



HAL
open science

Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique

Mickaël Saillio

► **To cite this version:**

Mickaël Saillio. Interactions physico-chimiques ions-matrice dans les bétons sains ou carbonatés : influence sur le transport ionique. Autre. Université Paris-Est, 2012. Français. NNT : 2012PEST1033 . tel-00777946

HAL Id: tel-00777946

<https://theses.hal.science/tel-00777946>

Submitted on 18 Jan 2013

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

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



IFSTTAR



ÉCOLE DOCTORALE

SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST-MARNE-LA-VALLÉE

Spécialité : Structures et Matériaux

par

Mickaël SAILLIO

SUJET DE THESE

**Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans
les bétons sains et carbonatés.**

Influence sur le transport ionique.

Soutenue le 10 mai 2012 à Paris devant le Jury composé de :

Rapporteurs :	Mme. Carmen ANDRADE	Professeur, Ietcc Madrid, Espagne
	M. Geert DE SCHUTTER	Professeur, Université de Gand, Belgique
Examineur :	M. Jean-Louis GALLIAS	Professeur, Université de Cergy-Pontoise, France
Examineur :	M. Jean-Baptiste D'ESPINOSE DE LACAILLERIE	Maître de Conférence HDR, PPMD ESPCI Paris, France
Directrice de Thèse :	Mme. Véronique BAROGHEL-BOUNY	Docteur HDR, IFSTTAR Paris, France
Conseiller d'études :	M. Fabien BARBERON	Docteur, BOUYGUES-TP Magny les Hameaux, France

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont au Professeur Carmen Andrade (National Research Council of Spain) et au Professeur Geert De Schutter (Université de Gent) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je tiens aussi à remercier le Professeur Jean-Louis Gallias (Université de Cergy-Pontoise) pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie Véronique Baroghel-Bouny (IFSTTAR-MDM) qui a dirigé mes recherches. Ses nombreux conseils et sa disponibilité ont rendu tout ce travail possible. Je la remercie pour m'avoir poussé à « creuser » le plus possible mes résultats et pour l'ensemble des corrections apportées à ce manuscrit.

Je remercie Fabien Barberon (BOUYGUES-TP PIM), mon conseiller d'études pour tout le temps passé sur mon projet de recherche. Je le remercie également pour m'avoir encouragé au départ à faire cette thèse alors que j'étais parti dans un tout autre domaine.

Je remercie tout particulièrement Jean-Baptiste d'Espinose (ESPCI-PPMD) qui, à l'origine, m'a « connecté » sur ce projet de recherche. Grâce à lui, j'ai pu faire cette thèse et je l'en suis très reconnaissant. Je le remercie également pour ses conseils, le temps passé pour toute la partie RMN de cette thèse ainsi que pour sa participation en tant que membre de mon jury de thèse.

Je remercie également Philippe Gégout directeur du Pole et Ingénierie Matériaux (BOUYGUES-TP) de m'avoir accueilli au sein de son équipe et pour les différentes compétences que j'ai acquises suivant les tâches qui m'ont été assignées. De la même manière, je remercie Jean-Michel Torenti, Pierre Rossi et Henri Van Dame qui m'ont accueilli à l'IFSTTAR.

Parmi les personnes qui m'ont aidé « physiquement » durant cette thèse, à Bouygues-TP, je tiens à remercier les techniciens Dominique Voltz, Serge Kocaba et Christophe Vallée pour leur aide lors des gâchées, des « Lupings » et des sciages d'éprouvettes. Je remercie Quentin Barbier et Yohan Bordeau pour leur aide dans le broyage manuel des matériaux cimentaires qui a particulièrement été difficile et Thomas Lebailly pour la partie concernant les expériences de diffusion (grignotage et dosage). Je souhaite remercier chaleureusement les ingénieurs du PIM (passés ou présents) Yan Taibi pour la formulation des matériaux de cette étude, Stéphanie Vildaer pour les pâtes de ciment et les ingénieurs Matthieu Jeusset, Philippes Fonollosa, Maud Codina et Vincent Giraud qui m'ont éclairé sur un certain nombre d'aspects du métier. Un très grand merci également pour l'efficacité et la bonne humeur de notre secrétaire Christelle Chevallier. Je remercie également tous les stagiaires et thésards qui sont passés par le PIM notamment Laurie, Céline, Seifallah et Vincent.

Parmi les personnes qui m'ont aidé durant cette thèse, dans le département matériaux de l'IFSTTAR, je tiens à remercier Jean-François Bouteloup pour le grignotage et toute son aide

sur les essais, Alexandre Deman pour la porosimétrie par intrusion de mercure. Je remercie également Gérard Platret et son équipe dont Béatrice Duchèsne pour les ATG et les DRX. Je tiens à remercier chaleureusement Xiaomeng Wang, Coralie Brumaud, Mickael Thiery et Assia Tegguer pour leur conseil, leur bonne humeur et leur soutien moral durant toute cette thèse. De manière générale, je remercie tout le personnel et les thésards de l'IFSTTAR que j'ai pu côtoyer : Pauline, Antoine, Tao, Patricia, Aurélie, Hamid, Guillaume, Laetitia, Julie, Sandrine, Claire, Claude, Patrick, Nicolas, Annie, Jean-Luc, Byun, Zhidong, Valérie.

Je remercie tout le personnel du PPMD de l'ESPCI pour m'avoir bien accueilli lors des expériences de RMN notamment Flore, Cécile et Bruno.

Je tenais aussi à remercier Laurent Salles de l'université Pierre et Marie Curie dont la qualité des enseignements et les conseils, il y a quelques années, ont su motiver bon nombre d'étudiants (dont je faisais partie) à poursuivre leurs études universitaires dans le domaine scientifique.

Parmi ceux qui m'ont soutenu moralement et à qui je dois beaucoup, je remercie mes amis Guillaume, Grégory, Cyril, Christophe, Nicolas, Damien, Jean-Philippe, Edouard, Gaëlle, Florence, Cristelle, Aude, Antoine. J'ai une pensée aussi pour Marie-Caroline qui nous a malheureusement quittés bien trop tôt.

Enfin, merci à mes parents pour leur soutien et leur temps passé à la vérification orthographique de ce manuscrit, mon frère et ma belle sœur ainsi que toute ma famille.

RESUME

La carbonatation atmosphérique et la pénétration des ions chlorures sont les principales causes du déclenchement de la corrosion des armatures dans les bétons armés. Chacun de ses mécanismes a fait l'objet de nombreuses études dans la bibliographie. Pourtant les études prenant en compte en même temps les deux types d'agression sont rares. Le couplage des deux phénomènes existe cependant. La carbonatation intervient en effet dans tout ouvrage dès le décoffrage et il suffit que cet ouvrage soit aussi par exemple situé à proximité d'eau de mer pour que les embruns apportent des ions chlorures dans le matériau. L'objectif de cette thèse a été de quantifier les différentes phases de la matrice cimentaire et ses capacités de fixation des ions chlorures par le biais d'isothermes d'interactions pour des matériaux sains et carbonatés. Ces isothermes d'interactions obtenues notamment par la méthode des équilibres ont permis de voir que les matrices partiellement ou totalement carbonatées fixaient moins d'ions chlorures que les matrices saines. L'utilisation de moyens complémentaires d'analyses tels que l'analyse thermogravimétrique (ATG), la diffraction des rayons X (DRX) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) a permis de mieux comprendre cette perte de fixation. Une diminution des sels de Friedel et des chlorures fixés par les C-S-H a été ainsi mise en évidence dans les matériaux carbonatés. Ces diminutions qui ont été quantifiées sont attribuées à une modification sous carbonatation des phases capables de fixer les ions chlorures (phases aluminates, sulfo-aluminates et C-S-H). Des différences au niveau du réseau poreux ont été également mises en évidence par la porosimétrie par intrusion de mercure (diminution de la macroporosité et de la connectivité en général pour les matrices carbonatées par formation de CaCO_3). L'objectif a été aussi de corrélérer toutes ces modifications observées avec les propriétés de transport des ions qui ont été obtenues par des tests de diffusion et migration des ions chlorures (et/ou sulfates) ainsi que des mesures de résistivité électrique. Les résultats expérimentaux ont montré que le coefficient de diffusion apparent est plus grand dans les matériaux carbonatés. Certaines expériences de diffusion faites en présence à la fois d'ions chlorures et sulfates ont aussi montré la concurrence de ces deux ions pour se fixer à la matrice cimentaire. Les matériaux cimentaires testés (bétons et pâtes) ont été formulés sans ou avec additions minérales (métakaolin, cendres volantes, laitier) et les propriétés de ces matériaux ont été observées à différents âges.

Mots Clés

Béton, pâtes de ciment, additions minérales, carbonatation, chlorures, Portlandite, C-S-H, AFm, AFt, carbonates de calcium, sels de Friedel, isotherme d'interaction, microstructure, diffusion, migration, porosimétrie par intrusion de mercure, ATG, DRX, ^{27}Al RMN et ^{29}Si RMN.

Physical and chemical binding in non-carbonated and carbonated cement materials. Influence on the ion transport.

Abstract

Carbonation and chloride ingress are the main causes of reinforced concrete degradation. A lot of studies describe these two phenomena separately but only few studies state a possible coupling. However, the coupling of both phenomena exists. The corrosion of reinforcement due to chloride ions occurs more often in marine environments or in the presence of deicing salts while carbonation occurs systematically, in a more or less high degree depending on environmental conditions (humidity, temperature...)

The aim of this thesis was to quantify the different phases of the cement matrix and its chloride binding by means of chloride binding isotherms for carbonated and non-carbonated cement based materials. These chloride binding isotherms, obtained by the equilibrium method, showed that the partially or totally carbonated cement matrix are bound fewer chlorides than the non carbonated ones. Complementary techniques such as the thermogravimetry (TGA), the X-rays diffraction (XRD) and the nuclear magnetic resonance (NMR) analyses were used and allowed to understand why this binding decrease occurs. A decrease of Friedel's salt and chlorides bound in the C-S-H was showed in the carbonated materials. These decreases were quantified and are due to a modification of the phases containing chloride (such as aluminates, sulfo-aluminates and C-S-H phases) during carbonation process. The porous network, was observed by mercury intrusion porosimetry (MIP), was also modified (decrease of the macroporosity and the connectivity for carbonated cement matrix due to formation of calcium carbonate). The other aim was to correlate all these modifications with the ions transport properties. Chloride diffusion and migration tests (with or without sulfates) were obtained as well as the measurements of electric resistivity. The experimental results showed that the apparent chloride diffusion coefficient is higher in the carbonated cement materials. Some diffusion tests were performed in presence of both chlorides and sulfates, which showed the competition of these two ions to bind on the cement matrix. Cement materials (concrete and cement paste) were designed without or with supplementary cementing materials (metakaolin, fly ash, slag) and the properties of these materials were followed at different curing time.

Keywords:

Concrete, Cement pastes, supplementary cementing materials, carbonation, chloride, sulfate, portlandite, C-S-H, AFm, AFt, calcium carbonate, Friedel's salt, chloride binding isotherms, microstructure, diffusion test, migration test, MIP, TGA, XRD, ^{27}Al NMR and ^{29}Si NMR.

Table des Matières

REMERCIEMENTS	3
RESUME	5
TABLE DES MATIÈRES	7
TABLE DES FIGURES.....	13
LISTE DES TABLEAUX	29
GLOSSAIRE	32
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE.....	33
CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MECANISMES DE DEGRADATION DES BETONS ARMES	37
2.1 Introduction.....	37
2.2 Le matériau cimentaire sain	37
2.2.1 L'hydratation des ciments et les réactions avec les additions minérales (métakaolin, cendres volantes et laitier).....	37
2.2.2 Caractéristiques des principales phases hydratées.....	42
2.2.2.1 La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	42
2.2.2.2 Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)	42
2.2.2.3 Les aluminates de calcium hydratés.....	43
2.2.3 Réseau poreux des matériaux cimentaires	44
2.3 Mécanismes entraînant la corrosion des armatures du béton armé.....	44
2.3.1 Le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires	45
2.3.1.1 Processus et réactions chimiques associées à la carbonatation	45
2.3.1.2 Ralentissement de la carbonatation	47
2.3.1.3 Modélisation de la carbonatation des bétons	47
2.3.2 La pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires.....	54
2.3.2.1 Origines de la contamination par les chlorures.....	54
2.3.2.2 Interactions physico-chimiques entre le chlore et la matrice cimentaire.....	55
2.3.2.3 Ralentissement à la pénétration des ions chlorures.....	59
2.3.2.4 Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton.....	60

2.3.3	Le phénomène de corrosion des armatures métalliques dans les bétons armés.....	62
2.4	La réaction sulfatique d'origine externe	68
2.4.1	Introduction.....	68
2.4.2	Réactions chimiques et dégradations du béton associées à la pénétration des sulfates.	68
2.4.3	Influence du cation associé au sulfate	69
2.4.4	Influence de la composition du béton.....	69
2.4.5	Formation de la thaumasite et couplages avec d'autres anions.....	69
2.5	Conclusion	71

CHAPITRE 3 : PRESENTATION DE LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE

(MATERIAUX ET METHODES)..... 73

3.1	Introduction.....	73
3.2	Matériaux de l'étude	73
3.2.1	Les bétons.....	73
3.2.1.1	Type de bétons visés	73
3.2.1.2	Squelette granulaire	74
3.2.1.3	Ciment et additions minérales	75
3.2.1.4	Adjuvant et E/liant.....	78
3.2.1.5	Résumé des formules de béton.....	79
3.2.1.6	Confection des éprouvettes, démoulage et conditions de cure	79
3.2.1.7	Tests sur bétons frais (affaissement, température, masse volumique, air occlus) et résistances mécaniques à la compression à 28 jours.....	80
3.2.2	Les pâtes de ciment.....	81
3.3	Pénétration des différentes espèces agressives dans les matériaux.....	82
3.3.1	Expériences de carbonatation naturelle	82
3.3.2	Expériences de carbonatation partielle et totale en conditions accélérées	84
3.3.3	Expériences de diffusion des ions chlorures et sulfates.....	86
3.3.4	Expériences de migration sous champs électrique des ions chlorures et mesures de la résistivité électrique.....	88
3.4	Quantification des interactions chlorures-matrice cimentaire : méthode des équilibres....	90
3.5	Caractérisation de la microstructure.....	92
3.5.1	Justification des choix sur l'utilisation des différentes techniques d'exploration microstructurale	92
3.5.2	Investigation de la porosité totale et du réseau poreux	93

3.5.3	Méthodes et techniques utilisées pour quantifier les phases de la matrice cimentaire ..	93
3.5.3.1	La portlandite	93
3.5.3.2	Les phases aluminates.....	94
3.5.3.3	Les C-S-H.....	94
3.5.3.4	Les phases produites ou dégradées lors de la pénétration d'agents agressifs	94
3.5.4	Résumé et principes des différentes techniques de caractérisation microstructurale utilisées dans cette étude	95
3.5.4.1	Porosité à l'eau.....	95
3.5.4.2	Porosimétrie par intrusion de mercure.....	95
3.5.4.3	Diffraction des Rayons X.....	96
3.5.4.4	Analyses thermiques (ATG/ATD/DTG)	96
3.5.4.5	Résonance Magnétique Nucléaire du solide par rotation à l'angle magique sur les noyaux de l' ²⁷ Al et du ²⁹ Si	97
3.6	Conclusions sur les matériaux, les techniques et les méthodes utilisées au cours de cette étude	100

CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SAINS ET

CARBONATES 101

4.1	Introduction.....	101
4.2	Caractérisation de l'état sain selon l'addition minérale à différents temps de cure à l'eau	101
4.2.1	Résistance à la compression des bétons	101
4.2.2	Porosité accessible à l'eau et au mercure des bétons et pâtes	104
4.2.3	Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire	111
4.2.3.1	Quantification de la portlandite et de la calcite et estimation des autres phases en présence	111
4.2.3.2	Quantification et évolution des phases aluminates.....	120
4.2.3.3	Quantification du taux d'hydratation des phases anhydres et évolution des C-S-H	125
4.2.3.4	Synthèse et évolution microstructurale selon le liant	132
4.2.4	Synthèse sur les matériaux sains et leur évolution en fonction du temps de cure à l'eau	133
4.3	Suivi de la carbonatation et comparaison des matériaux sains et carbonatés.....	134
4.3.1	Profondeurs de carbonatation et suivi de la prise de masse au cours de la carbonatation	134

4.3.2	Résistances en compression des échantillons laissés en conditions extérieures comparées aux références	139
4.3.3	Comparaison de la porosité accessibles à l'eau et au mercure des échantillons sains et carbonatés.....	140
4.3.4	Quantification des phases de la matrice cimentaire carbonatée et comparaison avec les saines	146
4.3.4.1	Comparaison des échantillons sains et carbonatés partiellement (3 jours à 1,5 % CO ₂ et HR 65 %)	146
4.3.4.2	Comparaison des échantillons sains et carbonatés jusqu'à masse constante à 1,5 % CO ₂ et HR 65 %.....	159
4.3.4.3	Profils de carbonatation	174
4.4	Conclusions.....	177

CHAPITRE 5 : PENETRATION IONIQUE SUR MATERIAUX CIMENTAIRES SAINS

ET CARBONATES EN CONDITIONS SATUREES..... 180

5.1	Introduction.....	180
5.2	Diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains	180
5.2.1	Propriétés de « transport »(coefficients de diffusion apparents obtenus par essais de migration et de diffusion) et mesures de résistivité électriques	180
5.2.2	Quantification des interactions chlorures-matériaux cimentaires par le biais des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres et des profils.	191
5.2.2.1	Détermination de la quantité de chlorures fixée par les granulats par la méthode des équilibres	191
5.2.2.2	Recompositions des isothermes bétons à partir des isothermes pâtes et de celles des granulats obtenues par la méthode des équilibres	193
5.2.2.3	Etude de l'effet des additions minérales sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire	195
5.2.2.4	Effet du type de solution de contact (pH et concentration en ions chlorures) sur les capacités de fixation de la matrice cimentaire	201
5.2.2.5	Etude de l'effet du temps de cure à l'eau sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire	202
5.2.2.6	Conclusions sur les capacités totales de fixation des ions chlorures par les matériaux cimentaires.....	203
5.2.3	Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire en fonction de la concentration en ions chlorures de la solution de contact.....	204
5.2.4	Conclusions sur la diffusion/migration des ions chlorures sur matériaux sains	214
5.3	Diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains et carbonatés.....	214

5.3.1	Comparaison des propriétés de « transport » ($D_{app,Cl}$) et mesures de résistivité électrique	215
5.3.2	Quantification sur broyats des interactions avec la matrice cimentaire carbonatée en conditions accélérées	225
5.3.2.1	Carbonatation partielle	225
5.3.2.2	Carbonatation à masse constante	235
5.3.3	Quantification des interactions après diffusion d'ions chlorures sur éprouvettes présentant un gradient de carbonatation	240
5.3.4	Synthèse sur les expériences de diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains et carbonatés	244
5.4	Aspects de la compétition entre les sulfates et les chlorures sur matériaux sains et carbonatés	245
5.4.1	Diffusion d'ions chlorures et sulfates sur les matériaux sains	246
5.4.2	Diffusion d'ions chlorures et sulfates sur les matériaux carbonatés	252
5.4.3	Conclusion sur la diffusion d'ions chlorures en présence d'ions sulfates dans les matériaux sains et carbonatés	256
5.5	Conclusions sur la diffusion/migration d'ions chlorures sur les matériaux sains et carbonatés en présence éventuelle d'ions sulfates	257
CHAPITRE 6 : RESUME DES RESULTATS SELON LE LIANT UTILISE ET LE TEMPS		
DE CURE À L'EAU		261
6.1	Introduction	261
6.2	CEM I de Lumbres et CEM I de Dannes	261
6.3	Liants à base de métakaolin substitué au CEM I de Lumbres : CEM I + 10 % de métakaolin et CEM I + 25 % de métakaolin	262
6.4	Liant à base de cendres volantes substitué au CEM I de Lumbres : CEM I + 30 % de cendres volantes de type siliceuse	263
6.5	Liants à base de laitier : CEM III/A et CEM III/C de Lumbres	264
6.6	Conclusion	265
CHAPITRE 7 : CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES		271
BIBLIOGRAPHIE		276
ANNEXE A QUANTIFICATION DES PHASES DE LA MATRICE CIMENTAIRE		296
ANNEXE B $D_{APP,CL}$ ET RÉSISTIVITÉS OBTENUS SUR PÂTES SAINES		301

ANNEXE C	DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES RÉSULTATS DE DRX ET ATG PAR	
	TYPE DE LIANT.....	302
ANNEXE D	RÉSULTATS DÉTAILLÉS SUR LES ISOTHERMES D'INTERACTION	
	CHLORURES-MATRICE CIMENTAIRE.....	310
ANNEXE E	EXPÉRIENCES DE RMN	318

Table des Figures

Figure 1 Schéma de la détérioration des structures en fonction du temps d'après le modèle de TUUTTI (TUUTTI 1982).....	34
Figure 2 Photo prise au microscope électronique à balayage de cristaux de portlandite ainsi que des C-S-H (THIERY 2005).	42
Figure 3 Photo au MEB d'une ettringite qui peut s'étendre dans un pore (SKALNY, MARCHAND et ODLER 2002).....	44
Figure 4 Schéma de la détérioration du béton armé au cours du temps d'après le modèle de TUUTTI (TUUTTI 1982).	45
Figure 5 Schéma de la carbonatation de la matrice cimentaire (THIERY 2005).....	46
Figure 6 Schéma de la limitation de l'accessibilité de la portlandite (THIERY 2005).	47
Figure 7 Comparaison entre le modèle Papadakis et les résultats de projections à la phénolphthaléine sous conditions accélérées (50 % CO ₂ , 65 % HR, 20 °C) (THIERY 2005). M25 désigne un béton « bas de gamme » couramment employé dans le bâtiment.....	49
Figure 8 Schéma du modèle de BAKKER présentant l'évolution des profondeurs de carbonatation en fonction du temps. t _s temps de séchage, t _h temps d'humidification.	50
Figure 9 Exemples de simulations numériques effectuées par le code calcul DuCOM sur la profondeur de carbonatation.	52
Figure 10 Profils de pH simulés par le modèle de THIERY et Comparaison entre la modélisation et l'expérience de la profondeur de carbonatation au cours du temps pour différents bétons (THIERY 2005).....	53
Figure 11 Différents environnements pour la pénétration des ions chlorures (ROELFSTRA 2001)(CEB 1989).....	54
Figure 12 Influence des cycles d'imbibition/séchage sur la pénétration des ions chlorures (NGUYEN 2007).....	55
Figure 13 Sels de Friedel (C) et C-S-H observés au MEB (EFB 2008).	56
Figure 14 Schéma du modèle de la double ou triple couche de STERN(STERN 1924).....	57
Figure 15 Exemple d'isothermes d'interactions obtenues sur différentes matrices cimentaires obtenues par la méthode des profils (pâte 7 jours de cure à l'eau + solution 0,5 M NaCl et 0,1 M NaOH, voir section 3.3.3).	59
Figure 16 Schéma représentant la passivation des aciers (PRODUCTS 2008).	63

Figure 17 Diagramme de Pourbaix du système Fe – H ₂ O à 25°C (le potentiel électrique est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène).....	64
Figure 18 Photos de dégradations provoquées par la formation de produits expansifs (NGUYEN 2007).....	64
Figure 19 Schéma simplifié du phénomène de corrosion (GAGNON 2004).	65
Figure 20 Schéma représentant les interactions entre les chlorures et la couche passivante (PRODUCTS 2008).....	66
Figure 21 Désordres visibles sous formes de tâches rouges en surface suite à une corrosion initiée par les chlorures (ENSAPM 2011) (PLACIDI 2006).	66
Figure 22 Photo au MEB d'une ettringite secondaire ayant de la place pour se développer dans un pore (NEVILLE 2004).	68
Figure 23 Photos prises au Microscope Electronique à Balayage (à gauche) couplés à l'EDX (à droite) sur des échantillons de béton auto-plaçant ayant subi un cycle d'humidification/séchage en présence d'une solution de sulfate de sodium à 5% (CRAMMOND 2003).	70
Figure 24 Courbes d'analyse granulatoire (en dégradé de rouge) et du squelette reconstitué (en bleu).	75
Figure 25 Photos des éprouvettes laissées en extérieur et protégées de la pluie.....	83
Figure 26 Exemple de tests à la phénolphtaléine (THIERY 2005).....	84
Figure 27 Schéma (à gauche) d'après (THIERY 2005) et photo (à droite) du dispositif de carbonatation en conditions accélérées utilisé dans cette étude.	85
Figure 28 Photos des éprouvettes au contact de différentes solutions dans les bacs de diffusion.	87
Figure 29 Photo et schéma du dispositif utilisé (appelé cellule de migration) pour étudier la migration des ions chlorures (BARBERON 2004).	89
Figure 30 Photo et schéma du test de résistivité.....	89
Figure 31 Schéma représentant la méthode des équilibres utilisée au cours de cette étude.....	91
Figure 32 Photos des bidons de 2 L servant aux expériences d'interactions (en haut), du matériel de broyage et tamisage manuel (bas gauche) et de l'armoire hermétique où ils sont stockés (bas droite).	92
Figure 33 Exemple de spectre RMN de l' ²⁷ Al d'une pâte saine CEM I MK(10 %) après 91 jours de cure à l'eau et ayant été au contact d'une solution NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce et en rouge la courbe recomposée. (TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté).....	98

Figure 34 Présentation de la nomenclature des Q^n et des $Q^n(mAl)$ (en haut) (MEDUCIN 2001) et exemple de spectre RMN du ^{29}Si d'une pâte saine CEM I après 91 jours de cure à l'eau (en bas). La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce et en rouge la courbe modèle recomposée.....	99
Figure 35 Evolution des résistances en compression des bétons en fonction du temps de cure à l'eau.	102
Figure 36 Evolution des résistances en compression des bétons sains en fonction du temps de cure à l'eau au jeune âge.	103
Figure 37 Evolution de la porosité accessible à l'eau des bétons sains en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique. Les valeurs cerclées de noir sont considérées comme aberrantes.	105
Figure 38 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des bétons sains pour un même temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique. Les valeurs encerclées de noir sont considérées comme aberrantes.	105
Figure 39 Evolution de la porosité accessible à l'eau des pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique.	106
Figure 40 Comparatifs des porosités accessible à l'eau des pâtes saines pour chaque temps de cure à l'eau obtenus par pesée hydrostatique.	107
Figure 41 Corrélation entre le taux d'additions pouzzolaniques (MK et V) utilisé et la porosité à l'eau des pâtes de ciments pour différents temps de cure à l'eau.....	108
Figure 42 Evolution de la distribution des volumes poreux pour les pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.	109
Figure 43 Comparatif de la distribution des volumes poreux en fonction du liant après 28 jours de temps de cure à l'eau (à gauche) et 1 an de temps de cure à l'eau (à droite) obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.....	110
Figure 44 Corrélation entre le taux d'additions pouzzolaniques (MK) utilisé et la porosité obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure des pâtes de ciments pour l'échéance à 1 an de cure à l'eau.	111
Figure 45 Diffractogramme de la pâte CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (FS) et calcite (C).	112
Figure 46 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, les pertes d'eau en provenance des C-S-H et de l'ettringite sont regroupées.	113
Figure 47 Diffractogramme de la pâte CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Quartz (Q), sels de Friedel (FS) et calcite (C).....	114

Figure 48 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.	114
Figure 49 Diffractogramme de la pâte CEM I + V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (SF) et calcite (C).	115
Figure 50 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I + V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.	116
Figure 51 Diffractogramme de la pâte CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P) et Quartz (Q).	117
Figure 52 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.	117
Figure 53 Proportions de portlandite et de CaCO_3 ainsi que les pertes d'eau dues aux C-S-H et à l'ettringite obtenues par ATG sur pâtes saines après 91 jours de temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, C-S-H et ettringite sont regroupés (C-S-H + E) et la valeur mesurée est leur perte d'eau combinée. Dans le cas où l'ettringite n'est pas détectée, la perte d'eau sera seulement due au C-S-H (marqué par *).	119
Figure 54 Evolution des différentes phases obtenues par ATG sur pâte en fonction du temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, C-S-H et ettringite sont regroupés (C-S-H + E) et la valeur mesurée est leur perte d'eau combinée.	120
Figure 55 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al en fonction du taux de métakaolin des échantillons. Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. <i>TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.</i>	121
Figure 56 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al en fonction du taux de laitier des échantillons. Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. <i>TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.</i>	122
Figure 57 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al pour les échantillons des deux CEM I et CEM I V(30%). Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. <i>TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.</i>	122
Figure 58 Evolution des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al des pâtes de ciment en fonction du temps de cure à l'eau. <i>TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.</i>	124
Figure 59 Taux d'hydratation des phases anhydres ($1-Q^0$) à gauche et quantité de C-S-H (Q^1+Q^2) à droite obtenus par RMN du ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau.	125

- Figure 60 Longueur moyenne des chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q1$) obtenue par RMN du ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les valeurs pour le CEM I de Dannes et le CEM I V(30%) ont été retirées car elles sont considérées comme aberrantes..... 126
- Figure 61 Evolution du taux d'hydratation des phases anhydres ($1-Q^0$) obtenu par RMN ^{29}Si dans les pâtes de ciment en fonction du temps de cure à l'eau. Les valeurs à 28 jours pour le CEM I MK(10%) et CEM III/C n'ont pu être obtenues. 128
- Figure 62 Evolution de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H obtenue par RMN ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau. *La valeur pour le CEM I V(30%) à 91 jours a été retirée car elle est considérée comme aberrante*..... 130
- Figure 63 Evolution de la teneur massique en C-S-H (+ éventuellement gel de silice) dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %..... 130
- Figure 64 Evolution du rapport C/S dans les C-S-H dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %..... 131
- Figure 65 Evolution du rapport H/S dans les C-S-H dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %..... 132
- Figure 66 Répartition massique des différentes phases des pâtes saines calculée en fonction du temps de cure à l'eau. Les « autres » phases ont été calculées par différence du total avec toutes les phases qui ont pu être quantifiées..... 133
- Figure 67 Profondeurs de carbonatation en fonction du temps de cure à l'eau et du mode de carbonatation mesurée par projection à la phénolphtaléine. La carbonation accélérée a eu comme protocole : temps de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5 % CO_2 et 65 % HR)..... 136
- Figure 68 Valeur des coefficients de carbonatation en fonction du ciment et de deux temps de cures (POLLET, DOOMS et MOSSELMANS 2007). La cure idéale est définie par les auteurs de l'étude selon la norme NBN EN 13369 et le projet de norme prEN 13670. Le coefficient de carbonatation a été obtenu par régression linéaire des différentes profondeurs de carbonatation mesurées à intervalles réguliers selon la NBN EN 13295..... 136
- Figure 69 Tests à la phénolphtaléine sur béton CEM I de référence (à gauche), CEM III/A (avant et après test au centre) et CEM III/C (avant et après test à droite) pour l'échéance 7 jours de temps de cure à l'eau. Le traitement de carbonatation a été le suivant : 7 jours de temps de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60°C + 2 mois en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR)..... 137
- Figure 70 Gain de masse en fonction du pourcentage en CaO du liant suite au traitement de carbonatation accélérée à masse constante. Le traitement de carbonatation en conditions accélérées

a été le suivant : 1 an + 15 jours de séchage à 60°C + carbonatation à masse constante (HR 65% + 1,5% CO₂)..... 138

Figure 71 Comparaison des résistances en compression après un an de temps de cure à l'eau ou 7 jours de cure à l'eau + 1 an de conditions naturelles (à l'abri de la pluie) ou 7 jours de cure à l'eau + 1 an à l'intérieur des locaux. 140

Figure 72 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des bétons après un an de temps de cure à l'eau ou 7 jours de temps de cure à l'eau + 1 an de conditions naturelles (à l'abri de la pluie) ou 1 an de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (HR 65 % et 1,5 % CO₂).
..... 141

Figure 73 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des pâtes après 3 mois ou un an de temps de cure à l'eau ou 3 mois de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées ou 1 an de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (HR 65% et 1,5% CO₂)..... 141

Figure 74 Comparaison des porosités (à gauche) et des diminutions de porosité (à droite) des pâtes suite au traitement de carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂) observées par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure. 143

Figure 75 Comparaison des distributions porales des pâtes après 28 jours de cure à l'eau ou 28 jours de temps de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂)..... 144

Figure 76 Comparaison des distributions porales des pâtes après 1 an de cure à l'eau ou 1 an de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂). 145

Figure 77 Comparaison des résultats d'ATG des pâtes de ciments saines (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées (3 jours 1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 91 jours de temps de cure à l'eau..... 147

Figure 78 Comparaison des courbes de DTG obtenus sur broyats de CEM III/A sains (en trait plein) et carbonatés en conditions accélérées (en trait pointillé) après 91 jours de cure à l'eau. La carbonatation s'est faite en enceinte (3 jours 1,5 % CO₂ et HR 65 %). 148

Figure 79 Avancement de la carbonatation de la portlandite sur les broyats de pâtes carbonatés à 91 jours de cure à l'eau. Le traitement de carbonatation a eu lieu en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %). 148

Figure 80 Proportion de calcium sous la forme de CaCO₃ pour des broyats de pâtes saines et carbonatées après 91 jours. Les échantillons ont été carbonatés en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %). 149

Figure 81 Comparaison de la proportion en CaO du liant avec les proportions d'ions calciums sous la forme de CaCO₃ pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau..... 149

- Figure 82 Proportion d'ions calciums venant de la portlandite pour former du CaCO_3 pour les broyats carbonatés en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau. 150
- Figure 83 Comparatif des différentes proportions des populations d'aluminium obtenues par la RMN de l' ^{27}Al sur broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge). 152
- Figure 84 Comparaison des rapports AFm/AfT obtenus par la RMN de l' ^{27}Al des pâtes saines après 91 jours cure à l'eau ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à (1,5 % CO_2 et 65 % HR). 153
- Figure 85 Comparatif des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) et taux d'hydratation ($1-Q^0$) obtenus par RMN du ^{29}Si sur broyats de pâtes saines après 91 jours cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge). 154
- Figure 86 Comparaison des phases anhydres (Q^0), des quantités de C-S-H (Q^1+Q^2) et des produits de dégradation de C-S-H (Q^3+Q^4) entre les broyats de pâtes saines et carbonatées après 91 jours de cure à l'eau. Les broyats ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %) 155
- Figure 87 Comparatif des C/S des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge) (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A)..... 156
- Figure 88 Comparatif H/S des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A)..... 157
- Figure 89 Comparatif de la teneur massique en alumine des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A).157
- Figure 90 Comparatif des teneurs massiques des différentes phases obtenues sur broyats de pâtes saines après 91 jours cure à l'eau (en bleu) ou carbonatée après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rose). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A)..... 158
- Figure 91 Comparaison des résultats d'ATG des pâtes de ciments saines (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO_2 et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. 161
- Figure 92 Comparaison de la proportion en CaO initiale du liant avec les proportions d'ions calcium sous la forme de CaCO_3 pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées jusqu'à masse constante (1,5 % CO_2 et HR 65 %) après 1 an de temps de cure à l'eau. 162
- Figure 93 Avancement de la carbonatation de la portlandite pour des broyats de pâtes carbonatées après 1 an de temps de cure à l'eau (à gauche) et proportion de calcium sous la forme de CaCO_3 pour

des broyats de pâtes saines et carbonatées après 1 an de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en conditions accélérées jusqu'à masse constante (1,5 % CO₂ et HR 65 %)..... 162

Figure 94 Provenance des calciums formant le CaCO₃ après une carbonatation en conditions accélérées à masse constante après 1 an de temps de cure à l'eau..... 164

Figure 95 Comparaison des diffractogrammes des pâtes de ciments saines (en haut) et carbonatées (en bas) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. Ettringite (E), sels de Friedel (FS), monocarboaluminates (Mc), portlandite (P), calcite (C), vatérite (V), aragonite (A)..... 165

Figure 96 Comparaison des proportions des espèces aluminates des pâtes de ciment saines (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. 166

Figure 97 Comparaison de rapports AFm/Aft des échantillons sains et carbonatés en conditions accélérées à masse constante après 1 an de temps de cure à l'eau..... 167

Figure 98 Comparatif des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) et du taux d'hydratation des phases anhydres ($1 - Q^0$) obtenus par la RMN du ²⁹Si sur broyats de pâtes saines après 1 an de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation accélérée à masse constante à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rouge)..... 168

Figure 99 Comparaison des phases anhydres (Q⁰), des quantités de C-S-H (Q¹+Q²) et des produits de dégradation de C-S-H (Q³+Q⁴) entre les broyats de pâtes saines et carbonatées après 1 an de cure à l'eau. Les broyats ont été carbonatés en enceinte jusqu'à masse constante (1,5 % CO₂ et HR 65 %). 169

Figure 100 Comparatif des C/S des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an de cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 171

Figure 101 Avancement de la décalcification des broyats de pâtes carbonatées à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau..... 171

Figure 102 Comparatif H/S des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 171

Figure 103 Comparatif de la teneur massique en alumine des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 172

Figure 104 Comparatif de la teneur massique en C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 172

Figure 105 Comparatif des teneurs massiques des différentes phases obtenues sur broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau (en bleu) ou carbonatée après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante à 1,5 % CO ₂ et 65 % HR (en rose).	173
Figure 106 Comparatif des teneurs massiques ou des pertes de masse (pour C-S-H+E) des phases obtenues par ATG sur des éprouvettes carbonatées (2 mois 1,5 % CO ₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la profondeur. La barre noire symbolise la profondeur de pénétration de la carbonatation mesurée à la phénolphthaléine.	175
Figure 107 Comparaison des broyats carbonatés jusqu'à masse constante et du prélèvement à 1 mm de la surface d'une éprouvette de pâtes CEM I carbonatés en unidirectionnelle pendant 2 mois. Les traitements de carbonatation sont effectués en enceinte (1,5 % CO ₂ et HR 65 %). <i>N.B. : la profondeur de carbonatation mesurée après projection de phénolphthaléine est de 4 mm.</i>	176
Figure 108 Comparatif des teneurs massiques ou des pertes de masse (pour C-S-H+E) des phases obtenues par ATG sur des éprouvettes carbonatées (2 mois à 1,5 % CO ₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la profondeur.	176
Figure 109 Evolution des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures en fonction du temps de cure à l'eau obtenus en migration. Le coefficient de variation de la répétabilité est de 9 %. Le coefficient de variation de la reproductibilité est 13 %(ARLIGUIE 2007).....	181
Figure 110 Comparaison des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus en migration, après conservation dans l'eau et saturation en Ca(OH) ₂	182
Figure 111 Comparaison des coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par les expériences de diffusion suivant le protocole P3 (en bleu) et par migration (en rouge) après 1 an de cure à l'eau sur bétons. P3 : 165 g/L en NaCl. Migration : 100 g/L en NaCl.	183
Figure 112 Comparaison des résistivités en fonction du temps de cure à l'eau obtenue après saturation en Ca(OH) ₂	183
Figure 113 Evolution des résistivités en fonction du temps de cure à l'eau obtenue après saturation 72 h en Ca(OH) ₂ (en haut) ou à l'eau (en bas).....	185
Figure 114 Comparaison des résistivités en fonction du traitement de saturation (eau ou Ca(OH) ₂) pour des bétons après une cure à l'eau de 1 an.	185
Figure 115 Comparaison des résistivités en fonction des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus sur bétons par migration et ce pour différents temps de cure à l'eau après saturation en Ca(OH) ₂	187
Figure 116 Corrélation entre le taux d'additions minérales (MK, V ou laitier) et les coefficients apparents de diffusion obtenus par migration et par la méthode des profils (P3) sur pâtes après 1 an de temps de cure à l'eau.....	188
Figure 117 D _{app,Cl} obtenus par migration sur pâtes en fonction du taux d'hydratation (1-Q ⁰) obtenus en RMN du ²⁹ Si sur pâtes.....	188

- Figure 118 Comparaison de la porosité totale (mesurée à l'eau) en fonction des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par migration sur bétons et ce pour différents temps de cure à l'eau. *N.B. Les incertitudes ne sont figurées pour éviter de surcharger la figure.* 189
- Figure 119 Comparaison des propriétés de résistance à la compression en fonction des coefficients de diffusion obtenus par migration sur béton à différents temps de cure à l'eau. *N.B. Les incertitudes ne sont pas figurées pour éviter de surcharger la figure.*..... 190
- Figure 120 Isotherme d'interactions obtenues à partir de la moyenne des valeurs obtenues pour les granulats et exemple d'isothermes d'interactions du béton CEM I de Lumbres..... 192
- Figure 121 Isothermes d'interactions Cl-granulats obtenues par la méthode des équilibres. 193
- Figure 122 Exemple d'isothermes d'interactions par type de liant pour le temps de cure à l'eau de 91 jours sans carbonatation. 194
- Figure 123 Comparaison des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau..... 196
- Figure 124 Concentrations en chlorures fixés à la matrice cimentaire en fonction du taux de métakaolin et ce pour différentes concentrations en chlorures de la solution de contact obtenues par la méthode des équilibres. Les mesures ont été faites sur pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau. 197
- Figure 125 Photo prise au MEB de zéolithes obtenues par contact de métakaolin avec une solution contenant du NaOH (0,1 M) (SAILLIO 2007). 198
- Figure 126 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P3 (NaCl 2,8 M) après 91 jours de cure à l'eau. 200
- Figure 127 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P1 (NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M) après 7 jours de cure à l'eau..... 200
- Figure 128 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P2 (NaCl 1 M + NaOH 0,1 M) après 91 jours de cure à l'eau..... 201
- Figure 129 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour la pâte CEM I MK(10%) saine ayant subi différents protocoles après 91 jours de temps de cure à l'eau. P1 (NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M), P2 (NaCl 1 M + NaOH 0,1 M) et P3 (NaCl 2,8 M)..... 202
- Figure 130 Comparaisons des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur broyats de pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau..... 203
- Figure 131 Comparaison des diffractogrammes obtenus sur broyats de pâtes ayant été au contact de solutions salines (0 ; 0,5 et 1,5 M en NaCl et 0,1 M en NaOH) après 91 jours de cure. Ettringite (E), sels de Friedel (FS), portlandite (P). 205

Figure 132 Evolution des phases aluminates de broyats de CEM I en fonction de la concentration en chlorure de contact après 91 jours de cure à l'eau obtenue par la RMN de l' ²⁷ Al. Seules les phases présentant le plus de variations ont été mises. AFm restante = AFm – sel de Friedel	206
Figure 133 Evolution des phases aluminates de broyats de pâtes en fonction de la concentration en chlorure de contact après 91 jours de cure à l'eau obtenue par la RMN de l' ²⁷ Al. Seules les phases présentant le plus de variations ont été mises. Al(IV) aluminiums dans les C-S-H.....	207
Figure 134 Comparaison des diffractogrammes partiels pour une concentration de la solution de contact de 1,5 M de NaCl + 0,1 M de NaOH pour des pâtes ayant 91 jours de temps de cure à l'eau.	208
Figure 135 Quantité de chlorures fixés physiquement rapportée à la quantité de C-S-H contenue dans la pâte au contact d'une solution de 1,5 M en NaCl + 0,1 M en NaOH à 91 jours de temps de cure à l'eau.....	210
Figure 136 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction du C/S de pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.	211
Figure 137 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H des pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.	212
Figure 138 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction de la teneur en alumine et le H/S des C-S-H dans des pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.	213
Figure 139 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures sur bétons sains (en trait plein) et sur bétons carbonatés (en pointillé) en fonction de l'âge du matériau obtenus par la technique de migration. Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO ₂ et HR 65 %).	215
Figure 140 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures sur bétons sains (en bleu) et sur bétons carbonatés partiellement en conditions accélérées (en rouge) pour un même temps de cure à l'eau du matériau obtenus par la migration.	217
Figure 141 Résistivités des bétons sains (en trait plein) et sur bétons carbonatés partiellement (en pointillé) en fonction de l'âge du matériau après saturation en Ca(OH) ₂ . Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO ₂ et HR 65 %).	218
Figure 142 Résistivités des bétons sains (en bleu) et sur bétons carbonatés partiellement (en rouge) en fonction du temps de cure du matériau après saturation en Ca(OH) ₂ . Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO ₂ et HR 65 %).	220

- Figure 143 Résistivités en fonction des coefficients de diffusion des ions chlorures apparents faits sur béton ayant subi différents traitements de séchage et de carbonatation après saturation en Ca(OH)_2 .
..... 221
- Figure 144 Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par migration après saturation en Ca(OH)_2 en fonction du traitement subi sur bétons..... 223
- Figure 145 Comparaison des résistivités obtenues en fonction du traitement subi sur bétons après saturation en Ca(OH)_2 223
- Figure 146 Comparaison des coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par la technique des profils sur bétons sains (en bleu) ou carbonatés partiellement (en rouge) après 1 an de temps de cure à l'eau et mise en contact avec une solution de NaCl à 2,3 M pendant 1 mois (P3). Le traitement de carbonatation a été le suivant : 1 an de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5 % de CO_2 et HR 65 %). 224
- Figure 147 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur bétons et pâtes sains (traits pleins) et carbonatés (pointillés) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : 3 jours en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR)..... 226
- Figure 148 Diminution des capacités de fixation de la matrice cimentaire en fonction du taux d'additions minérales (MK, V et laitier) pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées après mise en contact avec une solution de concentration 1,5 M NaCl + 0,1 M en NaOH. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : 3 jours en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR) après 91 jours de temps de cure à l'eau. 227
- Figure 149 Diffractogrammes de pâte CEM I saine (à gauche) et carbonatée (à droite) issus de la méthode des équilibres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés pendant 3 jours en enceinte (1,5 % CO_2 et HR 65 %). E=Ettringite, P=Portlandite, FS=sels de Friedel, Mc=monocarboaluminates. 229
- Figure 150 Diffractogrammes de pâte CEM III/A saine (à gauche) et carbonatée (à droite) issus de la méthode des équilibres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés pendant 3 jours en enceinte (1,5 % CO_2 et HR 65 %). E=Ettringite, P=Portlandite, FS=sels de Friedel, Mc=monocarboaluminates. 230
- Figure 151 Evolution des proportions des phases aluminates des pâtes saines (en traits pleins) ou carbonatées (en pointillés) observées par la RMN ^{27}Al après 91 jours de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %). Pour le CEM I, les sels de Friedel (FS) ont pu être différenciés des autres phases AFm contrairement aux autres liants. AFm restantes = AFm totales – sels de Friedel..... 231
- Figure 152 Evolution des proportions des phases aluminates des pâtes saines (en traits pleins) ou carbonatées (en pointillés) observées par la RMN ^{27}Al après 91 jours de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %). 232

Figure 153 Comparaison des quantités de chlorures fixés chimiquement (à gauche) et physiquement (à droite) pour des broyats sains (en bleu) et carbonatés (en rouge) après mise en contact avec une solution de type S6 (NaCl 1,5 M + 0,1 M NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Le calcul est basé sur les résultats de RMN ²⁷Al et de DRX..... 234

Figure 154 Rapport de la quantité de chlorures fixés physiquement sur la quantité de chlorures fixés chimiquement pour des broyats sains et carbonatés après mise en contact avec une solution de type S6 (NaCl 1,5 M + 0,1 M NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Le calcul est basé sur les résultats de RMN ²⁷Al et de DRX. 234

Figure 155 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur pâtes saines (traits pleins) et carbonatées (pointillés) après 1 an de temps de cure à l'eau. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : carbonatation à masse constante en conditions accélérées (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 236

Figure 156 Evolution des phases aluminates obtenues par RMN ²⁷Al d'échantillons CEM I et CEM III/A sains (dégradé de bleu) ou carbonatés (dégradé de rouge) à masse constante après la méthode des équilibres. Toutes les solutions ont été préparées avec 0,1 M de NaOH. La carbonatation à masse constante s'est faite en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. *Al(IV) : aluminium substitué au silicium dans les C-S-H. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. FS : sel de Friedel. Al(V) : aluminium substitué au calcium dans les C-S-H.* 238

Figure 157 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils (après le protocole P3) sur pâtes saines (en vert) et carbonatées (en rouge) après 1 an de cure à l'eau (les deux figures en haut) comparées au profil de carbonatation de la pâte CEM I V(30%) obtenu par ATG (figure en bas). Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR). *Chaque point est distant de 2 mm. Les « fronts de carbonatation » correspondent à la profondeur de carbonatation mesurée par la phénolphthaléine sont indiqués par les traits en noir pour les échantillons carbonatés. Les profondeurs mesurées sont précises à plus ou moins 0,2 mm.* 242

Figure 158 Corrélation de la perte de fixation de la matrice cimentaire (obtenue par l'équation (71)) avec l'avancement de la carbonatation de la portlandite (obtenue par équation (52)) pour la pâte CEM I V(30%). Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 243

Figure 159 Corrélation de la perte de fixation (obtenue par l'équation (71)) avec l'avancement de la carbonatation des C-S-H (obtenue par l'équation (72)) pour la pâte CEM I V(30%). L'avancement de la carbonatation a été estimé par les différences de perte d'eau entre l'échantillon sain avec l'échantillon prélevé par la méthode des profils. Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR). 244

- Figure 160 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par la méthode des profils sur des pâtes de ciment saines après 1 an de cure à l'eau en fonction de la solution de contact après saturation en NaOH..... 246
- Figure 161 Rapport des coefficients de diffusion apparents des chlorures obtenus par le protocole P4 (0,5 M NaCl + 0,05 M Na_2SO_4 pH=8) sur ceux obtenus par le protocole P1 (0,5 M NaCl + 0,1 M NaOH). Les expériences de diffusion ont été faites sur des pâtes de ciment saines après 1 an de cure à l'eau et saturation en NaOH..... 247
- Figure 162 Profils d'ions chlorures totaux (trait plein) et libres (traits pointillés) obtenus sur éprouvette de pâte saine après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec (en rouge) ou sans (en bleu) sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH pH 13) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 pH 8). 248
- Figure 163 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils sur pâte CEM I MK(10%) et CEM III/C après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec (en rouge) ou sans sulfate (en bleu). P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4).... 249
- Figure 164 Evolution des phases aluminates des pâtes de ciment en fonction du protocole employé (P1 ou P4) pour des échantillons prélevés à la surface des éprouvettes après un 1 an de cure à l'eau. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4). *Al(IV) : aluminium substitué au silicium dans les C-S-H. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou aluminate de calcium hydraté. Al(V) : aluminium substitué au calcium dans les C-S-H.* 251
- Figure 165 Comparatif des rapports AFm/Aft de la surface des pâtes exposées au protocole P1 et P4 après 1 an de cure à l'eau. Le rapport AFm/Aft a été calculé avec les résultats obtenus par la RMN de ^{27}Al 252
- Figure 166 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par la méthode des profils sur des pâtes de ciment saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois 1,5 % CO_2 + 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la solution de contact. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 + pH=8). 254
- Figure 167 Profils d'ions chlorures libres (en traits pointillés) et totaux (en traits pleins) obtenus sur pâtes CEM I MK(10%) et CEM III/C saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois à 1,5 % CO_2 et HR 65%) après 1 an de temps de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec ou sans sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 + pH=8).. 255
- Figure 168 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils sur pâtes CEM I MK(10%) et CEM III/C saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois à 1,5 % CO_2 et HR 65%) après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec ou sans sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 + pH=8)..... 256
- Figure 169 Répartition massique des différentes phases d'une pâte CEM I après 91 jours de cure à l'eau..... 299

Figure 170 Résistivités à l'eau (en bas) et coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par la migration (en haut) en fonction du temps de cure à l'eau sur pâtes de ciment saines.	301
Figure 171 Diffractogramme de la pâte CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (SF) et calcite (C).	303
Figure 172 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.	303
Figure 173 Diffractogramme de la pâte CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Quartz (Q), sels de Friedel (SF) et calcite (C).	305
Figure 174 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.	305
Figure 175 Diffractogramme de la pâte CEM I V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (SF) et calcite (C).	307
Figure 176 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.	307
Figure 177 Diffractogramme de la pâte CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P) et Quartz (Q).	309
Figure 178 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.	309
Figure 179 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I Lumbres (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).	311
Figure 180 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I MK(10%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).	312
Figure 181 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I MK(25%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).	313
Figure 182 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I V(30%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).	314
Figure 183 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM III/A (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).	315

Figure 184 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM III/C (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu)..... 316

Figure 185 Effet des additions minérales sur les isothermes d'interactions obtenues sur bétons. ... 317

Liste des tableaux

Tableau 1 Proportion des différents constituants dans un CEM I (H. TAYLOR 1997).	38
Tableau 2 Proportion des différents constituants généralement trouvés dans un laitier de haut fourneau (H. TAYLOR 1997).	40
Tableau 3 Résultats de caractérisation des granulats utilisés et dosage en granulat.	74
Tableau 4 Composition des ciments utilisés (% par unité de masse de ciment) obtenue par les analyses élémentaires.	76
Tableau 5 Composition minéralogique potentielle des clinkers utilisés (d'après la formule de Bogue) en teneur massique (%).	76
Tableau 6 Résultats de l'analyse chimique après une mise en solution acide et une fusion du métakaolin et des cendres volantes en % massique.	78
Tableau 7 Résumé des formules de bétons utilisées au cours de cette thèse.	79
Tableau 8 Comparatifs des essais de bases à partir des gâchées de calage.	81
Tableau 9 Résumé des différentes expériences de diffusion appliquées aux bétons et pâtes de ciment.	87
Tableau 10 Conditions expérimentales utilisées en RMN MAS.	97
Tableau 11 Porosité en % obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure en fonction du temps de cure à l'eau sur pâtes saines. La répétabilité des mesures indique un écart type de 0,3 %.	110
Tableau 12 Répartition des populations aluminiums en provenance des additions minérales (MK, CV ou laitier) lors de l'hydratation. Calcul fait à partir des proportions des additions minérales, du contenu en aluminium des pâtes de ciment et des résultats de RMN de l' ²⁷ Al sur pâte saine après 91 jours de temps de cure à l'eau.	123
Tableau 13 Résultats obtenus par combinaison des données analyses élémentaires sur ciments anhydres, ATG et RMN sur pâtes saines après 91 jours de temps de cure à l'eau.	127
Tableau 14 Résultats de la décomposition des spectres de RMN ²⁹ Si de la pâte CEM III/A en fonction du temps de cure à l'eau.	128

Tableau 15 Résultats de la décomposition des spectres de RMN ^{29}Si de la pâte CEM III/A en fonction du temps de cure à l'eau.....	129
Tableau 16 Gain de masse en % par rapport aux pâtes de références. Le protocole de carbonatation pour les temps de cure à l'eau 7 jours, 91 jours et 6 mois est le même (3 jours HR 65% 1,5% CO_2) et les prises de masse sont sensiblement les mêmes. Pour 1 an de temps de cure à l'eau, les échantillons ont été carbonatés jusqu'à masse constante.....	138
Tableau 17 Comparaison des porosités totales obtenues par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure sur des broyats de pâtes saines ou carbonatées en conditions accélérées à masse constante (HR 65% et 1,5% CO_2) après 28 jours de temps de cure à l'eau. La répétabilité des mesures indique une variation de 0,3 %.....	142
Tableau 18 Comparaison des porosités totales obtenues par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure sur des broyats de pâtes saines ou carbonatées en conditions accélérées à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO_2) après 1 an de temps de cure à l'eau. La répétabilité des mesures indique une variation de 0,3 %.....	142
Tableau 19 Quantité molaire de chlorures fixés chimiquement ou physiquement pour 100 g de pâte au contact d'une solution de 1,5 M en NaCl + 0,1 M en NaOH à 91 jours de cure à l'eau. La proportion molaire par rapport à la quantité totale d'ions chlorures fixés est donnée entre parenthèse.	209
Tableau 20 Evolution des proportions des siliciums observées par la RMN du ^{29}Si sur des broyats de CEM I après 91 jours de temps de cure à l'eau avant (S0) et après mise en solution S1 (0 M NaCl + 0,1 M NaOH), S3 (0,5 M NaCl + 0,1 M NaOH) et S6 (1,5 M NaCl + 0,1 M NaOH).....	210
Tableau 21 Coefficients de diffusion obtenus sur des matériaux ayant subi un séchage prolongé de 9 mois après 7 jours de temps de cure à l'eau. Les valeurs entre parenthèse sont celles des échantillons après 1 an de temps de cure à l'eau.	218
Tableau 22 Comparaison des phases aluminates des pâtes saines et carbonatées après 91 jours de cure à l'eau et mises en contact avec une solution S6 (1,5 M + 0,1 M de NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %). Le calcul est basé sur les résultats de RMN ^{27}Al et de DRX. AFm restantes = AFm totales – sels de Friedel.....	233
Tableau 23 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 7 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.	266
Tableau 24 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 28 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.	267

Tableau 25 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 91 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.	268
Tableau 26 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 6 mois de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.	269
Tableau 27 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après un an de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.	270
Tableau 28 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS de l' ^{27}Al pour une pâte de CEM I à 91 jours de temps de cure à l'eau après contact une solution de NaOH (0,1 M)	318
Tableau 29 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM I.	319
Tableau 30 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM III/A ou CEM III/C.	319
Tableau 31 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM I V(30%).	319

GLOSSAIRE

$\%Al_2O_{3liant}$: pourcentage massique d'alumine obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$\%SiO_{2liant}$: pourcentage massique de silice obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$\%CaO_{liant}$: pourcentage massique d'oxyde de calcium obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$D_{app,Cl}$: coefficient de diffusion apparent des ions chlorures

X_c : profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine

$\frac{liant}{e+liant}$: proportion massique initiale des phases solides anhydres dans les pâtes (0,67)

$M_{Al_2O_3}$: masse molaire d'alumine (102 g/mol)

M_E : masse molaire d'ettringite (1255,7 g/mol)

M_{SF} : masse molaire des sels de Friedel (560,8 g/mol)

M_{AFm} : masse molaire moyenne des AFm prise égale à 622 g/mol

$M_{portlandite}$: masse molaire de la portlandite (74 g/mol)

M_{SiO_2} : masse molaire de la silice (60 g/mol)

M_{CaCO_3} : masse molaire du carbonate de calcium (100 g/mol)

$M_{anhydre}$: masse molaires des phases anhydres C2S ou C3S

M_{CaO} : masse molaire de l'oxyde de calcium (56 g/mol)

$\%AFt, RMN$: pourcentage de phases AFt obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

$\%SF, RMN$: pourcentage de sels de Fridel obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

$\%AFm, RMN$: pourcentage de phases AFm obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

$\%CSHetE, ATG$: perte d'eau du groupe C-S-H et ettringite obtenue par l'ATG

$\%Portlandite, ATG$: pourcentage massique de portlandite obtenu par l'ATG

$\%CaCO_3$: pourcentage massique de carbonate de calcium obtenu par l'ATG

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

Depuis plusieurs années, le cahier des charges d'ouvrages d'art ou de bâtiments impose une durée de vie de plus en plus longue. Citons par exemple le viaduc de Millau prévu pour un service d'un siècle, le tunnel sous la Manche dimensionné pour 120 ans et le pont Vasco de Gama à Lisbonne qui ne doit présenter aucune trace visible de la corrosion des armatures à la surface des piles avant cent ans. La durabilité des bétons qui les constituent devient donc un des points majeurs lors de la formulation de ces bétons. En 1997, dans une série d'enquêtes d'Image Qualité des Ouvrages d'Art menée par la Direction des Routes du Ministère français de l'Équipement, il a été montré que les dégradations observées sur les ouvrages d'art en béton sont essentiellement dues à la corrosion des armatures (CALGARO et LACROIX 1997) (DALY 1999).

Les ouvrages sont construits en béton armé, c'est-à-dire une structure d'armatures en acier dans une matrice de béton. Le pH élevé de la solution interstitielle du béton (supérieur à 13) permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion. Cependant, les espèces chimiques délétères, présentes dans le milieu environnant l'ouvrage, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, en perturber la stabilité chimique et dépassiver les armatures. De plus, les structures en béton sont devenues de plus en plus minces et sont souvent exposées à des environnements agressifs (environnement marin ou environnements pollués des zones industrielles) ou à des conditions climatiques sévères (sels de déverglaçage répandus sur les routes). La Figure 1 présente l'évolution du niveau de corrosion en fonction du temps au cours duquel est observé deux phases :

- Une période d'amorçage dite période d'incubation ou d'initiation durant laquelle la stabilité du système constitué par l'armature métallique noyée dans la matrice cimentaire décroît progressivement à cause de la progression des agents agressifs. Les conditions favorables au développement de la corrosion vont donc se produire pendant cette phase ;
- Une période de propagation durant laquelle on observe en premier lieu la formation de produits issus de la corrosion de l'armature puis l'apparition de dégradations plus importantes comme les épaufrures.

La durée de la période d'incubation n'est pas connue. Il devient donc nécessaire de comprendre les mécanismes mis en jeu afin de pouvoir en intégrer les résultats dans les modèles prédictifs.

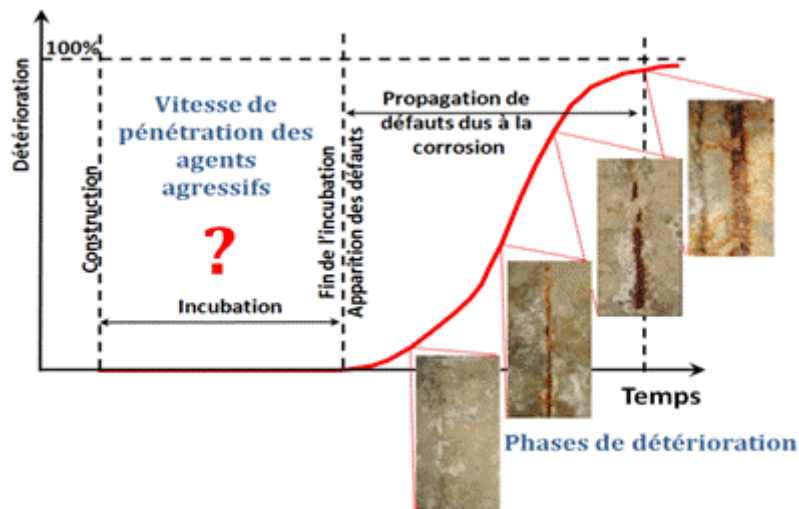


Figure 1 Schéma de la détérioration des structures en fonction du temps d'après le modèle de TUUTTI (TUUTTI 1982).

Les deux principaux mécanismes qui entrent en jeu dans la corrosion des armatures font intervenir la carbonatation du béton et la pénétration des ions chlorures. Plusieurs modèles prédictifs sur la phase d'incubation ont été développés et ont été validés sur la base d'expériences et/ou de données de la littérature. Parmi ces modèles, on peut citer les exemples suivants (ADENOT 1992) (ANDRADE, DIEZ et ALONSO 1997) (SAETTA et VITALIANI 2004) (BARY et SELLIER 2004) (THIERY 2005) (NGUYEN 2007) (LOSER, et al. 2010). Ces modèles ne prennent en compte que l'une ou l'autre des agressions. Or, si la corrosion initiée par les chlorures intervient essentiellement en milieu marin ou en présence de sels de déverglaçage, la carbonatation intervient systématiquement dans tout ouvrage à un degré plus ou moins important. La carbonatation modifiant la microstructure et les équilibres de la solution interstitielle, la diffusion des ions chlorures dans un matériau cimentaire préalablement carbonaté s'en trouvera affectée. Il est donc important d'étudier les interactions entre les phénomènes de carbonatation et de pénétration d'ions tels que les chlorures. Peu d'études expérimentales ont été réalisées sur le couplage entre ces deux mécanismes (CASTRO, MORENO et GENESCA 2000) (GONI et GUERRERO 2003) (CONCIATORI, LAFERRIERE et BRUHWILER 2010) (BALONIS, et al. 2010) (MULLAUER, BEDDOE et HEINZ 2012) et en particulier, aucun modèle existant ne combine ces deux agressions. La plupart des investigations se base uniquement sur l'étude de solutions solides en employant des matériaux synthétiques comme celle menée par BALONIS *et al.* (BALONIS, et al. 2010).

Lors de la pénétration d'ions comme les chlorures ou les sulfates dans le béton, ceux-ci interagissent physiquement et chimiquement avec la matrice cimentaire et ces interactions ont une influence déterminante sur les propriétés de transport. Dans un béton carbonaté, ces interactions sont nettement modifiées, du fait de la modification de la matrice cimentaire (THIERY 2005) (BLACK, GARBEV et GEE 2008) (BORGES, et al. 2010). De plus, ces

interactions sont très dépendantes de la formulation du béton. Ainsi, dans le contexte du développement durable, de plus en plus de bétons sont formulés avec des ciments composés et l'effet de l'incorporation de fortes quantités d'additions minérales, telles que laitier et/ou cendres volantes, est à étudier précisément. Par exemple, le métakaolin est une addition minérale relativement peu étudiée dans la littérature vis-à-vis de la durabilité et les réactions dépendent de la nature de l'addition. Il est donc fondamental de prendre en compte de façon précise ces variations dans les modèles prédictifs de transport ionique.

Enfin, l'âge du matériau peut également intervenir sur ces interactions. En effet, le béton étant un matériau évolutif du fait de sa matrice cimentaire, ses propriétés de transport peuvent différer en fonction du temps de cure qui lui est imposé. La microstructure évoluant avec le temps, la vitesse de pénétration des agents agressifs n'est pas la même en fonction de l'âge du matériau.

L'objectif principal de cette thèse va donc être d'élucider et quantifier ces mécanismes d'interaction. Elle s'intéressera également à l'influence de ces interactions sur les propriétés de transport comme le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures et la résistivité et sur les évolutions microstructurales engendrées (porosité et modification des phases de la matrice cimentaire).

Pour répondre à ces objectifs, une campagne expérimentale a été menée sur un ensemble de bétons représentatifs de ceux qui peuvent être utilisés *in situ* (avec ou sans additions minérales) mais aussi sur des pâtes (avec ou sans additions minérales). Les propriétés de ses matériaux (macroscopiques et/ou microscopiques) ainsi que les interactions ions-matrices ont été déterminées à différents temps de cure. La diffusion des espèces s'est faite de manière à pouvoir comparer les résultats en conditions expérimentales accélérées et naturelles. Des calculs associant les résultats des différentes analyses ont été faits afin de quantifier les évolutions de phases de la matrice cimentaire et ce à différents âges et dans différents états (sains ou carbonatés).

Ce mémoire comprend sept chapitres. Le premier est l'introduction générale présentant les objectifs et le contexte général. Le second chapitre expose l'état actuel des connaissances sur la dégradation des matériaux cimentaires par la carbonatation, la diffusion d'ions chlorures ou la diffusion d'ions sulfates. Ce chapitre fait notamment apparaître le manque d'études sur le couplage d'agressions et aussi le peu d'étude sur la durabilité de certains liants contenant des additions minérales. Il montre aussi la nécessité des indicateurs de durabilité qui sont les données d'entrées des modèles prédictifs. Le troisième chapitre décrit précisément et justifie la campagne expérimentale et les matériaux utilisés dans cette étude. Les chapitres quatre et cinq présentent les résultats expérimentaux. Le chapitre quatre permet la comparaison entre matériaux de référence (appelé sain) et matériaux carbonatés. L'effet des additions, du taux de substitution ainsi que celui du temps de cure sont clairement montrés. Le chapitre cinq expose la diffusion/migration d'ions chlorures ainsi que la diffusion d'ions sulfates sur matériaux cimentaires sains ou carbonatés. Le chapitre 6

résume les principaux résultats obtenus par type de liant. Le chapitre 7 conclut sur les originalités apportées par cette étude et présente quelques perspectives à ce travail.

CHAPITRE 2 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES MECANISMES DE DEGRADATION DES BETONS ARMES

2.1 Introduction

Avant de lancer toute étude, il convient d'examiner ce qui a été fait précédemment dans la littérature afin de mener une campagne expérimentale novatrice. Au cours de ces dernières années, le couplage des phénomènes de dégradation fait de plus en plus l'objet d'études (HUET 2005), (BALONIS, et al. 2010) . Ces études ont pour la plupart été faites sur des matériaux synthétiques ou présentant des caractéristiques permettant une diffusion plus rapide des agents agressifs (comme une augmentation de la porosité par exemple) et moins souvent sur des matériaux réels ce qui peut poser des problèmes quant à la représentativité des phénomènes observés.

La section suivante de ce chapitre (section 2.2) est consacrée au matériau cimentaire « idéal » appelé par la suite « sain » ou « de référence » ainsi qu'aux mécanismes d'hydratation des ciments et des réactions des additions minérales (laitier, cendres volantes et métakaolin). La section suivante (2.3) se propose de faire un état des lieux des connaissances sur les principaux mécanismes à l'origine de la corrosion des armatures, comme la carbonatation des matériaux cimentaires et la pénétration des ions chlorures. Le mécanisme de réaction sulfatique externe est aussi exposé (section 2.4). Tous ces mécanismes sont décrits séparément afin de mieux les comprendre. La dernière partie (section 2.5) de ce chapitre se concentre sur les indicateurs de durabilité. Ces indicateurs font partie des valeurs nécessaires à une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation.

2.2 Le matériau cimentaire sain

Le matériau sain à proprement parlé n'existe pas dans les conditions naturelles. Il y a toujours une contamination provenant de l'extérieur ou de l'intérieur des matériaux cimentaires. En effet, cette contamination commence dès le gâchage par l'ajout de l'eau ou des granulats qui peuvent apporter des ions (comme les chlorures ou les sulfates) qui contaminent la matrice cimentaire. Cette partie, qui a été très étudiée dans la littérature (WANG et SCRIVENER 1995) (FRIAS et CABRERA 2000) (SAKAI, et al. 2005) (BROUWERS et CHEN 2007) (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008) se concentre sur les mécanismes nécessaires à une bonne compréhension générale du matériau avant dégradation et notamment à son hydratation.

2.2.1 L'hydratation des ciments et les réactions avec les additions minérales (métakaolin, cendres volantes et laitier)

L'hydratation d'un ciment est le processus de transformation d'une suspension de particules en un solide dur et résistant. Au cours de cette réaction, la microstructure se construit ainsi que le réseau poreux. Cette réaction physico-chimique obéit à des lois de thermodynamique

et de cinétique. La complexité de l'hydratation vient du fait qu'elle est composée de bon nombre de réactions élémentaires généralement bien décrites dans la littérature (UCHIKAWA, OGAWA et UCHIDA 1985) (BEZJAK 1986) (GRANJU et GRANDET 1988)(WAY et SHAYAN 1989).

En ce qui concerne les ciments de type Portland, la composition minéralogique du clinker varie en fonction de son lieu de production. Le Tableau 1 présente les écarts généralement observés pour un clinker de type CEM I. Le clinker représente plus de 95 % d'un ciment.

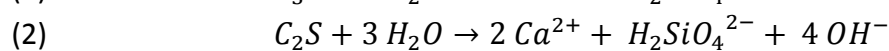
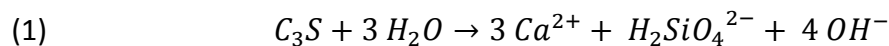
Tableau 1 Proportion des différents constituants dans un CEM I (H. TAYLOR 1997).

Constituant	Notation cimentaire	Formule Brute	% massique des différentes phases dans le clinker
Silicate tricalcique (alite)	C ₃ S	CaSiO ₅	60-65
Silicate bicalcique (bélite)	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	10-20
Aluminate tricalcique	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	4-12
Aluminoferrite tétracalcique	C ₄ AF	Ca ₄ Al ₂ O ₁₀ Fe ₂	4-10

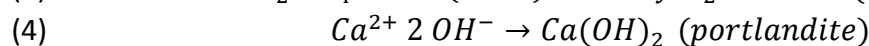
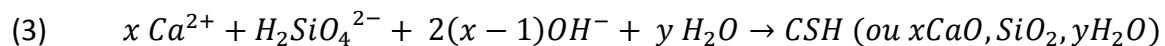
Dans le cas de l'hydratation du ciment Portland, les phases anhydres qui le constituent conduisent en se dissolvant à une solution sursaturée par rapport à des phases hydratées moins solubles qui vont précipiter. Cette réaction est donc régie par des lois thermodynamiques de dissolution et de précipitation de phases. Pour plus de simplicité l'hydratation des différentes phases est décrite séparément dans la littérature.

Pour les espèces alite (C₃S) et bélite (C₂S), les réactions chimiques liées à l'hydratation sont les suivantes :

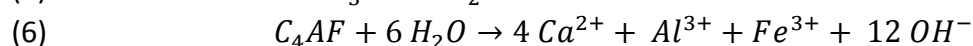
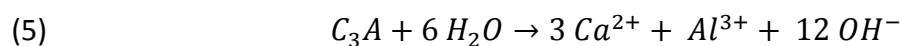
Equations de dissolution



Equations de précipitation



De même, pour l'hydratation des phases d'aluminate de calcium (C₃A et C₄AF) les réactions de dissolution suivantes se produisent :



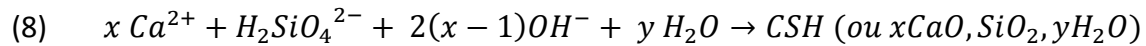
Il existe plusieurs phases aluminates de calcium hydraté moins soluble que l'anhydre. Pour simplifier les choses, la présence de gypse provoque la formation de phase AFt ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) aussi appelée ettringite et des dérivés mono-substitués de type AFm ($C_4A\bar{S}H_{13}$). La teneur en gypse participe donc à la répartition en phases aluminates hydratées. Les fonctions des différentes phases seront détaillées dans la section 2.2.2.

Les additions minérales sont de plus en plus utilisées en remplacement du ciment Portland. En effet, lors de la production de ce dernier de grandes quantités de CO_2 sont dégagées (1 kg de CO_2 émis par kg de clinker produit). L'ajout de sous-produits de l'industrie permet donc de réduire considérablement l'impact écologique. De plus, les ajouts peuvent apporter des modifications bénéfiques au matériau (durabilité, résistances...) (LOTHENBACH, SCRIVENER et HOOTON 2011). Ils sont regroupés en 3 familles.

La première famille est composée d'ajout de types pouzzolaniques comme par exemple les cendres volantes, les fumées de silice ou le métakaolin. Ces composés sont riches en silice et pauvres en calcium. Une solution riche en calcium et le pH élevé provoque la dissolution de la silice selon l'équation (7) :

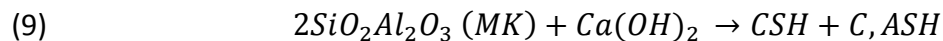


La présence de calcium dans le milieu basique de la solution conduit à la précipitation de C-S-H selon l'équation (8) :



La présence d'alumine fait qu'une partie des siliciums est remplacée par des aluminiums dans les C-S-H.

Les métakaolins (MK) sont des matériaux pouzzolaniques dont les propriétés sont voisines de celles des fumées de silice. Leur utilisation permet de remplacer la fumée de silice ainsi qu'une partie du ciment lui-même. L'apport des métakaolins aux mélanges est double car ils accélèrent l'hydratation du ciment et des réactions pouzzolaniques de par leur effet filler, et sont eux-mêmes très réactifs (BADOGIANNIS 2002). L'importante réactivité des métakaolins au jeune âge est liée aux phases aluminates qui les composent, ainsi qu'à leur surface spécifique élevée. Les réactions pouzzolaniques des métakaolins consomment la portlandite et produisent des C-S-H et des C,A-S-H secondaires très denses (équation (9)) .



En comparaison les cendres volantes sont un ajout peu réactif dont l'hydratation est lente (PALOMO, GRUTZECK et BLANCO 1999) (SAKAI, et al. 2005) (BERNDT 2009) (NARMLUK et NAWA 2011).

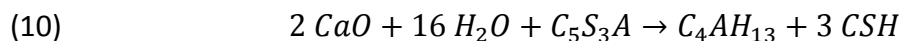
La deuxième famille regroupe les ajouts potentiellement hydrauliques. Ce sont les laitiers granulés issus de haut-fourneau (BROUWERS et CHEN 2007). Ils sont constitués de différents

oxydes : CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO (voir Tableau 2). Les proportions généralement trouvées sont données au Tableau 2.

Tableau 2 Proportion des différents constituants généralement trouvés dans un laitier de haut fourneau (H. TAYLOR 1997).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO
Proportion en % massique	32-37	10-16	38-45	3-9	0,3-10

La solubilité de ces laitiers dans l'eau est trop faible pour conduire à des solutions sursaturées, par rapport aux hydrates du ciment. Ils doivent donc être activés pour faciliter leur dissolution notamment par un pH basique ou du gypse (MICHEL 2009). Si l'hydratation du clinker associé au laitier donne une solution suffisamment basique, le laitier peut se dissoudre. La silice du laitier aboutit à la formation de C-S-H, l'alumine à des aluminates de calcium. La réaction simplifiée d'activation du laitier est résumée par l'équation (10) :



Au niveau des réactivités pouzzolaniques des différentes additions minérales, REEVES *et al* (REEVES, SIMS et CRIPPS 2006) ont fait le classement suivant (avec pour unité mg de Ca(OH)₂ / g de matériau) : métakaolin (1000), cendres volantes (875), fumée de silice (427) et laitiers de hauts fourneaux (300).

Lors de l'ajout d'additions minérales de type pouzzolane, une grande quantité d'ions calcium et hydroxyde est consommée et par conséquent la teneur en portlandite pour ce type de liant est plus petite comparée à celle d'un CEM I. A contrario, la quantité de C-S-H est généralement plus grande pour les ciments avec additions minérales.

L'aspect cinétique est aussi particulièrement important dans l'étude de l'hydratation (ZELIC, et al. 2000), (HUANHAI, et al. 1993) et (SNELLINGS, et al. 2010). En effet, toutes les réactions de dissolution/précipitation des différentes phases n'ont pas la même vitesse. Elles contribuent à alimenter la solution interstitielle en différents ions. Cette concomitance a pour effet que les différentes réactions s'influencent les unes avec les autres et ne peuvent donc être étudiées séparément.

Enfin, il existe une troisième famille, ce sont les ajouts inertes comme par exemple les fillers calcaires. Leur principale fonction est un rôle de remplissage. Une partie du clinker peut être remplacée sans grand impact sur les propriétés finales par un matériau inerte comme le carbonate de calcium qui a une bonne affinité pour les hydrates de ciment. Ces matériaux ne sont pas totalement inertes puisque, ils peuvent réagir partiellement avec les phases

aluminates pour former des carboaluminates de calcium qui sont les AFm les plus stables (voir aussi section 2.2.2.3). Enfin, l'effet filler conduit à une augmentation des cinétiques d'hydratation due à l'effet physique de nucléation.

Définition du degré d'hydratation(CALIBE 2004) (ASH, et al. 1993)

La notion de degré d'hydratation du ciment est souvent employée. Il est défini par la masse du ciment ayant réagi, rapportée à celle initialement introduite :

$$(11) \quad \alpha_c(t) = \frac{m_{ch}(t)}{m_c}$$

$\alpha_c(t)$: degré d'hydratation du ciment à l'instant t,

$m_{ch}(t)$: masse de ciment hydraté à l'instant t,

m_c : masse initiale de ciment.

Cette relation peut être décomposée en la moyenne des degrés d'hydratation des différentes phases.

La détermination du degré d'hydratation peut se faire par différentes techniques dont la microscopie et l'analyse d'image, la diffractométrie aux rayons X (DRX) et l'analyse quantitative. Il est à noter que le degré d'hydratation final $\alpha_c(\infty)$ n'atteint jamais 1 dans la pratique et reste très différent de cette valeur lorsque l'hydratation du ciment est incomplète.

Définition du degré d'avancement (CALIBE 2004)

Différentes définitions du degré d'avancement des réactions d'hydratation du ciment peuvent être données à travers le suivi de l'évolution relative d'une propriété physique ou mécanique particulière. La valeur du degré d'avancement évolue alors entre 0 et 1. Parmi ces propriétés, on trouve plus particulièrement :

- Le degré d'hydratation du ciment
- la quantité d'eau chimiquement liée
- la chaleur d'hydratation
- la surface spécifique des hydrates
- la résistance en compression

On pose alors :

$$(12) \quad \alpha(t) = \frac{X(t)}{X(\infty)}$$

$X(t)$ et $X(\infty)$: représentent respectivement, la valeur de la propriété physique ou mécanique considérée à l'instant t, et celle à un temps théorique « infini ».

De nombreuses recherches ont été également réalisées pour connaître l'avancement des réactions d'hydratation pour les liants formulés avec des ajouts minéraux comme les laitiers (DE SCHUTTER 1999) (BEN HAHA, et al. 2012), les cendres volantes (FENG, et al. 2004) ou les métakaolins (FRIAS 2000). Ces recherches utilisent les propriétés évoquées précédemment comme la chaleur d'hydratation ou évaluent directement la quantité de phases anhydres par l'utilisation du microscope électronique à balayage. Dans le cadre de cette étude, il est défini à partir des mesures de RMN du ^{29}Si (voir section 3.5.4.5).

2.2.2 Caractéristiques des principales phases hydratées

2.2.2.1 La portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$

C'est la phase la plus soluble parmi tous les hydrates. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 1,6 g/L ce qui correspond à un pH de 12,6 (pour une température de 20 °C). Son équilibre de dissolution est responsable du maintien du pH élevé dans la solution interstitielle avec la présence d'ions alcalins (sodium ou potassium).

Sa structure est très cristallisée. Elle se présente sous forme de cristaux hexagonaux (Figure 2). Elle est constituée de plans d'ions calcium en environnement octaédrique assuré par 3 ions OH^- ce qui constitue un feuillet répété à l'infini selon l'axe perpendiculaire au plan.

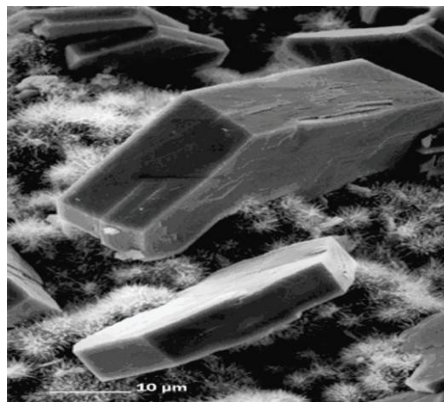


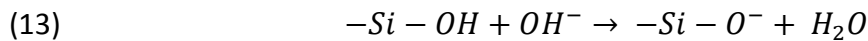
Figure 2 Photo prise au microscope électronique à balayage de cristaux de portlandite ainsi que des C-S-H (THIERY 2005).

2.2.2.2 Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les C-S-H sont très peu solubles dans une solution saturée par rapport à la portlandite (1 mg/L). Mais lorsque le pH diminue et descend en dessous de 10, ils se dissoivent au profit de la formation de la silice dont la solubilité est moindre (GREENBERG 1960).

Les C-S-H présentent une structure lamellaire (H. TAYLOR 1997) (NONAT 2004). Chaque feuillet est composé d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les

oxygènes de tétraèdre de silicate. Les feuillettes sont superposés les uns aux autres. L'espace interfeuille est occupé par des molécules d'eau ainsi que quelques ions calciums. Les C-S-H sont de très petite taille (5 à 60 nm) conduisant à une surface spécifique très élevée (250 m²/g évalué par l'adsorption/désorption d'azote) (KANTRO, BRUNAUER et WEISE 1961). De plus, leur surface de contact est jalonnée de silicates dont le groupement silanol (s'il n'est pas engagé dans une liaison avec un autre tétraèdre) est chargé négativement du fait du pH basique de la solution interstitielle.



La densité de sites de type $-Si-OH$ à la surface est fixée par la structure. Elle est évaluée selon les auteurs (VIALIS-TERISSE, NONAT et PETIT 2001) à 4,8 sites/nm². Donc à haut pH, la plupart des sites est ionisée ce qui donne une densité de charges négative par unité de surface très élevée. Cette propriété est à l'origine de la cohésion du ciment (les propriétés de résistance mécanique) (PELLENQ, et al. 1997) et des interactions avec les espèces ioniques présentes dans le milieu comme par exemple les chlorures qui sera développée à la section 2.3.2.2.

2.2.2.3 Les aluminates de calcium hydratés

Le premier type de phases aluminates représente les phases AFm. Ces phases dérivent de la structure de la portlandite et apparaissent donc cristallisées. Certains ions calcium de valence (+II) sont substitués par des aluminiums de valence supérieure (+III). Le déficit de charge est compensé dans l'espace interfeuille par des anions. Sans pollution extérieure, les anions sont des hydroxydes. En présence d'autres ions comme les sulfates, les carbonates ou les chlorures, ceux-ci vont se substituer aux ions hydroxydes pour former des composés monosubstitués (monosulfoaluminates, monocarboaluminates, monochloroaluminates). Selon les différents auteurs (MATSCHEI, LOTHENBACH et GLASSER 2007) (BALONIS, et al. 2010), différentes solutions solides d'AFm peuvent coexister. Ce mécanisme de fixation d'anions est particulièrement important dans la diffusion d'espèces agressives et sera développé par la suite (voir section 2.3.2.2).

Le deuxième type de phases aluminates représente les phases AFt (Figure 3) appelées ettringite. La structure de cette phase est très cristallisée et se différencie de celle des AFm. Elle est constituée de colonnes de cations coordonnées par les oxygènes des hydroxydes et des molécules d'eau. Les ions sulfates n'assurent pas de rôle dans la coordination des cations mais uniquement dans le respect de l'électroneutralité.



Figure 3 Photo au MEB d'une ettringite qui peut s'étendre dans un pore (SKALNY, MARCHAND et ODLER 2002).

2.2.3 Réseau poreux des matériaux cimentaires

Tous les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux (c'est ce qui permet essentiellement l'avancée des agents agressifs dans la matrice cimentaire). Cette porosité a plusieurs origines :

- des bulles d'airs incorporées lors du gâchage,
- des pores de C-S-H,
- les espaces intergrains des anhydres partiellement hydratés,
- des capillaires remplis ou partiellement remplis de la solution interstitielle.

La porosité est de l'ordre de 50 % pour les pâtes de ciment et de 10 à 20 % pour les bétons. Cette différence s'explique par la faible porosité des granulats dans les bétons inférieure à 5 % (XING 2011). La connectivité et la taille de ces pores varient en fonction du liant utilisé. Les liants avec additions minérales et surtout les laitiers sont réputés pour donner des pores plus petits que ceux d'un CEM I et des réseaux plus tortueux ce qui freine la diffusion d'espèces comme les chlorures ou les sulfates (POWERS et BROWNYARD 1948) (FELDMAN 1983) (FRIAS 2000) (LAMMERTIJN 2008).

2.3 Mécanismes entraînant la corrosion des armatures du béton armé

La durée de vie du matériau est fonction de la période d'incubation de la corrosion correspondant au temps que mettent les agents agressifs pour atteindre le premier lit d'armature (section 2.3.1 et 2.3.2). Elle est aussi fonction de la propagation de la corrosion (Figure 4) qui sera développée à la section 2.3.3. Dans les deux sections suivantes, seule la phase d'incubation sera considérée. En effet, l'intérêt des mesures expérimentales de durabilité est de mieux comprendre les mécanismes de pénétration des agents agressifs et de bâtir des modèles de prédiction de la durée de vie des ouvrages.

