnée en fonction de l'humidité relative, Thiery [Thiery, 2005] a proposé une autre expression, donnée en fonction du degré de saturation en eau liquide :

$$D_{CO_2}(\varepsilon_{eau}, S_l) = \varepsilon_{eau}^{2,74} (1 - S_l)^{4,2} D_{Air, CO_2} \quad (4.8)$$

avec :  $\varepsilon_{eau}$  [-] est la porosité accessible à l'eau du béton ;  $S_l$  [-] est le degré de saturation en eau liquide du béton et  $D_{Air, CO_2}$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion du CO<sub>2</sub> dans l'air.

$D_{Air, CO_2} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s et  $[CO_2] = 21,25$  mol/m<sup>3</sup> soit une concentration de 50 %.

Le paramètre  $A_c$  qui dépend de la porosité, de la quantité de Portlandite et du degré de saturation en eau est donc exprimé de la manière suivante :

$$A_c(\varepsilon_{eau}, S_l, [Ca(OH)_2]) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{eau}^{2,74} (1 - S_l)^{4,2} D_{Air, CO_2} [CO_2]}{[Ca(OH)_2]}} \quad (4.9)$$

L'expression de la profondeur de carbonatation devient :

$$X_c(t) = \sqrt{\frac{2\varepsilon_{eau}^{2,74} (1 - S_l)^{4,2} D_{Air, CO_2} [CO_2]}{[Ca(OH)_2]}} \sqrt{t} \quad (4.10)$$

D'autres modèles plus sophistiqués existent dans la littérature (§ 2.5.2). Néanmoins, malgré sa simplicité, le modèle utilisé ici intègre les paramètres fondamentaux contrôlant la cinétique de carbonatation que sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide.

Le modèle donne d'ailleurs une assez bonne prédiction des valeurs expérimentales comme l'atteste la Figure 4.36, qui compare les profondeurs de carbonatation accélérée des bétons étudiés aux profondeurs calculées à l'aide du modèle.

La résistance à la carbonatation des bétons étudiés dépend donc bien de leurs quantités de produits carbonatables (Portlandite), mais aussi de leurs porosités et degrés de saturation en eau liquide. Par exemple, dans le cas de la cure « Eau », bien que le béton Réf I ait plus de Portlandite que l'Écobéton L 75 (Figure 4.11), ces deux bétons se carbonatent de la même manière en conditions accélérées, car la faible teneur en Portlandite de l'Écobéton L 75 est compensée par son fort degré de saturation en eau liquide (Figure 4.16), i.e. son faible coefficient de diffusion donné par l'expression (4.8).

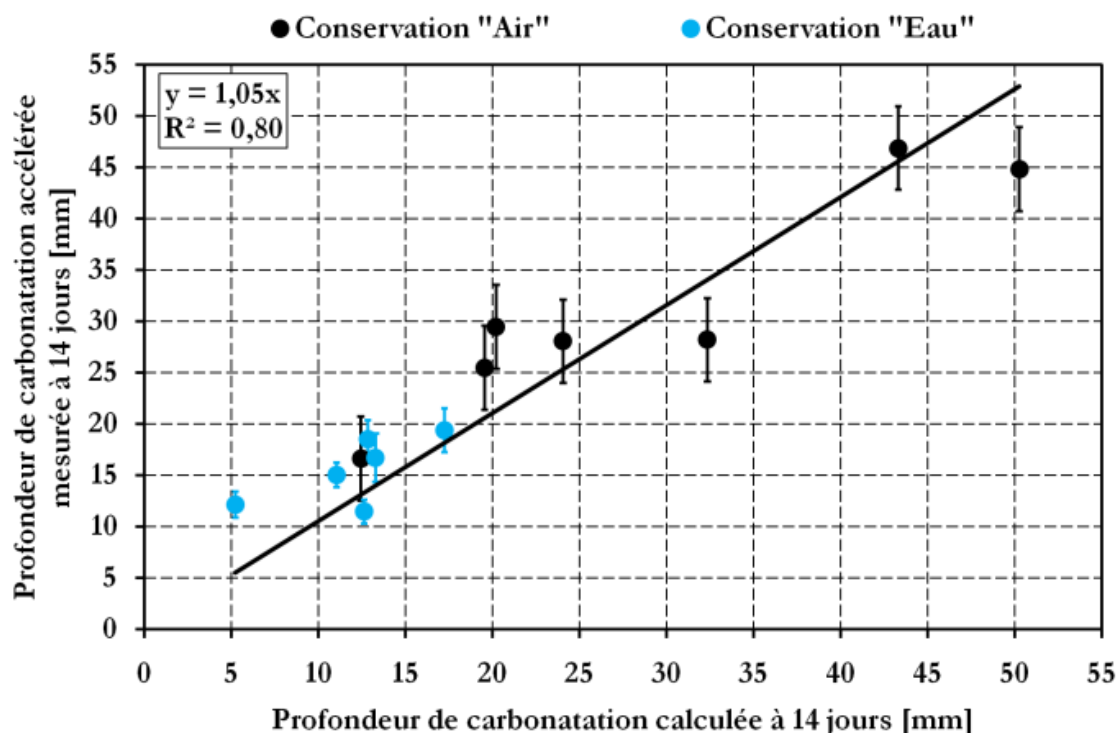


Figure 4.36 : Profondeurs moyennes de carbonatation accélérée des bétons mesurées après 14 jours dans l'enceinte en fonction des profondeurs calculées avec le modèle — Conservations « Air » et « Eau ».

L'utilisation du modèle présente néanmoins des limites. En effet, il est calculé à base de valeurs moyennes de porosité, de quantité de Portlandite et de degré de saturation en eau. En réalité, ces trois paramètres ne sont pas uniformes dans l'échantillon de béton exposé au séchage. À cause de ce dernier, qui s'opère de la peau du béton vers le cœur, la porosité devrait être plus élevée près de la surface et le contraire pour la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau. Une autre limite consiste en la quantité de Portlandite qui est mesurée non sur bétons mais sur pâtes de ciment.

## 4.8. Conclusions

Dans la campagne expérimentale menée lors de ces travaux de thèse, des bétons à forts taux de substitution du ciment par des cendres volantes ou 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, qui ne respectent pas la démarche prescriptive de la norme NF EN 206-1, ont ensuite été caractérisées puis comparées conformément au principe de l'équivalence de performances à des bétons formulés selon les prescriptions de la norme.

À l'issue de cette étude, il est possible d'affirmer que bien qu'ils ne soient pas conformes

aux prescriptions de la norme NF EN 206-1, les *Écobétons* à forts taux de substitution du ciment par des cendres volantes (50 %) ou du laitier de haut-fourneau (75 %) sont au moins aussi résistants à la compression que les bétons de référence formulés selon la démarche prescriptive de la norme. En termes de porosité accessible à l'eau, de porosité accessible au mercure (distribution porale), de teneur en Portlandite, de carbonatation (accélérée, naturelle en laboratoire et naturelle *in situ*), ces *Écobétons* ont une durabilité potentielle équivalente voire meilleure que celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts (CEM II/B-V 32,5 R et CEM III/C 32,5 N), qui d'ailleurs s'hydratent moins vite que les *Écobétons* comme l'a révélé la calorimétrie adiabatique.

L'effet bénéfique de la conservation dans l'eau des bétons, sur leurs caractéristiques et performances, est bien mis en évidence. D'une part, ce mode de conservation a réduit et affiné la porosité des bétons, et d'autre part, il a augmenté leur résistance à la carbonatation (accélérée et naturelle en laboratoire). Cet effet positif est plus marqué pour les compositions au laitier de haut-fourneau. La cure dans l'eau est donc conseillée pour ce type de béton. Le séchage à l'air libre (HR = 65 %) a en revanche réduit la formation de Portlandite en ralentissant le processus d'hydratation des pâtes de ciment.

En comparant les résultats d'essais de carbonatation conduits selon trois protocoles différents (en accéléré, en laboratoire et *in situ*), l'essai accéléré réalisé conformément à la norme française XP P 18-458 n'a pu que renseigner sur les tendances observées en conditions plus réalistes notamment *in situ*. 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 bétons 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 la résistance en compression à 28 jours et avec la 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.

L'influence simultanée de la porosité totale, de la quantité de Portlandite et du degré de saturation en eau liquide a été prise en compte par un modèle simple de carbonatation. Ce modèle a permis de prédire assez correctement les profondeurs mesurées, affirmant ainsi que la résistance à la carbonatation accélérée des bétons étudiés dépend de ces trois paramètres (pris simultanément). En effet, une faible teneur en Portlandite peut être compensée par un faible coefficient de diffusion, dû à un fort degré de saturation en eau liquide.

Sachant que les valeurs de ces trois paramètres, contrôlant la carbonatation accélérée, ne



sont que des moyennes dans la mesure où ces paramètres ne sont pas uniformes dans l'échantillon de béton sujet au séchage, le couplage hydratation/séchage a été étudié par simulations numériques dans le but de mieux comprendre l'effet du séchage sur ces paramètres. Ce travail de simulation numérique fait l'objet du chapitre suivant.

# 5. Étude numérique

## — Modélisation du couplage hydratation/séchage : Effet sur la carbonatation accélérée

### 5.1. Introduction

L'objectif de ce travail de simulation numérique du couplage hydratation/séchage est de mettre en évidence l'effet du séchage à l'air libre et/ou en étuve sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés, que sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide, et ce en vue de mieux analyser les résultats de l'essai accéléré. Cette étude est motivée par le fait qu'au chapitre précédent, il n'a été déterminé, pour les échantillons de béton sujets au séchage avant l'essai accéléré, que des données moyennes. En effet, en s'opérant de la peau des échantillons vers le cœur, le séchage devrait augmenter la porosité et diminuer la quantité de Portlandite et le degré de saturation près de la surface, ce qui affecterait le comportement des bétons vis-à-vis de la carbonatation accélérée.

Les modèles ainsi que leurs paramètres d'entrée utilisés dans les simulations réalisées à l'aide du code de calcul MLS [MLS, 2003] sont décrits dans ce chapitre, où les différents résultats obtenus ainsi que leur analyse sont ensuite présentés.

### 5.2. Modèles et leurs paramètres d'entrée

#### 5.2.1. Modélisation de l'hydratation

##### 5.2.1.1. Modèle

L'hydratation est modélisée à l'aide du concept de maturité décrit dans le troisième chapitre (§ 3.5.2.6).

L'avancement de l'hydratation  $\alpha_{\text{hyd}}$  est défini comme le rapport de la valeur de la propriété physique ou mécanique considérée à un instant donné, à sa valeur ultime [LCPC, 2003]. Dans ces travaux de simulation numérique, l'avancement de l'hydratation est défini avec l'équation (5.1) comme le rapport du degré d'hydratation  $\alpha$  (quantité de liant ayant réagi rapportée à celle initialement introduite) et sa valeur ultime  $\alpha_u$ .

$$\alpha_{\text{hyd}}(M(t)) = \frac{\alpha(M(t))}{\alpha_u} \quad (5.1)$$

où :

$$\alpha_u = \frac{1,031 \frac{E}{A+K_l}}{0,194 + \frac{E}{A+K_l}} + 0,5 \frac{CV}{A + K_l} + 0,3 \frac{L}{A + K_l} \quad (5.2)$$

$$M(t) = \int_{t_0}^t e^{\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{réf}}} - \frac{1}{T} \right)} \frac{1}{1 + [a_c - a_c HR(t)]^{b_c}} dt \quad (5.3)$$

avec :  $\alpha_{\text{hyd}}(M(t))$  et  $\alpha(M(t))$  [-] sont respectivement l'avancement et le degré d'hydratation du béton ;  $\alpha_u$  [-] est le degré d'hydratation ultime (quand l'hydratation est terminée mais pas nécessairement complète) calculé à l'aide de l'expression empirique (5.2) proposée par Schindler et Folliard [Schindler et Folliard, 2005] ; E, A,  $K_l$ , CV et L [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les dosages en eau, en addition minérale, en clinker, en cendre volante et en laitier de haut-fourneau ; M(t) [s] est la maturité définie par l'expression (5.3) proposée par Bažant [Bažant, 1986], elle correspond à un temps équivalent, i.e. l'âge qu'aurait eu le béton s'il avait été maintenu à la température de référence  $T_{\text{réf}}$  [K] et à l'humidité relative HR = 1 ; t [s] est le temps réel ;  $t_0$  [s] est le temps au coulage du béton ; Ea [J/mol] est l'énergie d'activation ; R [J/mol K] est la constante universelle des gaz parfaits ; T [K] est la température à l'instant t ;  $a_c$  et  $b_c$  [-] sont des coefficients d'ajustement et HR [-] est l'humidité relative dans les pores du béton. La première partie sous l'intégrale est l'expression d'Arrhenius qui prend en compte l'influence de l'historique de température sur la maturité. La seconde partie, qui tient compte de l'influence de l'humidité relative dans les pores du béton sur son processus de maturité, permet un premier couplage entre le séchage et l'hydratation. L'avancement de l'hydratation  $\alpha_{\text{hyd}}(t_{\text{éq}})$ , déduit des calorimétries adiabatiques (§ 4.4.3), est supposé être connu à la température de référence  $T_{\text{réf}}$  et à l'humidité relative HR = 1. Connaissant la maturité M(t), il est possible de déduire l'avancement au temps réel t, i.e.  $\alpha_{\text{hyd}}(M(t))$ . Le degré d'hydratation  $\alpha(M(t))$  est ainsi déduit à partir de l'expression (5.1).

### 5.2.1.2. Paramètres d'entrée

#### — Courbes de température

Les courbes de température des bétons en fonction de la maturité (Figure 5.1), issues des courbes de dégagement de chaleur obtenues à partir des calorimétries adiabatiques (§ 3.5.2.6), permettent de déduire l'avancement de l'hydratation en fonction de l'âge réel :

$$\alpha_{hyd}(M(t)) = \frac{T(M(t)) - T_{réf}}{T_{max} - T_{réf}} \quad (5.4)$$

avec :  $\alpha_{hyd}(M(t))$  [-] et  $T(M(t))$  [°C] sont respectivement l'avancement de l'hydratation et la température du béton ;  $T_{réf}$  [ $20 \pm 3$  °C] est la température du béton en début d'essai et  $T_{max}$  [°C] est la température maximale atteinte par le béton en fin d'essai.

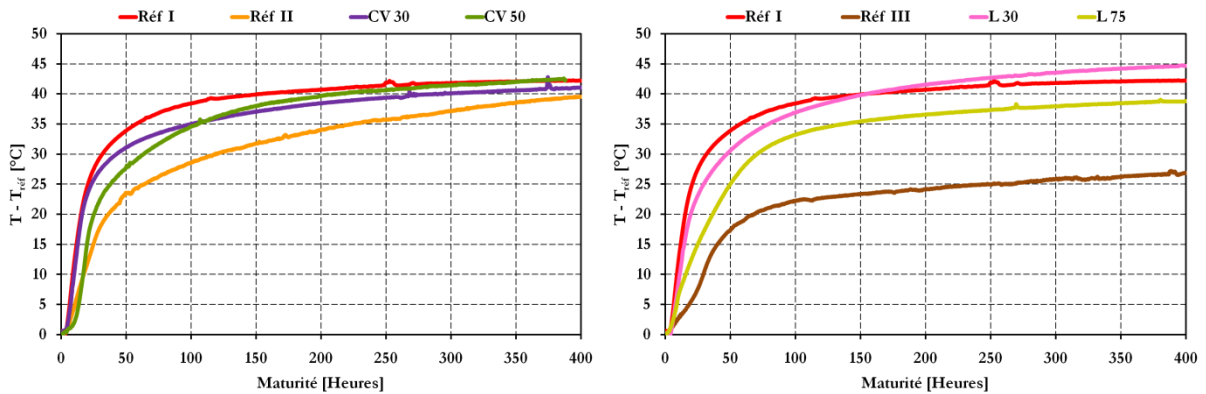


Figure 5.1 : Courbes de température des bétons en fonction de la maturité.

#### — Température de référence et coefficients $a_c$ et $b_c$

Les autres paramètres d'entrée du modèle d'hydratation ont été pris identiques pour tous les bétons étudiés :  $T_{réf} = 20$  °C et  $a_c = b_c = 7$ . Ces valeurs permettent d'avoir un avancement d'hydratation constant pour une humidité relative  $\leq 65$  %, ce qui se traduit par une hydratation arrêtée comme observé expérimentalement (§ 4.4.1.2). Un exemple de calage des coefficients  $a_c$  et  $b_c$ , réalisé avec le béton Réf I, est présenté sur la Figure 5.2, où l'avancement de l'hydratation est calculé comme suit :

$$\alpha_{hyd}(M(t)) = \frac{CH_{béton}(M(t))}{CH_u} \quad (5.5)$$

avec :  $\alpha_{hyd}(M(t))$  [-] et  $CH_{Béton}(M(t))$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] sont respectivement l'avancement de l'hydratation et la quantité de Portlandite dans le béton ;  $CH_u$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la quantité de

Portlandite dans le béton à l'âge de 60 jours calculée à partir des résultats ATG obtenus sur la pâte de ciment conservée en conditions endogènes (Figure 4.11).

Sur la Figure 5.2 :

- les données expérimentales « HR = 1 expérience » et « HR = 0,65 expérience » sont obtenues par ATG, sur des pâtes de ciment correspondant aux différents bétons étudiés, pour des humidités relatives égales respectivement à 100 et 65 % ;
- la courbe « HR = 1 lissage » est obtenue par lissage des données expérimentales de la courbe « HR = 1 expérience » ;
- la courbe « HR = 0,65 calcul » donne l'avancement de l'hydratation issu de la courbe « HR = 1 lissage » pour un âge réel calculé avec le modèle de Bažant [Bažant, 1986] (§ 5.2.1.1) pour HR = 0,65 à partir de l'âge du matériau à HR = 1 (maturité). La courbe ainsi obtenue traduit un arrêt de l'hydratation lorsque le matériau est placé à HR = 0,65 à partir d'un jour.

Il est à noter qu'avant stabilisation, l'avancement de l'hydratation augmente, après décoffrage, entre 1 et 3 jours. Il faut *a priori* environ 2 jours pour que l'état hydrique de l'échantillon étudié soit à l'équilibre avec l'humidité relative ambiante. La cinétique de séchage n'est pas prise en compte dans le calcul de la courbe « HR = 0,65 calcul ».

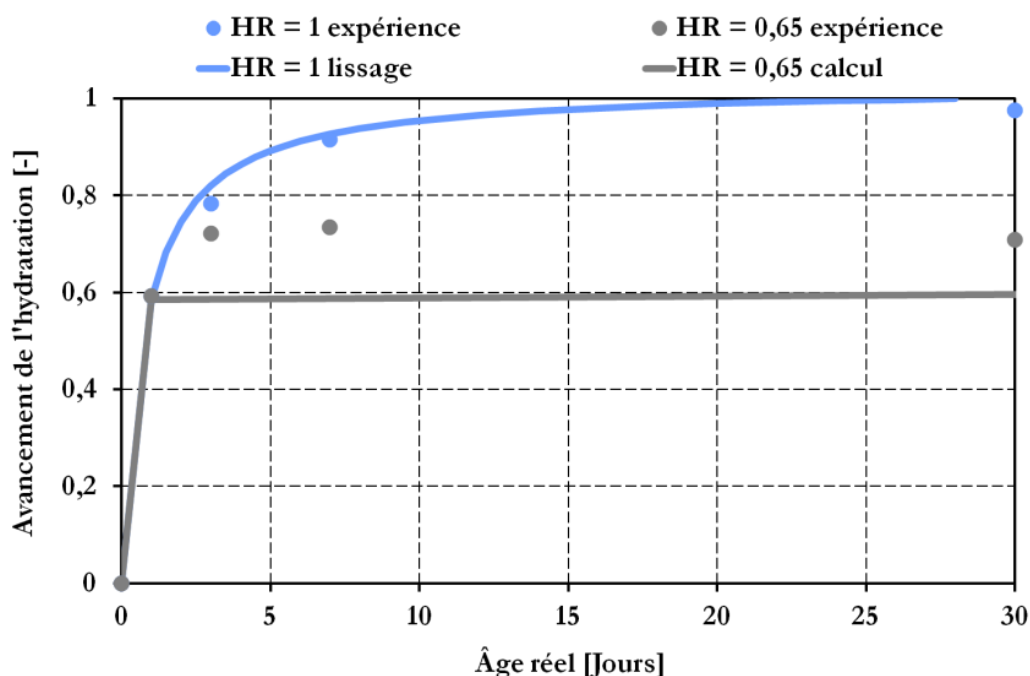


Figure 5.2 : Avancement de l'hydratation du béton Réf I, d'après les mesures sur pâtes de ciment par ATG, en fonction de l'âge réel du matériau pour deux humidités relatives différentes : 65 et 100 %.

## — Énergies d'activation

Les énergies d'activation correspondant à chaque béton étudié (Tableau 4.3) sont issues de calorimétries adiabatiques menées à trois températures initiales différentes (§ 3.5.2.6).

Il est à rappeler que les énergies d'activation des bétons au laitier de haut-fourneau sont faibles par rapport aux valeurs de la littérature obtenues par des essais mécaniques. Darquennes [Darquennes, 2009] impute l'écart constaté à la méthode de superposition qui ne serait pas adaptée à ce type de béton. Cela signifie que peut-être la méthode de superposition mise au point pour étudier la résistance à la compression n'est pas adaptée à la calorimétrie. En outre, cette méthode suppose l'existence d'une valeur unique de l'énergie d'activation, alors que certains auteurs utilisent des énergies d'activations variant en fonction de la maturité [D'Aloia et Chanvillard, 2002 ; Turcry *et al.*, 2002].

## — Condition initiale

Comme condition initiale, la maturité a été fixée nulle ( $M = 0$ ).

## 5.2.2. Modélisation des échanges thermiques

### 5.2.2.1. Modèle

L'équation différentielle décrivant le transfert de chaleur est :

$$c_T \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad } T) + \frac{\partial H_{hyd}}{\partial t} \quad (5.6)$$

avec :  $c_T$  [kJ/m<sup>3</sup> K] est la capacité thermique ;  $T$  [K] est la température à l'instant  $t$  ;  $\lambda$  [W/m K] est la conductivité thermique et  $H_{hyd}$  [kJ/m<sup>3</sup>] est le taux de chaleur d'hydratation dégagée.

Les conditions aux limites nécessaires à la résolution de l'équation (5.6) sont :

$$q_B^T = -\psi (T - T_e) \quad (5.7)$$

avec :  $q_B^T$  [W/m<sup>2</sup>] est le flux thermique normal à la frontière  $B$  ;  $\psi$  [W/m<sup>2</sup> K] est le coefficient de transfert thermique (convectif) ;  $T$  [K] est la température dans l'élément et  $T_e$  [K] est la température externe.