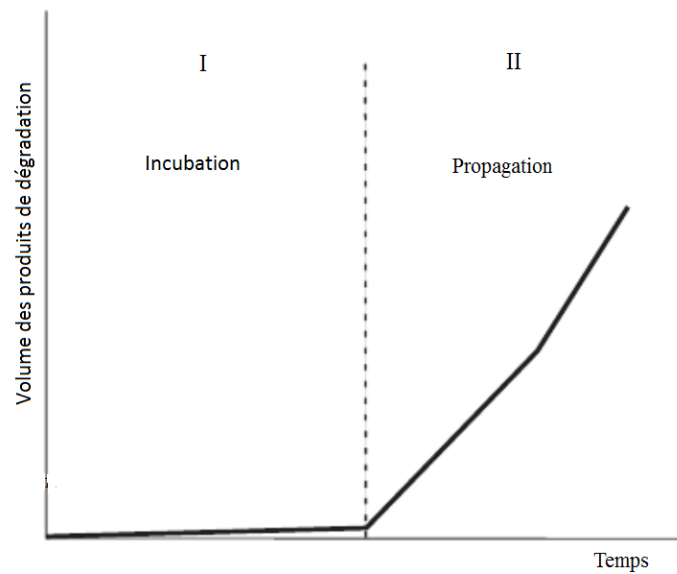
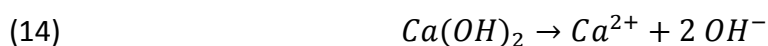


Figure 4 Schéma de la détérioration du béton armé au cours du temps d'après le modèle de TUUTTI (TUUTTI 1982).

2.3.1 Le phénomène de carbonatation des matériaux cimentaires

2.3.1.1 Processus et réactions chimiques associées à la carbonatation

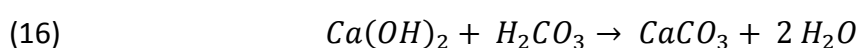
Dans les conditions normales de température et d'humidité (Figure 5), le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle sous la forme de H_2CO_3 . Ce diacide va se dissoudre et libérer des ions H^+ dans le milieu ce qui provoque une diminution du pH (pouvant aller jusqu'à des valeurs de 9). La portlandite réagit en tant que tampon et se dissout pour rétablir le pH (12,5) dans cette solution interstitielle :



Les quantités de portlandite n'étant pas infinies le pH de la solution interstitielle s'acidifie *in fine*. Parallèlement à ces réactions, les ions carbonates vont réagir avec les ions calciums libérés par la portlandite pour former de la calcite (carbonate de calcium).

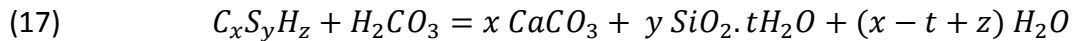


La réaction globale du processus de carbonatation de la portlandite est la suivante :

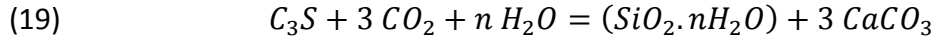
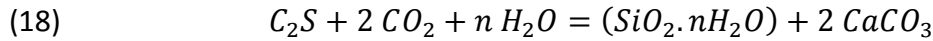


D'autres réactions chimiques ont lieu (PETER, et al. 2008), (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009), les CSH peuvent se transformer en un gel de silice amorphe en équilibre avec des ions silicates et du CaCO_3 (sous forme de vaterite ou d'aragonite) (DUNSTER 1989). Cette réaction

est considérée sous une forme topochimique (sans transport de matière ou phénomènes de dissolution-précipitation) entre phases hétérogènes :



Le C_2S et le C_3S résiduels ont aussi la possibilité de se carbonater.



Mais ces réactions ont lieu à un degré moindre que la dissolution de la portlandite d'après les auteurs (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008) (BORGES, et al. 2010). En effet, ces phases anhydres sont entourés par un C-S-H de haute densité qui les rend très peu accessibles à la carbonatation.

Le processus de carbonatation peut aussi dégrader les phases aluminates. Les phases AFt et AFm se décomposent en gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, gel d'alumine $Al(OH)_3$ et en carbonate de calcium (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009). Les ions carbonates dissous dans la solution interstitielle ont aussi la possibilité de se fixer aux phases AFm pour former des monocarboaluminates.

Enfin, les ions Na^+ et le K^+ (présents initialement dans le ciment ou les additions minérales) se carbonatent rapidement en des composés solides comme Na_2CO_3 et K_2CO_3 en présence d'ions carbonates. (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009).

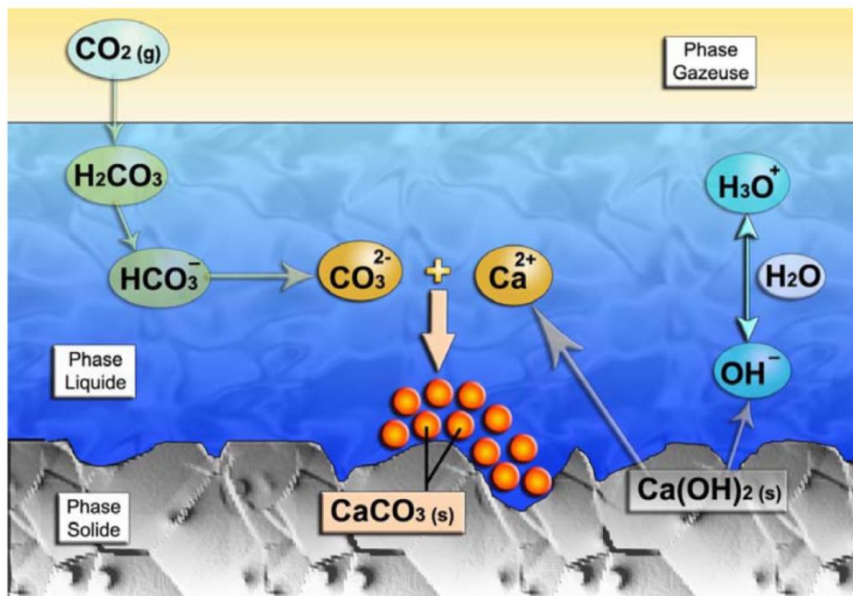


Figure 5 Schéma de la carbonatation de la matrice cimentaire (THIERY 2005).

2.3.1.2 Ralentissement de la carbonatation

Le processus de carbonatation nécessite que le matériau ne soit ni totalement saturé afin que le CO_2 puisse diffuser ni totalement sec auquel cas le CO_2 ne pourra pas se dissoudre dans la solution interstitielle (THIERY 2005).

Le CaCO_3 produit par la carbonatation comble les pores. En effet, le volume molaire de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est $33,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$ alors que celui de CaCO_3 est de $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$ soit une augmentation de 11 %. Le volume molaire passe de 12 à $16 \text{ cm}^3/\text{mol}$ entre un C-S-H sain et un C-S-H carbonaté (30 % d'augmentation) (THIERY 2005). Les carbonates formés occupent donc une partie des vides capillaires initiaux et limitent par conséquent la diffusion du CO_2 dans le matériau (autofreinage) ainsi que d'autres espèces chimiques (BAR-NES, et al. 2008). Le carbonate de calcium se formant à la surface des phases solides (Figure 6) (GROVES et RODWAY 1990), il peut freiner la dissolution des phases dans la solution interstitielle (THIERY 2005) (CASTELLOTE et ANDRADE 2008).

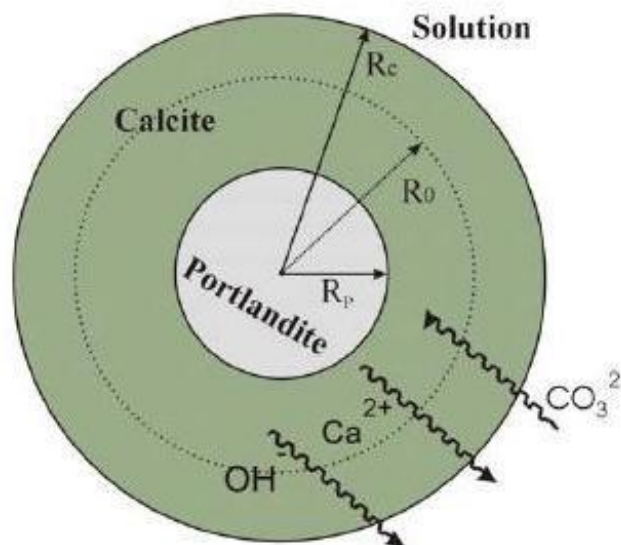


Figure 6 Schéma de la limitation de l'accessibilité de la portlandite (THIERY 2005).

L'effet de certaines additions minérales ajoutées au ciment peut augmenter la compacité des bétons et donc diminuer la diffusivité des espèces agressives.

2.3.1.3 Modélisation de la carbonatation des bétons

Ce paragraphe donne une description de certains modèles existants. Cette thèse étant expérimentale, l'étude bibliographique de la modélisation est par conséquent réduite.

Cependant, il est intéressant d'examiner la façon dont sont décrits les mécanismes de réactions et les grandeurs d'entrées et de sortie des différents modèles.

Les modélisations sont toutes basées sur la 1^{ère} loi de Fick :

$$(20) \quad \vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad } C}$$

Avec J le flux de matière ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), C la concentration de l'espèce diffusante (mol.m^{-3}) et D un coefficient souvent déterminé de manière empirique (m.s^{-1}).

Modèles empiriques:

Ces modèles ont fait l'objet d'une synthèse bibliographique menée par PAROTT (PAROTT 1987). Ils se fondent sur les profondeurs de carbonatation (notées X_c) mesurées par projection de phénolphtaléine sur des éprouvettes de laboratoire carbonatées sous conditions accélérées ou sur carotte d'ouvrage. Ils se présentent sous la forme :

$$(21) \quad X_c = A t^\gamma$$

γ est généralement égale 0,5, A représente les caractéristiques du matériau (E/C, dosage en ciment,...).

D'autres investigations menées par WIERIG (WIERIG 1984) montrent que les cycles d'humidification/séchage réduisent la vitesse de carbonatation en abaissant le coefficient γ à 0,25-0,35 pour tenir compte des cycles d'humidification séchage. D'autres auteurs (DAIMON, AKIBA et KONDO 1971) tiennent compte de la période de séchage en soustrayant à l'équation (21) un temps t_i symbolisant une phase d'initiation de la carbonatation.

Modèle analytique de carbonatation à front raide (YING-YU et QUI-DONG 1987) et (PAPADAKIS et VAYENAS 1991):

Les réactions chimiques sont supposées instantanément à l'équilibre, il existe une ligne de front de carbonatation X_c séparant deux zones : l'une intégralement carbonatée et l'autre saine. Les molécules de CO_2 ne peuvent diffuser plus loin que le front de carbonatation tant qu'il reste des hydrates à carbonater.

L'évolution du front de carbonatation est en racine carré du temps.

$$(22) \quad X_c = \sqrt{\frac{2 D \times C}{n}} \times \sqrt{t}$$

Avec D coefficient de diffusion effectif du CO_2 (m.s^{-1}), C la concentration en CO_2 dans l'air (mol.m^{-3}), n la concentration initiale en portlandite (mol.m^{-3}) et t le temps (s).

Ce modèle a été modifié pour tenir compte des C-S-H qui peuvent se carbonater et de la pouzzolanité des additions minérales qui consomment une partie de la portlandite

(PAPADAKIS et VAYENAS 1991). Le coefficient de diffusion effectif du CO₂ dépend de la porosité et du taux de saturation du matériau.

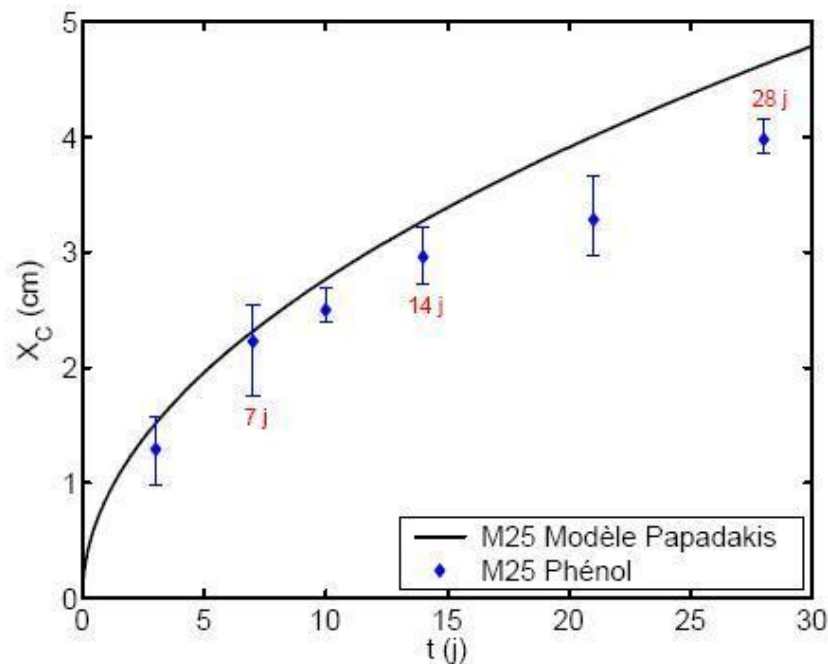


Figure 7 Comparaison entre le modèle Papadakis et les résultats de projections à la phénolphthaléine sous conditions accélérées (50 % CO₂, 65 % HR, 20 °C) (THIERY 2005). M25 désigne un béton « bas de gamme » couramment employé dans le bâtiment.

Ce modèle est simple d'emploi et il a été corrélé aux mesures (Figure 7), il prend en compte le colmatage de la microstructure au travers des propriétés de transfert et la carbonatation des autres hydrates mais pas les cycles d'humidification séchage. Il y a cependant des limitations. En conditions accélérées, les profils ne sont pas raides c'est-à-dire que la cinétique de carbonatation n'est pas infiniment rapide.

Modèle semi-analytique de BAKKER (BAKKER 1993) : modèle à front raide avec prise en compte des cycles de mouillage séchage (Figure 8) :

Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses. Le front est supposé raide pour la carbonatation ($Xc = A \times \sqrt{t}$). Le séchage est décrit également par la pénétration d'un front raide séparant une zone où l'humidité est maximale d'une autre où l'humidité est égale à celle à l'extérieur ($Xs = B \times \sqrt{t}$). L'étape limitante est la carbonatation. L'imbibition du matériau est instantanée par rapport au séchage (t_s) et à la carbonatation. Enfin, si HR = 100 % la carbonatation est impossible et elle commencera dès que le séchage débutera. La profondeur de carbonatation $Xc(i)$ après n cycle d'humidification/séchage est donnée par la formule suivante :

$$(23) \quad Xc(i) = A\sqrt{t_{eff}(i)}$$

Où $t_{eff}(i)$ est le temps effectif de carbonatation après $i \leq n - 1$ cycles décrit de manière itérative par :

$$(24) \quad \begin{cases} t_{eff}(1) = t_s \\ t_{eff}(i) = nt_s - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{X_C(i)^2}{B^2} \end{cases}$$

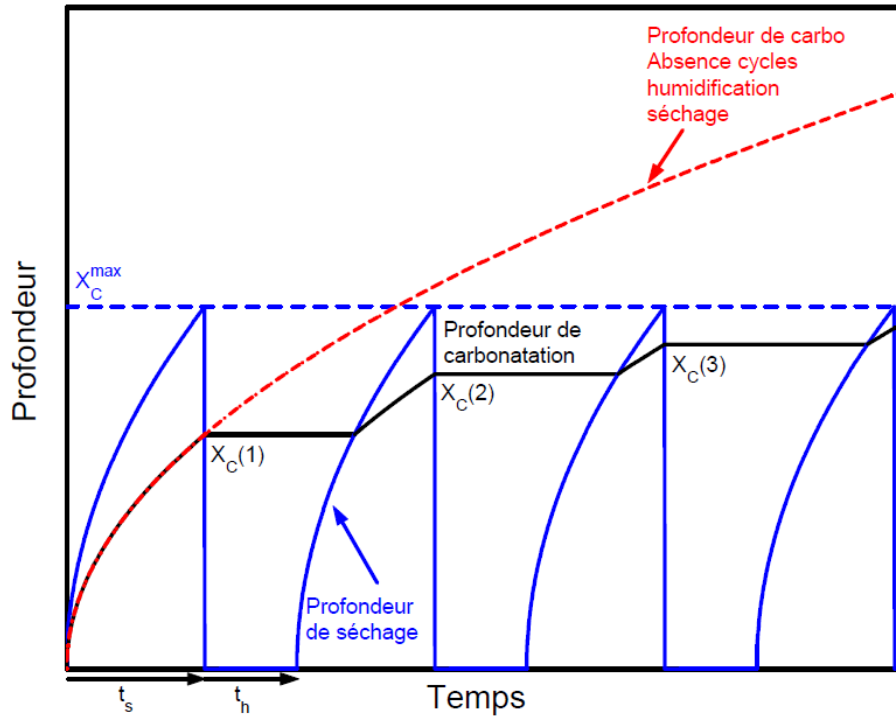


Figure 8 Schéma du modèle de BAKKER présentant l'évolution des profondeurs de carbonatation en fonction du temps. t_s temps de séchage, t_h temps d'humidification.

Ce modèle démontre l'importance des cycles d'humidification séchage. Mais, en réalité, le front de séchage n'est pas raide et le coefficient de diffusion peu accessible.

Modèle analytique de carbonatation à front non raide : prise en compte des effets cinétiques :

L'hypothèse de base est que le temps caractéristique de la réaction chimique de carbonatation ne peut pas être considéré comme infiniment petit (THIERY 2004). Ce modèle montre donc l'importance des cinétiques chimiques sur la forme du front de carbonatation notamment qu'un certain temps est nécessaire pour que la surface du matériau soit entièrement carbonatée. Selon ce modèle, la cinétique de dissolution de la portlandite apparaît comme primordiale.

Ce modèle tient compte de la formulation du matériau mais pas du domaine de prédominance des espèces chimiques HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH, de l'effet de colmatage, de la variation du taux de saturation et de la carbonatation C-S-H.

Modélisation de la carbonatation de type numérique

Dans cette partie, quelques exemples simplifiés de modélisations de type numérique sont présentés. Le détail de ces modèles est précisé aux différentes références.

Saetta (A. SAETTA 1993):

Le modèle tient compte des transferts hydriques et thermiques, de la carbonatation de la portlandite avec une cinétique globale (la réaction du CO_2 avec la portlandite), de la concentration en CO_2 , de l'autofreinage, du front de carbonatation non raide.

Mais ce modèle ne considère pas le colmatage des pores. De plus, il n'y a pas de prédiction de pH. Une étude de sensibilité basée sur leur modèle a montré que les variations de concentration en CO_2 affectent le plus le taux de carbonatation (SAETTA et VITALIANI 2004).

Cette modélisation a été complétée par STEFFENS *et al.* (STEFFENS, DINKLER et AHRENS 2002) qui ont amélioré la description des transferts hydriques. Ils introduisent une loi de sorption analytique qui relie la teneur en eau à l'humidité relative des pores. Cette amélioration permet d'évaluer le risque réel de corrosion en fonction de l'état hydrique du matériau.

Ishida et Maekawa (DuCOM) (ISHIDA et MAEKAWA 2000), (MAEKAWA et ISHIDA 2002):

Le modèle considère toutes les espèces en solution (les ions calcium et hydroxydes), les équilibres en solution entre les espèces provenant de la dissolution-dissociation du CO_2 , le colmatage des pores par réduction de porosité. Dans ce modèle, une cinétique globale est attribuée à la précipitation des carbonates de calcium (CaCO_3). Cette description de la carbonatation validée par des essais de carbonatation accélérée est implantée dans le code de calcul DuCOM (MAEKAWA et ISHIDA 2002) afin de coupler la carbonatation avec l'évolution de l'hydratation et du transport hydrique.

Le modèle permet de simuler les fluctuations du pH et d'obtenir un front de carbonatation graduel (Figure 9). Mais, la cinétique est attribuée à la seule réaction de précipitation de la calcite alors qu'elle est immédiate comparée à la dissolution de la portlandite.

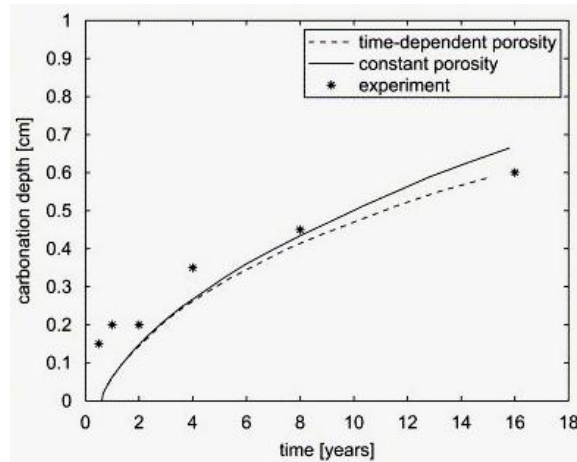


Figure 9 Exemples de simulations numériques effectuées par le code calcul DuCOM sur la profondeur de carbonatation.

Bary et Sellier (BARY et SELLIER 2004):

Le modèle est basé sur le couplage des transferts de CO_2 dans la phase gazeuse avec ceux de l'eau liquide et des ions calciums en solution aqueuse dans les pores. Il tient compte de la carbonatation de l'ensemble des hydrates (portlandite, C-S-H et les phases aluminates hydratées). Le mécanisme de la carbonatation est décrite par une décalcification de la matrice cimentaire et par un appauvrissement de la solution interstitielle en calcium du à la précipitation du carbonate de calcium. Les auteurs utilisent donc un modèle chimique de lixiviation de la matrice cimentaire gouverné par la seule concentration en Ca^{2+} de la solution interstitielle.

Dans ce modèle, compte tenu des constantes cinétiques utilisées, la précipitation de carbonate de calcium est instantanée alors que la dissolution de la portlandite et des C-S-H sont à l'équilibre. Cette description conduit à des fronts de carbonatation relativement raides.

Thiery (THIERY 2005):

Parmi, les hypothèses du modèle, les étapes limitantes cinétiquement sont la dissolution de la portlandite et la dissociation de H_2CO_3 les autres réactions sont considérées à l'équilibre. Il établit une loi de cinétique prenant en compte la limitation d'accessibilité des sites réactionnels de dissolution de la portlandite ainsi qu'une loi d'évolution de la porosité en fonction de la carbonatation. La carbonatation des C-S-H et de la portlandite sont considérées simultanées mais de vitesses différentes et on néglige celle de l'ettringite et du monosulfoaluminate. La présence d'alcalins responsables du haut niveau de pH et pouvant former aussi des carbonates est négligée. La pression totale du gaz est considérée égale à la pression extérieure et constante. Le transport du CO_2 se résume à une diffusion simple. L'eau supplémentaire provient uniquement de la dissolution de la portlandite. Le transport

d'humidité de la phase vapeur est négligé par rapport à celui de la phase liquide. L'eau des pores est soumise à une pression capillaire.

Ce modèle permet de simuler le pH, les profils de teneur en carbonates de calcium, hydrates, de porosité, hydriques. THIERY a également confronté ses modélisations à des résultats expérimentaux de carbonatation comme le montre la Figure 10. Cependant ce modèle ne tient pas compte du rôle des C-S-H comme tampon.

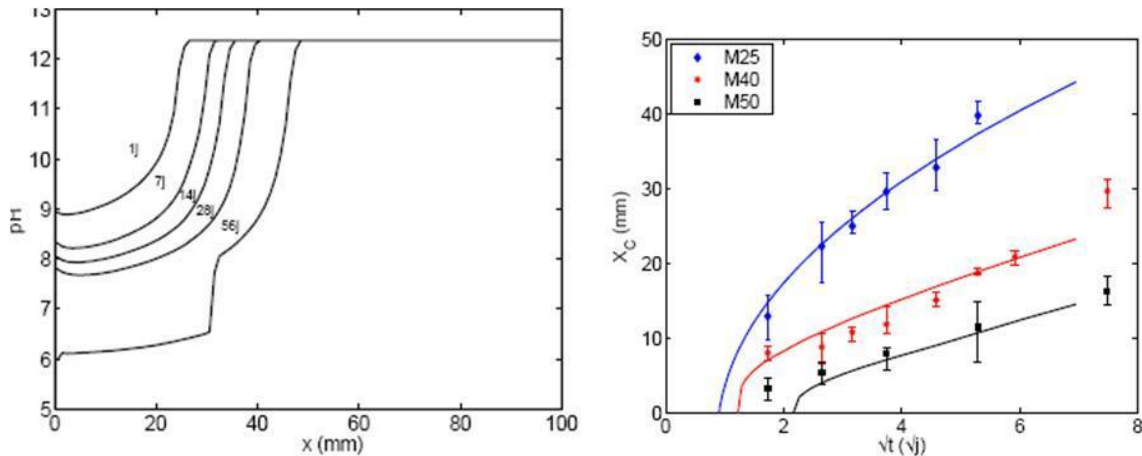


Figure 10 Profils de pH simulés par le modèle de THIERY et Comparaison entre la modélisation et l'expérience de la profondeur de carbonatation au cours du temps pour différents bétons (THIERY 2005).

Modélisation couplée à la fissuration :

Certains auteurs (ISGOR et RAZAQPUR 2004) considèrent les fissures dans leur modélisation de la carbonatation. Ils emploient une modélisation 2D de la diffusion du CO_2 dans les macrofissures en considérant le transfert thermique et hydrique. Ces modèles montrent que la profondeur de pénétration de la carbonatation peut localement être triplée. Cependant une étude expérimentale (MATSUSHITA, AONO et SHIBATA 2004) a montré que pour un degré de carbonatation (mesuré par la RMN du ^{29}Si) inférieur à 20%, il n'y avait pas de fissuration due à la carbonatation.

Pour résumer cette étude, les paramètres qui vont influencer la carbonatation sont :

- Au niveau du matériau : la porosité, le taux de saturation et la quantité du matériau pouvant réagir
- Au niveau des conditions aux limites : la concentration en CO_2 , l'humidité relative (HR), l'alternance des cycles humidification/séchage et aussi la température (DROUET 2010)

2.3.2 La pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires

2.3.2.1 Origines de la contamination par les chlorures

Les ions chlorures sont souvent présents dans la solution au contact de l'ouvrage (origine externe). Dans des conditions saturées (par exemple pour les ouvrages situés au contact de l'eau de mer Figure 11), ils pénètrent dans le béton par diffusion sous gradient de concentration. Si la structure en béton est soumise à des cycles d'humidification-séchage en présence de chlorures (zone de marnage sur Figure 11), ces ions pénètrent dans le béton par absorption capillaire et progressent avec la phase liquide par convection. Ensuite, ces chlorures peuvent diffuser par gradient de concentration. La convection est un phénomène rapide par rapport à la diffusion simple (Figure 12) (ARLIGUIE 2007) (NGUYEN 2007).

Les chlorures peuvent aussi avoir des origines internes. En effet, les granulats, les adjuvants chlorés ou l'eau de gâchage contiennent des quantités non négligeables d'ions chlorures qui ont la possibilité de diffuser dans le réseau poreux des matériaux cimentaires.

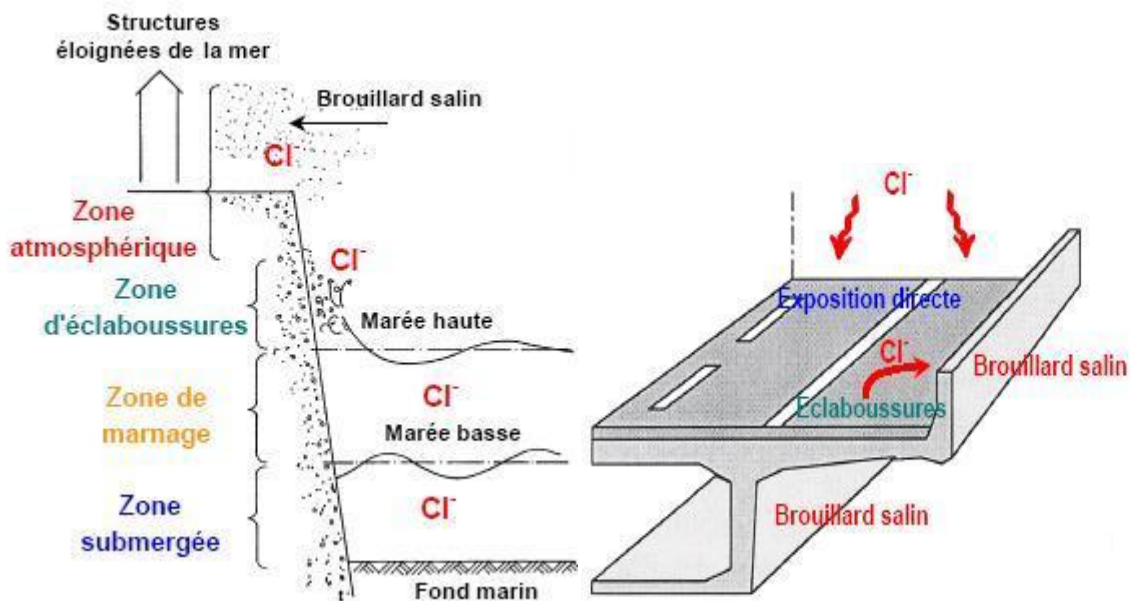


Figure 11 Différents environnements pour la pénétration des ions chlorures (ROELFSTRA 2001)(CEB 1989).

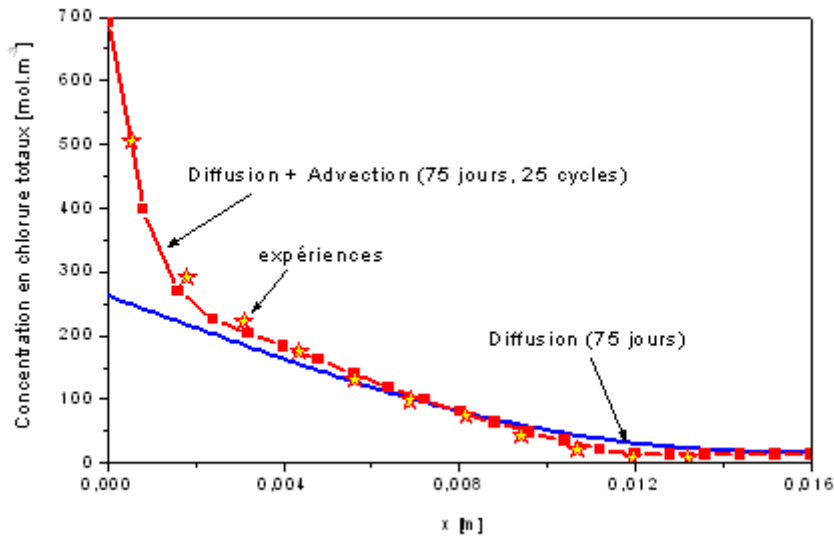


Figure 12 Influence des cycles d'imbibition/séchage sur la pénétration des ions chlorures (NGUYEN 2007).

2.3.2.2 Interactions physico-chimiques entre le chlore et la matrice cimentaire

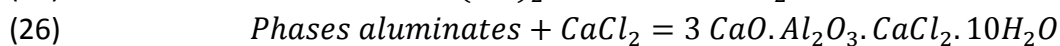
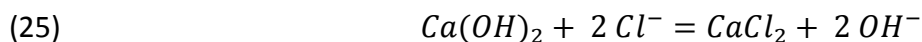
Trois types de chlores se distinguent dans le béton :

- Le chlore libre sous forme d'ions chlorure Cl^- :

Ce type de chlore diffuse dans la solution interstitielle. Il est responsable de l'attaque des armatures métalliques par rupture de la couche de passivation.

- Le chlore fixé chimiquement :

Il n'est pas dangereux pour les armatures s'il reste lié. Il provient des réactions chimiques entre les chlorures et les phases solides du matériau. Les chlorures réagissent principalement avec les phases aluminates pour former des composés appelés sels de Friedel (Figure 13) selon le mécanisme suivant (RAMACHANDRAN 1984) :



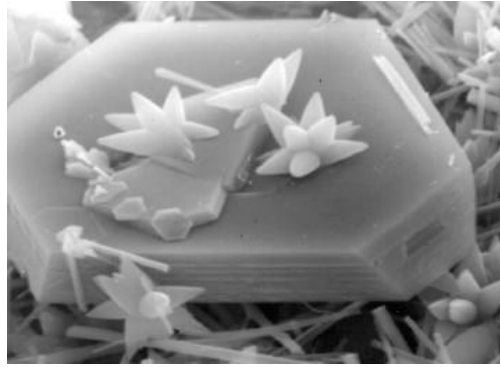
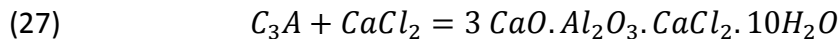


Figure 13 Sels de Friedel (C) et C-S-H observés au MEB (EFB 2008).

Le mécanisme est ici présenté de manière générale car plusieurs théories existent.

Selon THEISSING et HEST-WARDDENIER (THEISSING et HEST-WARDDENIER 1978), la formation de sels de Friedel se fait par la réaction chimique entre le C_3A n'ayant pas réagi avec le gypse et les chlorures dès lors l'équation (26) devient :



Mais selon SURYAVANSHI et SCANTLEBURY (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY 1996), les sels de Friedel se forment selon deux autres mécanismes : adsorption ou échange ionique. Dans ce dernier cas, les ions chlorures libres prennent la place des OH^- intercalés dans les feuillettes d'AFm (C_4AH_{13} et ses dérivés). Dans le cas de l'adsorption, les chlorures libres de la solution interstitielle se fixent à la structure des phases AFm pour rééquilibrer les charges du système qui ont été modifiées par le remplacement d'un ion calcium, Ca^{2+} par un aluminium, Al^{3+} ce qui entraîne la formation des sels de Friedel. Ce mécanisme provoque aussi un déséquilibre dans la solution interstitielle du fait du départ du chlorure. Pour compenser, un sodium de la solution interstitielle s'incorpore dans le réseau de C-S-H pour rétablir l'électroneutralité du système.

Une étude récente (TALERO, et al. 2011) suggère que l'aluminium provenant des additions minérales de type pouzzolane peuvent également participer à la formation de sels de Friedel.

Enfin, les sels de Friedel sont sensibles à l'évolution du pH (ARYA, BUENFELD et NEWMAN 1990) (GONI et GUERRERO 2003), lorsque le pH diminue la stabilité des sels de Friedel diminue également.

Les phases aluminates peuvent aussi fixer des ions chlorures sous forme de sel de Kuzel ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 1/2CaSO_4 \cdot 1/2CaCl_2$) même si dans le cadre de notre étude ces composés n'ont pas été observés (BALONIS, et al. 2010) (MESBAH, et al. 2011).

- Le chlore adsorbé physiquement sur les C-S-H :

Il peut par la suite réagir chimiquement avec la matrice cimentaire ou passer en solution. Lors de leur pénétration, les chlorures peuvent s'intercaler entre les feuillets de C-S-H. Comme il a été dit précédemment (voir équation (13)), la surface des C-S-H est chargée négativement. Pour conserver l'électroneutralité, les contre ions comme Na^+ migrent vers les C-S-H. L'une des hypothèses possibles sur leur mode de fixation est le modèle de la double ou triple couche de Stern (STERN 1924) (Figure 14). La première couche composée de silicates chargés négativement adsorberait à sa surface des contre ions chargés positivement. Cette deuxième couche adsorberait également des ions hydroxydes. Ceux-ci étant faiblement liés, ils s'échangeraient facilement avec les ions chlorures présents dans le milieu. Ce mode de fixation a fait l'objet de bons nombres d'études, (BEAUDOIN et RAMACHANDRAN 1990) et (H. VIALIS-TERISSE 2000) (HENOCQ 2005). Certains auteurs comme BEAUDOIN *et al* affirment que plus de 40 % des chlorures ajoutées à l'eau de gâchage peuvent être fixés dans les C-S-H. En revanche, LAMBERT *et al* (LAMBERT, PAGE et SHORT 1985) ont montré dans leur étude que ces chlorures fixés ne représentaient qu'une infime partie de tous les chlorures liés. Il est donc important de pouvoir quantifier le mode de fixation chimique par rapport au mode physique c'est ce qui a été fait à la section 5.2.3.

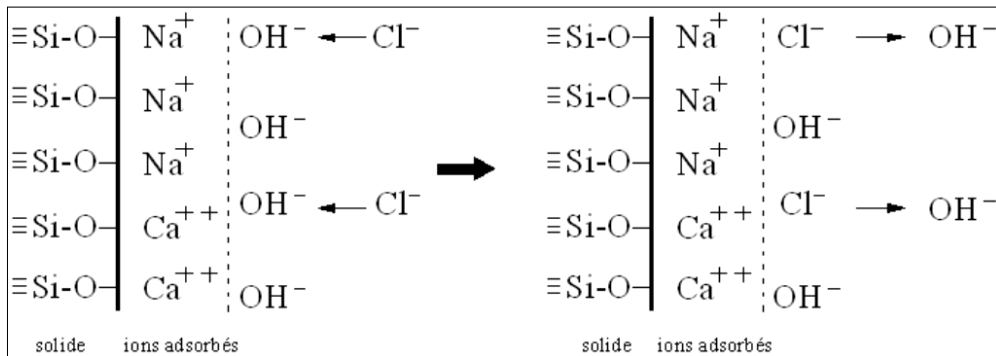


Figure 14 Schéma du modèle de la double ou triple couche de STERN(STERN 1924).

Ces deux types de chlorure liés (physiquement ou chimiquement) sont souvent modélisés ensemble dans la littérature en fonction des chlorures libres sous forme d'isothermes d'interaction (BIGAS, LAMBERT et OLLIVIER 1996) (FRANCY 1998) (MOHAMMED et HAMADA 2003) (voir exemple à la Figure 15) mais qui ne tiennent pas compte d'autres réactions chimiques se produisant simultanément comme la dissolution de la portlandite. Il y a trois types de modélisation :

Soit de type linéaire,

$$(28) \quad B = K F$$

Avec K coefficient empirique, B la concentration en chlorures liés ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de béton), F la concentration en chlorures de la solution ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ de solution).

Ce type de modélisation n'est généralement pas retenu car les formes des isothermes ne sont quasiment jamais linéaires surtout si un grand domaine de concentration en chlorure libre est considéré (exemples à la Figure 15).

Soit de type Langmuir (Figure 15 à droite),

$$(29) \quad B = \alpha \frac{F}{1 + \beta F}$$

Avec α et β coefficient empirique.

Cette relation décrit une adsorption sur des sites de surfaces qui possèdent la même énergie d'adsorption (SERGI et PAGE 1992) (TANG et NILSSON 1993) (MASI, et al. 1997). La réaction concerne des sites localisés et n'introduit pas d'interaction entre les ions adsorbés.

Soit de type Freundlich (Figure 15 à gauche),

$$(30) \quad B = \mu F^\gamma$$

Avec μ et γ coefficient empirique.

Cette relation est la plus souvent utilisée dans la littérature car en général, elle permet d'obtenir une bonne corrélation avec les données expérimentales (TANG et NILSSON 1993) (DELAGRAVE, MARCHAND, et al. 1997) (FRANCY 1998) (TRUC 2000).

En général, il est considéré dans la littérature que la première partie de la courbe (concentration en ions chlorures faibles) correspond à une isotherme de type Langmuir et que la seconde partie correspond à une isotherme de type Freundlich (LUPING et NILSSON 1993)(DELAGRAVE, MARCHAND, et al. 1997) (YUAN, et al. 2009) (THOMAS, et al. 2012). Dans le cas présenté à la Figure 15, il semblerait que l'isotherme de type Langmuir ait un meilleur recouvrement avec l'isotherme expérimentale (voir section 3.3.3 pour les protocoles de diffusion employés et section 5.2.2 pour les autres résultats).

La capacité de fixation dépend de la matrice cimentaire utilisée (ARYA, BUENFELD et NEWMAN 1990) (YUAN, et al. 2009) (Figure 15).

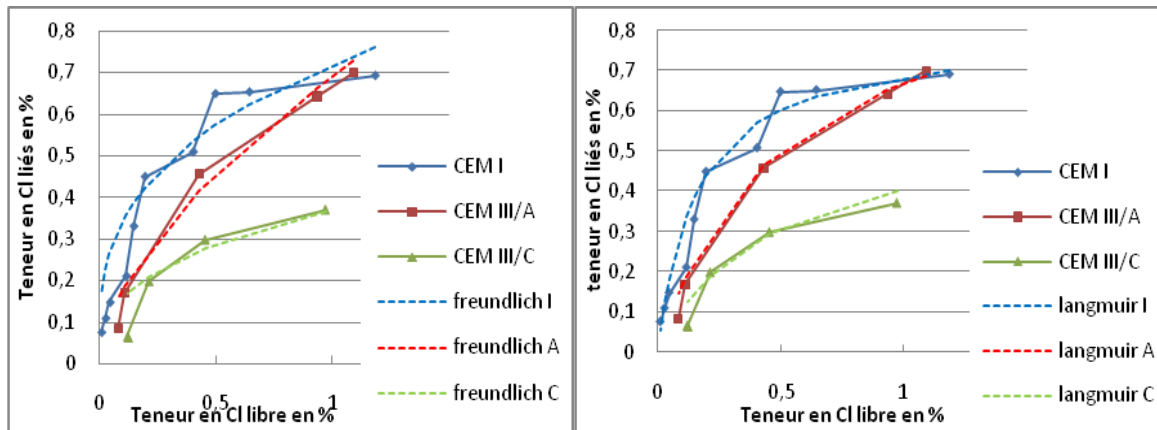


Figure 15 Exemple d'isothermes d'interactions obtenues sur différentes matrices cimentaires obtenues par la méthode des profils (pâte 7 jours de cure à l'eau + solution 0,5 M NaCl et 0,1 M NaOH, voir section 3.3.3).

Selon l'hypothèse de THEISSING et HEST-WARDDENIER (THEISSING et HEST-WARDDENIER 1978), la capacité de fixation devrait dépendre de la quantité initiale en C_3A et C_4AF . La teneur de ces composés diminue à cause de l'effet de dilution lorsque des ciments aux additions minérales sont utilisés puisque ces phases sont contenues uniquement dans le clinker. La quantité de chlorures fixés devrait donc diminuer avec le taux d'additions minérales. Mais certains auteurs observent des résultats contradictoires sur ce sujet, (SHORT et PAGE 1982) (ARYA, BUENFELD et NEWMAN 1990) (NGUYEN 2006). Les mécanismes de fixation demeurent compliqués. De plus, tous ces liants n'ont pas la même proportion de C-S-H et la fixation physique n'est donc pas la même. Dans l'exemple proposé à la Figure 15, le CEM I fixerait des quantités de chlorures proches du CEM III/A et le CEM III/C fixerait peu d'ions chlorures en comparaison (voir aussi les résultats détaillés présentés à la section 5.2.2.3).

2.3.2.3 Ralentissement à la pénétration des ions chlorures

Bien que les cycles d'humidification/séchage augmentent la vitesse de pénétration des ions chlorures, ils peuvent aussi faciliter la formation des sels qui vont combler la porosité. Ceci explique l'observation, dans certaines études, de la diminution de la vitesse de pénétration de ces ions chlorures au cours du temps d'exposition (THEISSING et HEST-WARDDENIER 1978) (DE LAAR, DE WIND et THEYSSING 1986) (BALONIS, et al. 2010). Le taux de saturation du matériau est donc particulièrement important.

Les bétons contenant des additions minérales ont des vitesses de pénétration des ions chlorures à long terme plus faible que celles des bétons de type CEM I. Pour exemple, les études récentes menées par CHALEE *et al.* (CHALEE 2009) et CHEEWAKET *et al.* (CHEEWAKET, JATURAPITAKKUL et CHALEE 2010) sur les bétons aux cendres volantes ont montré que pour un même taux de liant (ciment + cendres volantes), lorsque le taux de cendre augmentait (de 0 à 50%) la vitesse de pénétration des ions chlorures diminuait (d'un facteur 3 dans l'étude de 2009).

2.3.2.4 Modélisation de la pénétration des ions chlorures dans le béton

Cette étude étant expérimentale, la description de la modélisation de la pénétration des ions chlorures est par conséquent réduite et seulement les principales approches sont présentées dans cette section. Cette pénétration des ions chlorures peut se faire soit en conditions saturées soit en conditions non-saturées.

En conditions saturées (par exemple des ouvrages étant immergés dans de l'eau mer), le transfert des ions chlorures se fait par diffusion (ce sera le cas présenté dans l'étude expérimentale de cette thèse chapitre 5). Dans ces conditions, trois types d'approches sont généralement rencontrées dans la littérature.

→ *Approche basée sur les lois de Fick*

Dans cette approche, les particules sont considérées comme non chargées et le milieu est considéré comme infiniment dilué (pas d'activité chimique). L'approche classique décrit le flux d'une solution dans un milieu poreux fondée sur la première loi de Fick selon l'équation suivante :

$$(31) \quad J_{Cl} = -D_{eff} \frac{\partial c_{Cl}}{\partial x}$$

Avec J_{Cl} , le flux effectif ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$); D_{eff} , le coefficient de diffusion effectif des ions chlorures ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$); c_{Cl} , la concentration en ions chlorures dans la solution (mol.m^{-3}) et x la position (m). Le signe négatif indique que le flux est dirigé dans la direction des faibles concentrations.

En plus de cette première équation, la seconde loi de Fick permet de décrire la conservation de masse :

$$(32) \quad \frac{\partial c_{Cl,tot}}{\partial t} = \frac{\partial J_{Cl}}{\partial x}$$

Avec $c_{Cl,tot}$, la concentration en chlorures totaux (mol.m^{-3} de béton) et t le temps (s).

La concentration en chlorures totaux vaut :

$$(33) \quad c_{Cl,tot} = B + \phi F$$

Avec ϕ , la porosité du matériau et $F = c_{Cl}$.

En combinant les équations (31), (32) et (33), l'équation suivante est obtenue :

$$(34) \quad \frac{\partial F}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{\frac{\partial B}{\partial F} + \phi} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = D_{app} \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}$$

Avec D_{app} , le coefficient de diffusion apparent ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).

Le coefficient de diffusion apparent est donc fonction du coefficient de diffusion effectif et de la relation entre chlorures libres et chlorures liés (décrit par l'isotherme d'interaction à la section 2.3.2.2).

De nombreux modèles se basent sur ces lois pour décrire le transport des ions chlorures parmi lesquels on peut citer le modèle Erfc (COLLEPARDI, MARCIALIS et TURRIZIANI 1970), celui d'ANDRADE (ANDRADE 1993), le modèle ClinCon (TANG et NILSSON 1994) et le modèle DuraCrete (DURACRETE 2000).

→ *Approche multi-espèces*

Cette approche prend en compte les interactions électriques entre les principales espèces ioniques présentes dans la solution interstitielle par l'équation de NERNST-PLANCK (équation (35)) et leur influence sur la diffusion des ions chlorures.

$$(35) \quad J_i = -D_i [\text{grad } C_i + C_i \text{ grad } (\ln \gamma_i) + \frac{C_i Z_i F}{RT} \text{ grad } \varphi]$$

Avec J_i , le flux d'espèce i ; D_i , le coefficient de diffusion de l'espèce ; C_i , la concentration de l'espèce ; γ_i , le coefficient d'activité chimique ; Z_i , la charge de l'ion ; φ , le potentiel électrique.

Cette approche ne décrit pas en détail le mécanisme des interactions entre les ions et la matrice. Cet aspect est pris en compte grâce à une relation décrivant globalement les interactions (comme l'isotherme d'interaction des ions chlorures). Parmi les modèles qui se basent sur cette approche, on peut citer le modèle MsDiff (TRUC 2000), le modèle STADUM (MARCHAND, SAMSON, et al. 2002) ou encore d'autres modèles (BIGAS, LAMBERT et OLLIVIER 1996) (MASI, et al. 1997) (NGUYEN 2007).

→ *Approche géochimique*

Dans le cadre de cette approche, les interactions chimiques sont décrites par des lois thermodynamiques de dissolution/précipitation des phases. Cette description des phénomènes permet de tenir compte de la précipitation de phases non initialement présentes comme le sels de Friedel. De plus, cette approche considère la rétroaction (dissolution/précipitation) sur le transport tel que la modification de la porosité.

Ces modèles consistent donc à décrire mathématiquement :

- la diffusion des ions présents dans la solution interstitielle ;
- l'équilibre des phases solide-liquide ;
- les équations cinétiques de dissolution/précipitation.

Des exemples de modélisation basée sur cette approche sont présentés aux références suivantes (YEH et TRIPARTI 1989) (ADENOT 1992) (GUILLON 2004).

En conditions non saturées (voir exemple Figure 11), la pénétration des ions chlorures est couplée au transport d'eau. Afin de simplifier, certains modèles utilisent les lois de Fick en ne prenant en compte que les ions chlorures (VERA, et al. 2007). Des approches plus sophistiquées ont été développées en considérant l'advection des phases liquides et gazeuses et les transports diffusifs (MARCHAND, SAMSON, et al. 2002) ainsi que l'influence des ions sur le transfert hydrique (NGUYEN 2007).

Pour résumer, les paramètres qui vont influencer la pénétration des ions chlorures sont :

- Au niveau du matériau : la porosité et la distribution porale, le taux de saturation, la quantité de matériau pouvant fixer les ions chlorures et les coefficients de diffusion apparents et effectifs.
- Au niveau des conditions aux limites : la concentration en ions chlorures, conditions saturée ou alternance des cycles humidification/séchage.

2.3.3 Le phénomène de corrosion des armatures métalliques dans les bétons armés

Dans cette section, on s'intéresse au déclenchement et à la phase de propagation de la corrosion.

Passivation des aciers

Avant d'être placée dans le coffrage, une armature en acier est rouillée, parce qu'elle a d'abord été exposée à l'atmosphère. Lorsque le béton frais est mis en place autour de ces aciers et étant donné le pH élevé du milieu, ces aciers se recouvrent d'une couche d'oxydes, principalement ferriques Fe_2O_3 , plus ou moins hydratée qui les protège de la corrosion. Ce phénomène est appelé passivation. La couche passivante mesure environ 10 à 20 Å d'épaisseur. Cependant, dans la couche protectrice qui enrobe l'acier, de minuscules défauts constitués d'oxyde ferreux (FeO) sont présents (Figure 16) (HUET 2005).

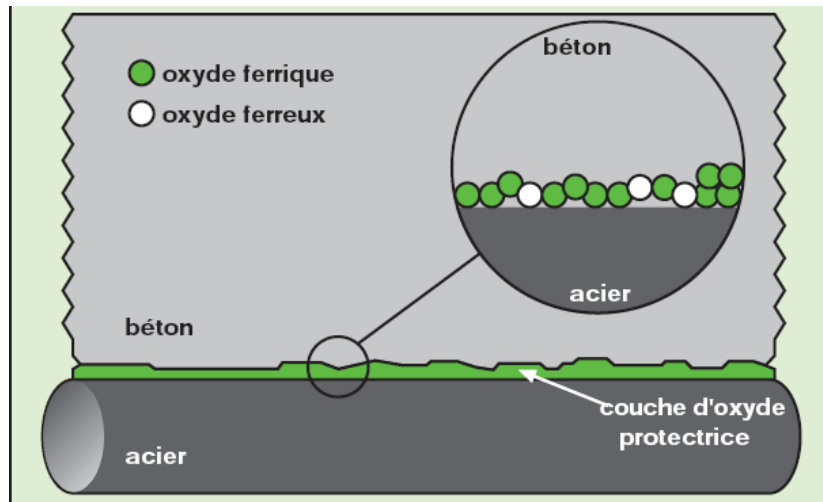
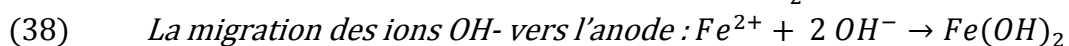
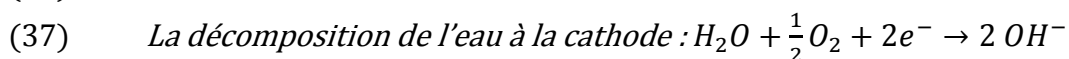


Figure 16 Schéma représentant la passivation des aciers (PRODUCTS 2008).

Généralités sur la corrosion électrolytique

Un métal immergé dans un électrolyte provoque le passage des ions du métal en solution. Pour deux métaux différents immergés dans la même solution, leurs potentiels sont différents et si ces deux métaux sont reliés par un conducteur, des électrons peuvent se déplacer du métal qui a le potentiel le plus bas (l'anode) vers le potentiel le plus élevé (la cathode). Ainsi, il se crée une pile électrolytique.

Une différence de potentiel peut aussi apparaître si un seul métal est utilisé et lorsque les deux électrodes sont placées dans des électrolytes différents ce qui est le cas des armatures métalliques dans le béton armé. En effet, l'électrolyte se trouve dans les pores du béton et sa composition peut varier le long de l'armature. Ceci a pour conséquence l'apparition de piles entre des points de potentiel différent. Les réactions pouvant se produire sont alors les suivantes :



L'hydroxyde de fer $Fe(OH)_2$ n'est pas stable en solution aqueuse aérée. Ce composé se transforme en hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$ puis en oxyde de fer. Il y a donc un grand nombre de produits différents d'oxydation qui peuvent apparaître selon les conditions de la solution interstitielle.

La corrosion est rendue possible par 3 facteurs :

- La conductivité électrolytique du béton. La présence d'eau est en effet essentielle car elle réagit avec l'oxygène à la cathode et permet d'établir le circuit des charges électriques et des ions entre les deux électrodes ;
- La présence d'oxygène. L'oxygène est nécessaire à la cathode où il se combine avec l'eau et les électrons pour former les ions hydroxydes OH^- . De plus, la présence d'oxygène à l'anode modifie les compositions chimiques des produits de corrosion ;
- La nature de l'électrolyte. En effet, c'est la modification par exemple du pH ou la présence de chlorure dans l'électrolyte qui amène à la dép passivation des armatures métalliques.

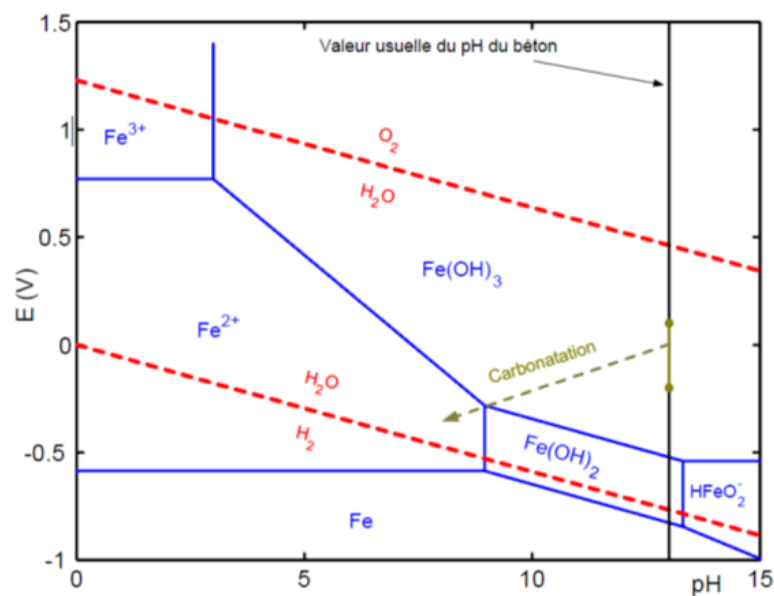


Figure 17 Diagramme de Pourbaix du système Fe – H₂O à 25°C (le potentiel électrique est donné par rapport à l'électrode normale à hydrogène).



Figure 18 Photos de dégradations provoquées par la formation de produits expansifs (NGUYEN 2007).

Corrosion initiée par la carbonatation

La carbonatation du béton entraîne une baisse du pH de la solution interstitielle vers une valeur de 9. Dans ce milieu, l'armature voit alors son potentiel électrique chuter vers des valeurs négatives et se retrouve donc dans une zone de corrosion (voir diagramme simplifié de Pourbaix, Figure 17). La pathologie qui apparaît est une corrosion généralisée se traduisant par une diminution progressive de la section des armatures ce qui diminue de fait les propriétés mécaniques du béton armé. De plus, la formation de nouvelles phases solides (souvent expansives) dans la structure poreuse du matériau au détriment de l'acier provoque l'éclatement du béton d'enrobage et l'endommagement des structures (Figure 18).

Corrosion initiée par les chlorures

Si les chlorures diffusent dans le matériau jusqu'aux armatures métalliques et à partir d'une certaine concentration critique, ils rompent la couche de passivation entraînant une corrosion locale des aciers. La destruction de la couche protectrice se produit localement sur les surfaces les plus sensibles présentant des défauts. Ceci conduit à l'apparition de piqûres qui deviennent de petites anodes formant des piles électrochimiques de corrosion actives avec un pH très bas d'environ 4 à 5. A ces endroits (Figure 19 et Figure 20), les ions chlorures forment des composés solubles avec Fe^{2+} et s'évacuent de la surface de l'acier (SAGOE-CRENTSIL et GLASSER 1990) (HUET 2005).

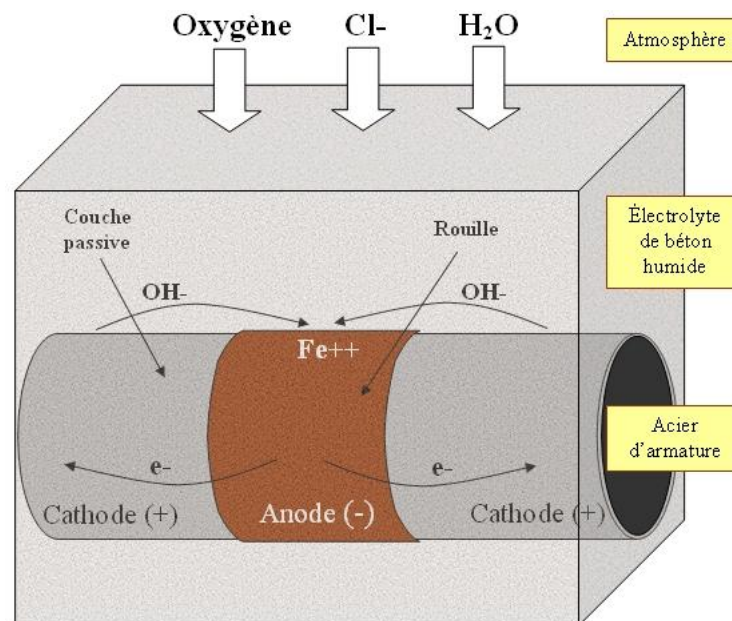


Figure 19 Schéma simplifié du phénomène de corrosion (GAGNON 2004).

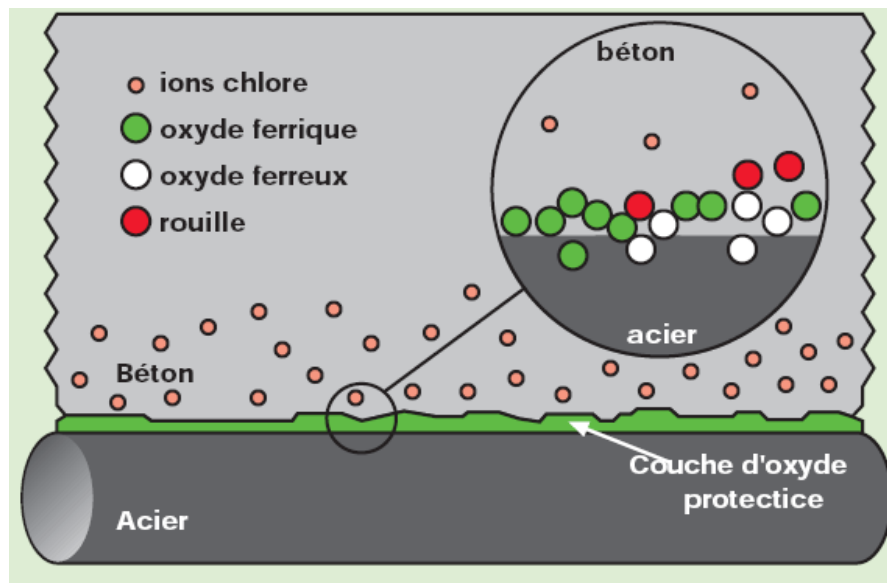


Figure 20 Schéma représentant les interactions entre les chlorures et la couche passivante (PRODUCTS 2008).

La formation de ces oxydes et hydroxydes par la corrosion s'effectue aux dépens du métal d'origine (diminution des propriétés mécaniques) et provoque une augmentation importante de volume et l'apparition de fissures. Ces fissures facilitent le transport des agents agressifs. Lors d'une corrosion initiée par les chlorures, les produits formés migrent dans le système poreux du béton et peuvent apparaître en surface des parements (corrosion par piqûre) comme le montre la Figure 21.

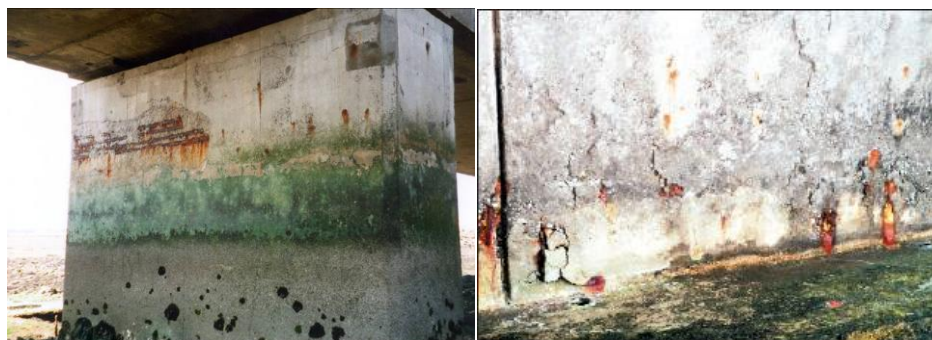


Figure 21 Désordres visibles sous formes de tâches rouges en surface suite à une corrosion initiée par les chlorures (ENSAPM 2011) (PLACIDI 2006).

Suivant les auteurs, le C_{crit} (la concentration critique en chlorure déclenchant la corrosion) peut être exprimé sous différentes formes (ANGST, et al. 2009) :

- Le rapport entre la teneur en chlorures totaux ou chlorures libres (si l'on considère que les chlorures liés ne participent pas à l'initiation de la corrosion) et la masse de liant ou de béton (la masse de liant sur béton durci étant parfois difficile à quantifier).
- Le rapport des activités (ou concentrations) entre les chlorures libres et hydroxydes (Cl^-/OH^-).

La deuxième expression est souvent considérée comme la manière la plus appropriée d'exprimer le C_{crit} dans la mesure où l'effet des ions passivants (OH^-) est pris en compte.

Néanmoins, d'un point de vue pratique, il est très difficile de déterminer le pH ou la teneur en chlorures libres de la solution porale et d'obtenir des valeurs précises. Les valeurs de C_{crit} exprimées sous la forme Cl^-/OH^- , rencontrées dans la littérature, varient de trois ordres de grandeur (0,01 à 45), contre deux ordres de grandeur pour celles exprimées sous forme de teneur en chlorures totaux par rapport à la masse de ciment (0,04 % à 8,34 %) (ANGST, et al. 2009).

D'autre part, selon GLASS et BUENFELD (GLASS et BUENFELD 1997), l'effet inhibiteur du béton d'enrobage ne dépend pas uniquement des ions hydroxydes mais d'un grand nombre de facteurs comme la capacité du béton à tamponner le pH et/ou la qualité de l'interface acier/béton. De plus, ils soulignent que si la teneur en chlorures libres est prise en compte uniquement, le risque de corrosion induit par les chlorures liés pouvant être relâchés dans la solution porale est négligé.

D'autres auteurs (PAGE et HAVDAHL 1985) mentionnent également que dans le cas des bétons avec fumée de silice le rapport Cl^-/OH^- augmente du fait de la diminution du pH. Cependant, la présence de fumée de silice est d'un autre côté responsable de la densification du réseau poreux, ce qui entraîne une diminution de la teneur en oxygène et limite la pénétration des chlorures. C'est la raison pour laquelle, des rapports Cl^-/OH^- plus élevés ne sont pas nécessairement accompagnés d'une augmentation des risques d'initiation de la corrosion ou responsable de taux de corrosion plus élevés.

GLASS *et al* (GLASS 2000) ont également proposé une expression du C_{crit} comme le rapport entre la teneur totale en chlorures et la résistance du béton à la diminution du pH (Cl^-/H^+) qui est mesurée par ajout progressif d'acide. Bien que cette méthode doive encore faire l'objet de recherches, elle s'avère prometteuse car elle permet de prendre en compte la totalité des chlorures en tant qu'espèce agressive et de la relier à la capacité des produits d'hydratation à tamponner le pH et donc à résister à l'acidification qui se produit notamment à proximité des sites anodiques ou en raison de processus externes (carbonatation, lixiviation).

2.4 La réaction sulfatique d'origine externe

2.4.1 Introduction

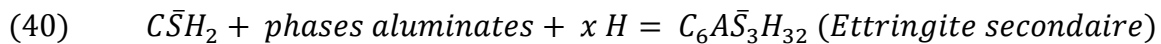
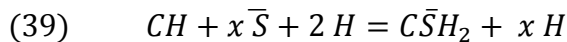
L'action des sulfates sur le béton fait intervenir un certain nombre de réactions physico-chimiques complexes qui dépendent de nombreux paramètres (type de ciment, E/C...). Les phénomènes de dégradation ayant pour origine les sulfates ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis la fin du XIX^{ème} siècle (LE CHATELIER 1887) jusqu'à maintenant (GLASSER et SCRIVENER 2006) (MESSAD 2009). Malgré ces nombreuses recherches, des questions se posent sur le couplage des différentes réactions mises en jeu ainsi que sur les mécanismes de dégradation induits. Cependant, l'application stricte des normes et recommandations (comme la NF EN 197-1 février 2001) permet de maîtriser les risques dans la plupart des cas.

2.4.2 Réactions chimiques et dégradations du béton associées à la pénétration des sulfates

Les sulfates peuvent avoir plusieurs origines :

- externe : l'eau de mer, eaux souterraines, dans les sols sous forme de gypse
- interne : eau de gâchage, granulats

Les sulfates réagissent avec la matrice cimentaire selon les mécanismes généraux suivants (LE BESCOP et SOLET 2006) :



La présence de chaux et de phases aluminates est donc nécessaire à la formation de l'ettringite secondaire.



Figure 22 Photo au MEB d'une ettringite secondaire ayant de la place pour se développer dans un pore (NEVILLE 2004).

Si cette ettringite secondaire peut se développer dans les pores (c'est le cas proposé dans la Figure 22), il n'y a pas de danger de dégradation pour le béton. Dans le cas contraire, l'ettringite secondaire est dite expansive et provoquera des déformations du matériau ainsi que des fissurations. L'accroissement de la perméabilité dû à la fissuration du matériau peut accélérer les dégradations (GLASSER et SCRIVENER 2006).

2.4.3 Influence du cation associé au sulfate

En milieux aqueux, les sulfates peuvent être associés à de nombreux cations comme Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ La solubilité des sels de sulfate est différente selon le contre-ion associée. Pour exemple, la solubilité dans l'eau du sulfate de calcium est de seulement 2,1 g/L contre 58 g/L pour Na_2SO_4 et 440 g/L pour un sel de magnésium de type $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à 20°C (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008).

L'agressivité des sulfates dépend aussi de la nature du cation associé. (GANJIAN et POUYA 2005) (LEE, et al. 2005) (PIPILIKAKI, KATSIOTI et GALLIAS 2009). En effet, si le cation associé aux sulfates est le magnésium, celui-ci se substitue aux ions calcium dans les feuillettes de C-S-H. La portlandite et les C-S-H sont progressivement dégradés par formation de gypse, de brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et d'un silicate hydraté calco-magnésien de type (CM)-S-H ce qui aboutit à un produit faiblement cohésif. Donc, dans ce cas, il y a non seulement la formation de produits expansifs mais également la perte des propriétés liantes des C-S-H.

2.4.4 Influence de la composition du béton

Certaines études portent sur l'effet des additions minérales sur la diffusion des sulfates (FREEMAN et CARRASQUILLO 1991) (GANJIAN et POUYA 2005) (AL-AKHRAS 2005) (BERNDT 2009). Ces études montrent que leur emploi a un impact généralement favorable sur la tenue des bétons vis-à-vis des attaques sulfatiques. En effet, d'après ces études les deux principaux effets de leur emploi sont la consommation de la chaux libérée par la réaction d'hydratation du ciment et à la formation concomitante de C-S-H d'une part et à l'accroissement de la compacité du matériau d'autre part.

Ces résultats sont valables pour toutes les solutions au contact du béton ne contenant pas le magnésium comme contre-ion associé au sulfate. Dans ce cas, les études (GANJIAN et POUYA 2005) (LEE, et al. 2005) montrent des résultats inverses c'est-à-dire que les bétons sans additions sont plus résistants à l'attaque sulfatique. L'explication fournie par les auteurs est que la plus grande quantité de portlandite des bétons sans additions permettrait le piégeage des ions magnésiums sous forme de brucite.

2.4.5 Formation de la thaumasite et couplages avec d'autres anions

Il existe d'autres réactions possibles pour les sulfates. En effet, si des ions carbonates ou bicarbonates sont présents dans le milieu aqueux à une température inférieure à 15°C, la thaumasite (Figure 23) peut se former et provoquer des contraintes internes, des fissurations (NEVILLE 2004) (BASSUONI et NEHDI 2009) ainsi qu'un endommagement de la structure.

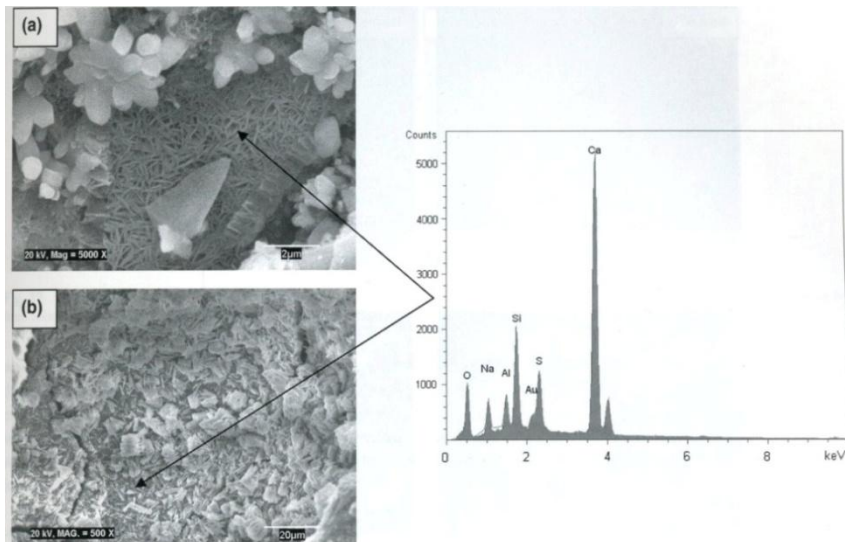


Figure 23 Photos prises au Microscope Electronique à Balayage (à gauche) couplés à l'EDX (à droite) sur des échantillons de béton auto-plaçant ayant subi un cycle d'humidification/séchage en présence d'une solution de sulfate de sodium à 5% (CRAMMOND 2003).

Le couplage avec d'autres ions comme les chlorures a aussi été étudié ces dernières années (ZUQUAN, et al. 2007) (DEHWAH, MALEHUDDIN et AUSTIN 2002) et (BASSUONI et NEHDI 2009).

Au niveau des modèles en développement sur la durabilité vis-à-vis des attaques sulfatiques, on peut citer à titre d'exemple le modèle déterministe de MARCHAND *et al* (MARCHAND, SAMSON, et al. 2002a). D'autres travaux ont été effectués sur la modélisation parmi lesquels on peut citer en exemple ceux de LOTHENBACH (LOTHENBACH, et al. 2010) basés sur le couplage des lois thermodynamiques et de transport, ceux de BARBARULO qui couplent l'action des sulfates avec la température (BARBARULO 2002) et ceux de AUGER (AUGER 2009) qui couplent le transport des sulfates avec celui des chlorures.

Les paramètres qui vont influencer la pénétration des ions sulfates et les interactions avec la matrice cimentaire sont :

- Au niveau du matériau : la porosité et la distribution porale, le taux de saturation, la quantité de matériau pouvant fixer les ions sulfates (la teneur en C_3A , rapport C/S...), le coefficient de diffusion des sulfates (qui est souvent calibré à partir du coefficient de diffusion des ions chlorures) et la composition de la solution interstitielle (teneur en alcalins, pH...) qui dépend du type de liant utilisé (avec ou sans additions minérales).
- Au niveau des conditions aux limites : la concentration en ions sulfates, la solubilité des sels en fonction du contre-ion associé, conditions saturées ou l'alternance des cycles humidification/séchage et la température.

2.5 Conclusion

Dans la littérature, les principaux mécanismes de dégradation du béton armé ont été décrits séparément. De plus, la plupart de ces études de durabilité se concentre sur un ou quelques liants ce qui donne peu d'informations sur l'effet de la nature ou du taux des additions minérales. Après cette étude bibliographique, un certain nombre de grandeurs apparaissent nécessaires afin de pouvoir comprendre les mécanismes lors d'un couplage d'agressions (par exemple la diffusion d'ions chlorures sur matériaux cimentaires carbonatés). Ces grandeurs sont appelées indicateurs de durabilité.

Ces indicateurs sont issus des recommandations faites par l'Association Française de Génie Civil (A.F.G.C. juillet 2004). Ils correspondent à une démarche performantielle c'est-à-dire établir des règles qui porteraient essentiellement sur le résultat à atteindre et qui laissent donc la liberté des moyens afin de concevoir des structures durables. Ces indicateurs sont des données d'entrées aux modèles prédictifs de durée de vie des ouvrages.

Il a été établi dans (A.F.G.C. juillet 2004) une liste de ces paramètres qui apparaissent comme fondamentaux vis-à-vis de la corrosion dans les bétons armés ou de l'attaque sulfatique :

- La porosité accessible à l'eau*
- Le coefficient de diffusion effectifs ou apparent* (des ions chlorure)
- La perméabilité aux gaz
- La perméabilité à l'eau liquide
- La teneur en portlandite Ca(OH)_2 *

Ces paramètres sont des indicateurs de durabilité généraux. Certains de ces paramètres peuvent être remplacés par des indicateurs de substitution en fonction des essais couramment utilisés dans les laboratoires ou des modèles utilisés. Parmi ces indicateurs utilisés, il y a :

- La porosité accessible au mercure*
- La résistivité électrique*
- Le coefficient de diffusion du CO_2
- Le coefficient d'absorption capillaire

Pour aider à l'interprétation voire à la prévision de la durabilité, la détermination de paramètres complémentaires peut être requise. Parmi ces paramètres on peut citer : la nature des hydrates*, la teneur en CSH*, le taux de saturation en eau, les isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau, les isothermes d'interaction chlorure-matrice* et la concentration en chlorure à la surface exposée* (A.F.G.C. juillet 2004).

Il est difficile dans une étude de courte durée d'obtenir l'intégralité de ces valeurs pour un ensemble de liants différents. Aussi, dans le cadre de cette thèse, certains paramètres n'ont

pu être obtenus ou ne sont pas pertinents compte tenu des conditions utilisées (exemple la saturation de nos échantillons).

Les moyens d'obtention de ces indicateurs (qui sont marqués avec un « * ») font l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 3 : PRESENTATION DE LA CAMPAGNE EXPERIMENTALE (MATERIAUX ET METHODES)

3.1 Introduction

Dans le précédent chapitre, était évoquée la nécessité d'obtenir un certain nombre de paramètres dont certains sont appelés indicateurs de durabilité. Ces paramètres essentiels permettent les comparaisons entre matériaux et de mieux comprendre les mécanismes impliqués dans les interactions. Certaines de ces valeurs décrivent le matériau de manière macroscopique et d'autres de manière microscopique. L'objectif est de corrélérer les évolutions (qui seront quantifiées) de la microstructure et de la matrice cimentaire avec les évolutions macroscopiques comme celles du transport ionique par exemple.

La section 3.2 s'intéresse aux matériaux cimentaires de cette étude et justifie leur emploi. Ensuite, les différentes méthodes de pénétration des agents agressifs sur ces matériaux cimentaires sont décrites de manière détaillée ainsi que les moyens d'obtention des propriétés de transport (coefficient de diffusion apparent des ions chlorures), de la résistivité et de la porosité (section 3.3). Les méthodes de quantification des interactions chlorures-matrice cimentaire sont par la suite exposées (section 3.4). Enfin, la dernière section liste les mesures expérimentales nécessaires pour comprendre et quantifier les évolutions de la microstructure et présente les techniques d'obtention de ces valeurs (section 3.5).

3.2 Matériaux de l'étude

3.2.1 Les bétons

3.2.1.1 Type de bétons visés

Dans un certains nombre d'étude de la littérature, les bétons sont conçus de manière à accélérer les phénomènes de pénétration d'agents agressifs en formulant par exemple des bétons très poreux. Cela a pour but bien évidemment de réduire considérablement les temps d'étude mais ne permet pas de savoir si les phénomènes observés dans ces bétons seront les mêmes que dans les bétons *in situ*.

Le travail de recherche de cette thèse a une finalité applicative. Les bétons produits pour les expériences sont donc des bétons représentatifs de ceux utilisés actuellement par les industriels en référence aux normes NF EN 206-1 et NF EN 197-1 ou qui pourrait l'être. De plus, une exigence supplémentaire est que le béton obtenu doit être ouvrable.

L'environnement choisi des bétons est de type XC3. C'est-à-dire que les bétons visés ont une classe de résistance minimale de C25/30 à 28 jours de temps de cure, un E/C maximal de 0,6 et une teneur minimale en ciment de 280 kg/m³ (NF EN 206-1).

Ils doivent appartenir à la classe Cl 0,4 ; cette classe correspond à la teneur maximale en chlorure total (par rapport à la masse de ciment) pour un béton contenant des armatures en acier ou des pièces métalliques noyées.

En outre, au niveau fluidité, les bétons visés sont de classe de consistance S3 (test au cône d'Abrams) ou supérieure afin de permettre une mise en œuvre aisée.

3.2.1.2 Squelette granulaire

Tous les bétons ont le même squelette granulaire. Les granulats sont siliceux et proviennent de la même carrière de Vignats. Le but est de prendre des granulats non réactifs avec la matrice cimentaire. Le squelette granulaire est composé d'un sable 0/4 et de deux graviers (4/10 et 10/20) qui ont été caractérisés (Tableau 3). Le rapport G/S a été pris égal à 1 afin d'avoir un béton relativement fluide. La composition de ce squelette granulaire a été faite à partir de la méthode Dreux-Gorisse. Cette méthode permet d'obtenir une optimisation du squelette granulaire en jouant sur les proportions relatives des différents granulats.

Tableau 3 Résultats de caractérisation des granulats utilisés et dosage en granulat.

	Sable 0/4	Gravillon 4/10	Gravier 10/20
masse volumique réelle t/m³	2,65	2,60	2,63
coefficient d'absorption d'eau %	0,3	0,1	0,1
masse volumique en vrac t/m³	1,55	1,39	1,40
porosité intergranulaire %	41,2	46,4	46,3
Quantité prise Kg/m³ de béton	905	343	666

La Figure 24 montre les analyses granulaires ainsi que le squelette granulaire recomposé (en bleu) des bétons. La courbe granulaire du sable montre que c'est un sable de type discontinu. En effet, la courbe présente une forte pente dans la zone 0-0,20 mm et la zone 1,25-4 mm impliquant que ce sable contient beaucoup de fines et de grosses particules. En revanche, dans la zone intermédiaire 0,20-1,25 mm, la courbe possède une pente faible, le sable contient donc peu de particules intermédiaires. Le Tableau 3 résume les différentes analyses effectuées sur ces granulats. Les résultats sont conformes aux données fournies par le fournisseur.

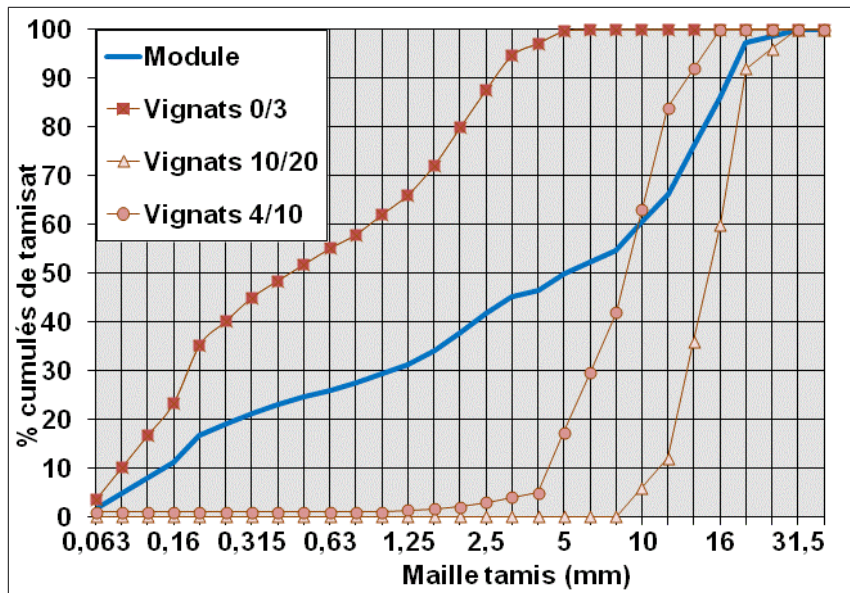


Figure 24 Courbes d'analyse granulométrique (en dégradé de rouge) et du squelette reconstitué (en bleu).

3.2.1.3 Ciment et additions minérales

Les ciments utilisés sont tous issus du même fournisseur (Holcim) et sont listés ci-dessous :

- CEM I 52,5 N CE PM-ES CP2 NF de Dannes
- CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres (servant de référence)
- CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES NF S62 de Lumbres (62% de laitier)
- CEM III/C 32,5 N-LH CE PM-ES NF S82 de Lumbres (82% de laitier)

Tableau 4 Composition des ciments utilisés (% par unité de masse de ciment) obtenue par les analyses élémentaires.

Constituants en %	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM III/A Lumbres	CEM III/C Lumbres
CaO	62,65	62,53	49,77	45,70
SiO ₂	20,83	19,54	29,86	32,00
Fe ₂ O ₃	4,68	2,90	1,28	1,00
Al ₂ O ₃	3,78	4,98	8,10	9,90
TiO ₂	0,30	0,30	0,46	0,50
MgO	0,79	0,84	4,61	5,80
Na ₂ O	0,12	0,30	0,40	0,63
K ₂ O	0,58	0,82	0,56	0,54
MnO	0,11	0,09	0,16	0,20
SO ₃	2,69	2,97	2,29	2,00
Résidu insoluble	1,66	2,43	0,92	0,50
Cl ⁻	0,01	0,05	0,33	0,32
Perte à 1150°C	1,69	2,54	1,37	1,70
Total des éléments dosés	99,88	100,24	100,36	100,47

Tableau 5 Composition minéralogique potentielle des clinkers utilisés (d'après la formule de Bogue) en teneur massique (%).

Constituants (%)	CEM I Dannes	CEM I Lumbres
C₃S (alite)	57,96	51,23
C₂S (bélite)	23,62	28,32
C₃A	2,38	9,91
C₄AF	16,03	10,53
gypse	3,00	5,55

Les trois ciments issus de l'usine de Lumbres présentent l'avantage d'avoir exactement le même clinker. Le CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres permet de produire le béton de référence et les bétons aux additions minérales (cendres volantes et métakaolin). La différence entre les deux CEM I réside dans le taux d'alumine (5,0 % pour Lumbres et 3,8 % pour le ciment de Dannes) et de Fe₂O₃ (2,9 % pour Lumbres et 4,7 % pour le ciment de Dannes). La teneur en C₃A et C₄AF est donc radicalement différente (voir Tableau 5). Les phases aluminates étant responsables en partie de la fixation chimique des ions chlorures ou sulfates, l'étude comparative de deux bétons à différents taux d'aluminates devrait fournir des informations sur les mécanismes d'interactions ions-matrice. De plus, le pourcentage en fer plus élevé est sensé selon certaines études (NIELSEN 2004) avoir un effet négatif sur la fixation des ions chlorures par les C-S-H. Selon ces mêmes études, le taux d'alcalin joue aussi

sur la fixation. Pour un plus faible taux d'alcalin, la capacité de fixation des ions chlorures est accrue.

Des additions minérales de tout type sont de plus en plus utilisées dans les formulations de béton pour des enjeux de développement durable mais aussi économiques. L'utilisation des ciments à forte teneur en laitier est par exemple connue pour donner des bétons très résistants à la pénétration des ions chlorures (DEGHANIAN et ARJEMANDI 1997) (BERNDT 2009) (ORTEGA, SANCHEZ et CLIMENT 2011) mais peu à la carbonatation (BOUIKNI, SWAMY et BALI 2009). Ces additions minérales conduisent à des matrices cimentaires qui seront, par nature, différentes de celles issues d'un CEM I seul. Il est donc nécessaire pour étudier les interactions entre les ions et la matrice cimentaire de recourir à une large palette de liants comprenant différents types d'additions. Ceci permettra d'étudier l'effet des additions minérales sur les interactions et sur d'autres propriétés du béton (transport, porosité, résistance...). De plus, l'établissement d'une large base comparative de données de bétons sur différentes propriétés de transport ou de microstructure constitue un atout majeur pour les décisions d'industriels.

Dans le cadre de cette thèse, au niveau des additions minérales, en plus des ciments au laitier de type CEM III avec 62 % et 82 % en taux de laitier, des bétons aux cendres volantes de type siliceuse (30%) et au métakaolin (10 et 25 %) ont été préparés à partir du CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres. La plage d'utilisation des métakaolins est située usuellement entre 5 et 25 % en substitution du ciment (NF P 18-513 octobre 2009). Le taux de substitution en cendres volantes est conforme au ciment de type CEM II/A ou CEM II/B. Les cendres volantes et le métakaolin ont été analysés (les résultats sont obtenus par attaque acide et fusion) (voir Tableau 6). Les fumées de silice peuvent être aussi utilisées ainsi que des combinaisons entre additions minérales pour certaines formulations de bétons. Dans le cadre de cette étude, il n'était pas possible de gérer une trop grande quantité de formulation. De plus, leur utilisation est chère et elles ne sont pas considérées comme des éléments favorisant le développement durable. Par conséquent, il a été décidé de ne pas recourir aux formulations avec fumées de silice. En toute rigueur, le laitier dans un CEM III n'est pas une addition (NF EN 197-1). Cependant dans la suite de ce manuscrit par soucis de simplicité, le « taux d'additions minérales » est défini comme la substitution du CEM I par le métakaolin, les cendres volantes et le laitier.

D'après la norme NF EN 206-1, la classe d'exposition XC3 choisie impose que les bétons doivent avoir un dosage minimale en liant de 280 kg/m^3 . Afin d'obtenir la fluidité de classe S3 et compte tenu du rapport E/Liant ($< 0,6$), la teneur en liant a été prise égale à 300 kg/m^3 ($M_{\text{ciment}} + k \times M_{\text{additions minérales}}$). Pour le calcul de la teneur en liant, il a été pris $k = 1$ quel que soit l'addition minérale utilisée. Pour les bétons à base de métakaolin ou de cendre volantes, il s'agit donc d'une substitution du clinker par ces deux additions minérales.

Tableau 6 Résultats de l'analyse chimique après une mise en solution acide et une fusion du métakaolin et des cendres volantes en % massique.

REFERENCE		<i>METAKAOLIN</i>		<i>CENDRES VOLANTES</i>	
		<i>ACIDE</i>	<i>FUSION</i>	<i>ACIDE</i>	<i>FUSION</i>
Silice soluble	SiO ₂	0,71		1,07	
Silice totale	SiO ₂		66,29		51,59
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	0,84	21,30	0,39	23,78
Oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	0,10	4,29	0,21	6,58
Oxyde de calcium	CaO	1,79	2,50	2,04	5,02
Oxyde de titane	TiO ₂	0,01	1,12	0,02	1,03
Oxyde de magnésium	MgO	0,02	0,25	0,15	0,49
Oxyde de sodium	Na ₂ O	0,03	0,84	0,03	1,09
Oxyde de potassium	K ₂ O	0,02	0,49	0,06	3,05
Anhydride sulfurique	SO ₃	0,08	0,08	0,06	3,05
Chlorures	Cl	0,00	0,00	0,01	0,01
Soufre des sulfures	S	0,00	0,00	0,00	0,00
Oxyde de manganèse	MnO	0,01	0,00	0,02	0,11
Oxyde de phosphore	PO ₄	0,24	1,01	1,09	1,92
Résidu insolubles	RI	94,44	0,00	8,80	0,00
Perte au feu à 1140°C	PAF	1,70	1,70	3,91	3,91
Total des éléments dosés		99,98	99,88	98,26	100,04

3.2.1.4 Adjuvant et E/liant

L'Optima 100 de CHRYSO a été utilisée comme superplastifiant (fluidifie les bétons à un E/liant constant) afin d'atteindre la classe de consistance S3. Cet adjuvant a été introduit au ¾ dans l'eau de gâchage et ¼ après 2 minutes de malaxage. La quantité d'adjuvant varie légèrement en fonction des bétons. Elle avoisine les 2 % pour tous les bétons.

Le rapport E/liant initialement prévu était de 0,5 mais le béton produit n'était pas assez fluide malgré l'emploi de grosses quantités en adjuvant (> 3 %). Il a donc été décidé de prendre un E/liant de 0,53 pour tous les bétons.

La quantité d'eau apportée par les granulats lors du malaxage a été prise en compte dans le rapport E/liant. La quantité d'eau dans les granulats a été évaluée par le test de la « poêle à frire ».

3.2.1.5 Résumé des formules de béton

L'intégralité des formulations pour le béton est résumée par le Tableau 7. Dans la liste ci-dessus, V signifie cendres volantes et MK métakaolin. Ces abréviations seront utilisées par la suite dans ce manuscrit afin d'en faciliter la lecture. Toutes ces formulations ont été faites avec la même teneur en liant, le même E/liant, le même squelette granulaire et une quantité voisine en adjuvant de 2 % par rapport à la masse du ciment.

Tableau 7 Résumé des formules de bétons utilisées au cours de cette thèse.

Nom	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
E/liant	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53
Quantité de liant en kg/m ³	300	300	300	300	300	300	300
% en masse d'additions minérales du liant	0	0	10	25	30	62	82
Quantité de sable Kg/m ³	905	905	905	905	905	905	905
Quantité de gravier (4-10mm) Kg/m ³	343	343	343	343	343	343	343
Quantité de gravier (4-10mm) Kg/m ³	666	666	666	666	666	666	666
Quantité d'adjuvant Kg/m ³	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,0	6,0

3.2.1.6 Confection des éprouvettes, démoulage et conditions de cure

Pour le gâchage des bétons, les constituants sont introduits à l'intérieur d'un malaxeur d'une capacité de 200 L. Le malaxage dure 2 minutes à sec et se prolonge d'au moins 5 minutes après l'ajout d'eau, l'optima 100 étant un fluidifiant dans le temps.

Pour la mise en œuvre des bétons, 2 types de moule sont remplis :

- Moules en carton cylindrique de dimensions $h = 22$ cm et $\phi_{\text{int}} = 11$ cm
- Moules cubique en P.V.C. de dimensions $L_{\text{int}} = 15$ cm

Les moules sont remplis en deux couches successives. La première est vibrée seule à l'aiguille, la seconde est vibrée avec la première.

Toutes les éprouvettes de bétons ont été démoulées à 72 H. Elles ont subi une cure à l'eau en cuve (la température des cuves relevée régulièrement est $T = 20^\circ\text{C}$). Plusieurs temps de cure à l'eau ont été choisis 7 jours, 28 jours, 56 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an afin de mieux appréhender l'effet du temps de cure à l'eau sur les différentes propriétés du béton. L'échéance à 7 jours, mentionnée dans la suite de cette étude, correspond à l'âge du matériau c'est-à-dire qu'il est resté 3 jours dans les moules puis 4 jours immergé dans de l'eau.

N.B. : tous les tests de caractérisation n'ont pu être faits pour l'intégralité de ces échéances du fait du trop grand nombre d'échantillons et des spécificités de certains tests. Certains choix ont du être faits afin d'avoir un maximum de résultats qui puissent être par la suite interprétés.

3.2.1.7 Tests sur bétons frais (affaissement, température, masse volumique, air occlus) et résistances mécaniques à la compression à 28 jours

Des essais de base ont été faits sur les gâchées, les résultats sont présentés au Tableau 8. En plus de ces derniers, un contrôle du rapport E/liant a été effectué par la technique du micro-onde (méthode interne P.I.M.). Cette technique consiste à faire chauffer dans un four à micro-onde une masse donnée de béton frais (5 Kg) et d'en mesurer la masse finale afin de remonter au rapport E/liant introduit. Cette technique est utilisée couramment dans le laboratoire de Bouygues et a fait l'objet en interne d'études de répétabilité et de reproductibilité afin de s'assurer de sa fiabilité.

A E/liant constant, le béton au CEM I de référence est moins fluide que les deux bétons aux laitiers. Les bétons au métakaolin sont les moins fluides comme attendu (CURCIO et DEANGELIS 1998).

Tableau 8 Comparatifs des essais de bases à partir des gâchées de calage.

Béton	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Affaissement en cm (selon NF EN 12350-2)	11	9	10	14	22	20
Température du béton frais (°C) (selon NF EN 12350-2)	32	24	25	24	24	22
Masse volumique en kg/m ³ (selon NF EN 12350-6)	2363	2394	2281	2338	2369	2369
Air occlus en % (selon NF EN 12350-7)	2,8	1,8	1,9	2,3	3,5	2,2
E/liant obtenu par micro onde	0,52	0,52	0,52	0,52	0,53	0,51
Rc à 28 jours (MPa)	53	62,7	56	41,2	54,4	45,5

Les résistances à la compression à 28 jours de cure à l'eau sont celles attendues, elles dépassent les 30 MPa visés. Elles sont un paramètre indispensable à la bonne connaissance du matériau et à l'évaluation de sa qualité. C'est pourquoi dans cette étude elles ont fait l'objet d'un suivi régulier dans le temps (voir 4.2).

3.2.2 Les pâtes de ciment

Pour certaines expériences, le recours aux pâtes de ciment est nécessaire. En effet, pour des analyses de microstructure comme les analyses thermiques ou la RMN, les prises d'échantillons sont très faibles (de l'ordre du gramme). Pour les bétons, la représentativité de ces prises d'essais est donc sujette à caution. Un des buts majeurs de cette étude est une meilleure compréhension des interactions entre la matrice cimentaire et les ions c'est pourquoi, certaines expériences sont menées sur des pâtes de ciment avec un rapport E/Liant = 0,5 dont voici les formulations :

- CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres de référence E/Liant = 0,5
- CEM III/C 32,5 N-LH CE PM-ES NF S82 de Lumbres E/Liant = 0,5
- CEM III/A 42,5 N-LH CE PM-ES NF S62 de Lumbres E/Liant = 0,5
- CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres V(30%) E/Liant = 0,5

- CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres MK(10%) E/Liant = 0,5
- CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Lumbres MK(25%) E/Liant = 0,5
- CEM I 52,5 PMES CP2 de Dannes E/Liant = 0,5

Le décalage du E/Liant entre les pâtes et les bétons réside dans le fait que les bétons visés devaient avoir une ouvrabilité représentative de bétons formulés par les industriels.

Les pâtes ont été coulées à partir d'un malaxeur pour pâte de 50 L dans les mêmes moules que les bétons. Le démoulage, le mode de conservation des pâtes et les temps de cure à l'eau sont les mêmes que ceux des bétons.

3.3 Pénétration des différentes espèces agressives dans les matériaux

Afin de faire pénétrer les différentes espèces agressives dans les matériaux cimentaires différentes méthodes naturelles ou accélérées sont utilisées. Ces méthodes évaluent les propriétés de transport au sein des matériaux.

3.3.1 Expériences de carbonatation naturelle

L'utilisation de la carbonatation naturelle a pour but de se placer dans les conditions réelles de carbonatation. Une des limites à l'emploi de cette méthode est sa lenteur : de l'ordre du mois ou de l'année selon les concentrations de CO₂ atmosphérique et de l'humidité pour avoir une profondeur de carbonatation observable par l'utilisation d'indicateurs colorés. Dans le cadre de cette étude, le taux de CO₂ moyen mesuré est de 0,04 %, la pénétration est donc très lente. Un autre inconvénient dans cette méthode est la grande variation de l'humidité relative et de la température. Ces deux facteurs jouent un rôle primordial sur la microstructure car ils contribuent ou empêchent le séchage du béton. Ce phénomène est d'autant plus important en surface au jeune âge par rapport au cœur des corps d'épreuve. Des relevés de température et d'humidité sont effectués de façon hebdomadaire. Dans le cadre de cette étude, les conditions en température ont varié de -10 °C à 35 °C et en humidité relative de 50 à 85 %. Pour l'interprétation des résultats de ces expériences, il est donc primordial de se rappeler qu'il y aura à la fois un effet dû à la carbonatation mais aussi un effet dû aux conditions atmosphériques extérieures.

Protocole expérimental

Les éprouvettes 11x22 cm sont sorties après 7 jours de cure à l'eau. Elles sont séparées en deux lots. Elles sont coupées en quatre parties égales (en disques d'environ 5 cm d'épaisseur). Toutes les faces sont recouvertes de papier aluminium autocollant exceptée la face sciée. Cette étape a pour but d'obtenir une carbonatation unidirectionnelle. Les ¼ éprouvettes sont séparées en 2 lots. Le premier lot est laissé en extérieur pendant au moins 1 an à l'abri des intempéries (Figure 25). Le deuxième lot est mis pendant 1 an dans une enceinte dont l'air n'est pas renouvelé (pas d'apport de CO₂) et où l'humidité est contrôlée

par des relevés périodiques. Ceci permet d'obtenir des éprouvettes non carbonatées qui subissent néanmoins un séchage.



Figure 25 Photos des éprouvettes laissées en extérieur et protégées de la pluie.

Le front de carbonatation a été mesuré sur une éprouvette par série par projection de phénolphtaléine au bout d'un an de carbonatation. Cette méthode consiste à fendre les éprouvettes carbonatées perpendiculairement à la face exposée et pulvériser un colorant sensible aux variations de pH, la phénolphtaléine (Figure 26). Deux zones se distinguent. La première zone qui est la plus proche de la surface d'exposition est la zone dite « carbonatée ». La portlandite n'est plus en quantité suffisante pour maintenir le pH de la solution interstitielle qui décroît et est inférieur à 9. La phénolphtaléine ne colore donc pas cette zone. La seconde zone apparaît en rose, le pH de la solution interstitielle est donc supérieur à 9. La portlandite est donc en quantité suffisante dans cette zone pour maintenir le pH élevé de la solution interstitielle.

Il est à noter que la zone dite « carbonatée » indiquée par la phénolphtaléine n'a pas atteint nécessairement l'état d'équilibre (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009) c'est-à-dire que toutes les phases ne sont pas complètement dégradées.

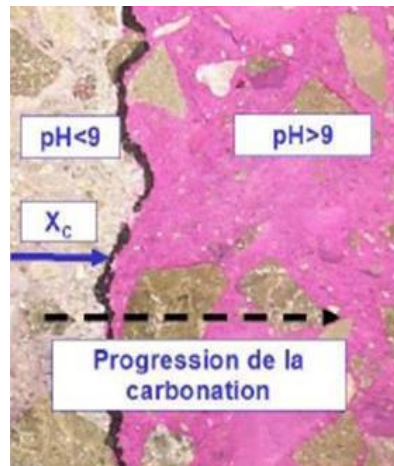


Figure 26 Exemple de tests à la phénolphthaléine (THIERY 2005).

3.3.2 Expériences de carbonatation partielle et totale en conditions accélérées

Comme il a été dit, la pénétration du CO_2 au sein des bétons est un phénomène lent dans les conditions naturelles avec des conditions aux limites en température et humidité relative difficiles à contrôler, les techniques accélérées sont donc régulièrement utilisées dans la littérature et au niveau industriel pour caractériser la résistance d'un béton vis-à-vis de la carbonatation.

Discussion sur le protocole à utiliser pour carbonater les éprouvettes de cette étude

Le taux de CO_2 figurant dans la norme française NF P18-458 de novembre 2008 est de 50 % mais certaines études menées dans d'autres pays comme celle menée par CASTELLOTTE et FERNANDEZ (CASTELLOTTE, FERNANDEZ, et al. 2009) sont très critiques sur ce taux qui dégraderait plus la microstructure que ne le ferait la carbonatation naturelle. Cette étude a montré notamment que le degré de polymérisation du gel de silice issu de la carbonatation des C-S-H augmentait avec le taux de CO_2 utilisé et que pour des valeurs supérieures à 10 % certaines phases disparaissaient complètement comme l'ettringite ou les phases anhydres alors que dans des conditions naturelles (0,03 %) ou à 3 % ces phases perduraient. Il a donc été choisi dans notre étude le taux de CO_2 de 1,5 %.

De plus, un séchage préalable est nécessaire car un matériau cimentaire complètement saturé ne peut pas se carbonater. Différents protocoles de séchage existent (THIERY 2005) afin d'optimiser les profondeurs de carbonatation. Les températures varient dans ces protocoles de 40 à 60°C pendant des durées de 2 jours à 2 mois suivis en général d'une étape plus ou moins longue d'uniformisation du profil hydrique. Le problème de ces protocoles, c'est d'être applicable uniquement sur des matériaux ayant des temps de cure à l'eau importants (ne présentant plus d'évolution due aux réactions d'hydratation) or dans notre étude une des échéances de cure à l'eau est à seulement 7 jours, il apparaissait donc

nécessaire de réduire le temps de séchage. Il a été choisi pour cette étude un séchage de 15 jours à 60°C.

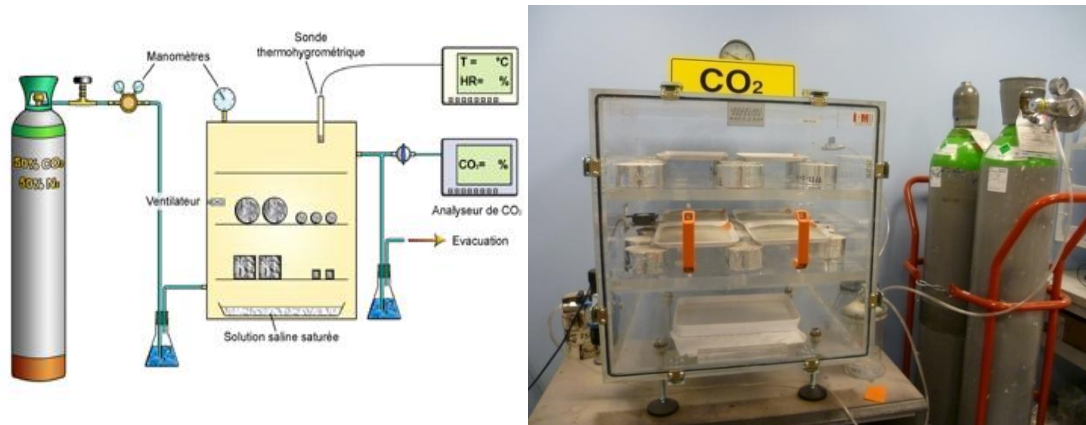


Figure 27 Schéma (à gauche) d'après (THIERY 2005) et photo (à droite) du dispositif de carbonatation en conditions accélérées utilisé dans cette étude.

Protocoles expérimentaux utilisés dans cette étude

Dans cette étude, 2 types de matériaux cimentaires (pâtes ou bétons) subissent le traitement de carbonatation. Les **disques de 5 cm d'épaisseur** sont destinés aux essais de diffusion et de migration et les **broyats** sont destinés à la méthode des équilibres.

Les éprouvettes 11x22 cm de bétons ou de pâtes cimentaires sont sorties de leur cure à l'eau aux échéances (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an). Elles sont coupées en quatre parties égales (en disques d'environ 5 cm d'épaisseur). Toutes les faces sont recouvertes de papier aluminium autocollant à l'exception de la face sciée. Cette étape a pour but d'obtenir une carbonatation unidirectionnelle. Tous les échantillons sont séchés pendant 15 jours à 60 °C. Les 1/4 d'éprouvettes sont mises en enceinte de carbonatation à 1,5 % de CO₂, 65 % d'humidité relative et 20 °C pendant 2 mois. L'enceinte dispose d'une entrée et d'une sortie en CO₂ ainsi que d'un ventilateur interne ce qui permet d'obtenir une concentration constante en CO₂ et évite la formation de microclimat dans l'enceinte. Le taux d'humidité de l'enceinte est imposé par une solution saturée en nitrate d'ammonium. Le taux de CO₂, le taux d'humidité et la température ont été suivis hebdomadairement afin de s'assurer qu'ils soient constants durant la durée de l'expérience. La progression de la carbonatation est observée par le test à la phénolphtaléine. De plus, la masse est mesurée avant et après l'expérience.

En parallèle, des broyats de pâtes ou de bétons (diamètre < 2,5 mm) séchés 3 jours à 60 °C ont été carbonatés en conditions accélérées dans une enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) pendant 3 jours (carbonatation partielle) ou jusqu'à masse constante (carbonatation totale).

D'autres techniques microstructurales de suivi de la progression de la carbonatation sont appliquées sur certains échantillons (porosité, ATG/ATD/DTG, DRX et RMN) et sont détaillées dans la partie 3.5. L'objectif est de comparer les résultats avant et après traitement de carbonatation.

3.3.3 Expériences de diffusion des ions chlorures et sulfates

Ces expériences ont lieu en conditions saturées en prenant soin de ne pas intégrer de séchage parasite. Ces expériences dont les conditions choisies sont proches des conditions naturelles nécessitent plusieurs mois. Les expériences de diffusion permettent l'obtention des profils d'ions chlorures (totaux, libres et liés) en fonction de la profondeur, des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures ($D_{app,Cl}$) mais également des isothermes d'interactions (équilibre entre la quantité de chlorure fixée par la matrice cimentaire et les chlorures libres présents dans la solution interstitielle, voir aussi 2.3.2.2) (BAROGHEL-BOUNY, WANG, et al. 2011).

Ces expériences sont faites sur des ¼ d'éprouvettes saines sortant à différentes échéances de la cure à l'eau et sur celles issues des expériences de carbonatation décrites précédemment. Le but est de comparer les profils et les isothermes d'états carbonatés ou sains et de comparer les différents liants et solutions de contact. Plusieurs concentrations en chlorure sont testées ainsi qu'un protocole avec des chlorures et des sulfates (proche des conditions de l'eau de mer) pour observer l'aspect compétition entre ces deux ions. Le protocole P3 a pour but de réduire le temps d'expérience à un mois en augmentant la concentration en ions chlorures.

Protocole expérimental

Les éprouvettes de bétons ou de pâtes cimentaires sont emballées (sur toutes les faces sauf une) dans du papier aluminium autocollant et rendues étanches par un joint en silicone pour avoir une diffusion unidirectionnelle. Aux différents temps de cure à l'eau, s'ajoute une saturation sous vide en NaOH 0,1 M pendant 72 h. Ensuite, les éprouvettes sont mises en contact avec différentes solutions présentées au Tableau 9 (voir aussi Figure 28). Les solutions sont régulièrement renouvelées (1 fois tous les 15 jours) et la concentration en NaCl de la solution est mesurée avant et après expériences de diffusion afin de s'assurer qu'elle soit constante au cours de l'expérience.

Tableau 9 Résumé des différentes expériences de diffusion appliquées aux bétons et pâtes de ciment.

	Protocole 1 : P1	Protocole 2 : P2	Protocole 3 : P3	Protocole 4 : P4
C_{NaCl} (M)	0,5	1	2,8	0,5
C_{NaOH} (M) ou pH	$C_{OH^-} = 0,1$	$C_{OH^-} = 0,1$	pH = 7	pH = 8
$C_{Na_2SO_4}$ (M)	0	0	0	0,06
Durée minimale du test (mois)	3	3	1	3



Figure 28 Photos des éprouvettes au contact de différentes solutions dans les bacs de diffusion.

Suivi de la pénétration des ions

Le front de pénétration peut être mesuré par projection de nitrate d'argent sur une éprouvette fendue (BAROGHEL-BOUNY, BELIN, et al. 2007). Mais cette mesure n'est qu'indicative et fournit très peu d'informations à part comparer la résistance à la pénétration des ions chlorures d'un matériau cimentaire à un autre et les cinétiques.

Une autre solution de suivi consiste à mesurer la quantité de chlorure en fonction de la profondeur (c'est-à-dire le profil). Après les expériences de diffusion, les éprouvettes sont grignotées tous les 2 mm. La poudre ainsi récupérée est séparée en deux lots : le premier subit une extraction des chlorures libres par de l'eau distillée, le second une extraction des chlorures totaux par l'acide nitrique. Cette étape permet d'extraire les chlorures de la poudre et de les passer en solutions. Enfin, chaque solution est dosée par du nitrate d'argent afin d'obtenir, en fonction de la profondeur, des profils en chlorures libres, liés et totaux (NT Build 443 (1995)). Après traitement informatique, l'isotherme d'interactions chlorure-matrice cimentaire qui représente les chlorures liés en fonction des chlorures libres est obtenue ainsi que le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures par le biais de l'équation issue des lois de Fick (équation (34)) :

$$(46) \quad C(x, t) - C_i = (C_s - C_i) \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

avec x la profondeur (en m), t le temps pendant lequel la diffusion a eu lieu (en s), $C(x, t)$ la concentration massique en chlorures à la profondeur x et à l'instant t pour 100 g de solide (en g/100g_{solide}), C_i la concentration massique initiale de chlorure (souvent prise égale à 0) présente dans la matrice cimentaire pour 100 g de solide (en g/100g_{solide}), C_s la concentration massique de chlorures présents au contact de la matrice cimentaire pour 100 g de solide (en g/100g_{solide}) et D le coefficient de diffusion apparent (en m²/s).

L'isotherme d'interaction peut ensuite être représentée sous la forme de Langmuir ou de Freundlich comme il a été déjà mentionné dans la partie 2.3.2.2 .

Des techniques de caractérisations ont été appliquées sur les échantillons comme la DRX et la RMN et sont détaillées dans la partie 3.5. Ces techniques ont permis de quantifier les phases aluminates et notamment le sel de Friedel (produits en présence de chlorures) et l'ettringite (produits en présence de sulfates).

3.3.4 Expériences de migration sous champs électrique des ions chlorures et mesures de la résistivité électrique

Dans les conditions décrites à la section précédente, la diffusion des ions chlorures est lente. Cela peut prendre des mois pour obtenir les $D_{app,Cl}$. Pour remédier à ce problème, des méthodes en conditions accélérées sont couramment utilisées. Un champ électrique est appliqué à une cellule contenant de part et d'autre du matériau une solution de contact (Figure 29). Les expériences de migration non-stationnaire (ou stationnaire) permettent l'obtention du coefficient de diffusion apparent (ou effectif). Au cours de cette expérience, la résistivité du matériau peut également être mesurée.

Les ions sont donc forcés de traverser l'échantillon au moyen d'un champ électrique. Cette expérience de migration présente l'avantage d'être rapide par rapport à la diffusion (quelques jours au lieu de quelques mois), en revanche des questions peuvent se poser quant à l'influence possible du champ électrique appliqué (potentiellement jusqu'à 60 V) sur la microstructure d'où la nécessité d'effectuer en parallèle des expériences de diffusion.

Les cellules de migration ont été fournies par PROOVE IT ce qui présente l'avantage d'avoir des cellules de migration identiques. La migration en régime stationnaire détériorant davantage ces cellules (qui ont un coût élevé), il a été décidé dans le cadre de cette étude de ne faire que du non-stationnaire. Ainsi tous les coefficients de diffusion mentionnés dans cette étude sont des coefficients de diffusion apparents ($D_{app,Cl}$).

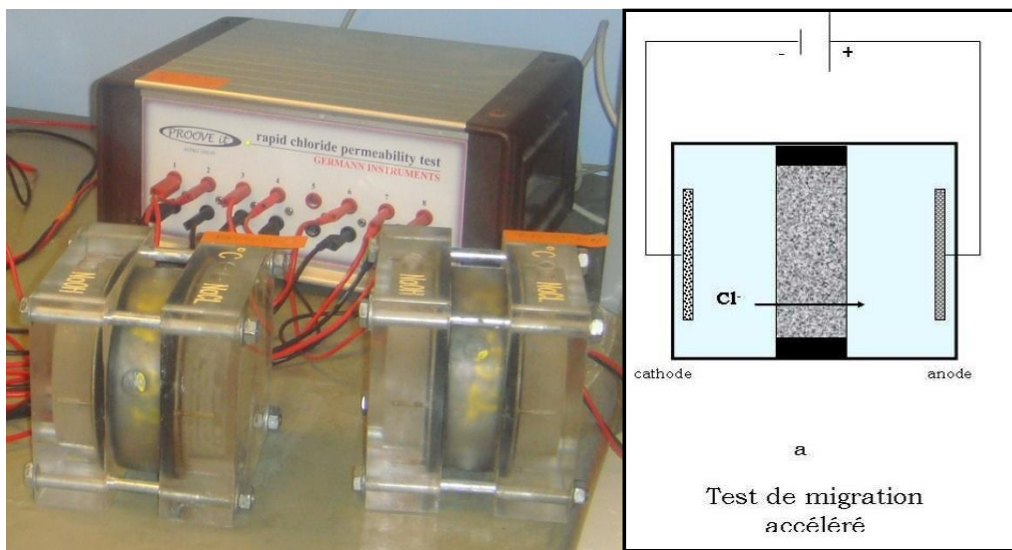


Figure 29 Photo et schéma du dispositif utilisé (appelé cellule de migration) pour étudier la migration des ions chlorures (BARBERON 2004).

Protocole expérimental

Les échantillons testés sont issus de la cure à l'eau (éprouvettes saines) ou des expériences de carbonatation décrites précédemment. Le protocole appliqué est similaire à celui utilisé par la norme NT BUILD 492 de novembre 1999. Les disques de 5 cm sont mis en saturation d'abord sous vide puis sous solution désaérée et saturée en chaux pendant 72 heures (au lieu de 18 heures indiquées dans la norme NT BUILD 492). Au bout de ce temps, la résistivité des échantillons est mesurée selon le dispositif décrit en Figure 30. Des mesures ont été également faites sur des échantillons saturés en eau 72 h afin de comparer les résultats.

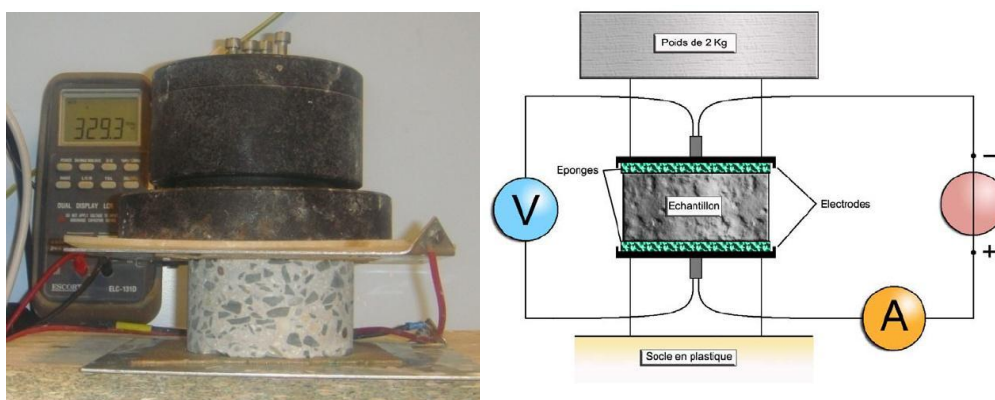


Figure 30 Photo et schéma du test de résistivité.

Les échantillons sont mis dans les cellules et soumis à un premier test à un potentiel de 30 V. En fonction de ce résultat, une durée d'expérience et un voltage sont déterminés à l'aide d'un tableau de référence et sont appliqués aux échantillons (voir le tableau dans la norme

NT BUID 492 de novembre 1999). Au bout de ce temps, les échantillons sont retirés des cellules et sont fendus. Une solution de nitrate d'argent est pulvérisée sur les échantillons et le front de pénétration des ions chlorures (7 points sont pris) est ainsi mesuré (ANDRADE 1993) (BAROGHEL-BOUNY, BELIN, et al. 2007). Le coefficient de diffusion apparent des ions chlorures est calculé à l'aide du voltage, du temps de l'expérience et de la profondeur de pénétration (NT BUID 492 de novembre 1999).

Le coefficient de diffusion apparent est donné par la relation suivante :

$$(41) \quad D_{app,Cl} = \frac{RTe}{zF\Delta E} \times \frac{x_d - \alpha\sqrt{x_d}}{t} \quad \text{où} \quad \alpha = 2\sqrt{\frac{RTe}{zF\Delta E}} \cdot \operatorname{erf}^{-1}\left(1 - \frac{2c_d}{c_0}\right)$$

avec D le coefficient apparent de migration en m^2/s , R la constante des gaz parfaits, e la charge de l'électron, z le nombre de charge, F la constante de Faraday, ΔE la différence de potentiel imposée entre les cellules, T la température, x_d le point d'inflexion du profil chlorure, c_d est la concentration en chlorure pour laquelle il y a une photo réaction avec le nitrate d'argent, c_0 est la concentration en chlorure pour la cellule en amont, et t la durée de l'essai.

3.4 Quantification des interactions chlorures-matrice cimentaire : méthode des équilibres

Principe de la méthode

Ces isothermes peuvent être obtenues par les expériences de diffusion évoquées précédemment. Le problème de ces expériences est qu'elles sont longues et nécessitent des moyens humains et matériels importants notamment pour la partie grignotage et extraction des ions chlorures. Une autre méthode appelée « méthode des équilibres » permet d'obtenir ces isothermes (KHATIB 2005) (ARLIGUIE 2007) (SAILLIO, BAROGHEL-BOUNY, et al. 2011) (BAROGHEL-BOUNY, WANG, et al. 2011).

Le principe de cette méthode est dans un premier temps de mettre des broyats de matériaux cimentaires au contact de différentes solutions de concentrations croissantes en chlorure et d'atteindre l'équilibre. Une solution de chaque concentration servant de référence est mise de côté. Puis dans un second temps, toutes les solutions sont dosées. La différence de concentration en chlorure entre la solution de référence et la solution contenant les poudres représente la fraction de chlorures liés par la matrice cimentaire. Ces expériences permettent donc d'obtenir des courbes représentant la fraction de chlorures liés en fonction de la teneur en chlorure de la solution de contact simulant ainsi les chlorures libres de la solution interstitielle.

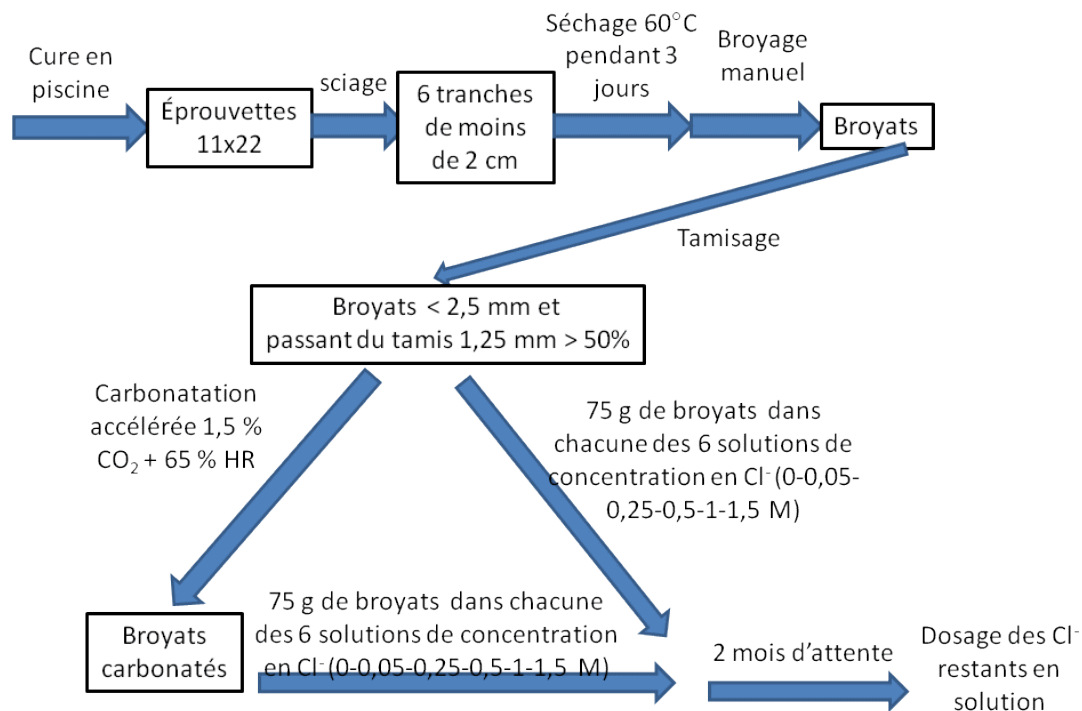


Figure 31 Schéma représentant la méthode des équilibres utilisée au cours de cette étude.

Discussion sur le protocole expérimental à appliquer

Cette méthode étant peu répandue dans la littérature pour les bétons, il n'y a donc pas de protocole correctement défini. Le protocole appliqué dans cette étude s'est inspiré de celui décrit dans le livre GranDuBé (ARLIGUIE 2007). Il est résumé par la Figure 31. Le protocole décrit dans le livre GranDuBé recommande l'utilisation d'une solution permettant une humidité relative de 10 % afin d'uniformiser les profils hydriques des échantillons après l'étuvage. Cette étape peut parfois être longue en fonction des échantillons. Dans notre étude, cette étape a été supprimée car une des échéances était à seulement 7 jours ce qui aurait décalé dans le temps le démarrage des expériences.

Protocole expérimental appliqué sur béton et pâte de ciment au cours de cette étude

Une éprouvette 11x22 cm est sortie à échéance de la cure à l'eau. Cette éprouvette est sciée en 6 tranches de moins de 2 cm. Ces tranches sont séchées à l'étuve pendant 3 jours à 60 °C afin de faciliter le concassage. Une fois refroidie à température ambiante, chacune de ces tranches est broyée de manière à ce que 6 masses de 75 g soient obtenues (béton ou pâte). Les masses de broyats sont pesées précisément à 0,001 g près après être passées au tamis de 2,5 mm et s'être assuré que le passant du tamis de 1,25 mm soit supérieur à 50 %. Le but est de favoriser les échanges par l'emploi de particules fines mais aussi de conserver une partie de la microstructure. Ensuite, deux cas sont possibles :

- soit les broyats sont carbonatés à 1,5 % de CO_2 et 60 % d'humidité relative pendant 3 jours ou à masse constante, puis mis en solution saline (voie carbonatée),
- soit ils sont directement mis au contact des solutions (voie saine).

Les 6 solutions de contact (de S1 à S6) ont un volume de 250 mL de concentrations en chlorure (0 ; 0,05 ; 0,25 ; 0,5 ; 1 et 1,5 M) et 0,1 M en NaOH. Six échantillons de ces solutions ont été conservés à part pour servir de référence. Toutes ces solutions sont conservées dans des récipients hermétiques (à grandes surfaces de fond $> 100 \text{ cm}^2$) comme présenté à la Figure 32 et laissées au repos pendant 2 mois à température constante ($20 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$) dans une armoire à l'abri de la lumière. Les solutions sont toutes dosées à échéances par une solution de nitrate d'argent à 0,01 et 0,5 M.

N.B. certaines isothermes ont été faites avec 8 points au lieu des 6 énoncés dans ce protocole, 2 points supplémentaires (à 0,02 et 0,14 M + 0,1 M en NaOH) ont été ajoutés à posteriori afin d'améliorer la précision.



Figure 32 Photos des bidons de 2 L servant aux expériences d'interactions (en haut), du matériel de broyage et tamisage manuel (bas gauche) et de l'armoire hermétique où ils sont stockés (bas droite).

3.5 Caractérisation de la microstructure

3.5.1 Justification des choix sur l'utilisation des différentes techniques d'exploration microstructurale

Toutes les méthodes précédemment évoquées évaluent les propriétés de transport et quantifient les interactions totales des ions chlorures avec les matériaux cimentaires. Ces données sont nécessaires à une bonne compréhension générale de l'évolution du matériau

face aux agents agressifs. Mais un certain nombre d'autres paramètres comme la porosité ou la quantification des phases cimentaires sont essentiels pour différencier, quantifier et comprendre les mécanismes impliqués lors de la pénétration des agents agressifs.

3.5.2 Investigation de la porosité totale et du réseau poreux

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux. L'influence de cette porosité est d'autant plus importante qu'elle est responsable de la progression des agents agressifs. Or, lorsque certains agents agressifs pénètrent dans le matériau, ils modifient cette porosité. C'est le cas de la carbonatation, lorsque le CO_2 pénètre au sein du matériau et se dissout dans la solution interstitielle, il contribue à la formation de carbonate de calcium qui bouche les pores. Dès lors, il est nécessaire de connaître la porosité totale avant et après les expériences de carbonatation car elle sera sensiblement modifiée. C'est ce qui est déterminé par le test de la porosité accessible à l'eau sur les échantillons.

Etant donné les conditions employées pour la carbonatation (le taux de CO_2 à 1,5 % pendant une durée limitée à 2 mois), les échantillons de notre étude ne sont que partiellement carbonatés. Les mesures de porosité accessible à l'eau ne seront donc pas les mêmes par rapport à celles d'échantillons carbonatés totalement.

Cette donnée de porosité totale est nécessaire mais elle doit être complétée par une évaluation du réseau poreux. En effet, si on prenait une analogie de la porosité avec le réseau routier, connaître la porosité totale reviendrait à connaître la surface totale de toutes « les routes » traversant le matériau mais ignorer l'état de ces routes et leur connexion. En effet, la porosité totale accessible à l'eau ne renseigne ni sur la taille, ni sur la tortuosité et encore moins sur la connectivité du réseau poreux. La distribution de la taille des pores est généralement évaluée directement par intrusion de mercure qui évalue aussi la connectivité du réseau. Il existe un grand nombre de techniques permettant d'évaluer indirectement la tortuosité comme les essais de diffusion, de migrations d'ions chlorures et de conductivité électrique (DAIAN 2001) (THIERY 2005).

3.5.3 Méthodes et techniques utilisées pour quantifier les phases de la matrice cimentaire

3.5.3.1 La portlandite

Comme il a été dit dans le chapitre 2, la portlandite de par son équilibre de dissolution est responsable du maintien du pH et de bon nombre d'équilibres dans la solution interstitielle (voir équations (14)(25)(39)). Or, pendant la carbonatation, le pH de la solution interstitielle diminue ce qui entraîne du fait de la loi de déplacement des équilibres davantage de dissolution de la portlandite. Cette phase joue aussi un rôle primordial dans la formation de sel de Friedel lors de la pénétration des ions chlorures mais également lors de la formation de l'ettringite secondaire s'il y a pénétration d'ions sulfates. Or les quantités de portlandite diffèrent d'un matériau cimentaire à un autre. En effet, si le matériau a de grandes quantités

d'additions minérales, celles-ci vont venir consommer cette portlandite au cours de l'hydratation du fait des réactions de type pouzzolanique (voir section 2.2.1). Dès lors, il est fondamental de connaître la quantité de portlandite présente dans le matériau. L'ATG/ATD/DTG apparaît comme la méthode la plus fiable pour assurer cette quantification (THIERY 2005). La DRX (avec une analyse de type Rietveld) peut aussi être utilisée de manière de semi-quantitative (ou quantitative) pour évaluer le taux de portlandite présent dans le matériau (SCRIVENER, FULLMANN, et al. 2004).

3.5.3.2 Les phases aluminates

Les phases aluminates (AFm, AFt...) sont impliquées dans les mécanismes de fixation chimique des ions chlorures et sulfates. Les quantifier représente donc un enjeu majeur. L'ettringite peut être quantifiée avec l'ATG/ATD/DTG sous réserve de connaître le taux de C-S-H de l'échantillon. La DRX permet d'observer l'ettringite et l'évaluer de manière semi-quantitatif (ou quantitativement si couplé à l'analyse de type Rietveld (GUIRADO, GALI et CHINCHON 2000)). La RMN de ^{27}Al est de plus en plus utilisée pour observer et évaluer la proportion des phases aluminates (RICHARDSON, et al. 1993) (ANDERSEN, JAKOBSEN et SKIBSTED 2003) (BARBERON 2004).

3.5.3.3 Les C-S-H

Les C-S-H peuvent former des liaisons électrostatiques à leur surface avec des ions comme les chlorures. Or la carbonatation dégrade les C-S-H sous forme de gel de silice qui n'a pas forcément les mêmes propriétés de fixation. Il est donc nécessaire de quantifier les C-S-H et d'observer l'évolution du réseau avant et après carbonatation. Le taux de C-S-H peut être évalué avec l'ATG/ATD/DTG mais il est nécessaire de connaître préalablement les quantités d'ettringite. La RMN du ^{29}Si est particulièrement adaptée pour observer le réseau de C-S-H (ENGELHARDT et MICHEL 1987). Elle permet de déterminer aussi la longueur moyenne de chaîne dans les C-S-H, le taux d'hydratation des phases anhydres et la quantité de C-S-H. Le taux d'hydratation est utile lorsque l'on observe les matériaux à différents temps de cure à l'eau. De plus, la proportion d'aluminium incorporée dans le réseau de C-S-H est aussi observée par la RMN de ^{27}Al (RICHARDSON, et al. 1993)(FAUCON, CHARPENTIER, et al. 1998). La combinaison de ces techniques permet de déterminer le pourcentage massique de C-S-H dans les échantillons (voir Annexe A).

3.5.3.4 Les phases produites ou dégradées lors de la pénétration d'agents agressifs

La carbonatation produit du carbonate de calcium qui peut être quantifié par ATG/ATD/DTG. Les variétés de ce carbonate de calcium (calcite, vaterite ou aragonite) sont différenciées par DRX (THIERY 2005). La carbonatation dégrade les C-S-H sous forme de gel de silice qui est observé par la RMN du ^{29}Si (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009). Les phases aluminates peuvent aussi être dégradées ou produire du monocarboaluminate. Ce composé est observé

par la DRX (BALONIS, et al. 2010). Lors de la pénétration des ions chlorures, des sels de Friedel se forment. Ils sont observables par la DRX (possibilité de faire du semi-quantitatif) et aussi dans certains cas par la RMN de ^{27}Al (BARBERON 2004). Ces sels auraient pu être également quantifiés par l'utilisation d'ATG/ATD/DTG mais vu le grand nombre d'échantillons à analyser, il a été décidé de réserver cette technique à la caractérisation de l'état sain et carbonaté afin de quantifier la portlandite.

3.5.4 Résumé et principes des différentes techniques de caractérisation microstructurale utilisées dans cette étude

Ces techniques ont été déjà largement appliquées dans la littérature et leur utilisation faite dans cette étude est des plus conventionnelles. En revanche, l'originalité de ce travail est qu'il se base sur le couplage de ces méthodes afin de mieux comprendre les propriétés macroscopiques observées. Les principes et les protocoles utilisés dans cette étude ne sont donc rappelés ici que succinctement afin de ne pas alourdir ce chapitre et les détails des techniques sont précisées le cas échéant dans les références.

3.5.4.1 Porosité à l'eau

Ce protocole permet la détermination de la masse volumique apparente et de la porosité totale accessible à l'eau pour un corps d'épreuve de béton ou de pâte durci. Le protocole utilisé est proche de celui recommandé par la norme NF P18-459 de mars 2010 dont le principe est celui de la pesée hydrostatique.

Protocole expérimental

Les corps d'épreuves (sains ou carbonatés suivant les protocoles décrits précédemment) à différentes échéances de temps de cure sont saturés d'eau sous vide pendant 72 h (APPLET 2008). Ils sont ensuite pesés dans l'eau puis dans l'air. Ils sont séchés à l'étuve à 105 °C pendant 24 h, refroidis à température ambiante dans un dessiccateur puis à nouveau pesés. Les corps d'épreuves subissent ce traitement thermique jusqu'à obtention d'une masse constante (différence entre deux pesées inférieure à 0,05 %).

3.5.4.2 Porosimétrie par intrusion de mercure

Cette mesure caractérise l'évolution de la structure mésoporeuse et macroporeuse des matériaux avant et après carbonatation. Cette technique est plus complète que la porosité accessible à l'eau puisqu'elle permet la détermination de caractéristiques texturales des milieux poreux telles la distribution porale et la surface spécifique. En revanche, contrairement à la porosité à l'eau, elle ne donne pas accès à la microporosité correspondant aux pores de rayon inférieur à 2 nm (porosité des C-S-H) et aux macropores de rayon supérieur à 60 μm (porosité capillaire créée lors du malaxage par exemple).

Le dispositif utilisé dans cette étude est celui de l'IFSTAR (BAROGHEL-BOUNY, CHAUSSADENT, et al. 2002) (ARLIGUIE 2007). Il s'agit d'un porosimètre équipé de deux

postes basse et haute pression : « Pascal 140 » ($0,01 \text{ kPa} < p_{\text{Hg}} < 100 \text{ KPa}$) et « Pascal 440 » ($0,1 \text{ MPa} < p_{\text{Hg}} < 400 \text{ MPa}$) permettant d'accéder aux pores de rayons compris entre 1,8 nm et 60 μm . Les échantillons doivent subir un prétraitement afin d'évacuer des pores toute l'eau liquide ou sous forme de vapeur. Ce séchage a été réalisé sur les échantillons à partir d'un étuvage à 45 °C en présence de gel de silice jusqu'à masse constante (différence entre deux pesées inférieure à 0,05 %). Les échantillons sont des broyats (< 5 mm) de pâte saine ou carbonatée (jusqu'à masse constante 1,5 % CO_2 + 65 % HR)

3.5.4.3 Diffraction des Rayons X

Cette technique identifie les phases cristallographiques d'un échantillon. Elle est utilisée le plus souvent pour suivre l'hydratation des ciments (observée sur les diffractogrammes par la disparition des phases anhydres comme l'alite et la bélite) et l'apparition de certaines phases hydratées (comme la portlandite). Elle permet d'identifier des produits liés aux interactions ions-matrices comme le sel de Friedel (ZORNOZA, et al. 2009), le monocarboaluminate, les différentes variétés cristallographiques de carbonates de calcium (THIERY 2005) (issus de la réaction de la matrice cimentaire avec le CO_2 atmosphérique) et l'ettringite (DELAIR 2008) (liée à la réaction des sulfates avec la matrice cimentaire) mais également la disparition de certaines phases réactives comme la portlandite (DELAIR 2008). Cette technique a été utilisée dans cette étude de manière semi-quantitative.

La DRX est faite sur des broyats de poudre sains ou carbonatés et après les expériences d'interactions décrites au paragraphe 3.4.1 (à concentration en NaCl de 0, 0,5 et 1,5 M) sur pâtes de ciment. Les broyats sont carbonatés en enceinte de carbonatation (1,5 % CO_2 et 60 % d'humidité relative pendant 3 jours).

Les analyses diffractométriques sont effectuées sur le diffractomètre PHILLIPS PW3830 de l'IFSTTAR avec le rayonnement $\text{K}\alpha$ du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel. Il est piloté par ordinateur et les données sont enregistrées sur support informatique. Les diagrammes obtenus sont traités par informatique sur une station de travail SUN à l'aide d'un ensemble de logiciels réalisés sous GKS au LCPC à partir des programmes de GOEHNER et GARBAUSKAS et en utilisant la base de données JCPDS.

3.5.4.4 Analyses thermiques (ATG/ATD/DTG)

L'Analyse thermique gravimétrique (ATG) consiste à enregistrer en continu les variations de masse d'un échantillon soumis à une loi de chauffe dans une ambiance gazeuse donnée depuis la température ambiante jusqu'à 1150 °C. Elle met en évidence, d'une façon quantitative des variations de masse de l'échantillon, par exemple sur une pâte de ciment, la déshydroxylation des hydrates (les C-S-H, la portlandite) et la décomposition des carbonates de calcium (issus de la carbonatation de la matrice cimentaire). L'interprétation des résultats est facilitée par la courbe dérivée (DTG) qui distingue les différentes étapes des pertes enregistrées par la courbe ATG. L'ATD permet la mesure des enthalpies des diverses

réactions tout au long du chauffage dans le milieu réactionnel. La courbe ATD se caractérise par une suite de pics exothermiques ou endothermiques.

Ces analyses ont été effectuées avec l'analyseur thermique simultané NETZSCH STA 409E de l'IFSTTAR avec un chauffage de 25°C à 1150°C à 10°C/min avec une prise d'essai de 170 mg dans un creuset en platine (BAROGHEL-BOUNY, CHAUSSADENT, et al. 2002). Les échantillons sont des broyats de pâtes saines ou carbonatées comme décrit au paragraphe 3.4.1. Des analyses ont également été faites sur des échantillons obtenus par grignotage d'éprouvette de pâte ayant subi 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5 % CO₂ et 60 % d'humidité relative) et ce afin d'obtenir un profil de portlandite.

3.5.4.5 Résonance Magnétique Nucléaire du solide par rotation à l'angle magique sur les noyaux de l'²⁷Al et du ²⁹Si

Cette technique sonde l'environnement local d'un noyau et permet de déterminer précisément la structure chimique du matériau. Cette technique est de plus en plus utilisée dans l'étude des matériaux pour inspecter la microstructure. Les noyaux intéressants à sonder dans cette étude sont le ²⁹Si qui rend compte de la structure des C-S-H en obtenant la longueur de chaîne moyenne, le pourcentage d'hydratation des C-S-H et éventuellement leur dégradation. L'autre noyau sondé est l'²⁷Al qui donne la proportion des différentes phases aluminium (AFm et AFt) ainsi que la proportion des aluminiums inclus dans la structure des C-S-H.

La technique est précisée aux références suivantes (ENGELHARDT et MICHEL 1987) (MEDUCIN 2001) et les conditions utilisées au Tableau 10.

L'appareil utilisé est un Bruker ASX 500 MHz (champ de 11,7 T). Les échantillons sont des broyats sains ou carbonatés de pâtes comme décrit à la section 3.4.1. Des analyses ont également été faites sur des échantillons obtenus par grignotage d'éprouvette de pâte ayant subi les protocoles de diffusion P3 (NaCl 2,8 M) et P4 (NaCl 0,5 M et Na₂SO₄ 0,06 M) et ce afin d'obtenir un profil des phases aluminiums.

Tableau 10 Conditions expérimentales utilisées en RMN MAS.

Noyau	Rotor	Impulsion	Vitesse de rotation (kHz)
²⁹ Si	7 mm	$\pi/2$	6000
²⁷ Al	4 mm	$\pi/12$	14000

Pour la RMN de ²⁷Al, un exemple de déconvolution (décomposition) est présenté à la Figure 33 pour exposer les différents types d'aluminium observés (voir aussi Annexe E). A noter, que le pic du sel de Friedel se trouve confondu avec le pic des AFm sauf pour les spectres faits sur CEM I de Lumbres où il a pu être différencié.

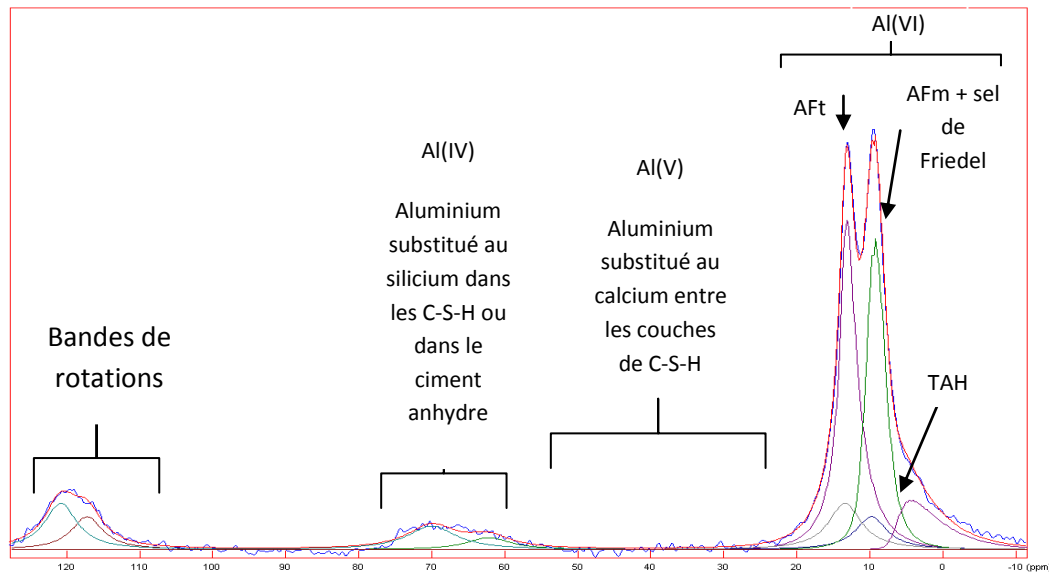


Figure 33 Exemple de spectre RMN de ^{27}Al d'une pâte saine CEM I MK(10 %) après 91 jours de cure à l'eau et ayant été au contact d'une solution NaOH 0,1 M + NaCl 0,5 M. La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce et en rouge la courbe recomposée. (TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté).

Pour la RMN de ^{29}Si , un exemple de décomposition est présenté à la Figure 34 pour exposer les différents types de silicium observés (voir aussi Annexe E). Les espèces Q^0 représentent les phases anhydres. Les Q^1 et Q^2 font partie des chaînes de C-S-H. Les Q^3 et Q^4 sont attribuées à la polymérisation de chaîne par exemple rencontrée dans les matrices cimentaires ayant subi un processus de carbonatation. On peut déduire de la quantification de ces espèces un certains nombre de grandeurs :

$1 - Q^0$ = taux d'hydratation des phases anhydres. Ce taux d'hydratation calculé, représente l'avancement de la formation des C-S-H (issus du CEM I ou des additions) et pas l'avancement global de l'hydratation. Le terme d'hydratation peut apparaître ici impropre car il désigne à la fois les réactions d'hydratation du clinker mais aussi les réactions pouzzolaniques cependant ce terme est employé dans les différentes études rencontrées (MEDUCIN 2001) (ANDERSEN, JAKOBSEN et SKIBSTED 2004) (LOVE, RICHARDSON et BROUGH 2007).

$Q^1 + Q^2$ = quantité de C-S-H dans la pâte où taux d'hydrates de calcium dans la pâte.

$Q^3 + Q^4$ = avancement de la carbonatation (dans le cas étudié).

$2 + 2 \times Q^2/Q^1$ = longueur moyenne des chaînes de C-S-H.

Pour un échantillon sain (non carbonaté), le taux d'hydratation des anhydres ($1 - Q^0$) doit normalement être égal à la quantité de C-S-H ($Q^1 + Q^2$). Mais dans les échantillons sains testés dans cette étude, il y apparaît systématiquement des espèces Q^4 ou Q^3 ; une

explication est que, malgré les précautions prises, une petite partie des échantillons a été carbonatée.

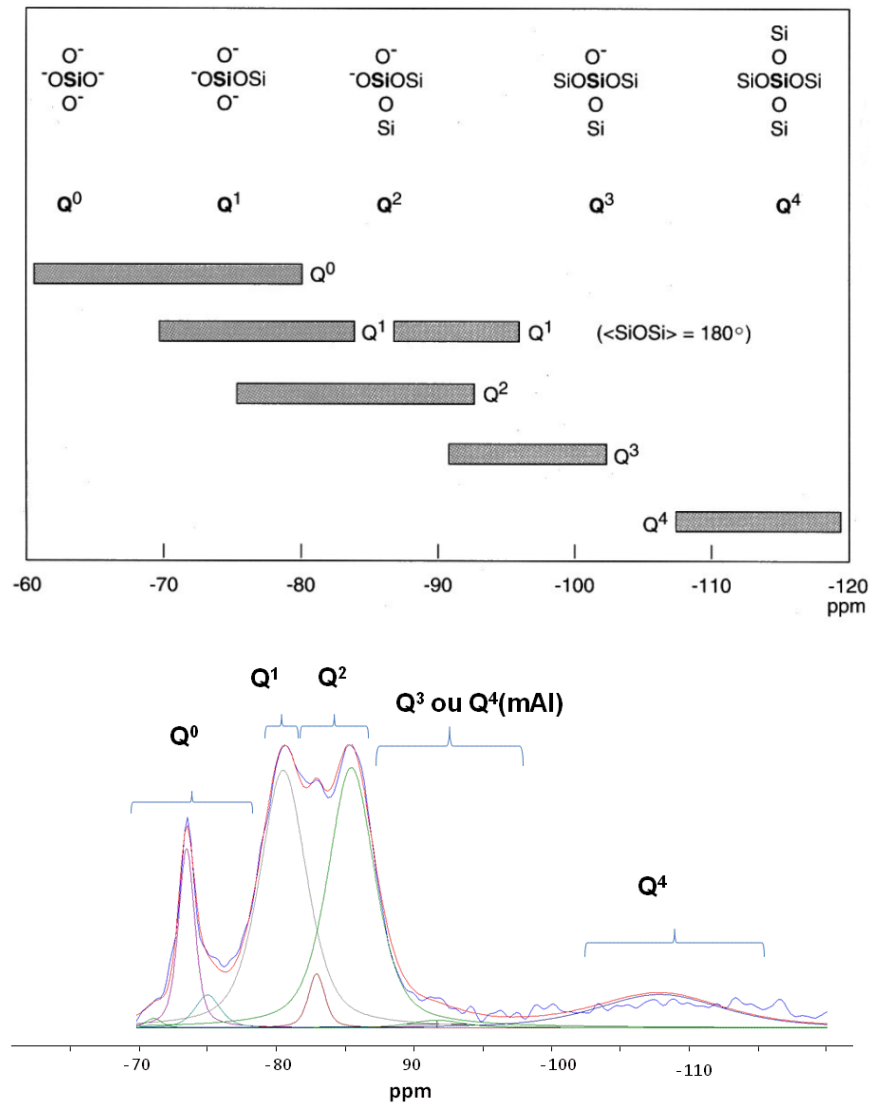


Figure 34 Présentation de la nomenclature des Q^n et des $Q^n(\text{mAl})$ (en haut) (MEDUCIN 2001) et exemple de spectre RMN du ^{29}Si d'une pâte saine CEM I après 91 jours de cure à l'eau (en bas). La courbe expérimentale est représentée en bleu, les autres couleurs correspondent à la décomposition en fonction de l'espèce et en rouge la courbe modèle recomposée.

Les précisions des mesures de RMN ne sont jamais données. En principe, l'écart type peut être obtenu en effectuant plusieurs mesures. Cependant, dans la pratique les expériences RMN sont particulièrement longues et l'appareillage, particulièrement coûteux, est souvent partagé entre plusieurs services ce qui réduit la disponibilité de l'appareil. Une seule mesure est donc effectuée par échantillon. Mais, à notre connaissance, aucune étude sur le sujet n'a remis en cause la reproductibilité des mesures effectuées par cette technique. Dans le cadre de notre étude, 3 mesures de RMN de l' ^{27}Al ont été faites sur un seul échantillon de pâte CEM I âgée de 91 jours afin de connaître la reproductibilité des mesures. L'écart type mesuré

pour chaque aire de pic en valeur absolue est inférieur à 2 %. Pour tous les autres échantillons, une seule mesure a été effectuée.

3.6 Conclusions sur les matériaux, les techniques et les méthodes utilisées au cours de cette étude

Dans un premier temps, l'utilisation des différents matériaux a été justifiée. Des bétons représentatifs de ceux utilisés par les industriels ou pouvant l'être ont été formulés en utilisant différents types d'additions minérales mais en conservant un même clinker, un même squelette granulaire et un même rapport E/liant. L'utilisation supplémentaire des pâtes a pour but de mieux comprendre les phénomènes observés dans les bétons correspondants grâce à des caractérisations microstructurales. L'effet des additions minérales sur les interactions et sur les propriétés de transport sont ainsi mieux appréhendés. Les temps de cure à l'eau choisis (7 jours, 28 jours, 56 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) permettent de suivre l'évolution de la microstructure et des différentes propriétés des matériaux au cours du temps sur une longue période.

Dans un deuxième temps, les méthodes choisies de pénétration des agents agressifs ont été énumérées. Il s'agit d'une combinaison de méthodes naturelles, représentant le mieux les conditions réelles et de méthodes accélérées, réduisant les temps d'expériences. Cette combinaison permet de comparer les résultats et les méthodes d'obtention. Ces méthodes renseignent les différentes propriétés de transport des matériaux (coefficients de diffusion apparents). La méthode d'obtention de la résistivité a également été présentée.

Dans un troisième temps, la méthode des équilibres quantifiant les ions chlorures liés à la matrice cimentaire a été explicitée.

Enfin, les différentes grandeurs expérimentales de la microstructure nécessaires afin de mieux comprendre les phénomènes observés ont été énoncées. Les quantités de portlandite, de C-S-H, de phases aluminates ainsi que les quantités de phases produites ou dégradées apparaissent comme fondamentales. D'autres grandeurs comme la porosité totale, la distribution porale, le taux d'hydratation des phases anhydres, la quantité de C-S-H, la longueur moyenne des chaînes de C-S-H seront aussi nécessaires pour mieux comprendre les évolutions de la microstructure. Les méthodes et techniques permettant d'obtenir ces grandeurs ont finalement été décrites.

CHAPITRE 4 : CARACTERISATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES SAINS ET CARBONATES

4.1 Introduction

Afin de mieux comprendre les phénomènes de couplage entre la carbonatation et la diffusion d'espèces ioniques comme les chlorures ou les sulfates, il convient en premier lieu de comparer les états sains des liants avec leurs états carbonatés et ce avant la diffusion ionique. Le choix de cette étude a été de se baser sur des matériaux représentatifs (bétons ou pâtes) formulés avec ou sans additions minérales. Tous ces liants sont évolutifs avec le temps, il a donc été choisi plusieurs temps de cure à l'eau.

Le paragraphe suivant expose les évolutions de ces matériaux sains. Ensuite, une comparaison entre l'état sain et carbonaté (partiellement ou totalement) est présentée.

4.2 Caractérisation de l'état sain selon l'addition minérale à différents temps de cure à l'eau

L'objectif de cette partie est de présenter les différences entre les liants sains suivant les additions minérales utilisées et de connaître les évolutions de ces liants en fonction du temps de cure à l'eau de tous nos échantillons.

4.2.1 Résistance à la compression des bétons

Ce paramètre est la donnée de base pour tous les bétons. De plus, l'évolution des propriétés mécaniques en fonction du temps de cure à l'eau fournit des informations sur l'avancée de l'hydratation puisque ce sont les C-S-H produits lors de ce processus qui fournissent l'essentiel de la cohésion du matériau.

Les résistances mécaniques de tous les bétons sont conformes à celles attendues et dépassent le minimal requis par la norme EN NF 206-1 c'est-à-dire la classe C25/30 (symbolisé par les barres noires sur la Figure 35). Comme ces tests ont été faits sur des éprouvettes 11x22 cm, la résistance doit-être supérieure à 25 MPa à 28 jours.

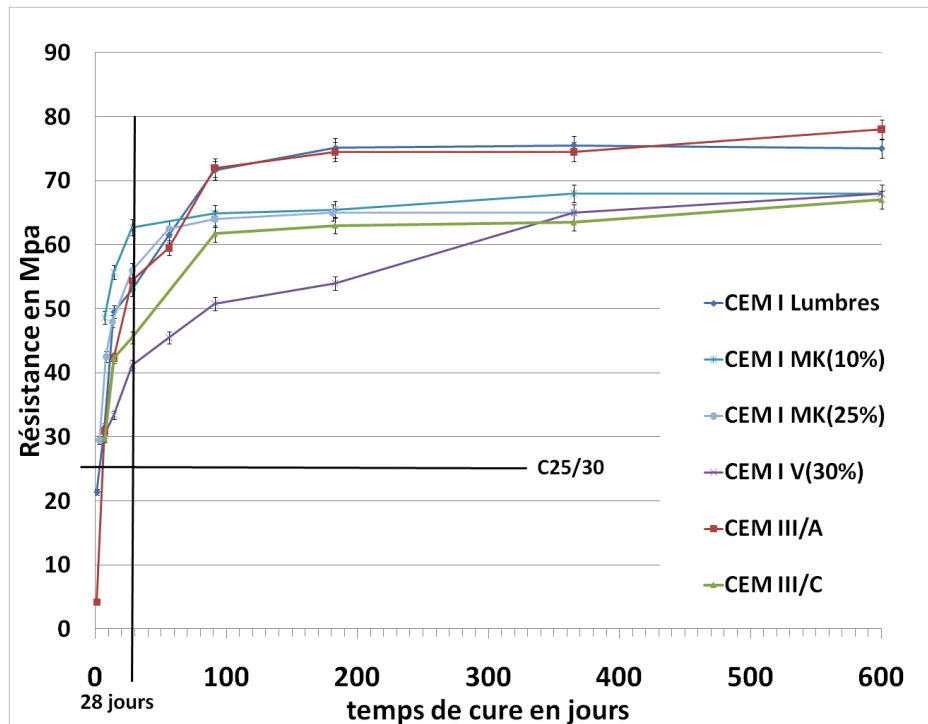


Figure 35 Evolution des résistances en compression des bétons en fonction du temps de cure à l'eau.

Au jeune âge (Figure 36), le béton CEM I MK(10%) a une plus forte résistance mécanique que les autres (une augmentation de 60 % en moyenne) ce qui est conforme aux études antérieures (PALOMO, GRUTZECK et BLANCO 1999) (CHINDAPRASIRT, CHAREERAT et SIRIVIVATNANON 2007). Ce béton atteint d'ailleurs sa valeur de stabilisation dès 28 jours (Figure 35). L'importante réactivité des métakaolins au jeune âge est liée aux phases aluminates qui les composent, ainsi qu'à leur surface spécifique importante. Les réactions pouzzolaniques des métakaolins consomment la portlandite et produisent des C-S-H et des C,A-S-H secondaires très denses (BADOGIANNIS 2002) (KHATIB 2004). De plus, les métakaolins jouent également un rôle d'accélérateur sur l'hydratation du C_3S , par l'effet de nucléation due à l'augmentation des fines dans une matrice cimentaire. L'effet filler a pu aussi avoir une influence en augmentant la compacité du béton, améliorant ainsi les propriétés mécaniques. Enfin, la grande réactivité des métakaolins conduit à une réduction de l'auréole de transition et à une interface pâte/granulat dont l'adhérence est meilleure, ce qui influe sur les caractéristiques mécaniques du béton (GRUBERG, et al. 2001). A plus long terme, la valeur maximale de résistance en compression des bétons au métakaolin (65 MPa) reste inférieure à celle du béton de référence (80 MPa). Le béton CEM I MK(25%) n'améliore pas ou peu les propriétés au jeune âge par rapport au béton CEM I, il semble qu'il y ait un optimum en ce qui concerne le pourcentage d'ajout au métakaolin. Cet optimum (entre 10 et 25 %) fait d'ailleurs l'objet d'études pour établir une norme européenne. En France c'est la nouvelle norme parue en mars 2010, la NF P 18-513 qui régit ce type d'addition.

Les bétons à base de laitier ont une faible résistance au très jeune âge mais continuent d'augmenter pour se stabiliser à 91 jours. Le béton CEM III/A suit une évolution parallèle au

béton CEM I de référence (à partir de 28 jours). En revanche, le béton CEM III/C a une valeur de stabilisation inférieure à celle du béton de référence (68 MPa au lieu de 80 MPa) et tend vers les valeurs des bétons au métakaolin.

Le béton CEM I V(30%) a une évolution lente mais continue jusqu'à 1,5 an de temps de cure à l'eau. Sa résistance en compression à 28 jours est la plus faible de toutes (42 MPa), en revanche à 1 an elle est de même valeur que celle des bétons au métakaolin et au CEM III/C. La comparaison avec les études antérieures (LAMMERTIJN 2008) montre que plus le taux de cendres volantes augmente et plus la résistance en compression du béton correspondant diminue. Dans l'étude mentionnée, l'évolution des résistances est la même (de 38 à 50 MPa de 14 à 91 jours) pour un béton ayant un liant composé à 30 % de cendres volantes.

La comparaison des deux CEM I à la Figure 36 montre que le CEM I de Dannes a sa résistance en compression inférieure à celle du CEM I de Lumbres après 28 jours de temps de cure à l'eau. Le taux de C_4AF étant particulièrement élevé et de C_3A faible pour le CEM I de Dannes, l'hydratation de ce liant est moins rapide que celle de celui de Lumbres ce qui explique les résultats.

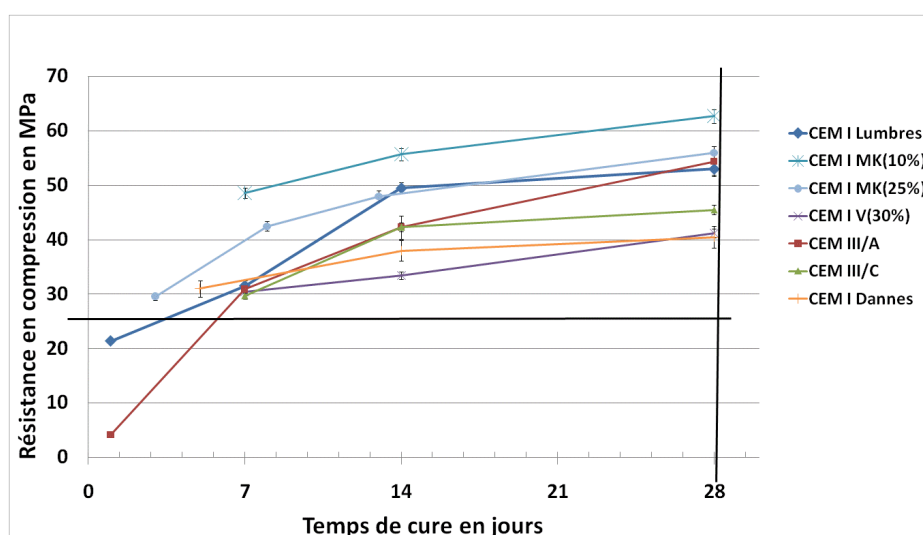


Figure 36 Evolution des résistances en compression des bétons sains en fonction du temps de cure à l'eau au jeune âge.

En résumé, la substitution du CEM I par du métakaolin dans une certaine limite améliore les propriétés de résistance à jeune âge du béton. En revanche, à long terme le béton au CEM I possède une plus forte résistance à la compression. A l'opposé, les bétons au laitier ou aux cendres volantes ont une résistance faible à jeune âge qui augmente au cours du temps de cure à l'eau. Le béton CEM III/C présente la plus faible résistance à la compression sur le long terme. Les réactions des liants au métakaolin sont donc plus rapides que respectivement celles des liants au laitier et aux cendres volantes à jeune âge.

4.2.2 Porosité accessible à l'eau et au mercure des bétons et pâtes

Les résultats de porosité accessible à l'eau obtenus sur bétons sont présentés à la Figure 37 et à la Figure 38. Ces résultats ont été obtenus sur des éprouvettes saturées à l'eau pendant 72 heures comme il a été mentionné à la section 3.5.4.1.

Au vu des résultats, les bétons au laitier évoluent significativement vers moins de porosité. La porosité pour le CEM I MK(25%) diminue légèrement (de 13,6 à 12,9 %), les incertitudes de mesure étant relativement proches. Pour les autres bétons la tendance est moins claire. Certains points peuvent être considérés comme aberrants (ces points sont encerclés sur la Figure 38). Si on exclut ces résultats, la porosité pour le CEM I V(30%) et le CEM I MK(10%) diminue aussi au cours du temps de cure à l'eau (respectivement de 13,7 à 12,6 % et de 14,1 à 13,2 %) ce qui est conforme aux résultats obtenus par LAMMERTIJN (LAMMERTIJN 2008).

Pour des résultats à longue échéance 1 an (Figure 38), deux groupes de béton se distinguent : un groupe composé des bétons à faibles additions minérales (CEM I, CEM I MK(10%), CEM I MK(25%) et CEM I V(30%)) dont la porosité oscille entre (12,6 et 13,2 %) et le deuxième composé de bétons à fortes additions (CEM III/A et CEM III/C) dans la porosité est plus faible (10,6-10,8 %).

L'explication de cette évolution vers moins de porosité en fonction du temps de cure à l'eau tient au fait que dans le milieu ionique que constitue la solution interstitielle et dans les secondes qui suivent la fin du gâchage, des forces attractives maintiennent les grains de ciment encore anhydres en contact formant ainsi un solide poreux peu résistant (NACHBAUR, et al. 2001). Celui-ci va être renforcé au cours de l'hydratation par la formation des hydrates, d'abord près des points de contact entre les grains anhydres, puis autour des grains, comblant ainsi, au fur et à mesure que l'hydratation se poursuit l'espace laissé libre entre les grains et occupé initialement par l'eau appelé porosité capillaire (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008). Le volume molaire des hydrates étant supérieur à celui des anhydres, l'espace occupé par le solide augmente au fur et à mesure de l'hydratation et la porosité capillaire diminue. Cependant, le volume molaire des hydrates reste inférieur à la somme du volume molaire des anhydres et du volume d'eau nécessaire pour les former de sorte qu'il subsiste toujours une porosité capillaire résiduelle d'autant que les bétons de cette étude ont un $E/liant = 0,53$ (POWERS et BROWNYARD 1948).

La faible différence observée entre le béton CEM I et les bétons au métakaolin est en désaccord avec plusieurs autres études bibliographiques qui montrent une diminution de la porosité lorsqu'il y a substitution de CEM I par du métakaolin (BADOGIANNIS 2002), (COURARD 2003) et (FRIAS 2000). La grande variabilité des résultats expérimentaux sur le CEM I de Lumbres peut expliquer ces différences avec les études antérieures.

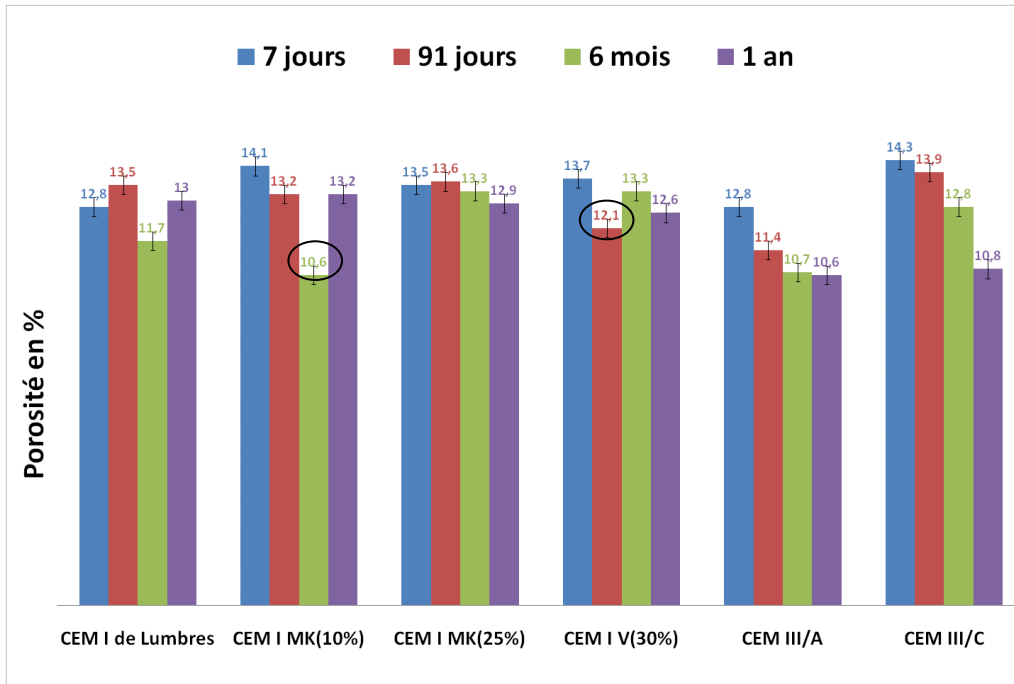


Figure 37 Evolution de la porosité accessible à l'eau des bétons sains en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique. Les valeurs encerclées de noir sont considérées comme aberrantes.

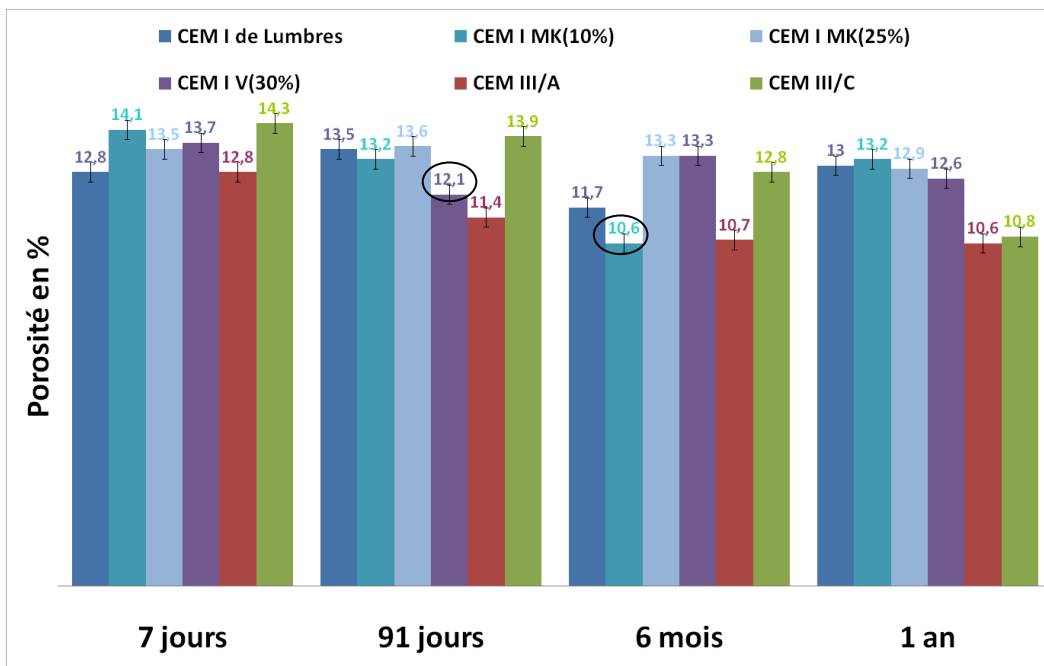


Figure 38 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des bétons sains pour un même temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique. Les valeurs encerclées de noir sont considérées comme aberrantes.

Les résultats de porosité à l'eau sur des éprouvettes de pâtes sont présentés à la Figure 39 et à la Figure 40 (voir le protocole appliqué section 3.5.4.1). De manière générale, la porosité des pâtes évolue vers une diminution comme ce qui été observé sur les bétons.

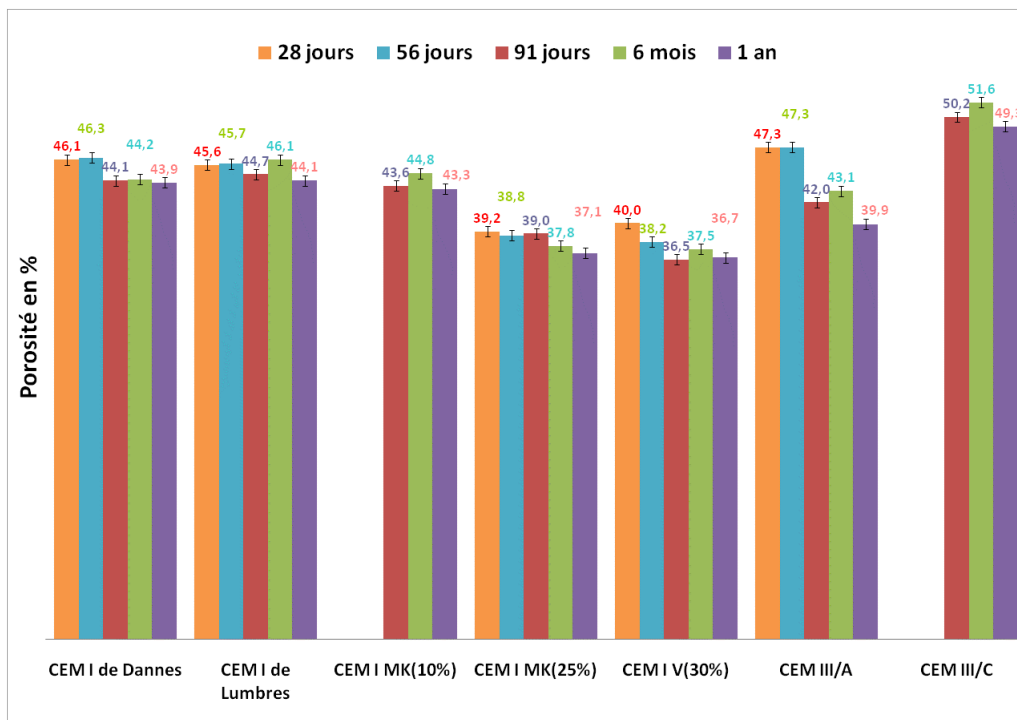


Figure 39 Evolution de la porosité accessible à l'eau des pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par pesée hydrostatique.

A 28 jours, les porosités sont différentes en fonction de l'addition minérale utilisée dans le liant. Les deux CEM I ont des porosités similaires. Les pâtes CEM I MK(25%) et CEM I V(30%) ont des porosités très faibles par rapport au CEM I et le CEM III/A a une porosité plus élevée.

En revanche, à longue échéance (1 an de temps de cure à l'eau), le classement en fonction de l'addition minérale est modifié par rapport à celui des bétons. Les pâtes CEM I MK(25%) et CEM I V(30%) ont des porosités plus faibles (respectivement 37,1 et 36,7 %) que les pâtes CEM III/A et CEM III/C (39,9 % pour le CEM III/A et 49,3 % pour le CEM III/C). Il peut y avoir plusieurs explications pour rendre compte de ces différences entre les pâtes et les bétons comme l'influence des granulats, des zones d'interface pâte-granulats ou encore celle du retrait qui est la plus probable. Les valeurs expérimentales sur pâtes sont néanmoins cohérentes avec celles trouvées dans la littérature (BORGES, et al. 2010).

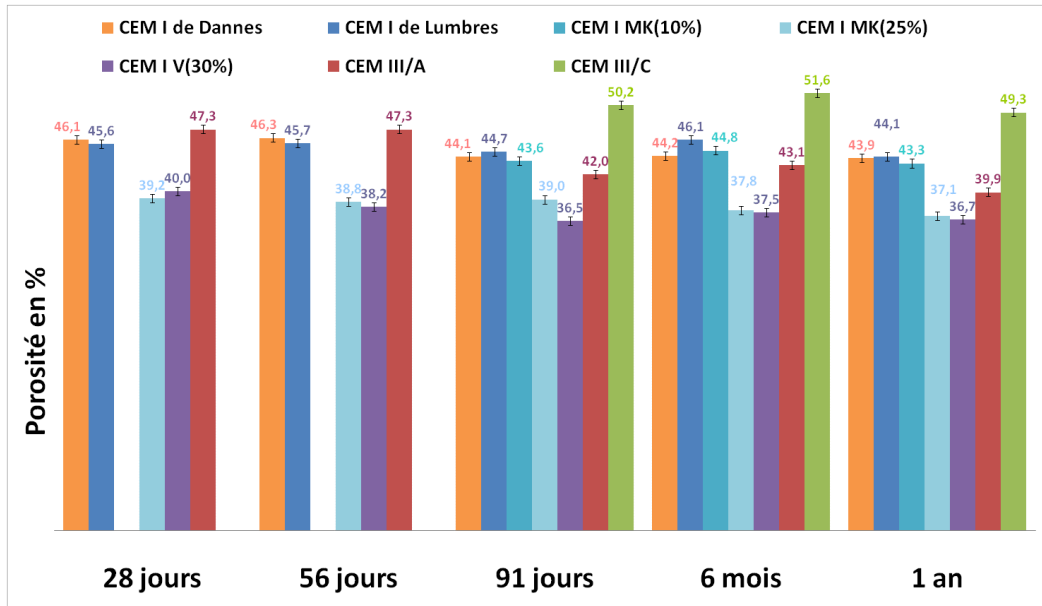


Figure 40 Comparatifs des porosités accessible à l'eau des pâtes saines pour chaque temps de cure à l'eau obtenus par pesée hydrostatique.

Les résultats en fonction du taux de métakaolin sont conformes pour les pâtes aux études antérieures c'est-à-dire que l'utilisation de métakaolin en substitution permet de diminuer la porosité (COURARD 2003), (BADOGIANNIS 2002) et (FRIAS 2000). La Figure 41 montre l'existence d'une relation linéaire entre la porosité et le taux de métakaolin. Les porosités de la pâte CEM I V (30%) ajoutées à cette figure appartiennent aussi à cette corrélation. L'effet du taux sur la porosité est donc prépondérant par rapport à l'effet de la nature de l'addition minérale utilisée pour des temps de cure à long terme.

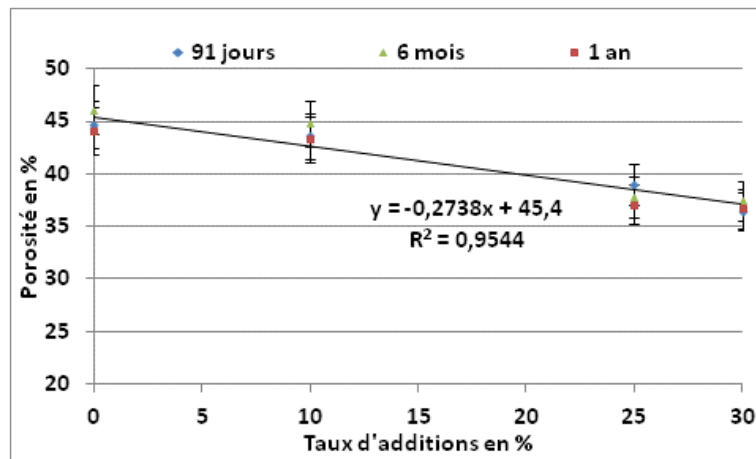


Figure 41 Corrélation entre le taux d'additions pouzzolaniques (MK et V) utilisé et la porosité à l'eau des pâtes de ciments pour différents temps de cure à l'eau.