### 5.2.2.2. Paramètres d'entrée

#### — Capacité et conductivité thermiques

Une capacité thermique  $c_T = 2400$  kJ/m<sup>3</sup> K et une conductivité thermique

$\lambda = 2,4 \text{ W/m K}$  ont été fixées. Ces valeurs sont conformes à celles préconisées par l'ACI [ACI, 1994].

— Courbes de température

Ce modèle nécessite aussi les courbes de température du béton en fonction de la maturité présentées sur la Figure 5.1.

— Condition initiale

Une température initiale  $T = 20 \text{ °C}$  a été fixée. Elle correspond à la température à laquelle les échantillons ont été préparés et conservés (avant étuvage).

— Conditions aux limites

Le coefficient de transfert thermique (convectif)  $\psi \text{ [W/m}^2 \text{ K]}$  a été calculé comme suit [Roels, 2008] :

$$\psi = 5,7 + 3,8 v_{vent} \quad (5.8)$$

où :  $v_{vent} \text{ [m/s]}$  est la vitesse du vent. Dans ces travaux de simulation,  $v_{vent} = 0$  car les échantillons de béton n'ont pas été exposés aux conditions extérieures (échantillons conservés en salle ou sous eau). Par conséquent,  $\psi = 5,7 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ .

La température externe ( $T_e$ ) a été introduite dans le programme en fonction des intervalles de temps correspondant aux différentes étapes précédant la mise des échantillons dans l'enceinte de carbonatation accélérée (Tableau 5.1).  $T_e = 20 \text{ °C}$  correspond à la température mesurée pendant la conservation, de même  $T_e = 45 \text{ °C}$  est la température moyenne mesurée dans l'étude ventilée.

*Tableau 5.1 : Température externe  $T_e \text{ [°C]}$ .*

Intervalles de temps [Jours]	Conservation « Air »	Conservation « Eau »
0 à 1 (durée dans le moule)	20	20
1 à 28 (durée de conservation)	20	20
28 à 42 (durée de séchage en étuve)	45	45

### 5.2.3. Modélisation des échanges hydriques

#### 5.2.3.1. Modèle

En considérant que le flux d'humidité dans le béton est dû à un gradient d'humidité

relative dans ses pores [Bažant et Najjar, 1972 ; Xi *et al.*, 1994], l'équation de conservation de masse peut s'écrire :

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial HR} \frac{\partial HR}{\partial t} = \text{div} (D_h \text{grad} HR) + \frac{\partial W_{hyd}}{\partial t} \quad (5.9)$$

avec :  $W$  [kg/m<sup>3</sup>] est la teneur en eau ;  $HR$  [-] est l'humidité relative dans les pores du béton ;  $\frac{\partial W}{\partial HR}$  est la pente de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau ;  $D_h$  [m<sup>2</sup>/s] est le coefficient de diffusion de l'humidité ;  $\partial W_{hyd}$  [kg/m<sup>3</sup>] est la diminution de la teneur en eau du béton due à l'hydratation au cours de l'intervalle de temps  $\partial t$  [Bažant et Najjar, 1972].

L'expression du coefficient de diffusion de l'humidité  $D_h$  [m<sup>2</sup>/s] est [Mensi *et al.*, 1988] :

$$D_h = A_1 \exp(A_2 HR) \quad (5.10)$$

avec :  $A_1$  [m<sup>2</sup>/s] et  $A_2$  [-] sont des paramètres empiriques à caler (§ 5.4.1).

La diminution de la teneur en eau due à l'hydratation  $dW_{hyd}$  [kg/m<sup>3</sup>] est calculée comme suit :

$$dW_{hyd} = W_b (K_l + L) d\alpha \quad (5.11)$$

avec :  $W_b$  [-] est la proportion massique d'eau nécessaire à l'hydratation complète du liant ;  $K_l$  et  $L$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les dosages en clinker et en laitier de haut-fourneau ;  $d\alpha$  [-] est l'augmentation du degré d'hydratation.

Une limite de ce modèle consiste en le fait que le coefficient de diffusion de l'humidité donné par l'expression (5.10) ne dépend pas du degré d'hydratation du béton, alors que cette étude vise à coupler le séchage et l'hydratation.

Les conditions aux limites permettant la résolution de l'équation (5.9) sont :

$$q_B^{HR} = -\beta (HR - HR_e) \quad (5.12)$$

avec :  $q_B^{HR}$  [m/s] est le flux d'humidité relative normal à la frontière B ;  $\beta$  [m/s] est le coefficient de transfert hydrique (à la surface) et  $HR_e$  [-] est l'humidité relative externe.

### 5.2.3.2. Paramètres d'entrée

— Coefficient de diffusion de l'humidité

Les paramètres  $A_1$  et  $A_2$  (Tableau 5.6) du coefficient de diffusion de l'humidité ont été calés sur les courbes de perte de masse durant le séchage des bétons, comme décrit dans



la suite (§ 5.4.1).

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

Le facteur  $W_b$  (Tableau 5.2), qui exprime la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du liant, est calculé de la manière suivante :

$$W_b = \frac{K_l W_{K_l} + L W_L}{K_l + L} \quad (5.13)$$

avec :  $K_l$  et  $L$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] sont respectivement les dosages en clinker et en laitier de haut-fourneau ;  $W_{K_l} = 0,23$  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].

Dans les cas du béton Réf I au seul ciment Portland et des bétons contenant des cendres volantes, le facteur  $W_b$  a été pris égal à  $W_{K_l}$ . Dans ces derniers bétons, seule l'hydratation du clinker est considérée (il est supposé que les cendres volantes n'ont que des propriétés pouzzolaniques).

*Tableau 5.2 : Proportions massiques d'eau nécessaire à l'hydratation complète des bétons étudiés.*

	Réf I	Réf II	Réf III	CV 30	CV 50	L 30	L 75
$W_b$ [-]	0,23	0,23	0,205	0,23	0,23	0,22	0,21

— Isothermes de désorption

Les paramètres d'entrée du modèle comprennent des courbes d'isotherme de désorption calculées par le modèle de Roelfstra [Roelfstra, 1989] modifié. Dans le code de calcul utilisé [MLS, 2003], les courbes de teneur en eau en fonction de l'humidité relative sont définies par trois segments de droite, comme expliqué en Figure B.1 disponible en Annexe B. Ces courbes, qui dépendent de la température, du degré d'hydratation et des dosages en eau, en clinker et en laitier, ont été retenues après les avoir comparées aux courbes obtenues expérimentalement. Un exemple de ces comparaisons, réalisé avec le béton Réf I, est présenté sur La Figure 5.3. Les autres comparaisons effectuées avec les bétons restants sont données sur la Figure B.2 disponible en Annexe B.

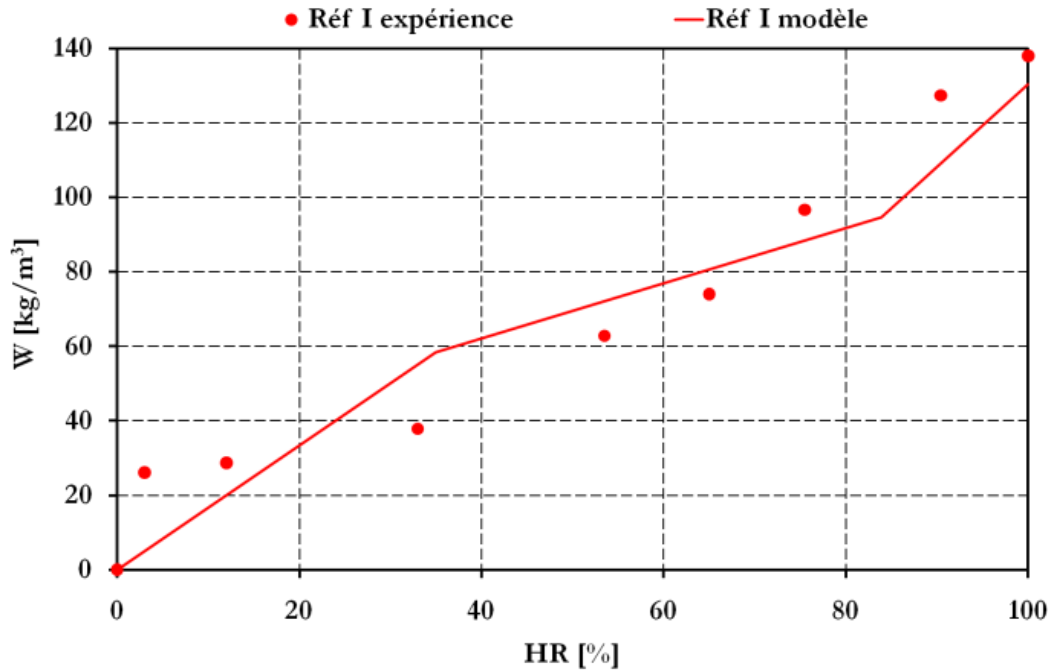


Figure 5.3 : Isotherme de désorption du béton Réf I obtenue par le modèle de Roelfstra modifié comparée à l'isotherme obtenue expérimentalement.

Par ce qu'elle dépend du degré d'hydratation, l'isotherme du modèle de Roelfstra modifié permet un second couplage entre le séchage et l'hydratation. Cependant, compte tenu des résultats expérimentaux disponibles, ce modèle n'a été vérifié que sur des isothermes calculées à partir des résultats obtenus, à  $T = 20 \pm 2$  °C, sur des pâtes de ciment conservées 3 mois dans l'eau, et dont le degré d'hydratation a été supposé égal au degré d'hydratation ultime, calculé par l'expression (5.2). Il est à noter que, pour  $70 \leq HR \leq 100$  %, certaines compositions, comme l'Écobéton CV 50, présentent un écart entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux. Cet écart peut s'expliquer certainement par la grande simplicité de l'isotherme qui modélise la courbe par des segments de droite.

— Condition initiale

L'humidité relative dans les pores des bétons a initialement été fixée égale à 1 ( $HR = 1$ ) car, au moment de leur préparation, les échantillons de béton sont considérés totalement saturés en eau.

— Conditions aux limites

Le coefficient de transfert hydrique (à la surface)  $\beta$  a été pris égal à  $1,6 \cdot 10^{-4}$  m/s [Carmeliet, 1992]. Il est à noter que  $\beta = 0$  lorsque les échantillons de béton sont dans le

moule (surfaces recouvertes) [Bažant et Najjar, 1972].

L'humidité relative externe ( $HR_e$ ) a été introduite dans le programme en fonction des intervalles de temps correspondant aux différentes étapes précédant la mise des échantillons dans l'enceinte de carbonatation accélérée (Tableau 5.3).  $HR_e = 0,66$  correspond à l'humidité relative moyenne mesurée pendant les 27 jours de conservation en salle (à l'air libre), de même  $HR_e = 0,114$  est l'humidité relative moyenne mesurée dans l'étude ventilée.

Tableau 5.3 : Humidité relative externe  $HR_e$  [-].

Intervalles de temps [Jours]	Conservation « Air »	Conservation « Eau »
0 à 1 (durée dans le moule)	1	1
1 à 28 (durée de conservation)	0,66	1
28 à 42 (durée de séchage en étuve)	0,114	0,114

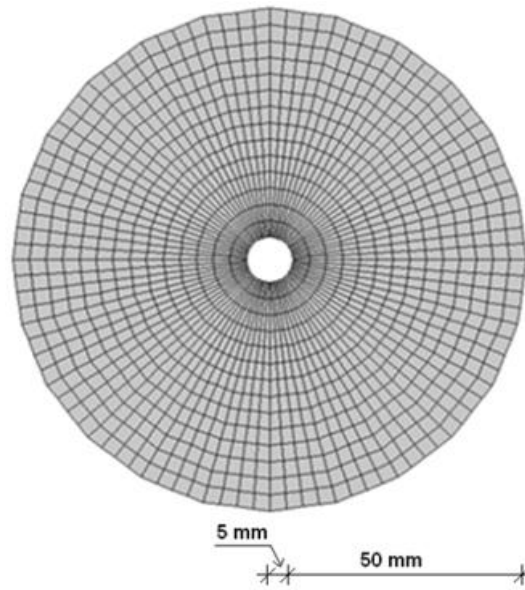
### 5.3. Géométrie et maillage

Les simulations ont été effectuées sur une géométrie circulaire de 110 mm de diamètre (Figure 5.4). Ce diamètre est celui des échantillons de béton testés à la carbonatation accélérée.

Le code de calcul utilisé permet de construire des géométries de forme circulaire à travers un ensemble de macros composées de quatre points. Par conséquent, le maillage est constitué de 1344 petits éléments carrés ou rectangulaires (Figure 5.4).

Pour des raisons de commodité, il a été préféré de ne pas mailler le centre de la géométrie (difficulté du maillage avec les outils graphiques du code utilisé).

Il est à préciser qu'un maillage moins grossier à la périphérie a été testé mais il n'a eu aucune incidence sur les résultats des simulations.



*Figure 5.4 : Dimensions et maillage de la géométrie de simulation.*

## 5.4. Résultats de simulation

Avant de présenter et d'analyser les différents résultats obtenus, le modèle, leurs paramètres d'entrée ainsi que leurs sorties (exploitées dans ces travaux) sont rappelés dans le Tableau 5.4. Sont aussi rappelées les trois étapes de simulation (Tableau 5.5).

Tableau 5.4 : Modèles, leurs paramètres d'entrée et leurs principales sorties.

Modèles	Hydratation	$\alpha_{hyd}(M(t)) = \frac{\alpha(M(t))}{\alpha_u}$ $M(t) = \int_{t_0}^t e^{\frac{Ea}{R} \left( \frac{1}{T_{réf}} - \frac{1}{T} \right)} \frac{1}{1 + [a_c - a_c HR(t)]^{b_c}} dt$
	Échanges thermiques	$c_T \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad } T) + \frac{\partial H_{hyd}}{\partial t}$ $q_B^T = -\psi (T - T_e)$
	Échanges hydriques	$\frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial W}{\partial HR} \frac{\partial HR}{\partial t} = \text{div} (D_h \text{grad } HR) + \frac{\partial W_{hyd}}{\partial t}$ $D_h = A_1 \exp^{A_2 HR}$ $dW_{hyd} = W_b (K_l + L) d\alpha$ $q_B^{HR} = -\beta (HR - HR_e)$
Paramètres d'entrée	Hydratation	<p>Courbe de température du béton en fonction de la maturité</p> <p>Énergie d'activation <math>Ea</math></p> <p>Température de référence <math>T_{réf}</math></p> <p>Coefficients <math>a_c</math> et <math>b_c</math></p>
	Échanges thermiques	<p>Capacité thermique <math>c_T</math></p> <p>Conductivité thermique <math>\lambda</math></p> <p>Courbe de température du béton en fonction de la maturité</p> <p>Coefficient de transfert thermique (convectif) <math>\psi</math></p>
	Échanges hydriques	<p>Paramètres <math>A_1</math> et <math>A_2</math></p> <p>Proportion massique d'eau nécessaire à l'hydratation complète <math>W_b</math></p> <p>Isotherme de désorption</p> <p>Coefficient de transfert hydrique (à la surface) <math>\beta</math></p>
Sorties	<p>Profil de degré d'hydratation</p> <p>Profil d'humidité relative</p> <p>Profil de teneur en eau</p>	

Tableau 5.5 : Conditions en température et humidité relative pour les étapes des simulations.

Étapes des simulations	Conservation « Air »		Conservation « Eau »	
	T <sub>c</sub> [°C]	HR <sub>c</sub> [%]	T <sub>c</sub> [°C]	HR <sub>c</sub> [%]
(1) 0 à 1 jour (dans le moule)	20	100	20	100
(2) 1 à 28 jours (conservation)	20	66	20	100
(3) 28 à 42 jours (séchage en étuve)	45	11,4	45	11,4

#### 5.4.1. Calage du coefficient de diffusion de l'humidité

Une étape primordiale dans ces travaux de simulation du couplage hydratation/séchage est le calage des paramètres A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub> du coefficient de diffusion de l'humidité. En effet, les valeurs de ces deux paramètres (Tableau 5.6) sont obtenues en calant les pertes de masse des échantillons de béton calculées à partir des courbes de teneur en eau (Figure 5.14 et Figure 5.15) et de degré d'hydratation (Figure 5.6) issues des simulations, sur les pertes de masse par séchage mesurées expérimentalement (Figure 4.14 et Figure 4.15).

Tableau 5.6 : Paramètres du coefficient de diffusion de l'humidité calés sur les courbes de perte de masse des bétons.

	Conservations	Réf I	Réf II	Réf III	CV 30	CV 50	L 30	L 75
A <sub>1</sub> [x 10 <sup>-10</sup> m <sup>2</sup> /h]	« Air »							
	séchage à l'air libre	3,7	3,7	8	3,7	8	3,7	8
	séchage en étuve	10,8	54	90	18	36	32,4	144
	« Eau »							
A <sub>2</sub> [-]	séchage en étuve	8,85	8,5	3,65	8,5	10	8,5	3,65
	« Air »							
	séchage à l'air libre	6,1	7,2	8	7,13	7,2	7,35	8
	séchage en étuve	8	8	8	8	8	7	8
« Eau »	séchage en étuve	8	7,82	7,47	7,8	8	8	8

Il est à rappeler que dans le cas de la conservation « Air », les pertes de masse des échantillons de béton sont dues à leur séchage durant 27 jours à l'air libre puis 14 jours en étuve ventilée à 45 °C. Tandis que dans le cas de la cure « Eau », les pertes de masse sont dues uniquement au séchage durant 14 jours en étuve. Les détails relatifs à la perte de masse obtenue expérimentalement sont donnés dans le chapitre précédent (§ 4.5.1).

Comme le code de calcul utilisé ne donne en sortie que des profils, des post-traitements ont été effectués en vue de déterminer les pertes de masse des échantillons à partir des courbes de teneur en eau et de degré d'hydratation. Les calages des coefficients  $A_1$  et  $A_2$  ont ainsi été relativement longs (ce qui a fait de cette étape la plus fastidieuse de l'étude).

La perte de masse relative issue des simulations  $pdm_{simu.}(t)$  [%] est calculée comme suit :

$$pdm_{simu.}(t) = \frac{(m_{eau\ libre} + m_{eau\ liée})_{ini.} - (m_{eau\ libre} + m_{eau\ liée})(t)}{m_{éch.ini.}} 100 \quad (5.14)$$

où :

$$m_{eau\ libre} = \pi H \sum_{i=1}^n (r_i^2 - r_{i-1}^2) \left( \frac{W_i + W_{i-1}}{2} \right) \quad (5.15)$$

$$m_{eau\ liée} = W_b (K_l + L) \pi H \sum_{i=1}^n (r_i^2 - r_{i-1}^2) \left( \frac{\alpha_i + \alpha_{i-1}}{2} \right) \quad (5.16)$$

avec :  $(m_{eau\ libre} + m_{eau\ liée})_{ini.}$  [kg] est la masse d'eau dans l'échantillon de béton à l'état initial ;  $(m_{eau\ libre} + m_{eau\ liée})(t)$  [kg] est la masse d'eau à l'instant  $t$  ;  $m_{éch.ini.}$  [kg] est la masse initiale de l'échantillon ;  $H$  et  $r_{i=n}$  [m] sont respectivement la hauteur et le rayon de l'échantillon ;  $W_i$  [kg/m<sup>3</sup>] et  $\alpha_i$  [-] sont respectivement la teneur en eau (Figure 5.14 et Figure 5.15) et le degré d'hydratation (Figure 5.6) à une distance  $r_i$  [m] du cœur de l'échantillon ;  $W_b$  [-] est la proportion massique d'eau nécessaire à l'hydratation complète du béton ;  $K_l$  et  $L$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les dosages en clinker et en laitier de haut-fourneau.

Un exemple de calage du coefficient de diffusion de l'humidité, réalisé avec le béton Réf I, est présenté sur la Figure 5.5. Les calages effectués avec les autres bétons sont donnés sur la Figure C.1 disponible en Annexe C.

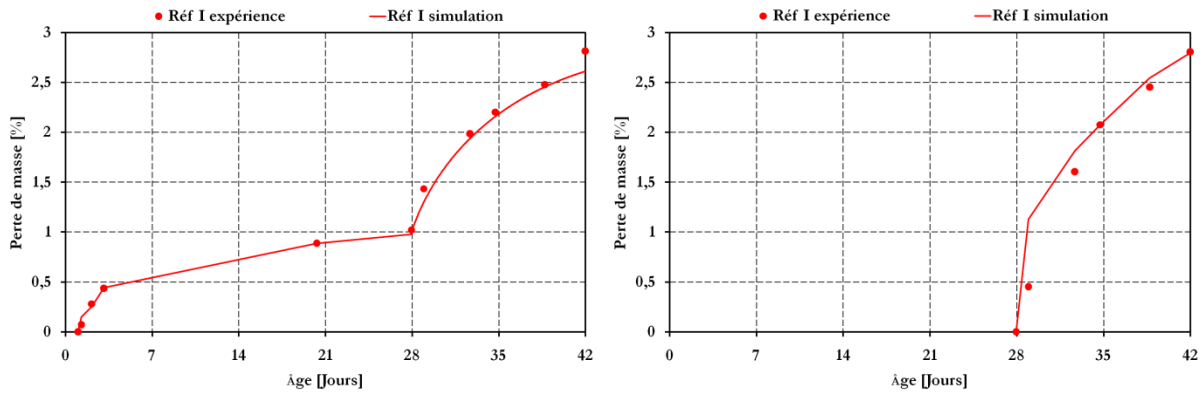


Figure 5.5 : Comparaisons des résultats de simulation aux résultats expérimentaux des pertes de masse des échantillons du béton Réf I dues à leur séchage — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

Dans la suite, sont présentés et analysés les résultats obtenus à l'âge de 42 jours, qui correspond au moment de la mise des échantillons de béton dans l'enceinte de carbonatation accélérée.

#### 5.4.2. Profils d'hydratation

Les profils de degré d'hydratation de tous les bétons de la cure « Eau » se sont révélés linéaires, ne variant pas en fonction du rayon de l'échantillon, et ce par absence de séchage à la périphérie. Dans la réalité, les échantillons conservés dans l'eau pourraient être légèrement plus hydratés à la peau, au contact de l'eau.

Dans le cas de la conservation « Air », à cause du séchage à l'air libre qui s'opère de la peau du béton vers le cœur, le degré d'hydratation est moins élevé près de la surface (Figure 5.6). D'ailleurs, à la peau des échantillons ( $r = 55$  mm), le degré d'hydratation à l'âge de 42 jours est identique à celui atteint à environ 1 jour, car l'avancement de l'hydratation est resté constant à  $HR = 66$  %, comme il a été évoqué précédemment (Figure 5.2).