Les résultats obtenus par la technique de la porosimétrie par intrusion de mercure sont présentés Figure 42, Figure 43 et au Tableau 11. La Figure 42 montre que la distribution des pores du CEM I Lumbres évolue peu (de 28 jours à 1 an) ce qui est conforme aux résultats fournis par la porosité à l'eau.

Les distributions porales du CEM III/A et du CEM I V(30%) évoluent vers de plus petits pores en fonction du temps de cure à l'eau. Les résultats de porosité obtenus par cette technique montre une baisse significative de porosité pour le CEM III/A ce qui est en accord avec les résultats de porosité accessibles à l'eau. Cependant, les résultats sur CEM I V(30%) sont différents. Par porosimétrie par intrusion de mercure, la porosité reste constante alors qu'elle diminue en porosité accessible à l'eau (de 40 à 36,7 %). La différence se fait probablement au niveau des nanopores des C-S-H invisibles par la technique de la porosimétrie par intrusion de mercure.

Cette évolution vers des petits pores pour les pâtes à additions minérales a été déjà observée dans la littérature pour certaines additions (FELDMAN 1983) (FRIAS 2000). Comme il a été mentionné précédemment, les réactions pouzzolaniques et d'activation du laitier sont plus lentes que l'hydratation d'un CEM I. De plus, les produits des réactions pouzzolaniques se forment à l'intérieur des pores faisant diminuer la taille des pores nouvellement formés.

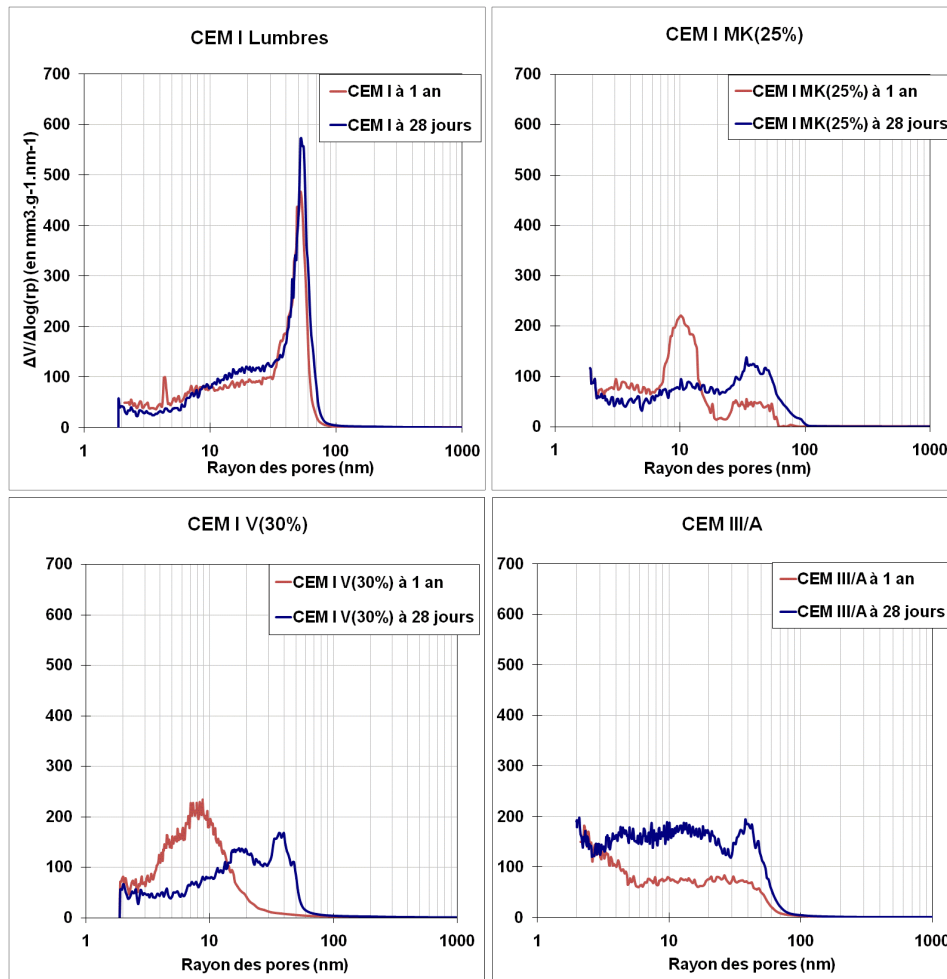


Figure 42 Evolution de la distribution des volumes poreux pour les pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.

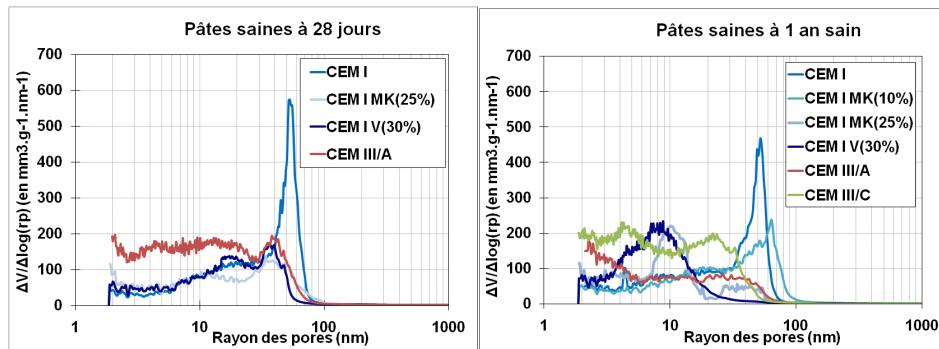


Figure 43 Comparatif de la distribution des volumes poreux en fonction du liant après 28 jours de temps de cure à l'eau (à gauche) et 1 an de temps de cure à l'eau (à droite) obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.

Tableau 11 Porosité en % obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure en fonction du temps de cure à l'eau sur pâtes saines. La répétabilité des mesures indique un écart type de 0,3 %.

En %	28 jours	1 an
CEM I Lumbres	27,6	25,3
CEM I MK(10%)		22,0
CEM I MK(25%)	20,4	18,5
CEM I V(30%)	20,6	21,4
CEM III/A	32,2	20,5
CEM III/C		33,8

En ce qui concerne l'effet des additions minérales, après un 1 an de cure à l'eau, le CEM I possède un réseau poreux présentant de nombreux grands pores (avec un pic à 50 nm) et peu de petits pores. Les distributions pour les ciments laitiers sont homogènes. Les liants au métakaolin et le liant aux cendres volantes ont une distribution intermédiaire présentant un pic large. La formation au jeune âge des hydrates secondaires pour le CEM I MK(25%) est favorable à la diminution de la taille des pores par rapport au CEM I. D'après les résultats présentés au Tableau 11, le CEM III/C présente la plus grande porosité de tous les liants ce qui était déjà observé par les résultats de porosité accessible à l'eau.

De la même manière que la Figure 41, une corrélation linéaire a été trouvée entre la porosité et le taux de substitution du métakaolin dans la formulation des pâtes (Figure 44). La pente de cette droite est la même pour les deux méthodes d'obtention de la porosité, les résultats sont donc en parfaite concordance.

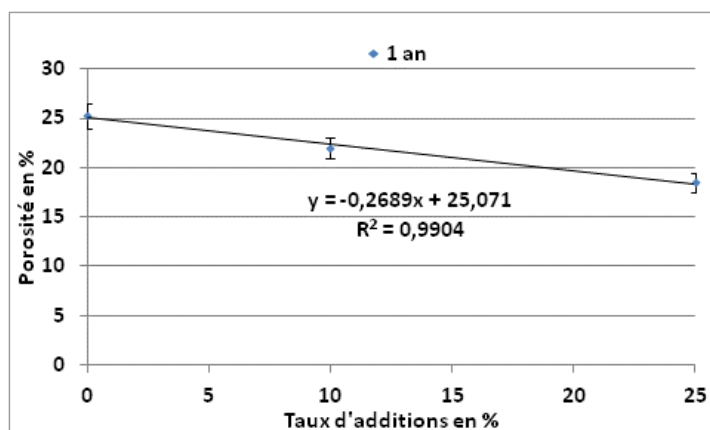


Figure 44 Corrélation entre le taux d'additions pouzzolaniques (MK) utilisé et la porosité obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure des pâtes de ciments pour l'échéance à 1 an de cure à l'eau.

Pour résumé, de manière générale les bétons sains ou les pâtes saines ont des porosités comparables à celles que l'on peut trouver dans les études antérieures : de 10,6 à 14,3 % pour les bétons et 36,7 à 51,6 % pour les pâtes pour les résultats de porosité à l'eau. A long terme, les bétons au laitier ont la plus faible porosité. Pour les pâtes, ce sont les pâtes CEM I V(30%) et CEM I MK(25%) qui ont les plus faibles porosités. Les pâtes et les bétons évoluent vers moins de porosité en fonction du temps de cure à l'eau. Les distributions porales obtenues par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure évoluent vers des plus petits pores. Les différences sont davantage marquées en fonction des additions minérales, les matériaux cimentaires de type CEM I évoluent pas ou très peu. Les matériaux cimentaires à additions minérales ont des grandes évolutions de leurs distributions porales.

4.2.3 Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire

4.2.3.1 Quantification de la portlandite et de la calcite et estimation des autres phases en présence

Echéance à 91 jours en temps de cure à l'eau

Dans le paragraphe qui suit, l'analyse se concentre sur chacun des 4 liants CEM I, CEM I MK(25%), CEM I V(30%) et CEM III/A dont seules les principales caractéristiques sont données. L'analyse s'est focalisée sur ces 4 liants en particulier car ils présentent les plus grandes différences en termes de nature de l'addition minérale utilisée. Les résultats sont décrits en détail pour les expériences de DRX (l'ensemble des phases observées) et ATG (toutes les variations thermiques enregistrées) dans l'Annexe C. Les liants sont ensuite comparés de manière plus synthétique sous forme de diffractogramme partiel, de figure ou de tableau. Pour rappel, les analyses microstructurales ont été faites sur des broyats de pâtes saines comme décrit à la section 3.4.

Description des principales caractéristiques des liants observées par DRX et ATG.

L'échantillon pâte CEM I de Lumbres en diffraction des rayons X est présenté à la Figure 45 et en analyse thermique à la Figure 46. La phase cristallisée principale est la portlandite (raie à 4,93 Å) visible sur le diffractogramme. La perte d'eau (5,2 %) entre 460°C et 575°C sur la courbe ATG correspond à l'eau de la portlandite. Elle estime la teneur en portlandite à 21,4 %. La première perte de masse jusqu'à 250 °C correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite (perte de 12,81 %). Au niveau des phases aluminates, la raie à 7,71 Å sur le diffractogramme est due à des traces de chloroaluminate de calcium hydraté (sels de Friedel). Cette formation de sels de Friedel s'est faite probablement à cause de la présence de chlorure dans le ciment anhydre. Des traces d'ettringite sont bien détectées (raie à 9,77 Å).

Il y aussi la présence de phases anhydres en faible teneur comme le montre la raie à 2,75 et 2,79 Å correspondant au C_3S . De plus, il y a des traces de calcite issues d'une faible carbonatation des échantillons malgré les précautions prises. L'évaluation du $CaCO_3$ dans l'échantillon par l'ATG est de 3,3 % (perte de 1,5 % à partir de 650 °C).

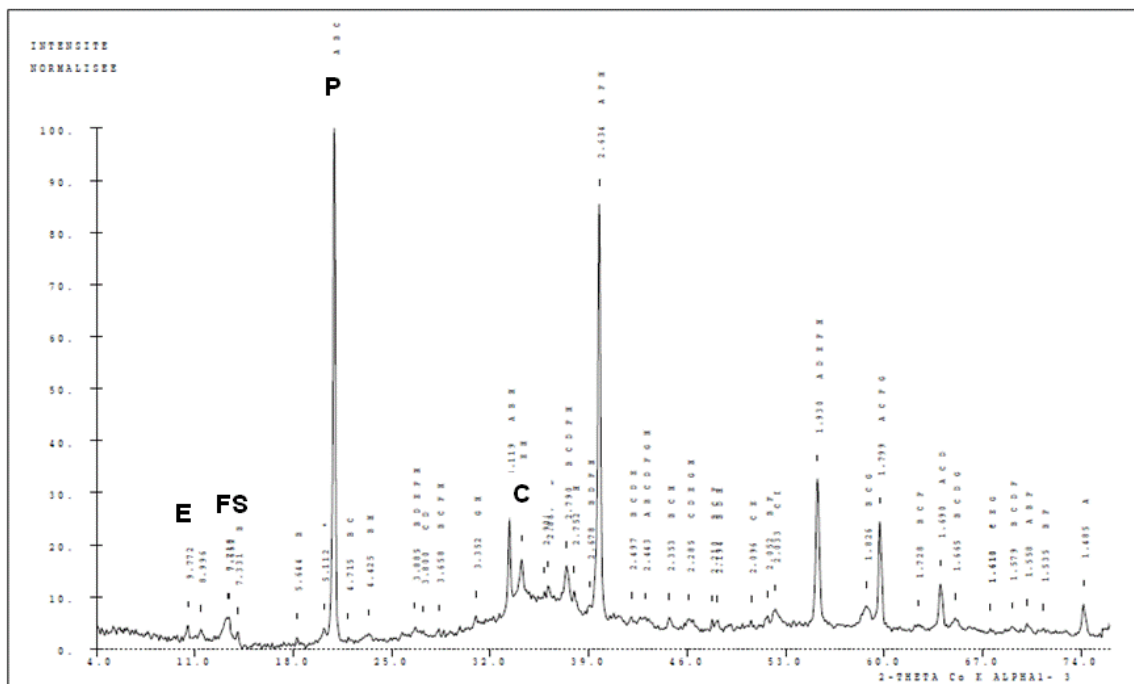


Figure 45 Diffractogramme de la pâte CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (FS) et calcite (C).

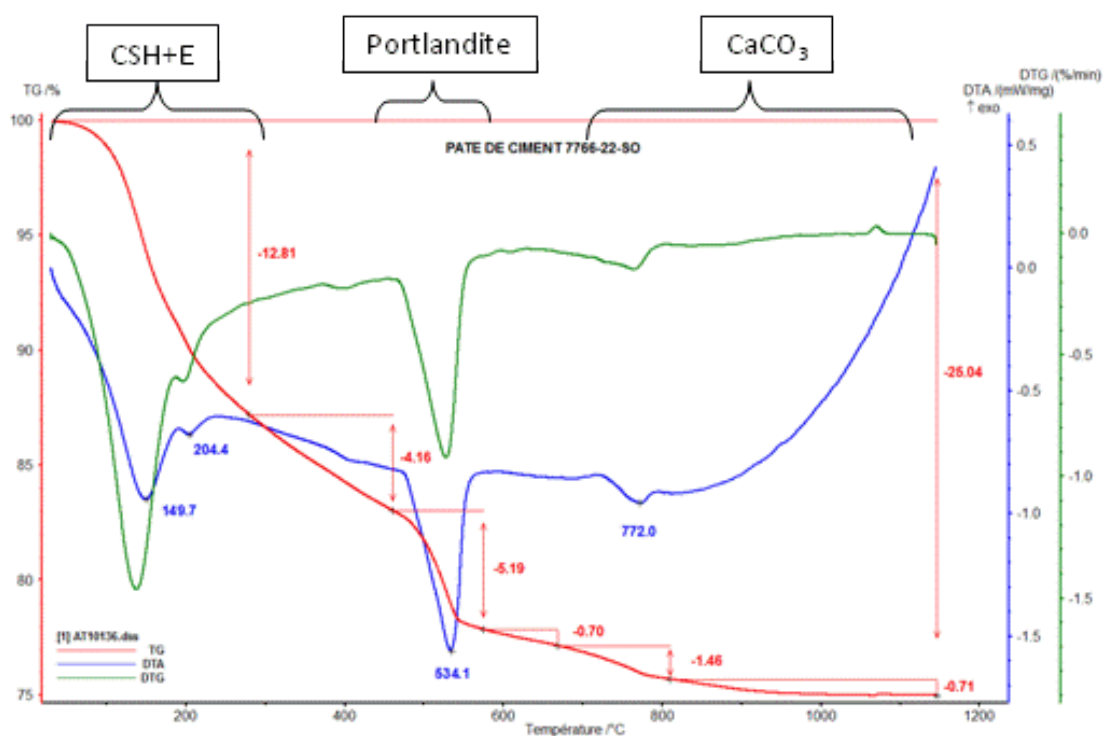


Figure 46 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, les pertes d'eau en provenance des C-S-H et de l'ettringite sont regroupées.

Le diffractogramme de l'échantillon CEM I MK(25%) est présenté à la Figure 47 et les courbes de l'analyse thermique à la Figure 48. La portlandite apparaît en moyennes teneurs sur le diffractogramme ce qui est confirmé par l'ATG qui donne une teneur de 9,8 %. La perte d'eau due aux C-S-H+Ettringite sur les courbes ATG est évaluée à 14,5 %. Comme pour le CEM I, il y aussi présence de sels de Friedel mais l'ettringite n'est pas détectée (absence de raie vers 9,7 Å sur le diffractogramme).

L'anneau de diffusion vitreuse au centre du diffractogramme est très certainement du à une partie du métakaolin qui n'a pas encore réagi. Il y aussi la présence de calcite et la détermination de la teneur en CaCO_3 par l'ATG est de 2 %.

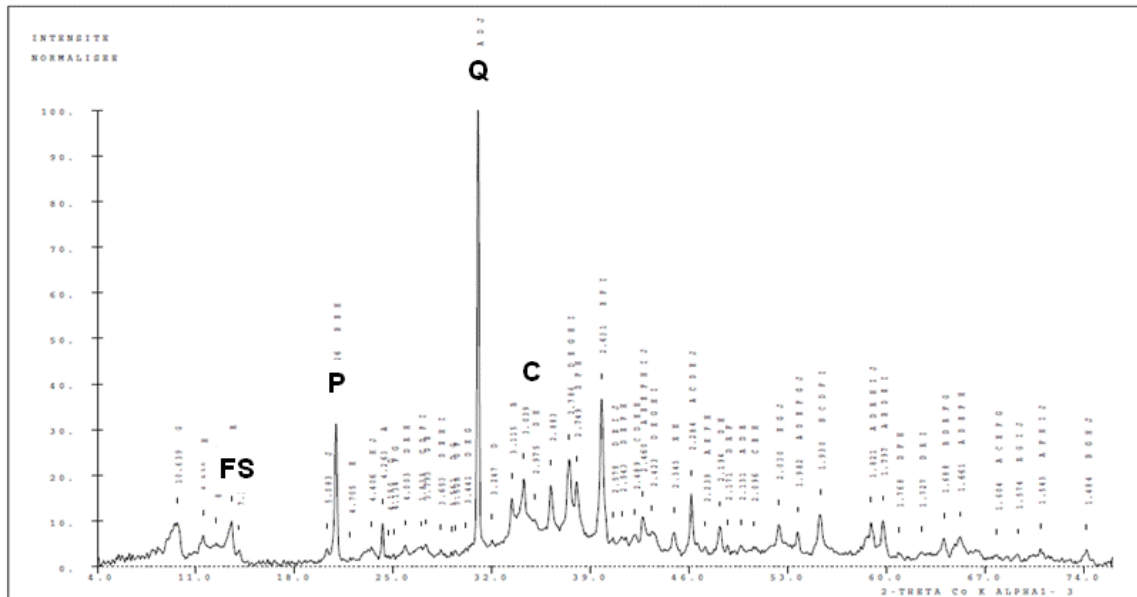


Figure 47 Diffractogramme de la pâte CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Quartz (Q), sels de Friedel (FS) et calcite (C).

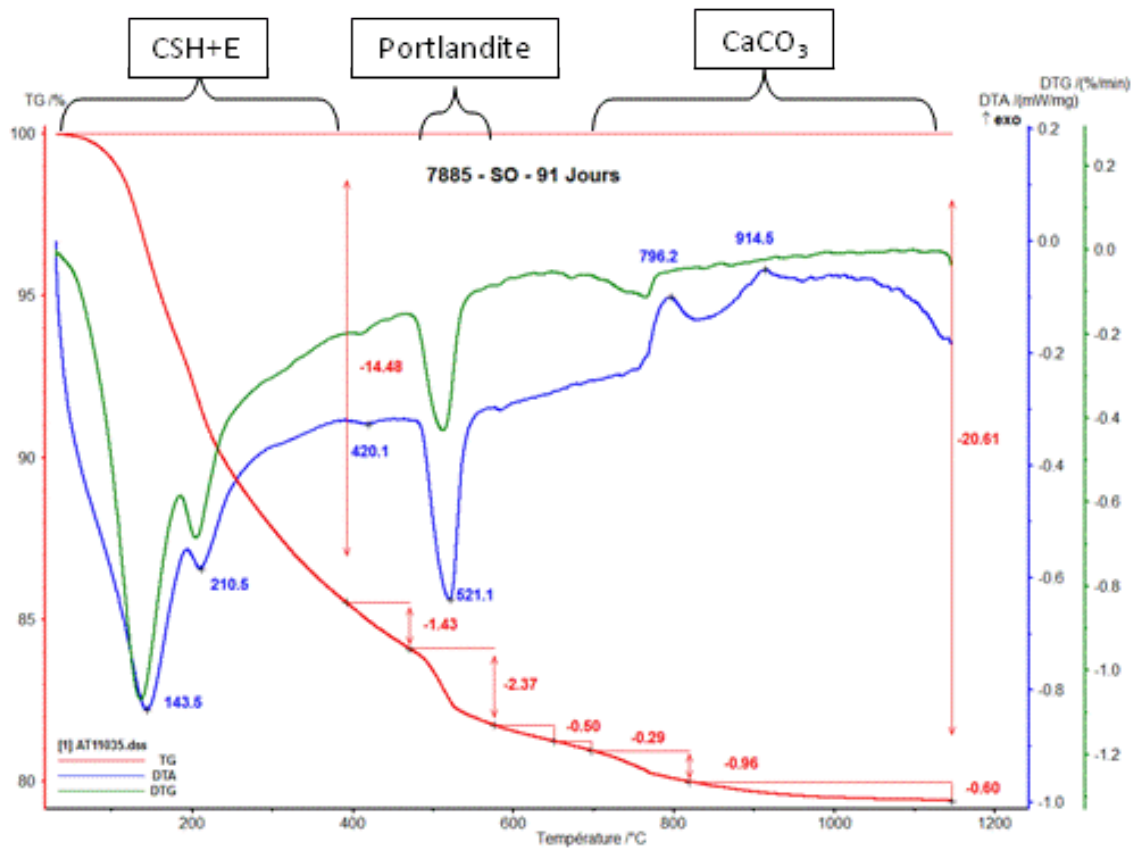


Figure 48 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Le diffractogramme de l'échantillon CEM I V(30%) est présenté à la Figure 49 et les courbes d'analyse thermique à la Figure 50. La phase cristallisée principale est la portlandite et sa teneur est évaluée à 8,5 %. La perte d'eau des C-S-H+Ettringite est estimée à 22,9 %. Des traces de sels de Friedel sont détectées ainsi que d'ettringite.

Des phases anhydres (C_3S) sont observées sur le diffractogramme (raies à 2,79 Å). La calcite est aussi présente. Le $CaCO_3$ totale est évaluée à 7,3 % par l'ATG. Ce taux est particulièrement fort pour un échantillon sain. Ce broyat semble donc particulièrement sensible à la carbonatation.

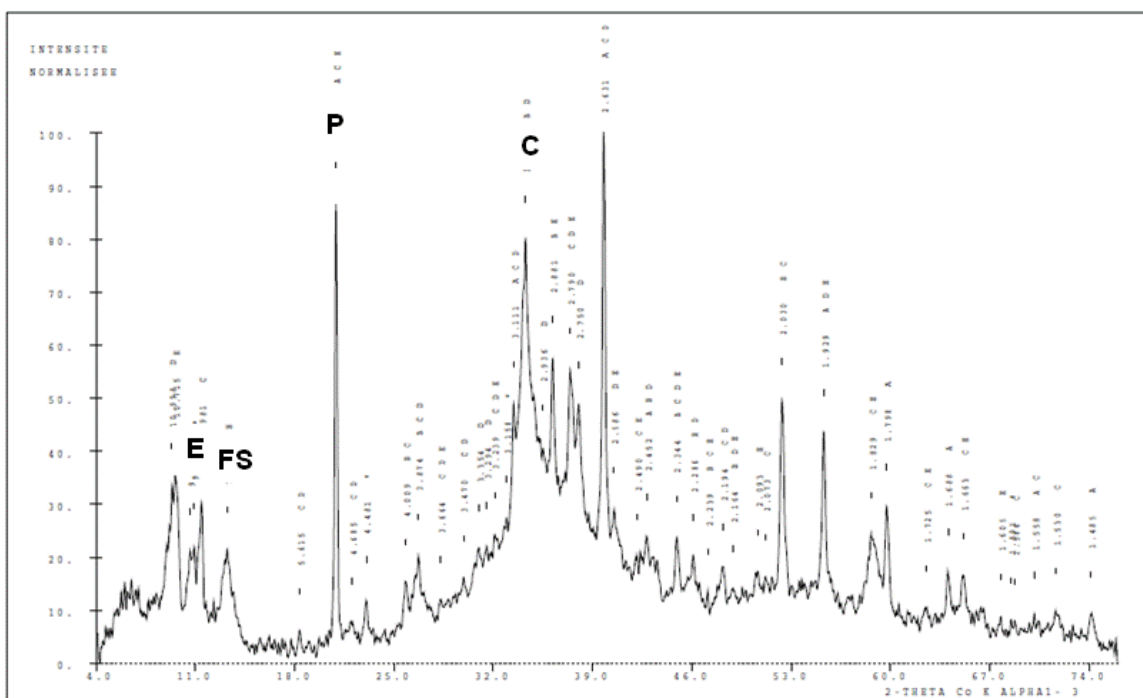


Figure 49 Diffractogramme de la pâte CEM I + V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (SF) et calcite (C).

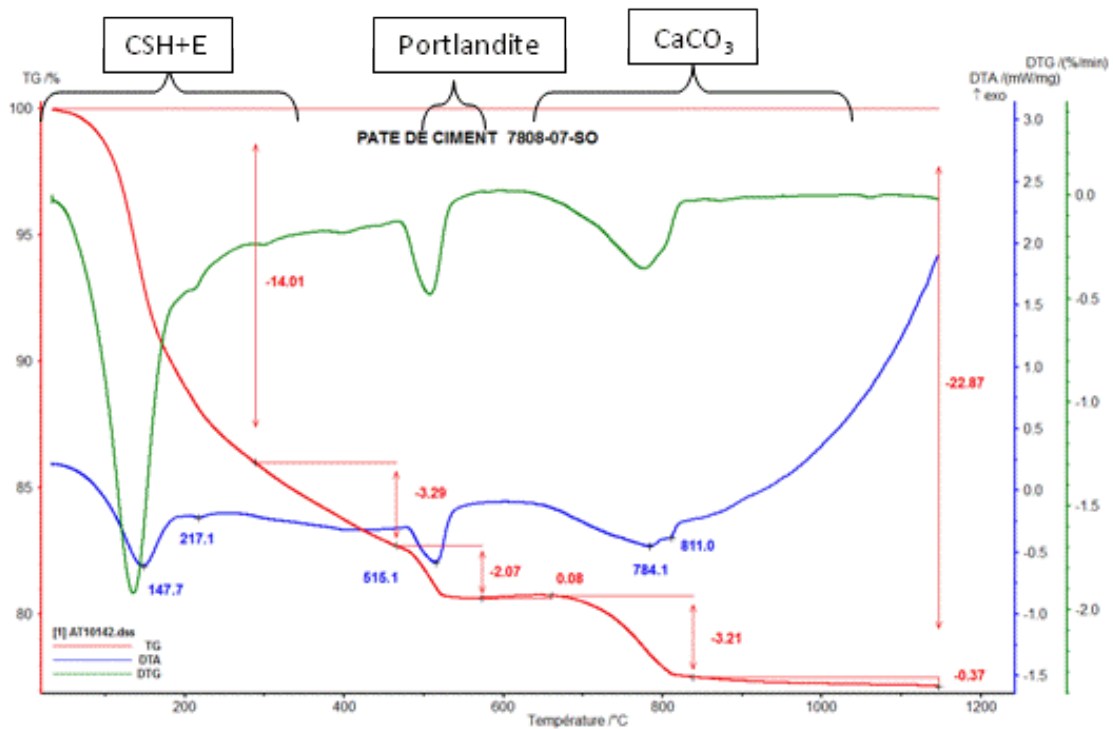


Figure 50 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I + V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Le diffractogramme de l'échantillon CEM III/A est présenté à la Figure 51 et les courbes d'analyse thermique à la Figure 52. La portlandite est visible sur le diffractogramme et est évaluée à 7 %. La perte d'eau associée aux C-S-H + Ettringite est estimée à 17,4 %. Il y a aussi des traces de sels de Friedel mais pas d'ettringite.

Les phases anhydres sont présentes (raies à 2,78 Å et 2,75 Å pour le C_3S). La diffraction des rayons X détecte la présence de laitier par la présence de la raie vers 2,88 Å qui peut s'expliquer par un peu d'akermanite. De plus, un anneau de diffusion vitreuse est visible sur le diffractogramme. Comme pour les autres échantillons, le CEM III/A présente une quantité de $CaCO_3$ qui a été évaluée 1,75 %.

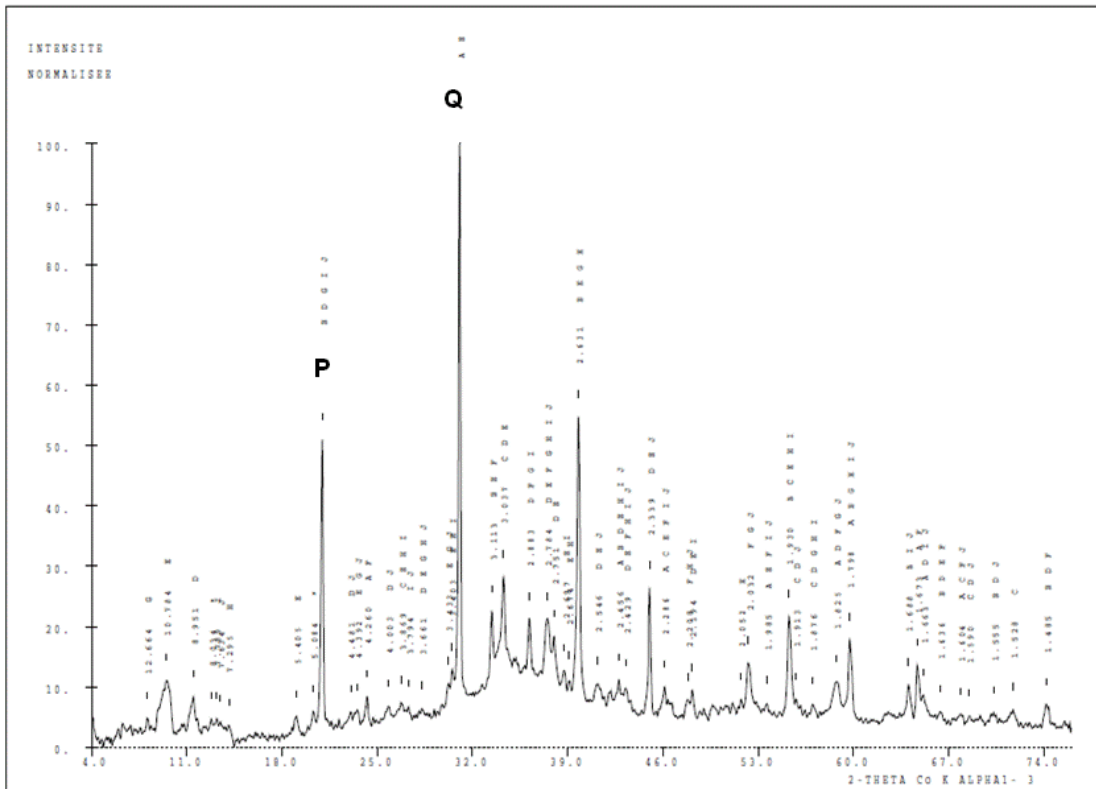


Figure 51 Diffractogramme de la pâte CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P) et Quartz (Q).

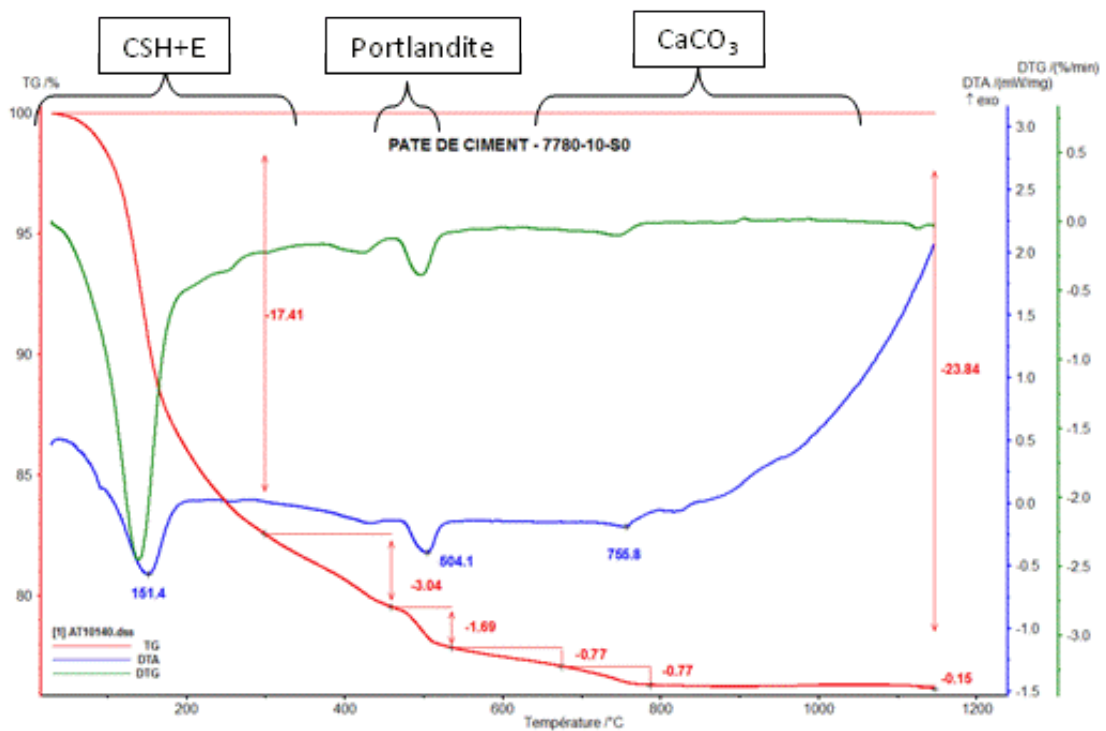


Figure 52 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Les descriptions des résultats d'expériences de DRX ou d'ATG/DTG vont peu varier pour la suite des expériences. Ce qui va varier c'est l'amplitude des phénomènes. C'est pourquoi dans la suite de cette étude, les résultats de DRX et ATG/DTG seront décrits plus synthétiquement sous forme de tableaux ou de figures comparatives.

Comparatif des différents liants.

La comparaison entre les différentes pâtes pour les résultats d'ATG est présentée à la Figure 53. La **quantité de portlandite diminue lorsque le taux d'additions minérales augmente**. La portlandite étant produite uniquement par le clinker, il est donc logique d'observer une diminution de la proportion de la portlandite lorsque la proportion de clinker diminue. De plus, les réactions pouzzolaniques et d'activation des laitiers consomment la portlandite des liants aux additions minérales (voir 2.2.1). Des études d'ATG récentes (TAYLOR, RICHARDSON et BRYDSON 2010) faites sur des pâtes au laitier indiquent des taux de portlandite comparable (entre 3 et 10 %) à ceux de notre étude. De plus, une étude menée par GIRAO (GIRAO, et al. 2010) sur un CEM I V(30%) montre un taux de portlandite similaire à celui obtenu dans notre étude. Afin de séparer l'effet de la dilution par rapport à la consommation de la portlandite due aux réactions, il convient de calculer le %massique en portlandite par rapport au clinker. Les résultats sont respectivement pour le CEM I, le CEM I MK(25%), le CEM I (30%) et le CEM III/A de 22 ; 14 ; 13 et 18 % de clinker. D'après ces résultats, les réactions pouzzolaniques consomment d'avantage de portlandite que l'activation du laitier.

Au niveau de l'évaluation de la quantité de C-S-H par la technique d'ATG (voir paragraphe suivant pour les quantités d'ettringite), il semble que l'échantillon au CEM III/A en contient davantage que les autres échantillons. Ceci peut être expliqué par la différence dans les mécanismes d'hydratation. En effet, dans un ciment au laitier, l'addition minérale est prépondérante sur le clinker. Or l'hydratation d'un clinker de type CEM I produit à la fois de la portlandite et des C-S-H alors que les additions minérales comme le laitier produisent principalement des C-S-H. La proportion de C-S-H pour les ciments à fortes additions minérales doit donc être supérieure à celle d'un CEM I et c'est ce qui est observé dans notre étude.

Malgré les précautions prises pour éviter la carbonatation des échantillons, il y a **présence de carbonate de calcium dans tous les échantillons sains** à un degré plus ou moins important. Ceci est peut être du à la présence de filler calcaire dans les ciments. D'après les analyses qui ont été faites sur les ciments anhydres, il y avait effectivement entre 2 et 2,5 % de carbonate de calcium. Cela peut donc expliquer en partie, la présence de carbonate de calcium pour certains échantillons. En revanche, l'échantillon CEM I V(30%) semble avoir le plus souffert avec plus de 7 % de carbonate de calcium formé. Ce broyat de matériau semble particulièrement réactif à la carbonatation naturelle.

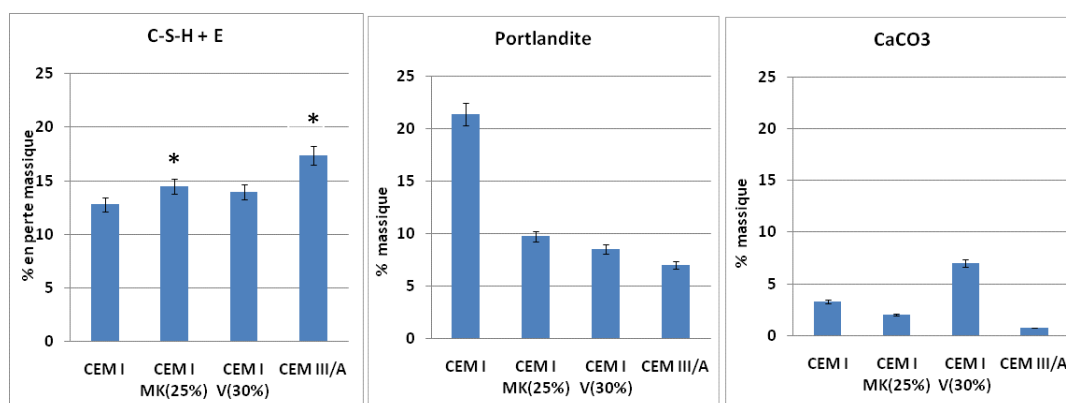


Figure 53 Proportions de portlandite et de CaCO_3 ainsi que les pertes d'eau dues aux C-S-H et à l'ettringite obtenues par ATG sur pâtes saines après 91 jours de temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, C-S-H et ettringite sont regroupés (C-S-H + E) et la valeur mesurée est leur perte d'eau combinée. Dans le cas où l'ettringite n'est pas détectée, la perte d'eau sera seulement due au C-S-H (marqué par *).

Evolution des phases en fonction du temps de cure à l'eau

Les évolutions en fonction du temps de cure à l'eau sont difficiles à appréhender (Figure 54). Les résultats sur CEM I font état d'une augmentation de la quantité d'eau de structure pour C-S-H + E de 28 jours à 1 an (de 12,8 à 17,65 %) alors que la quantité de portlandite reste constante. L'augmentation de la résistance en compression constatée à la Figure 35 correspond à une augmentation de la quantité de C-S-H, donc les résultats sont cohérents entre eux.

La quantité de C-S-H + E présentée à la Figure 54 augmente également pour le CEM III/A et le CEM I V(30%). La quantité de portlandite diminue pour le CEM I V(30%) et semble aussi se réduire pour le CEM I MK(25%). Pour le CEM III/A, la quantité de portlandite semble constante. Cependant la quantité de carbonate de calcium pour l'échéance à 28 jours est trois fois plus importante que pour les deux autres échéances, une partie donc de la matrice cimentaire a donc été carbonatée. Ceci signifierait que la quantité de portlandite serait plus importante et donc diminuerait avec le temps de cure à l'eau pour ce liant. La diminution de la portlandite au cours du temps était attendue pour les liants à additions minérales. En effet, les réactions pouzzolaniques pour le cas des liants au métakaolin et celui aux cendres volantes et d'activation du laitier nécessitent une grande quantité d'ions hydroxyde et d'ions calcium (FREEMAN et CARRASQUILLO 1991) (BADOGIANNIS 2002) (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008) (BEN HAHA, et al. 2012).

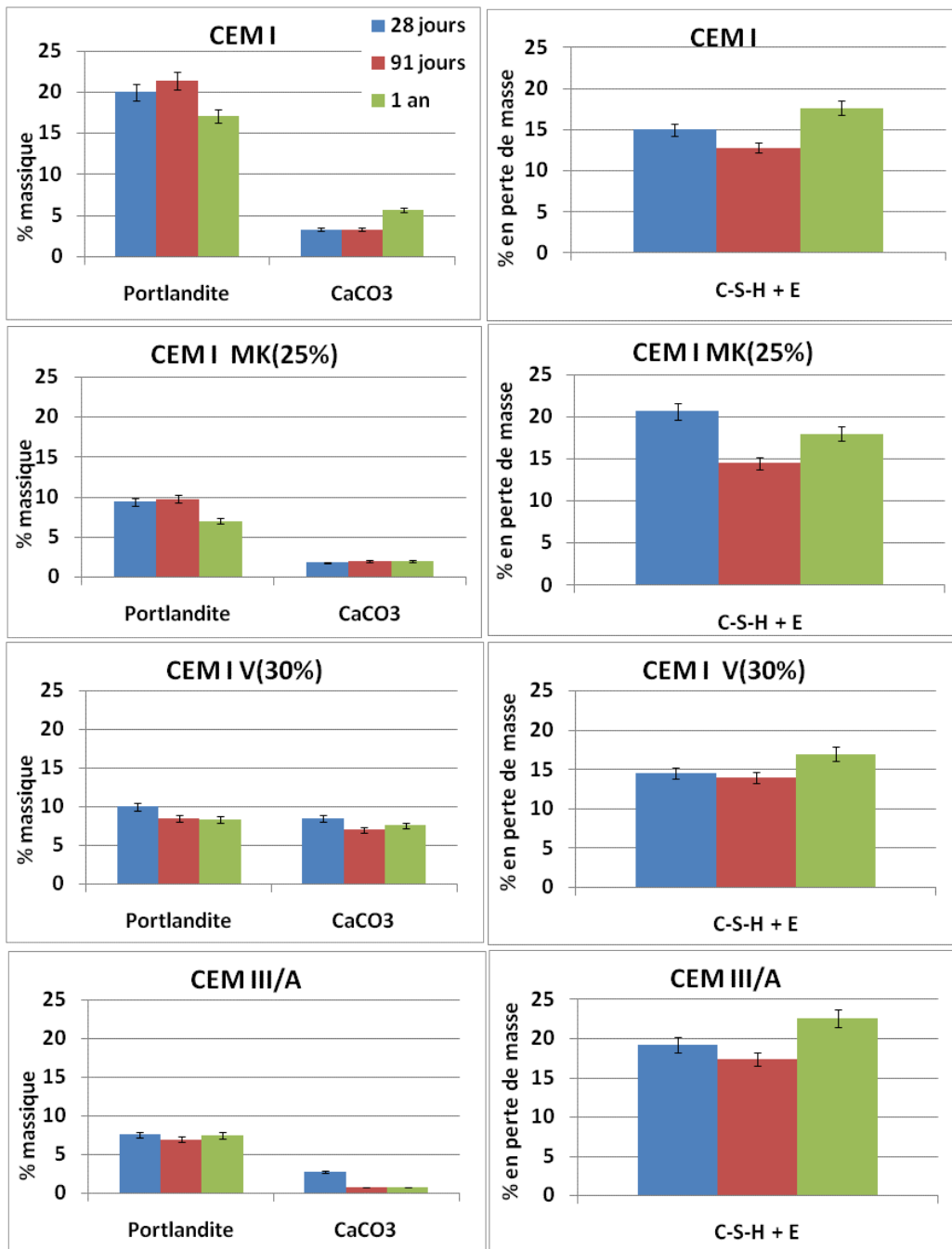


Figure 54 Evolution des différentes phases obtenues par ATG sur pâte en fonction du temps de cure à l'eau. Du fait de la technique, C-S-H et ettringite sont regroupés (C-S-H + E) et la valeur mesurée est leur perte d'eau combinée.

4.2.3.2 Quantification et évolution des phases aluminates

Les résultats de DRX décrits à la section précédente apportent un certain nombre d'informations quand à la présence et l'évaluation des phases aluminates. Ces résultats déterminent la présence en faible quantité de sels de Friedel (chloroaluminates de calcium)

pour tous les échantillons ainsi que la présence d'ettringite (sauf pour CEM I MK(25%) et CEM III/A).

En l'absence de l'analyse de type Rietveld pour quantifier ces phases en DRX, la RMN de ^{27}Al apporte cet aspect de quantification.

Effet des additions minérales et du type de CEM I utilisé

De manière générale, il est observé (Figure 55, Figure 56 et Figure 57) que **plus le taux d'addition (CV, MK ou laitier) augmente plus la proportion d'espèces de type AFm diminue et à l'inverse plus la proportion d'Al(IV) c'est-à-dire d'aluminiums incorporés dans le réseau de C-S-H est grande**. Un CEM I a seulement 12 % de ces aluminiums en configuration tétraédrique et 40 % pour le CEM III/C. L'incorporation d'aluminium a fait l'objet d'études (STADE et MULLER 1987) (FAUCON, DELAGRAVE, et al. 1999) (ANDERSEN, JAKOBSEN et SKIBSTED 2003) (LOTHENBACH, SCRIVENER et HOOTON 2011) et semblent dépendre aussi du rapport C/S.

L'incorporation d'aluminium se fait au cours des différentes réactions des ajouts minéraux selon la réaction simplifiée suivante :

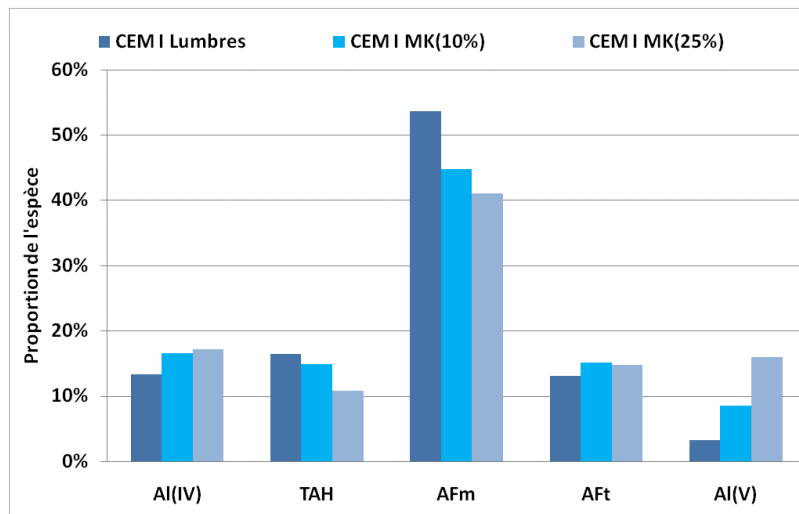
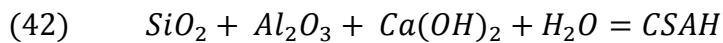


Figure 55 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al en fonction du taux de métakaolin des échantillons. Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.

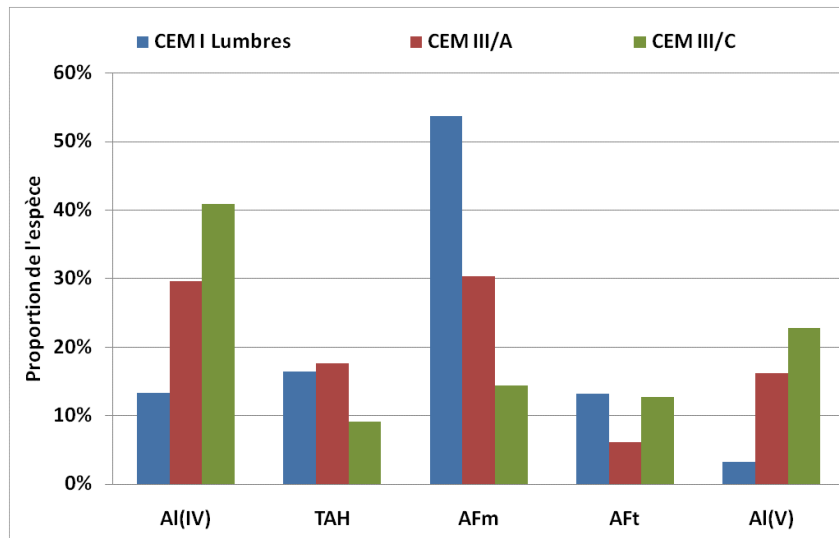


Figure 56 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al en fonction du taux de laitier des échantillons. Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V) : aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.

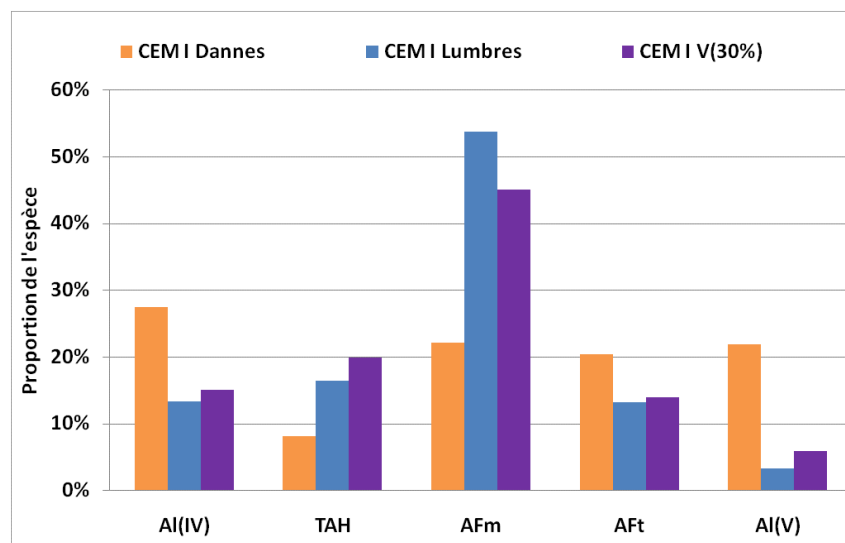


Figure 57 Proportion des espèces aluminates observées en RMN de ^{27}Al pour les échantillons des deux CEM I et CEM I V(30%). Les échantillons sont à l'échéance 91 jours de temps de cure à l'eau. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V) : aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.

En supposant que l'hydratation du clinker aboutit à la même proportion de phases aluminates en présence ou non de l'addition minérale, il est possible de retrouver le devenir des aluminiums en provenance de l'addition minérale lors de l'hydratation. Le métakaolin donnerait par exemple le calcul suivant pour chacune des phases aluminates (Al(IV), AFm, AFt,..) :

$$(43) \quad \underbrace{\text{MK}}_{\text{Nbre de Mol Al} \times \% \text{recherché}} = \underbrace{\text{Pâte (CEM I MK)}}_{\text{Nbre de mol total Al} \times \%_{\text{obs en RMN}}} - \underbrace{\text{CEM I (Lumbres)}}_{\text{Nbre de Mol Al} \times \%_{\text{obs en RMN}}}$$

Les différentes proportions trouvées (% recherché) par ce calcul sont présentées au Tableau 12. De ces résultats, il peut être observé des différences de par la nature de l'addition minérale. L'addition cendres volantes donne les mêmes types de phases aluminates que les CEM I. Le métakaolin aboutit à moins de phases de type AFm et plus d'aluminium semble être incorporé dans le réseau de C-S-H ce qui est cohérent avec les données bibliographiques (BADOGIANNIS 2002). Les Al(V) en quantité croissante avec le taux de métakaolin peuvent aussi être des aluminiums provenant du métakaolin résiduel (FERNANDEZ, MARTIRENA et SCRIVENER 2011). Les **aluminiums du laitier semblent s'insérer massivement dans les C-S-H et donner relativement peu de phases AFm et AFt**. L'apport de la RMN de l'²⁷Al permet donc de connaître le devenir des aluminiums contenus initialement dans les additions minérales.

Tableau 12 Répartition des populations aluminiums en provenance des additions minérales (MK, CV ou laitier) lors de l'hydratation. Calcul fait à partir des proportions des additions minérales, du contenu en aluminium des pâtes de ciment et des résultats de RMN de l'²⁷Al sur pâte saine après 91 jours de temps de cure à l'eau.

<i>% calculé des espèces</i>	Al(IV)	TAH	AFm	AFt	Al(V)
CEM I observé pour comparaison	12	17	55	13	3
Métakaolin à partir de CEM I MK(10%)	21	11	25	19	24
Métakaolin à partir de CEM I MK(25%)	17	7	32	17	27
Cendres volantes à partir de CEM I V(30%)	15	22	40	16	7
Laitier à partir de CEM III/A	36	17	22	3	22
Laitier à partir de CEM III/C	43	8	12	13	24

Les deux CEM I sont très différents au niveau de la proportion des phases aluminates (Figure 57 en bleu et orange). L'hydratation du CEM I de Lumbres aboutit à une majorité de phases AFm alors que pour celle du CEM I de Dannes la répartition est plus équilibrée entre phases aluminates. Une différence est dans le taux en gypse des ciments : 5,5 % pour le CEM I de Lumbres et 3 % pour le CEM I de Dannes. A priori, une plus grande quantité de gypse devrait favoriser la formation d'ettringite lors de l'hydratation et donc la diminution du rapport AFm/AFt mais ce n'est pas le cas observé lorsque l'on compare ce rapport pour le CEM I de

Dannes (4,1) et celui de Lumbres (1,1). L'autre différence entre les deux CEM I réside dans leurs proportions relatives de C_3A et C_4AF présentes initialement dans leur clinker. Il semble donc que **le C_3A et C_4AF n'aboutissent pas aux mêmes phases hydratées**. Des études ont déjà porté sur l'hydratation d'un C_4AF seul (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008). Cependant, ces études ont aussi mis en avant que l'hydratation d'un C_4AF seul n'est pas la même que celle d'un C_4AF en présence d'autres phases (CSIZMADIA, BALAZS et TAMAS 2001) (ZONGJIN 2011). En effet, le milieu de dissolution des phases n'est pas le même. Il n'est donc pas possible de dire pourquoi des différences si importantes sont observées entre les CEM I.

Evolution des phases en fonction du temps de cure à l'eau

L'évolution des phases aluminates est présentée à la Figure 58. Il y a relativement peu d'évolution dans les résultats. Les plus grandes différences sont pour le liant CEM I MK(25%) où les quantités d'AFm et AFt diminuent au profit des aluminiums incorporés dans les chaînes de C-S-H. Les Al(V) issus du métakaolin résiduel et non des aluminiums substitués au calcium des C-S-H diminuent également. Le rapport AFm/AFt diminue pour le CEM I et augmente pour CEM I MK(25%), CEM I V(30%) et CEM III/A. Ces résultats signifient qu'il y a des rééquilibrages des phases aluminates au cours du temps de cure à l'eau mais que ceux-ci demeurent néanmoins limités.

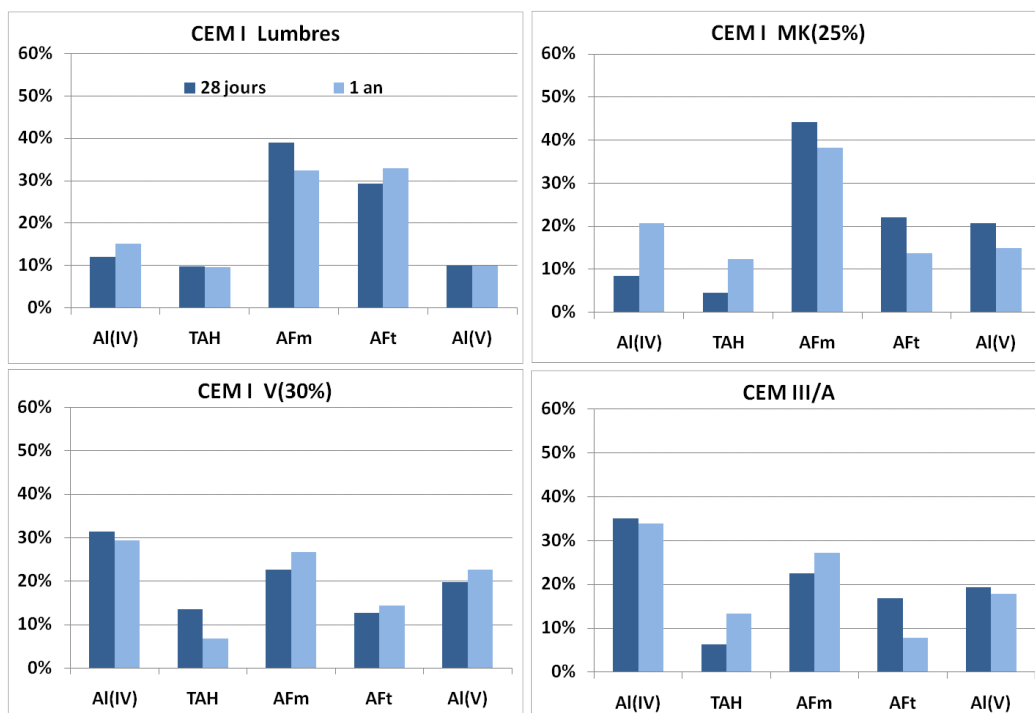


Figure 58 Evolution des espèces aluminates observées en RMN de l' ^{27}Al des pâtes de ciment en fonction du temps de cure à l'eau. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. Al(IV) et Al(V): aluminium substitués respectivement au silicium ou calcium dans les C-S-H.

4.2.3.3 Quantification du taux d'hydratation des phases anhydres et évolution des C-S-H

Pour rappel (voir aussi les définitions section 3.5.4.5), le « taux d'hydratation des phases anhydres » mentionné dans cette partie concerne uniquement l'avancement de la formation des C-S-H (représenté par les Q^1 et Q^2 en RMN du ^{29}Si) issus des phases anhydres (représenté par les Q^0) avec éventuellement leur produit de dégradation sous carbonatation qui est le gel de silice (représenté par les espèces Q^3 et Q^4).

Calcul du taux d'hydratation des phases anhydres et des longueurs moyennes des chaînes de C-S-H

Le taux d'hydratation des phases anhydres ($1 - Q^0$) et la quantité de C-S-H ($Q^1 + Q^2$) obtenue par la RMN du ^{29}Si des pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau sont présentés à la Figure 59 (voir aussi 3.5.4.5 pour les définitions).

Le taux d'hydratation des phases anhydres semble dépendre du taux et de la nature de l'addition minérale. **Ce taux d'hydratation des phases anhydres des pâtes à fort taux d'additions comme les liants au laitier est faible par rapport à celui des CEM I** qui sont à plus de 85 %. Les réactions pouzzolaniques couplées à l'hydratation du clinker sont plus lentes que l'hydratation d'un clinker seul (voir 2.2.1). Ceci peut expliquer les résultats pour le CEM I V(30%) observés à la Figure 59 et dans certaines études (BEN HAHA, DE WEERDT et LOTHENBACH 2010). L'activation des laitiers due à l'hydratation du clinker dans les CEM III/A et CEM III/C est aussi un phénomène lent (voir aussi 2.2.1). Les quantités de C-S-H suivent la même évolution que le taux d'hydratation. Cependant il apparaît que les espèces Q^3 et Q^4 sont bien présentes, les échantillons ont donc subi une carbonatation partielle confirmant les résultats de DRX et d'ATG.

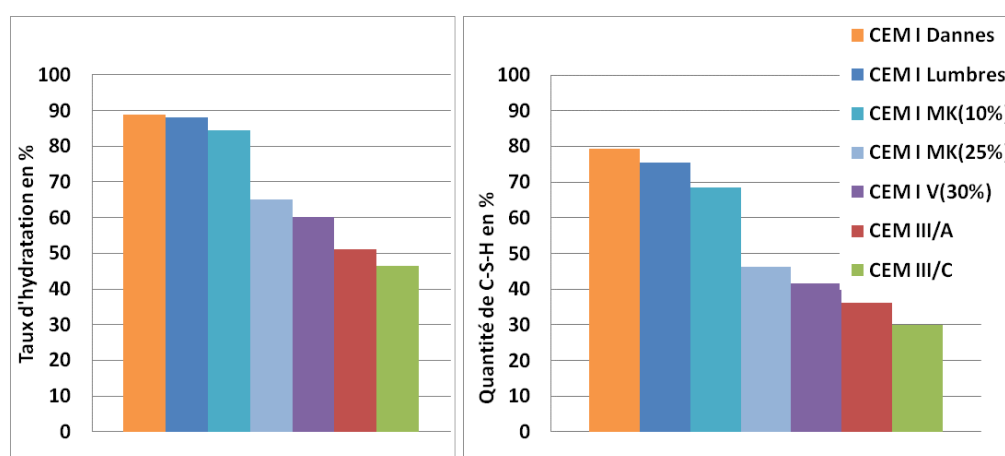


Figure 59 Taux d'hydratation des phases anhydres ($1 - Q^0$) à gauche et quantité de C-S-H ($Q^1 + Q^2$) à droite obtenus par RMN du ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Les longueurs moyennes de chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) sont présentées à la Figure 60. Il semble que la nature de l'addition influence ce paramètre. Par rapport au CEM I de Lumbres, les **pâtes au métakaolin ont des longueurs moyennes de chaînes plus élevées** (longueur de 5) (conforme aux études antérieures (LOVE, RICHARDSON et BROUGH 2007) et celles des pâtes aux laitiers sont plus courtes (longueur de 3,5 et 4). Par rapport à la littérature, une augmentation des longueurs de chaînes est observée avec un taux de laitier croissant (TAYLOR, RICHARDSON et BRYDSON 2010) en contradiction avec nos résultats. Cependant dans l'étude citée, les pâtes ont 20 ans contre seulement 91 jours dans notre étude. Or, les longueurs de chaînes augmentent au cours du temps (voir Figure 62) ce qui pourrait expliquer ces différences de résultats.

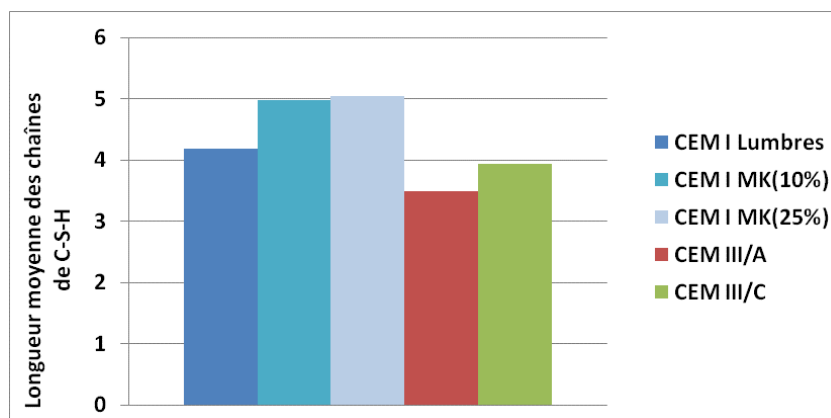


Figure 60 Longueur moyenne des chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) obtenue par RMN du ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les valeurs pour le CEM I de Dannes et le CEM I V(30%) ont été retirées car elles sont considérées comme aberrantes.

Calcul du pourcentage massique de C-S-H

En combinant les techniques de RMN, les ATG et les analyses élémentaires, il est possible de calculer le pourcentage massique de C-S-H dans les pâtes de ciment. Un exemple de ce calcul pour le CEM I de Lumbres figure en Annexe A et les résultats sont présentés au Tableau 13. Dans ces calculs, il est tenu compte de l'incorporation des aluminiums dans les C-S-H qu'il soit substitué au silicium ou au calcium et leur produit de dégradation (représenté par les espèces Q^3 et Q^4) est considéré comme faisant parti des C-S-H. **Les proportions massiques d' Al_2O_3 dans les C-S-H sont les mêmes pour tous les liants avec additions minérales** (CV, MK et laitier). La quantité d'aluminium incorporée dépend de la proportion initiale d'aluminium dans le liant mais également de la nature de l'addition comme il a été vu au paragraphe 4.2.3.2. Le liant au métakaolin insère davantage d'aluminium par rapport à celui aux cendres volantes dans le réseau de C-S-H bien qu'ils aient au départ la même quantité d'alumine. Le pourcentage massique des C-S-H est le plus grand pour le CEM III/A car

proportionnellement il contient moins de portlandite. Le pourcentage d'alumine trouvé pour CEM I V(30%) est cohérent avec celui trouvé par GIRAO (GIRAO, et al. 2010).

Tous les C/S obtenus sont cohérents de manière générale avec la littérature, la valeur nominale étant comprise entre 0,6 et 2 (LERM 2004). Une étude menée par CHAUSSADENT *et al* (CHAUSSADENT, et al. 2001) montre un C/S = 1,4 en concordance avec celui obtenu pour une pâte CEM I proche de celle que nous avons utilisée. Cependant, le C/S trouvé par GIRAO (GIRAO, et al. 2010) par la technique de microscopie électronique par balayage couplée aux rayons X pour le CEM I V(30%) était de 1,6 et non de 0,9 comme trouvé dans cette étude. Le H/S calculé dans les C-S-H du CEM III/A est légèrement plus important que ce qui est habituellement obtenu (1 à 4). De plus, d'après la littérature (TAYLOR, RICHARDSON et BRYDSON 2010), le C/S du CEM III/A devrait être inférieur à celui du CEM I.

Tableau 13 Résultats obtenus par combinaison des données analyses élémentaires sur ciments anhydres, ATG et RMN sur pâtes saines après 91 jours de temps de cure à l'eau.

	% massique des C-S-H	Proportion massique d'Al ₂ O ₃ dans C-S-H	C/S	H/S
CEM I	37	2,0	1,4	3,0
CEM I MK(25%)	34	6,3	1,1	2,2
CEM I V(30%)	31	4,6	0,9	2,4
CEM III/A	43	5,7	1,6	5,0

Evolution des C-S-H au cours du temps de cure à l'eau

Les évolutions du taux d'hydratation en fonction du temps de cure à l'eau obtenues par la RMN du ²⁹Si sont présentées à la Figure 61. Les résultats indiquent qu'il y a effectivement une évolution. Le taux d'hydratation des phases anhydres augmente avec le temps de cure à l'eau ce qui est cohérent avec l'aspect des cinétiques d'hydratation. Certains liants paraissent se stabiliser entre 28 et 91 jours de cure à l'eau (CEM I de Lumbres, CEM I MK(10%), CEM III/A et CEM III/C). D'autres comme le CEM I MK(25%) et le CEM I V(30%) ont une évolution plus lente mais continue. Le taux d'hydratation des phases anhydres pour CEM III/A et le CEM III/C est faible (autour de respectivement 60 % et 50 % après 1 an de cure à l'eau). Ces valeurs sont en cohérences avec celle trouvées dans les études récentes sur les ciments au laitier (TAYLOR, RICHARDSON et BRYDSON 2010). Les résultats sur CEM I MK(25%) à 28 jours sont surprenants. Le taux d'hydratation est très inférieur à celui du CEM I (57 au lieu de 65 %). Or d'après ce qui a été dit précédemment les liants au métakaolin sont sensés avoir l'hydratation la plus rapide. Ceci est probablement vrai dans les premiers jours de l'hydratation comme l'ont mis en évidence les résultats en compression. Mais à 28 jours, en termes d'avancement de l'hydratation, le CEM I a certainement rattrapé son retard et dépassé le CEM I MK(25%).

Lorsque les résultats détaillés de la décomposition sont analysés (voir Tableau 14), les phases anhydres représentées par les espèces Q^0 diminuent au cours du temps. Ces espèces ont conjointement diminué avec les espèces Q^1 et Q^2 au profit des espèces Q^3 majoritairement et Q^4 . Ces espèces représentent la formation de gel de silice (en cas de carbonatation) mais les résultats en ATG pour l'échantillon CEM III/A après 1 an de temps de cure à l'eau ne montrent pas une carbonatation supplémentaire par rapport à celui à 91 jours. Tous les résultats sur les échantillons font état d'une augmentation de ces espèces Q^3 après 1 an de temps de cure à l'eau. D'après ces résultats il semblerait donc que **les chaînes de C-S-H aient une tendance à se polymériser sur le long terme** en accord avec certaines études comme celle de THOMAS et JENNINGS (THOMAS et JENNINGS 2006) mais à l'opposé des résultats d'une autre étude plus récente (TAYLOR, RICHARDSON et BRYDSON 2010).

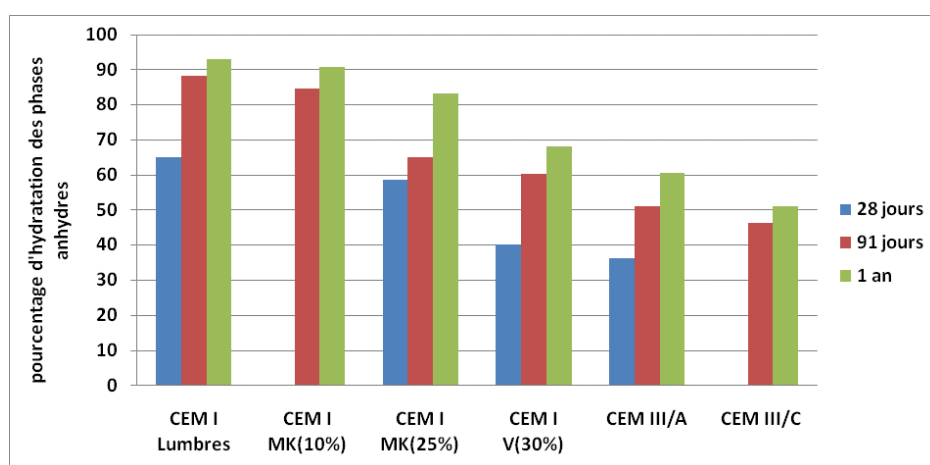


Figure 61 Evolution du taux d'hydratation des phases anhydres ($1-Q^0$) obtenu par RMN ^{29}Si dans les pâtes de ciment en fonction du temps de cure à l'eau. Les valeurs à 28 jours pour le CEM I MK(10%) et CEM III/C n'ont pu être obtenues.

Tableau 14 Résultats de la décomposition des spectres de RMN ^{29}Si de la pâte CEM III/A en fonction du temps de cure à l'eau.

Proportion en %	Phases anhydres Q^0	Phases C-S-H $Q^1 + Q^2$	Gel de silice $Q^3 + Q^4$
28 jours	64	20	16
91 jours	49	36	15
1 an	24	29	37

Les évolutions des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H sont présentées à la Figure 62. De manière générale, les **longueurs moyennes de chaînes augmentent avec le temps de cure à l'eau**. Ce résultat est cohérent avec la polymérisation des chaînes au cours du temps (ajout de monomères aux chaînes existantes). A longue échéance (1 an), le CEM I V(30%) a les plus longues chaînes. Pour le CEM III/A, l'évolution ne semble pas aussi logique, il convient donc de regarder plus en détail les décompositions des spectres. La longueur de chaîne (L) est calculée par la formule :

$$(44) \quad L = 2 + 2 \left(\frac{Q^2}{Q^1} \right)$$

Nous allons nous attacher plus particulièrement sur ces deux espèces Q^1 et Q^2 (Tableau 15). Les espèces Q^2 augmentent continuellement au cours du temps (de 30% entre chaque échéance) ce qui signifie que les chaînes grandissent en cohérence avec les autres résultats. Cependant à 91 jours, la quantité de Q^1 double ce qui explique donc que les longueurs de chaînes calculées diminuent. L'hypothèse pour expliquer ces résultats serait qu'entre 28 et 91 jours, il y aurait une précipitation massive sous forme de monomère de C-S-H. Les laitiers sont en effet connus pour réagir lentement. De plus, une diminution significative de la porosité accessible à l'eau est observée à la Figure 40 pour ce liant entre 28 jours et 91 jours (de 47 % à 42 %) ainsi que par la porosimétrie par intrusion de mercure (32 % à 20 %). Cette précipitation massive de C-S-H sous forme de monomère expliquerait donc cette diminution de porosité.

Tableau 15 Résultats de la décomposition des spectres de RMN ^{29}Si de la pâte CEM III/A en fonction du temps de cure à l'eau.

Proportion en %	Q^1	Q^2
28 jours	8	12
91 jours	21	15
1 an	10	19

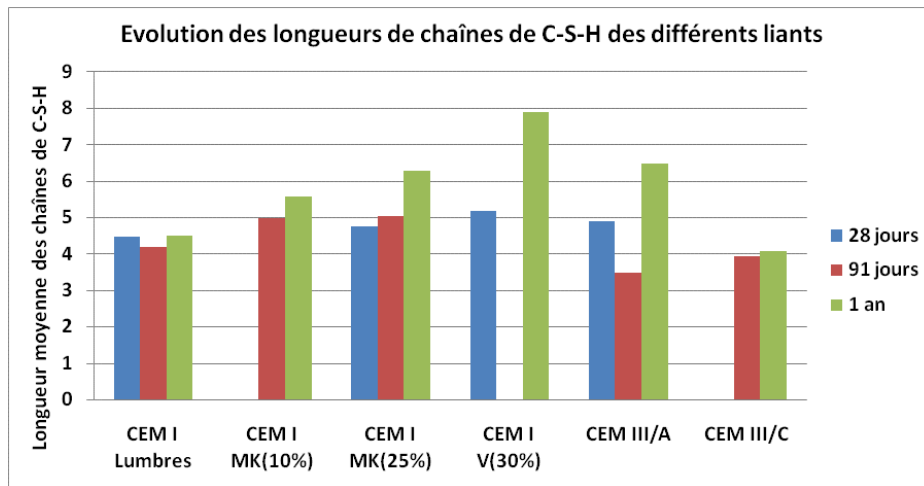


Figure 62 Evolution de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H obtenue par RMN ^{29}Si dans les pâtes de ciment après 91 jours de temps de cure à l'eau. La valeur pour le CEM I V(30%) à 91 jours a été retirée car elle est considérée comme aberrante.

Les évolutions en fonction du temps de cure à l'eau de la teneur massique en C-S-H de toutes les pâtes analysées sont données à la Figure 63 (voir aussi en Annexe A pour le détail du calcul). D'après ces résultats, la teneur massique en C-S-H augmente en fonction du temps de cure à l'eau en accord avec tous les autres résultats et la littérature. Les C-S-H se formant au cours du temps, il est normal que leurs quantités augmentent. Il peut paraître étrange qu'à **un an de temps de cure à l'eau le pourcentage massique de C-S-H de tous les liants est quasiment le même**. Mais d'après la RMN du ^{29}Si , il ne reste que 7 % des siliciums sous forme anhydre pour le CEM I alors qu'il en reste plus de 39 % pour le CEM III/A (décomposé en 34 % pour les anhydres laitiers et 5 % pour le clinker). Ceci implique qu'en théorie le liant au CEM III/A peut encore former d'autres C-S-H à partir du laitier à l'opposé du CEM I qui a très peu de réserve.

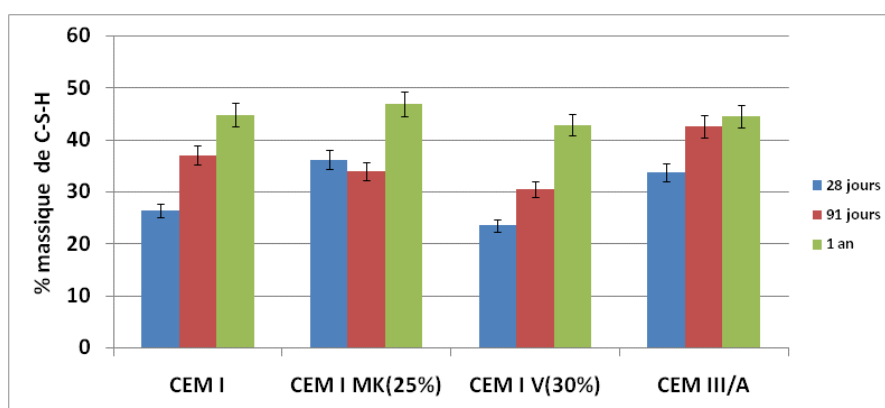


Figure 63 Evolution de la teneur massique en C-S-H (+ éventuellement gel de silice) dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %.

Rapport C/S et H/S

Le rapport C/S (Figure 64) calculé est constant au cours du temps de cure à l'eau pour les pâtes au métakaolin et aux cendres volantes. A l'opposé, le rapport augmente pour le CEM I et semble diminuer pour le CEM III/A. Pour le CEM I, les résultats sont cohérents avec le fait que les quantités de portlandite diminuent légèrement avec le temps de cure à l'eau ce qui veut dire que tous les calciums des phases anhydres se retrouvent incorporés dans les C-S-H au cours de l'hydratation. Pour le CEM III/A, les quantités de portlandite et d'ions calciums sont faibles par rapport aux quantités de silice. Les ions calcium de la solution interstitielle diminuent fortement au cours de l'hydratation et donc proportionnellement davantage de siliciums s'incorporent dans les C-S-H.

Les quantités d'eau calculées dans les C-S-H sont présentées à la Figure 65. Les quantités d'eau diminuent fortement de 28 jours à 91 jours puis se stabilisent. L'explication logique est que cette eau est utilisée lors des réactions d'hydratation.

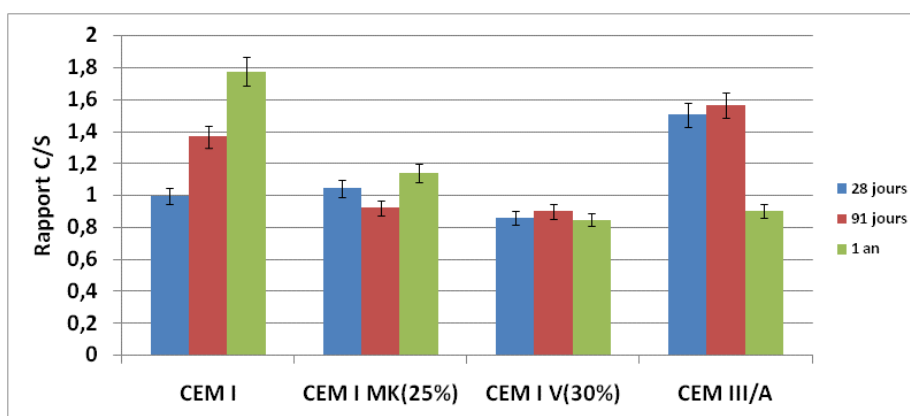


Figure 64 Evolution du rapport C/S dans les C-S-H dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %.

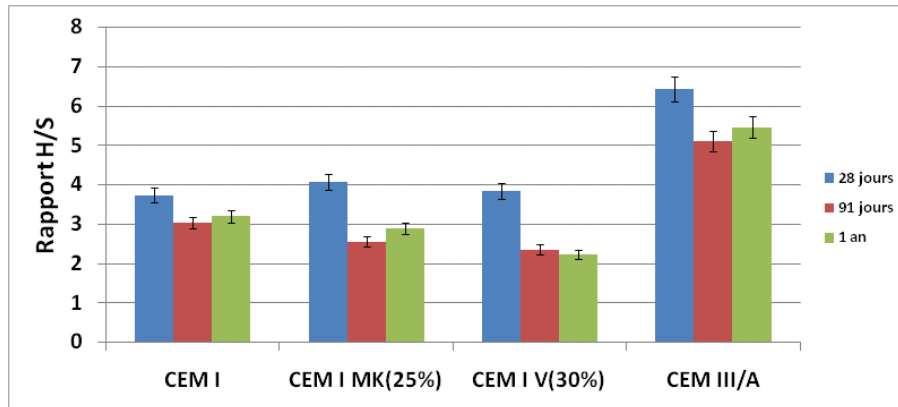


Figure 65 Evolution du rapport H/S dans les C-S-H dans les différentes pâtes en fonction du temps de cure à l'eau. Résultats obtenus par combinaison des données d'analyses élémentaires sur ciments anhydres, d'ATG et RMN sur pâtes saines. L'erreur estimative sur la valeur est de 5 %.

Pour conclure, la RMN du ^{29}Si , de ^{27}Al et les ATG ont fourni des informations complémentaires sur l'hydratation et la structure des C-S-H. Le taux d'hydratation pour une échéance donnée diminue en fonction du taux d'additions minérales et augmente en fonction du temps de cure à l'eau. A 1 an de temps de cure à l'eau, le pourcentage massique de C-S-H est le même pour tous les liants. Il a été constaté qu'à 91 jours de temps de cure à l'eau, le métakaolin favorise des longueurs de chaînes de C-S-H plus grandes à l'opposé du laitier. Les additions minérales favorisent également l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H. Les quantités d'eau diminuent dans les C-S-H et les rapports C/S sont modifiés pour CEM I et CEM III/A.

4.2.3.4 Synthèse et évolution microstructurale selon le liant

Tous les résultats ont été synthétisés à la Figure 66. Les phases anhydres résiduelles ont pu être quantifiées (voir Annexe A). Cependant d'autres phases en petites quantités sont présentes (fer, TAH...). Ces « autres » phases ont été calculées par différence du total (100 %) avec la somme des autres phases (voir Annexe A). De manière générale, il est constaté une diminution des phases anhydres au profit de la formation de C-S-H.

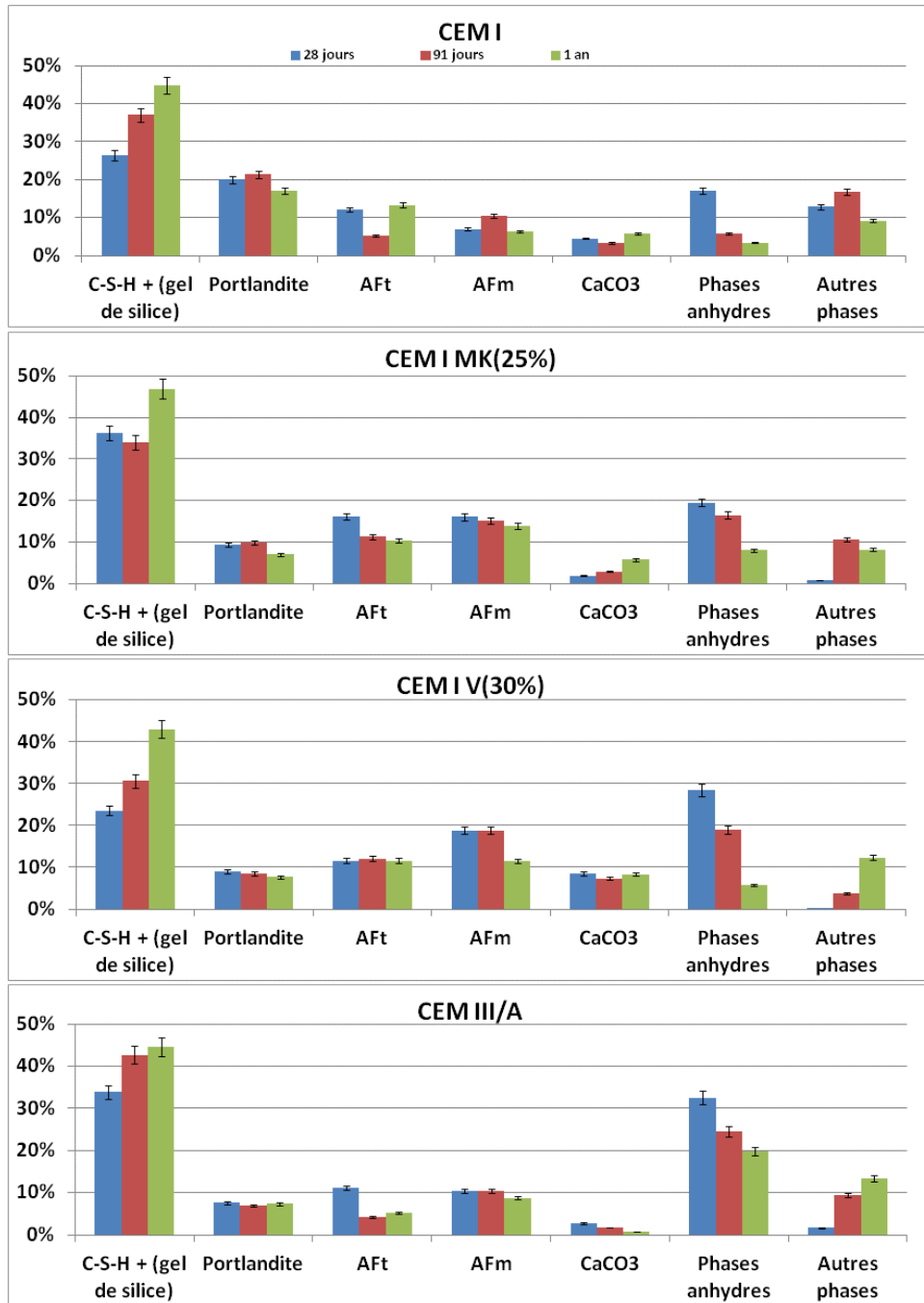


Figure 66 Répartition massique des différentes phases des pâtes saines calculée en fonction du temps de cure à l'eau. Les « autres » phases ont été calculées par différence du total avec toutes les phases qui ont pu être quantifiées.

4.2.4 Synthèse sur les matériaux sains et leur évolution en fonction du temps de cure à l'eau

L'objectif de cette partie était de montrer les différences des propriétés et de microstructure entre matériaux sains avant diffusion d'espèces agressives comme les chlorures ou le CO₂.

Ces matériaux étant évolutifs, ils ont été étudiés à différents temps de cure à l'eau. Il a été montré que :

- La taille des pores des liants était différente en fonction de la nature et du taux d'addition minérale. Le CEM I a de très grands pores en comparaison des liants au laitier.
- L'utilisation conjointe de la RMN, de la DRX et de l'ATG permet de quantifier les principales phases de la matrice cimentaire (portlandite, C-S-H, AFm, AFt, CaCO_3 et les phases anhydres).
- Les différents liants présentent de grandes différences de microstructures. Plus le taux d'additions minérales augmente et plus le taux d'hydratation et la quantité de portlandite diminuent. A l'inverse, la proportion massique de C-S-H et la proportion d'aluminium dans les C-S-H augmentent à 28 jours de temps de cure à l'eau. Cependant, à long terme, la proportion massique de C-S-H est la même pour tous les liants. La nature des additions minérales influe sur les longueurs moyennes de chaînes des C-S-H (les liants au métakaolin ont des longueurs de chaînes plus grandes) et sur la répartition des phases aluminates (les liants au laitier ont de faibles quantités en phases AFm et AFt).
- L'évolution des liants dépend du taux et de la nature de l'addition minérale. Les liants au laitier et aux cendres volantes sont les plus lents par rapport au CEM I et les liants au métakaolin.
- Les broyats sains de pâtes contiennent en faibles quantités des chlorures provenant du ciment anhydre (surtout pour les CEM III). De plus, malgré les précautions prises, ces broyats ont subi une carbonatation très partielle. Cette pollution interne et externe sera tenue en compte dans la suite de cette étude.

4.3 Suivi de la carbonatation et comparaison des matériaux sains et carbonatés

4.3.1 Profondeurs de carbonatation et suivi de la prise de masse au cours de la carbonatation

Résultats sur corps d'épreuve

Pour rappel, ces expériences ont été faites sur des éprouvettes (11x22 cm) de béton en carbonatation naturelle ou accélérée unidirectionnelle (une seule face exposée). Le protocole de carbonatation en conditions accélérées a été le suivant : temps de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60° C + 2 mois de carbonatation accélérée en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR). Pour celui de carbonatation naturelle, les éprouvettes ont été sorties de la cure à l'eau à 7 jours et sont exposées aux conditions extérieures pendant 1 an (voir aussi sections 3.3.1 et 3.3.2).

Les profondeurs de carbonatations mesurées par la phénolphthaléine à différentes échéances sont présentées à la Figure 67. Les profondeurs de carbonatation mesurées sur les échantillons de référence (sortant de la cure à l'eau) ne montrent aucune trace d'un front de pénétration.

Etant donné la faible teneur en CO_2 utilisée pour le test accéléré, il est normal d'observer des faibles profondeurs de pénétration. D'après ces résultats, **plus le béton a une cure longue à l'eau, moins la profondeur de carbonatation est grande**. En effet, un réseau moins poreux et moins connecté est obtenu par un plus grand temps de cure à l'eau. Par conséquent, un plus grand temps de cure à l'eau diminue la pénétration du CO_2 dans le matériau. Pour le CEM I et les deux bétons au métakaolin, le temps de cure à l'eau optimale nécessaire semble être entre 7 et 91 jours. Pour le béton CEM I V(30%) et les deux bétons laitiers, le temps de cure à l'eau optimal est plus long (stabilisation après 6 mois). Les résultats sur le liant aux cendres volantes sont en accord avec ceux trouvés dans la bibliographie (LAMMERTIJN 2008).

Plus le béton possède un taux d'additions minérales élevé, plus la profondeur de pénétration de la carbonatation est élevée. La carbonatation abaisse le pH de la solution interstitielle. Or le pH est maintenu par l'équilibre de dissolution de la portlandite tant qu'il y en a. Comme il a été vu par les résultats d'ATG, un CEM I contient plus de portlandite (20 %) qu'un CEM III/C (3 %) donc un béton au CEM I est plus résistant à la carbonatation. Cette différence de comportement a déjà été observée dans la littérature comme le montrent par exemple les résultats des tests menés par le Centre Scientifique et Technique de la Construction (CSTC) en Belgique (Figure 68) (POLLET, DOOMS et MOSSELMANS 2007).

L'ordre des profondeurs de carbonatation n'est pas modifié par le mode de carbonatation. L'utilisation de la carbonatation naturelle ou en conditions accélérées donne le même classement des matériaux. Les profondeurs de carbonatation sont doublées en moins de temps (2 mois au lieu de 1 an) lors de l'utilisation de la carbonatation en conditions accélérées. Le test de carbonatation accélérée répond donc bien à ses objectifs.

Les profondeurs de carbonatation obtenues dans les conditions naturelles sont faibles (en noir sur la Figure 67). Ceci est en accord avec le fait que les bétons visés soient de type XC3 et donc particulièrement résistant à la carbonatation.

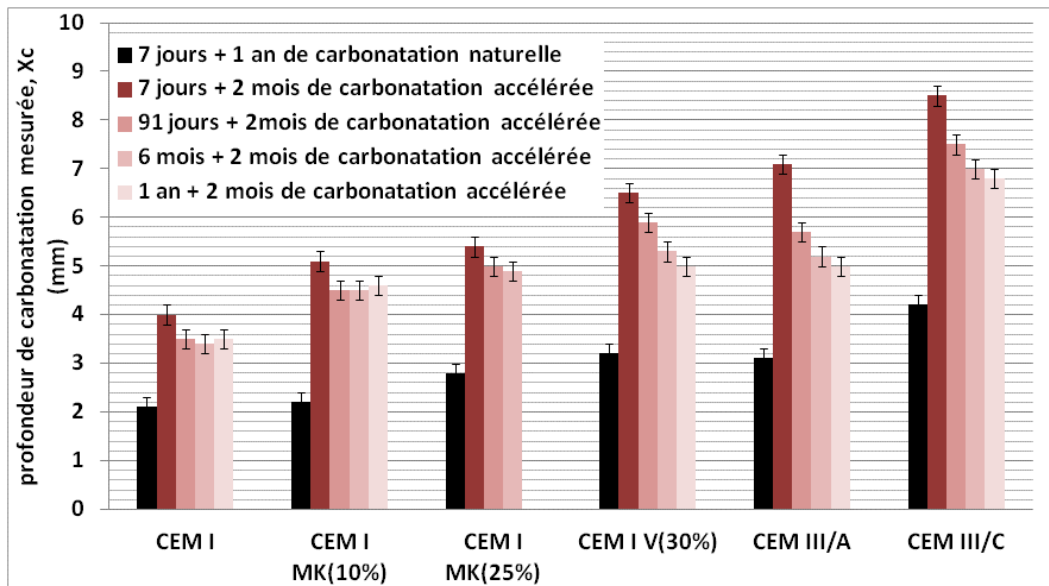


Figure 67 Profondeurs de carbonatation en fonction du temps de cure à l'eau et du mode de carbonatation mesurée par projection à la phénolphthalaïne. La carbonation accélérée a eu comme protocole : temps de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

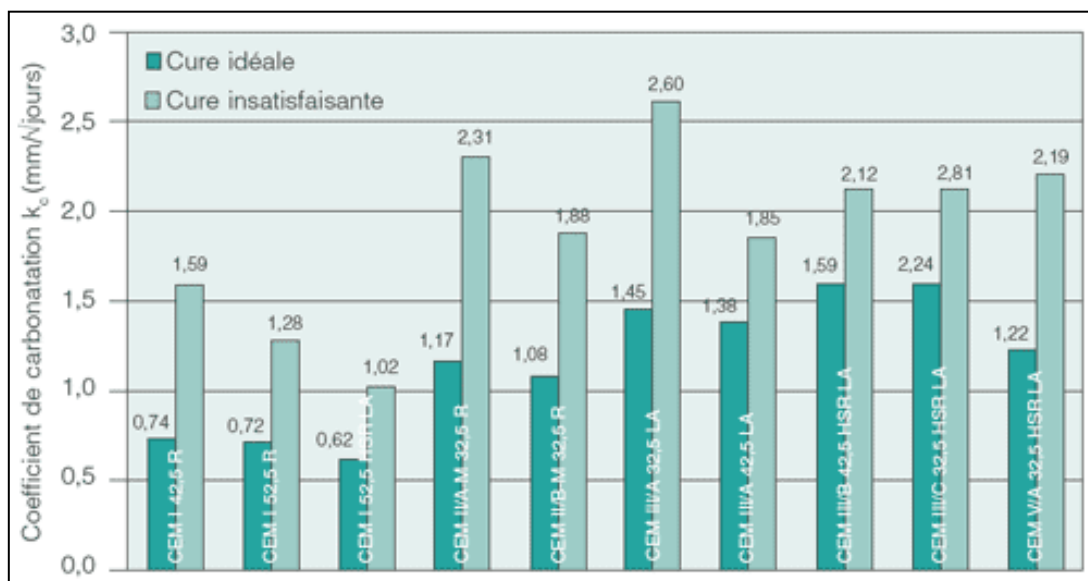


Figure 68 Valeur des coefficients de carbonatation en fonction du ciment et de deux temps de cures (POLLET, DOOMS et MOSSELMANS 2007). La cure idéale est définie par les auteurs de l'étude selon la norme NBN EN 13369 et le projet de norme prEN 13670. Le coefficient de carbonatation a été obtenu par régression linéaire des différentes profondeurs de carbonatation mesurées à intervalles réguliers selon la NBN EN 13295.

Pour une première série de bétons, cet essai avait été réalisé après 7 jours de temps de cure à l'eau. La Figure 69 montre les tests à la phénolphthalaïne sur les bétons de référence au CEM I et les deux laitiers. Sur les échantillons des bétons au laitier, il y a la présence d'une

région centrale colorée en vert entourée d'une zone claire observée après fendage des éprouvettes. Ce phénomène est expliqué, par le fait que l'oxygène, lorsqu'il pénètre au sein du béton (probablement pendant l'étape de séchage), oxyde les sulfures de couleur verte provenant du laitier pour donner des composés de couleur plus clairs. Sur les photos, il apparaît clairement que ce « front d'oxydation » est plus grand pour le CEM III/A que pour le CEM III/C or c'est l'inverse pour le front de carbonatation. Cette oxydation ne peut se faire que si le matériau n'est plus saturé en eau. Ce front représente donc le front de séchage qui est plus avancé pour le CEM III/A que pour le CEM III/C.

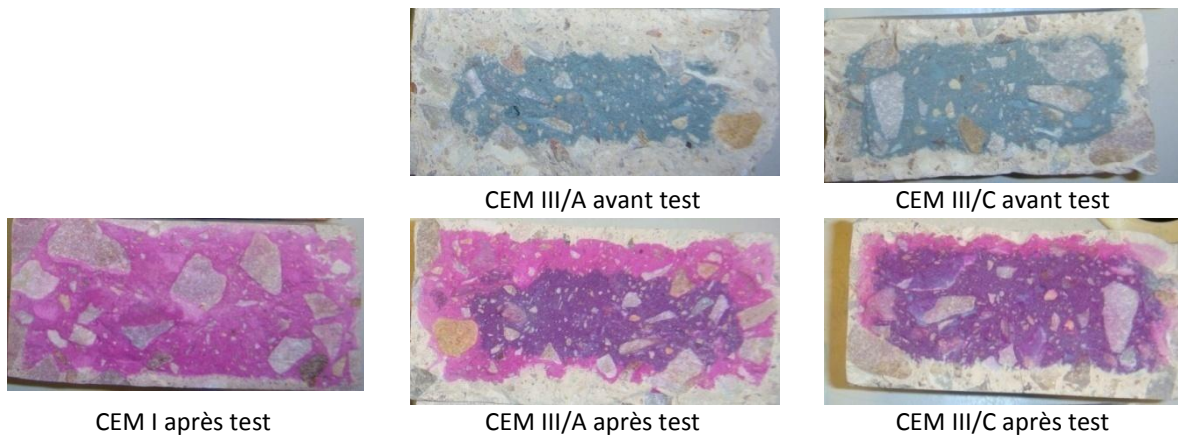


Figure 69 Tests à la phénolphthaléine sur béton CEM I de référence (à gauche), CEM III/A (avant et après test au centre) et CEM III/C (avant et après test à droite) pour l'échéance 7 jours de temps de cure à l'eau. Le traitement de carbonatation a été le suivant : 7 jours de temps de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60°C + 2 mois en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

Résultats sur broyats

Les tests ont été faits sur des broyats de pâtes en carbonatation en conditions accélérées (voir section 3.4). Dans le but d'obtenir une carbonatation partielle, le protocole de carbonatation en conditions accélérées a été le suivant : temps de cure à l'eau + 3 jours de séchage à 60° C + 3 jours de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR). Un deuxième protocole de carbonatation plus long a été également testé : 1 an de temps de cure à l'eau + 3 jours de séchage à 60° C + carbonatation à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR). Ce dernier traitement a duré environ deux mois pour tous les liants utilisés.

Les gains de masse sur broyats sont présentés au Tableau 16. Pour le traitement de carbonatation de 3 jours, les prises de masse des pâtes sont sensiblement les mêmes pour tous les liants. En revanche, pour le traitement de carbonatation à masse constante après un 1 an de temps de cure à l'eau, les prises de masses varient en fonction de la nature et du taux d'additions minérales. Une des hypothèses est que cette prise de masse dépend de la quantité de matière carbonatable de l'échantillon et notamment de la quantité C-S-H + Ca(OH)₂. Mais cela n'explique pas pourquoi le CEM I V(30%) a la prise de masse la plus faible

de tous. En terme de quantité de portlandite (d'après les résultats d'ATG), ce liant est proche des liants au laitier. Le principal responsable de la prise de masse est la formation de CaCO_3 et H_2O . Or la quantité d'ions calciums varie en fonction du liant. La masse de CaO par type de liant est de 62 % pour le CEM I, 47 % pour le CEM I MK(25%), 50 % pour le CEM III/A et 45 % pour le CEM I V(30%). **Cette prise de masse est reliée au pourcentage en CaO initialement présent** comme le montre la Figure 70. Il semble exister une relation linéaire entre le gain de masse dû au traitement de carbonatation et la quantité de CaO initialement présente.

Tableau 16 Gain de masse en % par rapport aux pâtes de références. Le protocole de carbonatation pour les temps de cure à l'eau 7 jours, 91 jours et 6 mois est le même (3 jours HR 65% 1,5% CO_2) et les prises de masse sont sensiblement les mêmes. Pour 1 an de temps de cure à l'eau, les échantillons ont été carbonatés jusqu'à masse constante.

En %	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)
91 jours + 3 jours de carbonatation (HR 65% et 1,5% CO_2)	5	5	5	5
1 an + carbonatation à masse constante (HR 65% et 1,5% CO_2)	18	19	17	15

En %	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
91 jours + 3 jours de carbonatation (HR 65% et 1,5% CO_2)	4	4	4
1 an + carbonatation à masse constante (HR 65% et 1,5% CO_2)	13	15	15

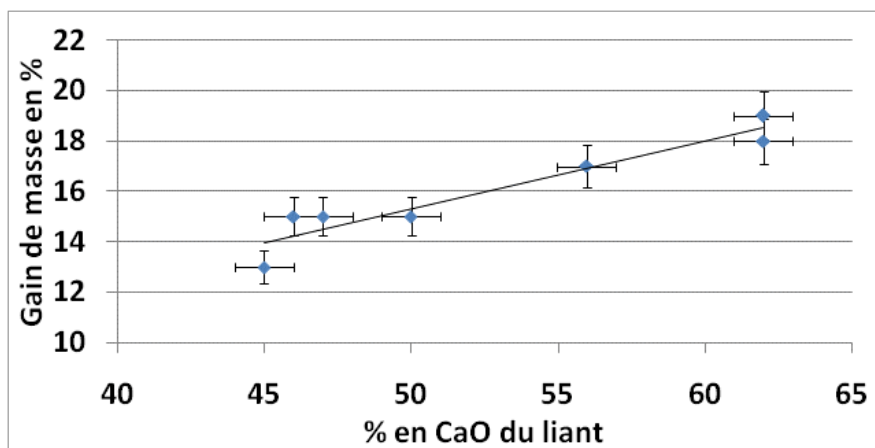


Figure 70 Gain de masse en fonction du pourcentage en CaO du liant suite au traitement de carbonatation accélérée à masse constante. Le traitement de carbonatation en conditions accélérées a été le suivant : 1 an + 15 jours de séchage à 60°C + carbonatation à masse constante (HR 65% + 1,5% CO_2).

4.3.2 Résistances en compression des échantillons laissés en conditions extérieures comparées aux références

Les résistances à la compression après un an de cure à l'eau et après 7 jours de cure à l'eau + 1 an de conditions extérieures sont présentées à la Figure 71 avec les résistances après un an de cure à l'eau et aussi avec des éprouvettes qui sont restées à l'intérieur du laboratoire. Il ne faut pas oublier qu'un an de conditions extérieures signifie qu'il y a en plus de la carbonatation, une variation de la température (-10 °C à 35 °C) et une variation de l'humidité relative (50 à 90%) qui conduit à des cycles d'humidification/séchage du matériau. Si l'effet de la carbonatation augmente effectivement les propriétés mécaniques, l'effet de séchage partiel (présence d'un gradient de carbonatation et d'un gradient d'humidité) a l'effet inverse. Il est difficile de dire quel effet est dominant sur les autres où s'ils agissent de manière équivalente. En général, il est considéré que les bétons carbonatés de type CEM I présentent de meilleures propriétés de résistance que leurs équivalents sains (THIERY 2005) (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008) (KIM, et al. 2009) (TAKLA 2010). D'après les résultats en conditions extérieures, les bétons n'atteignent pas leur plein potentiel de résistance en compression et reste à des valeurs inférieures à celles obtenues après 1 an de cure à l'eau excepté pour le béton CEM III/A. D'après les résultats, il semble que cet effet du séchage soit donc dominant sur l'effet de la carbonatation dans les conditions extérieures ce qui apparaît cohérent avec le fait que les profondeurs de carbonatation sont faibles (quelques mm) en comparaison de la dimension de la zone concernée par le séchage (plusieurs cm).

A des fins de comparaison, quelques éprouvettes ont été gardées à l'intérieur des locaux (7 jours de temps de cure à l'eau + 1 an dans les locaux) où les conditions sont plus stables en humidité relative et température (le taux de CO₂ étant le même). Les profondeurs de pénétration à la phénolphthaléine sont les mêmes. En revanche, les conditions de séchage sont plus sévères dans les locaux qu'à l'extérieur (le taux d'humidité est de 60 % en moyenne avec peu de variation et la température de 18-25 °C). Les résultats de résistance à la compression de ces éprouvettes sont présentés à la Figure 71 en vert pour le CEM I et CEM III/A. Les résistances en compression sont inférieures à celles mesurées après 1 an de conditions naturelles. Comme la profondeur de carbonatation est la même, le séchage partiel a effectivement un effet très négatif sur les résistances en compression.

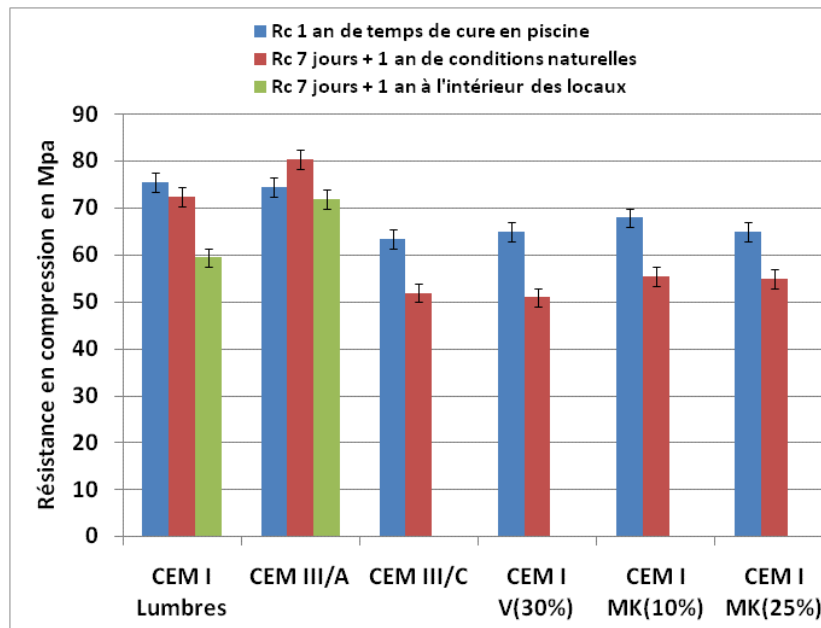


Figure 71 Comparaison des résistances en compression après un an de temps de cure à l'eau ou 7 jours de cure à l'eau + 1 an de conditions naturelles (à l'abri de la pluie) ou 7 jours de cure à l'eau + 1 an à l'intérieur des locaux.

4.3.3 Comparaison de la porosité accessibles à l'eau et au mercure des échantillons sains et carbonatés

Les porosités accessibles à l'eau des bétons sains et carbonatés partiellement sont présentées à la Figure 72. En conditions naturelles, la porosité mesurée est proche de celle des éprouvettes stockées dans des armoires sans CO_2 . Le processus de carbonatation est réputé pour diminuer la porosité par remplissage des pores de CaCO_3 (DEWAELE, REARDON et DAYAL 1991) (THIERY 2005) (CHEN, et al. 2007) mais cela n'est pas visible ici car la contribution de la carbonatation (X_c) par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette est très faible (Figure 67). En effet, au vu de ces résultats, les tests ont été faits sur des échantillons insuffisamment carbonatés dû au très faible taux de CO_2 dans l'air (mesurée à 0,05 %), du type de béton particulièrement résistant utilisé (XC3) et du temps d'expérience relativement court (1 an).

De manière générale, les échantillons présentent une diminution de leur porosité après une carbonatation accélérée sauf CEM I MK(10%) et CEM III/C (LAMMERTIJN 2008).

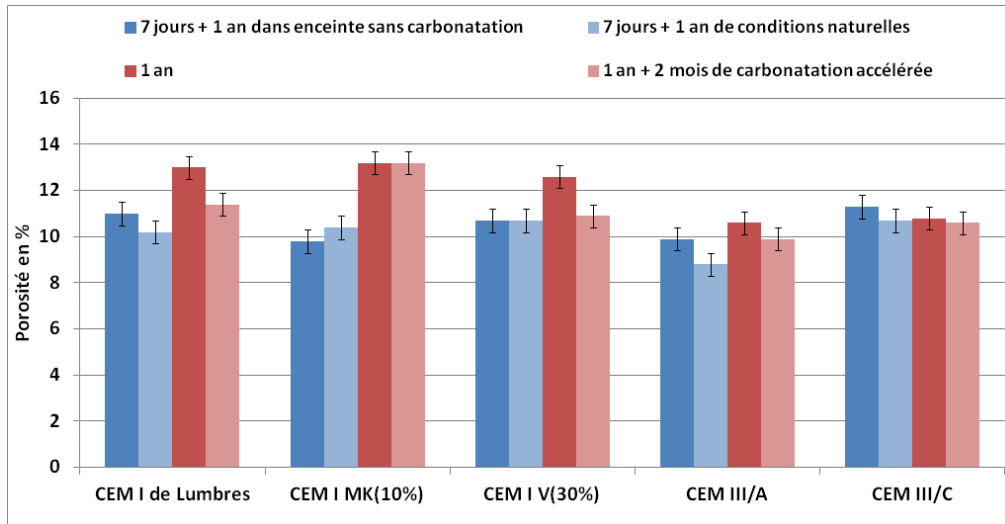


Figure 72 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des bétons après un an de temps de cure à l'eau ou 7 jours de temps de cure à l'eau + 1 an de conditions naturelles (à l'abri de la pluie) ou 1 an de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (HR 65 % et 1,5 % CO₂).

Les résultats sur pâtes carbonatées en conditions accélérées montrent la même évolution vers moins de porosité (Figure 73). Les plus fortes variations concernent le CEM I, la prise de masse étant plus importante pour ce liant, il est logique de constater une diminution de la porosité importante. En revanche, pour le CEM I V(30%) qui a de fortes diminutions de porosité, il n'y a pas d'explication. En effet, les gains de masse pour ce liant étaient les plus faibles de tous.

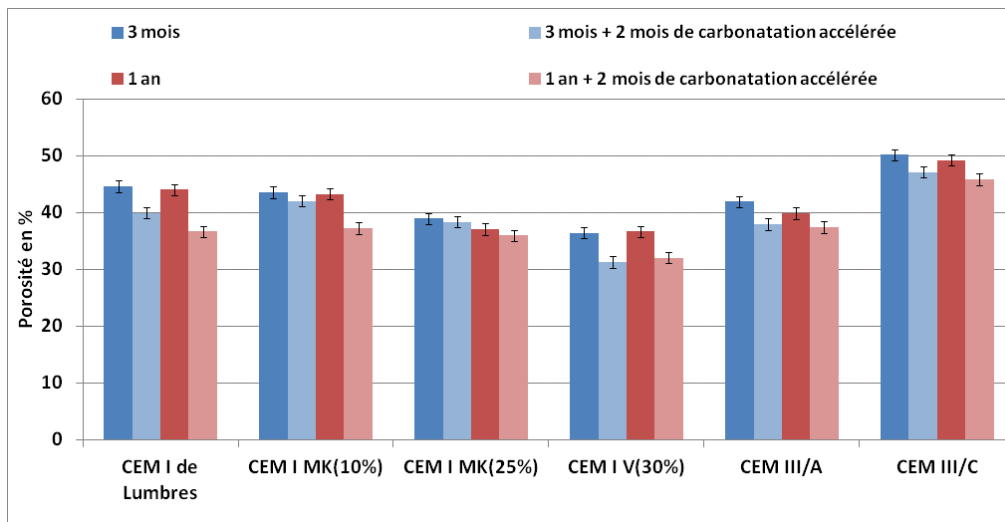


Figure 73 Comparaison des porosités accessibles à l'eau des pâtes après 3 mois ou un an de temps de cure à l'eau ou 3 mois de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées ou 1 an de temps de cure à l'eau + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (HR 65% et 1,5% CO₂).

La porosité sur échantillon sain et carbonaté en conditions accélérées à masse constante obtenue par la porosité par intrusion de mercure est donnée au Tableau 17 et Tableau 18.

Les différences observées sont grandes et ce pour tous les liants. La Figure 74 indique les pourcentages de diminution de porosités qui ont été calculées selon la formule :

$$(45) \quad \% \text{ diminution de porosité} = \frac{(\phi_S - \phi_C)}{\phi_S}$$

Avec ϕ_S , la porosité de l'échantillon sain et ϕ_C , la porosité de l'échantillon carbonaté.

D'après ces résultats, les diminutions de porosité dépendent de l'addition minérale utilisée et du temps de cure à l'eau. Le CEM I présente les plus fortes diminutions de porosité ce qui est en accord avec les précédents résultats (porosité accessible à l'eau). Les diminutions de porosité observées sur les pâtes au laitier sont cohérentes avec celle que l'on peut trouver dans la littérature (BORGES, et al. 2010).

Tableau 17 Comparaison des porosités totales obtenues par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure sur des broyats de pâtes saines ou carbonatées en conditions accélérées à masse constante (HR 65% et 1,5% CO₂) après 28 jours de temps de cure à l'eau. La répétabilité des mesures indique une variation de 0,3 %.

%	CEM I	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A
Sain	27,6	20,5	20,6	32,2
Carbonaté en conditions accélérées	14,1	12,1	14,0	23,1

Tableau 18 Comparaison des porosités totales obtenues par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure sur des broyats de pâtes saines ou carbonatées en conditions accélérées à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂) après 1 an de temps de cure à l'eau. La répétabilité des mesures indique une variation de 0,3 %.

%	CEM I	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Sain	25,3	22,0	18,5	21,5	20,6	33,9
Carbonaté en conditions accélérées	14,7	13,3	13,6	18,9	12,7	25,6

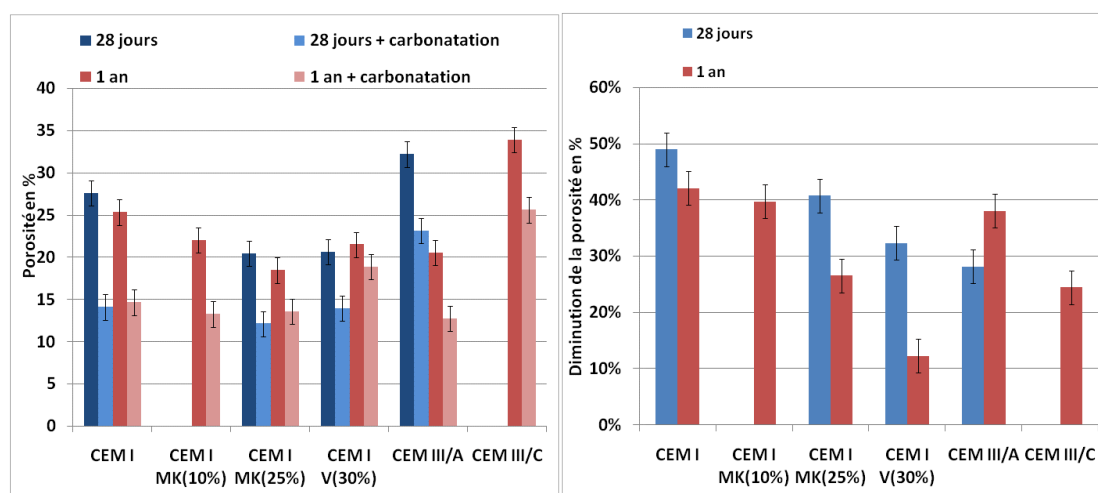


Figure 74 Comparaison des porosités (à gauche) et des diminutions de porosité (à droite) des pâtes suite au traitement de carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂) observées par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure.

Une comparaison des distributions des pores des échantillons sains et carbonatés en conditions accélérées à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂) est donnée à la Figure 75 et la Figure 76. De manière générale et étant donné qu'il y a formation de CaCO₃ dans les pores (THIERY 2005), les **distributions des pores des échantillons carbonatés tendent vers de plus petits pores et la connectivité des pores diminuent également**. Lorsque les résultats sont analysés dans le détail, la situation est plus compliquée et varie d'un liant à l'autre. Pour le CEM I par exemple, le pic de pores à 60 nm sur l'échantillon sain disparaît au profit d'une distribution plus régulière pour l'échantillon carbonaté, phénomène déjà observé dans la littérature (DEWAELE, REARDON et DAYAL 1991) (THIERY 2005) (LAWRENCE, et al. 2007) (CASTELLOTE, ANDRADE et TURRILLAS, et al. 2008a). Pour le CEM I V(30%), le pic large entre 10 nm et 50 nm pour l'échantillon sain à 28 jours de temps de cure à l'eau évolue vers un pic plus fin centré à 15 nm. Pour l'échéance à 1 an, l'échantillon sain présente un pic large entre 3 et 15 nm qui évolue vers un pic plus fin centré à 10 nm. Pour le CEM III/A, l'échantillon sain à 28 jours présente un pic principal centré à 50 nm qui est remplacé un large pic entre 4 et 50 nm et par un pic supérieur situé à 150 nm. **Ceci implique que, pour ce liant à 28 jours, il y a évolution des pores de 50 nm vers de plus petits pores mais aussi vers de plus grands pores de 150 nm.**

Dans la littérature, il y a deux hypothèses pour expliquer cette création de macroporosité :

- La première serait que le gel de silice formé par la carbonatation des C-S-H est de structure très poreuse et possède une porosité marquée autour de 200 nm (EITEL 1966) (A.F.G.C. juillet 2004).
- La seconde serait associée à la carbonatation des cristaux de portlandite. Au cours de la carbonatation de cette phase, cette phase se recouvre de CaCO₃ couche

impermeable. Or, il y a aussi formation d'eau par carbonatation. Il y a création d'un gradient hydrique à l'interface ce qui engendre une microfissuration des cristaux de CaCO_3 et par conséquent une macroporosité (SWENSON et SEREDA 1968) (MOOREHEAD 1986).

Il y a aussi une troisième hypothèse due au protocole utilisé dans cette étude. Le séchage peut avoir conduit à une microfissuration.

Dans cette étude, l'apparition du pic vers 150 nm (voisine des 200 nm) pour l'échantillon de CEM III/A à 28 jours carbonaté en conditions accélérées confirmerait la première hypothèse.

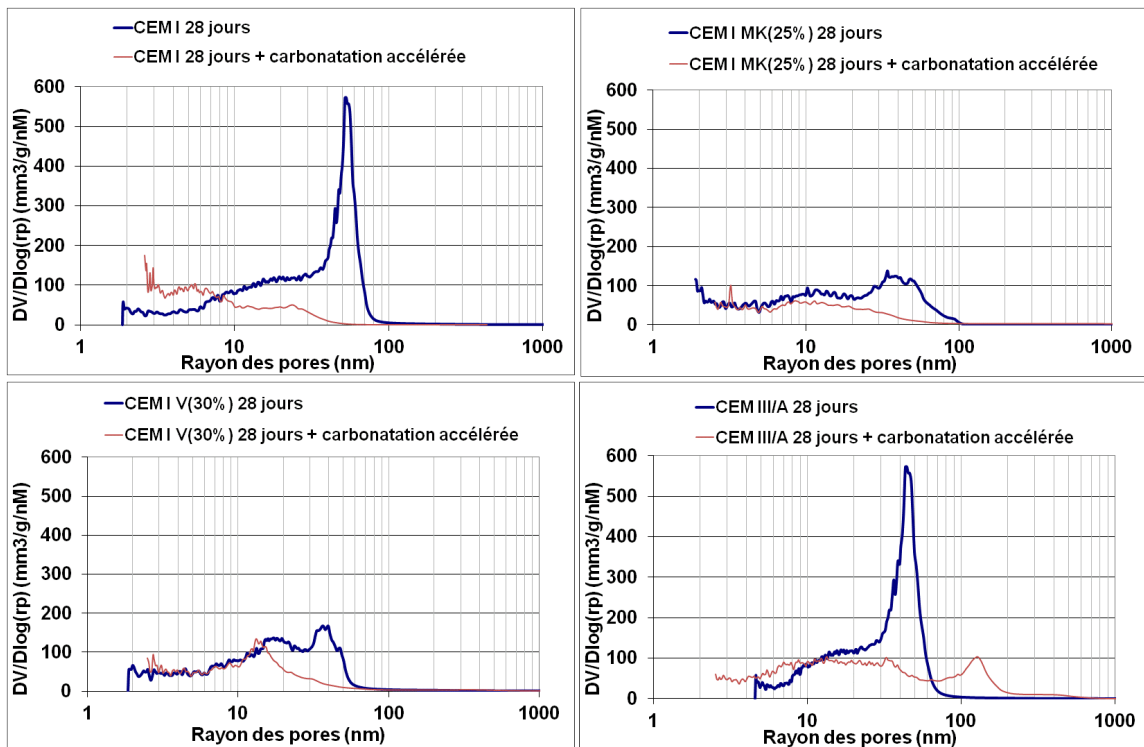


Figure 75 Comparaison des distributions porales des pâtes après 28 jours de cure à l'eau ou 28 jours de temps de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO_2).

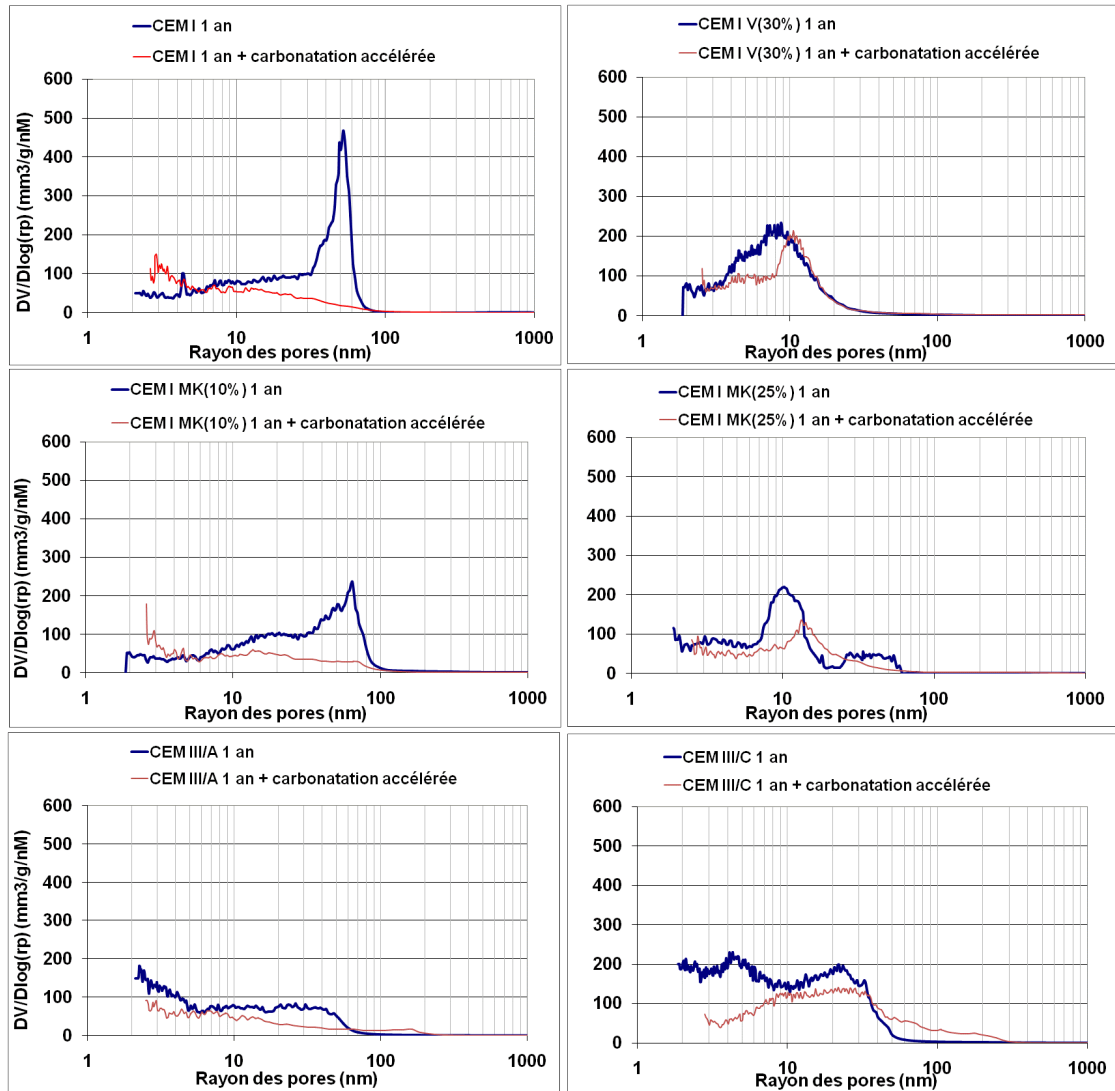


Figure 76 Comparaison des distributions porales des pâtes après 1 an de cure à l'eau ou 1 an de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO_2).

4.3.4 Quantification des phases de la matrice cimentaire carbonatée et comparaison avec les saines

4.3.4.1 Comparaison des échantillons sains et carbonatés partiellement (3 jours à 1,5 % CO₂ et HR 65 %)

La portlandite et CaCO₃

Les résultats d'ATG sur broyats sains et carbonatés en conditions accélérées sont donnés à la Figure 77 ainsi qu'une comparaison des courbes de DTG à la Figure 78 pour le CEM III/A.

Comme attendu, les quantités de CaCO₃ augmentent pour les broyats carbonatés de tous les liants au détriment de la portlandite et du pic C-S-H + E sauf pour le CEM III/A où la quantité de portlandite reste constante. Les quantités de portlandite restant relativement fortes dans tous les échantillons, il s'agit bien ici d'un processus partiel de carbonatation.

L'écart de teneur en portlandite entre les états carbonatés et sains permet de calculer un niveau de carbonatation (v) pour cette phase qui est égale à :

$$(46) \quad v = \frac{n^{\circ}Portlandite - nPortlandite}{n^{\circ}Portlandite} * 100$$

Où $n^{\circ}Portlandite$ est la teneur initiale en portlandite et $nPortlandite$ est la teneur en portlandite de l'échantillon carbonaté pendant 3 jours en enceinte. La Figure 79 présente les résultats obtenus sur les différents broyats.

Il existe des grandes disparités de réaction entre les liants. Le processus de carbonatation affecte davantage la portlandite du CEM I MK(25%) que celle de tous les autres liants. Le résultat est surprenant pour le CEM III/A, en effet certaines études (BORGES, et al. 2010) ont montré que le processus de carbonatation affectait d'abord la portlandite avant les C-S-H. PETER (PETER, et al. 2008) a montré au moyen de simulations sur CEM I que la dégradation de la portlandite était la réaction de carbonatation des phases la plus avancée et ce, quel que soit le temps de carbonatation. De plus, l'hydratation du CEM III/A produit de plus petits cristaux de portlandite par rapport à celle d'un CEM I. Les cristaux étant plus petits, leur réactivité devrait être plus forte que pour ceux d'un CEM I. **La décalcification des C-S-H a remplacé la dissolution de la portlandite lors du processus de carbonatation partielle du CEM III/A.** Il pourrait s'agir aussi d'un problème de représentativité de l'échantillon, les masses d'échantillon analysées étant faibles.

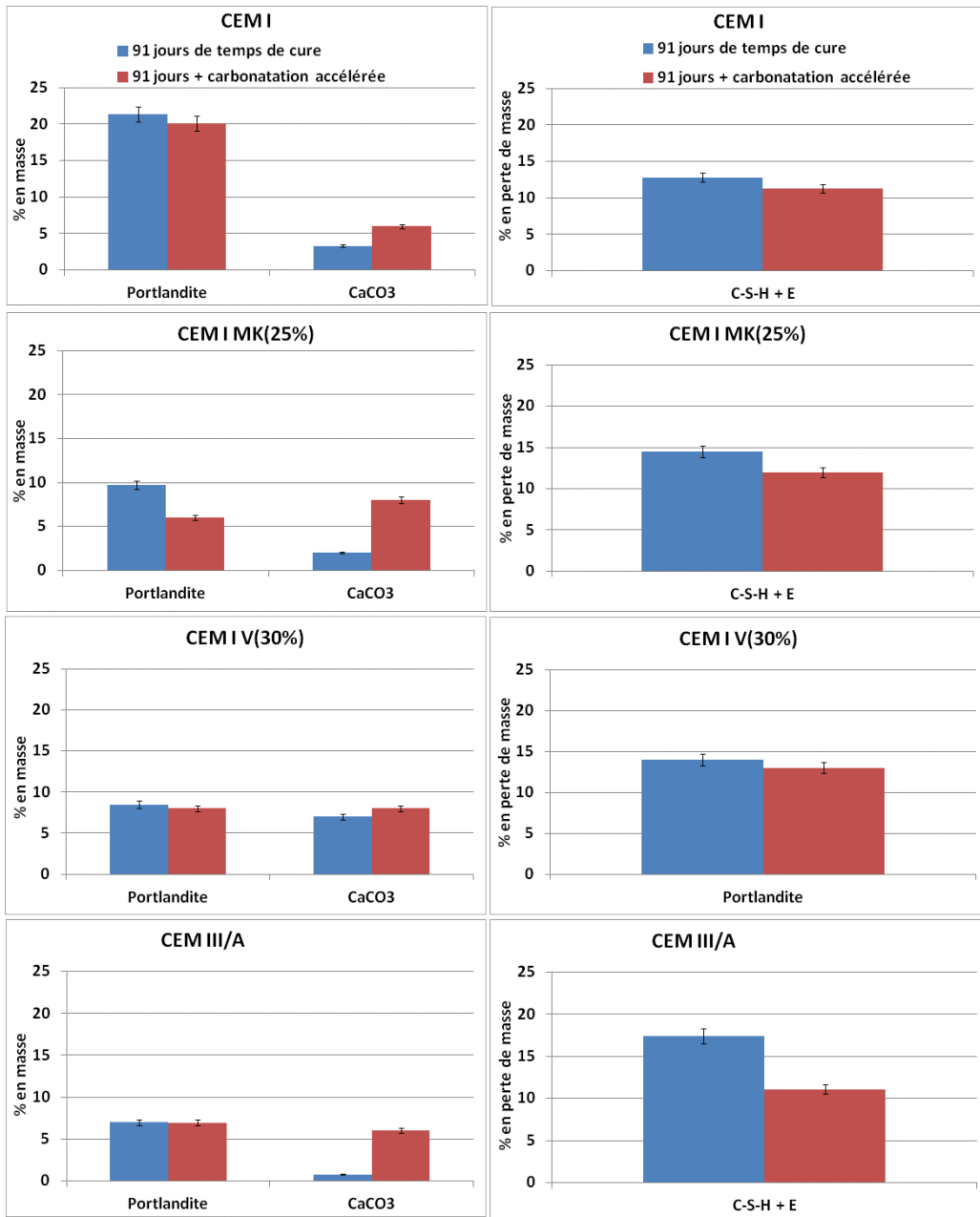


Figure 77 Comparaison des résultats d'ATG des pâtes de ciments sains (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées (3 jours 1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

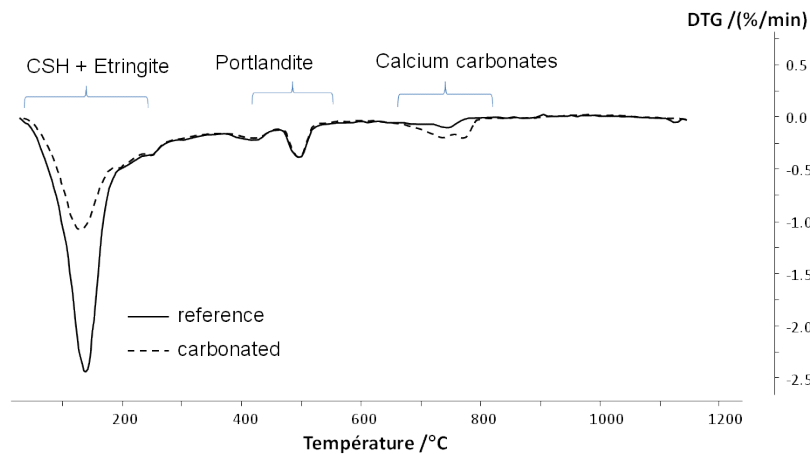


Figure 78 Comparaison des courbes de DTG obtenus sur broyats de CEM III/A sains (en trait plein) et carbonatés en conditions accélérées (en trait pointillé) après 91 jours de cure à l'eau. La carbonatation s'est faite en enceinte (3 jours 1,5 % CO₂ et HR 65 %).

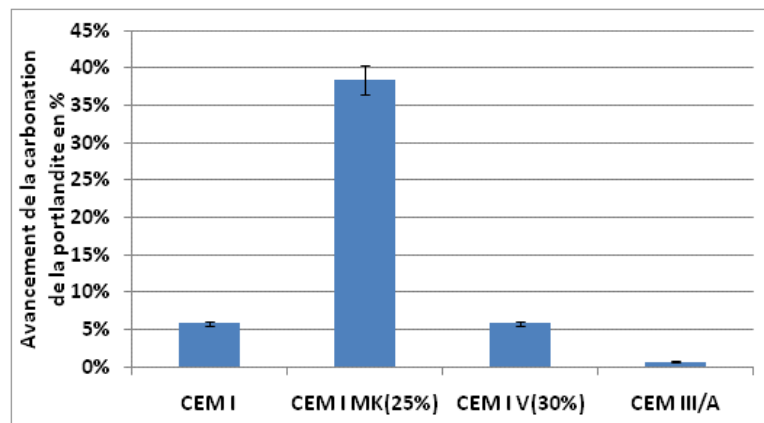


Figure 79 Avancement de la carbonatation de la portlandite sur les broyats de pâtes carbonatées à 91 jours de cure à l'eau. Le traitement de carbonatation a eu lieu en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %).

La proportion molaire d'ions calciums dans CaCO₃ par rapport au nombre total d'ions calciums de la pâte pour les broyats sains et carbonatés est présentée à la Figure 80. La plus forte augmentation a lieu pour le CEM III/A (un facteur 7) et le CEM I MK(25%) (un facteur 3). Les différences entre liants semblent fortes mais lorsque la proportion d'ions calciums sous forme CaCO₃ des broyats carbonatés est rapportée à la proportion de CaO du liant, une courbe linéaire décroissante apparaît. Ces résultats signifient que la quantité de CaCO₃ produite lors d'une carbonatation partielle sur broyats dépend linéairement de la quantité initiale en CaO (conformément à la Figure 70).

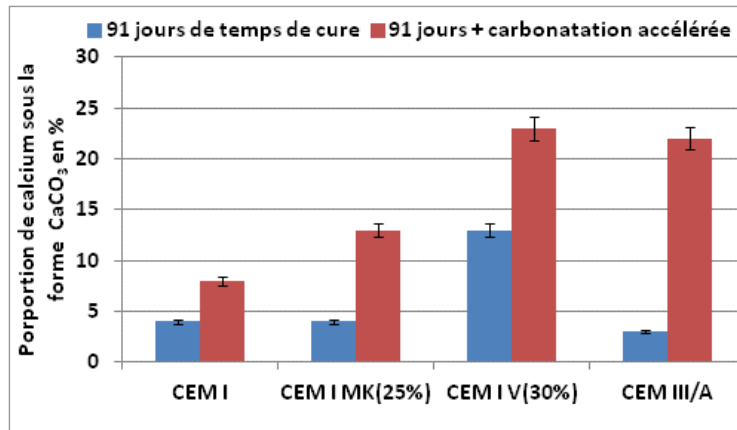


Figure 80 Proportion de calcium sous la forme de CaCO₃ pour des broyats de pâtes saines et carbonatées après 91 jours. Les échantillons ont été carbonatés en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %).

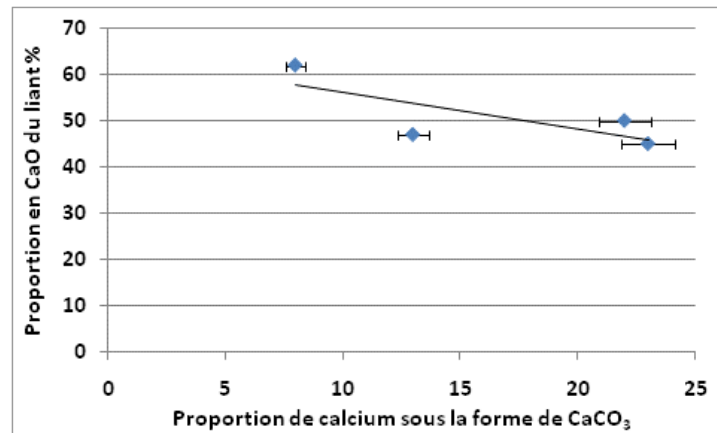


Figure 81 Comparaison de la proportion en CaO du liant avec les proportions d'ions calciums sous la forme de CaCO₃ pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

La proportion molaire d'ions calcium venant de la portlandite a pu être déterminée en appliquant la formule suivante :

$$(47) \quad \% Ca, portlandite = \frac{n^{\circ}Portlandite - n_{Portlandite}}{n^{\circ}CaCO_3 - n_{CaCO_3}}$$

Où $n^{\circ}CaCO_3$ est la teneur initiale en CaCO₃ et n_{CaCO_3} est la teneur en CaCO₃ de l'échantillon carbonaté pendant 3 jours en enceinte.

La Figure 82 présente les résultats obtenus sur les différents broyats. La majeure partie des calciums (plus de 60 %) viennent de la portlandite pour former CaCO₃ pour les broyats carbonatés CEM I, le CEM I MK(25%) et le CEM I V(30%). Il y a seulement 2 % de calcium venant de la portlandite pour CEM III/A. Ces résultats signifient que les autres phases

comme les C-S-H et les phases aluminates se décalcifient même pour une carbonatation partielle.

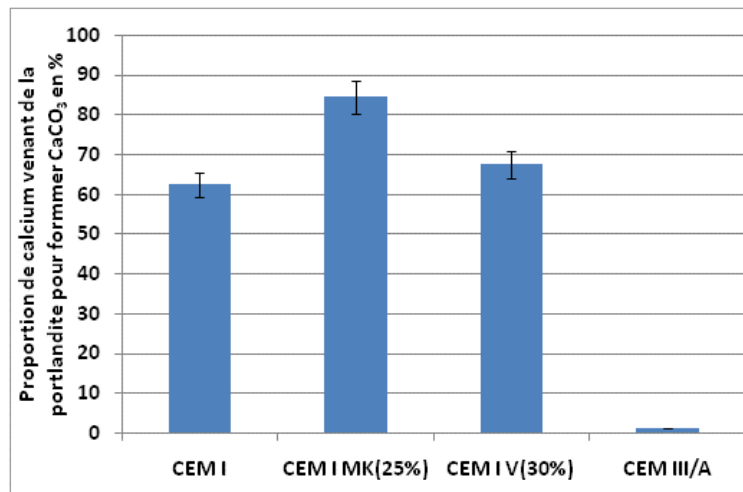


Figure 82 Proportion d'ions calciums venant de la portlandite pour former du CaCO₃ pour les broyats carbonatés en conditions accélérées pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Les phases aluminates

La Figure 83 présente les comparaisons pour les différentes populations d'aluminium entre les pâtes saines et les pâtes carbonatées (3 jours 1,5 % CO₂ + 65 % HR) pour chaque type de liant. Au vu des résultats, la carbonatation a clairement un effet sur les phases aluminates mais qui diffère en fonction du liant (excepté pour le CEM I de Lumbres). Pour les pâtes à fortes additions minérales les espèces tétraédriques semblent augmenter au détriment des AFm et AFt. Les différences sont plus marquées pour ces liants. Les phases AFm et AFt pour ces liants carbonatés se décalcifient probablement pour donner du CaCO₃ et **l'aluminium libéré se retrouve incorporé dans les chaînes de C-S-H.**

L'effet de la carbonatation sur les phases aluminates est mal connu (PAROTT 1987) (H. TAYLOR 1997) (BALONIS, et al. 2010). D'après les études antérieures, les phases aluminates (AFm et AFt) sous carbonatation se décomposent pour donner du gypse, du carbonate de calcium ainsi que du gel d'alumine. Le gypse va reformer par la suite de l'ettringite comme l'a montré DILNESA (DILNESA, et al. 2011). De plus, les phases AFm forment avec les ions carbonates des monocarboaluminates (comme l'ont montré les précédentes études (UTTON, et al. 2011)). Ces monocarboaluminates sont apparus mais en très faible quantité d'après la DRX. Il est donc intéressant d'observer après carbonatation le rapport AFm/AFt (Figure 84) qui devrait augmenter. Ce rapport pour les échantillons carbonatés du CEM I de Dannes et du CEM III/A augmente. Pour les liants au métakaolin ce rapport diminue. Il reste

constant pour CEM I de Lumbres et le CEM I V(30%). Il y a donc aussi d'autres phénomènes en jeu. En effet, lors de la carbonatation, les matériaux qui ont été séchés pendant 3 jours à 60 °C subissent une réhydratation partielle due à l'humidité relative de l'enceinte et à l'eau issue du processus de carbonatation. Cette réhydratation partielle peut favoriser la formation d'ettringite et donc de phases AFt.

L'augmentation des espèces Al(IV) représente les aluminiums substitués au silicium dans les feuillettes de C-S-H. Selon la littérature (GROVES et RODWAY 1990)(THIERY 2005) (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009), la carbonatation des C-S-H aboutit à un gel de silice amorphe *in fine* car il y a une décomposition progressive des C-S-H. Mais d'après leurs résultats, la carbonatation dégrade aussi une partie des phases AFm et AFt. Dans les cas de notre étude, l'aluminium de ces phases qui se dégradent se retrouve introduit dans les chaînes de C-S-H ou dans le gel de silice.

Les broyats carbonatés par rapport aux broyats sains du CEM I de Danes ont leurs populations d'aluminium qui évolue à l'opposé du CEM I de Lumbres. A priori, les deux CEM I devraient avoir le même comportement vis-à-vis de la carbonatation et une même quantité de phases aluminates devrait être dégradée. Or le CEM I de Danes a une quantité plus faible en phases aluminates par rapport au CEM I de Lumbres. Une même quantité de phases aluminates du CEM I de Lumbres a pu être altérée mais vu qu'il en possède davantage en valeur absolue les différences entre les broyats sains et carbonatés n'apparaissent pas en RMN de l'²⁷Al pour ce liant.

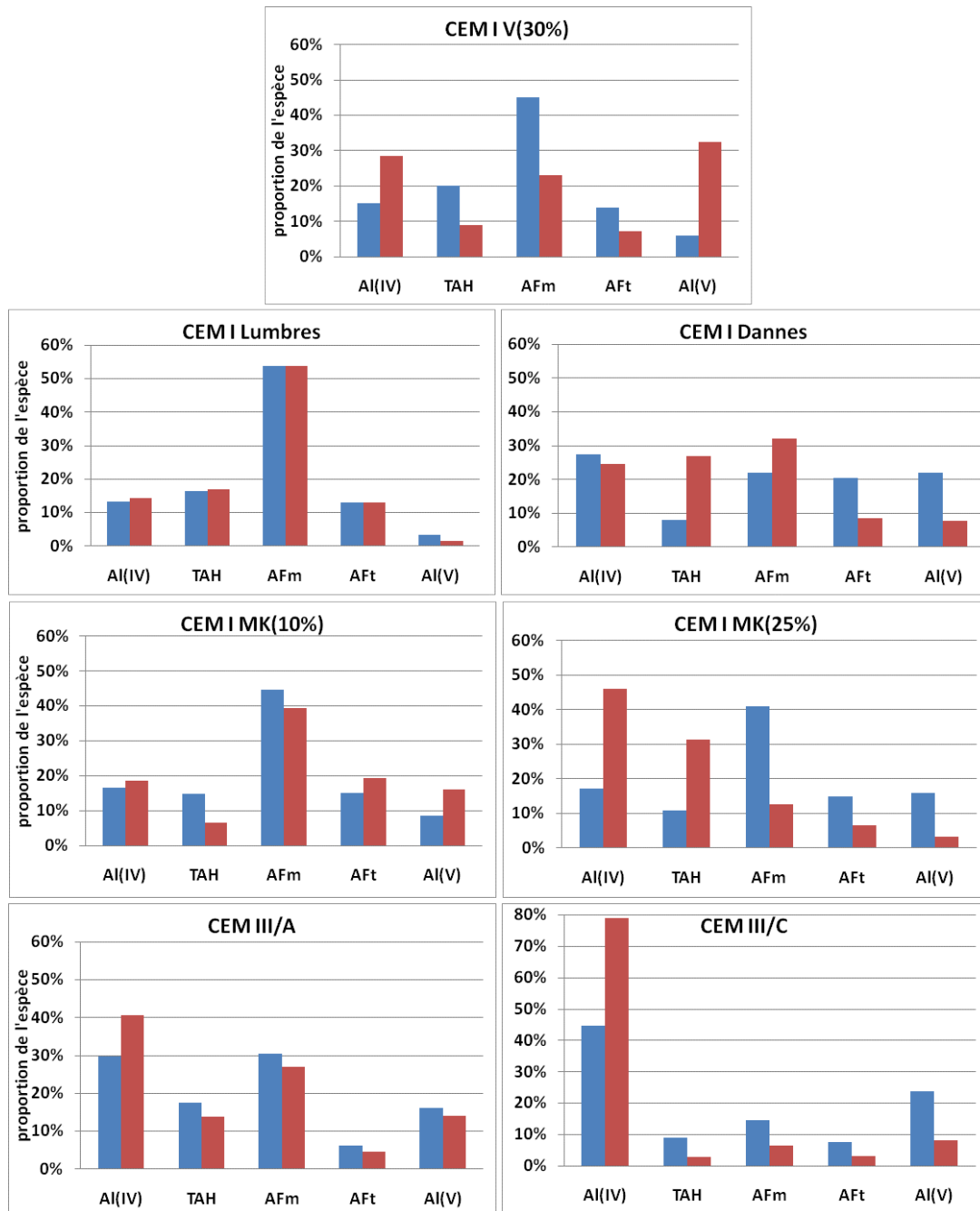


Figure 83 Comparatif des différentes proportions des populations d'aluminium obtenues par la RMN de l' ^{27}Al sur broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge).

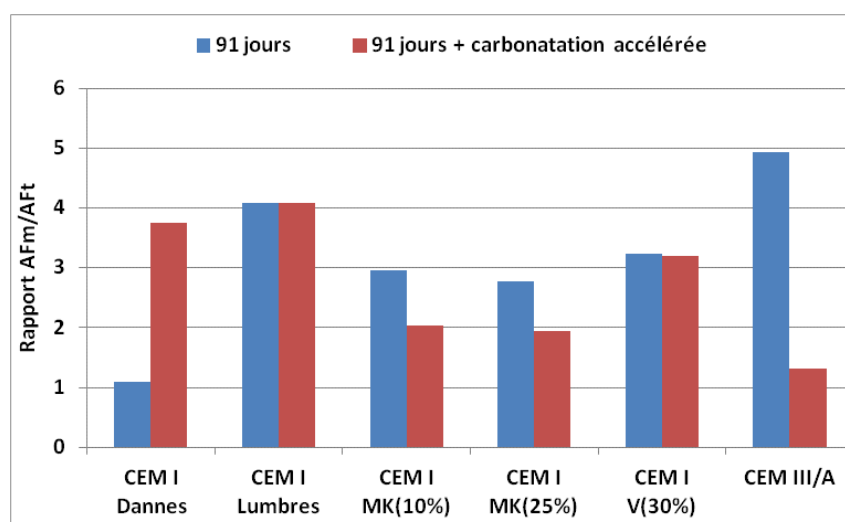


Figure 84 Comparaison des rapports AFm/AFt obtenus par la RMN de ^{27}Al des pâtes saines après 91 jours cure à l'eau ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à (1,5 % CO_2 et 65 % HR).

Les C-S-H

Les longueurs moyennes de chaînes de C-S-H obtenues par la RMN du ^{29}Si sur broyats sains et partiellement carbonatés en conditions accélérées sont présentées à la Figure 85. Elles augmentent pour tous les échantillons carbonatés sauf pour le CEM I où elles restent constantes confirmant les précédents résultats (même quantité de portlandite et même répartition des phases aluminates).

La carbonatation provoque une décalcification des C-S-H. Pour compenser ce départ, les chaînes de SiO_2 se polymérisent à d'autres monomères ce qui augmente les longueurs moyennes de chaînes. De plus, ces chaînes forment des ponts entre elles comme le montre l'augmentation des Q^3+Q^4 (Figure 86) qui aboutirait *in fine* à un gel de silice si le processus de carbonatation se poursuivait. Vu la formation d'espèces Q^3 et Q^4 à partir des chaînes de C-S-H (Q^1 et Q^2) pour les échantillons carbonatés, les quantités de Q^1+Q^2 devraient donc diminuer. Or d'après les résultats de la Figure 86 cela serait le cas du CEM I et du CEM I V(30%) mais l'inverse pour le CEM I MK(25%) et surtout pour le CEM III/A. De plus, les espèces anhydres (Q^0) des échantillons carbonatés diminuent (Figure 86 et aussi Figure 85 en haut). L'hypothèse évoquée précédemment, à savoir que le traitement de **carbonatation** provoque une **réhydratation partielle des phases anhydres** se confirme.

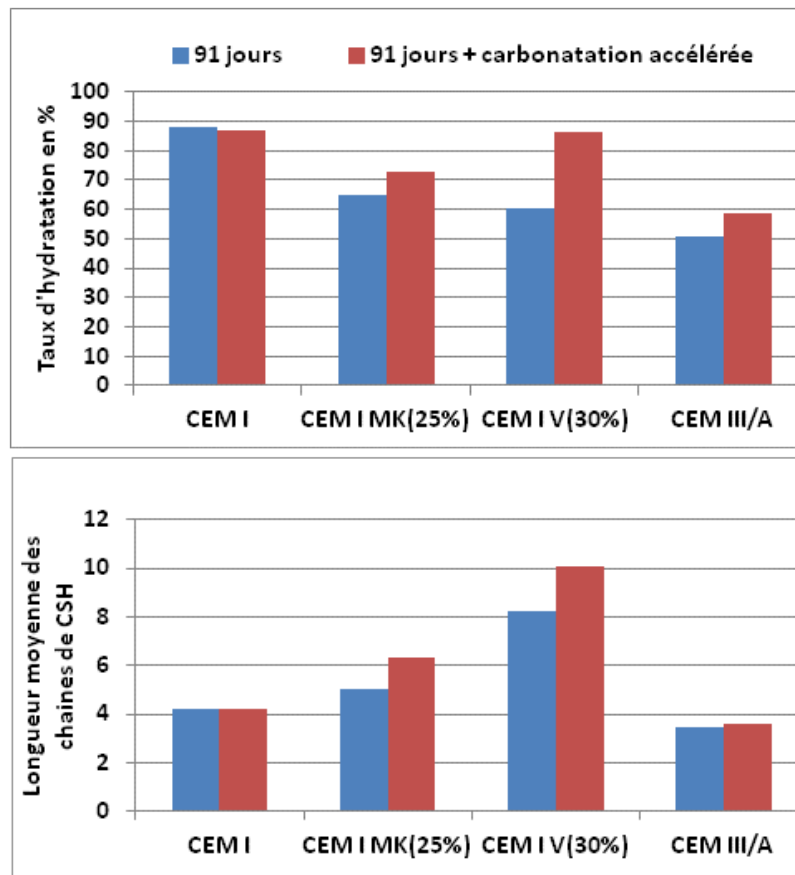


Figure 85 Comparatif des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) et taux d'hydratation ($1-Q^0$) obtenus par RMN du ^{29}Si sur broyats de pâtes saines après 91 jours cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge).

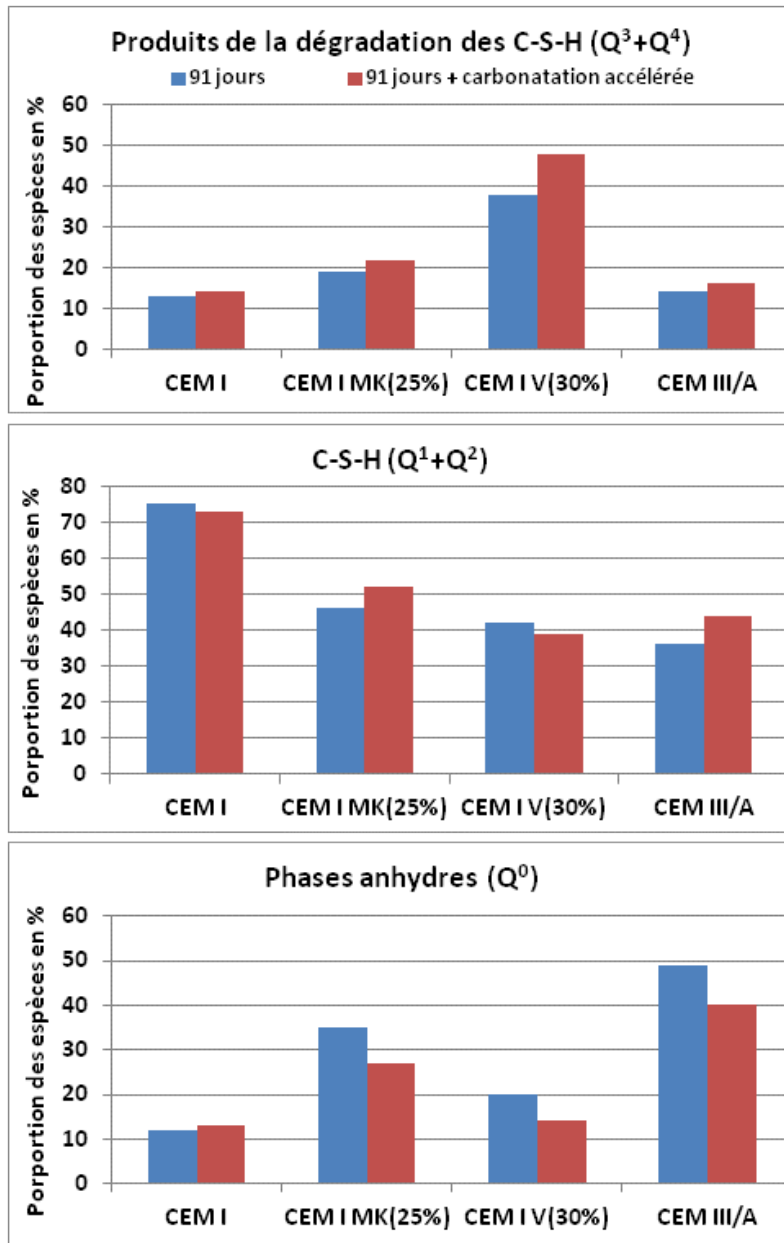


Figure 86 Comparaison des phases anhydres (Q^0), des quantités de C-S-H (Q^1+Q^2) et des produits de dégradation de C-S-H (Q^3+Q^4) entre les broyats de pâtes saines et carbonatées après 91 jours de cure à l'eau. Les broyats ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %)

A partir des différents résultats d'analyses élémentaires, de RMN et d'ATG, il a été possible de calculer le rapport C/S (Figure 87), le H/S (Figure 88) et la teneur massique en alumine des C-S-H carbonatés (Figure 89). Comme attendu au vu des autres résultats de DRX, ATG et de RMN, le C/S, le H/S et la teneur massique en alumine sont constants entre le CEM I sain et le CEM I partiellement carbonaté.

Pour les autres liants partiellement carbonatés, le C/S diminue ce qui est cohérent vu que le processus de carbonatation provoque une décalcification, en accord avec la littérature (DUNSTER 1989) (KOBAYASHI, SUZUKI et UNO 1994) (BLACK, GARBEV et GEE 2008). Le C/S

diminue également du fait que les réactions pouzzolaniques continuent pendant le processus de carbonatation et produisent des C-S-H de rapport C/S inférieur à ceux produit par l'hydratation d'un CEM I. L'amplitude du phénomène varie en fonction de l'addition minérale. Par exemple pour CEM I MK(25%), le C/S est pratiquement divisé par deux.

L'évolution du H/S dans les C-S-H est difficile à expliquer. Il y a deux phénomènes impliqués : d'une part, le processus de carbonatation libère de l'eau (CHEN, THOMAS et JENNINGS 2006). Et d'autre part, une partie de cette eau est consommée pour poursuivre le processus des différentes réactions. Il s'ensuit au vu des résultats qu'un équilibre s'installe sauf dans le cas du CEM III/A où il y a plus d'eau consommée que produite.

La teneur en alumine des C-S-H augmente dans les pâtes carbonatées CEM I V(30%) et CEM III/A. Cette incorporation se fait au détriment des phases AFm et AFt comme il a été vu à la Figure 83.

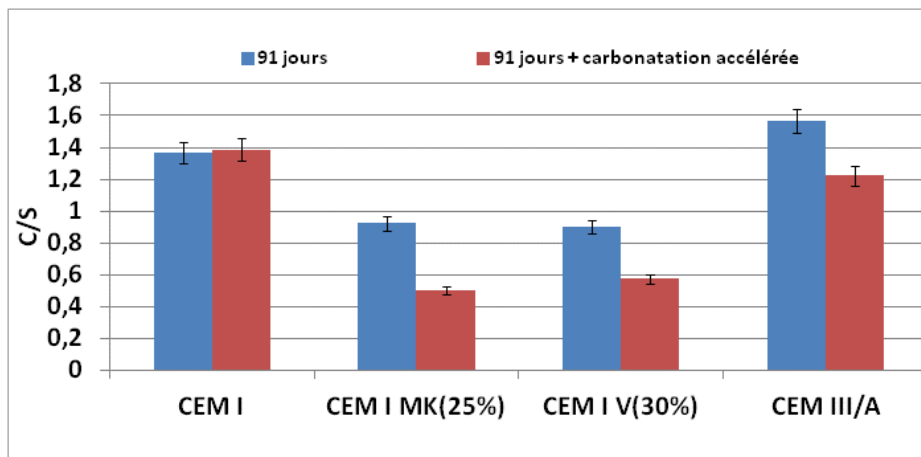


Figure 87 Comparatif des C/S des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rouge) (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A).

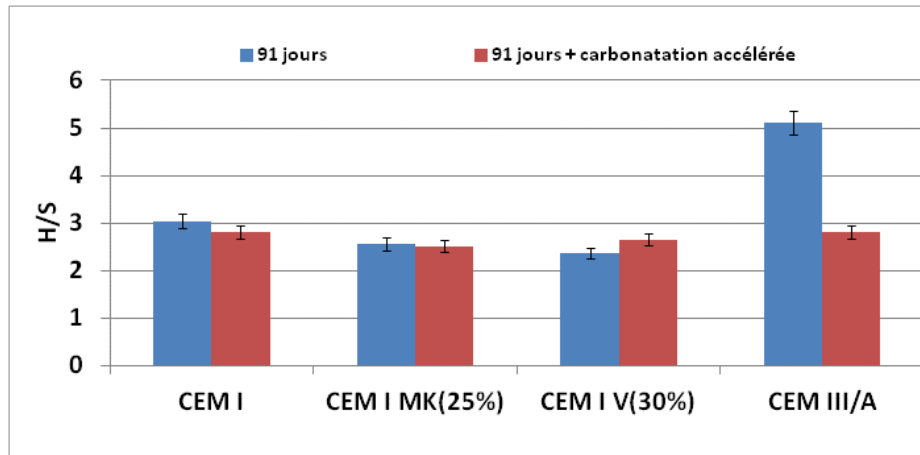


Figure 88 Comparatif H/S des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rouge). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A).

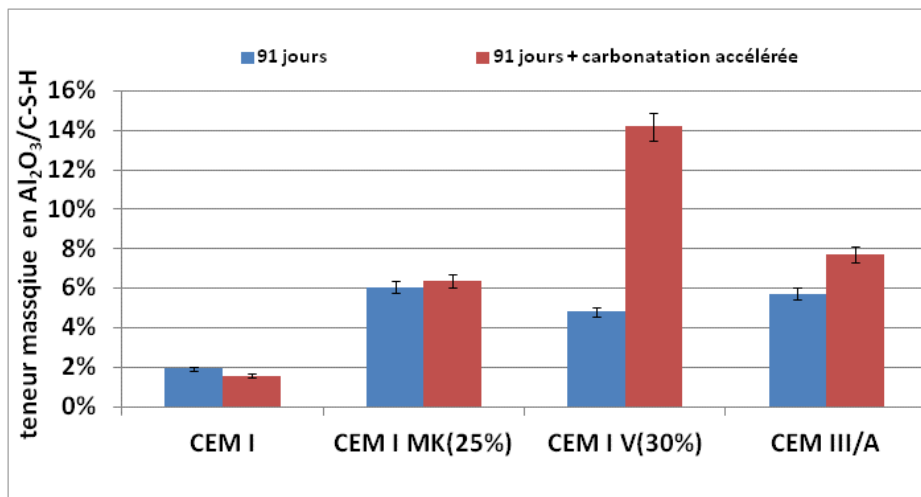


Figure 89 Comparatif de la teneur massique en alumine des C-S-H carbonatés des broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rouge). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A).

Afin de pouvoir comparer plus synthétiquement les différentes phases des échantillons sains et carbonatés, les résultats ont été regroupés sur la Figure 90 pour respectivement le CEM I, le CEM I MK(25%), le CEM I V(30%) et le CEM III/A. Du fait du calcul utilisé, la quantité de gel de silice est regroupé avec celle des C-S-H.

Les résultats sur les quantités de C-S-H pour l'échantillon carbonaté CEM III/A peuvent apparaître contradictoires avec le fait qu'il y a effectivement poursuite de l'hydratation comme observée en RMN du ²⁹Si par production de davantage d'espèces Q¹+Q². Mais la quantité d'eau et de calcium ont diminué plus fortement que l'apparition de ces nouvelles espèces d'où une quantité de C-S-H + gel de silice qui diminue au final.

Une limite à ces calculs en teneur massique des différentes phases apparaît, en effet les quantités « autres phases » augmentent pour les échantillons carbonatés. Le problème est que ces autres phases ne sont pas visibles, la DRX ne montrant pas la formation de nouvelles phases.

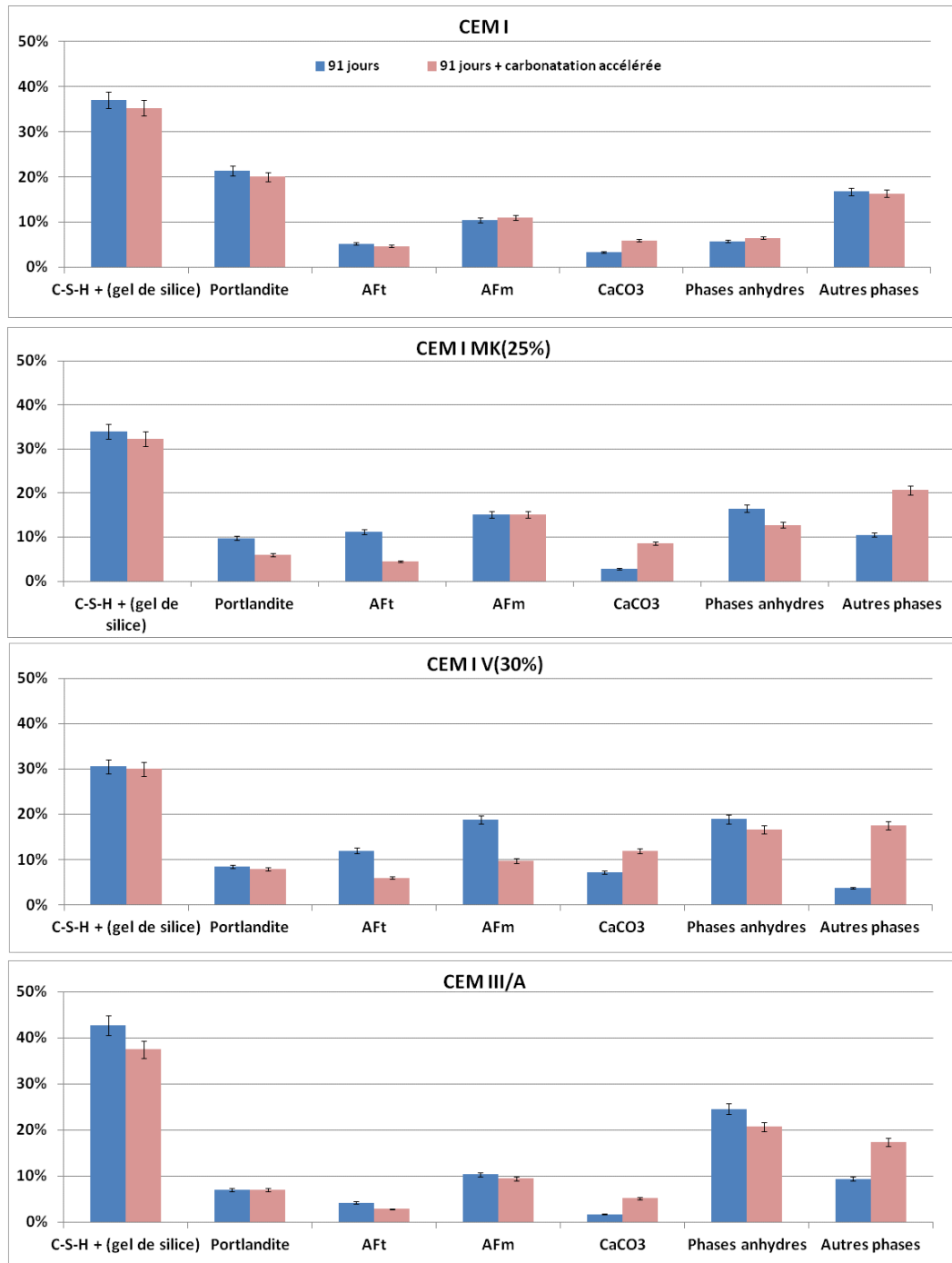


Figure 90 Comparatif des teneurs massiques des différentes phases obtenues sur broyats de pâtes saines après 91 jours cure à l'eau (en bleu) ou carbonatée après 91 jours de cure à l'eau + 3 jours en enceinte à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rose). (la méthode de calcul est présentée à l'Annexe A).

Bilan sur l'effet de la carbonatation partielle sur les échantillons de cette étude

Ces expériences de carbonatation partielle et les techniques de caractérisation microstructurale (ATG, DRX et RMN) ont montré que :

- Le CaCO_3 des échantillons carbonatés est produit à partir de l'ensemble des phases hydratées (portlandite, AFm, AFt et C-S-H) et pas seulement à partir de la portlandite. Les réactions semblent concomitantes. La contribution de chacune des phases à la formation de CaCO_3 dépend du liant utilisé. La majorité des calcium proviennent de la portlandite pour CEM I, CEM I MK(25%) et CEM I V(30%). Ils proviennent principalement des C-S-H pour le CEM III/A.
- Les phases AFm et AFt se dégradent sous carbonatation et l'aluminium libéré de ces phases s'incorpore dans les C-S-H. De plus, la carbonatation produit une faible quantité de carboaluminates.
- Les C-S-H des échantillons carbonatés se décalcifient et les chaînes de C-S-H se polymérisent et augmentent en longueur moyenne.
- La carbonatation des phases hydratées libère de l'eau qui est utilisée pour l'hydratation de phases anhydres.

4.3.4.2 Comparaison des échantillons sains et carbonatés jusqu'à masse constante à 1,5 % CO_2 et HR 65 %

Dans les conditions réelles, la surface des échantillons est complètement carbonatée. Afin d'étudier cet aspect, le protocole de carbonatation accélérée à masse constante a été utilisé sur des broyats de pâte après 1 an de temps de cure à l'eau et un séchage de 15 jours à 60 °C.

La portlandite et CaCO_3

Les résultats d'ATG des comparaisons entre échantillon sain et carbonaté en conditions accélérées à masse constante sont présentés à la Figure 91. **Le CaCO_3 formé devient une des phases majoritaires en termes de masse dans les échantillons carbonatés.** Le taux massique de CaCO_3 dans l'échantillon de CEM I est de 45 %. Il est logique que le CEM I produise davantage de CaCO_3 , vu qu'il contient à l'origine la plus forte quantité d'ions calciums (la quantité de CaO du clinker était 62 %). Le CEM I V(30%) qui contient moins de calcium (la quantité de CaO du liant anhydre est de 45 %) produit le moins de CaCO_3 . Il existe une relation linéaire croissante entre la quantité de CaCO_3 produite et le pourcentage de CaO des liants anhydres (Figure 92). Cette formation de CaCO_3 se fait au détriment de la portlandite et des autres phases. La portlandite a même disparu de l'échantillon carbonaté CEM III/A et n'apparaît plus sur les diffractogrammes. Pour les autres échantillons, ce

traitement de carbonatation à masse constante n'a pas complètement fait disparaître la portlandite (Figure 93). Il y a plusieurs explications possibles :

- Il n'y a pas assez de CO_3^{2-} dans la solution interstitielle,
- La portlandite n'est pas facilement accessible du fait notamment de la formation de CaCO_3 à sa surface,
- La cinétique de dissolution de la portlandite est très lente.

Le pourcentage molaire d'ions calcium sous la forme CaCO_3 est de 70 % dans l'échantillon carbonaté au lieu de 8 % pour le CEM I et de 48 % au lieu de 15 % pour le CEM I V(30%) (Figure 93).

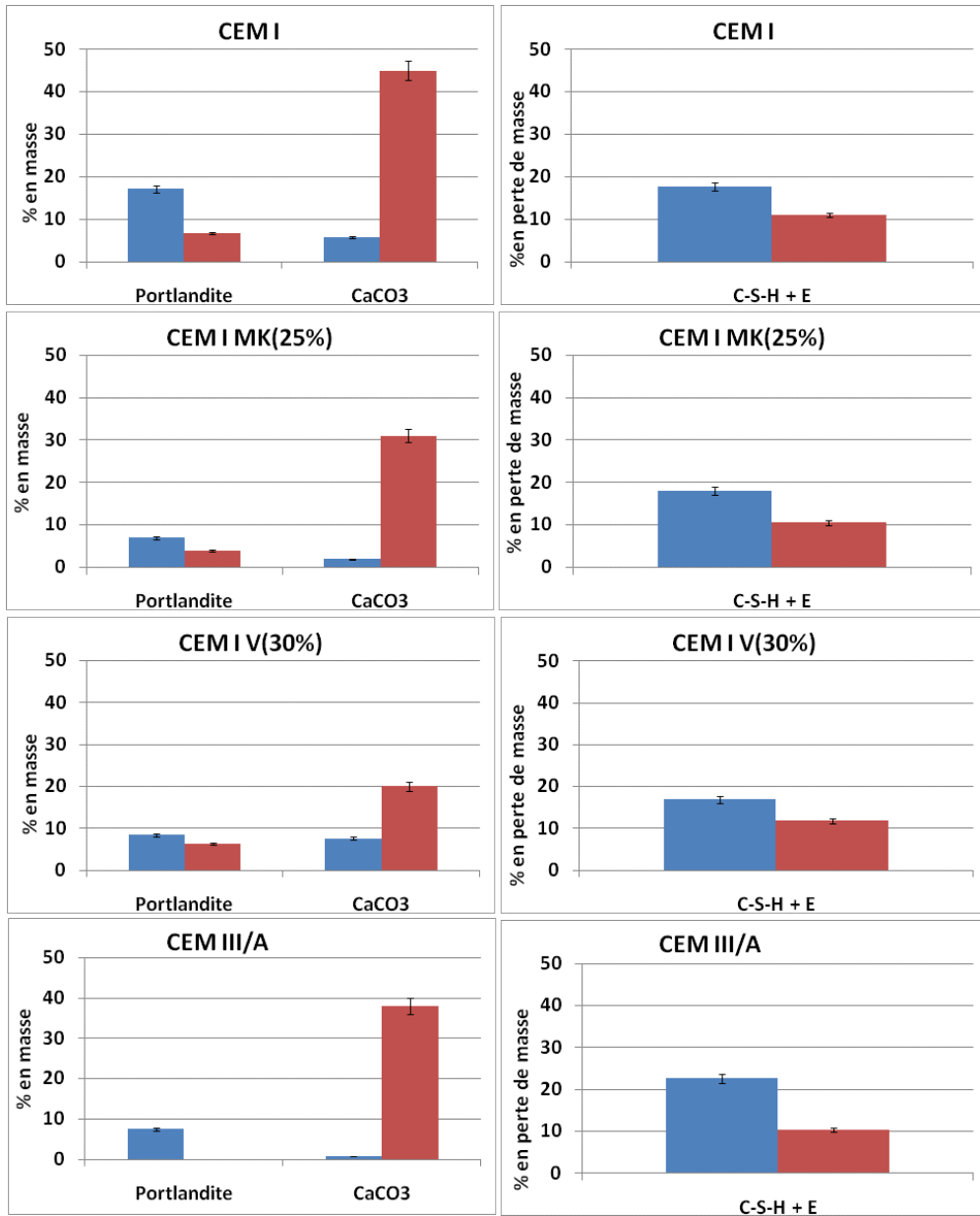


Figure 91 Comparaison des résultats d'ATG des pâtes de ciments sains (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau.