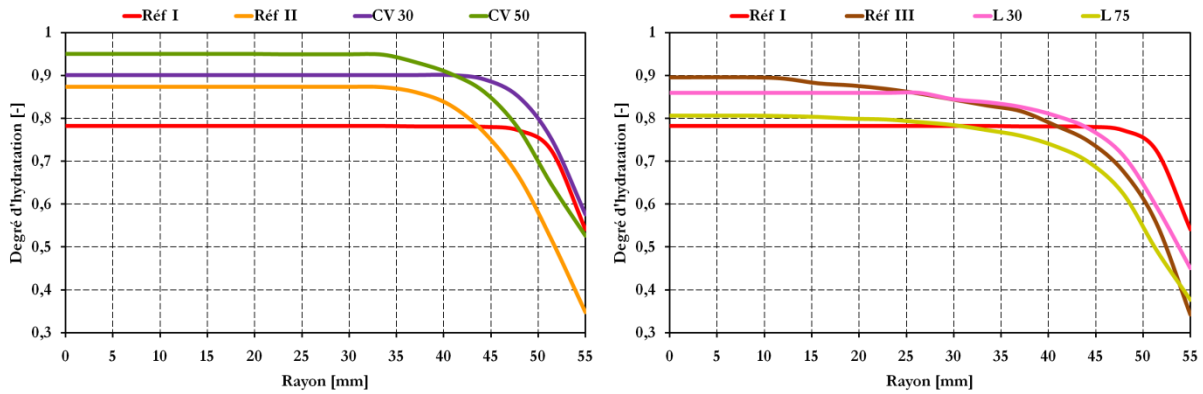


Figure 5.6 : Profils de degré d'hydratation à 42 jours — Conservation « Air ».

En vue de mieux mettre en évidence l'effet du séchage à l'air libre sur l'hydratation des bétons, des profils d'avancement de l'hydratation (Figure 5.7) sont calculés :

$$\alpha_{hyd}(r) = \frac{\alpha(r)}{\alpha_{max}} \quad (5.17)$$

avec :  $\alpha_{hyd}(r)$  et  $\alpha(r)$  [-] sont respectivement l'avancement et le degré d'hydratation à une distance  $r$  [mm] du cœur de l'échantillon ;  $\alpha_{max}$  [-] est le degré d'hydratation maximal atteint (au cœur).

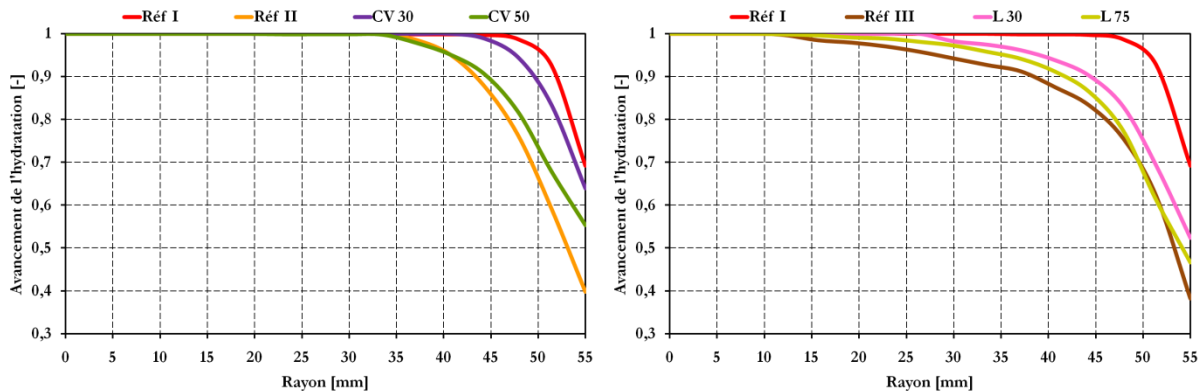


Figure 5.7 : Profils d'avancement de l'hydratation à 42 jours — Conservation « Air ».

À partir des profils d'avancement de l'hydratation (Figure 5.7), sont déduites les profondeurs atteintes par le séchage dans les échantillons à 42 jours, i.e. les profondeurs dans lesquelles l'hydratation a été affectée par le séchage (Figure 5.9). Ces profondeurs, notées «  $X_{séc.}$  » dans la suite, correspondent aux distances, à partir de la peau des échantillons, qui coïncident avec le degré d'avancement de l'hydratation  $\alpha_{hyd} = 1$ . Leur

détermination est illustrée sur la Figure 5.8.

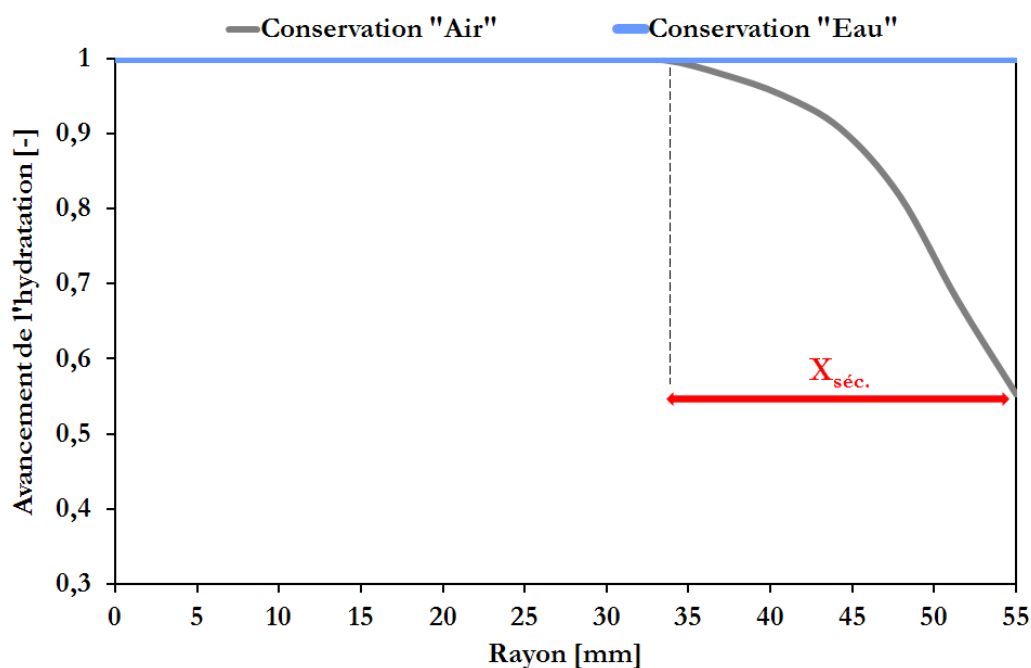


Figure 5.8 : Détermination des profondeurs de séchage «  $X_{séc.}$  ».

L'effet du séchage, peu profond dans le cas du béton Réf I, atteint les premiers dix millimètres du cœur dans le cas du béton Réf III. En effet, le béton Réf I dont l'hydratation est la plus rapide (Figure 4.13) a aussi les plus faibles coefficients de diffusion de l'humidité (Tableau 5.6). De son côté, le béton Réf III a de forts coefficients de diffusion de l'humidité et une faible vitesse d'hydratation.

Par ailleurs, quel que soit le type d'addition minérale,  $X_{séc.}$  est d'autant plus importante que le taux de substitution du ciment est plus élevé. Les bétons au laitier de haut-fourneau ont besoin de cure car leurs  $X_{séc.}$  dépassent 2 cm, une des valeurs d'enrobage préconisées par les règlements.

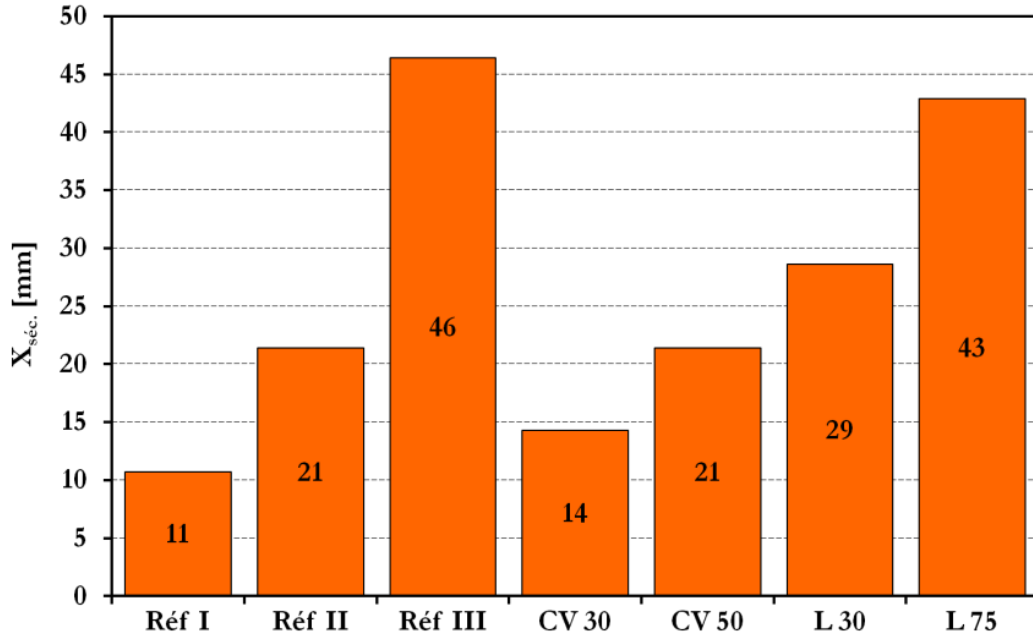


Figure 5.9 : Profondeurs « X<sub>séc.</sub> » à partir de la peau des bétons — Conservation « Air ».

### 5.4.3. Profils de porosité et de quantité de Portlandite

Les profils de porosité (Figure 5.10) sont calculés à partir des profils de degré d'hydratation (Figure 5.6), de la porosité initiale  $\varepsilon_0$  avant hydratation et de la porosité ultime  $\varepsilon_u$  correspondant au degré d'hydratation ultime :

$$\varepsilon(r) = \varepsilon_0 + (\varepsilon_u - \varepsilon_0) \frac{\alpha(r)}{\alpha_u} \quad (5.18)$$

où :

$$\varepsilon_0 = \frac{m_{eau}}{\rho_{eau} V_t} 100 + \varepsilon_{air} \quad (5.19)$$

avec :  $\varepsilon(r)$  [%] et  $\alpha(r)$  [-] sont respectivement la porosité et le degré d'hydratation à une distance  $r$  [mm] du cœur de l'échantillon ;  $\varepsilon_0$  [%] est la porosité initiale calculée à partir de la composition des bétons ;  $\varepsilon_u$  [%] est la porosité ultime mesurée sur des échantillons de béton conservés 27 jours sous l'eau (Figure 4.2) ;  $\alpha_u$  [-] est le degré d'hydratation ultime calculé à l'aide de l'expression (5.2) proposée par Schindler et Folliard [Schindler et Folliard, 2005] ;  $m_{eau}$  [kg] est la masse d'eau présente dans un volume  $V_t = 1 \text{ m}^3$  au moment du coulage (Tableau 3.3 et Tableau 3.4) ;  $\rho_{eau}$  [kg/m<sup>3</sup>] est la masse volumique de l'eau ;  $\varepsilon_{air}$  [%] est la porosité due au volume d'air piégé, prise égale à 5 % dans le cas de

l'Écobéton CV 50 contenant de l'entraîneur d'air (mesurée avec un aéromètre), et à 2 % pour les bétons restants (valeur typique de la littérature [Neville, 2000]).

Les profils de quantité de Portlandite (Figure 5.11) sont calculés à partir des profils de degré d'hydratation, de la quantité de Portlandite  $CH_u$  et du degré d'hydratation  $\alpha_u$  ultimes :

$$CH(r) = CH_u \frac{\alpha(r)}{\alpha_u} \quad (5.20)$$

avec :  $CH(r)$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] et  $\alpha(r)$  [-] sont respectivement la quantité de Portlandite et le degré d'hydratation à une distance  $r$  [mm] du cœur de l'échantillon ;  $CH_u$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] est la quantité de Portlandite dans les bétons à l'âge de 60 jours calculée à partir des résultats ATG obtenus sur des pâtes de ciment conservées en conditions endogènes (Figure 4.11) et  $\alpha_u$  [-] est le degré d'hydratation ultime calculé à l'aide de l'expression (5.2). L'expression (5.20) suppose une linéarité entre la quantité de Portlandite dans le matériau et le degré d'hydratation, comme l'a montré Mounanga [Mounanga, 2003].

À cause du ralentissement de l'hydratation par séchage à l'air libre, la porosité est plus élevée près de la peau des échantillons qu'au cœur. Pour la même raison, la quantité de Portlandite est plus élevée au cœur qu'à la surface. Par ailleurs, comme il a été montré avec les profils d'hydratation,  $X_{\text{séc.}}$ , définie précédemment (§ 5.4.2), augmente en diminuant la teneur en clinker.

Au vu de ces résultats, il est possible de déduire qu'au début de leur exposition à une concentration en  $\text{CO}_2$  de 50 %, la diffusion du  $\text{CO}_2$  risque d'être plus rapide près de la surface de séchage, où la porosité est la plus élevée.

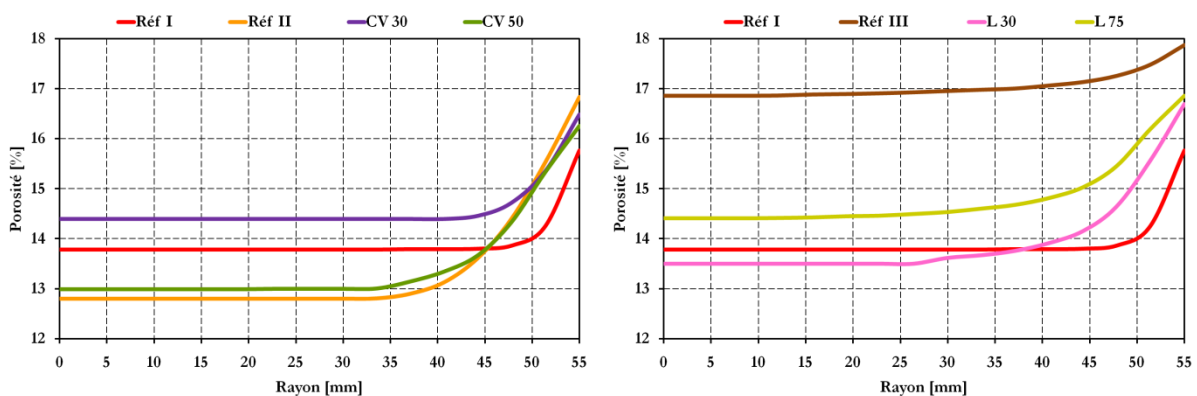


Figure 5.10 : Profils de porosité à 42 jours — Conservation « Air ».

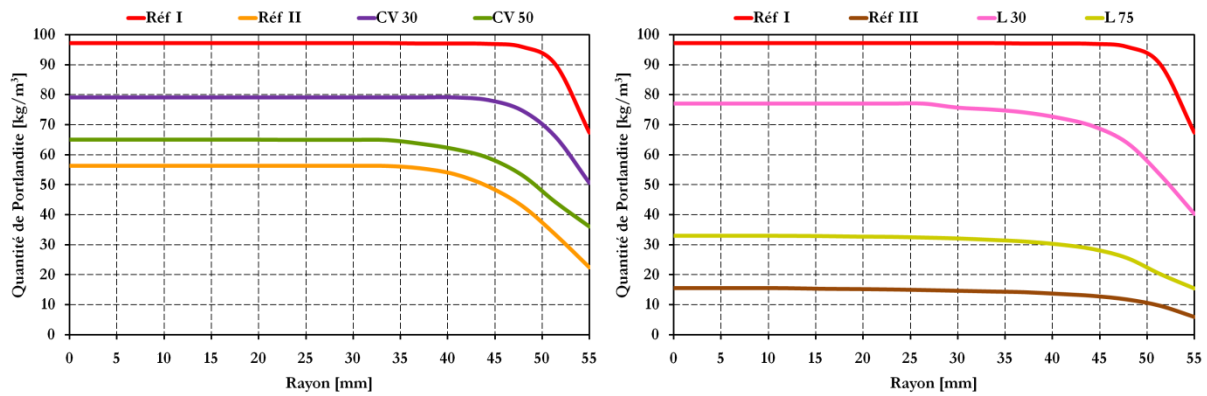


Figure 5.11 : Profils de quantité de Portlandite à 42 jours — Conservation « Air ».

#### 5.4.4. Profils d'humidité relative et de teneur en eau

Les profils d'humidité relative (Figure 5.12 et Figure 5.13) montrent que si la peau des échantillons ( $r = 55$  mm) est en équilibre hydrique avec l'ambiance de l'étuve ( $HR_e = 11,4$  %), le cœur reste largement plus humide.

L'effet du mode de conservation des échantillons de béton sur leurs profils d'humidité relative apparaît clairement sur ces résultats. En effet, le murissement de 27 jours sous l'eau a conduit à des bétons qui sont restés plus humides, après 14 jours en étuve, que des bétons de la conservation « Air », qui d'ailleurs présentent des profils plus dispersés.

Comme la teneur en eau est calculée, à l'aide de l'isotherme du modèle de Roelfstra modifié (Figure 5.3), à partir des profils d'humidité relative, les teneurs en eau des échantillons sont aussi sous forme de profils (Figure 5.14 et Figure 5.15), où la teneur au cœur est plus élevée qu'à la peau. Par ailleurs, ces profils montrent que les teneurs en eau des bétons de la cure « Eau » restent plus élevées, après étuvage, que celles des bétons conservés 27 jours à l'air libre.

À l'issue de l'étuvage de 14 jours à  $45$  °C, précédant la mise des échantillons dans l'enceinte de carbonatation accélérée (préconditionnement), les humidités relatives près de la peau des bétons (et même à quelques centimètres de la peau pour certaines compositions) sont bien inférieures à l'humidité relative régnant dans l'enceinte ( $HR = 65$  %), notamment dans le cas de la conservation « Air ». Par conséquent, ce mode de preconditionnement est loin d'établir un équilibre hydrique entre les pores des échantillons et l'ambiance de l'enceinte. En effet, un transfert d'humidité doit avoir lieu vers le cœur des bétons durant leur exposition à la concentration en  $CO_2$  de 50 %. Mais un autre flux d'humidité doit aussi avoir lieu dans le sens opposé, et ce dans la mesure où l'humidité relative est supérieure à 65 % au cœur, sauf dans le cas de l'Écobéton L 75

conservé à l'air après démoulage.

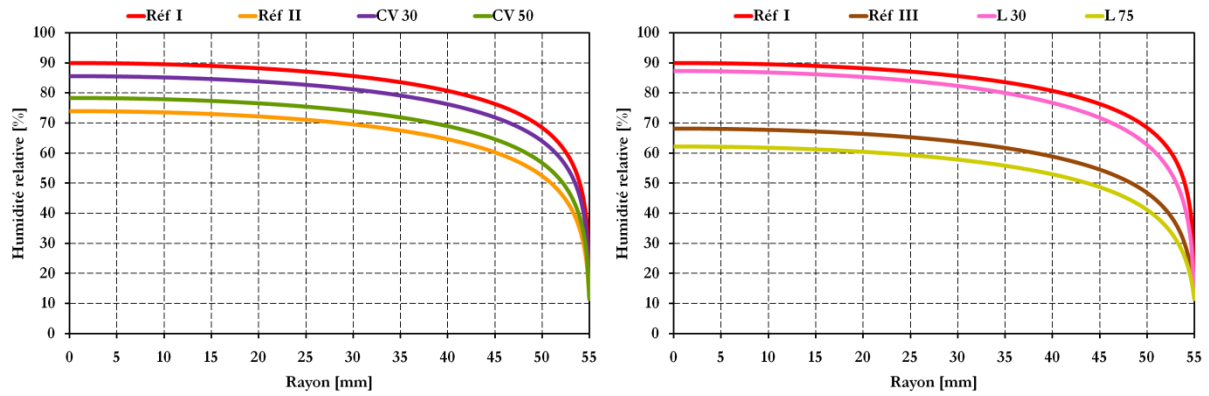


Figure 5.12 : Profils d'humidité relative à 42 jours — Conservation « Air ».

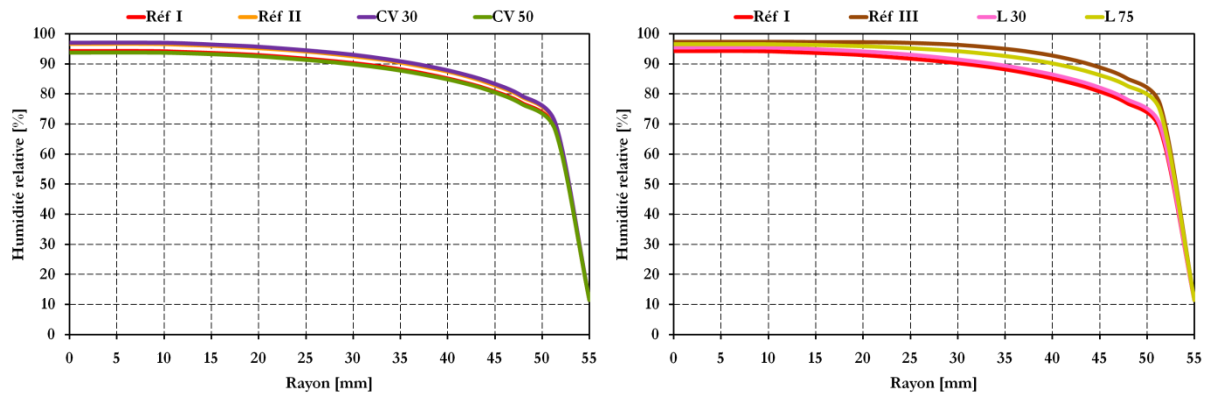


Figure 5.13 : Profils d'humidité relative à 42 jours — Conservation « Eau ».

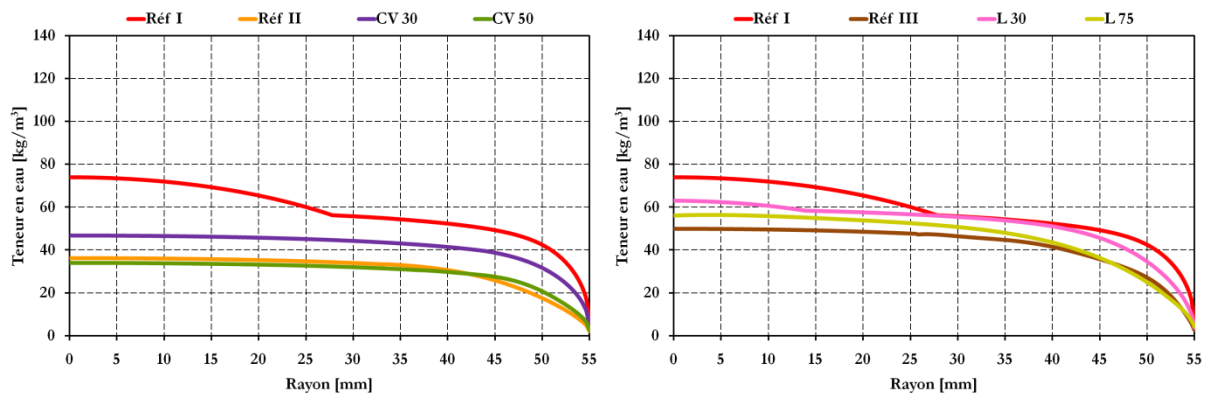


Figure 5.14 : Profils de teneur en eau à 42 jours — Conservation « Air ».