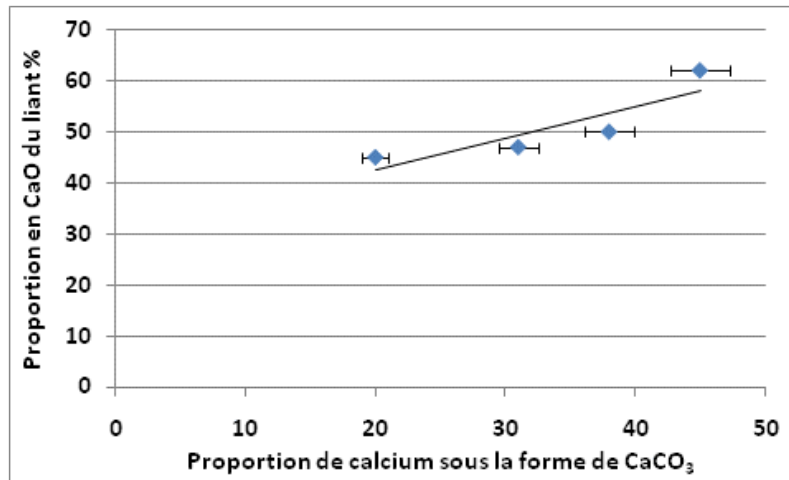


Figure 92 Comparaison de la proportion en CaO initiale du liant avec les proportions d'ions calcium sous la forme de CaCO₃ pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées jusqu'à masse constante (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 1 an de temps de cure à l'eau.

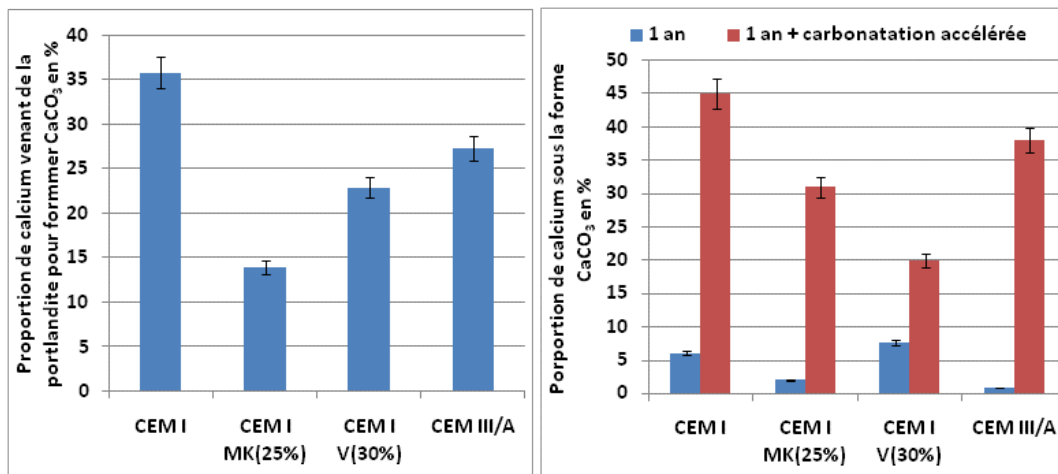


Figure 93 Avancement de la carbonatation de la portlandite pour des broyats de pâtes carbonatées après 1 an de temps de cure à l'eau (à gauche) et proportion de calcium sous la forme de CaCO₃ pour des broyats de pâtes saines et carbonatées après 1 an de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en conditions accélérées jusqu'à masse constante (1,5 % CO₂ et HR 65 %).

L'ATG permet de déterminer la provenance des calciums pour former le CaCO₃ dans l'échantillon carbonaté en utilisant les relations suivantes :

$$(48) \quad n_{Ca,carbonatation} = n_{CaCO_3,C} - n_{CaCO_3,S}$$

$$(49) \quad n_{Ca,portlandite} = n_{portlandite,C} - n_{portlandite,S}$$

$$(50) \quad n_{Ca,phases\ aluminates} = n_{phases\ aluminates,C} - n_{phases\ aluminates,S}$$

$$(51) \quad n_{Ca,CSH} = n_{Ca,carbonatation} - n_{Ca,portlandite} - n_{Ca,phases\ aluminates}$$

où :

$n_{Ca,carbonatation}$: nombre total de mole de calcium produit dans $CaCO_3$ durant la carbonatation

$n_{CaCO_3,C}$: nombre de mole de calcium dans $CaCO_3$ de l'échantillon carbonaté

$n_{CaCO_3,S}$: nombre de mole de calcium dans $CaCO_3$ de l'échantillon sain

$n_{Ca,portlandite}$: nombre de mole de calcium perdu lors de la décalcification de la portlandite de l'échantillon sain

$n_{portlandite,C}$: nombre de mole de calcium dans la portlandite de l'échantillon carbonaté

$n_{portlandite,S}$: nombre de mole de calcium dans la portlandite de l'échantillon sain

$n_{Ca,phases aluminates}$: nombre de mole de calcium perdu lors de la décalcification des phases aluminates de l'échantillon sain

$n_{phases aluminates,C}$: nombre de mole de calcium dans les phases aluminates de l'échantillon carbonaté

$n_{phases aluminates,S}$: nombre de mole de calcium dans les phases aluminates de l'échantillon sain

$n_{Ca,CSH}$: nombre de mole de calcium perdu lors de la décalcification des C-S-H de l'échantillon sain

D'après la Figure 94, pour une même quantité de $CaCO_3$ produite ce qui est le cas pour le CEM I et le CEM III/A, la provenance des calciums pour former $CaCO_3$ n'est pas la même. Ces résultats sont en désaccords avec ceux de PETER (PETER, et al. 2008) obtenus sur CEM I par simulation et qui trouvait que la quantité en provenance de la portlandite représentait trois fois la quantité en provenance des C-S-H et ce pour n'importe quel avancement de la carbonatation.

Comme il a été dit précédemment (GROVES et RODWAY 1990) (THIERY 2005), les cristaux de $CaCO_3$ se forment à la surface de la matière carbonatable. Cette formation de gangue représente une barrière pour que les ions de la portlandite puissent diffuser jusqu'à la solution interstitielle. C'est pour cette raison que même si une carbonatation à masse constante a été faite, les limites diffusionnelles font que le processus de carbonatation demeure incomplet (JOHNSTONE et GLASSER 1992). De nombreux auteurs (RAHMAN et GLASSER 1989) (GROVES et RODWAY 1990) font également ce constat. D'autres auteurs (DHEILLY, et al. 2002) remarquent que la carbonatation est freinée dès que 50 à 60 % de la portlandite est consommée. Il est à noter également la forte diminution (plus de 40 % selon les liants) des quantités d'eau présentes dans le groupe C-S-H + E (Figure 91). Il semble que le CEM I V(30%) résiste le mieux à ce processus de carbonatation.

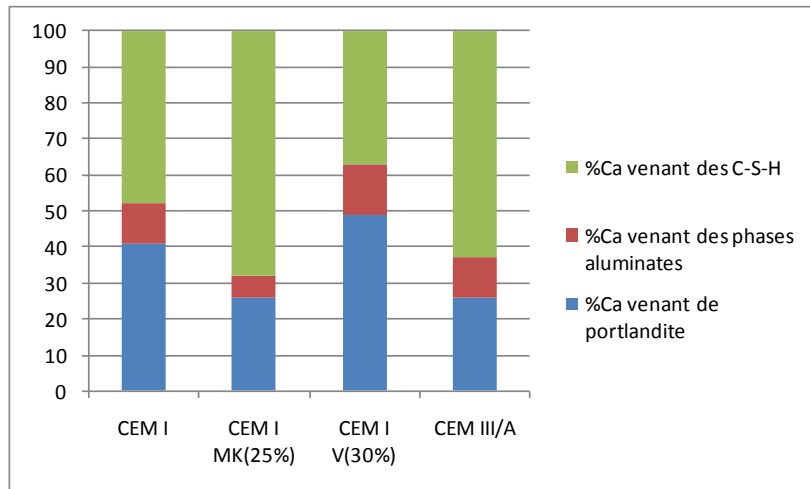


Figure 94 Provenance des calciums formant le CaCO_3 après une carbonatation en conditions accélérées à masse constante après 1 an de temps de cure à l'eau.

En diffraction des rayons X, la phase cristallisée principale des échantillons carbonatés est la calcite (raie à $3,03 \text{ \AA}$) comme le montre la Figure 95. Les phases en moyenne teneur sont la vatérite ($3,28 \text{ \AA}$) et aussi apparaissent des traces d'aragonite ($3,39 \text{ \AA}$). Selon, les études antérieures (SAUMAN 1971), la calcite, la vatérite et l'aragonite sont différentes phases cristallographiques de CaCO_3 . La variété du cristal de CaCO_3 dépend de la phase à partir de laquelle il a été créé et du pH de la solution interstitielle (TAI et CHEN 1995) (DROUET 2010). L'aragonite et la vatérite étant moins stables que la calcite, ils peuvent évoluer vers la calcite au cours du temps (OGINO, SUZUKI et SAWADA 1987). La portlandite donne généralement de la calcite et les autres phases (C-S-H et phases aluminates) aboutissent à de la vatérite et de l'aragonite (DROUET 2010). C'est ce qui est vu lorsque l'on compare les diffractogrammes des échantillons carbonatés de CEM I et de CEM III/A avec leurs états sains. Le pic de vatérite par rapport à celui de la calcite représente seulement 20 % pour le CEM I et 60 % pour le CEM III/A. Or d'après la Figure 94, les calciums dans la formation de CaCO_3 viennent principalement des C-S-H pour le CEM III/A et la provenance est partagée entre les C-S-H et la portlandite pour le CEM I. **La vatérite est donc bien issue des C-S-H** et sa présence est un témoin de la dégradation (décalcification) des C-S-H.

D'après les résultats de cette étude, la présence importante de vatérite et d'aragonite montre qu'il y a dégradation des C-S-H et aussi probablement des phases aluminates, la quantité d'ettringite diminuant fortement. Ceci confirme les résultats de la section 4.3.4.1. Enfin, au niveau des autres phases aluminates, la comparaison des diffractogrammes des échantillons sains et carbonatés montre la présence sous forme de traces de monocarboaluminates en faibles quantités. Cette formation est due aux réactions entre les carbonates CO_3^{2-} avec les AFm. **Les faibles quantités produites de monocarboaluminates sont dues à la dégradation des phases AFm** (Figure 96).

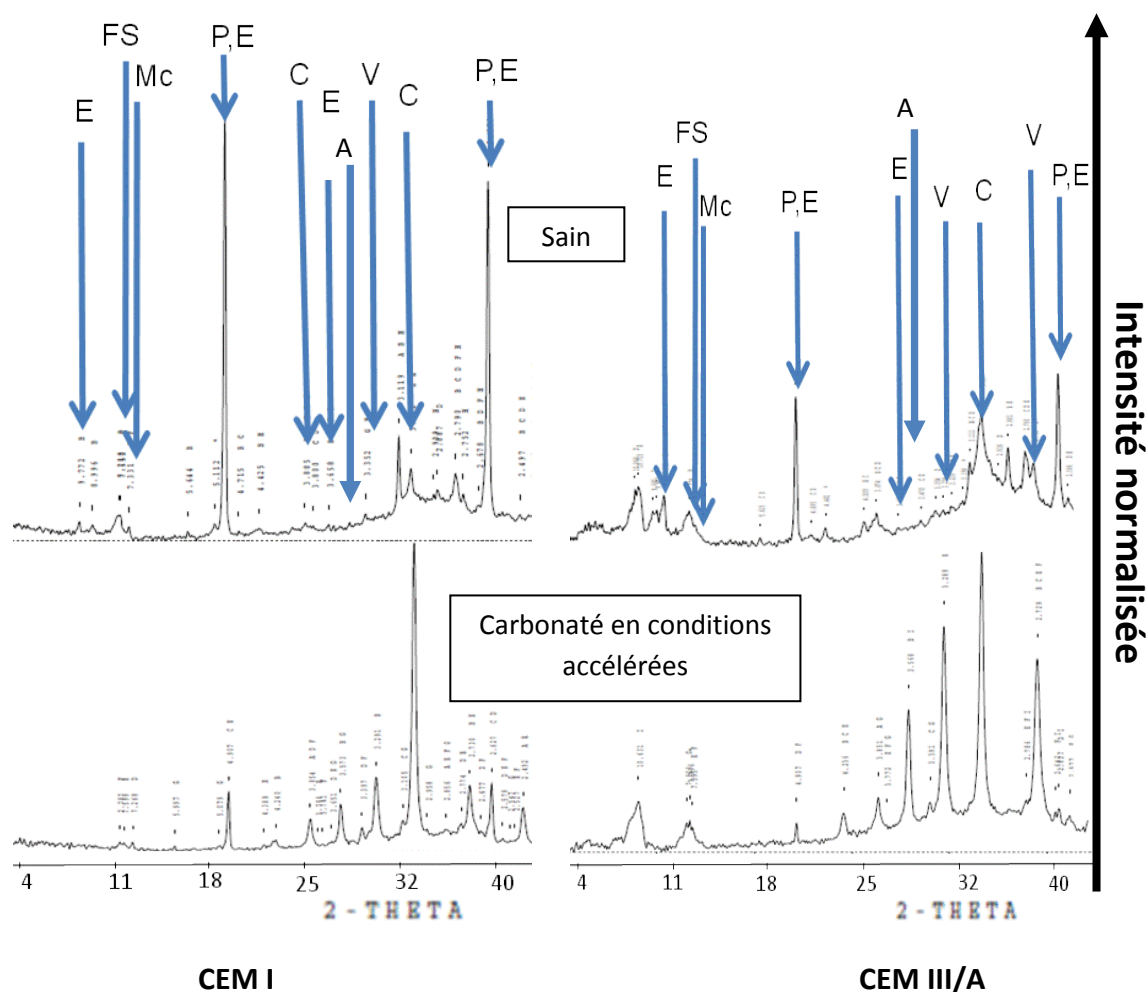


Figure 95 Comparaison des diffractogrammes des pâtes de ciments sains (en haut) et carbonatées (en bas) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. Ettringite (E), sels de Friedel (FS), monocarboaluminates (Mc), portlandite (P), calcite (C), vaterite (V), aragonite (A).

Les phases aluminates

Les comparaisons des proportions des espèces aluminates entre échantillon sain et carbonaté en conditions accélérées à masse constante obtenue par la RMN de l'²⁷Al sont présentées à la Figure 96. Les phases AFm et AFt des échantillons carbonatés évoluent massivement vers des aluminiums de configuration tétraédrique. Par exemple, l'échantillon carbonaté de CEM III/C a 80 % de ses aluminiums en configuration tétraédriques au lieu de 42 % pour l'échantillon sain. Il semblerait donc que **les aluminiums des phases aluminates qui se décalcifient se retrouvent massivement incorporés dans les feuillets de C-S-H éventuellement décalcifiés**. Le rapport AFm/AFt pour les échantillons carbonatés du CEM I de Lumbres et CEM I V(30%) augmente. Ce rapport diminue pour les liants au métakaolin et le CEM III/A. Il est difficile d'expliquer les différences d'évolution entre les liants. Les trois liants sains ayant un rapport AFm/AFt fort diminuent lorsqu'ils sont carbonatés et c'est

l'inverse pour les autres liants ce qui traduit un **rééquilibrage des phases AFm et AFt sous carbonatation**. Mais pour le CEM I V(30%), il n'y a pas d'explication, les phases AFm semblent avoir été moins dégradées que les phases AFt. Les études sur la dégradation des phases aluminates par la carbonatation sont rares dans la littérature (SAUMAN 1971) (ZHOU et GLASSER 2000) (BALONIS, et al. 2010). Ces études indiquent que la carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium produit du carbonate de calcium, des hydroxyde d'aluminium et du gypse qui est très soluble dans l'eau et réactif. Des réactions secondaires peuvent alors se produire comme la reformation d'ettringite s'il y a présence de portlandite et d'eau.

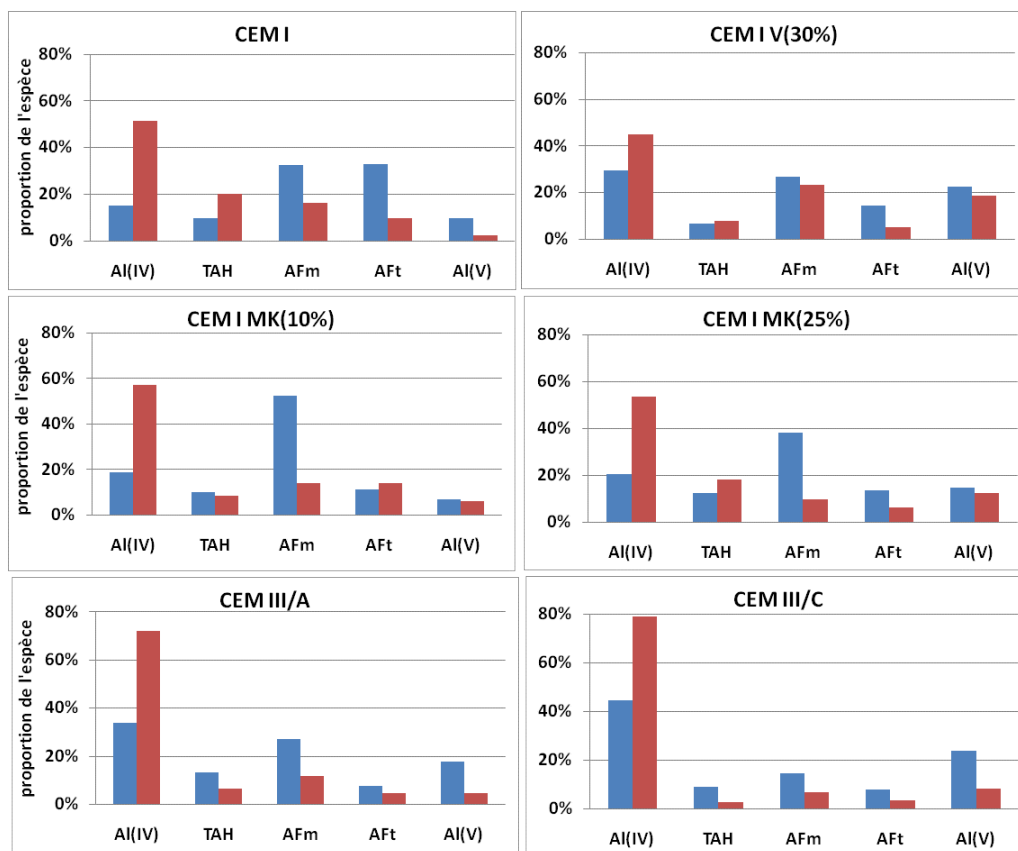


Figure 96 Comparaison des proportions des espèces aluminates des pâtes de ciment saines (en bleu) et carbonatées (en rouge) en conditions accélérées à masse constante (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau.

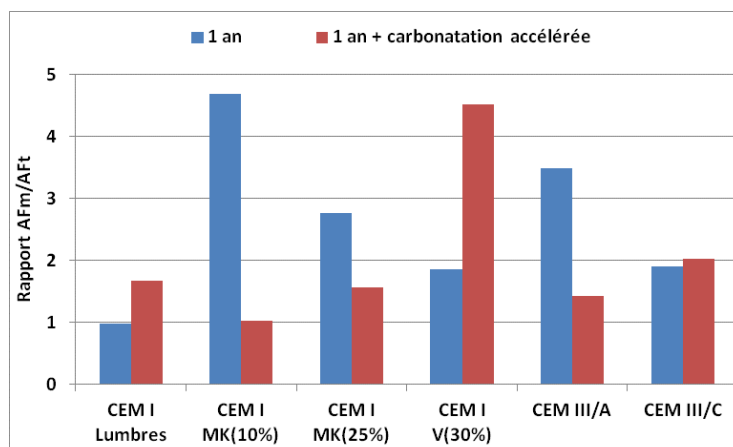


Figure 97 Comparaison de rapports AFm/AFt des échantillons sains et carbonatés en conditions accélérées à masse constante après 1 an de temps de cure à l'eau.

Les C-S-H

En ce qui concerne les C-S-H des échantillons carbonatés, les résultats obtenus par RMN du ^{29}Si à la Figure 98 montrent que **les longueurs moyennes de chaînes augmentent pour tous les échantillons carbonatés exceptés pour le CEM I V(30%)**. Pour ce dernier liant, ceci signifie que les chaînes se coupent sous l'effet de la carbonatation. Le liant sain CEM I V(30%) a les longueurs moyenne de chaînes les plus grandes. Or les longueurs moyennes de chaînes sont similaires pour les échantillons carbonatés entre le CEM I V(30%) et le CEM I MK(25%) qui est proche en termes de taux d'additions minérales. Cette similitude signifie qu'il existe peut-être une longueur de chaîne optimale vers laquelle tendent les échantillons carbonatés.

Les produits de dégradation des C-S-H (Q^3+Q^4) augmentent aussi (voir Figure 99) au détriment de la quantité de C-S-H (Q^1+Q^2) (voir Figure 99). **Les chaînes de C-S-H en se décalcifiant se polymérisent massivement jusqu'à former du gel de silice**. Les décompositions des spectres de RMN du ^{29}Si des échantillons carbonatés font aussi apparaître la possibilité qu'il y ait, en plus des Q^4 et Q^3 , des $Q^4(1Al)$ ou même des $Q^3(1Al)$ c'est-à-dire des siliciums entourés par quatre voisins dont un ou deux aluminiums confirmant ainsi les données de RMN de l' ^{27}Al . Mais ces espèces $Q^4(1Al)$ et $Q^3(1Al)$ ont un déplacement chimique trop proche des autres espèces pour être clairement identifiées. En toute rigueur, leurs présences ne peuvent qu'être supposées. Les résultats de la Figure 99 montrent que les espèces anhydres (Q^0) des échantillons carbonatés diminuent fortement et donc **le taux d'hydratation lui augmente**. Le processus de carbonatation permet donc une hydratation supplémentaire du matériau. Cependant, après carbonatation jusqu'à masse constante, les quantités de C-S-H n'augmentent pas. Les phases anhydres ont pu se décalcifier directement jusqu'à former du gel de silice.

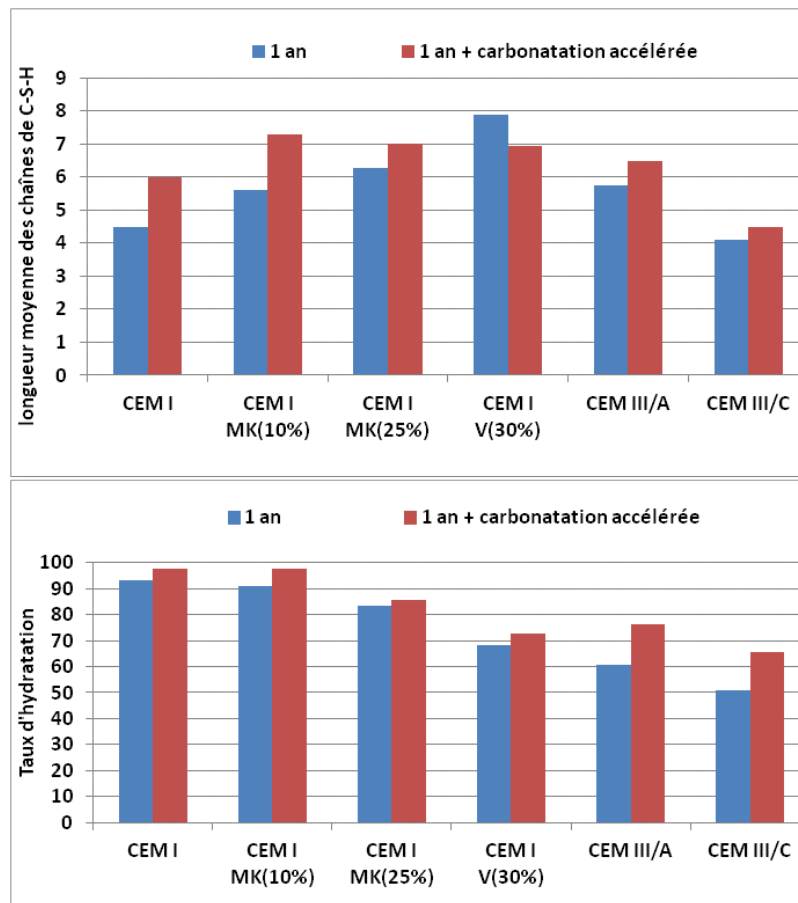


Figure 98 Comparatif des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H ($2 + 2 Q^2/Q^1$) et du taux d'hydratation des phases anhydres ($1 - Q^0$) obtenus par la RMN du ^{29}Si sur broyats de pâtes saines après 1 an de cure à l'eau (en bleu) ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation accélérée à masse constante à 1,5 % CO_2 et 65 % HR (en rouge).

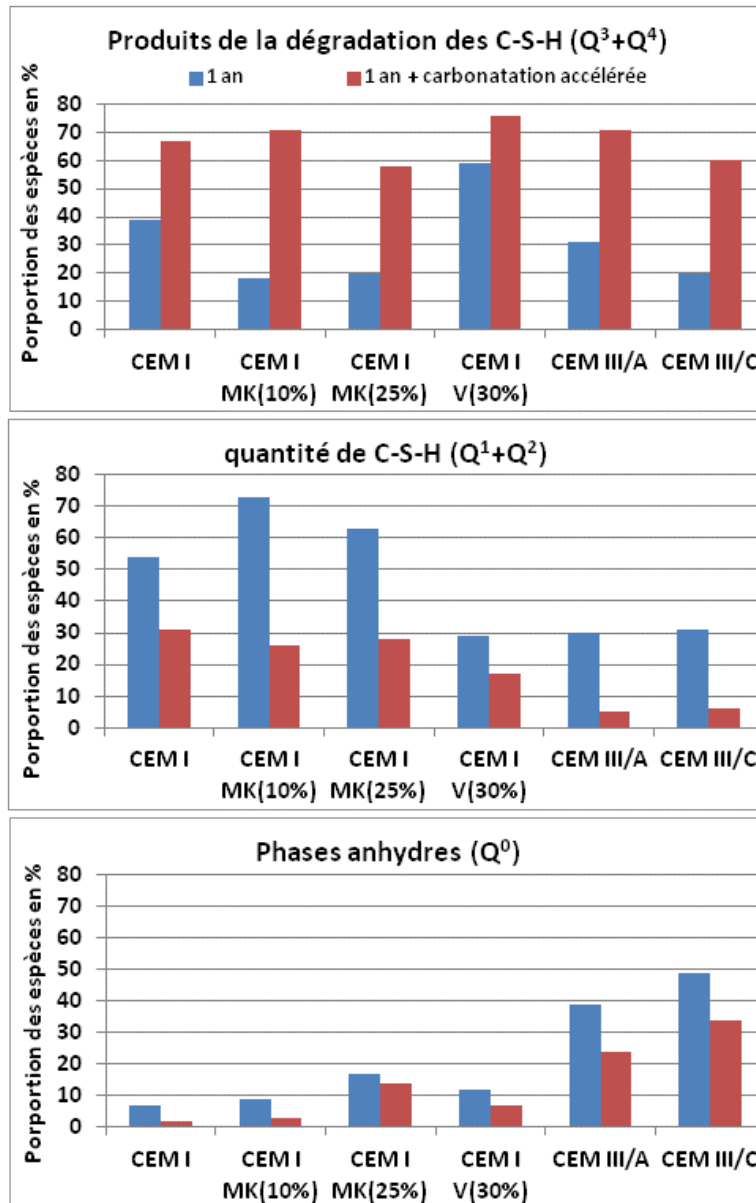


Figure 99 Comparaison des phases anhydres (Q⁰), des quantités de C-S-H (Q¹+Q²) et des produits de dégradation de C-S-H (Q³+Q⁴) entre les broyats de pâtes saines et carbonatées après 1 an de cure à l'eau. Les broyats ont été carbonatés en enceinte jusqu'à masse constante (1,5 % CO₂ et HR 65 %).

Il n'est pas surprenant de voir que sur la Figure 100, le C/S diminue dans tous les C-S-H carbonatés pour tous les échantillons confirmant bien la **décalcification massive des C-S-H**. Les baisses les plus drastiques de 77 % et 75 % concernent respectivement le CEM I et le CEM III/A. L'avancement de la décalcification des échantillons a pu être quantifié en utilisant la formule de calcul suivante :

$$(52) \quad \% Ca, CSH = \frac{n^{\circ}CSH - nCSH}{n^{\circ}CSH}$$

Où $n^{\circ}\text{CSH}$ est le nombre de mole de calcium présent dans les C-S-H dans les échantillons sains et $n\text{CSH}$ est le nombre de mole de calcium présent dans les C-S-H de l'échantillon carbonaté jusqu'à masse constante. Les résultats sont présentés à la Figure 101.

Il reste encore des calciums dans les C-S-H et le produit de dégradation final qui est le gel de silice amorphe n'est donc pas atteint. Le CEM I V(30%) a le plus faible avancement de la décalcification ce qui est en accord avec les résultats d'ATG et les prises de masse. Ce liant paraît être très résistant à la décalcification de ses phases hydratées.

Le H/S des échantillons carbonatés diminue (Figure 102). En se polymérisant les chaînes de C-S-H semblent libérer de l'eau. Cette eau n'est pas détectée par l'ATG elle est donc probablement utilisée par ailleurs. Cette eau permettrait l'hydratation de nouveaux produits expliquant ainsi la baisse des phases anhydres.

La teneur massique calculée en alumine dans les phases C-S-H + gel de silice des échantillons carbonatés augmente (Figure 103). La plus forte augmentation a lieu pour le CEM I (un facteur 4) et la plus faible pour CEM I V(30%) (avec 25 % d'augmentation). Cette forte augmentation est due au fait qu'il y avait très peu d'alumine dans les C-S-H du CEM I sain. La teneur en alumine des C-S-H carbonatés des échantillons est comprise entre 11 et 12,5 % et est dans les mêmes ordres de grandeur pour tous les échantillons. Il semblerait donc qu'il y ait une teneur maximale d'alumine dans les C-S-H. En présence de tétraèdre de silicium, les tétraèdres d'aluminium obéissent à la loi de Löwenstein : deux atomes d'aluminium ne peuvent être connectés par un atome d'oxygène. Cette règle limite en effet le nombre d'aluminium pouvant être incorporé. Ces augmentations en teneur d'alumine dans les C-S-H sont dues à deux phénomènes. Le premier est qu'il y a effectivement une incorporation d'aluminiums en provenance des phases AFt et AFm qui sont dégradées par la carbonatation. Le second effet est qu'il y a un départ de calcium et d'eau dans les C-S-H qui sont dégradés par la carbonatation ce qui provoque une diminution de la quantité globale des C-S-H dans les pâtes (Figure 104). La proportion d'aluminium augmente donc mécaniquement. Au vu de la quantité d'alumine présente, **les C-S-H forment un gel d'aluminosilicate lors de la carbonatation** plutôt qu'un gel de silice.

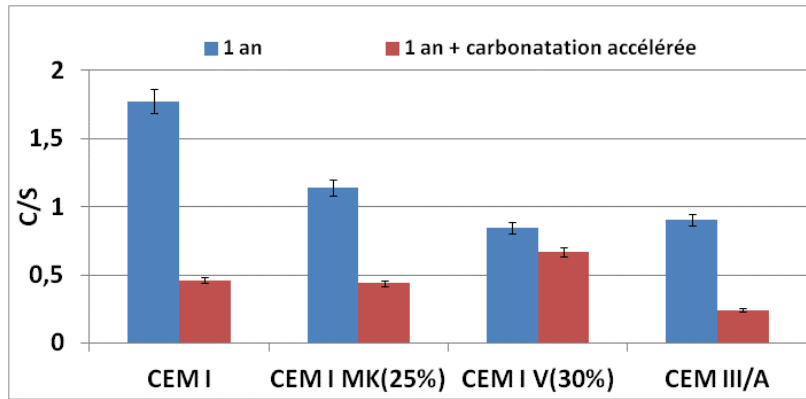


Figure 100 Comparatif des C/S des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an de cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

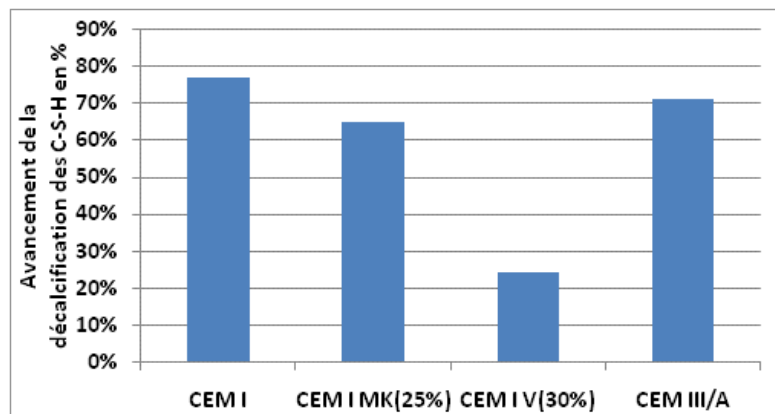


Figure 101 Avancement de la décalcification des broyats de pâtes carbonatées à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau.

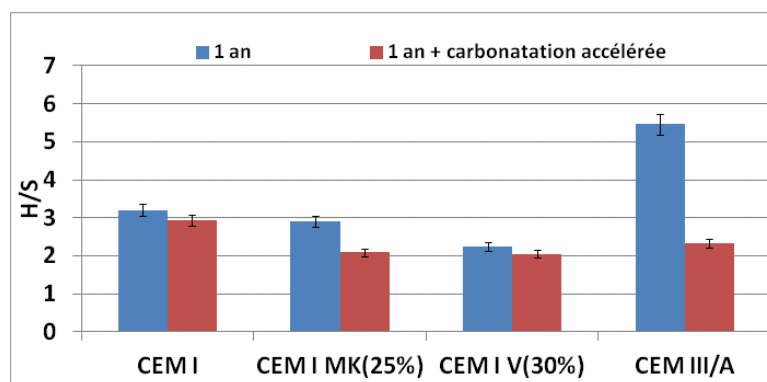


Figure 102 Comparatif H/S des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

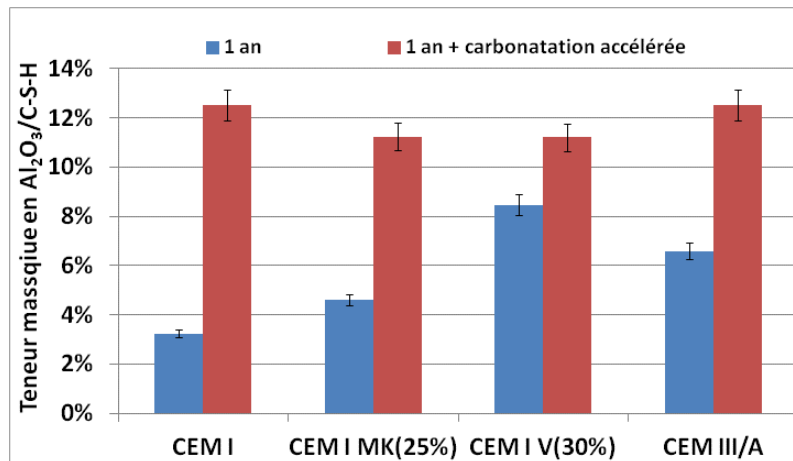


Figure 103 Comparatif de la teneur massique en alumine des C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR).

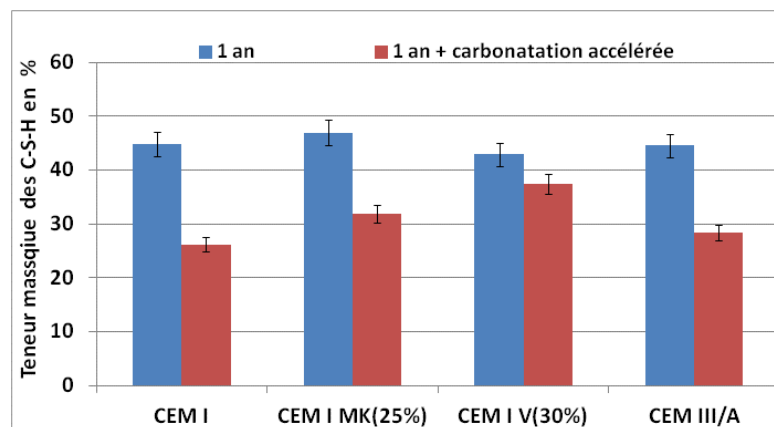


Figure 104 Comparatif de la teneur massique en C-S-H des broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau ou carbonatées après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR).

Les comparaisons des teneurs massiques de chacune des phases des échantillons sains et carbonatés sont présentées comme synthèse des différents résultats obtenus à la Figure 105 pour respectivement le CEM I, le CEM I MK(25%), le CEM I V(30%) et le CEM III/A. L'augmentation de masse de l'échantillon due à l'arrivée de CO_2 produit également un effet de dilution des phases. En effet, dans les calculs il a été choisi de ramener les masses d'échantillons à 100 grammes. Comme observé précédemment pour le traitement en carbonatation partielle, les quantités « autres phases » augmentent. Le problème est de savoir si au cours du traitement de carbonatation, d'autres phases apparaissent ou augmente réellement ou si c'est du à la méthode de calcul. En effet, les quantités de ces phases sont calculées par différence du total avec la somme des phases ayant pu être quantifiées et ne sont donc pas accessibles directement. Enfin, aucune des techniques utilisées dans cette thèse n'a montré l'apparition de nouvelles phases.

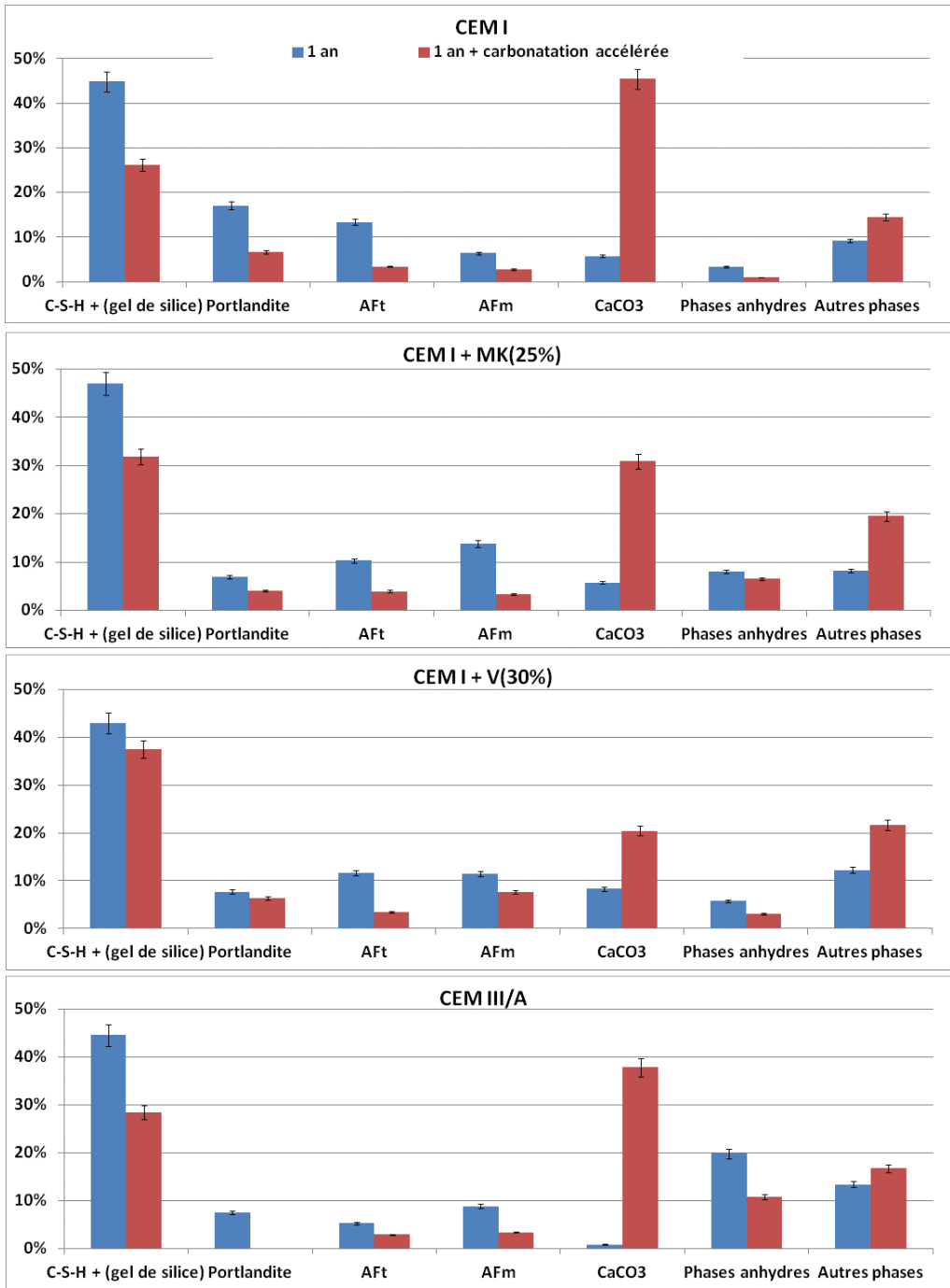


Figure 105 Comparatif des teneurs massiques des différentes phases obtenues sur broyats de pâtes saines après 1 an cure à l'eau (en bleu) ou carbonatée après 1 an de cure à l'eau + carbonatation à masse constante à 1,5 % CO₂ et 65 % HR (en rose).

Bilan sur l'effet de la carbonatation jusqu'à masse constante sur les échantillons de cette étude

Le traitement de carbonatation à masse constante a montré que :

- Toutes les phases hydratées (portlandite, C-S-H, AFt et AFm) subissent une dégradation. La décalcification de ces phases est la principale cause de ces dégradations.
- Le CaCO_3 qui se forme durant la carbonatation devient une des phases majoritaires.
- Le processus de décalcification n'est pas total. Il reste de la portlandite dans tous les échantillons exceptés le CEM III/A. Ce reliquat de portlandite est dû à la formation de carbonate de calcium à la surface créant une barrière diffusionnelle. De plus, les C-S-H ne perdent pas tous leurs ions calciums et leur structure n'évolue pas complètement jusqu'au gel de silice.
- Les aluminiums en provenance des phases AFm et AFt dégradées par la carbonatation s'incorporent massivement dans les C-S-H dégradés.
- Les phases AFm restantes forment avec CO_3^{2-} relativement peu de monocarboaluminates.
- Les phases anhydres diminuent également en quantité.

4.3.4.3 Profils de carbonatation

Des profils de carbonatation ont été réalisés par ATG sur des disques (5x10 cm) de pâtes carbonatées en unidirectionnel (2 mois à 1,5 % CO_2 et HR 65 %) après 1 an de temps de cure à l'eau (voir section 3.3.2). Les résultats sont présentés à la Figure 106 avec la profondeur de carbonatation mesurée à la phénolphthaléine. D'après ces résultats, il semble que la quantité mesurée de portlandite autour du front soit aux alentours de 5 % pour les trois liants étudiés. Ce résultat va dans le sens d'une **quantité minimale de portlandite au-dessus de laquelle le pH de la solution interstitielle peut être maintenu par l'équilibre de dissociation de cette phase**. Cette quantité est un peu plus grande pour le CEM I, en raison de la formation de calcite sur la portlandite qui gêne sa dissolution. Le cas est similaire pour le CEM I V(30%). Il reste d'ailleurs une petite quantité de portlandite pour les échantillons proches de la surface indiquant l'impossibilité de cette phase à pouvoir se dissoudre pour ces deux liants. Ce résidu de portlandite est observé par plusieurs auteurs (GROVES et RODWAY 1990) (JOHNSTONE et GLASSER 1992) (LAMMERTIJN 2008) pour des essais en carbonatation accélérée, en revanche pour des études *in situ* (BAROGHEL-BOUNY, GAWSEWITCH, et al. 2004) la consommation de cet hydrate est totale en surface. La différence de résultat est expliquée par le fait que les faibles concentrations de CO_2 dans l'air ralentissent les réactions de carbonatation laissant le temps aux ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} de diffuser dans la solution interstitielle, la cristallisation de CaCO_3 n'a donc pas forcément lieu sur les cristaux de portlandite. Les résultats d'ATG à 1 mm sont similaires avec les résultats sur broyats carbonatés à masse constante (voir section 4.3.4.2) justifiant le choix de les utiliser par la suite pour la diffusion ionique.

La Figure 108 compare l'évolution des phases obtenues par ATG en fonction des liants. Le CEM I présente un profil plus raide pour ce qui est des quantités de portlandite et de CaCO_3

par rapport aux deux autres liants ce qui explique pourquoi la profondeur de carbonatation est le plus faible de tous les liants.

Il est intéressant de constater que la perte d'eau associée au C-S-H+E suit une évolution similaire pour les 3 liants alors que le front de pénétration de la carbonatation n'est pas le même. Il s'ensuit que la modification des C-S-H par la carbonatation a bien lieu en parallèle de la dissolution de la portlandite et qu'elle semble indépendante des quantités de cette dernière.

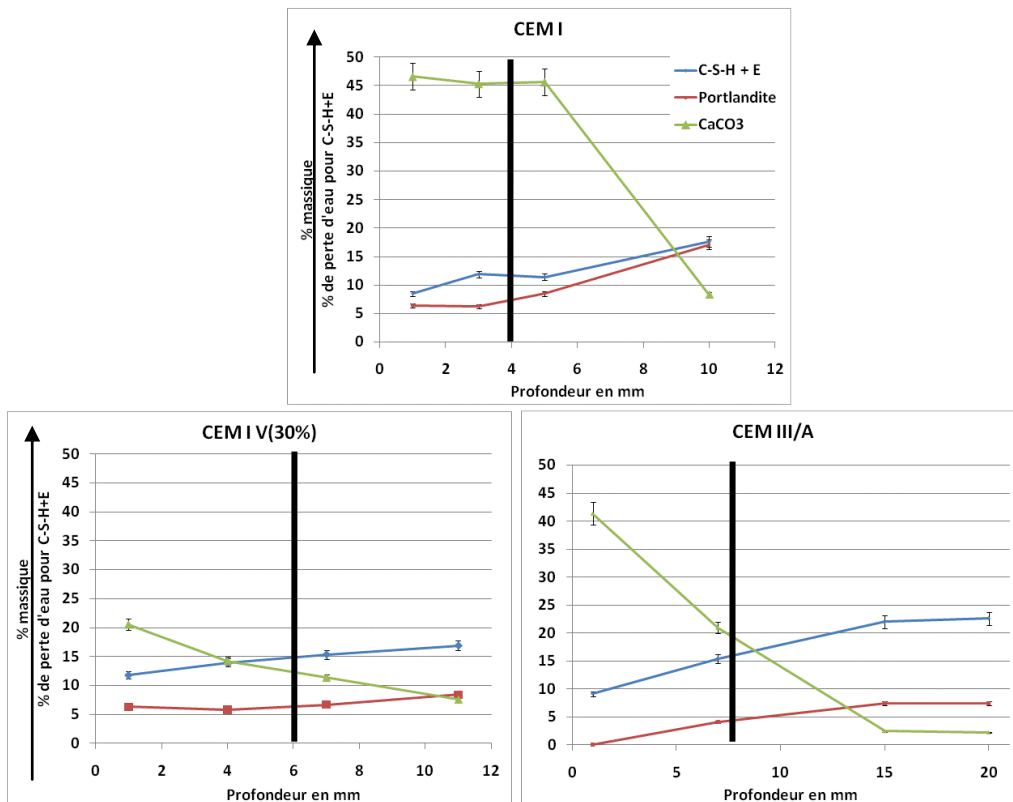


Figure 106 Comparatif des teneurs massiques ou des pertes de masse (pour C-S-H+E) des phases obtenues par ATG sur des éprouvettes carbonatées (2 mois 1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la profondeur. La barre noire symbolise la profondeur de pénétration de la carbonatation mesurée à la phénolphaléine.

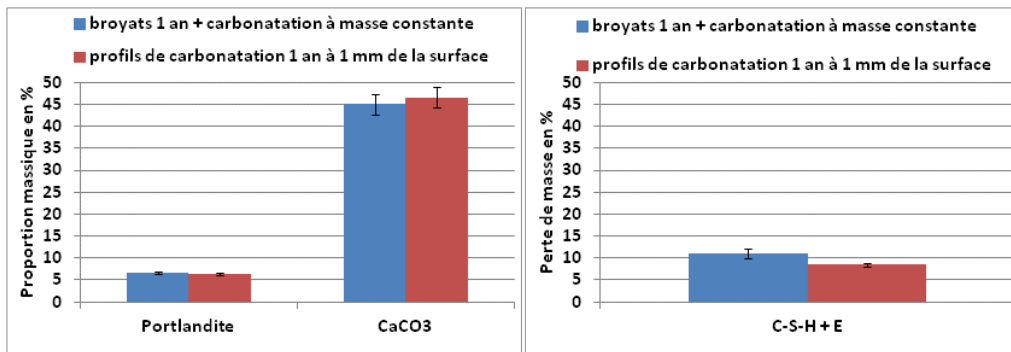


Figure 107 Comparaison des broyats carbonatés jusqu'à masse constante et du prélèvement à 1 mm de la surface d'une éprouvette de pâtes CEM I carbonatés en unidirectionnelle pendant 2 mois. Les traitements de carbonatation sont effectués en enceinte (1,5 % CO₂ et HR 65 %). N.B. : la profondeur de carbonatation mesurée après projection de phénolphtaléine est de 4 mm.

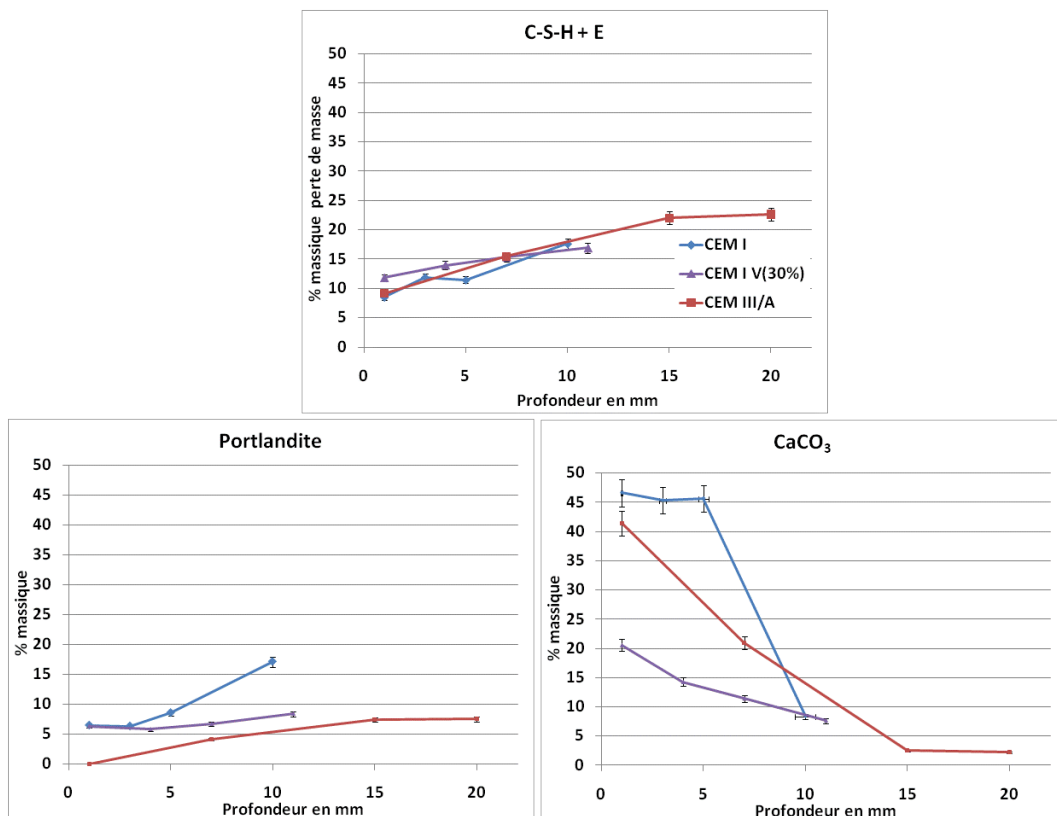


Figure 108 Comparatif des teneurs massiques ou des pertes de masse (pour C-S-H+E) des phases obtenues par ATG sur des éprouvettes carbonatées (2 mois à 1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la profondeur.

4.4 Conclusions

La première partie de ce chapitre a permis de caractériser l'état sain des matériaux de cette étude. En particulier l'impact de la nature et du taux de l'addition minérale (métakaolin, cendres volantes ou laitier) et le temps de cure à l'eau ont été mis en évidence. Dans un second temps, une comparaison entre l'état sain et différents états carbonatés a été présentée. L'utilisation de techniques complémentaires de caractérisation (ATG, DRX et RMN) a permis une quantification massique des différentes phases de la matrice cimentaire et de suivre l'évolution de chacune de ces phases en fonction du temps de cure à l'eau.

Sur pâte saine, le CEM I de référence a l'hydratation la plus rapide. Sa porosité à l'eau se stabilise avant 91 jours et son réseau poreux est peu modifié après 28 jours de temps de cure à l'eau. Cependant, sa matrice cimentaire continue d'évoluer. L'hydratation produit davantage de C-S-H au cours du temps ce qui peut être relié au fait que sur béton les résistances en compression augmente au-delà de 91 jours. Son taux d'hydratation évalué par la RMN du ^{29}Si sur pâte saine à un an est proche des 93 %. En outre, le CEM I a une quantité importante de portlandite (18 %) ce qui lui permet de résister davantage à la baisse du pH due à la carbonatation, le front de pH (mesuré par la phénophtaléine) est donc le plus faible de tous pour une même durée d'exposition au CO_2 . Ces résultats ont été mis en évidence par les expériences de carbonatation accélérée sur éprouvettes (test à la phénophtaléine et profil ATG) mais également sur broyats de pâte partiellement carbonatés. Sur ces derniers, il y avait peu de modification de la matrice cimentaire. En revanche, d'après les profils ATG, il y a un effet de cette carbonatation sur les C-S-H en aval du front de carbonatation mesurée à la phénophtaléine. Pour une carbonatation à masse constante, le CEM I possède toujours de la portlandite (5 %) mais celle-ci est incapable de se dissocier dans le milieu pour maintenir le pH. L'hypothèse la plus probable est que cette incapacité est due à la formation massive de calcite à sa surface empêchant la diffusion des espèces. La décalcification des phases aluminates provoquent leur dissolution et libèrent des aluminiums. Les C-S-H aussi se décalcifient, le calcium forme de la vaterite et de l'aragonite qui a pu être observée en DRX. Les C-S-H se transforment en gel de silice ou plus vraisemblablement en gel d'aluminosilicate car dans cette phase la RMN a pu mettre en évidence une incorporation d'aluminium (les aluminiums représentent 12 % dans cette phase au lieu de 3 % dans les C-S-H des échantillons non carbonatés).

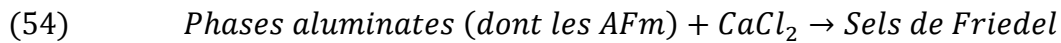
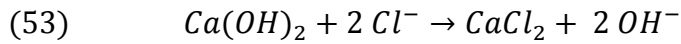
Pour l'ensemble des liants, l'ATG a mis aussi en évidence une diminution de la quantité d'eau contenue dans les C-S-H. Cette observation est à mettre en parallèle avec la diminution des phases anhydres observées en RMN ^{29}Si . L'eau libérée durant le processus de carbonatation permet la poursuite des réactions d'hydratation interrompues lors de l'étape de séchage. Ce mécanisme a été d'ailleurs observé pour l'ensemble des liants. La formation de CaCO_3 qui a lieu dans les pores a pour conséquence que la porosité à l'eau diminue ainsi que la taille des pores. La formation de nouveaux hydrates sous carbonatation peut aussi contribuer à la diminution de la porosité.

Les liants sains au métakaolin ont un réseau poreux qui évolue au cours du temps vers de plus petits pores. Au niveau des bétons, ils acquièrent leur maximum en résistances à la compression rapidement à 28 jours (formation rapide de C-S-H secondaire à jeune âge) mais leurs valeurs demeurent inférieures au béton CEM I à plus long terme. La différence entre les deux liants au métakaolin réside dans leur taux d'hydratation obtenu par la RMN du ^{29}Si . La pâte saine CEM I MK(10%) a un taux proche des 90 % à un an de temps cure à l'eau et seulement 83 % pour le CEM I MK(25%). Pour le CEM I MK(25%), son taux de portlandite diminue au cours du temps ce qui est une conséquence des réactions pouzzolaniques dues au métakaolin. De plus, les phases aluminates de type AFm et AFt diminuent. Il est possible qu'une partie du calcium ainsi libéré soit aussi utilisée pour les réactions pouzzolaniques. Ces liants sont moins résistants à la progression de la carbonatation du fait de leur plus faible quantité en portlandite (10 %). Une carbonatation partielle a eu des effets marqués comme une diminution des C-S-H et de la portlandite. Pour une carbonatation à masse constante, tout comme le CEM I, il reste une petite quantité de portlandite (4 %), les quantités de C-S-H et de phases aluminates diminuent au profit de la formation de CaCO_3 . La porosité ainsi que la taille des pores diminuent.

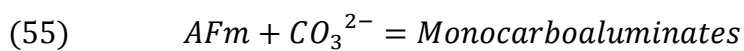
Le liant sain aux cendres volantes est évolutif pour un grand nombre de ces propriétés (résistance en compression, porosité et réseau poreux) en fonction du temps de cure à l'eau. Ces évolutions sont lentes mais régulières. Après un an de temps de cure à l'eau, sa porosité (béton ou pâte) est similaire au CEM I MK(25%) mais son taux d'hydratation plus faible (68 % au lieu de 83 %). Comme les liants au métakaolin, il consomme une partie de sa portlandite lors des réactions pouzzolaniques et l'augmentation des C-S-H est lente au cours du temps de cure à l'eau. Sa résistance à la progression de la carbonatation est de même ordre de grandeur que le CEM I MK(25%) après un an de temps de cure à l'eau mais plus faible pour un temps de cure à l'eau plus court. Lors d'une carbonatation à masse constante, paradoxalement, c'est le liant qui est le moins affecté au niveau des changements dans la matrice cimentaire. Ses taux de C-S-H, de portlandite et de phases aluminates (AFm et AFt) diminuent mais moins que pour les autres liants.

Enfin pour ce qui est des liants au laitier, leur hydratation est la plus lente de tous. A un an, le taux d'hydratation de la pâte saine CEM III/C obtenue par la RMN du ^{29}Si est de seulement 51 % et 60 % pour la pâte CEM III/A. Pour un long temps de cure à l'eau, le réseau poreux formé est fait de plus petits pores que pour le CEM I. Du fait de leur nature, ces liants forment en proportion relative beaucoup plus de C-S-H que de portlandite (7 % pour le CEM III/A et 3 % pour le CEM III/C). Les quantités de phases aluminates type AFm et AFt sont également plus faibles. La conséquence directe de leur quantité de portlandite est leur très faible résistance à la progression de la carbonatation. Les quantités de portlandite sont tellement faibles que pour une carbonatation à masse constante, cette phase disparaît complètement. La porosité à l'eau diminue. Certains pores évoluent vers des petits pores mais il y a aussi création d'une macroporosité.

Cette comparaison entre état sain et carbonaté a donc mis en évidence les modifications parfois profondes des phases de la matrice cimentaire capables de lier les ions. Pour les échantillons carbonatés, les quantités de portlandite et d'AFm nécessaires à la fixation des ions chlorures sous forme de sels de Friedel ont nettement diminué où ont complètement disparu :



De plus, une partie des AFm a formé des monocarboaluminates avec les CO_3^{2-} , les rendant potentiellement indisponibles par la suite aux ions chlorures pour la formation de sels de Friedel.



De plus, les C-S-H, l'autre phase capable de lier les ions chlorures par le biais de liaisons électrostatiques a été profondément modifiée. La carbonatation a aussi diminué la porosité totale et a fait évoluer le réseau poreux vers de plus petits pores diminuant leur connectivité. Le chapitre suivant va donc s'intéresser à l'influence de ces modifications sur les interactions et le transport ionique des ions comme les chlorures ou les sulfates.

CHAPITRE 5 : PENETRATION IONIQUE SUR MATERIAUX CIMENTAIRES SAINS ET CARBONATES EN CONDITIONS SATUREES

5.1 Introduction

L'état sain et l'état carbonaté ont été caractérisés pour tous les échantillons. Cette étude s'intéresse maintenant à la diffusion ionique sur ces deux états. Les modifications apportées par la carbonatation sont importantes : diminution de la porosité totale, évolution vers de plus petits pores et moins de connectivité, et modification/transformation des phases de la matrice cimentaire (portlandite, C-S-H et phases aluminates). Quelle va être l'influence de ces évolutions sur la diffusion ionique ? Quelle va être l'influence de la durée de carbonatation ?

En effet, dans le chapitre précédent, différentes durées de carbonatation ont été appliquées sur les échantillons. Les disques de 5 cm de hauteur (bétons ou pâtes) ont subi un traitement partiel de carbonatation en conditions accélérées d'une durée de 2 mois en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) ou en conditions naturelles (expositions en extérieur). Les broyats ont été carbonatés en conditions accélérées (1,5 % CO₂ et 65 % HR) partiellement (pendant 3 jours) ou totalement (jusqu'à masse constante).

La section suivante 5.2 s'intéresse à la diffusion des ions chlorures dans des matrices saines alors que la section 5.3 compare la diffusion des ions chlorures sur matériaux sains et carbonatés. La section 5.4 présente les résultats de la diffusion d'ions chlorures en présence d'ions sulfates. La dernière section 5.5 synthétise les différents résultats obtenus dans ce chapitre.

5.2 Diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains

5.2.1 Propriétés de « transport » (coefficients de diffusion apparents obtenus par essais de migration et de diffusion) et mesures de résistivité électriques

Les résultats des coefficients apparents de diffusion des ions chlorures ($D_{app,Cl}$) sur bétons sont présentés à la Figure 109 et à la Figure 110 (voir en Annexe B pour les pâtes dont les résultats sont similaires du point de vue du classement entre les différents liants). Ces résultats ont été obtenus par tests de migrations d'ions chlorures sous champ électrique (NT Build 492) sur des éprouvettes de bétons sortant d'une cure à l'eau suivi d'une saturation en Ca(OH)₂ pendant 72 heures (voir section 3.3.4).

Après 3 mois de cure à l'eau, **tous les $D_{app,Cl}$ des bétons se stabilisent sauf celui du béton aux cendres volantes qui présente une évolution lente mais régulière** jusqu'à 1 an de temps de cure à l'eau ce qui est conforme aux résultats expérimentaux obtenus ces dernières années par différents auteurs (CASTELOTTE et ANDRADE 2006) (SONG et KWON 2009) (AUDENAERT, YUAN et DE SCHUTTER 2010) (BAROGHEL-BOUNY, KINOMURA, et al.

2011). Les bétons au laitier ont un $D_{app,Cl}$ plus faible que tous ceux des autres bétons (inférieur à 5.10^{-12} m²/s). Les bétons au laitier sont donc plus résistants à la pénétration des ions chlorures à long terme. Ils ont en effet une structure plus tortueuse et des pores plus petits comme l'ont montré les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure au 4.2.2. La pénétration des ions chlorures est par conséquent plus difficile. De plus, l'utilisation de métakaolin permet de diminuer les $D_{app,Cl}$. Dans le cas de cette étude, avant 56 jours de cure à l'eau, les $D_{app,Cl}$ diminuent linéairement avec le taux de métakaolin. En revanche à plus long terme, le coefficient de diffusion est le même pour CEM I MK(10%) et CEM I MK(25%). Donc **à plus long terme, augmenter le taux de métakaolin n'augmente pas la résistance à la pénétration des ions chlorures.**

Pour l'échéance à 7 jours de cure à l'eau, les bétons CEM III/A et CEM III/C présentent déjà des $D_{app,Cl}$ inférieurs à celui du béton CEM I. En revanche, à seulement 7 jours de cure à l'eau, le béton CEM I V(30%) est très pénalisé. Et ce n'est qu'entre 91 jours et 6 mois de cure à l'eau que son $D_{app,Cl}$ devient inférieur à celui du béton CEM I. **La nature de l'addition minérale utilisée a donc aussi un effet sur les coefficients de diffusion.**

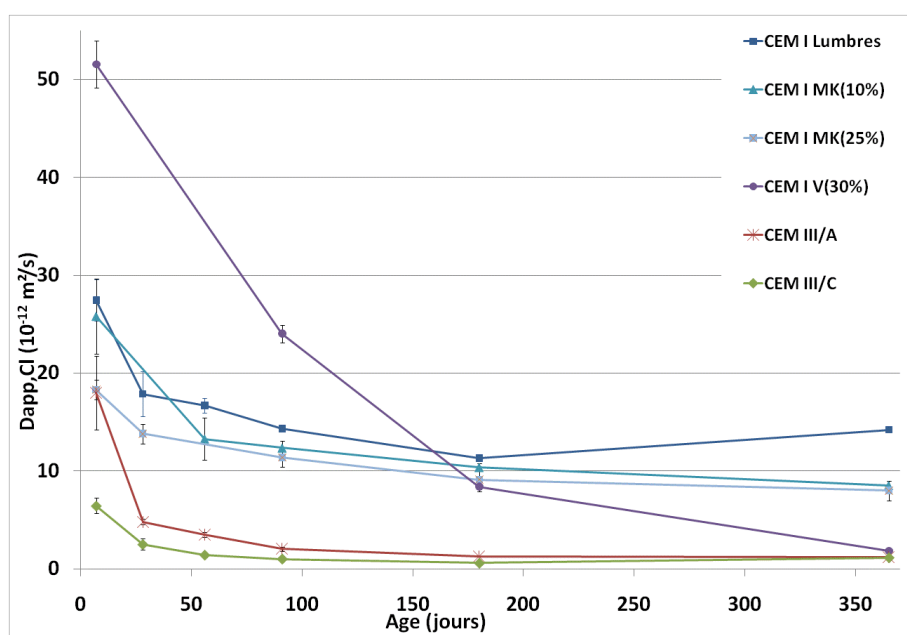


Figure 109 Evolution des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures en fonction du temps de cure à l'eau obtenus en migration. Le coefficient de variation de la répétabilité est de 9 %. Le coefficient de variation de la reproductibilité est 13 %(ARLIGUIE 2007).

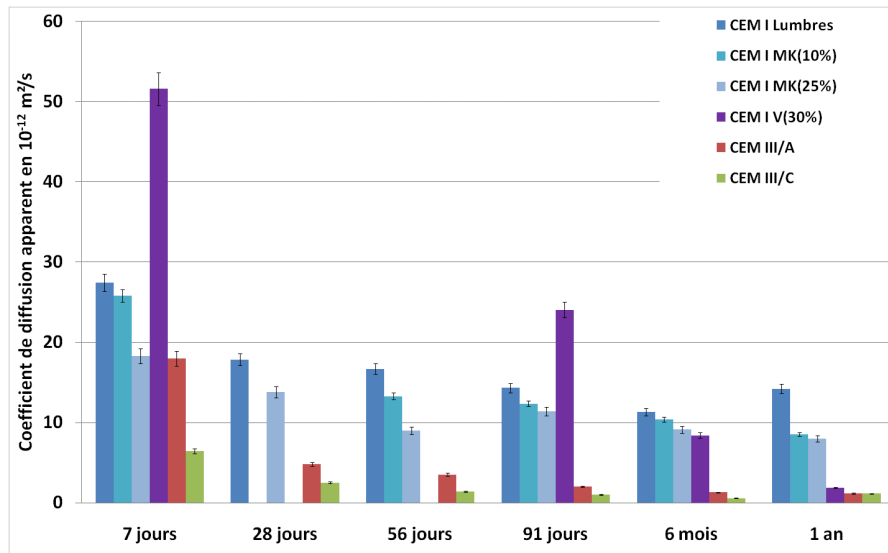


Figure 110 Comparaison des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus en migration, après conservation dans l'eau et saturation en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

La plupart des résultats sur $D_{\text{app,Cl}}$ obtenus par les expériences de migration sont en accord avec ceux obtenus par les expériences de diffusion, les différences restent dans les incertitudes de mesure (Figure 111). En revanche, pour le CEM I MK(25%) les différences sont très grandes (un facteur 5). En général, il est considéré (ARLIGUIE 2007) (OLLIVIER, VICHOT et ATILH 2008), que les $D_{\text{app,Cl}}$ obtenus par les expériences de migration dépendent peu des interactions avec la matrice cimentaire mais de l'état du réseau poreux. En effet, pendant l'essai de migration, les interactions sont très faibles et peuvent être souvent négligées. A l'opposé, les $D_{\text{app,Cl}}$ issus des expériences de diffusion dépendent pour partie de ces interactions et aussi du réseau poreux ce qui explique pourquoi les $D_{\text{app,Cl}}$ obtenus par les expériences de migration sont supérieurs aux $D_{\text{app,Cl}}$ obtenus par les expériences de diffusion. Au vu de la comparaison des résultats de diffusion et de migration, le CEM I MK(25%) semble donc avoir une grande capacité de fixation des ions chlorures ce qui sera confirmé dans la suite de cette étude (voir section 5.2.2).

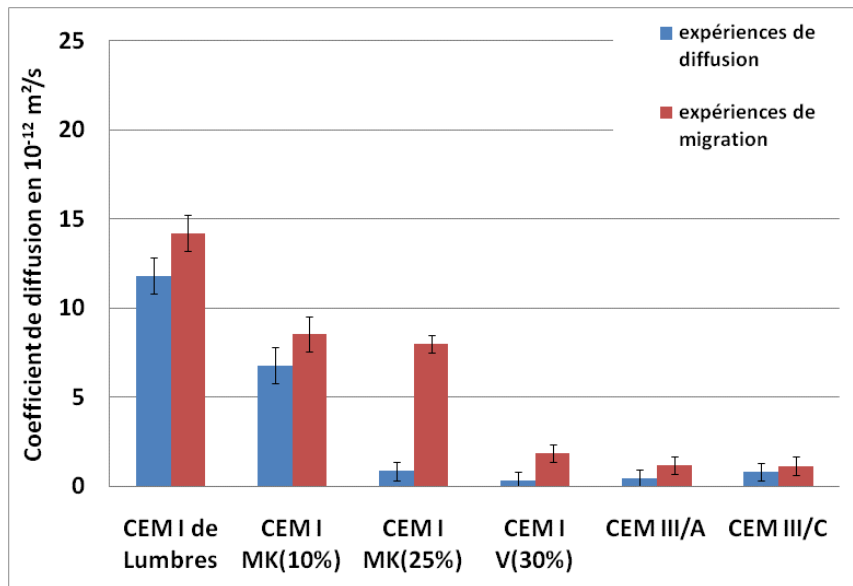


Figure 111 Comparaison des coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par les expériences de diffusion suivant le protocole P3 (en bleu) et par migration (en rouge) après 1 an de cure à l'eau sur bétons. P3 : 165 g/L en NaCl. Migration : 100 g/L en NaCl.

La Figure 113 et la Figure 112 présentent les résultats des mesures de résistivité. Ils sont en cohérence avec l'évolution des $D_{app,Cl}$. Il y a peu d'évolution pour le béton au CEM I et les deux bétons au métakaolin, leurs résistivités restent faibles (inférieures à 200 ohm.m). En revanche, la résistivité des bétons au laitier et aux cendres volantes augmente dans de grandes proportions. Le liant aux cendres volantes a la résistivité la plus faible à 7 jours de cure à l'eau (100 ohm.m) alors qu'il a l'une des résistivités les plus élevées à 1 an de cure à l'eau (1000 ohm.m). L'augmentation importante de sa résistivité a lieu à partir de 6 mois c'est-à-dire où l'effet de la réaction pouzzolanique est significatif.

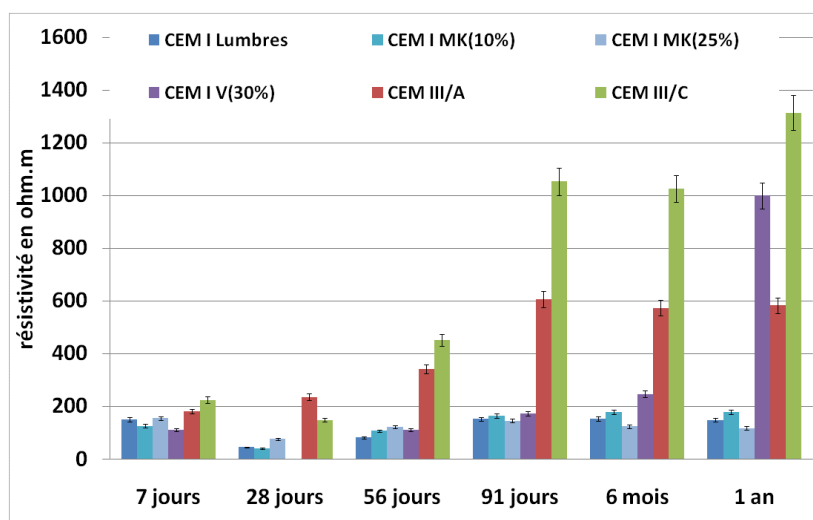


Figure 112 Comparaison des résistivités en fonction du temps de cure à l'eau obtenue après saturation en Ca(OH)_2 .

Deux protocoles de saturation ont été testés sur nos échantillons avant les tests de résistivité pour connaître l'influence de cette étape préliminaire. Le premier est une saturation en eau et le second une saturation en Ca(OH)_2 . En effet, le protocole NT Build 492 utilise une saturation des échantillons en Ca(OH)_2 . L'évolution des résistivités après saturation en eau ou en Ca(OH)_2 fait apparaître peu de différence (Figure 113). Le classement des différents liants à terme (1 an de temps de cure à l'eau) n'est pas modifié (Figure 114).

Les résistivités mesurées après saturation en Ca(OH)_2 sont inférieures à celles mesurées après saturation en eau. Etant donné que la saturation en Ca(OH)_2 ajoute des ions supplémentaires à la solution interstitielle des bétons par rapport à une saturation en eau, la force ionique de cette solution interstitielle augmente et les résistivités sont donc plus faibles. En revanche, pour le CEM I et le CEM III/A, les différences ne sont pas significatives.

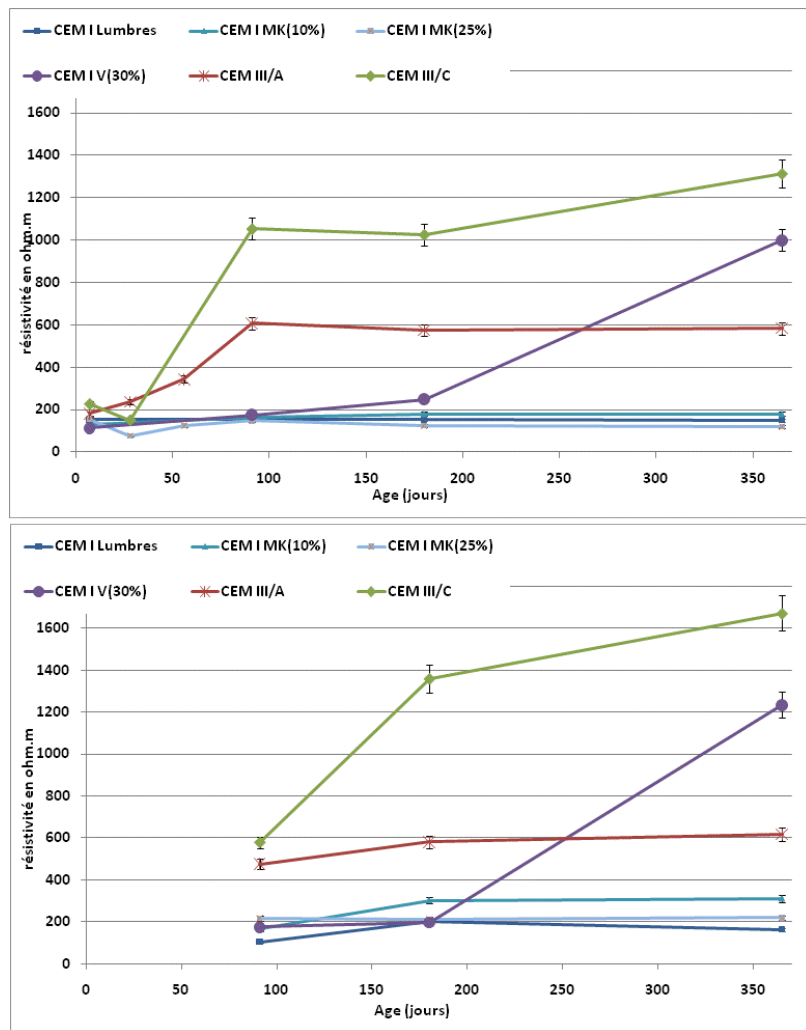


Figure 113 Evolution des résistivités en fonction du temps de cure à l'eau obtenue après saturation 72 h en Ca(OH)₂ (en haut) ou à l'eau (en bas).

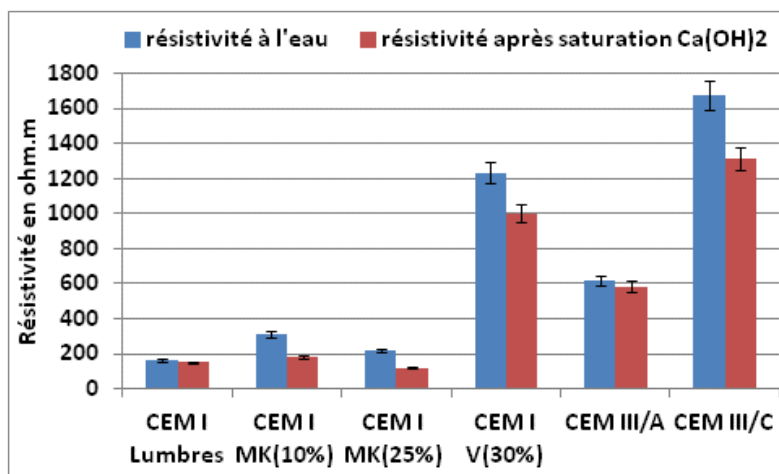


Figure 114 Comparaison des résistivités en fonction du traitement de saturation (eau ou Ca(OH)₂) pour des bétons après une cure à l'eau de 1 an.

Corrélation des $D_{app,Cl}$ avec la résistivité

La Figure 115 présente les résultats de résistivité (R) en fonction du $D_{app,Cl}$ dans le but de vérifier l'existence d'une corrélation comme il a été rapporté dans la littérature (ANDRADE 1993) (POLDER et PEELEN 2002) (RAMEZANIANPOUR et PILVAR 2010) (ANDRADE, CASTELLOTE et ANDREA 2011). Les deux tests ayant été faits sur les mêmes échantillons, il ne peut y avoir un effet dû à la variabilité d'un échantillon à l'autre. De manière générale, l'ensemble des points forment une hyperbole de formule empirique :

$$(56) \quad R = \frac{a}{D_{app,Cl}} + b$$

Avec a et b des coefficients empiriques.

Cette courbe peut être décomposée en deux parties. La première pour un $D_{app,Cl}$ croissant supérieur à $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, la résistivité varie peu et est inférieure à 200 ohm.m. La seconde pour $D_{app,Cl}$ décroissant à $5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$, la résistivité augmente de manière exponentielle.

La relation empirique trouvée dans le cas de notre étude n'est valable que pour les conditions utilisées. En effet, la formulation et les conditions extérieures influent sur cette relation. Pour exemple, citons les expériences menées par GAILIUS (GAILIUS 2008).

A partir de la loi d'EINSTEIN qui relie le mouvement des particules chargées avec la conductivité du milieu (ANDRADE 1993), la relation suivante a pu être établie (ANDRADE, D'ANDREA, et al. 2009) :

$$(57) \quad D_{ns} = \frac{k_{Cl}}{\rho_{es} \cdot r_{Cl}} = \frac{k_{Cl}}{\rho_{app}}$$

D_{ns} est le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures obtenu. k_{Cl} est un facteur qui dépend des conditions de la solution de contact. ρ_{es} est la résistivité du béton en conditions saturées. r_{Cl} est le facteur représentant les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire. ρ_{app} est la résistivité apparente.

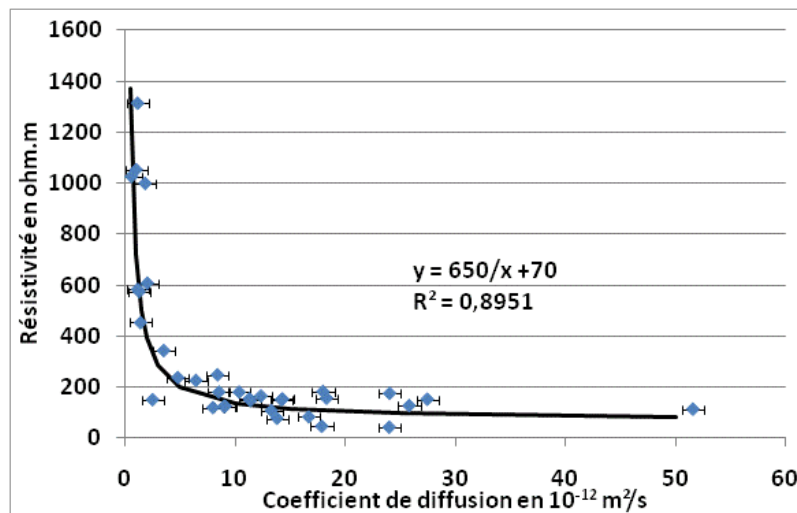


Figure 115 Comparaison des résistivités en fonction des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus sur bétons par migration et ce pour différents temps de cure à l'eau après saturation en Ca(OH)_2 .

Corrélation des $D_{app,Cl}$ avec le taux d'addition minérale (métakaolin, cendres volantes, laitier) sur pâtes

Les $D_{app,Cl}$ des pâtes obtenus par migration et la méthode des profils après 1 an de temps de cure à l'eau sont présentés à la Figure 116 en fonction du taux d'addition (le pourcentage massique de l'addition minérale par rapport au liant).

Il est supposé ici que la nature de l'addition minérale n'influe pas. L'effet du taux d'additions minérales est clairement montré. A partir de 25 % en additions minérales pour les expériences de diffusion (et 30 % pour les expériences de migration), le $D_{app,Cl}$ est minimal et constant. Entre 0 et 30 % d'additions minérales pour les expériences de diffusion, le $D_{app,Cl}$ décroît linéairement.

Selon certaines études récentes (COURARD 2003), (BATIS, et al. 2005), il y aurait une relation de proportionnalité entre la diminution du $D_{app,Cl}$ et la teneur en métakaolin ($\%_{MK}$). Cette relation n'apparaît pas avec les $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de migration. Par contre, avec les expériences de diffusion, cette relation linéaire est visible et a pour équation :

$$(58) \quad D_{app,Cl} = -a \times \%_{MK} + b$$

Avec a et b des coefficients empiriques égales à respectivement 0,43 et 11,6. b est égale au coefficient de diffusion obtenu sur le CEM I.

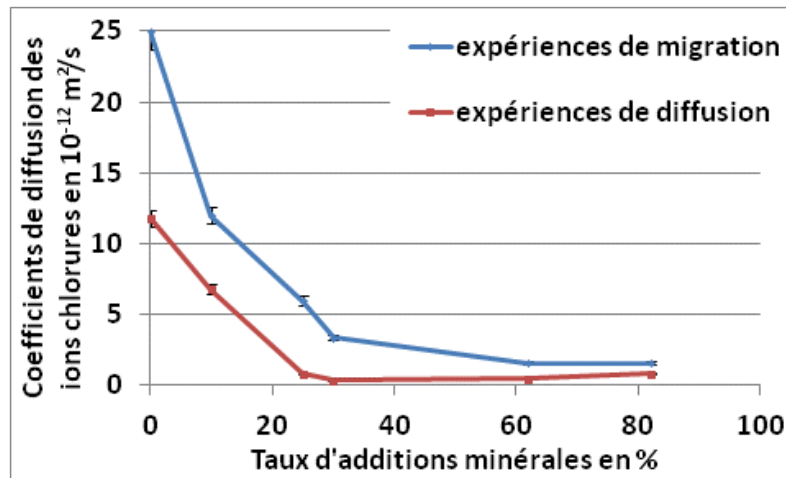


Figure 116 Corrélation entre le taux d'additions minérales (MK, V ou laitier) et les coefficients apparents de diffusion obtenus par migration et par la méthode des profils (P3) sur pâtes après 1 an de temps de cure à l'eau.

Corrélation des $D_{app,Cl}$ avec le taux d'hydratation

La comparaison sur pâtes des taux d'hydratation ($1-Q^0$) obtenus en RMN du ^{29}Si (voir section 4.2.3.3) en fonction des $D_{app,Cl}$ obtenus par la migration est présentée à la Figure 117. Il n'y a pas de relation générale qui relie le taux d'hydratation avec les $D_{app,Cl}$. Cependant, il semble qu'il existe une relation linéaire propre à chaque type de liant. Les expériences de RMN du ^{29}Si étant particulièrement longues, le nombre d'expériences a dû être limité ce qui explique le peu de points obtenus sur ce graphique. Seuls trois liants (CEM I, CEM I MK(25%) et CEM III/A) ont trois points qui sont alignés.

L'hydratation produit en effet de nouveaux hydrates ce qui diminue la connectivité et la taille des pores comme il a été vu au paragraphe 4.2.2.

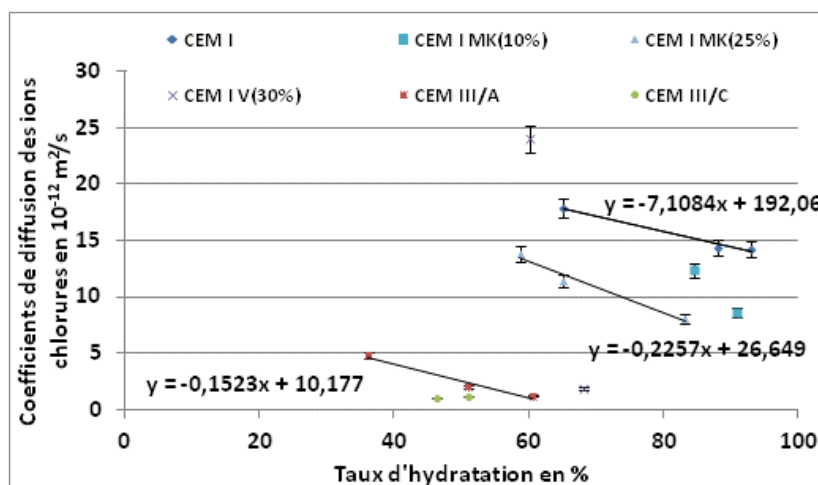


Figure 117 $D_{app,Cl}$ obtenus par migration sur pâtes en fonction du taux d'hydratation ($1-Q^0$) obtenus en RMN du ^{29}Si sur pâtes.

Corrélation des $D_{app,Cl}$ avec la porosité

La Figure 118 présente les résultats de porosité à l'eau en fonction du coefficient de diffusion des ions chlorures obtenues sur béton. Dans la littérature, certaines études (DEBY, CARCASSES et SELIER 2009) menées sur des pâtes de types CEM I par l'approche probabilistique proposent des relations entre le $D_{app,Cl}$ et la porosité. **Mais d'après les résultats de notre étude, les bétons qui ont les plus faibles coefficients de diffusion n'ont pas forcément les plus faibles porosités comme le montre le cas du CEM III/C.** Ceci prouve bien que le réseau poreux (la tortuosité, la taille des pores, la connectivité...) influence davantage le coefficient de diffusion que la porosité totale du béton ce qui est en accord avec d'autres études bibliographiques (YANG 2006).

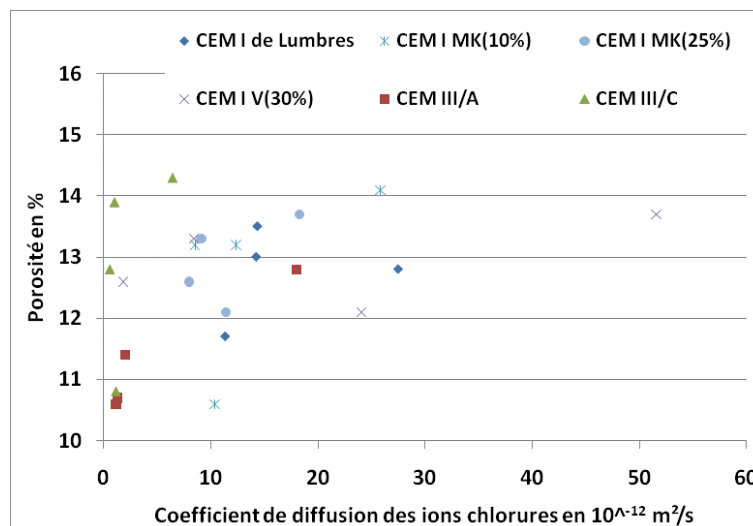


Figure 118 Comparaison de la porosité totale (mesurée à l'eau) en fonction des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par migration sur bétons et ce pour différents temps de cure à l'eau. *N.B. Les incertitudes ne sont figurées pour éviter de surcharger la figure.*

Corrélation des $D_{app,Cl}$ avec les résistances en compression.

La comparaison entre les propriétés de résistance à la compression et les coefficients de diffusion obtenus par la migration à différents temps de cure à l'eau est présentée à la Figure 119. **Selon les résultats, il n'y a pas de relation générale entre la résistance à la compression et le $D_{app,Cl}$ au même âge** ce qui confirme la non-pertinence des méthodes d'évaluation de la durabilité fondées uniquement sur la résistance mécanique. En revanche, chaque béton a sa propre relation linéaire confirmant les résultats obtenus sur bétons contenant des fumée de silice ou des cendres volantes par AL-AMOUDI (AL-AMOUDI, et al. 2009). Le $D_{app,Cl}$ et la résistance en compression évoluent donc de manière synchrone suivant l'hydratation du liant.

Les différentes équations des courbes de tendance linéaire sont :

$$(59) \quad CEM I : y = -2,95 x + 111,43 \text{ et } R^2 = 0,94$$

$$(60) \quad CEM I MK(10\%) : y = -0,77 x + 74,44 \text{ et } R^2 = 0,65$$

$$(61) \quad CEM I MK(25\%) : y = -2,16 x + 84,26 \text{ et } R^2 = 0,91$$

$$(62) \quad CEM I V(30\%) : y = -0,63 x + 63,71 \text{ et } R^2 = 0,95$$

$$(63) \quad CEM III/A : y = -2,51 x + 73,85 \text{ et } R^2 = 0,91$$

$$(64) \quad CEM III/C : y = -5,99 x + 66,71 \text{ et } R^2 = 0,94$$

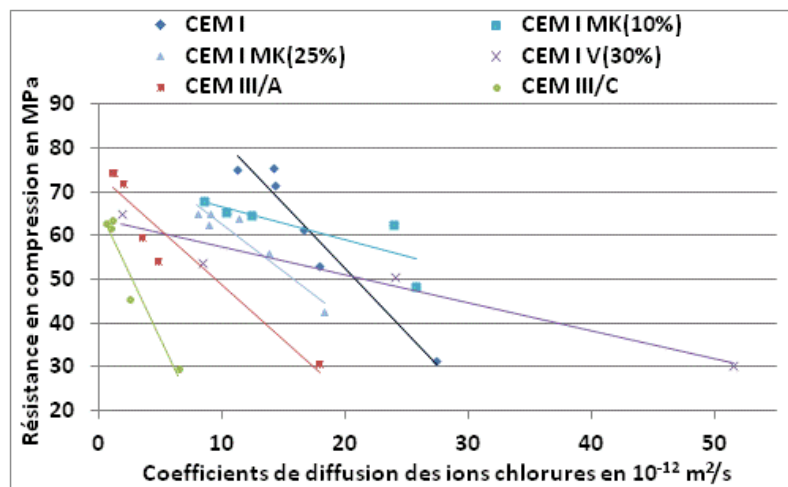


Figure 119 Comparaison des propriétés de résistance à la compression en fonction des coefficients de diffusion obtenus par migration sur béton à différents temps de cure à l'eau. *N.B. Les incertitudes ne sont pas figurées pour éviter de surcharger la figure.*

Cette section a montré que les $D_{app,Cl}$ obtenus par migration :

- diminuent en fonction du temps de cure à l'eau.
- sont dépendants linéairement du taux d'hydratation mesurée par la RMN du ^{29}Si . L'hydratation produit de nouveaux hydrates qui diminuent la connectivité et la taille des pores.

- sont liés à la résistivité par la même relation empirique pour tous les matériaux testés.
- évoluent linéairement avec les résistances à la compression selon une loi qui est propre à chaque liant.
- sont indépendants de la porosité totale mais ils sont liés à la tortuosité, la connectivité et la taille des pores.

Les différences observées entre les coefficients de diffusion obtenus par la migration et ceux obtenus par les expériences de diffusion sont attribuées aux interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire c'est ce qui va être vérifié dans le paragraphe suivant.

5.2.2 Quantification des interactions chlorures-matériaux cimentaires par le biais des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres et des profils.

Cette partie est consacrée aux résultats de la quantification des capacités de fixation des matériaux cimentaires sains.

5.2.2.1 Détermination de la quantité de chlorures fixée par les granulats par la méthode des équilibres

Avant de quantifier les capacités de fixation de la matrice cimentaire, il convient de vérifier les capacités de fixation des granulats contenus dans les bétons par le biais d'isothermes d'interactions Cl⁻-granulats.

Le principe d'obtention de ces isothermes par la méthode des équilibres est le même que décrit à la section 3.4 excepté qu'ici le broyat de matériau cimentaire est remplacé par les granulats servant à formuler les bétons (le sable et les deux graviers). Ces expériences préalables ont pour but de quantifier la quantité de chlorures fixée par les granulats par rapport à celle fixée par la matrice cimentaire.

Les résultats (répétés à 3 reprises) montrent que **les granulats fixent les chlorures dans des proportions non-négligeables par rapport aux bétons** (la courbe d'un béton CEM I de Lumbres obtenu par cette méthode a été mise sur la Figure 120 avec les courbes obtenues sur granulats pour comparaison). L'isotherme est semblable quelle que soit la dimension des granulats. La fixation des chlorures par les granulats est problématique car l'intérêt de ces isothermes sur béton est d'étudier les interactions Cl⁻/matrice cimentaire et pas les interactions Cl⁻/(matrice cimentaire+granulat). Chacun des 6 points de chaque courbe a été moyenné. Ces courbes « moyennées » sont présentées à la Figure 120. A partir de ces courbes et des différentes proportions granulaires de nos bétons, il est possible de recréer une courbe qui sera l'isotherme d'absorption du squelette granulaire dans les bétons ; cette courbe est présentée en noir à la Figure 120.

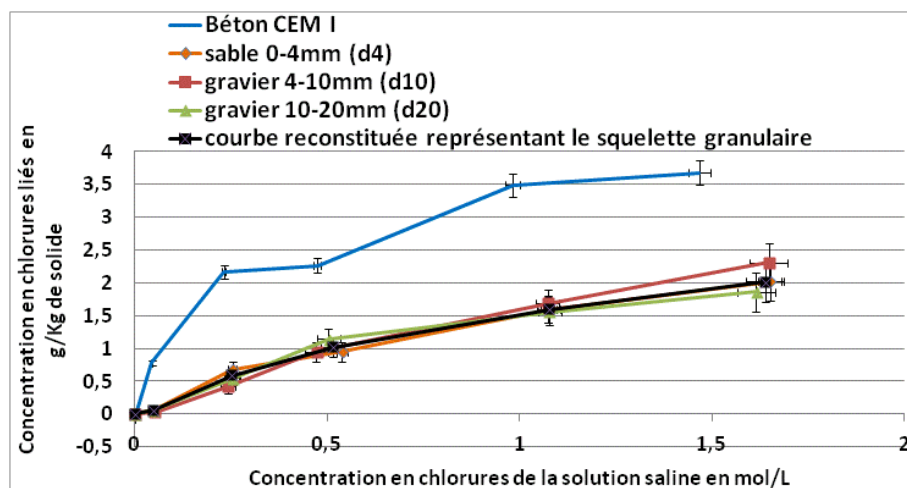


Figure 120 Isotherme d'interactions obtenues à partir de la moyenne des valeurs obtenues pour les granulats et exemple d'isothermes d'interactions du béton CEM I de Lumbres.

A notre connaissance, aucune étude bibliographique n'a été faite sur la fixation d'ions chlorures par les granulats et encore moins sur la quantité d'ions chlorures qu'ils peuvent fixer. Comme il a été évoqué à la section 3.2.1.2, des mesures expérimentales de routines ont été faites sur les granulats comme les porosités intergranulaires et les coefficients d'absorption. La porosité intergranulaire vaut respectivement 41,2 ; 46,4 ; 46,3 % et le coefficient d'absorption vaut respectivement 0,3 ; 0,1 ; 0,1 % pour le sable (0-4 mm) et les graviers (4-10 mm et 10-20 mm).

De plus, la nature siliceuse des granulats de cette étude ne laisse présager aucune réaction chimique à leur surface. Des tests simples ont été effectués afin de comprendre le pourquoi d'une telle fixation. La projection de nitrate d'argent après fendage des plus gros granulats n'a révélé aucune trace d'ions chlorure en profondeur. De plus, après un léger lavage à l'eau distillée, la concentration en ions chlorures de ces granulats devient négligeable. Ces 2 tests laissent à penser que les ions chlorures seraient adsorbés en surface probablement par le biais de liaisons de type électrostatique dues au pH de la solution de contact.

Afin de vérifier cette hypothèse, de nouvelles expériences d'interactions ont été menées en modifiant le pH et en utilisant des granulats d'une autre nature (granulats calcaires) pour vérifier que cette fixation ne soit pas propre à ces granulats. Les résultats sont donnés à la Figure 121. Les granulats calcaires (les 3 courbes en bleu) absorbent eux aussi des ions chlorures mais en plus faibles quantités. Cette absorption est donc en partie dépendante de la nature chimique des granulats. Les expériences à pH neutre (en gris) ou acide (pH = 1 en orange) indiquent qu'il n'y a pas de fixation d'ions chlorures. **Le pH basique de la solution de contact est donc responsable de la formation en surface de liaisons de type électrostatique entre les chlorures et les granulats.** Cet effet de pH joue aussi un rôle prépondérant sur les interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire (qui est développé à la section 5.2.2.4) et ce d'autant lorsque la matrice a été carbonatée.

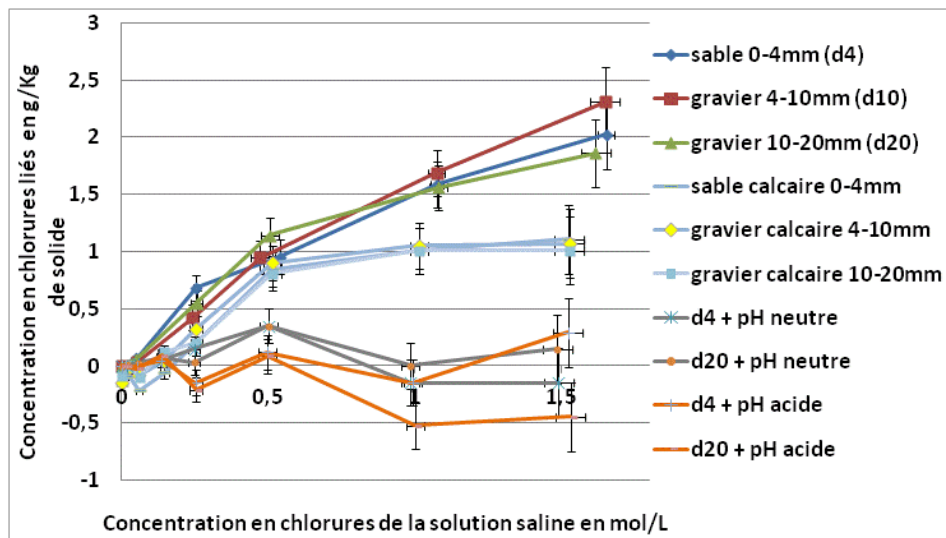


Figure 121 Isothermes d'interactions Cl-granulats obtenues par la méthode des équilibres.

5.2.2.2 Recompositions des isothermes bétons à partir des isothermes pâtes et de celles des granulats obtenues par la méthode des équilibres

La section précédente a démontré que les granulats pouvaient fixer des ions chlorures en quantité non négligeable. La question maintenant se pose de savoir si les granulats fixent également des chlorures dans les bétons. A priori, le pH basique de la solution interstitielle contenue dans les bétons devrait permettre aussi la création de liaisons électrostatiques.

La méthode utilisée dans cette étude (voir Figure 122) a été de recomposer l'isotherme du béton I_b à partir de l'isotherme de la pâte de ciment I_p (en orange) ou à partir de l'isotherme de la pâte I_p et celle du squelette granulaire I_{sq} (en vert) en tenant compte des différentes proportions des granulats $\%_{sq}$ et de la matrice cimentaire $\%_m$ présents dans le béton considéré pour chaque concentration en chlorures de la solution saline :

$$(65) \quad I_b = \%_m \times I_p \quad \text{isotherme en orange}$$

$$(66) \quad I_b = \%_m \times I_p + \%_{sq} \times I_{sq} \quad \text{isotherme en vert}$$

Le but est de comparer ces isothermes théoriques avec l'isotherme expérimentale du béton (en bleu). Les 3 exemples présentés à la Figure 122 sont totalement représentatifs des 56 résultats obtenus (voir l'intégralité des résultats en Annexe D). C'est-à-dire que dans tous les cas testés **l'isotherme recomposée à partir de l'isotherme de la pâte et de l'isotherme du squelette granulaire a une meilleure correspondance avec l'isotherme expérimentale du béton qu'avec celle recomposée uniquement à partir de l'isotherme de la pâte**. Ceci prouve que dans les bétons, en plus de l'existence des interactions avec la matrice

cimentaire, le chlorure peut se fixer aux granulats. Du fait des proportions plus importantes de granulats par rapport à la matrice cimentaire dans les bétons, la quantité de chlorures fixés par ces granulats peut être estimée à près de 40 % de tous les chlorures liés pour de fortes concentrations en NaCl dans les solutions saline ($> 0,5$ M) ce qui est très loin d'être négligeable.

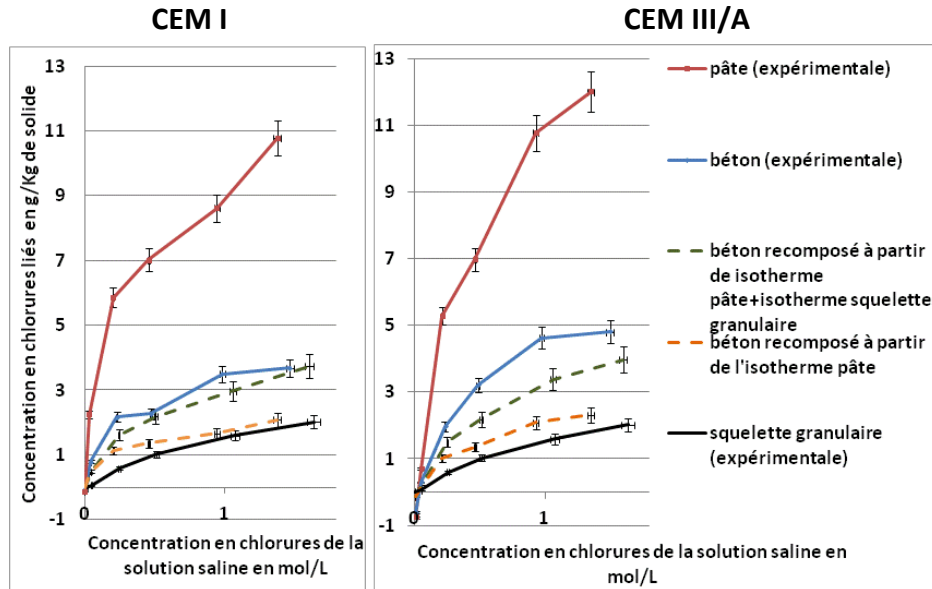


Figure 122 Exemple d'isothermes d'interactions par type de liant pour le temps de cure à l'eau de 91 jours sans carbonatation.

De manière statistique, cette isotherme recomposée et l'isotherme expérimentale se situent dans leur zone de recouvrement des incertitudes dans plus de 2/3 des cas (sur 56 recompositions voir Annexe D). Cette statistique est indépendante du liant utilisé, du temps de cure à l'eau ou même du traitement de carbonatation. Dans les cas où cela ne correspond pas, la courbe recomposée est inférieure à la courbe expérimentale.

Une des raisons possible pour expliquer ces écarts est que lors de l'étape de broyage, les matériaux sont passés au tamis à 2,5 mm. Une petite partie du matériau est donc écartée. Or dans le béton, les parties les plus dures à broyer sont les granulats qui fixent moins d'ions chlorures. Il serait logique de penser que le broyat qui va donc être mis au contact de la solution contient plus en proportion de pâte cimentaire que le béton original. Ceci implique donc que **les isothermes expérimentales sur bétons surévaluent la quantité de chlorures fixés.**

Une autre explication serait que la zone d'interface pâte-granat fixerait davantage d'ions chlorures que la pâte et les granulats pris séparément. Les zones d'interface sont réputées (BERNIER 1991) (SCRIVENER et PRATT 1996) pour être des zones d'instabilités thermodynamiques et par conséquent susceptible d'interagir plus facilement avec des ions. Cependant d'autres études (BOURDETTE, OLLIVIER et REVERTEGAT 1995) (DELAGRAVE, BIGAS, et al. 1997) ont montré que la diffusion des ions chlorures se faisait plus rapidement dans ces zones ce qui indiquerait moins de sites de liaisons disponibles pour les chlorures.

Donc, pour obtenir l'isotherme d'interactions Cl^- /matrice cimentaire, il ne faut pas mesurer les isothermes sur bétons mais plutôt sur pâtes sinon il faut connaître les isothermes sur les différents granulats utilisés dans les bétons.

Une des conséquences de ces résultats est que ces chlorures fixés par les granulats peuvent être relâchés dans la solution interstitielle lors d'une diminution du pH provoquée par exemple par la carbonatation. Ces chlorures peuvent donc contribuer à la dépassivation et à la corrosion des armatures métalliques.

5.2.2.3 Etude de l'effet des additions minérales sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire

Ces isothermes ont été faites sur l'ensemble des bétons sains et pâtes saines et ce pour 4 temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an). Les isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres et qui quantifient les chlorures fixés à la matrice cimentaire sont présentées à la Figure 123 (voir aussi Annexe D). La Figure 123 ne présente que les résultats sur pâtes saines après 91 jours de temps de cure à l'eau (les résultats sur bétons sont similaires).

Toutes les courbes sur pâtes de ciment et béton ont la particularité d'avoir un point origine inférieure à 0 ce qui signifie que lorsque les broyats sont mis en contact avec la solution ne contenant que du NaOH, ils libèrent dans la solution des chlorures qui étaient incorporés dans la matrice cimentaire et qui proviennent principalement du clinker. Ceci explique pourquoi les laitiers ont des valeurs négatives plus grandes que pour les autres bétons. En effet, les analyses sur ciments (Tableau 4) indiquent que dans la fabrication de ces ciments, du NaCl a été utilisé comme additif afin d'accélérer la prise. Le dosage de chaque matériau cimentaire (béton ou pâte) en ions chlorures a été fait ce qui a permis de déterminer, la proportion de chlorures libérés dans la solution :

$$(67) \quad \% \text{Cl libérés} = \frac{n}{n^{\circ}} \times 100$$

Avec n le nombre de mole de chlorure libérés dans la solution S1 (NaOH 0,1 M) pour 100 grammes de matériau et n° le nombre de chlorures contenu dans 100 grammes obtenu par dosage sur matériaux cimentaires (avant diffusion).

Tous les liants relâchent dans la solution de contact en moyenne 66 % des chlorures qui étaient initialement présents dans la pâte. De plus, toutes ces courbes présentent un point d'inflexion généralement situé vers 0,5 M d'après différentes études (KHATIB 2005) (ARLIGUIE 2007) (ZIBARA, HOOTON, et al. 2008). Dans les cas présentés dans notre étude, il semblerait que cette inflexion ait lieu pour des concentrations plus faibles. Il faut cependant rester prudent car le nombre de mesures obtenu pour chacune des courbes est peut-être insuffisant pour mesurer cette inflexion avec précision.

Pour des faibles concentrations en ions chlorures, il est généralement considéré que ce sont les phases aluminates qui fixent majoritairement les ions par rapport aux C-S-H et inversement pour les plus fortes concentrations. Peu d'expériences d'interactions par cette méthode ont été reportées dans la littérature ce qui rend problématique la confrontation des résultats mais c'est ce qui fait l'originalité de cette étude.

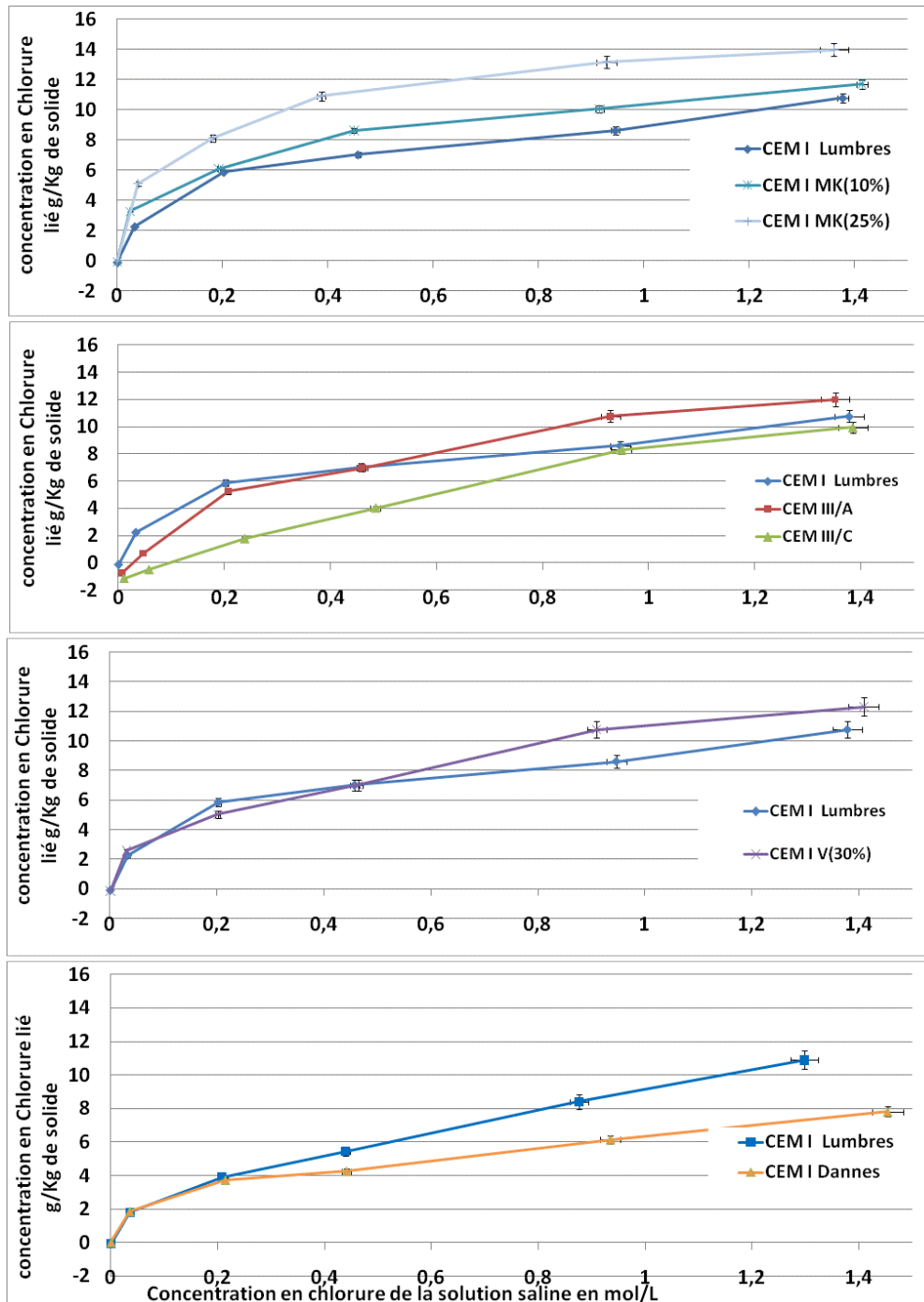


Figure 123 Comparaison des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur broyats de pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau.

L'augmentation du taux de métakaolin dans le liant permet d'augmenter la fixation des ions chlorures. Le liant CEM I MK(25%) présente d'ailleurs la plus forte quantité de chlorures fixés (25 % supplémentaires de chlorures liés par rapport au CEM I) en accord avec le fait que son $D_{app,Cl}$ (obtenu par les expériences de diffusion) soit petit. Il existe une relation linéaire entre le taux de métakaolin (dans le domaine considéré 0-25%) et la concentration en chlorures fixés à la matrice cimentaire et ce pour chaque concentration en ions chlorures de la solution de contact (Figure 124).

Une partie du métakaolin n'ayant pas réagi lors de l'hydratation (voir 4.2.3.4) pourrait fixer des ions chlorures. En effet, dans cette étude, la méthode des équilibres appliquée directement sur du métakaolin a montré qu'il y avait une fixation d'ions chlorures. Cependant, l'utilisation de solutions contenant du NaOH au contact de métakaolin aboutit à la formation de zéolithes de type A (SAILLIO 2007) (identifiables en DRX et au MEB à la Figure 125) qui sont connues pour leur capacité de fixation des ions (CHAN et JI 1999) (AHMADI et SHEKARCHI 2010). Or, la diffraction des rayons X sur les échantillons de pâtes CEM I MK(25%) ne montre pas la formation de zéolithes (Figure 47). Le métakaolin n'ayant pas réagi lors de l'hydratation ne semble donc pas responsable de la fixation d'ions chlorures.

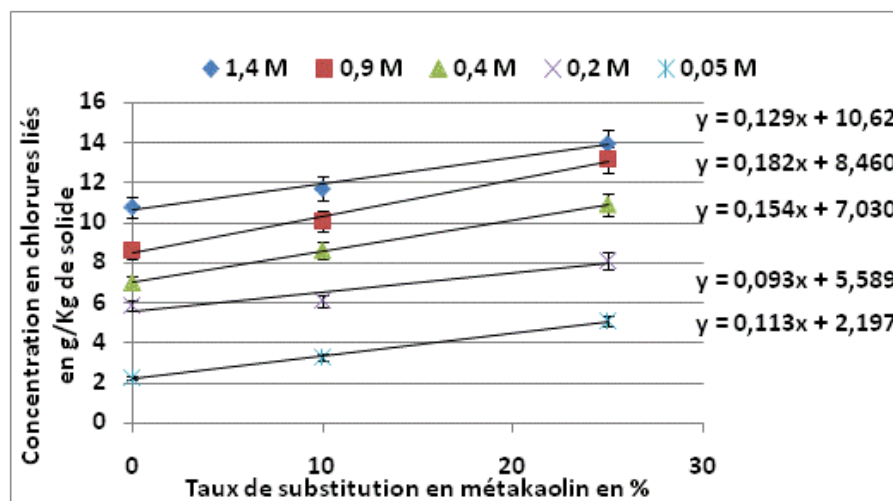


Figure 124 Concentrations en chlorures fixés à la matrice cimentaire en fonction du taux de métakaolin et ce pour différentes concentrations en chlorures de la solution de contact obtenues par la méthode des équilibres. Les mesures ont été faites sur pâtes saines après 91 jours de cure à l'eau.

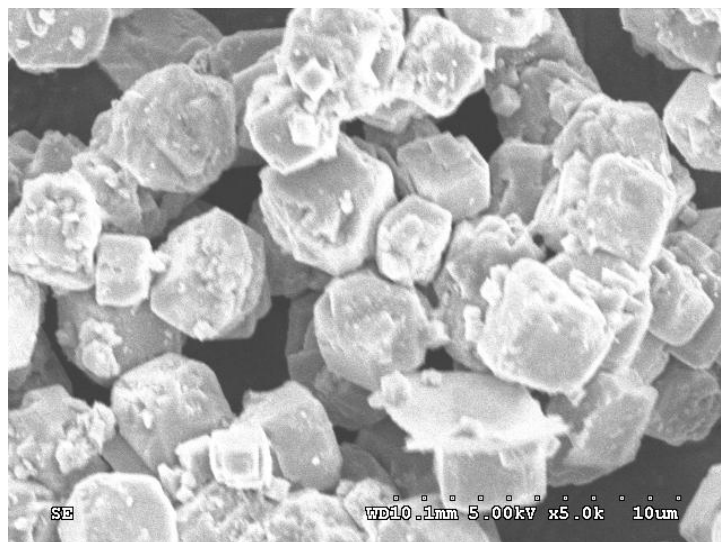


Figure 125 Photo prise au MEB de zéolithes obtenues par contact de métakaolin avec une solution contenant du NaOH (0,1 M) (SAILLIO 2007).

L'augmentation du taux de laitier ne semble pas favorable à une augmentation de la fixation des ions chlorures. Le CEM III/A et le CEM I fixe pratiquement la même quantité de chlorures. En revanche, le CEM III/C est le liant qui fixe le moins d'ions chlorures. La pente à l'origine de ces isothermes est différente pour ces 3 liants. Si on se place dans une modélisation de type Langmuir pour de faibles concentrations en chlorures libres, la pente de la courbe représente l'affinité des récepteurs aux ions chlorures. Pour de faibles concentrations en ions chlorures de la solution de contact, l'affinité des récepteurs décroît donc avec l'augmentation du taux de laitier. Il se peut également, que du fait d'une plus grande présence d'ions chlorures dans les liants au laitier (du à la teneur en ions chlorures initiale dans le ciment anhydre), les isothermes du CEM III/A et du CEM III/C subissent un décalage. Les différences observées seraient donc dues à un artefact de la méthode des équilibres qui ne prend pas en compte la teneur en chlorures initiale des pâtes.

D'après certains auteurs (JENSEN et PRATT 1989), les liants aux cendres volantes ont une grande capacité de fixation des ions chlorures due à une adsorption à la surface des grains de cendres. Dans notre étude, la fixation est légèrement supérieure pour le CEM I V(30%) que pour le CEM I mais similaires à celle du CEM I MK(10%). Cet accroissement de la fixation dû à l'adsorption à la surface des grains de cendres n'est donc pas visible dans notre étude.

Enfin, la comparaison des deux CEM I montre que le CEM I de Dannes fixe moins d'ions chlorures ce qui n'est pas surprenant compte tenu que sa quantité totale de phases aluminates est inférieure à celle de Lumbres. En effet, le CEM I de Dannes contient moins d'alumine (3,78 au lieu de 4,98 %). Il n'y a pas de consensus sur le rôle que peut jouer les phases aluminates du ciment sur les mécanismes d'interactions. Certains auteurs (MIDGLEY et ILLSTON 1983) (RASHEEDUZZAFAR et EHTESHAM-HUSSAIN 1991) pensent que seule la quantité initiale de C_3A augmente la capacité de la matrice cimentaire à fixer les chlorures alors que d'autres (THEISSING et DE WIND 1978) sont convaincus que la quantité totale

d'aluminates ($C_3A + C_4AF$) participent à cette fixation. Le C_4AF étant moins réactif que le C_3A , la fixation des ions chlorures serait plus longue avec les phases aluminates contenant du fer. Dans le cas présenté dans notre étude, les broyats ont été au contact des solutions salines pendant 2 mois, l'hypothèse de la lenteur de réaction des C_4AF est donc peu probable. Comme la différence est observée pour de fortes concentrations en ions chlorures, il est possible que les C-S-H soient responsables. Cependant, les résultats de la RMN du ^{29}Si montre une quantité de C-S-H pour le CEM I de Dannes légèrement supérieure à celle du CEM I de Lumbres (Figure 59) donc en contradiction avec les résultats obtenus sur isotherme. Par conséquent, cette différence de fixation observée dans notre étude semble due à la différence de quantité totale d'aluminates.

Comparaison des isothermes obtenues par la méthode des équilibres avec celles obtenues par la méthode des profils

Les résultats obtenus par la méthode des équilibres sont en accord avec les isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils y compris pour des conditions au contact différentes (le pH de P3 est voisin de 7 au lieu de 13 pour la méthode des équilibres).

Les bétons (ou pâtes) formulés à partir du clinker de Lumbres (CEM I, CEM I MK(10%), CEM I V(30%), CEM III/A et CEM III/C) ont la même pente à l'origine (Figure 126) (Figure 127). Avec la méthode des équilibres, la pente à l'origine était différente en fonction du taux de laitier mais ce n'est pas le cas observé pour les isothermes obtenues par les expériences de diffusion. Ce résultat semble confirmer que les différences observées par la méthode des équilibres pour de faibles concentrations en ions chlorures sont dues à un artefact de manipulation.

La quantité de chlorures fixés par le CEM I MK(25%) est bien supérieure par rapport à tous les autres liants (Figure 128). Ces résultats similaires entre ces deux méthodes confirment la pertinence de la méthode des équilibres pour ce cas.

La quantité de chlorures fixés est moindre pour le CEM I de Dannes par rapport au CEM I de Lumbres comme ce qui a déjà été observé par la méthode des équilibres à la section précédente.

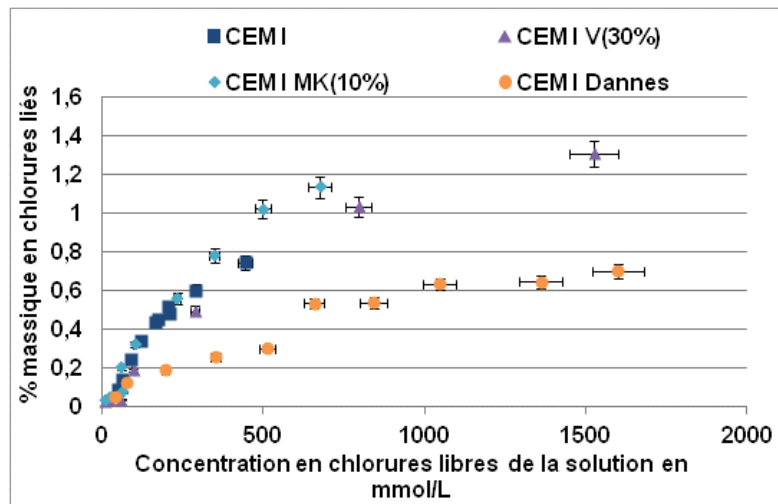


Figure 126 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P3 (NaCl 2,8 M) après 91 jours de cure à l'eau.

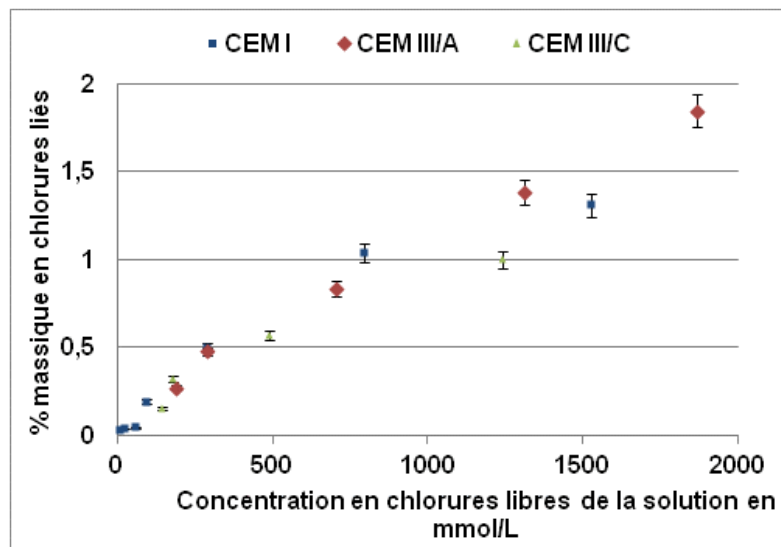


Figure 127 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P1 (NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M) après 7 jours de cure à l'eau.

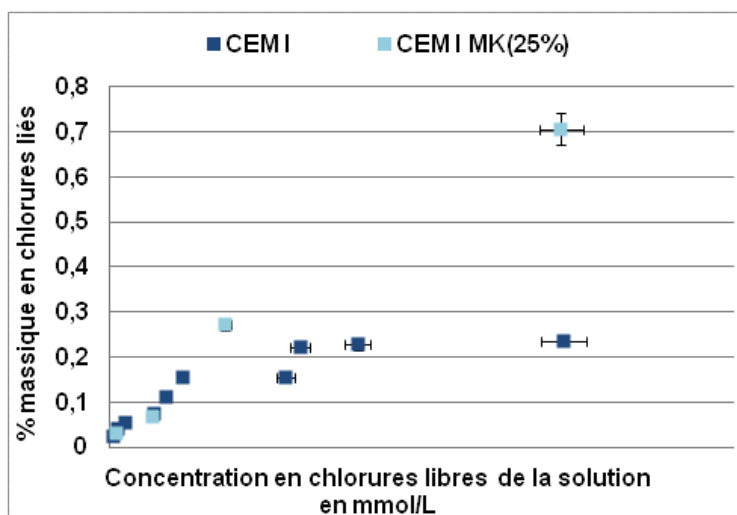


Figure 128 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour des pâtes saines ayant subi le protocole P2 (NaCl 1 M + NaOH 0,1 M) après 91 jours de cure à l'eau.

5.2.2.4 Effet du type de solution de contact (pH et concentration en ions chlorures) sur les capacités de fixation de la matrice cimentaire

Certaines isothermes obtenues par la méthode des profils sont sujettes à d'importantes variations. Ces variations sont attribuées aux solutions de contact de l'éprouvette, comme la concentration en chlorure ou le pH (le cas de figure le plus représentatif de toutes les isothermes obtenues est présenté à la Figure 129). Il est difficile d'interpréter ces différences de résultats. Cependant, il semble qu'à un même pH (protocole P1 et P2), plus la concentration en chlorures augmente plus l'isotherme d'interaction diminue. Ces résultats paraissent contradictoires avec le fait que les isothermes sont censées représenter des équilibres indépendants de la concentration en chlorures de la solution de contact.

La solution du protocole P3 a un pH de 7. Ce pH est acide par rapport aux pH de la matrice cimentaire (aux alentours de 13,5). Un gradient de pH se crée entre l'extérieur et l'intérieur de l'éprouvette ayant pour conséquence une diminution du pH de la solution interstitielle. Avec la diminution du pH, les hydrates (portlandite, C-S-H, aluminates,...) se dissolvent. La dissolution de la portlandite crée des ions Ca^{2+} qui peuvent réagir avec les Cl^- et les aluminates dissous peuvent donc former du sel de Friedel. En effet, un pH basique de la solution interstitielle gêne la dissolution de la portlandite et donc la formation de sels de Friedel (équation (25)). C'est pour cette raison que l'on observe une augmentation de la quantité de chlorures fixés pour le protocole de diffusion P3. De plus, certains auteurs (HENOCQ 2005) ont pu aussi observer ce résultat sur une pâte de C_3S hydraté (contenant 85 % de C-S-H) ce qui veut dire que l'adsorption sur les C-S-H est aussi diminuée pour l'utilisation de solutions contenant du NaOH ce qui paraît logique si on considère le

mécanisme d'échange entre les ions hydroxyles et les chlorures (voir section 2.3.2.2 et Figure 14).

Des variations dans les capacités de fixation en fonction de la solution de contact sont également reportées dans la littérature portant sur l'influence du contre-ion (BYFORS 1986) (ENEVOLDSEN, HANSSON et HOPE 1994) (GEIKER, NIELSEN et D. 2007).

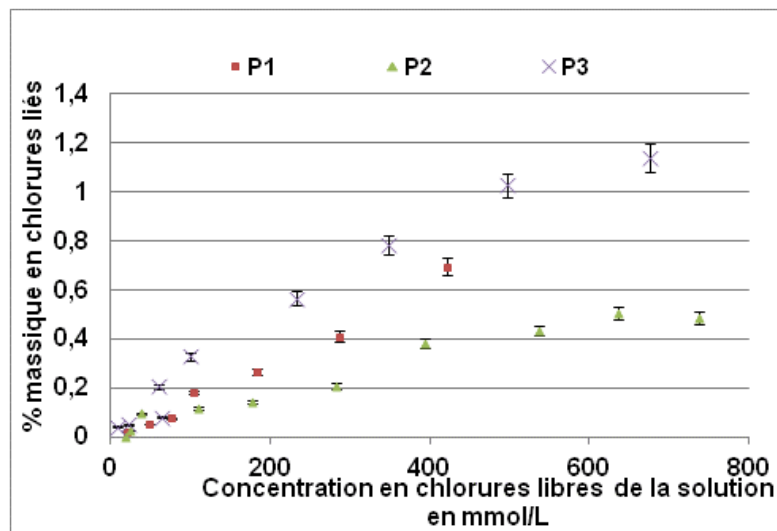


Figure 129 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils pour la pâte CEM I MK(10%) saine ayant subi différents protocoles après 91 jours de temps de cure à l'eau. P1 (NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M), P2 (NaCl 1 M + NaOH 0,1 M) et P3 (NaCl 2,8 M).

Pour résumé, les conditions de la solution au contact des éprouvettes (pH, concentration...) influent sur l'isotherme d'interaction mais l'influence de chacun des paramètres est difficilement distinguable dans les expériences de cette étude.

5.2.2.5 Etude de l'effet du temps de cure à l'eau sur la capacité de fixation de la matrice cimentaire

En ce qui concerne les évolutions en fonction du temps de cure à l'eau, les isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres varient peu (exemples à la Figure 130). D'après la littérature (DIAMOND 1986) (ARYA, BUENFELD et NEWMAN 1990), les capacités de fixation peuvent varier avec l'âge du matériau mais c'est peu le cas observé dans notre étude.

L'évolution modifie cependant la forme de l'isotherme. La courbe évolue d'une sigmoïde (courbe qui pourrait avoir une valeur de saturation) à une courbe plus linéaire sur la partie très concentrée en chlorures libres. Cette évolution de la courbe signifie qu'il y a un changement au niveau des récepteurs au cours du temps de cure à l'eau. Étant donné que

cette évolution a lieu sur la partie concernant la fixation des C-S-H, la modification de forme de l'isotherme leur est probablement imputable.

La quantité de C-S-H augmentant avec le temps de cure à l'eau (voir section 4.2.3.3), à jeune âge cette quantité pouvant fixer les chlorures est par conséquent limitée ce qui se traduit sur l'isotherme par une saturation. En revanche, à plus long terme, la quantité de C-S-H atteint son optimal et la concentration de la solution de contact à 1,5 M ne parvient plus à « saturer » les C-S-H.

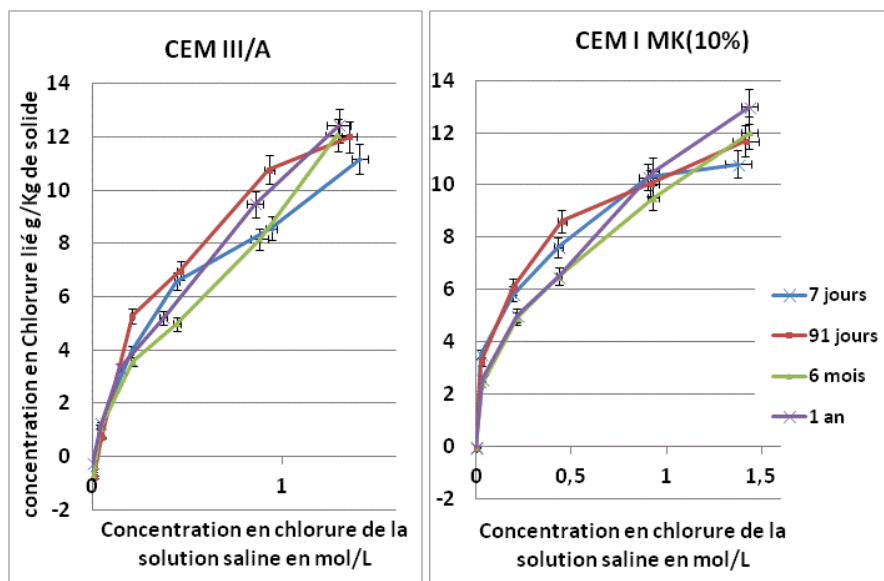


Figure 130 Comparaisons des isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur broyats de pâtes saines en fonction du temps de cure à l'eau

5.2.2.6 Conclusions sur les capacités totales de fixation des ions chlorures par les matériaux cimentaires

La méthode des équilibres permet d'obtenir des résultats reproductibles pour obtenir l'isotherme d'interaction et donc quantifier les chlorures liés à un matériau cimentaire. De plus, cette méthode des équilibres a mis en évidence et de façon quantitative les chlorures fixés aux granulats dans les bétons par le biais de liaisons de types électrostatiques. Elle s'est révélée discriminante dans l'étude de l'effet des additions minérales (augmentation linéaire de la fixation des ions chlorures par les matériaux contenant jusqu'à 25 % de métakaolin en substitution du clinker). Un artefact de la méthode des équilibres a néanmoins été mis en évidence par comparaison avec la méthode des profils. Les isothermes obtenues par la méthode des équilibres ne tiennent pas compte de la quantité initiale de chlorures dans les ciments. Il en résulte un décalage de ces isothermes pour de faibles concentrations en

chlorure de la solution de contact, c'est notamment le cas des matériaux CEM III/A et CEM III/C. Mais ce problème peut être résolu par le dosage en ions chlorures du matériau sain.

Les isothermes d'interactions sont dépendantes des conditions au contact du matériau tel que le pH.

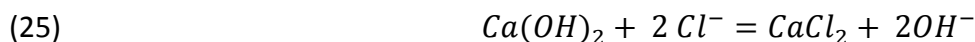
5.2.3 Quantification et évolution des phases de la matrice cimentaire en fonction de la concentration en ions chlorures de la solution de contact

Cette section s'intéresse à un aspect plus quantitatif pour chacun de ces modes de fixation ainsi qu'à l'évolution des autres phases de la matrice cimentaire.

Les analyses ont été faites sur les broyats cimentaires à l'issue de la méthode des équilibres pour 3 concentrations différentes des solutions (0 ; 0,5 et 1,5 M en NaCl + 0,1 M en NaOH). Ces échantillons ont été récupérés puis séchés à 40 °C pendant 24 h avant les analyses. Ce cycle humidification/séchage a eu pour effet de favoriser la carbonatation et donc de diminuer la quantité de portlandite au profit de la formation de calcite (observée en DRX) et ce malgré les précautions prises pour l'éviter. D'après la DRX, il n'y a ni présence de monocarboaluminate, ni de vatérite, ni d'aragonite sur les échantillons issus de ce traitement. Les C-S-H et les phases aluminates n'ont donc pas été décalcifiés. Une partie de la portlandite a pu être aussi consommée pour former des sels de Friedel (c'est ce qui est montré dans la suite consacrée à la fixation chimique). De plus, pour de fortes concentration en NaCl de la solution de contact (la solution à 1,5 M), un petit pic apparaît en DRX correspondant à de l'halite c'est-à-dire du NaCl qui a cristallisé en surface des échantillons sous cette forme durant le séchage.

Fixation chimique

Pour des concentrations croissantes en NaCl, le pic du sel de Friedel augmente sur les diffractogrammes et ce quel que soit le liant utilisé (voir Figure 131). Ce déplacement était attendu vu qu'en augmentant la concentration en NaCl, les équilibres de la solution interstitielle sont déplacés dans le sens de la formation de sels de Friedel selon les équations (25)(26) rappelées ici.



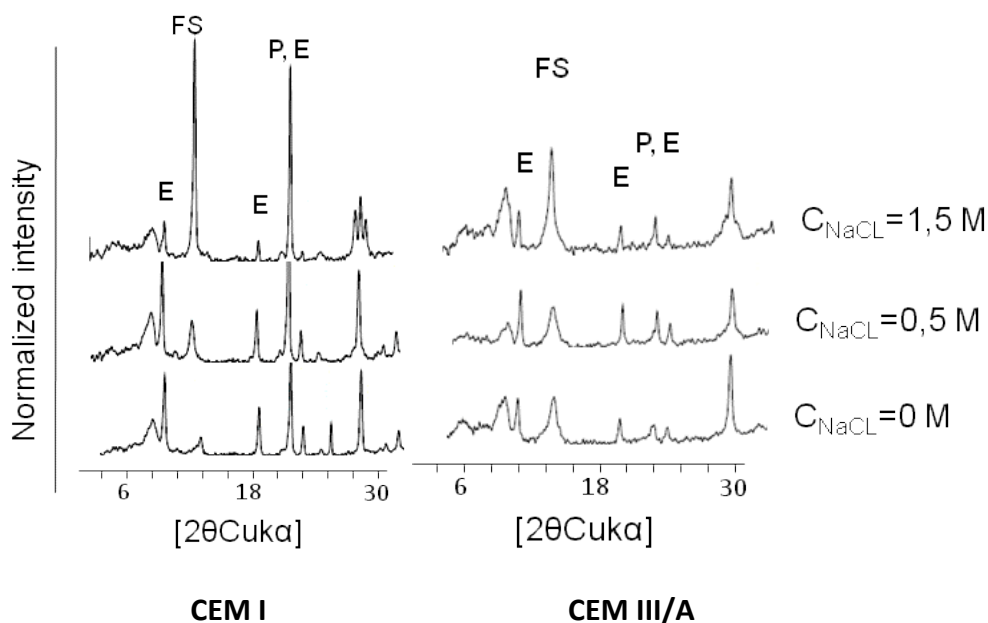


Figure 131 Comparaison des diffractogrammes obtenus sur broyats de pâtes ayant été au contact de solutions salines (0 ; 0,5 et 1,5 M en NaCl et 0,1 M en NaOH) après 91 jours de cure. Ettringite (E), sels de Friedel (FS), portlandite (P).

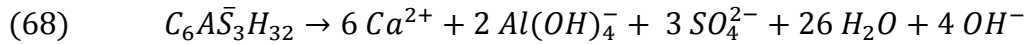
L'évolution des autres phases aluminates en fonction de la concentration en chlorures de la solution de contact est présentée à la Figure 132 et à la Figure 133. Il est rappelé que les sels de Friedel n'ont pu être observés en RMN de ^{27}Al que sur le CEM I de Lumbres, pour les autres liants le pic des sels de Friedel est inclus dans le pic des phases AFm. Les expériences de DRX ont été faites sur les 4 liants présentant les plus grandes différences (CEM I Lumbres, CEM I MK(25%), CEM I V(30%) et CEM III/A).

Il est constaté que l'augmentation des phases AFm totales (contenant les sels de Friedel, Figure 133) se fait au détriment des phases AFt (l'ettringite) pour tous les liants excepté le CEM III/A.

Pour le CEM I, il est également observé que l'augmentation des sels de Friedel se fait avec l'augmentation des autres phases AFm restantes au détriment des phases AFt. Dans l'hypothèse d'une formation de sels de Friedel par substitution ionique des sulfates par les chlorures dans les phases AFm, cette quantité de phases AFm restantes (AFm – sel de Friedel) devrait donc diminuer or c'est l'inverse qui se produit. **Ces résultats ne peuvent s'expliquer que s'il y a des mécanismes de dissolution/précipitation des phases aluminates. En effet, les phases AFt en se dissolvant dans la solution interstitielle libèrent des espèces aluminates nécessaires à la formation de sels de Friedel mais aussi des sulfates.** 3 moles de sulfates sont ainsi libérées par mole de phases AFt. Cette quantité massive de sulfates dans la solution interstitielle concurrence les chlorures pour réagir avec les aluminates dissous. Une partie des aluminates réagit avec les chlorures pour former des

sels de Friedel et l'autre partie avec les sulfates pour former du monosulfoaluminate expliquant les deux augmentations observées. Le mécanisme proposé est le suivant :

1^{ère} étape : dissolution de l'ettringite



2^{ème} étape : précipitation conjointe du monosulfoaluminate de calcium hydraté (AFm) et du monochloroaluminate de calcium hydraté (sel de Friedel)

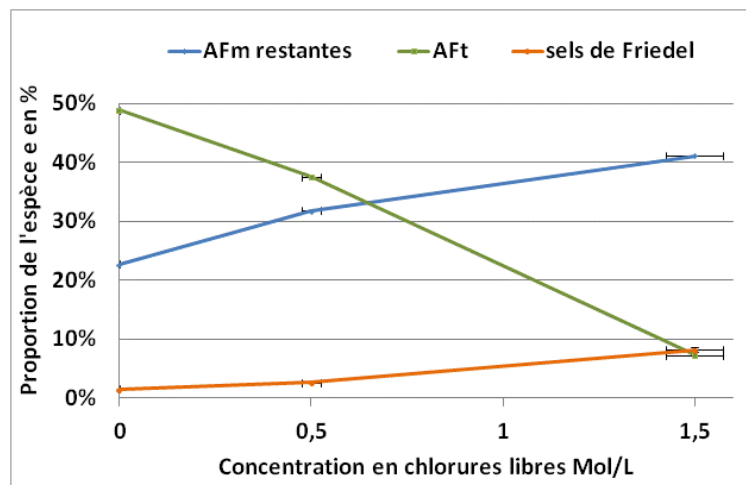
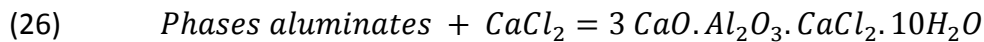
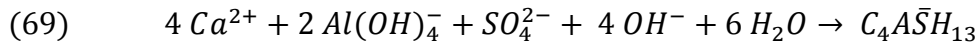


Figure 132 Evolution des phases aluminates de broyats de CEM I en fonction de la concentration en chlorure de contact après 91 jours de cure à l'eau obtenue par la RMN de l'²⁷Al. Seules les phases présentant le plus de variations ont été mises. AFm restante = AFm – sel de Friedel

Le CEM III/A semble former du sel de Friedel à partir des aluminiums initialement présents dans les C-S-H. Son rapport AFm/AFt demeure inchangé, les quantités d'ettringite augmentent donc également. Cela signifie que les aluminates incorporés dans les C-S-H peuvent se dissoudre pour former à la fois de l'ettringite et du sel de Friedel.

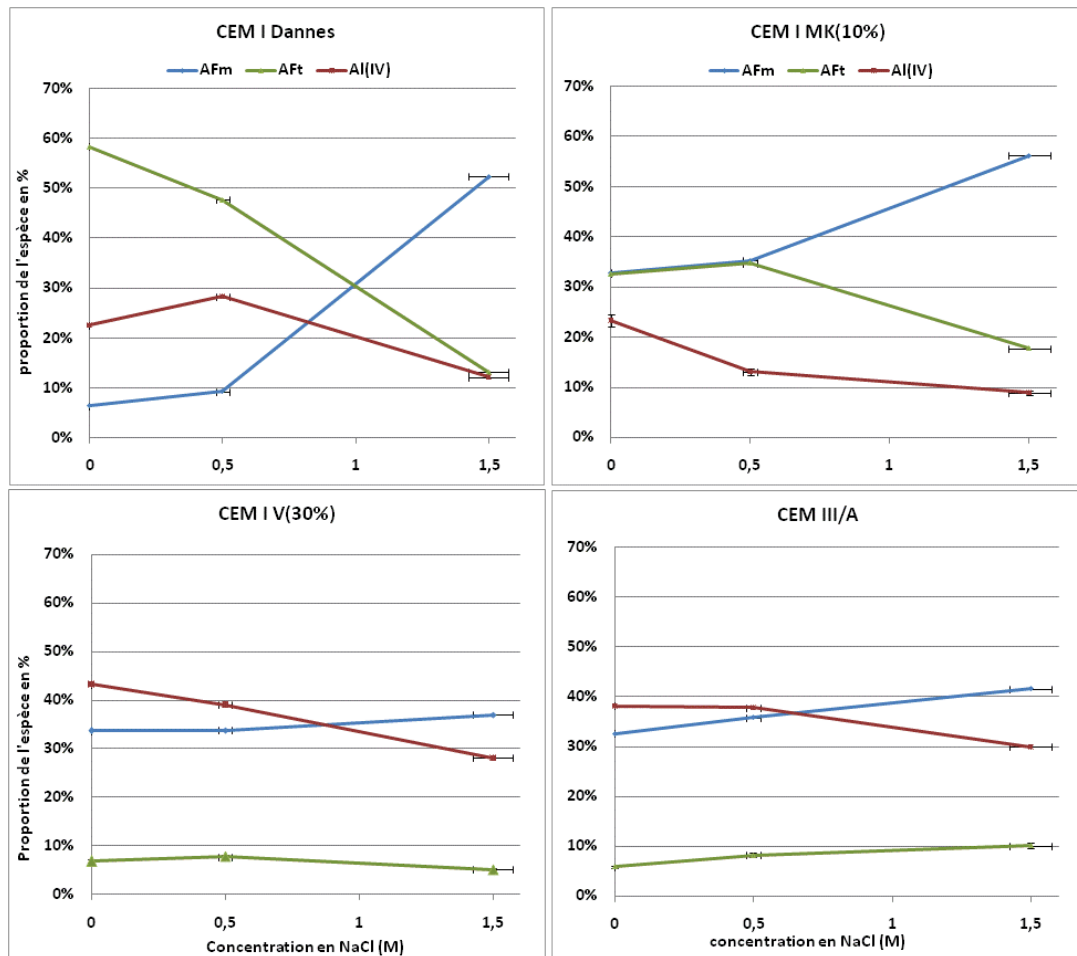


Figure 133 Evolution des phases aluminates de broyats de pâtes en fonction de la concentration en chlorure de contact après 91 jours de cure à l'eau obtenue par la RMN de l' ^{27}Al . Seules les phases présentant le plus de variations ont été mises. Al(IV) aluminiums dans les C-S-H.

Les quantités de sel de Friedel (SF) produites pour une même concentration en chlorure de la solution de contact (1,5 M) sont différentes en fonction du liant (Figure 134). Grâce aux résultats de RMN de l' ^{27}Al (Figure 132) et de DRX (Figure 131) (voir aussi Annexe A), il a été possible de quantifier ce sel de Friedel pour l'échéance à 91 jours de cure à l'eau. Le classement des liants contenant le plus de sel de Friedel (en pourcentage massique de pâte hydratée et séchée) pour une solution de contact à 1,5 M en NaCl est le suivant :

CEM I MK(25%) avec 2,2 g de SF/100g de pâte

CEM I Lumbres avec 1,6 g de SF/100g de pâte

CEM I V(30%) avec 0,9 g de SF/100g de pâte

CEM III/A avec 0,5 g de SF/100g de pâte

Les résultats de ce classement pour le CEM III/A peuvent s'expliquer du fait que ce liant, avant la mise en solution, a la plus faible quantité de portlandite de tous comme l'a montré la Figure 66 (7 %). Par conséquent, la production possible du sel de Friedel est limitée. Le CEM I de Lumbres a une grande quantité de portlandite mais relativement peu de phases aluminates ce qui explique sa seconde place par rapport au CEM I MK(25%) qui lui dispose d'une grande quantité disponible de portlandite (10 %) et de grande quantités de phases aluminates apportées par le métakaolin. En revanche, le cas du CEM I V(30%) est plus difficilement explicable car il possède des quantités de phases AFm et de portlandite comparable au CEM I MK(25%). L'évolution des phases aluminates (lorsque la concentration en NaCl augmente) du CEM I V(30%) à la Figure 133 montre que la quantité de phases AFt est plus petite et ne diminue pas. Or d'après le mécanisme proposé, ces phases participent à la formation de sel de Friedel. Il est donc logique de constater que la quantité de sel de Friedel est plus petite dans le CEM I V(30%).

Le liant CEM I MK(25%) est donc celui qui fixe le plus d'ions chlorures sous forme de sel de Friedel ce qui est en accord avec les isothermes d'interactions. Cependant, d'après les isothermes d'interaction, la quantité de chlorures fixés pour CEM I, CEM III/A et CEM I V(30%) était la même à 1,5 M en NaCl, or les quantités de sel de Friedel produites ne sont pas les mêmes. Ce résultat ne peut être expliqué que si les quantités d'ions chlorures fixés par l'adsorption des C-S-H sont elles aussi différentes et compensent celles sous forme de sel de Friedel.

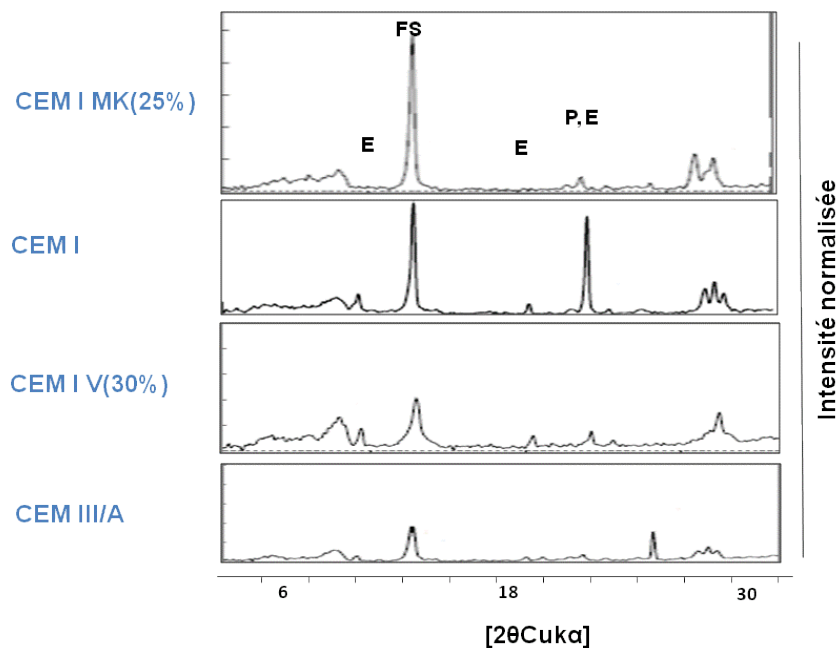


Figure 134 Comparaison des diffractogrammes partiels pour une concentration de la solution de contact de 1,5 M de NaCl + 0,1 M de NaOH pour des pâtes ayant 91 jours de temps de cure à l'eau.

Fixation physique

Etant donné que la quantité d'ions chlorures fixés chimiquement a pu être déterminée, il est possible de connaître par différence du total des chlorures fixés (voir les isothermes obtenues par la méthode des équilibres), la quantité de chlorures fixé par les C-S-H. Les proportions de chaque type de chlorures liés sont ainsi déterminées (Tableau 19). Pour de fortes concentrations en NaCl (1,5 M), la majorité des chlorures liés à la matrice cimentaire est fixée physiquement aux C-S-H (plus de 80 %) ce qui est en accord avec l'idée que la forme de l'isotherme d'interaction pour les grandes concentrations en ions chlorures est déterminée par les capacités de fixation des C-S-H. Pour la solution 1 (0,1 M NaOH sans NaCl), la proportion est de 40 % pour les chlorures fixés physiquement. Les valeurs sont cohérentes avec le fait que certains auteurs (BLUNK, GUNKEL et SMOLCZYK 1986) (BEAUDOIN et RAMACHANDRAN 1990) estiment à près de 40 % la quantité de chlorures fixés physiquement.

Tableau 19 Quantité molaire de chlorures fixés chimiquement ou physiquement pour 100 g de pâte au contact d'une solution de 1,5 M en NaCl + 0,1 M en NaOH à 91 jours de cure à l'eau. La proportion molaire par rapport à la quantité totale d'ions chlorures fixés est donnée entre parenthèse.

Quantité en mmol de Cl ⁻ pour 100 g de pâte et (proportion en %)	CEM I	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A
Chlorures (SF)	5,6 (18 %)	7,9 (20 %)	3,0 (9 %)	1,8 (5 %)
Chlorures (C-S-H)	24,8 (82 %)	31,5 (80 %)	32,2 (91 %)	32,0 (95 %)

La Figure 135 indique les quantités d'ions chlorures fixés physiquement rapportées à la quantité de C-S-H (évaluée à la section 4.2.3.3) présente dans les pâtes après 2 mois de contact avec une solution à 1,5 M en NaCl à 91 jours de temps cure à l'eau. Les capacités de fixation des ions chlorures aux C-S-H sont meilleures pour les ciments à additions minérales. Les C-S-H des pâtes CEM I MK(25%) et CEM I V(30%) semblent fixer davantage de chlorures que ceux du CEM III/A.

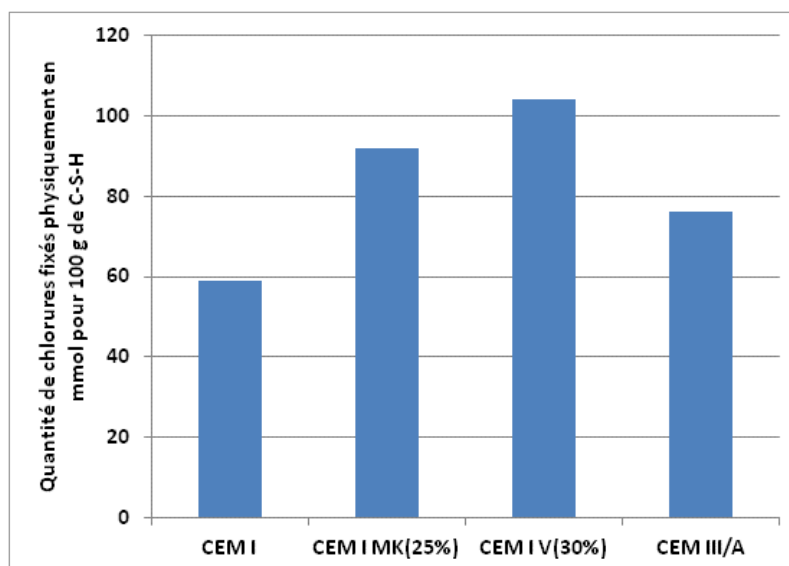


Figure 135 Quantité de chlorures fixés physiquement rapportée à la quantité de C-S-H contenue dans la pâte au contact d'une solution de 1,5 M en NaCl + 0,1 M en NaOH à 91 jours de temps de cure à l'eau.

Les évolutions des espèces Q^0 (représentant les phases anhydres), Q^1+Q^2 (représentant les C-S-H) et Q^3+Q^4 (représentant la dégradation des C-S-H) en fonction de la concentration en NaCl de la solution de contact observées par la RMN du ^{29}Si sur CEM I après 91 jours de cure à l'eau sont présentées au Tableau 20. Les proportions des phases varient peu. La mise en solution chlorée ne provoque donc pas de modifications importantes des C-S-H si ce n'est une faible hydratation des phases anhydres (observé par la diminution des espèces Q^0). Cependant, d'après certaines études (SUGIYAMA 2008), des modifications peuvent s'opérer comme le remplacement de certains calciums par des sodiums. Il est toutefois difficile de savoir si ce remplacement de calcium par du sodium serait visible en RMN ^{29}Si .

Tableau 20 Evolution des proportions des siliciums observées par la RMN du ^{29}Si sur des broyats de CEM I après 91 jours de temps de cure à l'eau avant (S0) et après mise en solution S1 (0 M NaCl + 0,1 M NaOH), S3 (0,5 M NaCl + 0,1 M NaOH) et S6 (1,5 M NaCl + 0,1 M NaOH).

Proportion de l'espèce en %	Q^0	Q^1+Q^2	Q^3+Q^4
CEM I S0 (avant diffusion)	12	75	13
CEM I S1 (0 M NaCl)	7	75	18
CEM I S3 (0,5 M en NaCl)	10	76	14
CEM I S6 (1,5 M en NaCl)	9	79	12

Dans ce qui suit, la variation des différents paramètres des C-S-H a été étudiée pour comprendre cette différence de fixation entre les liants.

Corrélation des quantités de chlorures fixés physiquement avec le C/S

D'après certaines études (H. VIALLIS-TERISSE 2000), la fixation des ions chlorures aux C-S-H est fonction du rapport C/S. Lorsqu'il diminue, la charge de surface est de plus en plus négative ce qui conduit à une répulsion des anions. Or d'après nos résultats présentés à la Figure 136, ce serait plutôt le contraire. Donc cette hypothèse n'est pas retenue.

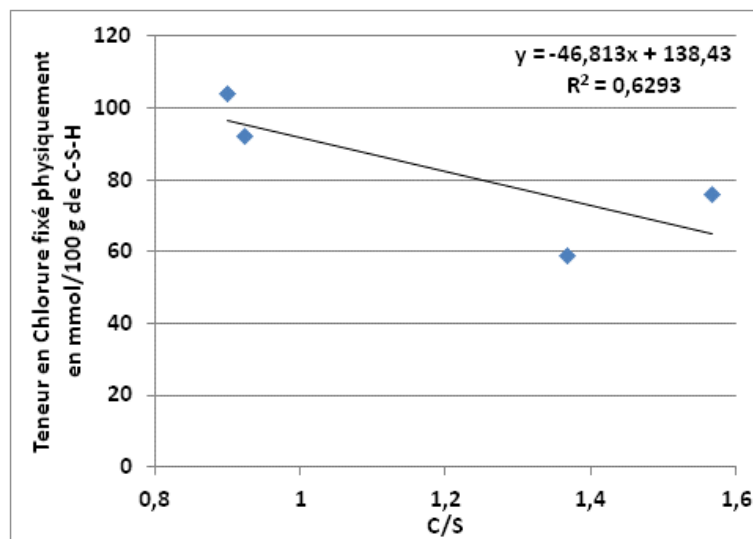


Figure 136 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction du C/S de pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Corrélation des quantités de chlorures fixés physiquement avec la longueur moyenne de chaîne des C-S-H

L'évolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H est présentée à la Figure 137. Il semble que l'augmentation de ce paramètre permet d'augmenter la fixation des chlorures. Ces résultats peuvent paraître contradictoires avec le fait que la quantité de chlorures fixés est fonction de la surface. En effet, plus les chaînes de C-S-H sont petites, plus la surface des C-S-H est grande et donc en théorie meilleures sont les capacités de fixation. Or, ceci est vrai jusqu'à une certaine taille critique du fait des répartitions de charge de surface. En effet, les C-S-H sont chargés négativement en surface dû au pH de la solution interstitielle ce qui provoque une répulsion électrostatique envers les anions comme les chlorures. La charge de surface est mieux répartie sur une grande chaîne que sur une petite ce qui expliquerait les capacités de fixation accrues pour les liants possédant de grandes longueurs moyennes de chaînes de C-S-H.

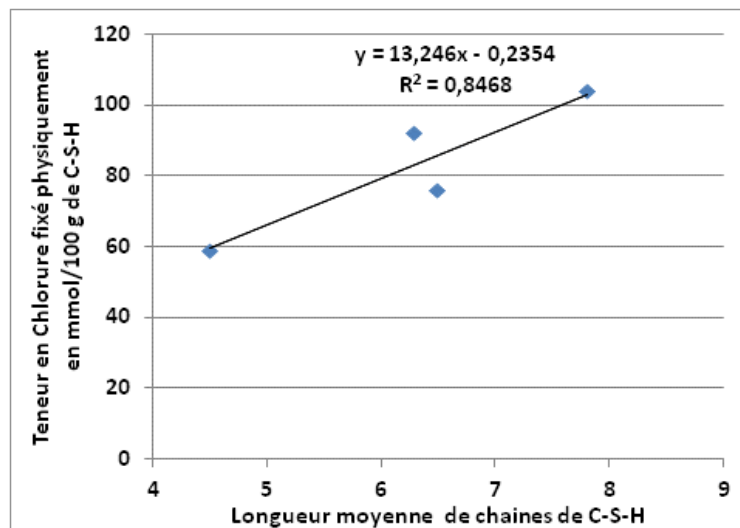


Figure 137 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction des longueurs moyennes de chaînes de C-S-H des pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Corrélation des quantités de chlorures fixés physiquement avec la teneur en alumine et le H/S

D'autres paramètres comme la teneur en alumine et le rapport H/S des C-S-H ont été comparés avec la teneur en chlorure fixé physiquement (Figure 138) mais il ne semble pas y avoir de corrélation.

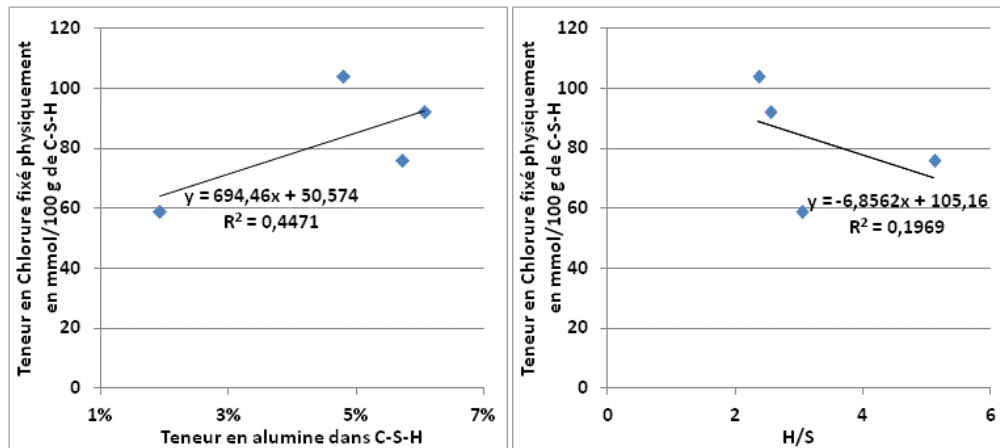


Figure 138 Evolution de la teneur en chlorures fixés physiquement en fonction de la teneur en alumine et le H/S des C-S-H dans des pâtes après 91 jours de temps de cure à l'eau.

D'autres paramètres interviennent certainement comme l'adsorption des ions Ca^{2+} et Na^+ sur les C-S-H mais aucune technique employée dans cette étude a pu mettre en évidence le rôle de ces contre-ions.

Conclusions sur les fixations chimiques et physiques d'ions chlorures à la matrice cimentaire

Les techniques de DRX et de RMN ont montré que :

- Les capacités de fixation des chlorures dépendent majoritairement des C-S-H (plus de 80 % des chlorures fixés) pour de grandes concentrations en NaCl de la solution de contact.
- Les quantités de chlorures fixés dépendent de la nature de l'addition minérale utilisée. Pour une même concentration en NaCl, le CEM I MK(25%) produit le plus de sels de Friedel (du à un plus grand nombre de phases aluminates) et fixe davantage de chlorures à ses C-S-H.
- L'augmentation en NaCl de la solution de contact provoque des déplacements d'équilibres des phases aluminates vers la formation de sel de Friedel. Cette formation se fait au détriment des phases AFt pour les liants à faibles additions minérales (CEM I MK(10%) et CEM I MK(25%)) et des aluminiums présents initialement dans les C-S-H pour les liants à fortes additions minérales (CEM I V(30%), CEM III/A, CEM III/C).

- L'augmentation de la concentration en NaCl de la solution de contact ne provoque pas de modification des C-S-H.
- La fixation physique semble dépendre de la longueur moyenne des chaînes de C-S-H. L'influence d'autres paramètres des C-S-H a été étudiée mais n'a pas donné de résultats satisfaisants. L'influence du contre-ion sur ce mode de fixation est probable.

5.2.4 Conclusions sur la diffusion/migration des ions chlorures sur matériaux sains

Le paragraphe 5.2 a montré que la diffusion d'ions chlorures sur matériaux cimentaires sains dépend du temps de cure à l'eau et du type de liant étudié.

Le temps de cure à l'eau permet, comme il a été vu au paragraphe 4.2.2, d'avoir un réseau poreux plus tortueux dû à la formation des hydrates ce qui explique l'amélioration des propriétés de transport ($D_{app,Cl}$ plus petits) et de résistivités (R plus grandes). La plupart des résultats sur $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de migration sont en accord avec ceux obtenus par les expériences de diffusion. Les différences de résultats pour CEM I MK(25%) ont été expliquées par une grande capacité de fixation des ions chlorures de ce liant.

Il y a deux effets des additions minérales sur les propriétés de transport. Premièrement, l'utilisation en grandes quantités d'additions minérales comme les laitiers permet d'augmenter la tortuosité et de diminuer la connectivité des pores ce qui améliore les propriétés de transport par rapport au CEM I de référence. Deuxièmement, les capacités de fixation de la matrice cimentaire (qui ralentissent la vitesse de diffusion des ions chlorures) sont différentes en fonction de l'addition minérale utilisée. La substitution de clinker par du métakaolin augmente linéairement les quantités de chlorures fixés (augmentation de la fixation chimique et physique). Pour les autres liants à base de laitier ou de cendres volantes, la fixation chimique diminue du fait de la faible quantité en portlandite et du peu de phases aluminates (AFm et AFt) mais elle est compensée par la fixation physique.

5.3 Diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains et carbonatés

Maintenant que les propriétés de transport et les capacités de fixation des ions chlorures de la matrice cimentaire des matériaux sains ont été clairement définies et quantifiées, cette section s'intéresse à la comparaison avec les propriétés de transport sur matériaux carbonatés.

5.3.1 Comparaison des propriétés de « transport » ($D_{app,Cl}$) et mesures de résistivité électrique

Expériences de migration et de résistivité sur des éprouvettes partiellement carbonatées en conditions accélérées (voir section 3.3.2)

Les expériences de diffusion et de migration d'ions chlorures ont été faites sur des matériaux cimentaires sains ou partiellement carbonatés (15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois en enceinte à 1,5 % CO₂ et 65 % HR, voir aussi section 4.3.1). Il y a plusieurs manières de présenter les résultats sur les $D_{app,Cl}$. En effet, soit les matériaux sont comparés à un même âge ce qui veut dire que pour le matériau carbonaté, il est tenu compte du temps passé à l'étuve et en enceinte de carbonatation (Figure 139) soit les matériaux sont comparés à un même temps de cure (Figure 140).

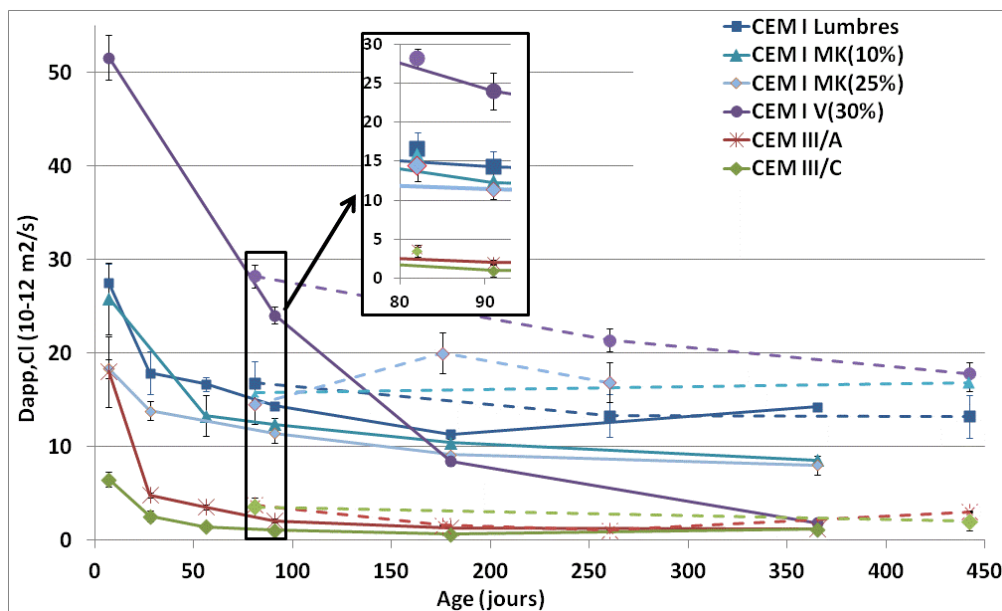


Figure 139 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures sur bétons sains (en trait plein) et sur bétons carbonatés (en pointillé) en fonction de l'âge du matériau obtenus par la technique de migration. Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO₂ et HR 65 %).

Les valeurs à 84 jours (sur la Figure 139) représentent les bétons ayant subi le traitement suivant : 7 jours de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR). Ces valeurs sont, pour la plupart, proches des valeurs obtenues pour 3 mois de temps de cure à l'eau. Ces résultats sont dus à des effets antagonistes. Le premier effet est dû au séchage précoce à 7 jours qui interrompt l'hydratation, augmente la porosité et donc favorise la pénétration des ions chlorures. Le second effet est la formation de carbonate de calcium lors de la carbonatation qui provoque un comblement de la porosité et une diminution de la connectivité du réseau poreux ce qui a été constaté par les analyses de microstructure au paragraphe 4.3.3. Cet effet freine donc

la progression des chlorures. Il n'est pas à exclure aussi que les réactions d'hydratation peuvent se poursuivre pendant le traitement de carbonatation en enceinte comme ce qui a été montré dans cette étude sur les pâtes (4.3.4) améliorant la résistance à la pénétration des ions chlorures. En effet, lorsque l'on compare les résultats à un même temps de cure à l'eau de 7 jours (Figure 140), les $D_{app,Cl}$ des bétons carbonatés sont inférieurs à ceux des bétons sains. Le même phénomène est observé à 91 jours de cure à l'eau pour les $D_{app,Cl}$ du CEM I V(30%) dont l'hydratation est lente.

Pour les échéances suivantes (6 mois et 1 an), tous les échantillons carbonatés ont leurs $D_{app,Cl}$ qui augmentent par rapport à des $D_{app,Cl}$ de bétons sains qui ont le même âge (Figure 139) ou un même temps de cure (Figure 140). Les liants au laitier et le CEM I ont peu de variation de leur $D_{app,Cl}$ par rapport aux liants aux cendres volantes.

Ces résultats à long terme semblent contradictoires avec les résultats de porosité obtenus. En effet, sous carbonatation, les matériaux cimentaires évoluent vers plus de petits pores et moins de connectivité du réseau poreux (voir résultats paragraphe 4.3.3). Ceci veut dire que théoriquement les ions comme les chlorures ont plus de difficultés pour traverser la matrice cimentaire or c'est le contraire dans cette étude.

L'explication de ces résultats serait qu'il y ait une perte des capacités de fixation des ions chlorures de la matrice cimentaire. Le problème de cette hypothèse est qu'il est généralement admis que les coefficients de diffusion obtenus par migration ne dépendent pas des capacités de fixation de la matrice cimentaire. Un effet dû au séchage ne fait pas partie des hypothèses retenues car des tests de migration ont été effectués sur des échantillons qui ont subi un séchage prolongé à 60 °C (voir Tableau 21) et les résultats des coefficients de diffusion sont plus proches des échantillons sains sortis de la cure à l'eau que des échantillons carbonatés. L'apparition de fissuration due au retrait de carbonatation pourrait expliquer une progression plus rapide de ces ions chlorures mais les bétons carbonatés ne présentent pas de fissurations visibles à leur surface. Néanmoins, en toute rigueur, on ne peut totalement écarter cette hypothèse car cette fissuration ne pourrait être visible qu'à très petite échelle.

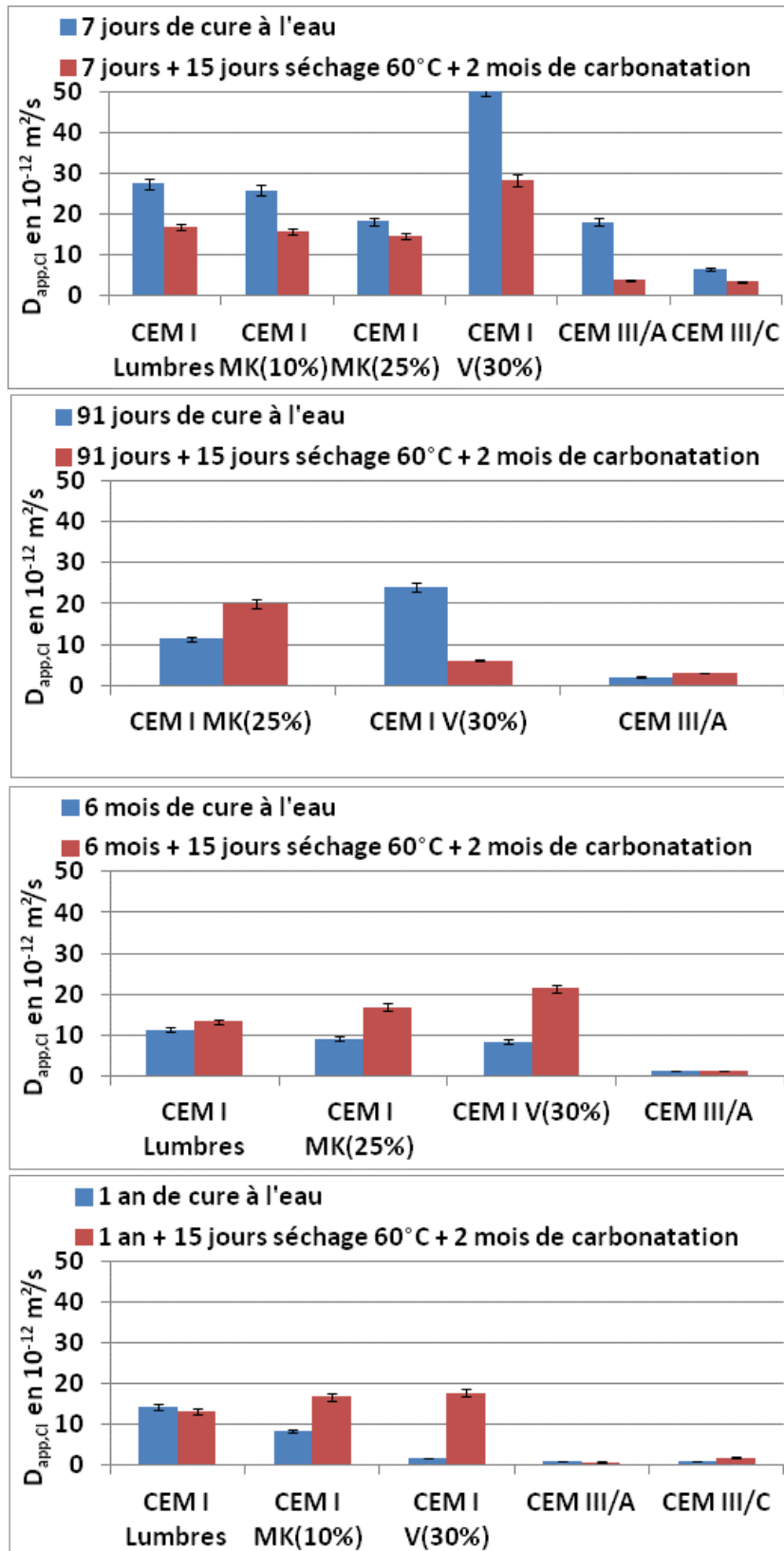


Figure 140 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures sur bétons sains (en bleu) et sur bétons carbonatés partiellement en conditions accélérées (en rouge) pour un même temps de cure à l'eau du matériau obtenu par la migration.