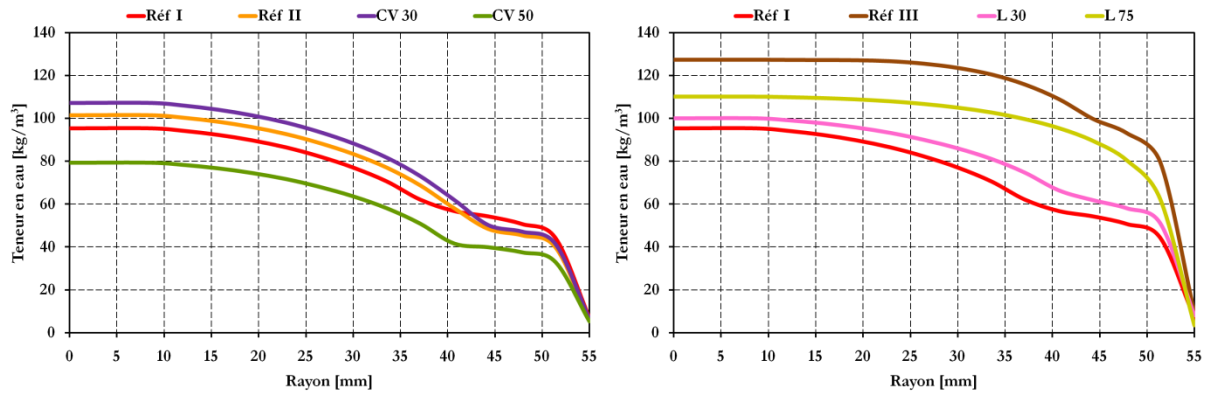


Figure 5.15 : Profils de teneur en eau à 42 jours — Conservation « Eau ».

#### 5.4.5. Profils de degré de saturation en eau liquide

Les profils de degré de saturation en eau liquide (Figure 5.16 et Figure 5.17) sont calculés comme le ratio des profils de teneur en eau (Figure 5.14 et Figure 5.15) et des profils de teneur en eau à saturation  $W_{sat.}(r)$  calculés à l'aide de l'expression (B.4) disponible en Annexe B, du modèle de Roelfstra [Roelfstra, 1989] :

$$S_l(r) = \frac{W(r)}{W_{sat.}(r)} 100 \quad (5.21)$$

où :

$$W_{sat.}(r) = W_3(r) = E - C_4 (K_l + L) \alpha(r) \quad (5.22)$$

avec :  $S_l(r)$  [%],  $W(r)$  [kg/m<sup>3</sup>],  $W_{sat.}(r) = W_3(r)$  [kg/m<sup>3</sup>] et  $\alpha(r)$  [-] sont respectivement le degré de saturation en eau liquide, la teneur en eau, la teneur en eau à saturation et le degré d'hydratation à une distance  $r$  [mm] du cœur de l'échantillon ;  $E$ ,  $K_l$  et  $L$  [kg/m<sup>3</sup>] sont respectivement les dosages en eau, en clinker et en laitier de haut-fourneau.

Le paramètre  $C_4$  [-] est donné par l'expression (B.8) du modèle de Roelfstra disponible en Annexe B.

Comme le montre l'équation (5.22), la teneur en eau à saturation dépend du rayon de l'échantillon car elle dépend du degré d'hydratation qui est fonction du rayon dans le cas de la conservation « Air » (§ 5.4.2).

La cure (mûrissement) de 27 jours sous l'eau a conduit à des bétons qui sont restés plus saturés en eau liquide, après 14 jours en étuve, que des bétons conservés à l'air libre après démoulage.

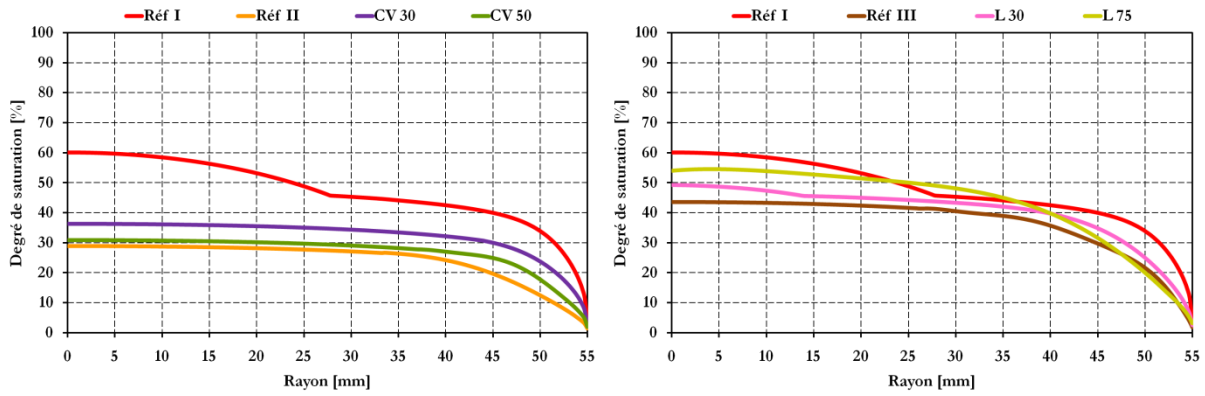


Figure 5.16 : Profils de degré de saturation en eau liquide à 42 jours — Conservation « Air ».

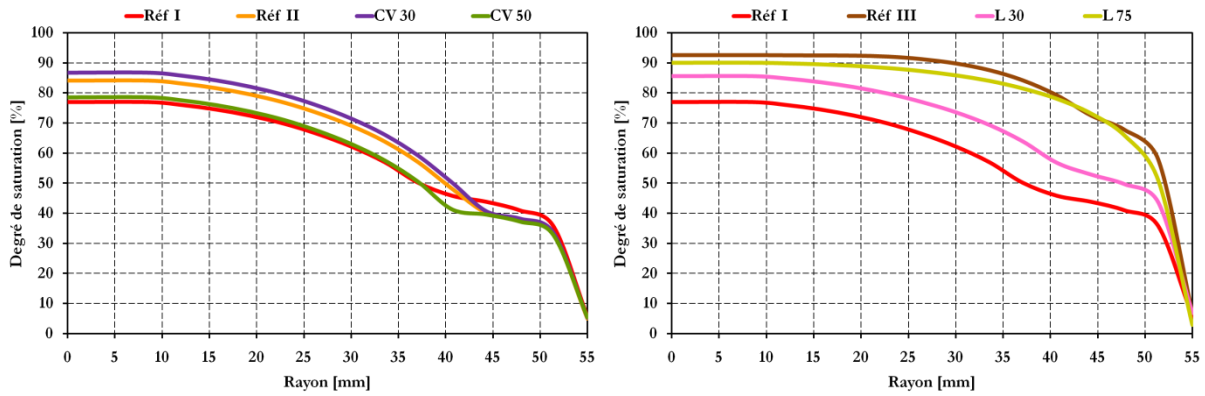


Figure 5.17 : Profils de degré de saturation en eau liquide à 42 jours — Conservation « Eau ».

## 5.5. Comparaison des résultats de simulation aux résultats expérimentaux

Des valeurs moyennes de la porosité, de la quantité de Portlandite et du degré de saturation en eau liquide ont été déterminées expérimentalement dans le chapitre précédent. Par conséquent, pour pouvoir comparer ces résultats expérimentaux à ceux issus des simulations, ces derniers (sous forme de profils) doivent être transformés en valeurs moyennes dans l'échantillon. Dans le cas d'un cylindre, la moyenne volumique est calculée comme suit :

$$X = \frac{1}{R^2} \sum_{i=1}^n (r_i^2 - r_{i-1}^2) \left( \frac{X_i + X_{i-1}}{2} \right) \quad (5.23)$$

avec : X est la moyenne volumique qui peut être la porosité  $\varepsilon$  [%], la quantité de Portlandite CH [kg/m<sup>3</sup>] ou le degré de saturation en eau liquide  $S_l$  [%] ; R [m] est le rayon



de l'échantillon (correspondant à  $r_i=r_n$ ) et  $X_i$  est la valeur de  $X$  ( $\epsilon$ , CH ou  $S_i$ ) à une distance  $r_i$  [m] du cœur de l'échantillon.

Quelques écarts existent entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par les simulations (Figure 5.18 et Figure 5.19). Les écarts constatés sont dus, dans le cas de la porosité, aux incertitudes dans l'estimation des porosités initiales des bétons. Dans le cas de la quantité de Portlandite, les écarts proviennent de la linéarité supposée entre la quantité de Portlandite dans le matériau et le degré d'hydratation. Les écarts dans le cas du degré de saturation en eau liquide peuvent s'expliquer par la grande simplicité de l'isotherme de Roelfstra modifié qui modélise la courbe par des segments de droite (Figure 5.3). Malgré ces écarts, la différence n'est pas très importante. La tendance générale reste cohérente, ce qui signifie que les profils obtenus peuvent être considérés représentatifs de l'état réel des échantillons.

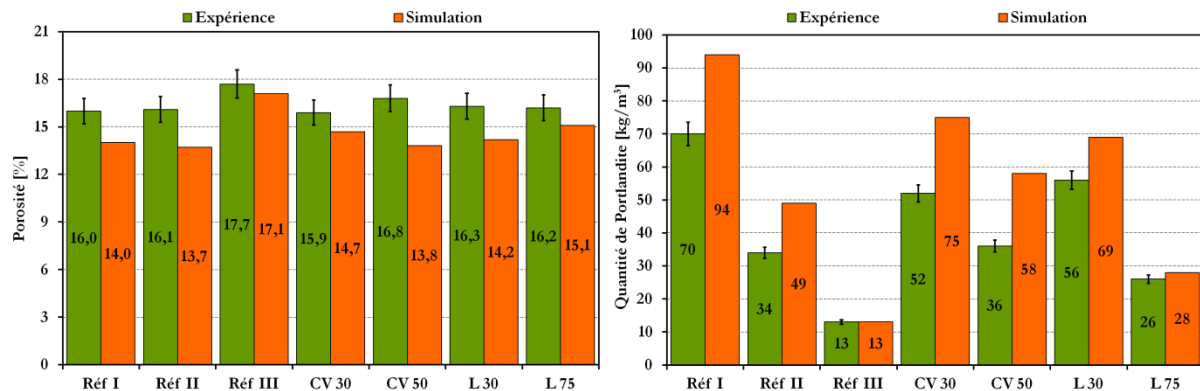


Figure 5.18 : Comparaisons des résultats de simulation aux résultats expérimentaux à l'âge de 28 jours — Porosité moyenne à gauche et quantité de Portlandite moyenne à droite.

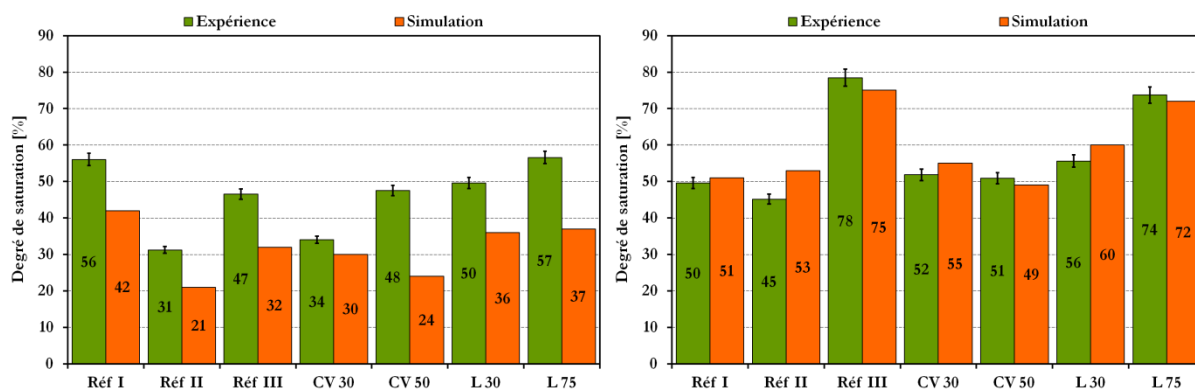


Figure 5.19 : Comparaisons des résultats de simulation aux résultats expérimentaux des degrés de saturation en eau liquide moyens mesurés à l'âge de 42 jours — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.

## 5.6. Analyse de l'influence des paramètres étudiés sur la carbonatation accélérée des bétons

Une analyse de l'influence de certains paramètres relatifs aux bétons étudiés sur leurs comportements vis-à-vis de la carbonatation en conditions accélérées a été présentée dans le chapitre précédent (§ 4.7) ; l'objectif étant la détermination des causes de la différence de comportement des bétons face à l'essai accéléré, réalisé dans les mêmes conditions d'essai pour tous les bétons étudiés. L'influence simultanée de la porosité ( $\epsilon$ ), de la quantité de Portlandite (CH) et du degré de saturation en eau liquide ( $S_l$ ) des bétons a été prise en compte par le modèle de carbonatation développé par Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1989] (§ 4.7.6). Cependant, l'utilisation de ce modèle présente des limites puisqu'il est calculé à base de valeurs moyennes de  $\epsilon$ , CH et  $S_l$  obtenues expérimentalement.

Dans ce qui suit, l'influence simultanée des profils de  $\epsilon$ , CH et  $S_l$  est prise en compte par le même modèle, à travers le paramètre  $A_c$  donné par l'expression (4.9). Des profils du paramètre  $A_c(r)$  [ $\text{m/s}^{1/2}$ ] (Figure 5.20 et Figure 5.21) sont donc calculés à partir des profils de porosité (Figure 5.10), de quantité de Portlandite (Figure 5.11) et de degré de saturation en eau liquide (Figure 5.16 et Figure 5.17) :

$$A_c(r) = \sqrt{\frac{2 [\epsilon(r)]^{2,74} [1 - S_l(r)]^{4,2} D_{\text{Air}, \text{CO}_2} [\text{CO}_2]}{[\text{Ca}(\text{OH})_2](r)}} \quad (5.24)$$

avec :  $\epsilon(r)$  [-],  $S_l(r)$  [-] et  $[\text{Ca}(\text{OH})_2](r)$  [ $\text{mol/m}^3$ ] sont respectivement la porosité, le degré de saturation en eau liquide et la concentration molaire en Portlandite à une distance  $r$  [ $\text{mm}$ ] du cœur de l'échantillon ;  $D_{\text{Air}, \text{CO}_2}$  [ $\text{m}^2/\text{s}$ ] est le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$

dans l'air et  $[CO_2]$   $[mol/m^3]$  est la concentration molaire du  $CO_2$  dans la phase gazeuse au contact du béton (i.e. dans l'air).

Comme il a été souligné dans le chapitre précédent, d'autres modèles plus sophistiqués existent dans la littérature (notamment ceux élaborés au LEPTIAB), dont une succincte synthèse a été présentée dans le second chapitre (§ 2.5.2). Néanmoins, ce modèle a été utilisé pour sa simplicité, puisqu'il intègre les paramètres fondamentaux contrôlant la cinétique de carbonatation que sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide, qui sont facilement mesurables (expérimentalement).

Quel que soit le mode de conservation, le paramètre  $A_c$  est plus élevé près de la peau des bétons qu'au cœur. L'essai de carbonatation accélérée est donc effectué sur des échantillons de béton dont le paramètre  $A_c$  est non homogène, notamment sur les cinq premiers millimètres de la surface. Ceci pourrait expliquer l'allure des cinétiques de carbonatation accélérée en fonction du temps (Figure 4.19 et Figure 4.20). En effet, la carbonatation se produit rapidement près de la surface de séchage où  $A_c$  est le plus élevé, puis elle est ralentie par la diminution de la valeur du paramètre  $A_c$ . Le phénomène est néanmoins plus compliqué dans la mesure où la carbonatation réduit la porosité et la quantité de Portlandite. Elle dégage aussi de l'eau qui modifie le degré de saturation. Ce dernier peut d'ailleurs être affecté par l'humidité relative régnant dans l'enceinte de carbonatation accélérée puisque les échantillons n'y sont pas en équilibre hydrique avec l'ambiance, comme il a été souligné précédemment (§ 5.4.4).

Par ailleurs, les paramètres  $A_c$  des bétons de la conservation « Air » sont plus élevés que ceux des bétons conservés sous l'eau et dont les profils sont plus rapprochés, tout comme les profondeurs de carbonatation accélérée (Figure 4.20).

L'utilisation du modèle développé par Papadakis *et al.* a néanmoins une limite qui consiste en le fait que la carbonatation ne peut avoir lieu lorsque le degré de saturation en eau liquide est trop faible. Par conséquent, un  $A_c$  élevé à la peau du béton ne signifie pas nécessairement un risque plus élevé de carbonatation.

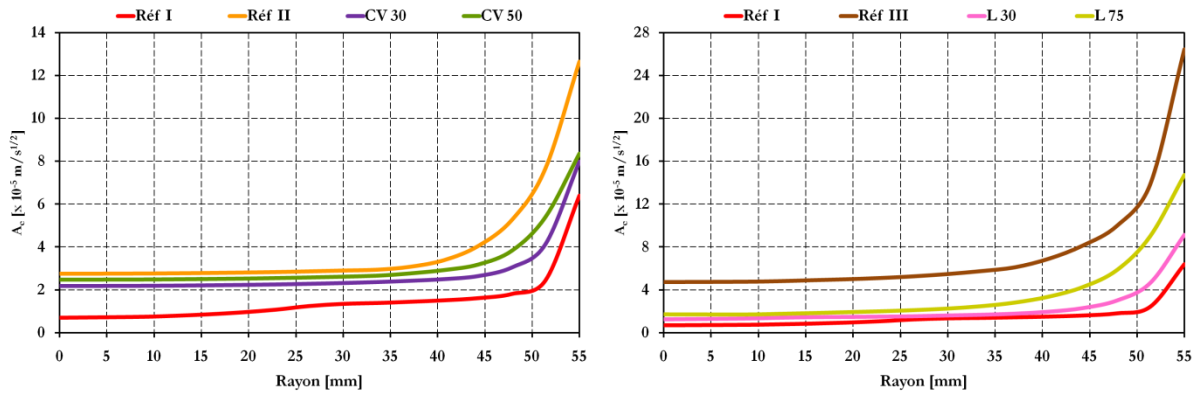


Figure 5.20 : Profils du paramètre «  $A_c$  » — Conservation « Air ».

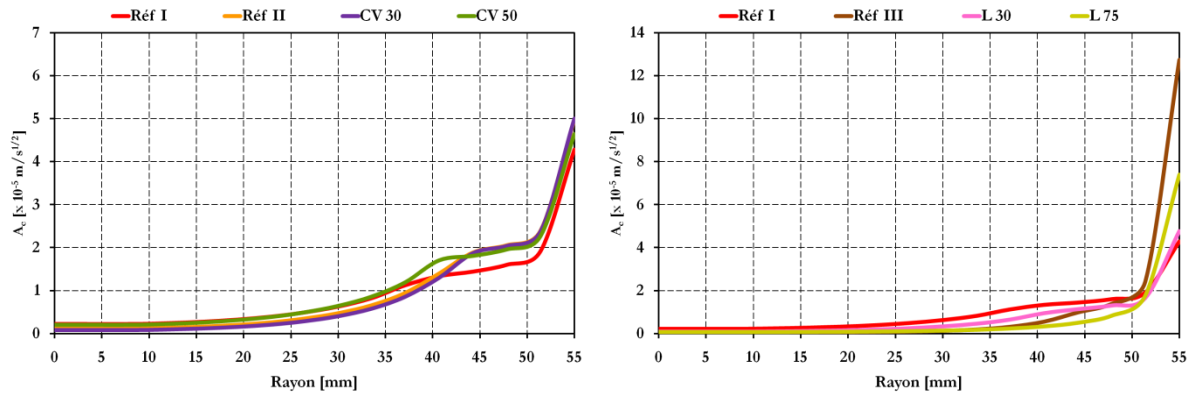


Figure 5.21 : Profils du paramètre «  $A_c$  » — Conservation « Eau ».

## 5.7. Conclusions

Ces simulations numériques du couplage hydratation/séchage ont été menée dans le but de mettre en évidence l'effet du séchage à l'air libre et/ou en étuve sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés, que sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide, et ce en vue de compléter l'analyse des résultats de l'essai accéléré.

À l'issue de ce travail, il est possible de conclure que les propriétés des bétons testés à la carbonatation accélérée ne sont pas uniformes dans les échantillons sujets au séchage (à l'air libre et/ou en étuve) préalable à leur mise en enceinte. En effet, comme le séchage à l'air libre s'opère de la peau des échantillons vers le cœur, le degré d'hydratation a été moins élevé près de la peau. Par conséquent, la porosité a été plus élevée et la quantité de Portlandite moins importante à la surface qu'au cœur. La teneur en eau dans les échantillons est aussi affectée par le séchage à l'air libre et par l'étuvage (uniquement par

l'étuvage dans le cas des bétons conservés 27 jours sous l'eau). Ainsi, au cœur des échantillons, la teneur en eau a été plus élevée qu'à la surface directement exposée au séchage. Le préconditionnement auquel sont soumis les échantillons n'établit donc pas un équilibre hydrique entre les pores des bétons et l'ambiance de l'enceinte de carbonatation accélérée. Ce qui remet en cause la pertinence de ce protocole.

Quel que soit le type d'addition minérale, la cinétique de séchage est d'autant plus importante que le taux de substitution du ciment est plus élevé.

L'effet bénéfique de la conservation sous l'eau des échantillons de béton apparaît sur leurs profils de teneur en eau et de porosité. Ainsi, ce mode de conservation a conduit à des bétons moins poreux et ayant des teneurs en eau plus élevées que celles des échantillons exposés au séchage à l'air libre.

L'influence simultanée des profils de porosité, de quantité de Portlandite et de degré de saturation en eau liquide sur la carbonatation accélérée a été prise en compte par un modèle simple de carbonatation à travers un paramètre cinétique noté  $A_c$ . Ce dernier, s'est montré plus élevé près de la peau qu'au cœur des échantillons. Ce qui pourrait constituer une explication de l'allure des cinétiques de carbonatation accélérée en fonction de la durée que passent les échantillons dans l'enceinte. L'utilisation du modèle étudié est toutefois limitée dans la mesure où la carbonatation ne peut avoir lieu lorsque le degré de saturation en eau liquide est trop faible. Un  $A_c$  élevé à la peau du béton ne signifie donc pas forcément un risque plus élevé de carbonatation.

# Conclusions générales et perspectives

À l'instar de tous les produits, procédés et matériaux, le béton doit faire l'objet d'une optimisation quant à l'impact environnemental de sa fabrication et de son utilisation. De ce point de vue, la première démarche consiste à optimiser les procédés d'obtention de ses différents constituants. Parmi ceux-ci, la fabrication du ciment se trouve être la première source générant des rejets ayant un impact sur l'environnement, notamment celui du dioxyde de carbone comme gaz à effet de serre. Ainsi, l'optimisation peut être menée en réduisant la quantité de ciment dans le béton. Une partie du ciment est alors remplacée par des additions minérales durant le malaxage, pour obtenir des bétons qu'il est possible de qualifier comme ayant un faible impact environnemental. Ces bétons sont nommés « *Écobétons* » dans ces travaux.

Ces travaux de thèse ont été menés dans le but d'étudier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du processus de carbonatation de bétons à forts taux de remplacement du ciment par des additions minérales et d'évaluer le comportement vis-à-vis de la carbonatation de ces bétons à faible impact environnemental.

Une campagne expérimentale a été menée sur des compositions de béton, dites de « référence », préparées à base de ciments courants, conformément aux prescriptions de la norme NF EN 206-1, et sur d'autres compositions d'*Écobétons*, préparées en substituant une partie du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. Les compositions des *Écobétons* ont été optimisées pour obtenir au moins les mêmes performances mécaniques à court et à moyen terme que celles d'un béton avec un dosage en ciment conforme aux prescriptions de la norme. Une étude a été réalisée sur la durabilité des *Écobétons*, vis-à-vis de la carbonatation et sur l'équivalence des performances des *Écobétons* avec celles des bétons de référence.

Une étude des paramètres contrôlant la cinétique de carbonatation des bétons a ensuite été menée, puis la carbonatation proprement dite a été étudiée en conditions aussi bien accélérées que naturelles.

Les principales conclusions de la campagne expérimentale sont les suivantes :

- En termes de porosités accessibles à l'eau et au mercure, de teneur en Portlandite, et de carbonatation, les *Écobétons* ont une durabilité potentielle équivalente voire

meilleure que celle des bétons de référence aux ciments avec ajouts ;

- La conservation dans l'eau des bétons réduit (résultat de proximétries à l'eau) et affine (résultat de proximétries à mercure) leur porosité, et augmente leur résistance à la carbonatation. Cet effet positif est néanmoins plus marqué pour les compositions au laitier de haut-fourneau. Les *Écobétons* au laitier sont d'ailleurs aussi résistants à la carbonatation accélérée que le béton de référence au seul ciment Portland. La cure dans l'eau est donc conseillée pour ce type de béton ;
- D'après la comparaison entre les résultats de carbonatation accélérée et ceux des carbonatations naturelles en laboratoire et *in situ*, obtenus à 2 ans, il est possible de conclure que l'essai accéléré, réalisé conformément à la norme française XP P 18-458, ne peut que renseigner sur les grandes tendances observées en conditions plus réalistes, notamment *in situ*. Il permet néanmoins de distinguer les compositions de béton les plus sensibles à la carbonatation dans la gamme générale des bétons courants ;
- Le comportement vis-à-vis de la carbonatation accélérée ne peut être déduit de simples paramètres que sont la porosité totale, la quantité de Portlandite ou le degré de saturation en eau liquide : ces indicateurs ne sont pas assez « sensibles » pour décrire la résistance des bétons à la carbonatation, notamment en valeurs moyennes dans l'échantillon ;
- La prise en compte de la porosité totale, de la quantité de Portlandite et du degré de saturation en eau liquide dans un modèle simplifié de carbonatation (tel que celui développé par Papadakis *et al.* [Papadakis *et al.*, 1989]) fournit un indicateur assez pertinent de la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés.

En complément à l'étude expérimentale, des simulations numériques du couplage hydratation/séchage ont été menées en vue de déterminer l'effet du séchage à l'air libre et/ou en étuve sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés, que sont la porosité, la quantité de Portlandite et le degré de saturation en eau liquide, et ce pour mieux analyser les résultats de l'essai accéléré.

Les principales conclusions tirées des simulations numériques sont les suivantes :

- D'après les simulations de l'interaction hydratation/séchage, la cinétique de ce dernier est d'autant plus élevée que le taux de substitution du ciment par des additions minérales est plus important, notamment dans le cas des bétons au laitier de haut-fourneau. Cela est dû, d'une part, à leurs forts coefficients de diffusion de l'humidité, et d'autre part, à leurs faibles vitesses d'hydratation. De nouveau, une cure sous eau

prolongée apparaît comme nécessaire pour ce type de béton ;

- Le préconditionnement des échantillons de béton, préconisé par la norme française XP P 18-458 sur la carbonatation accélérée, n'établit pas un équilibre hydrique entre les pores des bétons et l'ambiance de l'enceinte de carbonatation accélérée. Ce déséquilibre pourrait constituer une explication des cinétiques de carbonatation accélérée avec un ralentissement après quelques jours en enceinte. Par ailleurs, un séchage important de la peau des échantillons conduit à de faibles degrés de saturation en eau liquide. Cela risque *a priori* d'empêcher la réaction de carbonatation dans cette zone, malgré la diffusion du CO<sub>2</sub> dans le réseau poral.

Au vu des résultats expérimentaux, il est possible d'affirmer que les *Écobétons* à forts taux de substitution du ciment par des cendres volantes (50 %) ou du laitier de haut-fourneau (75 %) sont en mesure de remplacer, dans certains cas, les bétons usuels. Des études sur site sont cependant nécessaires afin d'asseoir les résultats des essais de laboratoire. Ces derniers pourraient d'ailleurs être étendus à d'autres indicateurs de durabilité et essais de performance, comme la perméabilité au gaz ou le coefficient de diffusion des ions chlorure.

La pertinence de l'essai de carbonatation accélérée réalisé selon la norme française XP P18-458 pourrait être davantage analysée en étudiant les cinétiques de carbonatation des bétons dans les premiers jours suivant leur mise en enceinte. Aussi, les préconditionnements auxquels sont soumis les échantillons ainsi que les conditions, en humidité relative et en concentration en CO<sub>2</sub>, régnant dans l'enceinte pourraient être réadaptées pour obtenir des résultats qui corréleraient le mieux avec ceux obtenus en conditions plus réalistes (*in situ*).

Pour des raisons de commodité, les mesures d'isotherme de désorption de vapeur d'eau ainsi que les quantifications des teneurs en Portlandite par ATG ont été réalisées sur des pâtes de ciment correspondant aux bétons étudiés. Des essais sur bétons fourniraient ainsi des résultats plus réalistes, même si les essais requièrent des temps particulièrement longs.

L'effet du séchage à l'air libre et/ou en étuve sur les propriétés des bétons testés à la carbonatation accélérée pourraient être aisément mis en évidence expérimentalement, et ce à l'aide de capteurs hygrométriques disposés à différentes distances du cœur des échantillons.

Sachant que les cinétiques de carbonatation des bétons étudiés ont été quantifiées par la détection d'une limite en deçà de laquelle le *pH* avoisine 9, correspondant à la zone de virage coloré de la phénolphthaléine, les *pH* initiaux des *Écobétons* restent cependant inconnus. Il serait alors intéressant de quantifier expérimentalement ces *pH*, dont les



valeurs régissent les cinétiques d'initiation de la corrosion des aciers du béton armé ou précontraint.

Une étude des conséquences de la carbonatation sur les propriétés et performances des *Écobétons* apporterait davantage de renseignements sur leur comportement vis-à-vis de ce type d'agression.

Une modélisation de l'interaction hydratation/séchage/carbonatation permettrait de prédire le comportement des bétons à long terme. Une validation expérimentale pourrait être faite à partir des résultats des campagnes de carbonatation naturelle, toujours en cours. Afin d'être pertinente, cette démarche de modélisation doit prendre en compte l'hétérogénéité du matériau béton et la complexité de la géométrie de son réseau poral. Car il est bien évident que les réactions chimiques de carbonatation se produisent dans la phase liquide de la solution interstitielle avec un apport de CO<sub>2</sub> bien plus aisé en phase gazeuse du réseau poral. C'est pourquoi, la distribution de la taille de pores et son éventuelle évolution depuis la peau du béton vers le cœur est un paramètre de premier ordre, comme l'est la distribution du degré de saturation en eau liquide (ou teneur en eau), c'est-à-dire son profil à travers le matériau.

Il est à rappeler que cet aspect représente l'un des points faibles du code de calcul utilisé pour les simulations du couplage hydratation/séchage.

Ces voies proposées doivent permettre de mieux appréhender le comportement vis-à-vis d'attaques chimiques, autrement dit, lié à la durabilité de matériaux dont l'utilisation ne peut que prendre de l'ampleur au regard des exigences environnementales qui ne feront que s'accroître dans l'avenir.

# Bibliographie

[ACI, 1994] ACI Committee 207, Mass concrete, ACI Manual of Concrete Practice, Part 1, American Concrete Institute, Detroit, 1994.

[ADEME, 2006] ADEME – Bilan Carbone®, Calcul des facteurs d'émissions et sources bibliographiques utilisées (version 4.0), 2006.

[AFGC, 2004] AFGC, Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali-réaction – État de l'art et Guide pour la mise en œuvre d'une approche performantielle et prédictive sur la base d'indicateurs de durabilité, Documents scientifiques et techniques, AFGC, 2004, 252 p.

[AFPC-AFREM, 1997] AFPC-AFREM, Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité, Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM, 11-12 décembre 1997.

[Al-Khaiat et Fattuhi, 2002] H. Al-Khaiat, N. Fattuhi, Carbonation of Concrete Exposed to Hot and Arid Climate, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14 (2), 2002, 97-107.

[Andrade *et al.*, 2001] C. Andrade, C. Alonso, A. Arteaga, P. Tannier, Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life, *L'industria italiana del cemento*, 764, 2001, 330-339.

[Atiș, 2003] C.D. Atiș, Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash, *Construction and Building Materials*, 17 (3), 2003, 147-152.

[Bakker, 1988] R.F.M. Bakker, Corrosion of steel in concrete, Report of the Technical Committee 60-CSC, RILEM, 1988, 47-54.

[Bakker, 1993] R.F.M. Bakker, Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions, Rapport du CEMIJ bv Laboratorium, 1993, 16 p.

[Barnett *et al.*, 2006] S.J. Barnett, M.N. Soutsos, S.G. Millard, J.H. Bungey, Strength development of mortars containing ground granulated blast-furnace slag: Effect of curing temperature and determination of apparent activation energies, *Cement and Concrete Research*, 36 (3), 2006, 434-440.

[Baroghel-Bouny, 1994] V. Baroghel-Bouny, *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons : méthodes, analyse, interprétations*, LCPC, 1994, 468 p.

[Baroghel-Bouny, 2005] V. Baroghel-Bouny, *Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes*, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Structure et Gros Œuvre, Rubrique Bétons Hydrauliques, C 2 245, 2005.

[Baroghel-Bouny, 2007] V. Baroghel-Bouny, Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure, *Cement and Concrete Research*, 37 (1), 2007, 414-437.

[Baron *et al.*, 1996] J. Baron, R. Gagné, J.-P. Ollivier, Viser la durabilité, dans *Les Bétons, Bases et données pour leur formulation*, Collection de l'ATHIL, Edition Eyrolles, 1996, 307-363.

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

[Bažant et Najjar, 1972] Z.P. Bažant, L.J. Najjar, Nonlinear Water Diffusion in Nonsaturated Concrete, *Materials and Structures*, 5 (25), 1972, 3-20.

[Bažant, 1986] Z.P. Bažant, Creep and shrinkage of concrete, *Mathematical Modeling*, 4<sup>th</sup> RILEM International Symposium, Evanstone, Illinois 60201, 1986.

[Bogue, 1952] R.H. Bogue, *La chimie du ciment de Portland*, Édition Eyrolles, 1952, 586 p.

[Bouasker, 2007] M. Bouasker, *Étude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions*, Thèse de Doctorat de l'École Centrale de Nantes, 2007.

[Bouikni *et al.*, 2009] A. Bouikni, R.N. Swamy, A. Bali, Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag, *Construction and Building Materials*, 23 (8), 2009, 2836-2845.

[Bernier, 2004] G. Bernier, Formulation des bétons, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Structure et Gros Œuvre, Rubrique Bétons Hydrauliques, C 2 210, 2004.

[Bier, 1986] T.A. Bier, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, Materials Research Society Symposium Proceedings, 85, 1986, 123 doi:10.1557/PROC-85-123.

[Bolomey, 1927] J. Bolomey, Determination of the compressive strength of mortars and concretes, Bulletin Technique de la Suisse Romande, 16, 1927, 22-24.

[Bolomey, 1935] J. Bolomey, Granulation et prévision de la résistance probable des bétons, Travaux, 19 (30), 1935, 228-232.

[Byfors, 1985] K. Byfors, Carbonation of concrete with silica fume and fly ash, Nordic Concrete Research, 4, 1985, 26-35.

[Bouzoubaâ *et al.*, 2002] N. Bouzoubaâ, B. Fournier, V.M. Malhotra, D.M. Golden, Mechanical properties and durability of concrete made with high-volume fly ash blended cement produced in cement plant, ACI Materials Journal, 99 (6), 2002, 560-567.

[Carmeliet, 1992] J. Carmeliet, Duurzaamheid van weefselgewapende pleisters voor buitenisolatie, Thèse de Doctorat de l'Université de Technologie de Delft, 1992.

[CEMBUREAU, 2010] CEMBUREAU (European Cement Association), Rapport d'Activité de 2010 ([www.cembureau.be](http://www.cembureau.be)), 2010.

[Chatterji, 2003] S. Chatterji, Freezing of air-entrained cement-based materials and specific actions of air-entraining agents, Cement and Concrete Composites, 25 (7), 2003, 759-765.

[Chaussadent, 1997] T. Chaussadent, État des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé, Rapport technique, Thème de recherche OA9, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1997.

[Chen, 2007] W. Chen, Hydration of slag cement: Theory, modeling and application, Thèse de Doctorat de l'Université de Twente, 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), 1989, 372-382.

[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 Carbonation 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.

[Daimon *et al.*, 1971] M. Daimon, T. Akiba, R. Kondo, Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of Portland cement mortars, Journal of The American Ceramic Society, 54 (9), 1971, 423-428.

[D'Aloia et Chanvillard, 2002] L. D'Aloia, G. Chanvillard, Determining the "apparent" activation energy of concrete: Ea-numerical simulations of the heat of hydration of cement, Cement and Concrete Research, 32 (8), 2002, 1277-1289.

[Darquennes, 2009] A. 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 de l'Université Libre de Bruxelles, 2009.

[De Ceukelaire et Van Nieuwenburg, 1993] L. De Ceukelaire, D. Van Nieuwenburg, Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete, Cement and Concrete Research, 23 (2), 1993, 442-452.

[Deja, 2003] J. Deja, Freezing and de-icing salt resistance of blast furnace slag concretes, Cement and Concrete Research, 25 (3), 2003, 357-361.

[de Larrard, 2000] F. de Larrard, Structure granulaire et formulation des bétons, Thème de recherche OA34, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 2000.

[Delmi, 2004] M.M.Y. Delmi, Étude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2004.

[Delmi *et al.*, 2005] M. M. Y. Delmi, K. Aït-Mokhtar, P. Dumargue, Experimental quantification of the products of carbonation of cement-based materials, 10<sup>th</sup> DBMC International conference on Durability of Building Materials and Components, Lyon, 17-20 April 2005.

[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), 1990, 38-46.

[Dreux, 1982] G. Dreux, *Composition des bétons*, Éditions Techniques de l'Ingénieur, Base Archives Construction, C 2 220, 1982.

[Duval, 1992] R. Duval, La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, dans *La durabilité des bétons*, Collection de l'ATHIL, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 1992, 492 p.

[Écobéton, 2007] Projet ANR-RGC&U ÉCOBÉTON, *Les bétons à faible impact environnemental*, 2007-2010.

[Ewertson et Petersson, 1993] C. Ewertson, P.E. Petersson, The influence of curing conditions on the permeability and durability of concrete. Results from a field exposure test, *Cement and Concrete Research*, 23 (3), 1993, 683-692.

[Fattuhi, 1986] N.I. Fattuhi, Carbonation of concrete as affected by mix constituents and initial water curing period, *Materials and Structures*, 19 (2), 1986, 131-136.

[Fattuhi, 1988] N.I. Fattuhi, Concrete carbonation as influenced by curing regime, *Cement and Concrete Research*, 18 (3), 1988, 426-430.

[FD P 18-456, 2004] FD P 18-456, Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis de l'alcali-réaction – Critères d'interprétation des résultats de l'essai de performance, novembre 2004.

[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), 2007, 282-288.

[Fraay *et al.*, 1989] A.L.A. Fraay, J.M. Bijen, Y.M. De Haan, The reaction on fly ash in concrete. A critical Examination, *Cement and Concrete Research*, 19 (2), 1989, 235-246.

[Francisco *et al.*, 2007] P. Francisco, C. Badoz, P. Rougeau, A performance approach for durability of concrete exposed to acid attacks and aggressive water, *Congrès international CONSEC 07*, juin 2007.

[Fu *et al.*, 2002] X. Fu, Z. Wang, W. Tao, C. Yang, W. Hou, Y. Dong, X. Wu, Studies on blended cement with a large amount of fly ash, *Cement and Concrete Research*, 32 (7), 2002, 1153-1159.

[Fumiaki *et al.*, 2000] M. Fumiaki, A. Yoshimichi, S. Sumio, Carbonation degree of autoclaved aerated concrete, *Cement and Concrete Research*, 30 (11), 2000, 1741-1745.

[Gehlen et Thomas, 2009] T. Gehlen, Y. Thomas, Formulation de bétons environnementaux à base de matériaux économes en ressources non renouvelables, Mémoire de Master de l'Université Libre de Bruxelles, 2009.

[Gräf et Grube, 1986] H. Gräf, H. Grube, Einflub der zusammensetzung und der nachbehandlung des betons auf seine gasdurchlässigkeit, *Beton*, 36 (11-12), 1986, 426-476.

[GranDuBé, 2007] GranDuBé, Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons, Presses des Ponts et Chaussées, 2007, 437 p.

[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.

[Hamada, 1968] M. Hamada, Neutralisation (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel, 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Cement association of Japan, Tokyo, 1968.

[Hamami, 2009] A.A. Hamami, Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2009.

[Heidrich *et al.*, 2005] C. Heidrich, I. Hinczak, B. Ryan, SCM's potential to lower Australia's greenhouse gas emissions profile, *Iron and Steel Slag Products: A Significant Time of Scarcity*, Australasian Slag Association Conference, Sydney, 2005.

[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.

[Hilsdorf *et al.*, 1984] H.K. Hilsdorf, J. Kropp, M. Günter, Carbonation, pore structure and durability, RILEM Seminar on the Durability of concrete Structure under Normal Outdoor Exposure, Universität Hannover, 1984.

[Ho et Lewis, 1983] D.W.S. Ho, R.K. Lewis, Carbonation of concrete incorporating fly ash or a chemical admixture, 1<sup>st</sup> International Conference on The Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and other Mineral By-Products in Concrete, Montebello, 1983.

[Houst *et al.*, 1983] Y.F. Houst, P.E. Roelfstra, F.H. Wittmann, A model to predict service life of concrete structures, International Colloquium on Materials Science and Restoration, Esslingen, 6-8 September 1983.

[Houst, 1989] Y.F. Houst, Le retrait de carbonatation, *Chantiers*, 20 (1), 1989, 55-60.

[Houst, 1992] Y.F. Houst, Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie, Thèse de Doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1992.

[Hunt et Tomes, 1962] C.M. Hunt, L.A. Tomes, Reaction of blended Portland Cement Paste with Carbon-Dioxide, *Journal of research of the National Bureau of Standards*, 66A (6), 1962, 473-481.

[Hyvert, 2009] N. Hyvert, Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, 2009.

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

[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), 1998, 1363-1371.

[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.

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



- [Khan et Lynsdale, 2002] M.I. Khan, C.J. Lynsdale, Strength, permeability, and carbonation of high-performance concrete, *Cement and Concrete Research*, 32 (1), 2002, 123-131.
- [Khokhar *et al.*, 2010] M.I.A. Khokhar, E. Rozière, P. Turcry, F. Grondin, A. Loukili, Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength, *Cement and Concrete Research*, 32 (5), 2010, 377-385.
- [Khunthongkeaw *et al.*, 2006] J. Khunthongkeaw, S. Tangtermsirikul, T. Leelawat, A study on carbonation depth prediction for fly ash concrete, *Construction and Building Materials*, 20 (9), 2006, 744-753.
- [Kropp, 1995] J. Kropp, Relations between transport characteristics and durability, RILEM - Technical Committee 116-PCD – Performance Criteria for Concrete Durability, Report n° 12, J. Kropp and H. K. Hilsdorf (editors), E & FN Spon, 1995, 97-137.
- [Lam *et al.*, 2000] L. Lam, Y. L. Wong, C. S. Poon, Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems, *Cement and Concrete Research*, 30 (5), 2000, 747-756.
- [Lawrence, 1984] C.D. Lawrence, Transport of oxygen through concrete, *British Ceramics Society Proceedings*, 35, 1984, 277-293.
- [LCPC, 2003] LCPC, Résistance du béton dans l'ouvrage – La maturométrie, Guide technique, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, 2003, 69 p.
- [LCPC, 2007] LCPC, Réactivité d'une formule de béton vis-à-vis d'une réaction sulfatique interne, Méthode d'essai LPC n° 66, Techniques et méthodes des laboratoires des ponts et chaussées, 2007, 23 p.
- [Lea, 1970] F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold, 1970, 727 p.
- [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), 2006, 1279-1285.
- [Lim et Wee, 2000] S.N. Lim, T.H. Wee, Autogenous shrinkage of ground-granulated blast-furnace slag concrete, *ACI Materials Journal*, 97 (5), 2000, 587-593.

[Lin et Fu, 1987] X.X. Lin, Y. Fu, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, 4<sup>th</sup> International Conference on Durability of Buildings Materials and Components, 1987.

[Litvan et Mayer, 1986] G.G. Litvan, A. Meyer, Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure, 2<sup>nd</sup> International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.

[Loo *et al.*, 1994] Y.H. Loo, M.S. Chin, C.T. Tam, K.C.G. Ong, A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete, Magazine of Concrete Research, 46 (168), 1994, 191-200.

[Macias *et al.*, 1997] A. Macias, A. Kindness, F.P. Glasser, Impact of carbon dioxide on the immobilization potential of cemented wastes: Chromium, Cement and Concrete Research, 27 (2), 1997, 215-225.

[Malhotra et Mehta, 2002] V.M. Malhotra, P.K. Mehta, High Performance, High Volume Fly Ash Concrete: Materials, Mixture Proportioning, Properties, Construction Practice, and Case Histories, Marquardt Printing Ltd, 2002.

[Matthews, 1984] J.D. Matthews, Carbonation of ten-year old concretes with and without pulverized-fuel ash, 2<sup>nd</sup> International Conference on Ash Technology and Marketing, AshTech'84, London, 1984.

[Mehta, 1981] P.K. Mehta, Studies on blended Portland cements containing Santorin earth, Cement and Concrete Research, 11 (4), 1981, 507-518.

[Meinhard et Lackner, 2008] K. Meinhard, R. Lackner, Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements, Cement and Concrete Research, 38 (6), 2008, 794-802.

[Mensi *et al.*, 1988] R. Mensi, P. Acker, A. Attolou, Séchage du béton : analyse et modélisation, Materials and Structures, 21 (121), 1988, 3-12.

[Metalssi, 2006] O.O. Metalssi, Étude des couplages hydratation-échanges hydriques-carbonatation dans les mortiers modifiés polymères, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2006.

- [Metalssi et Aït-Mokhtar, 2009] O.O. Metalssi, A. Aït-Mokhtar, A proposed methodology for a quantitative investigation of carbonation in polymer-modified mortars, *Experimental Techniques*, 33 (6), 2009, 59-65.
- [Meyer, 1968] A. Meyer, Investigations on the carbonation of concrete, 5<sup>th</sup> International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968.
- [Meyers, 1949] S.L. Meyers, Effects of Carbon Dioxide on Hydrated Cement and Concrete, *Rock Products*, 1949, 96-98.
- [Min *et al.*, 2008] Y. Min, Q. Jueshi, P. Ying, Activation of fly ash–lime systems using calcined phosphogypsum, *Construction and Building Materials*, 22 (5), 2008, 1004-1008.
- [Miragliotta *et al.*, 1999] R. Miragliotta, P. Rougeau, A. Aït-Mokhtar, O. Amiri, A methodology for predicting the advance of carbonation in concrete: Influence of the microstructure of the skin layer on concrete carbonation kinetics, 16<sup>th</sup> BIBM International Congress, Venezia, 1999.
- [Miragliotta, 2000] R. Miragliotta, Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués – Prise en compte des effets de paroi, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2000.
- [Miragliotta *et al.*, 2000] R. Miragliotta, A. Aït-mokhtar, P. Rougeau, P. Dumargue, Concrete carbonation, a predicting methodology of the front advance, *Proceedings of the RILEM workshop on life prediction and aging management of concrete life*, Cannes, 2000.
- [MLS, 2003] MLS, Computer Program for the Analysis of the Thermal and Mechanical Behavior of Hardening Concrete, User Manual, 2003.
- [Moisson, 2005] M. Moisson, Contribution à la maîtrise de la Réaction Alkali Silice par ajout de fines de granulats réactifs dans le béton, Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2005.
- [Monge, 2007] J. Monge, Fissuration des mortiers en couches minces – Effets de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation, Thèse de Doctorat de l'École Normale Supérieure de Cachan, 2007.

[Mounanga, 2003] P. Mounanga, Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retrait, propriétés thermophysiques, Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes, 2003.

[Müller et Sickert, 1995] A. Müller, G. Sickert, Determination of the carbonation resistance of concrete on the basis of its capillarity and microstructure, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 61 (11), 1995, 70-88.

[Nagataki *et al.*, 1987] S. Nagataki, M.A. Mansur, H. Ohga, Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes, 4<sup>th</sup> International Conference on Durability of Buildings Materials and Components, Singapour, 1987.

[Neville, 2000] A.M. Neville, Propriétés des Bétons, Édition Eyrolles, 2000, 806 p.

[Newman et Choo, 2003] J. Newman, B.S. Choo, *Advanced Concrete Technology: Concrete Properties*, Butterworth-Heinemann, 2003, 352 p.

[NF EN 450, 1995] NF EN 450, Norme européenne : Cendres volantes pour béton – Définitions, exigences et contrôle de qualité, octobre 1995.

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

[NF EN 934-2, 2002] NF EN 934-2, Adjuvants pour béton, mortier et coulis – Partie 2 : Adjuvants pour bétons – Définitions, exigences, conformité, marquage et étiquetage, septembre 2002.

[NF EN 12390-3, 2003] NF EN 12390-3, Essai pour béton durci – Partie 3 : Résistance à la compression des éprouvettes, février 2003.

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

[NF EN ISO 14040, 2006] NF EN ISO 14040, Management environnemental – Analyse du cycle de vie – Principes et cadre, octobre 2006.

[NF P 01-010, 2004] NF P 01-010, Qualité environnementale des produits de construction – Déclaration environnementale et sanitaire des produits de construction, décembre 2004.

[NF P 18-424, 2008] NF P 18-424, Béton – Essai de gel sur béton durci – Gel dans l'eau – Dégel dans l'eau, mai 2008.

[NF P 18-425, 2008] NF P 18-425, Béton – Essai de gel sur béton durci – Gel dans l'air – Dégel dans l'eau, mai 2008.

[NF X 50-501, 1982] NF X 50-501, Durée de vie et durabilité des biens – Vocabulaire des activités de rénovation et de reconstruction - États de référence des biens de réemploi – Norme expérimentale, février 1982.

[Ngala et Page, 1997] V.T. Ngala, C.L. Page, Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research*, 27 (7), 1997, 995-1007.

[Nguyen, 2009] M.D. Nguyen, Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du démoulage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert, Thèse de Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées de Paris, 2009.

[Nischer, 1984] P. Nischer, Effect of environment and concrete quality on carbonation, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 50 (11), 1984, 752-757.

[Nischer, 1986] P. Nischer, The quality of the concrete texture, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 52 (6), 1986, 363-368.

[Nishikawa *et al.*, 1992] T. Nishikawa, K. Suzuki, K. Itok, K. Sato, T. Tabete, Decomposition of synthesized Ettringite by carbonation, *Cement and Concrete Research*, 22 (1), 1992, 6-14.

[Odler, 1991] I. Odler, Final report of task group 1, 68-MMH Technical Committee on Strength of Cement, Materials and Structures, 24 (140), 1991, 143-157.

[Ohga et Nagataki, 1989] H. Ohga, S. Nagataki, Prediction and evaluation of the depth of carbonation of concrete by accelerated tests, *Concrete library of JSCE*, 12, 1989, 93-106.

[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'École Nationale des Ponts et Chaussées, 2008, 870 p.

[Osborne, 1986] G.J. Osborne, Carbonation of blast-furnace slag cement concretes, *Durability of Building Materials*, 4 (1), 1986, 81-96.

[Osborne, 1989] G.J. Osborne, Carbonation and permeability of blast-furnace slag cement concretes from field structures, 3<sup>rd</sup> International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans on Concrete, Trondheim, 1989.

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

[Paillère *et al.*, 1986] A.M. Paillère, M. Raverdy, G. Grimaldi, Carbonation of concrete with low-calcium fly ash and granulated blast furnace slag: influence of air-entraining agents and freezing-and-thawing cycles, 2<sup>nd</sup> International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.

[Papadakis *et al.*, 1989] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation, *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, 1 (11), 1989, 110-122.

[Papadakis *et al.*, 1991] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI materials journal*, 88 (2), 1991, 186-196.

[Papadakis *et al.*, 1992] V.G. Papadakis, M.N. Fardis, C.G. Vayenas, Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation, *Materials and Structures*, 25 (5), 1992, 293-304.

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

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

[Parrott, 2002] L.J. Parrott, Cement, concrete and sustainability. A report on the progress of the UK cement and concrete industry towards sustainability, British Cement Association, 2002.

[Pascal, 1968] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale. Propriétés physiques de l'analyse carbonique, 8, Masson, 1968.

[Patel *et al.*, 1988] R.G. Patel, D.C. Killoh, L.J. Parrott, W.A. Gutteridge, Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity of Portland cement paste, *Materials and Structures*, 21 (3), 1988, 192-197.

[Pihlajavaara, 1968] S.E. Pihlajavaara, Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, *Materials and Structures*, 1 (6), 1968, 521-525.

[Powers et Brownyard, 1946] T. C. Powers, T. L. Brownyard, Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste, *Journal of the American Concrete Institute*, 43 (9), 1946, 101-132.

[Powers, 1947] T.C. Powers, A discussion of cement hydration in relation to the curing of concrete, *Proceedings of the Highway Research Board*, 27, 1947, 178-188.

[Powers, 1962] T.C. Powers, A Hypothesis on Carbonation Shrinkage, *Journal of the PCA Research and Development Laboratories*, 4 (2), 1962, 40-50.

[Price, 1951] W.H. Price, Factors influencing concrete strength, *Journal of the American Concrete Institute*, 47 (2), 1951, 417-432.

[Rafai *et al.*, 1991] N. Rafai, R. Letolle, P. Blanc, A. Person, P. Gegout, Isotopes geochemistry ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ) of carbonation processes in concrete, *Cement and Concrete Research*, 21 (2-3), 1991, 368-377.

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

[Richardson *et al.*, 1993] I.G. Richardson, G.W. Groves, A.R. Brough, C.M. Dobson, The carbonation of the opc/silica fume of hardened cement pastes in air under conditions of fixed humidity, *Advances in Cement Research*, 5 (18), 1993, 81-86.

[Roelfstra, 1989] P.E. Roelfstra, A numerical approach to investigate the properties of concrete, *Numerical Concrete*, Thèse de Doctorat de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1989.

[Roels, 2008] S. Roels, IEA Annex 41, Whole Building Heat, Air, Moisture response. Subtask 2: Experimental Analysis of Moisture Buffering, Technical report, International Energy Agency, 2008.

[Rompae, 2006] G.V. Rompae, Étude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré, Thèse de Doctorat de l'Université Libre de Bruxelles, 2006.

[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 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.

[Roy *et al.*, 1999] S.K. Roy, K.B. Poh, D.O. Northwood, Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies, *Building and Environment*, 34 (5), 1999, 597-606.

[Rozière, 2007] E. Rozière, Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle, Thèse de Doctorat de l'École Centrale de Nantes, 2007.

[Rozière et Cussigh, 2009] E. Rozière, F. Cussigh, Méthodologie d'application du concept de performance équivalente des bétons, *Recommandations professionnelles provisoires*, FNTP FFB CERIB, 2009.

[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, 1983, 155-162.

[Saetta *et al.*, 1993] A.V. Saetta, B.A. Schrefler, R.V. Vitaliani, The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials, *Cement and Concrete Research*, 23 (4), 1993, 761-772.

[Saetta *et al.*, 1995] A.V. Saetta, B.A. Schrefler, R.V. Vitaliani, 2-D Model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials, *Cement and Concrete Research*, 25 (8), 1995, 1703-1712.

[Sanjuán et Del Olmo, 2001] M.A. Sanjuán, C. Del Olmo, Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating, *Building and Environment*, 36 (8), 2001, 949-953.

[Saul, 1951] A.G.A. Saul, Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure, *Magazine of Concrete Research*, 2 (6), 1951, 127-140.



- [Schindler, 2004] A.K. Schindler, Effect of Temperature on Hydration of Cementitious Materials, *ACI Materials Journal*, 101 (1), 2004, 72-81.
- [Schindler et Folliard, 2005] A.K. Schindler, K.J. Folliard, Heat of hydration models for cementitious materials, *ACI Materials Journal*, 102 (1), 2005, 24-33.
- [Schölink et Hilsdorf, 1989] K. Schölink, H.K. Hilsdorf, The potential durability of concrete, 9<sup>th</sup> European Ready Mixed Concrete Organisation Congress, ERMCO 89, Oslo, 1989.
- [Sickert, 1997] G. Sickert, Extended modelling for the advance of carbonation in concrete, *Betonwerk und Fertigteil-Technik*, 63 (12), 1997, 74-88.
- [Sisomphon et Franke, 2007] K. Sisomphon, L. Franke, Carbonation rates of concretes containing high volume of pozzolanic materials, *Cement and Concrete Research*, 37 (12), 2007, 1647-1653.
- [Skjolsvol, 1986] O. Skjolsvol, Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume, 2<sup>nd</sup> International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, Madrid, 1986.
- [Smolczyk, 1976] H. Smolczyk, Physical and chemical phenomena of carbonation, RILEM International Symposium on Carbonation of Concrete, C&CA, Fulmer grange, 1976.
- [SNBPE, 2011] SNBPE, Fiches de Déclaration Environnementale et Sanitaire publiées par le Syndicat National du Béton Prêt à l'Emploi ([www.snbpe.org](http://www.snbpe.org)), 2011.
- [Song *et al.*, 2006] H.W. Song, S.J. Kwon, K.J. Byun, C.K. Park, Predicting carbonation in early-aged cracked concrete, *Cement and Concrete Research*, 36 (5), 2006, 979-989.
- [Sulapha *et al.*, 2003] P. Sulapha, S.F. Wong, T.H. Wee, S. Swaddiwudhipong, Carbonation of Concrete Containing Mineral admixtures, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15 (2), 2003, 134-143.
- [Swenson et Sereda, 1967] E.G. Swenson, P.J. Sereda, Some ageing characteristics of lime, *Journal of Applied Chemistry*, 17 (7), 1967, 198-202.

[Swenson et Sereda, 1968] E.G. Swenson, P.J. Sereda, Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement, *Journal of Applied Chemistry*, 18 (4), 1968, 111-117.

[Temimi *et al.*, 1992] M. Temimi, A. Aït-Mokhtar, J.P. Camps, M. Laquerbe, Utilisation des cendres volantes dans des produits argileux stabilisés à froid et mis en forme par extrusion, *Materials and Structures*, 25 (7), 1992, 397-403.

[Thiery, 2005] M. Thiery, Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires – Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, Thèse de Doctorat de l'École Nationale des Ponts et Chaussées de Paris, 2005.

[Thomas *et al.*, 1990] M.D.A. Thomas, G.J. Osborne, J.D. Matthews, J.B. Cripwell, A comparison of the properties of OPC, PFA and GGBS concretes in reinforced concrete tank walls of slender section, *Magazine of Concrete Research*, 44 (152), 1990, 127-134.

[Thomas et Matthews, 1992] M.D.A. Thomas, J.D. Matthews, Carbonation of fly ash concrete, *Magazine of Concrete Research*, 44 (160), 1992, 217-228.

[Tokyay, 1988] M. Tokyay, Effects of three Turkish fly ashes on the heat of hydration of PC-FA pastes, *Cement and Concrete Research*, 18 (6), 1988, 957-960.

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

[Tsukayama *et al.*, 1980] R. Tsukayama, H. Abe, S. Nagataki, Long-terme experiments on the neutralization of concrete mixed with fly ash and the corrosion of reinforcement, 7<sup>ème</sup> Congrès International de la Chimie des Ciments, Paris, 1980.

[Turcry *et al.*, 2002] P. Turcry, A. Loukili, L. Barcelo, J.M. Casabonne, Can the maturity concept be used to separate the autogenous shrinkage and thermal deformation of a cement paste at early age?, *Cement and Concrete Research*, 32 (9), 2002, 1443-1450.

[Tuutti, 1982] K. Tuutti, Corrosion of steel in concrete, CBI Research Report, n° 4.82, Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

- [Valls et Vàsquez, 2001] S. Valls, E. Vàsquez, Accelerated carbonation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact, *Cement and Concrete Research*, 31 (9), 2001, 1271-1276.
- [Valsaraj, 1995] K.T. Valsaraj, *Elements of environmental engineering. Thermodynamic sand kinetics*, CRC Press, 1995, 649 p.
- [Van Balen et Van Gemert, 1994] K. Van Balen, D. Van Gemert, Modelling lime mortar carbonation, *Materials and Structures*, 27 (7), 1994, 393-398.
- [Verbeck, 1958] G. Verbeck, Carbonation of hydrated Portland cement, *ASTM Special Technical Publication*, 205, 1958, 17-36.
- [Vénuat et Alexandre, 1968] M. Vénuat, J. Alexandre, De la carbonatation du béton – Partie II, *Revue des matériaux de construction*, 639, 1968, 469-481.
- [Vénuat, 1978] M. Vénuat, La commission technique 16-C, « Carbonatation », *Matériaux et Construction*, 11 (62), 1978, 142-146.
- [Wainwright et Rey, 2000] P.J. Wainwright, N. Rey, The influence of ground granulated blast furnace slag additions and time delay on the bleeding of concrete, *Cement and Concrete Research*, 22 (4), 2000, 253-257.
- [Waller *et al.*, 2004] V. Waller, L. d'Aloia, F. Cussigh, S. Lecrux, Using the maturity method in concrete cracking control at early ages, *Cement and Concrete Composites*, 26 (5), 2004, 589-599.
- [Wathern, 1988] P. Wathern, *Environmental Impact Assessment: Theory and Practice*, Routledge, 1988, 352 p.
- [Wierig, 1984] H. Wierig, Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure, *RILEM Seminar*, Hannover, 1984.
- [Wirquin *et al.*, 2002] E. Wirquin, M. Broda, B. Duthoit, Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means – Influence of a superplasticizer, *Cement and Concrete Research*, 32 (8), 2002, 1207-1213.
- [Xi *et al.*, 1994] Y. Xi, Z.P. Bažant, H.M. Jennings, Moisture Diffusion in Cementitious Materials: Adsorption Isotherms, *Advanced Cement Based Materials*, 1 (6), 1994, 248-257.

[Xi *et al.*, 1997] 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), 1997, 75-82.

[XP P 18-458, 2008] XP P 18-458, Essai pour béton durci – Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, novembre 2008.



[Younsi *et al.*, 2011] A. Younsi, P. Turcry, E. Rozière, A. Aït-Mokhtar, A. Loukili, Performance-based design and carbonation of concrete with high fly ash content, *Cement and Concrete Composites*, 33 (10), 2011, 993-1000.




# Annexes

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

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


 <b>LAFARGE CEMENTS</b> Usine de LA COURONNE		<b>CEM I 52,5 N CE CP2 NF</b> NF EN 197-1 NF P 15-318 NF EN 196-10		<b>Fiche produit technique</b>  N° de certificat CE : 0333-CPD-0802				
<b>• Constituants et composition du ciment</b>								
Principaux (%)		Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs (%)		
Clinker 100				Gypse (Cherves) 5		Agent de mouture CBA1115 0,02		
C3S 66,7	C4AF 7,9					Agent réducteur Cr VI Sulfate d'Etain 0,01		
C3A 7,1	C2S 13,1							
<b>• Caractéristiques physiques et mécaniques</b>								
	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)	31,5	18		18				
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	65,0	50		50				
Retrait à 28 jours (µm/m)	520							
Début de prise (min)	155	40		60				
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*	58,5							
<b>• Caractéristiques chimiques (%)</b> 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>	20,50		S--	< 0,05	0,20	Insolubles	0,50	5,00
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,50		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	0,60	
CaO	64,80		TiO <sub>2</sub>	0,30			Valeur usine moyenne	Coef var
MgO	1,50		MnO	0,04				
K <sub>2</sub> O	0,82		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,18		Alcalins actifs	0,66	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,12		Non dosé	ND		Na <sub>2</sub> OEq	0,66	
SO <sub>3</sub>	3,40	4,50						
Total : 99,922								
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		

Annexe A.2 : Fiche technique du ciment CEM II/B-V 32,5 R.

 <b>CCB</b> <b>Italcementi Group</b>		Grand-Route 260 B - 7530 Gaurain-Ramecroix		Tél. ++32 (69) 25 25 11 Fax ++32 (69) 25 25 90																																																							
Version du : 22/01/2009 N° Certificat CE : 0965-CPD-C0145 N° Certificat BENOR : 09/06/145/1		<b>Fiche produit de</b>		<b>Gaurain</b> <b>CEM II/B-V 32.5 R CE BENOR</b>																																																							
<b>Caractéristiques physiques et mécaniques</b>																																																											
<b>Compression en MPa</b>				<b>Retrait en µm/m à 28j</b>	<b>eau pâte pure en %</b>	<b>Début de prise -Fin de prise en mn</b>	<b>Chaleur en J/g à 12h-à 41h</b>	<b>Surface Blaine en cm<sup>2</sup>/g</b>	<b>Masse Volumique en g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Stabilité en mm</b>	<b>Maniabilité sur mortier CEN en s</b>																																																
1j	2j	7j	28j																																																								
9,2	18,8	33,0	47,6	550	27,5	236-263	108-253	3247	2,89	0,5																																																	
<b>Composition élémentaire (%)</b>			<b>Constituants (%)</b>			<b>Caractéristiques des constituants</b>																																																					
<b>Perte au feu</b> SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub> MnO CaO MgO SO <sub>3</sub> K <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> O P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S-- Cl-			<b>Principaux</b> Clinker (K) de <i>Gaurain</i>  Laitier (S) Cendres (V) Calcaire (L) Fumées de silice (D)  <b>Secondaires</b> Calcaire (L) Fillers (F)  Total			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Nature</th> <th colspan="2">Caractéristiques</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="10"><u>Clinker (K) Gaurain</u></td> <td>CaO/SiO<sub>2</sub></td> <td>3,06</td> </tr> <tr> <td>MgO (%)</td> <td>2,16</td> </tr> <tr> <td>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</td> <td>4,66</td> </tr> <tr> <td>S-- (%)</td> <td>0,00</td> </tr> <tr> <td>Insoluble (%)</td> <td>0,10</td> </tr> <tr> <td>C<sub>3</sub>S (%)</td> <td>69,18</td> </tr> <tr> <td>C<sub>2</sub>S (%)</td> <td>9,45</td> </tr> <tr> <td>C<sub>3</sub>A (%)</td> <td>8,45</td> </tr> <tr> <td>C<sub>4</sub>AF (%)</td> <td>6,97</td> </tr> <tr> <td rowspan="3"><u>Laitier (S)</u></td> <td>Laitier vitreux (%) (CAO+MgO)/SiO<sub>2</sub></td> <td></td> </tr> <tr> <td>CAO+MgO+SiO<sub>2</sub> (%)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>PF (%)</td> <td>4,97</td> </tr> <tr> <td rowspan="3"><u>Cendres (V)</u></td> <td>CaO réactive (%)</td> <td>1,79</td> </tr> <tr> <td>SiO<sub>2</sub> réactive (%)</td> <td>37,83</td> </tr> <tr> <td>TOC (%)</td> <td>0,38</td> </tr> <tr> <td rowspan="2"><u>Calcaire (L)</u></td> <td>CaCO<sub>3</sub> (%)</td> <td>84,41</td> </tr> <tr> <td>Ads. bleu méthylène (g/100g)</td> <td>0,14</td> </tr> <tr> <td rowspan="3"><u>Fumées de silice (D)</u></td> <td>SiO<sub>2</sub> amorphe (%)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>PF (%)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Aire massique BET (m<sup>2</sup>/kg)</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>						Nature	Caractéristiques		<u>Clinker (K) Gaurain</u>	CaO/SiO <sub>2</sub>	3,06	MgO (%)	2,16	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,66	S-- (%)	0,00	Insoluble (%)	0,10	C <sub>3</sub> S (%)	69,18	C <sub>2</sub> S (%)	9,45	C <sub>3</sub> A (%)	8,45	C <sub>4</sub> AF (%)	6,97	<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%) (CAO+MgO)/SiO <sub>2</sub>		CAO+MgO+SiO <sub>2</sub> (%)		PF (%)	4,97	<u>Cendres (V)</u>	CaO réactive (%)	1,79	SiO <sub>2</sub> réactive (%)	37,83	TOC (%)	0,38	<u>Calcaire (L)</u>	CaCO <sub>3</sub> (%)	84,41	Ads. bleu méthylène (g/100g)	0,14	<u>Fumées de silice (D)</u>	SiO <sub>2</sub> amorphe (%)		PF (%)		Aire massique BET (m <sup>2</sup> /kg)	
Nature	Caractéristiques																																																										
<u>Clinker (K) Gaurain</u>	CaO/SiO <sub>2</sub>	3,06																																																									
	MgO (%)	2,16																																																									
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4,66																																																									
	S-- (%)	0,00																																																									
	Insoluble (%)	0,10																																																									
	C <sub>3</sub> S (%)	69,18																																																									
	C <sub>2</sub> S (%)	9,45																																																									
	C <sub>3</sub> A (%)	8,45																																																									
	C <sub>4</sub> AF (%)	6,97																																																									
	<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%) (CAO+MgO)/SiO <sub>2</sub>																																																									
CAO+MgO+SiO <sub>2</sub> (%)																																																											
PF (%)		4,97																																																									
<u>Cendres (V)</u>	CaO réactive (%)	1,79																																																									
	SiO <sub>2</sub> réactive (%)	37,83																																																									
	TOC (%)	0,38																																																									
<u>Calcaire (L)</u>	CaCO <sub>3</sub> (%)	84,41																																																									
	Ads. bleu méthylène (g/100g)	0,14																																																									
<u>Fumées de silice (D)</u>	SiO <sub>2</sub> amorphe (%)																																																										
	PF (%)																																																										
	Aire massique BET (m <sup>2</sup> /kg)																																																										
<b>Total</b> Refus 200 µm Insoluble CEN C CaO libre Na <sub>2</sub> O éq.			Sulfate de calcium Gypse Anhydrite  <b>Additifs</b> Agent de mouture CLOTER 5903 (AXIM) I / T Agent réducteur FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O																																																								
Colorimétrie (L)			60,10																																																								
<b>Mouture</b>																																																											
Broyeur(s)		8 - 9																																																									
<b>Stockage</b>						<b>Points de vente</b>		<b>Vrac</b>		<b>Sac</b>																																																	
Silo(s)		ct plan de silotage				Usine de Gaurain		oui		oui																																																	


Valeurs moyennes de l'année 2008 données à titre indicatif.

Annexe A.3 : Fiche technique du ciment CEM III/C 32,5 N.

<b>Usine de production</b> <b>Rombas</b>	 <b>Ciments Calcia</b> <b>Italcementi Group</b>													
<b>CEM III/C 32,5 N CE PM-ES NF</b>														
<i>Caractéristiques physiques</i>														
Masse volumique [g/cm <sup>3</sup> ]	2,90													
Surface Blaine [cm <sup>2</sup> /g]	4280													
<i>Compositions [%]</i>														
Clinker	15													
Cendre volante	0													
Laitier de haut-fourneau	82													
Calcaire	0													
<i>Compositions chimiques [%]</i>														
CaO	45,7													
SiO <sub>2</sub>	31,2													
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,2													
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,0													
SO <sub>3</sub>	3,0													
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 15%;">C<sub>3</sub>A</th> <th style="width: 15%;">C<sub>3</sub>S</th> <th style="width: 15%;">C<sub>2</sub>S</th> <th style="width: 15%;">S<sup>-</sup></th> <th style="width: 40%;">Na<sub>2</sub>O Equivalent Actif</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center;">10,9</td> <td style="text-align: center;">65,5</td> <td style="text-align: center;">13,4</td> <td style="text-align: center;">0,6</td> <td style="text-align: center;">0,58</td> </tr> </tbody> </table>					C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	S <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> O Equivalent Actif	10,9	65,5	13,4	0,6	0,58
C <sub>3</sub> A	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	S <sup>-</sup>	Na <sub>2</sub> O Equivalent Actif										
10,9	65,5	13,4	0,6	0,58										



Annexe A.4 : Fiche technique du sable 0/4.



**SAREMER**  
Jugné-les-Moulières  
Tél : 02.40.55.49.82  
Fax : 02.40.55.49.83

**TERMINAL SABLIER  
CHEVIRE**

FICHE TECHNIQUE PRODUIT

Granulat		
BPEPREFA	0	4
Semi concassé		

Norme  
NF EN 12 620  
NF EN 13 130

Nom de la roche  
**Sable marin**

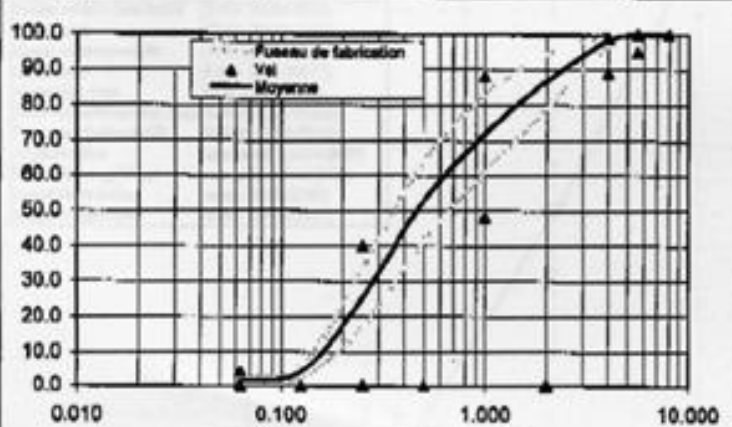
XP P18 545  
Article 10  
Classification  
code **A**

PARTIE NORMATIVE	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	MF	CL-	SE	MVR
TAMIS EN MM	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	MF	CL-	SE	MVR
Etendue e	6	40	40	10						0.6			
Dispersion (U)	1	1	2	4	4	3	1	1	2	0.15		6	
Valeurs spécifiées	Vsa	4.0	40.0	88.0	99.0	100.0	100.0	100.0	2.9				
	Vsi	0.0	0.0	48.0	89.0	95.0	100.0	2.3			65		
Ecart type	<e/3.3	1.8	12.1	12.1	3.0			0.2					

**RESULTATS DU PRODUCTEUR**


Résultats du producteur pour la période du 01/07/2007 au 31/12/2007

	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	MF	CL-	SE	MVR
Maximum	2.6	7.7	38.5	69.4	83.5	94.6	99.6	100.0	100.0	3.25	0.0168	93	2.60
Minimum	0.5	2.2	13.5	34.5	50.9	70.3	96.0	100.0	100.0	2.1	0.0025	66	2.46
Moyenne "producteur"	1.3	4.2	25.5	52.9	72.0	86.6	98.3	100.0	100.0	2.6	0.0110	83	2.56
Ecart type (s)	0.56	1.36	6.63	9.08	8.81	6.15	1.04	0.00	0.00	0.31	0.00	6.02	0.08
nb d'essais exploités	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	3



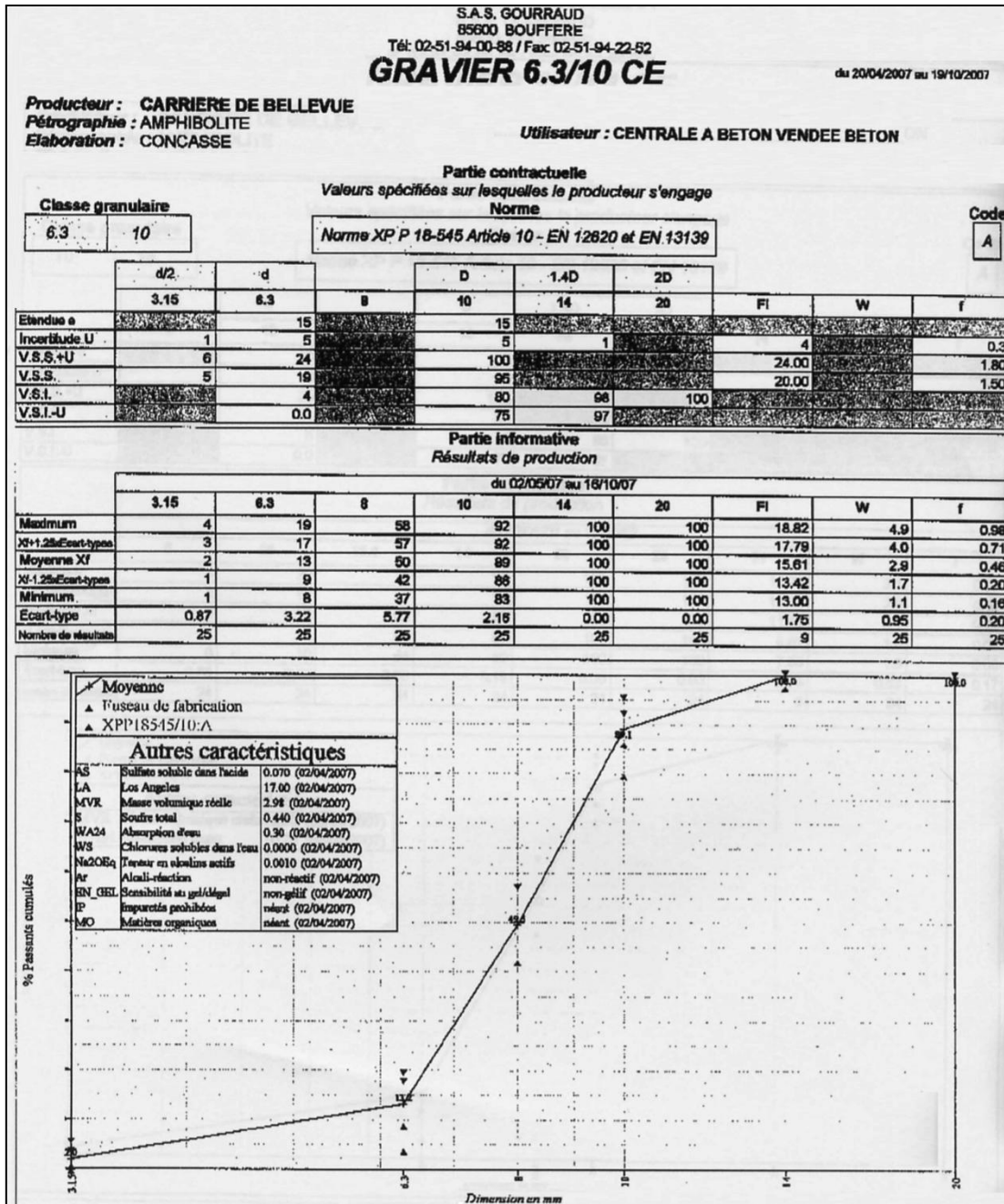
Autre caractéristiques		
Essais réalisés sur le sable brut		
	valeur	date
WA <sub>24</sub>	0.60%	nov-07
S	0.041%	nov-07
AS	0.063%	nov-07
AR	Non Reactif	nov-07
acides solubles	0.0020%	nov-07
lim <sup>D</sup>	0	nov-07
PO	négalif	nov-07

Le responsable qualité  
Anthony MICHEL

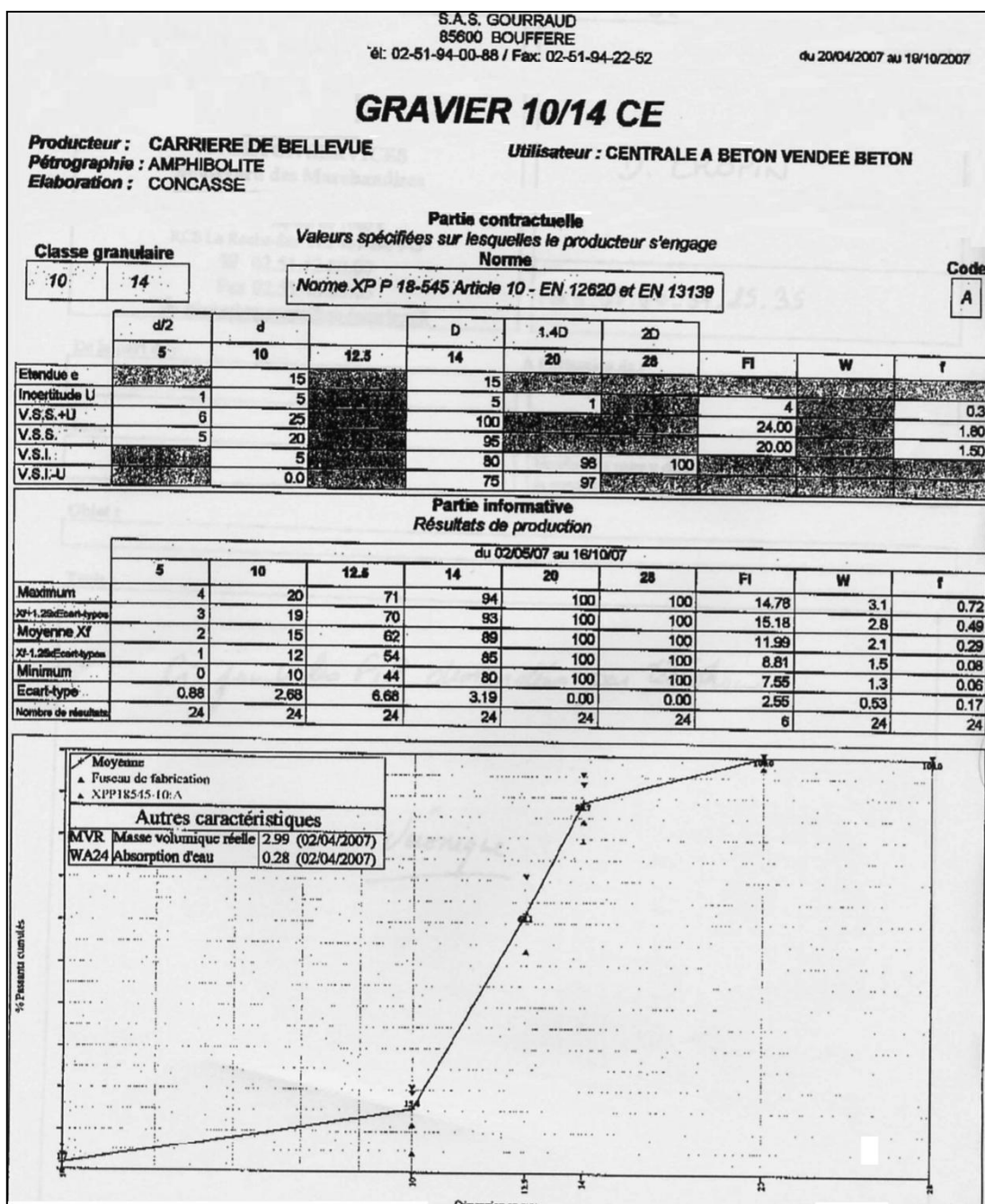


Date de fin de validité: 30/06/2008


Annexe A.5 : Fiche technique du gravillon 6,3/10.



Annexe A.6 : Fiche technique du gravillon 10/14.



*Annexe A.7 : Fiche technique de la cendre volante.*

<p><b>SURSCHISTE</b>                  Rue Aimé DUBOST                  62670 MAZINGARBE                  Tél : 03 21 45 73 73                  Fax : 03 21 45 73 70  <a href="http://www.surschiste.com">http://www.surschiste.com</a></p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> <b>SILICOLINE®</b> </div>						
<p><b>CENDRES VOLANTES POUR BETON MORTIER ET COULIS (ADDITION de type II)</b></p>							
Centrale : <b>GARDANNE</b> Dénomination et Tranche : <b>GARD 5</b> Produit : <b>Cendres Volantes silico-alumineuses issues de la combustion du charbon "houille" en Centrale Thermique</b>							
Suivi du produit selon les critères de la norme EN 450-1 + A1							
<b>Propriété</b>	<b>Fréquence minimale d'essai en période de disponibilité de produits</b>	<b>Norme d'essai utilisée</b>	<b>classe</b>	<b>Valeur</b>			
Finesse : (refus à 45 µm)	1/jour	EN 451-2 Tamisage humide NF X 11-640 Méthode Alpine	N	< 40 %			
masse volumique	1/mois	EN 196-6		+/-200 kg/m <sup>3</sup>			
Indice d'activité	28 J	EN 196-1		> 75 %			
	90 J			> 85 %			
Perte au feu	1/jour	EN 196-2	A	< 5 %			
			B	2 à 7 %			
			C	4 à 9 %			
Teneur en chlorures	1/mois	EN 196-2		< 0,10 %			
Teneur en SO <sub>3</sub>	1/mois	EN 196-2		< 3 %			
Teneur en oxyde de calcium	1/mois	EN 196-2 - ICP - fluorescence x		< 10 %			
Teneur en oxyde de calcium réactif	si oxyde de calcium > 10 %	EN 197-1:2000 § 3.1		< 10 %			
Teneur en CaO libre	1/semaine ou 1/mois *	EN 451-1		< 1 % et < 2,5%			
Stabilité	si CaO libre > 1%	EN 196-3		< 10mm			
* si les 10 derniers < 0,5% et si le charbon ne varie pas							
 N° CERTIFICATION CRIC 0965-CPD-V-115		CARACTERISTIQUES DU PRODUIT valeurs lissées période du : <b>01/03/08 au 28/02/09</b>					
		Valeurs					
		Teneur en chlorures (en %)	0,006				
		Teneur en SO <sub>3</sub> (en %)	0,51				
		Teneur en CaO libre (en %)	0,63				
		Teneur en CaO T (en %)	5,26				
		Teneur en CaO réactif si CaO T > 10 %	-				
		SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en %	83,91				
		Stabilité ( fait si CaOlibre >1% )	< 10 mm				
<b>FINESSE</b>	<b>CATEGORIE</b>	<b>N</b>					
<b>PERTE AU FEU</b>	<b>CATEGORIE</b>	<b>B</b>					
<b>MASSE VOLUMIQUE DECLAREE</b>		<b>2210 kg / m<sup>3</sup></b>					
<b>FINESSE DECLAREE refus à 45µm</b>		<b>30%</b>					
Indices d'activité pour le calcul Coefficient k (EN 206-1 § 5.2.5.2.2 - Règlement NF BPE chapitre 2.2.5.4 tableau 3)							
en MPa	juin-08	juil-08	août-08	sept-08	oct-08	nov-08	déc-08
<b>I 28</b>	91,00	85,00	85,00	85,00	86,00	85,00	84,00
<b>I 90</b>	101,00	102,00	102,00	100,00	99,00	-	
Bilan alcalins 30/04/08		ALCALINS					
		TOTAUX			Na <sub>2</sub> O Solubles équivalents		
		Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O equiv			
		0,15	0,65	0,578	0,0440		



## 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 Gegrannuleerde Hoogovenslak 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 7j	R 28 j
<b>42.5 R</b>	34	58	23	56	15	56	27	51
<b>52.5 R</b>	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)

<b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b>	
<b>Superplastifiant – Haut réducteur d'eau</b>	
	
<b>Descriptif</b> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est un superplastifiant de nouvelle génération, à base de polycarboxylate modifié particulièrement recommandé pour le béton prêt à l'emploi et les chantiers de génie civil.</p> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est destiné à créer une forte réduction d'eau et/ou une augmentation de l'ouvrabilité du béton. Il permet de réaliser des bétons avec un long maintien d'ouvrabilité sans retard de prise préjudiciable. Ainsi <b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> peut être utilisé dans une gamme étendue de bétons.</p> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est particulièrement adapté à la formulation de bétons autoplaçants homogènes.</p> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est compatible avec la majorité des ciments.</p>	<b>Caractéristiques</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Nature : liquide</li><li>• Couleur : Brun-vert</li><li>• Densité : <math>1,05 \pm 0,02</math></li><li>• pH : <math>7 \pm 2</math></li><li>• Teneur en ions <math>Cl^-</math> : <math>\leq 0,1 \%</math></li><li>• <math>Na_2O</math> équivalent : <math>&lt; 1,0 \%</math></li><li>• Extrait sec (halogène) : <math>20,2 \pm 1</math></li><li>• Extrait sec (EN 480-8) : <math>20,3 \pm 1</math></li></ul> <b>Contidionnement</b> <p>Vrac Cubitainer Fût plastique de 215 L Tonnelet de 60 L</p> <b>Conformité</b> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est un superplastifiant – haut réducteur d'eau qui satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site internet.</p> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> est également conforme au référentiel de certification NF085, dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.</p> <p><small>Adresse AFNOR – 11 avenue F. de Pressensé – 93571 Saint Denis La Plaine Cedex</small></p>
<b>Applications</b> <b>Domaines d'application</b> <ul style="list-style-type: none"><li>■ B.P.E.</li><li>■ Ouvrages d'art</li><li>■ B.H.P., B.T.H.P.</li><li>■ Bétons plastiques à très fluides</li><li>■ Bétons autoplaçants</li></ul> <b>Mode d'emploi</b> <p>Plage de dosage : 0,3 à 3 kg pour 100 kg de ciment.</p> <p><b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> doit être ajouté de préférence dans l'eau de gâchage.</p> <p>Dans le cas d'un ajout différé sur le béton frais et dans un camion malaxeur, il est nécessaire de malaxer à grande vitesse 1 min par <math>m^3</math> de béton (avec un minimum total de 6 min).</p>	<p>Selon les applications prévues, il est possible d'utiliser <b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> en synergie avec d'autres adjuvants <b>CHRYSO®</b>.</p> <p>L'efficacité de <b>CHRYSO® Fluid Optima 206</b> doit être déterminée après des essais de convenance, prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton.</p> <b>Précautions</b> <p>Stocker à l'abri du gel.</p> <p>En cas de gel, le produit conserve ses propriétés. Après dégel, une agitation efficace est nécessaire jusqu'à l'obtention d'un produit totalement homogène.</p> <p>Durée de vie : 9 mois.</p>

<b>CHRYSO® Air D</b>	
<b>Entraîneur d'air</b>	
 	
<b>Descriptif</b> <p><b>CHRYSO® Air D</b> est un entraîneur d'air permettant la formation de microbulles d'air stables dans les bétons et mortiers.</p> <p><b>CHRYSO® Air D</b> confère au béton une protection efficace contre les cycles de gel/dégel et l'action des sels de déverglaçage.</p> <p>Dans le béton frais, <b>CHRYSO® Air D</b> provoque un effet plastifiant, ainsi qu'une réduction d'eau à plasticité constante.</p> <p>Il limite la ségrégation et diminue, voire supprime, tout ressuage.</p> <p>Le réseau de bulles uniformément réparti diminue les phénomènes de capillarité.</p> <p>Ce produit a été élaboré pour limiter les risques d'erreurs dus aux surdosages.</p>	<b>Caractéristiques</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Nature : liquide</li><li>▪ Couleur : jaune clair</li><li>▪ Densité (20 °C) : 1,005 ± 0,005</li><li>▪ pH : 9,0 ± 2,0</li><li>▪ Point de congélation : -1 °C environ</li><li>▪ Teneur en ions Cl<sup>-</sup> : ≤ 0,10 %</li><li>▪ Na<sub>2</sub>O équivalent : ≤ 0,5 %</li><li>▪ Extrait sec (halogène) : 2,00 % ± 0,15 %</li><li>▪ Extrait sec (EN 480-8) : 2,05 % ± 0,15 %</li></ul> <b>Conditionnement</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Vrac</li><li>▪ Tonnelets de 60 L</li><li>▪ Fûts de 215 L</li></ul> <b>Conformité</b> <p><b>CHRYSO® Air D</b> est un entraîneur d'air qui satisfait aux exigences réglementaires du marquage CE. La déclaration correspondante est disponible sur notre site internet.</p> <p><b>CHRYSO® Air D</b> est également conforme au référentiel de certification NF 085, dont les spécifications techniques sont celles de la partie non harmonisée de la norme NF EN 934-2.</p> <p><small>Adresse AFNOR – 11 avenue F. de Pressensé – 93571 Saint Denis La Plaine Cedex</small></p>
<b>Application</b> <b>Domaines d'application</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ Tous types de ciments</li><li>▪ Dalles d'autoroutes, pistes d'aéroports</li><li>▪ Barrages, réservoirs</li><li>▪ Ouvrages d'art, ouvrages à la mer</li><li>▪ Correction de la granulométrie des sables naturels pauvres en fines</li><li>▪ Bétons exposés au gel</li><li>▪ Bétons extrudés</li></ul> <b>Mode d'emploi</b> <p>Plage de dosage : 0,08 à 0,8 kg pour 100 kg de ciment. Il est courant de doser ce produit à 0,3 % du poids du ciment.</p> <p><b>CHRYSO® Air D</b> est totalement miscible à l'eau. Il doit être incorporé préalablement à l'eau de gâchage ou sur les granulats. La quantité d'eau doit être déterminée en fonction de la plasticité souhaitée.</p>	<p>L'efficacité maximale de <b>CHRYSO® Air D</b> doit être déterminée après des essais de convenance prenant en compte les caractéristiques rhéologiques et les performances mécaniques souhaitées pour le béton. L'air entraîné est essentiellement un granulat fin fictif. On doit le considérer comme tel et effectuer les réductions de sable correspondant au volume supplémentaire d'air entraîné. Le taux d'air entraîné total doit être vérifié périodiquement dans les bétons car il varie avec la nature des granulats et le rapport E/C.</p> <b>Précautions</b> <ul style="list-style-type: none"><li>▪ En cas de gel, le produit conserve ses propriétés une fois dégelé et homogénéisé par agitation.</li><li>▪ Durée de vie : 18 mois.</li></ul>
<b>CHRYSO</b> : 19, place de la Résistance - 92446 Issy les Moulineaux cedex France - Tél. : 01 41 17 18 19 - Fax : 01 41 17 18 80	

## B. Isothermes de désorption des bétons calculées par le modèle de Roelfstra modifié

Dans le modèle de Roelfstra modifié [MLS, 2003], les courbes de teneur en eau en fonction de l'humidité relative sont définies par trois segments de droite (Figure B.1).

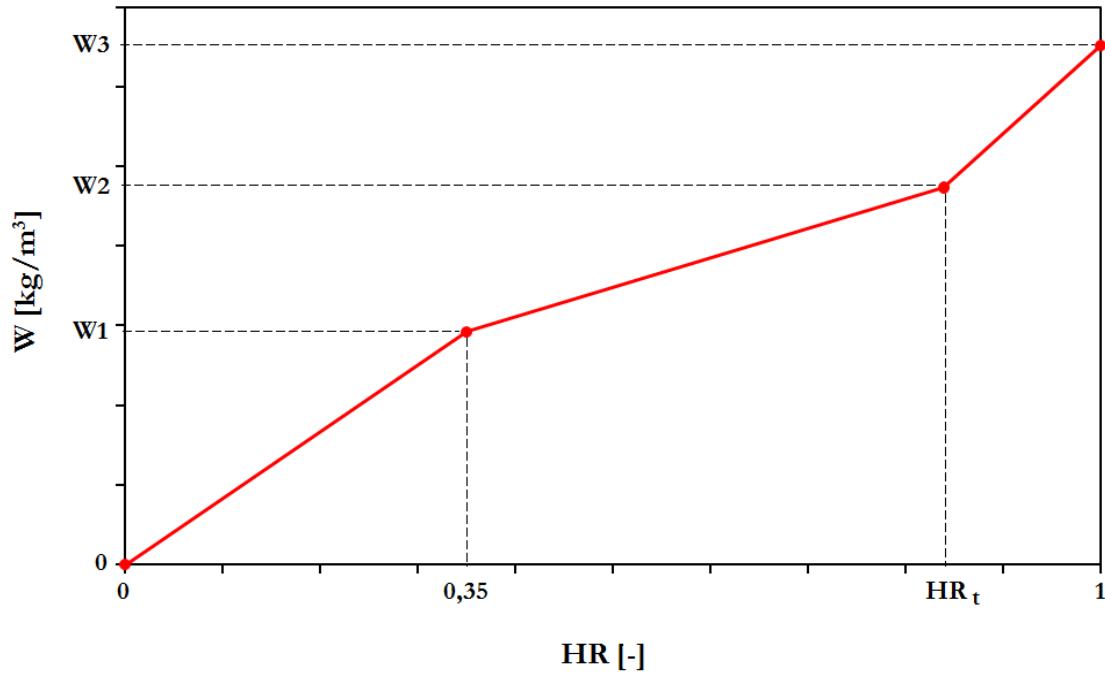


Figure B.1 : Isotherme de désorption selon le modèle de Roelfstra modifié.

L'humidité relative  $HR_t$  ainsi que les teneurs en eau  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$  sont calculées de la manière suivante :

$$HR_t = 0,95 - 0,111 \alpha \quad (\text{B.1})$$

$$W_1 = (C_1 + 0,35 C_2 + 0,35^2 C_3) \alpha (K_l + L) \quad (\text{B.2})$$

$$W_2 = (C_1 + HR_t C_2 + HR_t^2 C_3) \alpha (K_l + L) \quad (\text{B.3})$$

$$W_3 = \left( \frac{E}{K_l + L} - \alpha C_4 \right) (K_l + L) \quad (\text{B.4})$$

où :

$$C_1 = 0,125 \quad (\text{B.5})$$

$$C_2 = 0,173 - 0,431 \left( \frac{T - 20}{25} \right) \quad (\text{B.6})$$



$$C_3 = 0,060 + 0,392 \left( \frac{T - 20}{25} \right) \quad (\text{B.7})$$

$$C_4 = 0,170 + \left[ 0,035 + 0,029 \left( \frac{\frac{E}{K_l + L} - 0,4}{0,15} \right) \right] \left( \frac{T - 20}{25} \right) \quad (\text{B.8})$$

avec :  $\alpha$  [-] est le degré d'hydratation ;  $K_l$ ,  $L$  et  $E$  [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ] sont respectivement les dosages en clinker, en laitier de haut-fourneau et en eau ;  $T$  [ $^{\circ}\text{C}$ ] est la température ambiante.

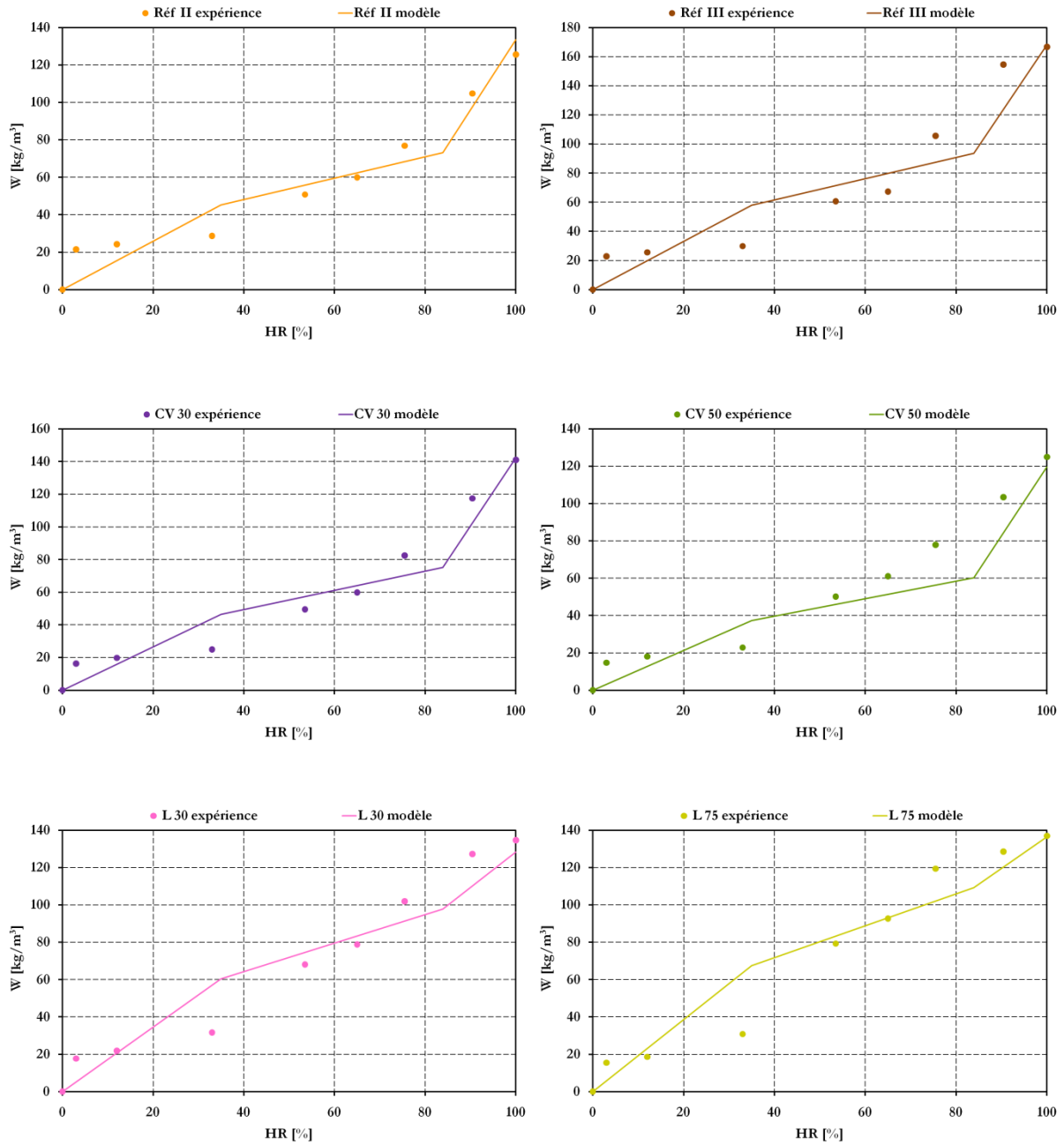
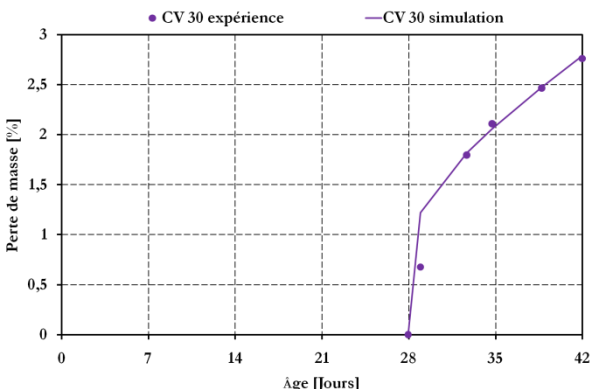
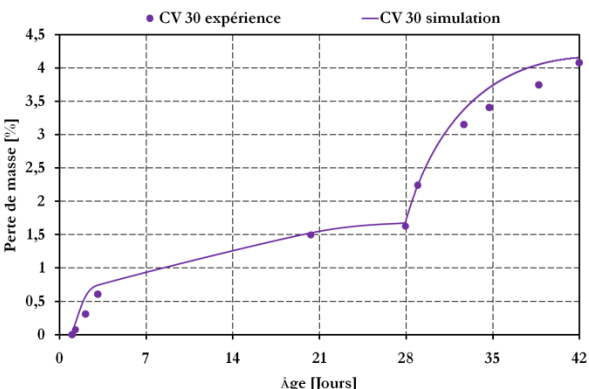
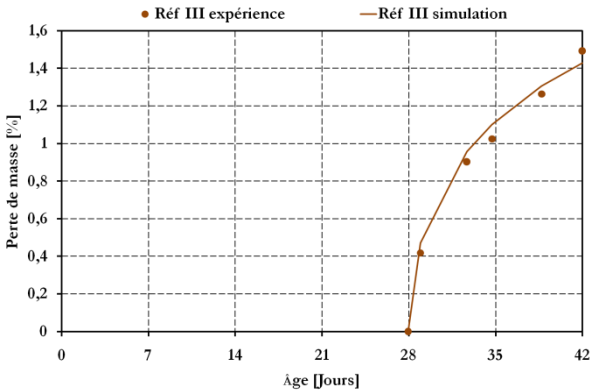
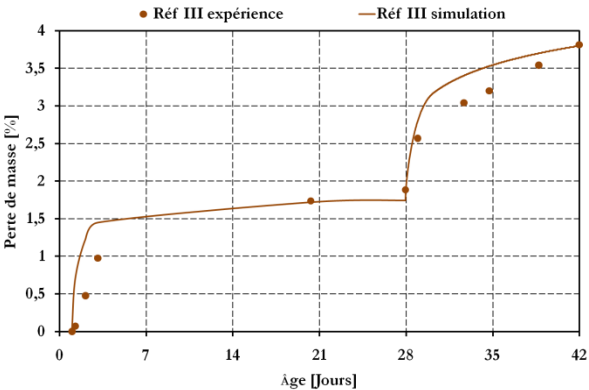
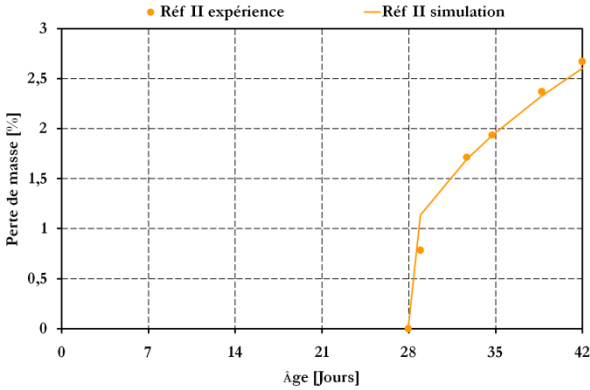
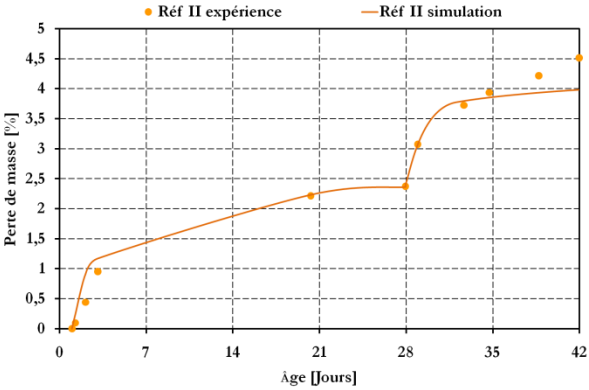


Figure B.2 : Isothermes de désorption des bétons obtenues par le modèle de Roelfstra modifié comparées aux isothermes obtenues expérimentalement.

# C. Calage du coefficient de diffusion de l'humidité



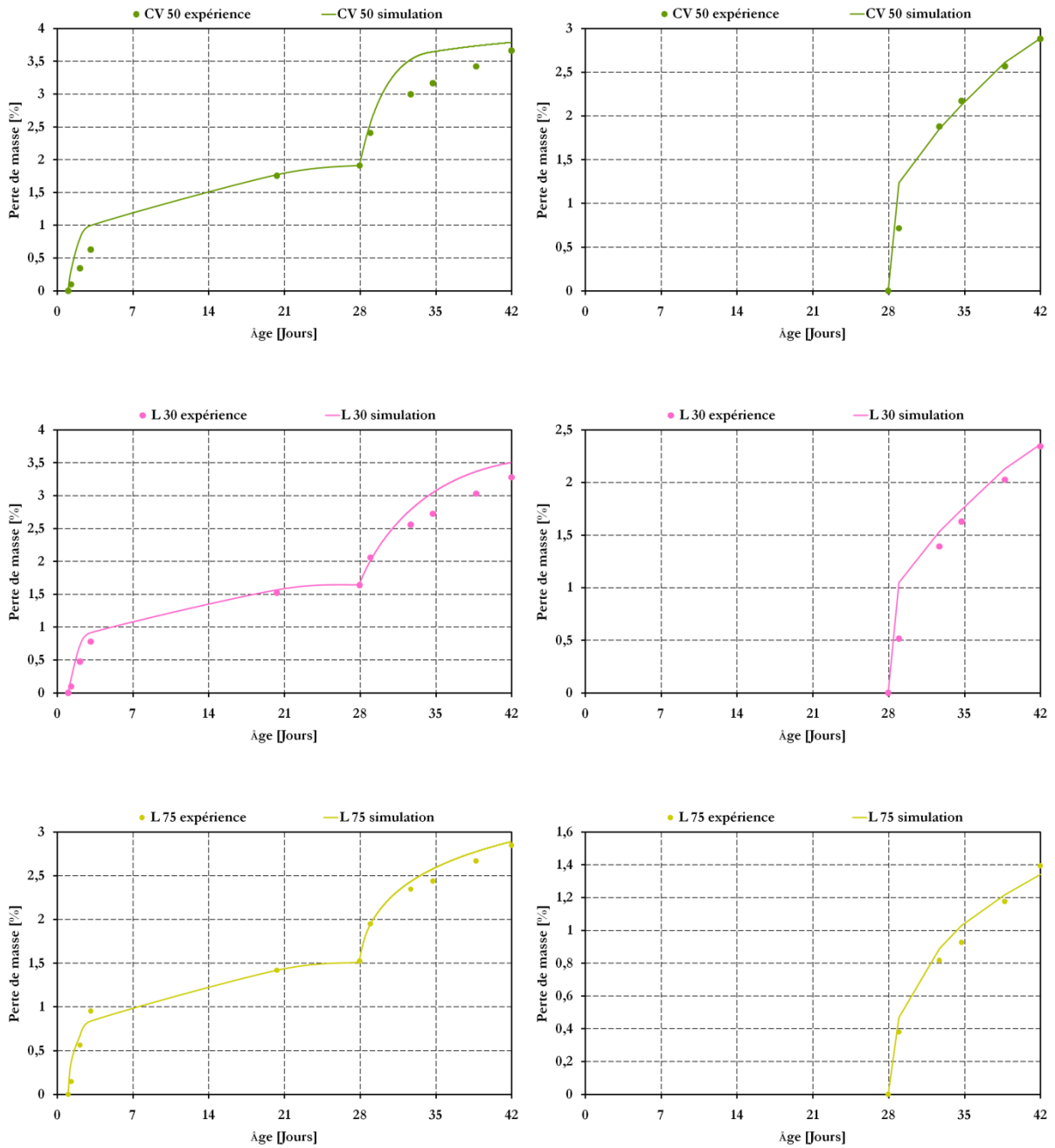


Figure C.1 : Comparaisons des résultats de simulation aux résultats expérimentaux des pertes de masse des échantillons de béton dues à leur séchage — Conservation « Air » à gauche et cure « Eau » à droite.



## Carbonation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales

### Résumé :

Le ciment est la source principale des impacts environnementaux du matériau béton. Afin que ce dernier soit optimisé d'un point de vue environnemental, il est nécessaire de réduire sa quantité de ciment. Cela peut être entrepris en remplaçant une partie du ciment par des additions minérales lors du malaxage du béton. Ces travaux de thèse visent, d'une part, à étudier les phénomènes physico-chimiques ayant lieu lors du processus de carbonatation de bétons à forts taux de remplacement du ciment par des additions minérales, et d'autre part, à évaluer leur comportement vis-à-vis de la carbonatation. Une campagne expérimentale est menée sur des bétons de référence préparés à base de ciments courants, et sur des Écobétons préparés en substituant une partie du ciment par des cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau. Les différentes études menées portent sur la durabilité des Écobétons vis-à-vis de la carbonatation, sur l'équivalence de performances des Écobétons avec celles des bétons de référence, et sur les paramètres contrôlant la cinétique de carbonatation. La carbonatation est étudiée en conditions accélérées et naturelles. Les résultats montrent que les Écobétons à forts taux de substitution du ciment par des cendres (50 %) ou du laitier (75 %) pourraient remplacer, dans certains cas, les bétons usuels. En complément à l'étude expérimentale, des simulations numériques du couplage hydratation/séchage sont menées en vue de déterminer l'effet du séchage sur les propriétés contrôlant la cinétique de carbonatation accélérée des bétons étudiés. Les propriétés sont 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 de substitution du ciment par des additions. Ils montrent aussi que le préconditionnement des échantillons selon la norme française XP P 18-458 n'établit pas un équilibre hydrique entre les bétons et l'ambiance de l'enceinte de carbonatation accélérée.

Mots clés : Carbonatation, indicateurs de durabilité, équivalence de performances, bétons à faible bilan carbone, additions minérales, cendres volantes, laitier de haut-fourneau, ciments avec ajouts, microstructure, hydratation, séchage.

## Carbonation of concretes with high substitution of cement by mineral additions

### Summary:

Cement is the main source of environmental impacts of concrete use. It is thus recognized that the most pragmatic solution for minimizing environmental impacts of concrete is the reduction of the cement content. This could be achieved by replacing a part of cement by mineral additions such as fly ash or blast-furnace slag during concrete mixing. The present work aims at studying the physico-chemical phenomena occurring during the process of carbonation of concrete mixtures with high substitution rates of cement by mineral additions and their resistance against this type of attack. An experimental campaign was conducted on reference concrete mixtures prepared with common cements and on other concrete mixtures, called "Écobétons" (Green concretes), prepared by replacing a part of cement by fly ash or blast-furnace slag. The study focused on the Écobétons durability, especially their resistance against carbonation, on the equivalence of Écobétons performances with the reference mixtures performances and on the composition and microstructure parameters controlling the kinetics of carbonation. Carbonation has been studied in natural and accelerated conditions. The results show that Écobétons mixtures with high substitution rates of cement by fly ash (50 %) and blast-furnace slag (75 %) could replace, in some cases, concretes that are in accordance with the current standard. In addition to the experimental study, numerical simulations of the coupling between hydration and drying were conducted in order to determine the effect of drying on the properties controlling 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 question 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, fly ash, blast-furnace slag, durability indicators, carbonation, microstructure, hydration, drying, equivalent performance.

LEPTIAB (Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité : Agro-ressources et Bâtiment)

Pôle Sciences et Technologie Avenue Michel Crépeau 17042 La Rochelle CEDEX 1