Tableau 21 Coefficients de diffusion obtenus sur des matériaux ayant subi un séchage prolongé de 9 mois après 7 jours de temps de cure à l'eau. Les valeurs entre parenthèse sont celles des échantillons après 1 an de temps de cure à l'eau.

	CEM I	CEM I MK(10%)	CEM I V(30%)
Coefficient de diffusion en 10^{-12} m²/s	14,1 (14,2)	9,9 (8,6)	6 (2)

L'explication la plus plausible de ces résultats pourrait provenir d'une modification de la chimie de la solution interstitielle. En effet, la dégradation des phases de la matrice cimentaire par la carbonatation provoque une augmentation des espèces ioniques dans cette solution. La conductivité de la solution augmente ce qui signifie que lorsque le champ électrique est appliqué sur les éprouvettes carbonatées pour faire migrer les ions chlorures, ceux-ci vont plus vite.

Les résultats en résistivités après saturation en Ca(OH)_2 sont présentés à la Figure 141 (en fonction de l'âge) et sur la Figure 142 (en fonction du temps de cure) sur bétons sains et carbonatés.

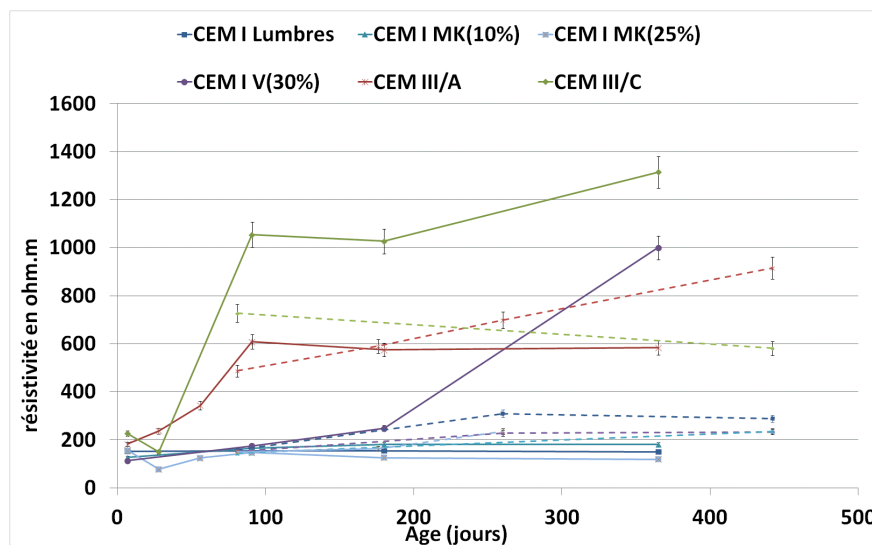


Figure 141 Résistivités des bétons sains (en trait plein) et sur bétons carbonatés partiellement (en pointillé) en fonction de l'âge du matériau après saturation en Ca(OH)_2 . Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO_2 et HR 65 %).

L'évolution de la résistivité des échantillons carbonatés semble dépendre du liant. Pour le CEM I et les deux liants au métakaolin, la résistivité augmente légèrement et semble tendre vers les 300 ohm.m ce qui est conforme aux mesures faites par certains auteurs sur béton CEM I (JAAFAR 2003) (VILLAIN et THIERY 2005). Le réseau poreux évoluant peu après 91

jours, les résistivités sont donc les mêmes quelle que soit la durée de temps de cure à l'eau qui précède le traitement de carbonatation. Pour le CEM III/A, la résistivité augmente de manière linéaire avec le temps de cure à l'eau. La résistivité diminue pour le CEM III/C en accord avec les coefficients de diffusion. Cette diminution est très forte (40 %). Les CEM I V(30%) carbonatés ont une valeur de résistivité qui plafonnent à 250 ohm.m ce qui est cohérent avec les résultats de $D_{app,Cl}$.

Les conclusions à partir des mesures de résistivités sur l'évolution des propriétés de transfert dû aux changements microstructuraux sont néanmoins à tempérer. En effet, la mesure dépend étroitement de la résistivité du fluide saturant le milieu poreux. Certains auteurs (THIERY 2005) ont recours à une résistivité relative $R_r = R_{mesuré\ sur\ échantillon} / R_0$ avec R_0 mesuré sur solutions interstitielles modèles reconstituées ou directement par extractions mais ces solutions sont particulièrement difficiles à obtenir (TUMIDAJSKI, et al. 1996). De plus, les expériences de résistivités après saturation en eau ont donné les mêmes tendances.

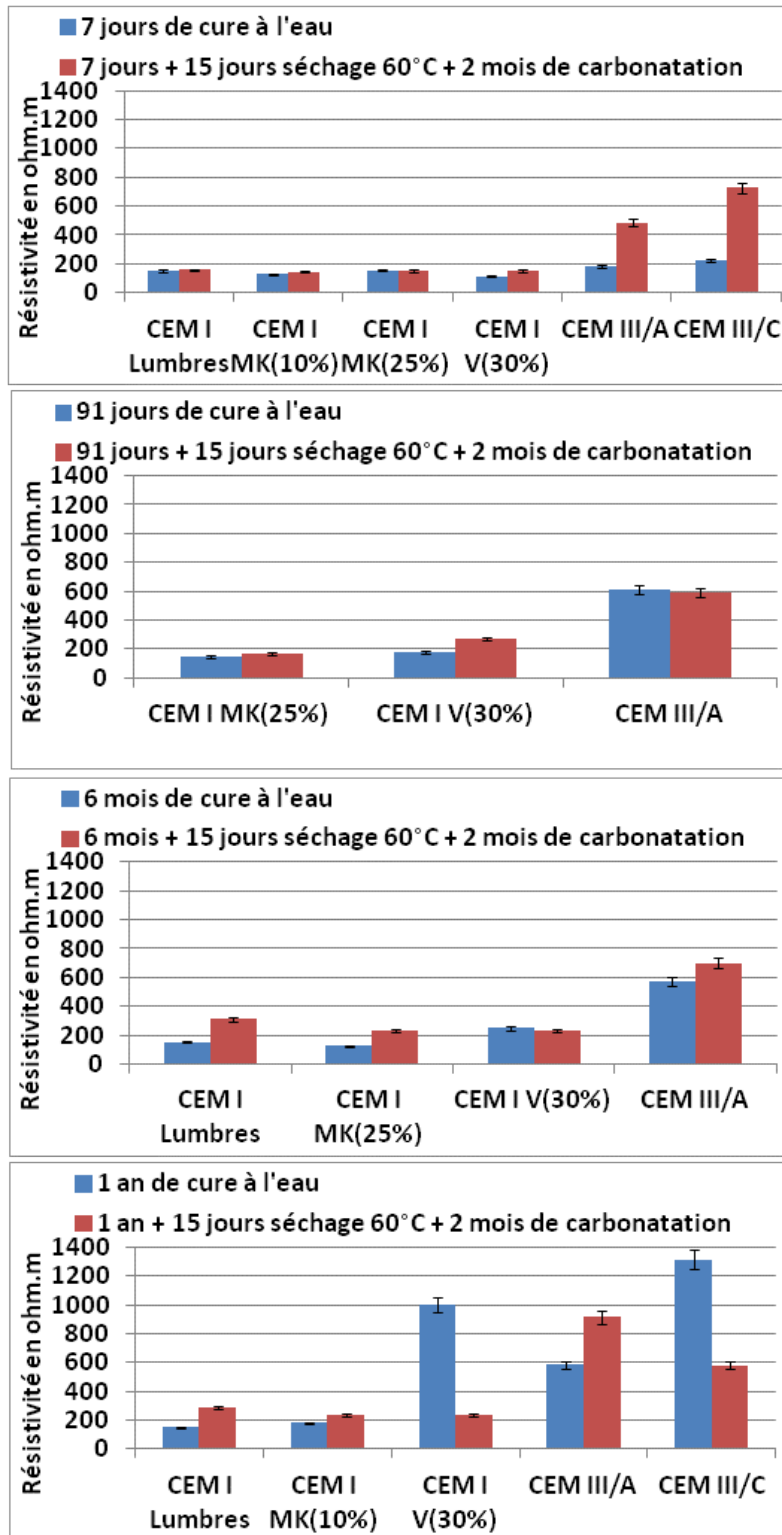


Figure 142 Résistivités des bétons sains (en bleu) et sur bétons carbonatés partiellement (en rouge) en fonction du temps de cure du matériau après saturation en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Le traitement de carbonatation a été le suivant : temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an) + 15 jours de séchage à 60°C + 2 mois de carbonatation en enceinte (1,5 % de CO_2 et HR 65 %).

Lorsque la résistivité après saturation en Ca(OH)_2 est comparée aux $D_{\text{app,Cl}}$ pour les échantillons carbonatés (Figure 143), la corrélation hyperbolique trouvée sur les échantillons sains existe toujours :

$$(70) \quad R_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{a}{D_{\text{app,Cl}}} + b$$

Mais a et b les coefficients empiriques sont néanmoins modifiés. De plus, la dispersion des valeurs par rapport à la courbe est plus grande. La carbonatation ne modifie donc pas de la même manière les résistivités et les coefficients de diffusion.

Deux groupes de liants se distinguent laissant une zone intermédiaire « vide ». Le premier groupe composé des liants à base de laitier a des résistivités comprises entre 500 et 1400 ohm.m et des coefficients entre 2 et $5 \cdot 10^{-12}$ m²/s, le second groupe composé des autres liants a une résistivité inférieure à 300 ohm.m et des coefficients de diffusion compris entre 7 et $28 \cdot 10^{-12}$ m²/s. **Ces résultats signifient que même si les liants au laitier sont les moins résistants à la carbonatation (à une même exposition en CO_2 , la profondeur de carbonatation est plus grande par rapport à un CEM I, voir 4.3.1), ils conservent de bonnes propriétés de résistance au transport des ions comme les chlorures.**

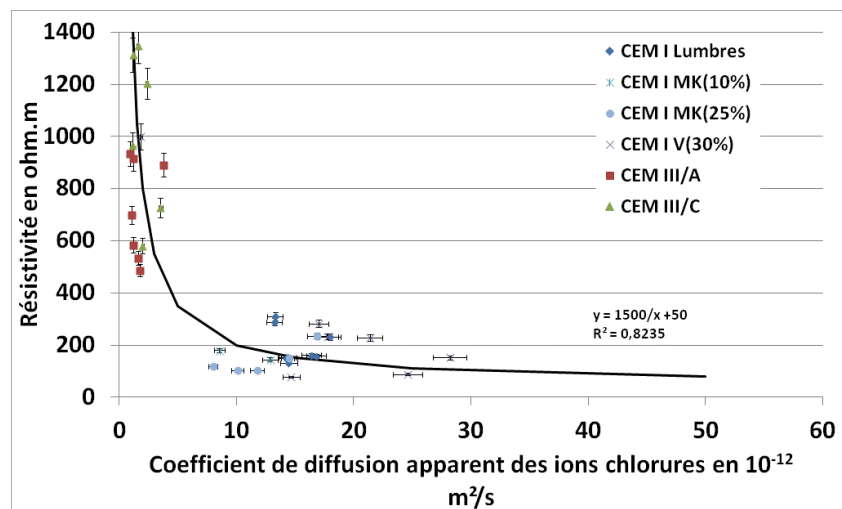


Figure 143 Résistivités en fonction des coefficients de diffusion des ions chlorures apparents faits sur béton ayant subi différents traitements de séchage et de carbonatation après saturation en Ca(OH)_2 .

Influence du traitement de carbonatation et du séchage sur les $D_{\text{app,Cl}}$ et les résistivités des éprouvettes de bétons (voir section 3.3.1 et 3.3.2)

Des tests de migration et de résistivité ont également été effectués sur des éprouvettes ayant subi un séchage en enceinte à température ambiante (HR moyenne de l'enceinte mesurée à 65%), des éprouvettes laissées pendant 1 an en conditions naturelles et des

éprouvettes ayant subi un traitement de carbonatation accélérée de 4 mois au lieu de 2. La comparaison de ces résultats est présentée à la Figure 144 et à la Figure 145 .

Le béton CEM I subit très peu de variation pour ces $D_{app,Cl}$ par rapport à sa valeur de référence à un 1 an de temps de cure à l'eau. En revanche, l'extension du traitement de carbonatation accélérée à 4 mois augmente de 29 % son $D_{app,Cl}$. Les $D_{app,Cl}$ des liants au laitier ont eux aussi peu de variation. Pour les autres bétons, le coefficient de diffusion varie en fonction du traitement imposé.

Le séchage en enceinte à température ambiante et les conditions naturelles augmente le $D_{app,Cl}$ pour les liants métakaolin et cendres volantes. En revanche, l'extension du traitement de carbonatation à 4 mois n'augmente pas davantage $D_{app,Cl}$. Le liant aux cendres volantes présente de grandes différences (un facteur 10) entre ces $D_{app,Cl}$. **Ce liant semble particulièrement sensible au traitement (séchage et carbonatation) qu'on lui impose.** Les conditions extérieures (variations de températures, d'humidité relative et la carbonatation) ont eu davantage d'impact sur ce liant que pour les autres. Ses propriétés étant évolutives dans le temps, il est logique de constater que les traitements à partir de 7 jours impactent particulièrement la microstructure. Cependant, l'étude comparative des phases de la matrice saine et carbonatée (paragraphe 4.3.4.2) avait montré que ce liant se révélait particulièrement résistant à la carbonatation (peu de phases étaient dégradées) et la porosité totale du béton ainsi que la connectivité des pores diminuait.

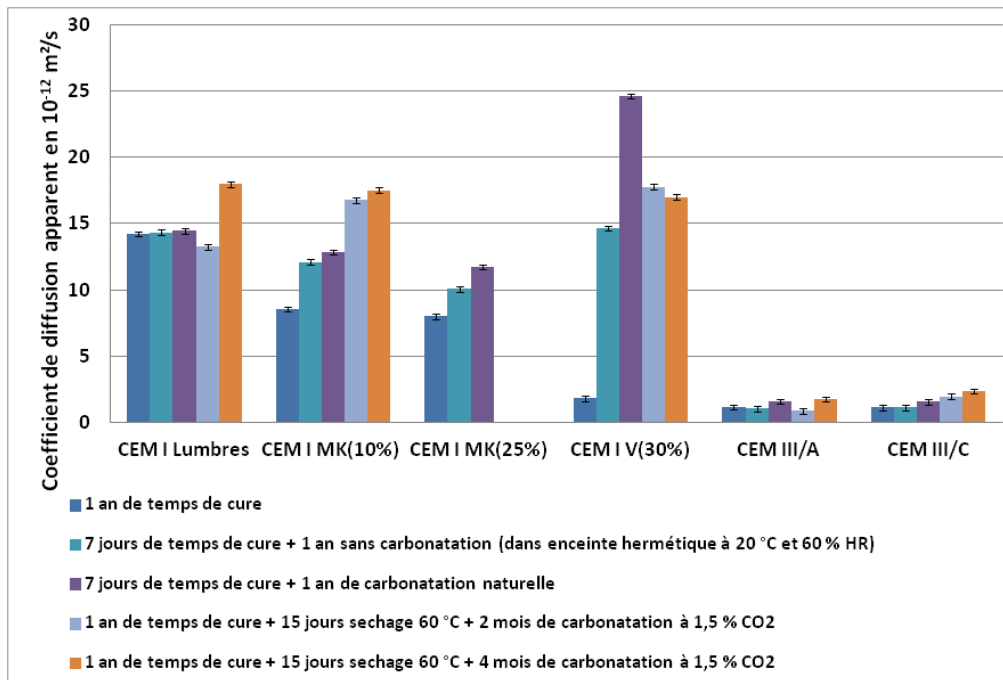


Figure 144 Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par migration après saturation en Ca(OH)₂ en fonction du traitement subi sur bétons.

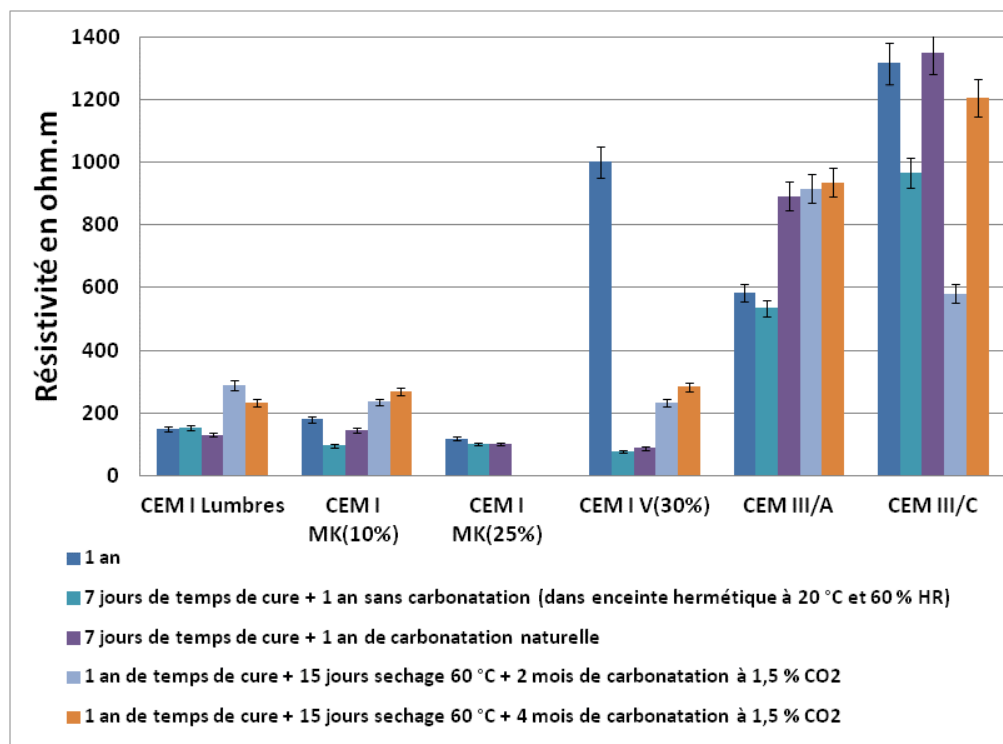


Figure 145 Comparaison des résistivités obtenues en fonction du traitement subi sur bétons après saturation en Ca(OH)₂.

Expériences de diffusion sur des éprouvettes partiellement carbonatées en conditions accélérées (voir section 3.3.2)

Les coefficients de diffusion obtenus par la méthode des profils font apparaître de grandes différences entre les coefficients de diffusion des bétons sains et carbonatés des liants CEM I MK(25%) et CEM I V(30%) ; il y a respectivement une augmentation d'un facteur 4 et un facteur 8 (Figure 146). Il apparaît que les bétons à base de laitier sont plus résistants au couplage de la carbonatation et de la pénétration des ions chlorures que tous les autres bétons. Les bétons sains à base de laitier ont une résistance accrue à la pénétration des ions chlorures due à la tortuosité et à la faible connectivité de leur réseau poreux. La formation de carbonate de calcium augmente donc d'autant plus facilement la tortuosité et diminue la connectivité dans ce type de réseau poreux que dans celle d'un béton à base de CEM I.

Le coefficient de diffusion obtenu par cette méthode dépend du réseau poreux (tortuosité et connectivité) et des interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire. Les mesures de porosité à l'eau et de porosimétrie par intrusion de mercure (voir section 4.3.3) indiquaient au contraire que la porosité totale et la connectivité diminuait, favorisant une diminution des coefficients de diffusion apparents des chlorures. Les différences observées peuvent donc être imputées à une diminution des interactions.

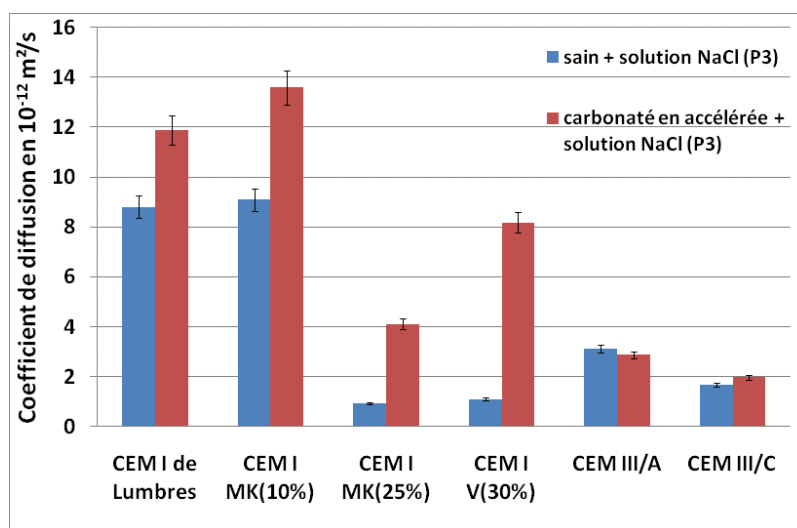


Figure 146 Comparaison des coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par la technique des profils sur bétons sains (en bleu) ou carbonatés partiellement (en rouge) après 1 an de temps de cure à l'eau et mise en contact avec une solution de NaCl à 2,3 M pendant 1 mois (P3). Le traitement de carbonatation a été le suivant : 1 an de cure à l'eau + 15 jours de séchage à 60 °C + 2 mois de carbonatation en conditions accélérées (1,5 % de CO₂ et HR 65 %).

La comparaison des propriétés de transport dans les matériaux sains et carbonatés a montré que :

- Les $D_{app,Cl}$ obtenus par migration sur matériaux carbonatés étaient supérieurs aux $D_{app,Cl}$ sur matériaux sains. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la conductivité des solutions interstitielles lors de la carbonatation et ce même si les résultats de résistivités globales observés sur matériaux sont parfois en contradiction.
- La durée de traitement de carbonatation augmente les différences observées.
- Les coefficients de diffusion obtenus par les expériences de diffusion présentent les mêmes tendances sauf pour les matériaux à base de laitier qui sont plus résistants au couplage carbonatation/pénétration des ions chlorures.

5.3.2 Quantification sur broyats des interactions avec la matrice cimentaire carbonatée en conditions accélérées

La section 5.3.1 s'est intéressée à montrer les différences de propriétés de transport entre les matériaux sains et carbonatés. Une partie de ces différences observées est due aux interactions entre les chlorures et la matrice cimentaire qui a été modifiée par la carbonatation. Cette section 5.3.2 va quantifier ces différences d'interaction avec la matrice cimentaire et expliquer leur origine par l'utilisation des techniques de RMN et de DRX. Pour ce faire, 3 protocoles de carbonatation en conditions accélérées ont été testés avant diffusion d'ions chlorures (1,5 % CO_2 et HR 65%). Les deux premiers ont été appliqués sur des broyats carbonatés partiellement (3 jours) ou à masse constante. Ces deux protocoles simples d'utilisation ont pour but de se rapprocher des conditions réelles sur ouvrage en présentant deux états de carbonatation (partiel et total). Le troisième protocole de carbonatation a été réalisé sur des éprouvettes de 5 cm d'épaisseur en unidirectionnel (voir section 3.3.2) ce qui a pour but de créer un gradient de carbonatation (situation la plus proche des conditions réelles sur structure).

5.3.2.1 Carbonatation partielle

Quantification des interactions chlorures/matrice cimentaire

Pour rappel, arrivés à échéance de temps de cure à l'eau et après un séchage de 3 jours à 60°C, les broyats sont soit mis directement en solution (sain) soit mis en enceinte de carbonatation (1,5 % CO_2 et 60 % d'humidité relative) pendant 3 jours puis en solution (voir Figure 31). Ce traitement partiel de carbonatation a pour but de se placer dans des conditions réelles c'est-à-dire dans le cas où un matériau cimentaire est laissé en extérieur et ne subit qu'une carbonatation partielle. A notre connaissance, aucune expérience similaire n'a été entreprise. Les isothermes sont présentées à la Figure 147. Les résultats sur béton et pâte CEM I Lumbres à différents temps de cure à l'eau montrent que la carbonatation semble peu ou pas modifier la quantité de chlorures fixés par les broyats (idem pour le CEM I MK(10%). Le traitement de carbonatation appliqué est insuffisant pour affecter la

microstructure (comme l'ont montré les résultats de DRX, ATG et RMN au paragraphe 4.3.4.1) et donc les interactions chlorures/matrice cimentaire. **Les résultats sur les liants au laitier, aux cendres volantes et au métakaolin à 25 % montrent que la carbonatation diminue sensiblement la quantité de chlorure fixée par les broyats.**

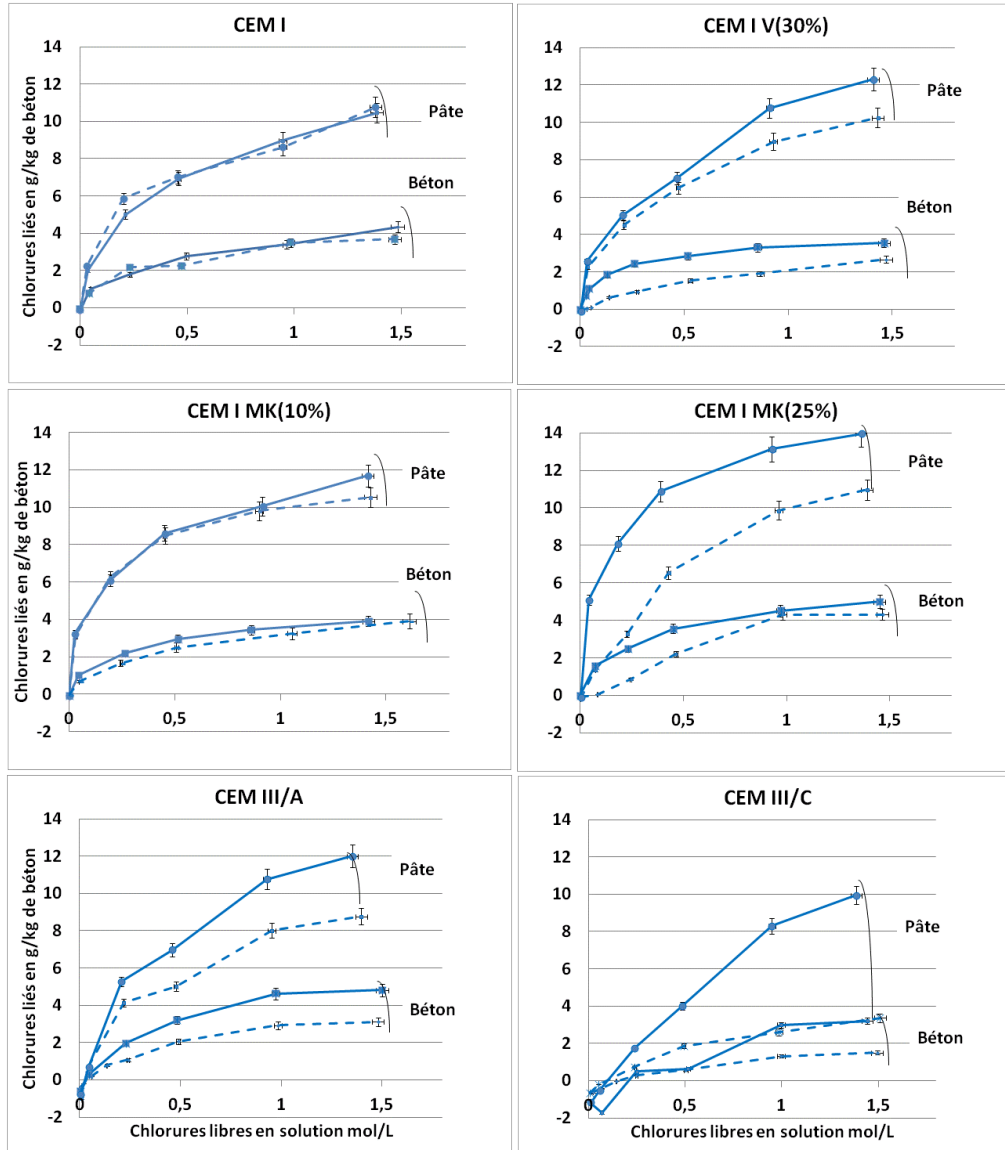


Figure 147 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur bétons et pâtes sains (traits pleins) et carbonatés (pointillés) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : 3 jours en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

Le pourcentage de la perte de fixation de la matrice cimentaire a été calculé avec la formule suivante :

$$(71) \quad \%perte = \frac{(q^0 - q)}{q} \times 100$$

Avec q° la quantité de chlorure fixée par la matrice cimentaire saine et q la quantité de chlorure fixée par la matrice cimentaire partiellement carbonatée.

Cette perte de fixation semble constante pour les grandes concentrations en chlorures (à partir de 0,5 M en NaCl) des bétons à base de laitier, elle est de 27 % pour le béton au CEM III/A et de 60 % pour le béton au CEM III/C. La Figure 148 présente ce pourcentage de perte de fixation en fonction du taux d'additions minérales (MK, V et laitier) pour la concentration en NaCl de la solution de contact à 1,5 M. Cette courbe est de forme linéaire ce qui veut dire que la fixation physique aux C-S-H est diminuée.

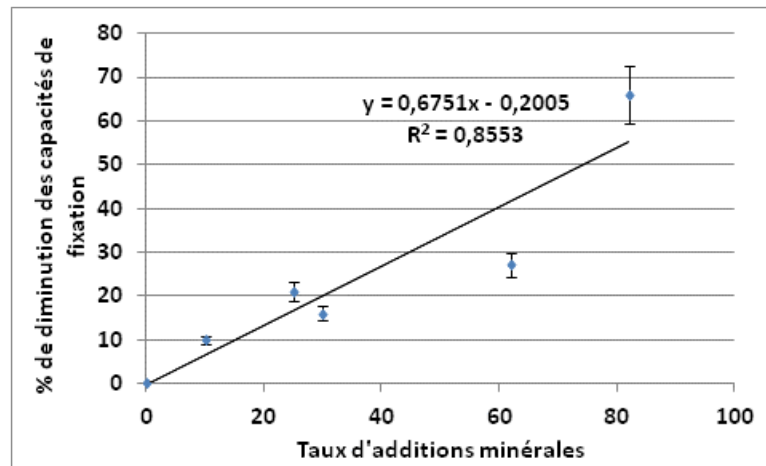


Figure 148 Diminution des capacités de fixation de la matrice cimentaire en fonction du taux d'additions minérales (MK, V et laitier) pour les broyats de pâtes carbonatées en conditions accélérées après mise en contact avec une solution de concentration 1,5 M NaCl + 0,1 M en NaOH. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : 3 jours en enceinte (1,5 % CO₂ et 65 % HR) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Dans la littérature (ARYA, BUENFELD et NEWMAN 1990), il est indiqué qu'une perte de fixation d'ions chlorures peut être associée à une modification de pH. Ce n'est visiblement pas le cas ici car après contrôle, le pH de la solution de contact n'a pas changé (la solution est à pH 13). Le pH interne n'a pas été mesuré mais les broyats de petites tailles (< 2,5 mm) ayant été mis au contact pendant 2 mois avec la solution contenant du NaOH (0,1M), il est peu probable que le pH de la solution interstitielle ait changé.

D'après les résultats, la valeur à saturation des isothermes des bétons carbonatés partiellement est inférieure à celle des bétons sains (idem pour les pâtes). Si ces isothermes suivent le modèle de Langmuir, une valeur à saturation inférieure signifie qu'il y a moins de récepteurs disponibles pour les ions chlorures dans ces matériaux carbonatés. D'où plusieurs hypothèses sont envisageables.

Pour expliquer la perte de fixation chimique :

- La quantité de portlandite nécessaire à la formation de sels de Friedel n'est plus disponible car elle a été consommée lors de la carbonatation. Cette hypothèse est

peu probable car les quantités de portlandite n'ont pas diminué dans le cas du CEM III/A et ont peu diminué dans le cas du CEM I V(30%) (d'après les ATG vu au paragraphe 4.3.4.1).

- Les récepteurs (les phases aluminates) peuvent avoir été rendus indisponibles par la formation de carbonate de calcium à leur surface lors de la carbonatation. Il y aurait donc la création d'une barrière diffusionnelle. Mais, les quantités de carbonate de calcium sont relativement faibles d'après les résultats d'ATG (entre 5 et 10 % selon les liants).
- Une partie des phases aluminates a réagi avec les carbonates lors de la carbonatation et ne peut plus par la suite fixer d'ions chlorures. En effet, la DRX a détecté un pic bien qu'en faibles quantités correspondant aux monocarboaluminates avant la mise en solution saline.
- L'équilibre des phases aluminates est modifié par la carbonatation et ce nouvel équilibre ne permet plus de fixer autant de chlorures. Cette hypothèse est la plus vraisemblable à priori étant donné les résultats de la RMN de ^{27}Al .

Pour expliquer la perte de fixation physique :

- Sous carbonatation, la surface spécifique (surface de solide au contact de la solution interstitielle) des matériaux cimentaires diminue (THOMAS, HSIEH et JENNINGS 1996) (JOHANNESSON et UTGENANNT 2001) et comme la fixation physique des chlorures se fait à la surface, le nombre de site est moins nombreux pour accueillir les chlorures.
- Les C-S-H sont modifiés lors de la carbonatation. Cette hypothèse est la plus vraisemblable compte tenu des résultats qui indiquent effectivement une modification des C-S-H notamment pour les CEM III (ATG, RMN ^{27}Al et ^{29}Si).

Ces hypothèses ne s'excluant pas les unes des autres, ces phénomènes peuvent être concomitants (à part la première hypothèse qui est d'office éliminée). Ces hypothèses vont être confirmées ou infirmées dans ce qui suit en utilisant les différentes analyses microstructurales (RMN et DRX) pour quantifier les phases de la matrice cimentaire.

Quantification et évolution des phases

Les broyats de pâtes saines ou carbonatées (3 jours à 1,5 % CO_2 et HR 65 %) ont été mis dans des solutions à différentes concentration en NaCl pendant 2 mois. Les analyses microstructurales ont été effectuées sur les échantillons mis au contact des solutions salines (0-0,5-1,5 M en NaCl + 0,1 M NaOH).

Les résultats présentés à la Figure 149 et à la Figure 150 montrent que la carbonatation diminue de manière significative la quantité de sel de Friedel produite surtout pour de fortes concentrations en NaCl (diminution du pic des sels de Friedel observable en DRX). Ce résultat est valable pour les trois liants testés (CEM I, CEM III/A et CEM I V(30%)). Ceci est en accord

avec les résultats des isothermes d'interactions pour CEM III/A et CEM I V(30%). En revanche, pour les isothermes d'interactions sur CEM I sain et carbonaté, aucune différence n'était observée. Pour la concentration de la solution de contact à 1,5 M en NaCl, les chlorures fixés chimiquement ne représentent qu'une petite partie des chlorures liés par rapport aux chlorures liés par les C-S-H (respectivement 20 % et 80 %), ce qui explique pourquoi une diminution en DRX est observée et aucune sur les isothermes. De plus, pour les échantillons carbonatés, l'augmentation de masse due à l'arrivée de CO₂ a eu un effet de dilution de toutes les phases. Les différences observées en DRX sont donc moins importantes en réalité.

Comme il a été dit précédemment, la portlandite est encore présente dans les échantillons surtout pour le CEM I (près de 20 %) : il ne peut pas s'agir d'un manque de cette phase pour former les sels de Friedel. Une concurrence entre chlorures et les ions carbonates qui sont fixés aux phases aluminates est observée pour les faibles concentrations en NaCl (pic de faible intensité observé en DRX attribué aux monocarboaluminates). La présence simultanée des deux composés est d'ailleurs reportée dans plusieurs études bibliographiques effectuées sur des matériaux de synthèse (BALONIS, et al. 2010) et (GLASSER, KINDNESS et STRONACH 1999). Mais lorsque la concentration en NaCl augmente, ce pic des monocarboaluminates disparaît complètement au profit de celui des sels de Friedel. Le déplacement d'équilibre vers les sels de Friedel est total. Par conséquent, l'hypothèse d'une concurrence entre chlorure et carbonate expliquant les différences observées sur isothermes des échantillons sains et carbonatés pour les fortes concentrations en NaCl de la solution de contact est peu probable.

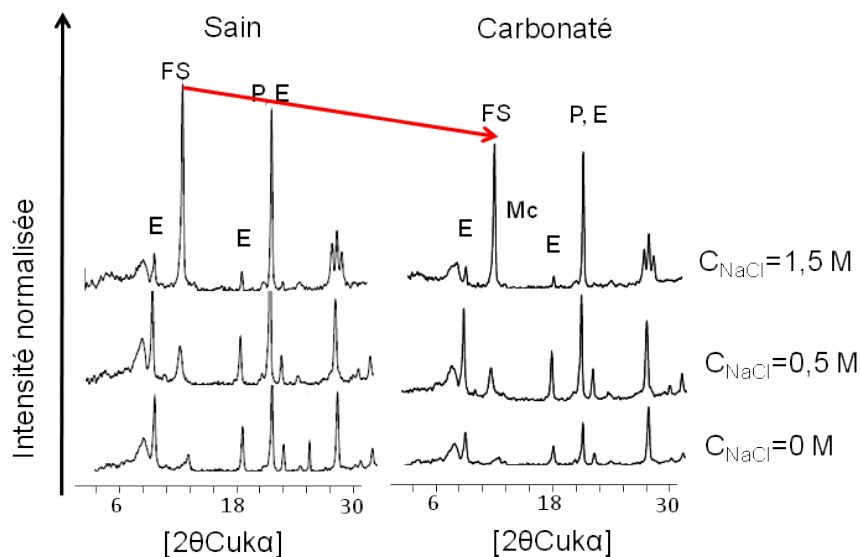


Figure 149 Diffractogrammes de pâte CEM I saine (à gauche) et carbonatée (à droite) issus de la méthode des équilibres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés pendant 3 jours en enceinte (1,5 % CO₂ et HR 65 %). E=Ettringite, P=Portlandite, FS=sel de Friedel, Mc=monocarboaluminates.

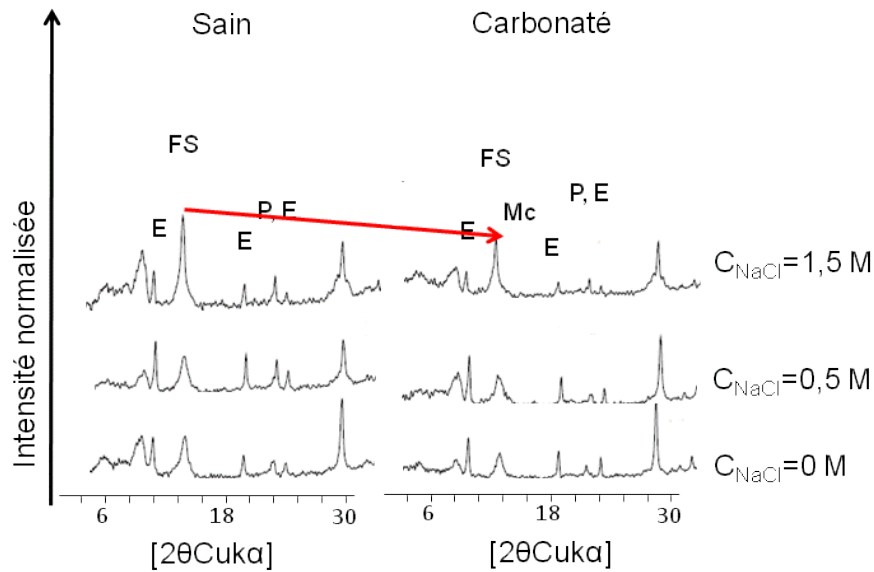


Figure 150 Diffractogrammes de pâte CEM III/A saine (à gauche) et carbonatée (à droite) issus de la méthode des équilibres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés pendant 3 jours en enceinte (1,5 % CO₂ et HR 65 %). E=Ettringite, P=Portlandite, FS=sel de Friedel, Mc=monocarboaluminates.

Qu'en est-il des phases aluminates ? En effet, d'après les résultats précédents (voir Figure 83), l'équilibre des phases aluminates avait été modifiés par la carbonatation surtout pour les liants à additions minérales. La Figure 151 et la Figure 152 montrent les évolutions des populations d'aluminium observées par la RMN de l'²⁷Al lorsque les broyats de pâtes (saines ou carbonatées) sont mises dans des solutions à différentes concentrations en NaCl (ce sont les Figure 132 et Figure 133 auxquelles ont été ajoutées les évolutions des populations d'aluminium des matériaux carbonatés). Les évolutions sont différentes en fonction du type de liant. En comparant les résultats, **avant la mise en solution, les phases AFm sont moins nombreuses pour les pâtes carbonatées à additions minérales par rapport aux pâtes saines (Figure 83); par conséquent il y a moins de sel de Friedel qui peut être formé lorsque les pâtes carbonatées sont mises au contact des solutions salines**, ce qui est en accord avec les isothermes obtenues par la méthode des équilibres et la DRX. Cette diminution de phases AFm se fait au profit des phases AFt pour les deux CEM I et au profit des espèces tétraédriques et AFt pour les autres pâtes.

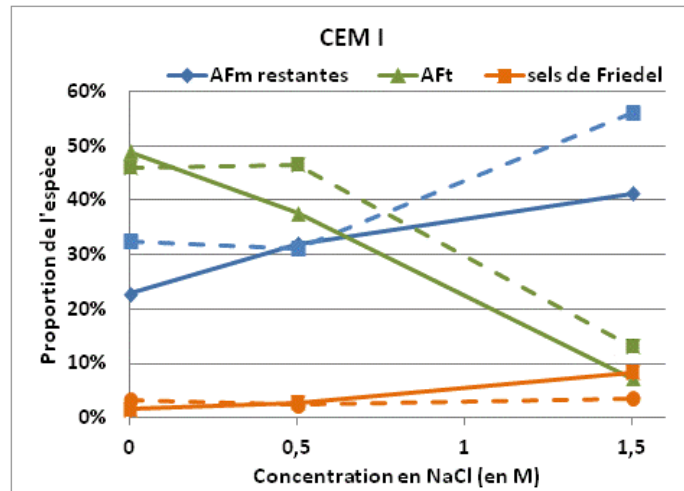


Figure 151 Evolution des proportions des phases aluminates des pâtes saines (en traits pleins) ou carbonatées (en pointillés) observées par la RMN ^{27}Al après 91 jours de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %). Pour le CEM I, les sels de Friedel (FS) ont pu être différenciés des autres phases AFm contrairement aux autres liants. AFm restantes = AFm totales – sels de Friedel.

D'après les résultats, lorsque la concentration de la solution de contact en NaCl augmente, **les aluminiums contenus dans les C-S-H ne peuvent pas former des sels de Friedel**. Ce résultat est contradictoire avec le fait que sur matériaux sains les aluminiums provenant des C-S-H peuvent participer à la formation de sels de Friedel. Lors du processus de carbonatation, il y a incorporation d'aluminium dans les C-S-H (voir section 4.3.4.1) or de toute évidence, ces aluminiums sont incapables de se dissoudre dans la solution interstitielle. La polymérisation des chaînes de C-S-H pourrait être une explication. En effet, si l'aluminium a dans sa sphère de coordinations 3 ou 4 atomes de silicium (c'est le cas dans une structure polymérisée due à la carbonatation), il aura plus de difficulté à rompre toutes ces liaisons que s'il avait seulement 1 ou 2 atomes de silicium dans sa sphère de coordinations (dans le cas d'aluminiums substitués aux siliciums dans les chaînes de C-S-H non dégradées).

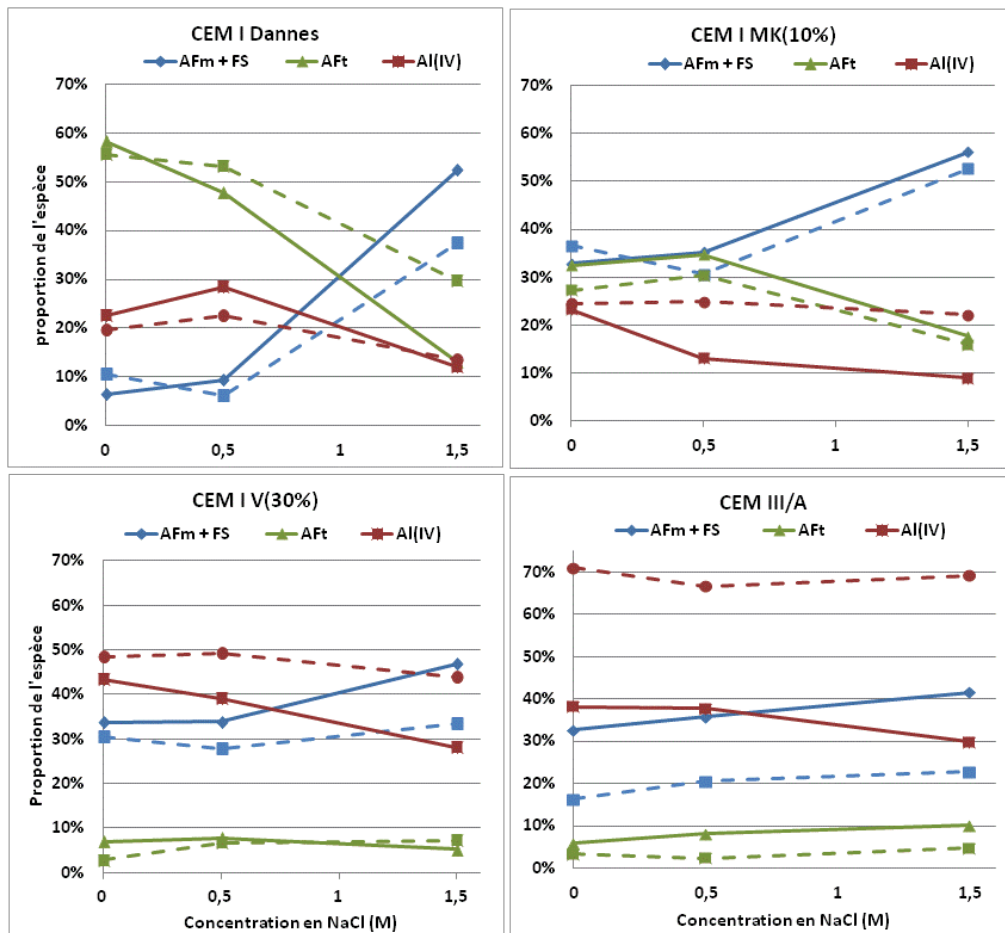


Figure 152 Evolution des proportions des phases aluminates des pâtes saines (en traits pleins) ou carbonatées (en pointillés) observées par la RMN ^{27}Al après 91 jours de cure à l'eau. Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO_2 et HR 65 %).

A partir de la RMN ^{27}Al et des résultats de DRX, les évolutions des sels de Friedel, des phases AFm restantes et l'ettringite ont pu être quantifiées. Les résultats sont présentés au Tableau 22. Les quantités de sels de Friedel calculées pour les échantillons carbonatés diminuent de moitié pour le CEM I, le CEM I V(30%) et le CEM III/A et d'un tiers pour le CEM I MK(25%). Le classement des liants contenant le plus de sels de Friedel n'est pas modifié.

Tableau 22 Comparaison des phases aluminates des pâtes saines et carbonatées après 91 jours de cure à l'eau et mises en contact avec une solution S6 (1,5 M + 0,1 M de NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %). Le calcul est basé sur les résultats de RMN ²⁷Al et de DRX. AFm restantes = AFm totales – sels de Friedel.

Sels de Friedel en % massique	CEM I	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A
sain	1,6	2,2	0,9	0,5
carbonaté	0,7	1,4	0,4	0,2
AFm restantes en % massique	CEM I	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A
sain	8,6	17,6	19,1	14,1
carbonaté	11,8	15,3	13,6	7,8
Ettringite en % massique	CEM I	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A
sain	3,0	6,0	4,3	7,1
carbonaté	5,6	6,0	6,0	3,5

Comme les sels de Friedel ont pu être quantifiés, la quantité de chlorures fixés chimiquement peut être déterminée ainsi que la quantité de chlorures fixés au C-S-H par différence du total de chlorures fixés déterminé par les isothermes (voir Figure 153). Le nombre de chlorures fixés par les C-S-H diminue de 20 % en moyenne (excepté pour le CEM I où ce nombre augmente). Donc **les modifications observées sur les C-S-H engendrées par la carbonatation (décalcification, départ d'eau, polymérisation des chaînes et voir aussi section 4.3.4.1) des liants à additions minérales ont bien produit une diminution de la quantité d'ions chlorures fixés.** Il est cependant difficile à ce stade de l'étude de valider une des hypothèses expliquant cette perte : la diminution de la surface des C-S-H ou une modification de la charge de surface (due principalement à la décalcification).

L'augmentation de la fixation physique pour le CEM I observée à la Figure 153 n'est pas significative. Il est difficile d'évaluer les incertitudes d'autant que les résultats de la fixation sont issus du calcul par différence du total des chlorures fixés (obtenu par les isothermes) avec la quantité de chlorure fixé chimiquement et non de mesures directes (voir aussi la discussion sur les incertitudes de la technique RMN à la section 3.5.4.5).

En revanche, la proportion de chlorures liés physiquement augmente par rapport à celle des chlorures liés chimiquement (Figure 154). La quantité de chlorures fixés chimiquement diminue davantage par rapport à la quantité de chlorures fixés physiquement.

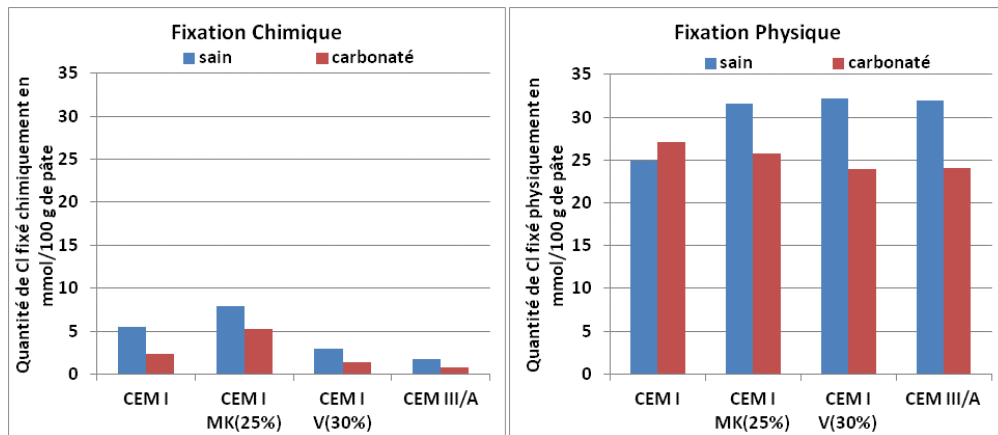


Figure 153 Comparaison des quantités de chlorures fixés chimiquement (à gauche) et physiquement (à droite) pour des broyats sains (en bleu) et carbonatés (en rouge) après mise en contact avec une solution de type S6 (NaCl 1,5 M + 0,1 M NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Le calcul est basé sur les résultats de RMN ²⁷Al et de DRX.

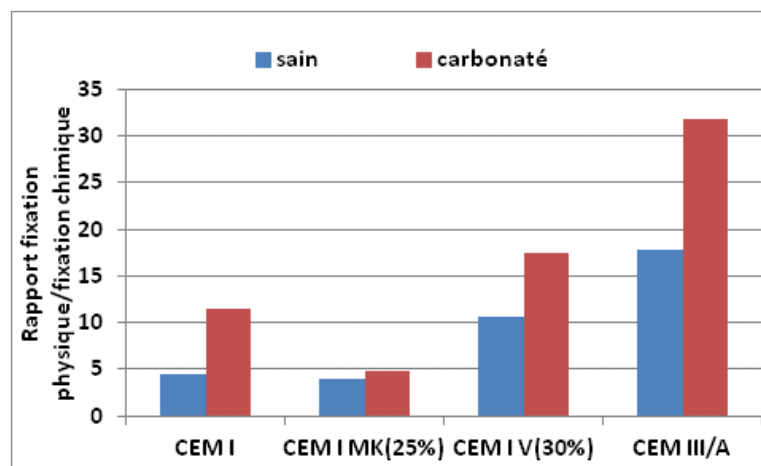


Figure 154 Rapport de la quantité de chlorures fixés physiquement sur la quantité de chlorures fixés chimiquement pour des broyats sains et carbonatés après mise en contact avec une solution de type S6 (NaCl 1,5 M + 0,1 M NaOH). Les échantillons ont été carbonatés en enceinte pendant 3 jours (1,5 % CO₂ et HR 65 %) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Le calcul est basé sur les résultats de RMN ²⁷Al et de DRX.

Ces expériences de carbonatation partielle sur broyats ont montré que :

- Les matrices cimentaires carbonatées fixent moins d'ions chlorures que les saines. L'effet de la carbonatation sur les isothermes et sur les phases de la matrice cimentaire est d'autant plus marqué si le taux d'additions minérales augmente.
- Les quantités de sels de Friedel produites pour les échantillons carbonatés sont inférieures à celles des échantillons sains pour une même concentration en NaCl de la solution de contact. Cette diminution est reliée à la diminution des phases AFm et AFt, dégradées lors de la carbonatation, mais aussi au fait que les aluminiums

incorporés dans les C-S-H altérés sont incapables de se dissoudre dans la solution interstitielle pour former du sel de Friedel.

- Les quantités de chlorures fixés physiquement sur les C-S-H diminuent également pour les échantillons carbonatés (sauf CEM I). Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cette perte de fixation comme une diminution de la surface spécifique ou une modification de la charge de surface des C-S-H.

Les capacités de fixation étant diminuées pour les matrices cimentaires partiellement carbonatées, la section suivante présente les résultats obtenus lors d'une carbonatation totale des broyats.

5.3.2.2 Carbonatation à masse constante

Le traitement de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 60 % d'humidité relative) à masse constante a été appliqué sur des broyats de pâtes cimentaires après 1 an de temps de cure à l'eau (voir aussi 3.3.2). Ce traitement de carbonatation totale a pour but de se placer dans le cas réel d'un échantillon prélevé à la surface d'un ouvrage qui aurait subi une carbonatation naturelle de plusieurs années. Le faible taux utilisé (1,5 % CO₂) dans cette étude est un des plus faibles utilisés dans les essais de carbonatation accélérée. De plus, les études menées par CASTELLOTE et FERNANDEZ (CASTELLOTE, FERNANDEZ, et al. 2009) ont montré qu'effectivement l'utilisation d'un taux inférieur à 3 % ne modifiait pas davantage les C-S-H qu'une carbonatation naturelle.

Les isothermes d'interactions des broyats de pâtes carbonatées obtenues ainsi que celles des broyats de pâtes saines sont présentées à la Figure 155. **Ce traitement de carbonatation a eu pour effet que les capacités de fixation des ions chlorures de la matrice cimentaire deviennent inexistantes et ce pour tous les liants y compris le CEM I pour lequel aucune différence était observée pour un traitement de carbonatation partielle.**

Il s'ensuit que tous les récepteurs des ions chlorures ont été soit rendus indisponibles soit détruits. Les fixations de type physique et chimique sont donc toutes les deux affectées.

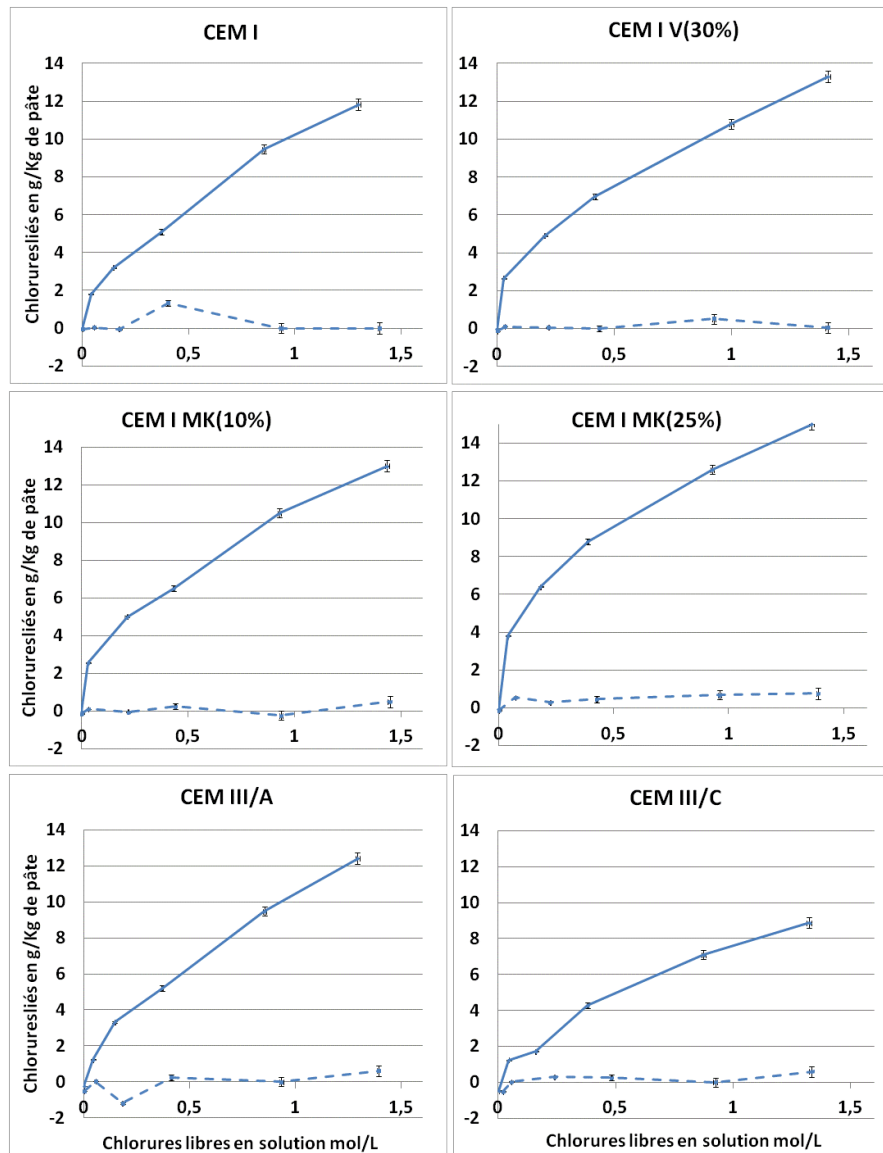
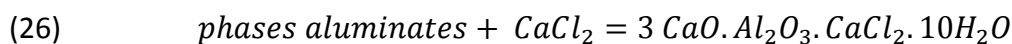
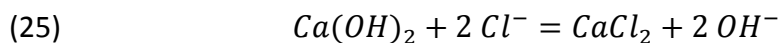


Figure 155 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres sur pâtes saines (traits pleins) et carbonatées (pointillés) après 1 an de temps de cure à l'eau. Les broyats carbonatés ont subi le traitement suivant : carbonatation à masse constante en conditions accélérées (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

Explication de la perte de fixation de type chimique

Les réactions conduisant à la formation de sel de Friedel sont les suivantes :



Il est donc intéressant de regarder les quantités disponibles de chacun des réactifs.

L'évolution des phases aluminates obtenue par la RMN de ²⁷Al sur des échantillons de CEM I ou de CEM III/A sains et carbonatés à masse constante après la méthode des équilibres est

présentée à la Figure 156. D'après les résultats précédents (Figure 105), avant la mise en solution, les échantillons carbonatés à masse constante avaient leurs phases AFm et AFt en fortes baisses par rapport aux échantillons sains dues à la décalcification produite lors de la carbonatation. Cette diminution s'est faite au profit de l'augmentation des aluminiums substitués dans les C-S-H (Al(IV)). Il est constaté qu'une fois mis en solution, les échantillons ne reforment pas de phases aluminates de type AFm ou AFt et ce quelle que soit la concentration en ions chlorures de la solution (Figure 156). Les aluminiums restent dans les C-S-H et ne peuvent se dissoudre dans la solution interstitielle confirmant les résultats obtenus sur matériaux partiellement carbonatés (5.3.2.1).

De plus, pour le **CEM III/A**, la formation de sels de Friedel aurait été impossible vu qu'il n'y a plus de portlandite disponible pour en former (section 4.3.4.2). Les résultats d'ATG ont également indiqué que le peu de portlandite restant dans certains liants carbonatés (CEM I, CEM I MK(25%) et CEM I V(30%)) ne pouvait plus se dissoudre dans la solution interstitielle pour former de la calcite probablement à cause de la formation d'une gangue en surface. Ce reliquat de portlandite ne pourra donc pas se dissoudre non plus pour participer à la formation de sel de Friedel.

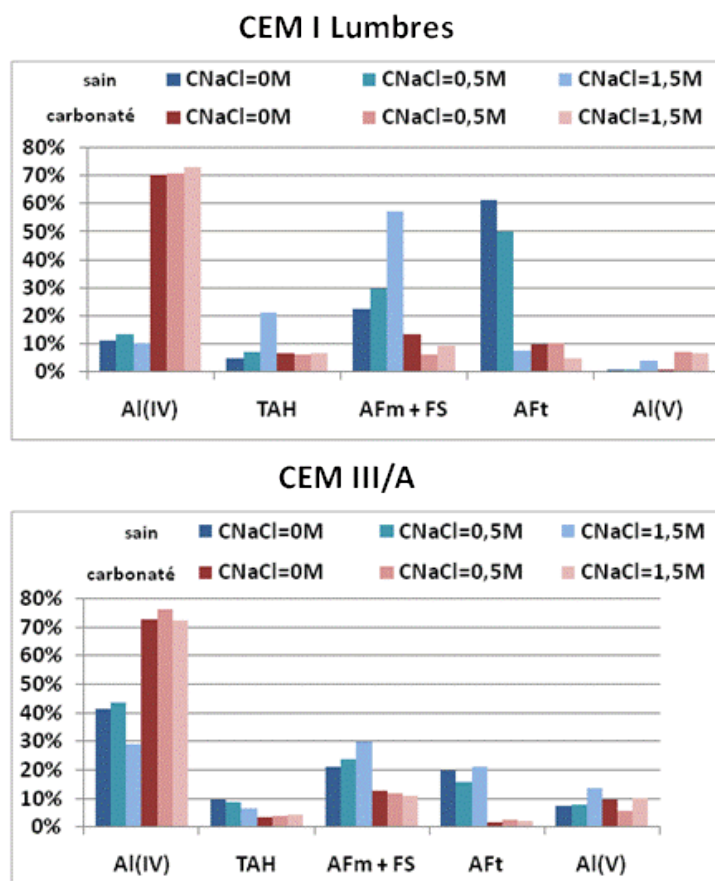


Figure 156 Evolution des phases aluminates obtenues par RMN ^{27}Al d'échantillons CEM I et CEM III/A sains (dégradé de bleu) ou carbonatés (dégradé de rouge) à masse constante après la méthode des équilibres. Toutes les solutions ont été préparées avec 0,1 M de NaOH. La carbonatation à masse constante s'est faite en enceinte (1,5 % CO_2 et 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau. *Al(IV)* : aluminium substitué au silicium dans les C-S-H. *TAH* : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou un aluminat de calcium hydraté. *FS* : sel de Friedel. *Al(V)* : aluminium substitué au calcium dans les C-S-H.

Explications de la perte de fixation de type physique

Comme il a été évoqué dans le paragraphe concernant la carbonatation partielle (voir 5.3.2.1), il y a plusieurs explications possibles pour comprendre la perte de fixation physique.

La carbonatation provoque une **diminution importante de la surface des C-S-H** (comme ce qui a été montré dans la littérature (THOMAS, HSIEH et JENNINGS 1996) (JOHANNESSON et UTGENANT 2001) (THIERY 2005)) et par conséquent la fixation des ions chlorures diminue aussi. La carbonatation déclenche une décalcification (Figure 100) et la formation de gel de silice (voir résultats RMN au paragraphe 4.3.4). La structure de chaînes de C-S-H se transforme vers un gel de silice (ou d'aluminosilicates) plus dense dont la surface est par définition plus petite. Les chlorures se fixant à la surface, la quantité de chlorure pouvant être fixée est donc plus petite pour les échantillons carbonatés. Cette hypothèse peut

expliquer une diminution de la quantité d'ions chlorures liés comme observé pour des échantillons carbonatés partiellement (Figure 147) mais pas une disparition complète des capacités de fixation comme ce qui est observé sur les isothermes dans le cas d'une carbonatation totale (Figure 155). Donc, cette hypothèse n'est pas l'explication principale de cette perte totale des capacités de fixation de la matrice cimentaire carbonatée.

D'après les résultats d'ATG et de DRX, une quantité massive de carbonate de calcium est produite lors de la carbonatation. Comme la formation de calcite empêche la dissolution de la portlandite, la formation de carbonate de calcium à la surface des C-S-H peut aussi empêcher la formation de liaison avec les chlorures par la création d'une gangue. Cette hypothèse de **barrière diffusionnelle** est étayée par le fait que les C-S-H ne sont pas totalement décalcifiés alors que le traitement de carbonatation est à masse constante (Figure 101). En revanche, cette hypothèse est contrariée par le fait que de l'aluminium peut s'incorporer dans ce gel comme l'ont montré les résultats de RMN de ^{27}Al sur les échantillons carbonatés (Figure 103) et que la surface à couvrir est très grande en comparaison avec la portlandite.

La **modification de la charge de surface** peut être responsable de la perte de fixation totale. Cette hypothèse est la plus probable. La charge de surface des C-S-H est en effet modifiée par plusieurs mécanismes lors de la carbonatation. Tout d'abord, le fait de polymériser et de condenser les chaînes de C-S-H lors de la carbonatation, produit une diminution des oxygènes non-pontants responsables de la charge de surface (Figure 98 et Figure 99). De plus, les aluminiums de valence (III) massivement incorporés dans ce gel (Figure 96) sont en configuration tétraédrique c'est-à-dire qu'ils ont pour premiers voisins 4 atomes d'oxygène chargés négativement. Il y a donc une augmentation de charge négative localement dans la structure du gel compensé probablement par un cation (probablement Na^+), comme montré par SURYAVANSHI (SURYAVANSHI et SCANTLEBURY 1996). La charge globale de ce gel est donc très différente de celle portée par les C-S-H d'une matrice saine. La fixation des ions chlorures s'établissant par le biais de liaisons électrostatiques, la modification de charge empêche la formation de ces liaisons. Le rapport C/S a pu modifier aussi la charge de surface. En effet, il a considérablement diminué lors de la carbonatation des échantillons (de 1,8 à 0,4 pour le CEM I de Lumbres voir Figure 100). Or d'après les études antérieures (VIALIS-TERISSE, NONAT et PETIT 2001) cela contribue à rendre la charge de surface plus négative conduisant à une plus grande répulsion des anions (CHEN, THOMAS et JENNINGS 2006). Cette hypothèse est donc la plus vraisemblable compte tenu des résultats obtenus au cours de cette étude.

Enfin, dernier facteur, le pH a pu également modifier les interactions. Cependant, dans les conditions de cette étude, les matériaux carbonatés ont été mis au contact de solutions contenant du NaOH (0,1 M). Au bout de deux mois, le pH a été mesuré et n'a pas évolué par rapport à la solution témoin. Le pH de la solution interstitielle après la méthode des équilibres n'a pu être obtenu mais il serait logique que celui-ci et le pH de la solution de

contact soit à l'équilibre surtout après 2 mois pour des broyats relativement petits (< 2,5 mm). L'explication de la perte de fixation physique observée dans notre étude n'est pas donc pas due à une modification de pH. Il n'en demeure pas moins que dans les conditions réelles, les solutions de contact ont des pH plus proche de 7. Il peut donc y avoir un effet du pH sur les interactions chlorure/C-S-H dans les conditions réelles.

Les expériences de carbonatation jusqu'à masse constante ont montré que :

- Toutes les capacités de fixation de la matrice cimentaire carbonatée sont détruites.
- La perte de la fixation chimique est due à l'épuisement de la portlandite et des phases AFm/AFt pendant la carbonatation. Sans ces phases, le sel de Friedel ne peut être produit.
- La perte de la fixation physique est probablement due à la modification de charge de surface des C-S-H qui sous carbonatation se transforme *in fine* en gel de silice et/ou d'aluminosilicates dont la charge de surface est très différente des C-S-H.

Ces deux modes de carbonatation (partielle ou à masse constante) sur broyats sont simples d'utilisation. Cependant, dans les conditions réelles, les matériaux carbonatés naturellement présentent un gradient de carbonatation c'est-à-dire qu'ils possèdent un grand nombre d'état intermédiaire entre l'état sain à cœur et l'état carbonaté de surface.

5.3.3 Quantification des interactions après diffusion d'ions chlorures sur éprouvettes présentant un gradient de carbonatation

Des éprouvettes de pâtes cimentaires (disques de 11 cm de diamètre et 5 cm d'épaisseur) ont été carbonatées pendant 2 mois en conditions accélérées (1,5 % CO₂ + 65 % HR) et ont subi le protocole P3 (solution de contact à 2,3 M NaCl) (voir section 3.3.2) après 72 heures de saturation avec une solution de NaOH. Les isothermes d'interactions résultantes ainsi que celles de pâtes saines obtenues par les profils sont présentées à la Figure 157 (en haut) avec les fronts de carbonatation en noir (mesurés par projection de phénolphtaléine). La Figure 157 (en bas) présente le profil de carbonatation obtenu par ATG avant la mise en contact de la solution. Sur les isothermes d'interactions des éprouvettes carbonatées, il peut être distingué deux zones. La première zone proche de la surface exposée correspond à une perte des capacités de fixation par rapport à l'isotherme de référence dans la zone carbonatée (confirmant les résultats obtenus par la méthode des équilibres). La seconde zone à cœur de matériau est confondue avec l'isotherme de référence et n'est donc pas encore affectée par l'avancée de la carbonatation.

Cette délimitation des zones ne correspond pas au front de carbonatation mesuré. **Une perte de fixation a bien eu lieu à l'aval du front de carbonatation.** En effet, il a été constaté à la Figure 157 (en bas) par les profils ATG que la dégradation affectait, en aval du front

mesuré, les C-S-H et la portlandite (et probablement aussi les phases aluminates). Les isothermes d'interactions sont donc cohérentes avec les résultats de microstructure. En outre, ces résultats indiquent que le front de carbonatation n'est pas raide confirmant les résultats de bons nombres études (RAFAI, et al. 2002) (THIERY 2005) .

La perte de fixation n'est pas totale et ce même pour les échantillons prélevés près de la surface de l'éprouvette. Si on compare ces résultats avec ceux obtenus sur broyats, on constate que le traitement de carbonatation partielle utilisé sur broyats reflète mieux les conditions réelles (la perte de fixation n'était pas totale non plus) que le traitement de carbonatation à masse constante, du moins pour les liants à additions minérales. Pour les CEM I, un traitement de carbonatation intermédiaire à ceux utilisés dans cette étude devra être trouvé afin de pouvoir se rapprocher au mieux des conditions rencontrées sur éprouvettes c'est-à-dire une diminution partielle de la fixation. Pour atteindre la masse constante, l'échantillon de CEM I a du être carbonaté pendant 2 mois donc le traitement appliqué devra être compris entre 3 jours et 2 mois.

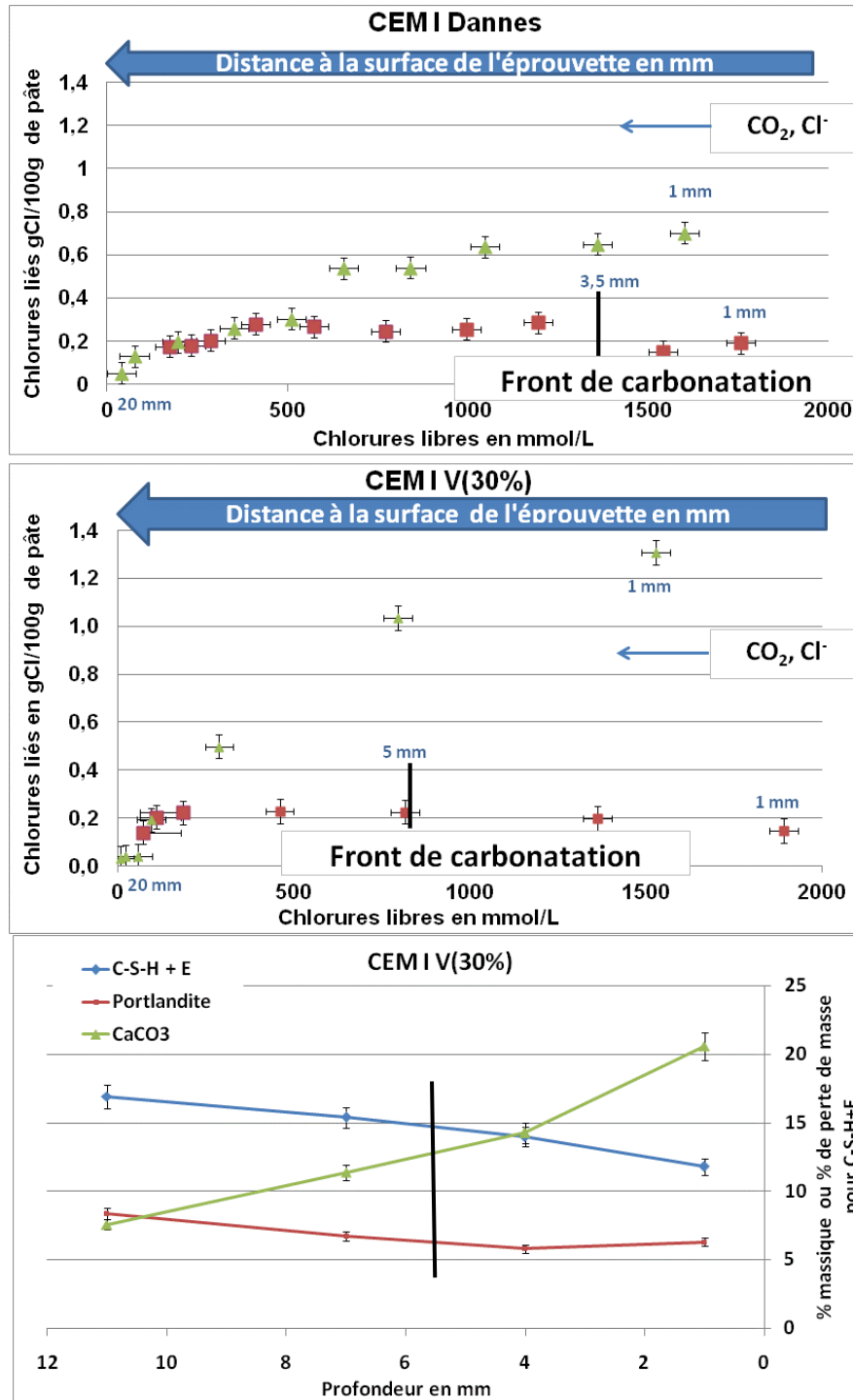


Figure 157 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils (après le protocole P3) sur pâtes saines (en vert) et carbonatées (en rouge) après 1 an de cure à l'eau (les deux figures en haut) comparées au profil de carbonatation de la pâte CEM I V(30%) obtenu par ATG (figure en bas). Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR). Chaque point est distant de 2 mm. Les « fronts de carbonatation » correspondent à la profondeur de carbonatation mesurée par la phénolphthaléine sont indiqués par les traits en noir pour les échantillons carbonatés. Les profondeurs mesurées sont précises à plus ou moins 0,2 mm.

A partir des résultats d'ATG (présentés au 4.3.4.3), il a été possible de corrélérer l'avancement de la carbonatation de la portlandite (équation (46)) et des C-S-H (équation (72)) avec la perte de fixation de la matrice cimentaire carbonatée (équation (71)) (Figure 158 et Figure 159). L'avancement de la carbonatation des C-S-H a été estimé par les résultats d'ATG selon la formule suivante :

$$(72) \quad \%CSH, c = \frac{(\%ATG^{\circ} - \%ATG)}{\%ATG^{\circ}} \times 100$$

Avec $\%ATG^{\circ}$ la perte d'eau des CSH enregistrée pour l'échantillon sain et $\%ATG$ la perte d'eau enregistrée pour l'échantillon prélevé sur des éprouvettes de pâtes carbonatées à différentes profondeurs.

La corrélation entre la perte de fixation et l'avancement de la carbonatation de la portlandite est de type linéaire.

La corrélation entre perte de fixation et avancement de la carbonatation des C-S-H semble suivre une loi empirique de type :

$$(73) \quad y = a x^b$$

Avec a et b des coefficients empiriques dépendant du matériau.

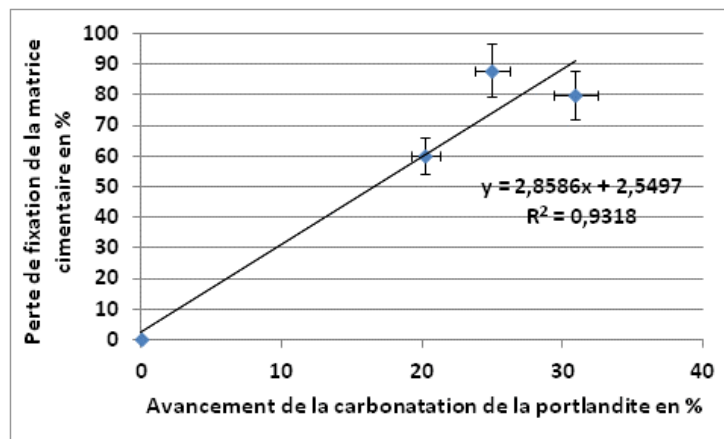


Figure 158 Corrélation de la perte de fixation de la matrice cimentaire (obtenue par l'équation (71)) avec l'avancement de la carbonatation de la portlandite (obtenue par équation (52)) pour la pâte CEM I V(30%). Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

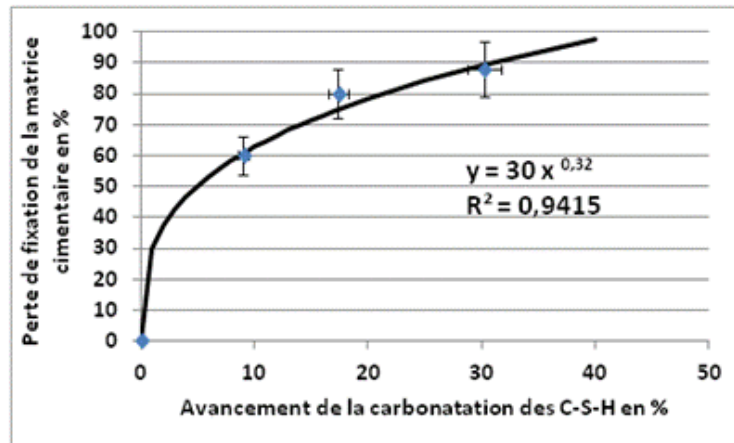


Figure 159 Corrélation de la perte de fixation (obtenue par l'équation (71)) avec l'avancement de la carbonatation des C-S-H (obtenu par l'équation (72)) pour la pâte CEM I V(30%). L'avancement de la carbonatation a été estimé par les différences de perte d'eau entre l'échantillon sain avec l'échantillon prélevé par la méthode des profils. Les éprouvettes carbonatées ont subi le traitement suivant : 2 mois en enceinte de carbonatation accélérée (1,5 % CO₂ et 65 % HR).

Les expériences de diffusion d'ions chlorures sur les disques ayant un gradient de carbonatation ont montré que la perte de fixation de la matrice cimentaire :

- A lieu même en aval du front de carbonatation mesuré par la phénolphthaléine.
- N'est pas totale même pour les prélèvements effectués proche de la surface des éprouvettes carbonatées (0-2mm).
- Est expliquée par la diminution de la portlandite et la dégradation des C-S-H (mesurée par les pertes d'eau).

5.3.4 Synthèse sur les expériences de diffusion/migration d'ions chlorures sur matériaux sains et carbonatés

Le paragraphe 5.3 a comparé les propriétés de transport et de fixation des ions chlorures des matériaux sains et carbonatés.

Les phases AFm, AFt et la portlandite sont dégradées lors de la carbonatation (observée par DRX, ATG et RMN). Lorsqu'il y a diffusion d'ions chlorures à *posteriori* dans le matériau, moins de sel de Friedel peut se former. En cas de carbonatation totale, il n'y a plus assez de phases AFm, AFt et de portlandite pour former les sels de Friedel.

Les C-S-H sont également dégradés durant la carbonatation du matériau ce qui se traduit par une décalcification, une polymérisation et une densification de cette phase aboutissant à un gel de silice et/ou d'aluminosilicates lorsqu'il y a carbonatation totale. De plus, de l'aluminium en provenance des phases aluminates dégradées (AFm et AFt) s'incorpore massivement dans ce gel (Al(IV)) pour tous les matériaux. Toutes ces modifications font que

la charge de surface est elle aussi modifiée. La modification de charge de surface gêne l'établissement de liaisons entre les chlorures et cette phase. La fixation physique est donc diminuée lors d'une carbonatation partielle et annihilée lors d'une carbonatation totale de la matrice cimentaire. La modification de la charge de surface a probablement plusieurs origines dans le cadre de notre étude (diminution de la surface, incorporation d'aluminates, diminution du C/S). De plus, en conditions réelles, le pH modifiera également la charge de surface.

Cette perte de fixation entre les chlorures et la matrice cimentaire carbonatée fait que les propriétés globales de transport sont modifiées. **Les $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de diffusion sur matériaux carbonatés sont supérieurs à ceux des matériaux sains.** De plus, l'augmentation des $D_{app,Cl}$ obtenus par la migration pour les matériaux carbonatés montrent qu'il y a aussi d'autres modifications apportées lors de la carbonatation. Enfin, la dissolution des phases dans la solution interstitielle provoque une augmentation des ions en solution favorisant une augmentation de la conductivité des solutions interstitielles.

Cependant en fonction du liant utilisé, des différences de comportement apparaissent. La carbonatation partielle de broyats CEM I ne provoque aucun changement significatif au niveau des isothermes d'interactions. Les coefficients de diffusion apparents obtenus par les expériences de diffusion sur les ciments à base de laitier (CEM III/A et CEM III/C) sain et carbonaté ne présentent pas de différences. Ces ciments sains sont très résistants à la pénétration des ions chlorures du fait de leur tortuosité et de la faible connectivité de leur réseau poreux. Or, la formation de carbonate de calcium renforce ces caractéristiques. Ces effets positifs contrebalancent donc les effets négatifs du processus de carbonatation (diminution de la quantité de chlorures fixés) expliquant le peu de différence sur les coefficients de diffusion apparents obtenus. De plus, les coefficients de diffusion sont tellement faibles que la différence apportée par les interactions est difficilement mesurable.

5.4 Aspects de la compétition entre les sulfates et les chlorures sur matériaux sains et carbonatés

Après le couplage entre la carbonatation et la pénétration des ions chlorures, la section suivante s'intéresse à la diffusion des ions chlorures lorsque les sulfates sont également présents dans la solution de contact avec les chlorures. En effet, la solution de contact comme l'eau de mer contient à la fois des chlorures et des sulfates or ceux-ci réagissent avec les mêmes phases de la matrice cimentaire (la portlandite et les phases aluminates). De plus, comme les chlorures, les sulfates peuvent se fixer à la surface des C-S-H.

La solution de contact testée dans ces expériences est proche des concentrations en chlorures et sulfates de l'eau de mer (0,06 M en sulfate et 0,5 M en chlorure) ainsi que le pH. Le contre-ion utilisé est le sodium pour éviter d'avoir un effet supplémentaire sur la dégradation comme ce serait le cas avec le magnésium (voir 2.4).

5.4.1 Diffusion d'ions chlorures et sulfates sur les matériaux sains

Les résultats des $D_{app,Cl}$ des pâtes saines en fonction de la solution de contact sont présentés à la Figure 160. Pour une même concentration en ions chlorures (les protocoles P1 en bleu et P4 en mauve), le $D_{app,Cl}$ est plus élevé (d'un facteur 4) pour la solution de contact contenant aussi des ions sulfates. Les échantillons au contact de la solution de sulfate ne semblent pas avoir subi de fissurations dues à la formation d'ettringite secondaire (aucune fissuration visible). Cependant, il y a probablement des microfissurations comme l'ont montré les études antérieures (AL-AKHRAS 2005) (IDIART, LOPEZ et CAROL 2011). De plus, le pH est différent pour les deux protocoles ce qui a pu avoir une incidence. L'effet du pH de la solution de contact avait fait l'objet d'une discussion dans le paragraphe 5.2.2.4. La conclusion était que la diminution du pH permettait d'augmenter globalement la fixation d'ions chlorures.

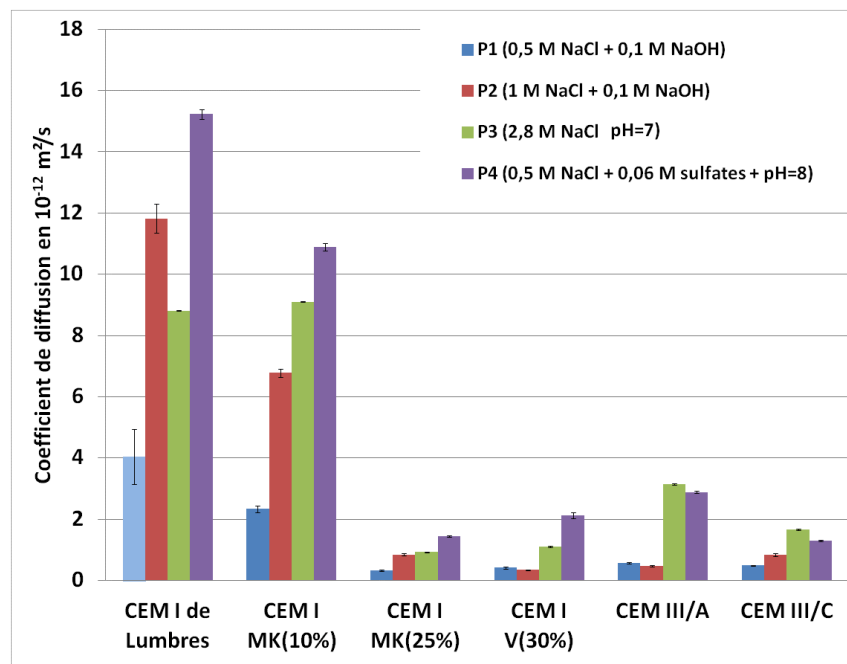


Figure 160 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par la méthode des profils sur des pâtes de ciment saines après 1 an de cure à l'eau en fonction de la solution de contact après saturation en NaOH.

Le coefficient de diffusion du CEM I après 1 an de temps de cure à l'eau + le protocole P1 n'a pu être obtenu. A la place, le coefficient de diffusion obtenu après 7 jours de temps de cure à l'eau + le protocole P1 est présenté sur la figure en bleu clair.

Tous les liants ne donnent pas les mêmes résultats. Le rapport des coefficients de diffusion obtenus avec le protocole P4 sur ceux obtenus par le protocole P1 (pris comme références) est présenté à la Figure 161. Ce rapport est le plus faible pour la pâte CEM III/C, ce liant est

donc le plus résistant à la diffusion des ions chlorures en présence d'ions sulfates dans la solution de contact.

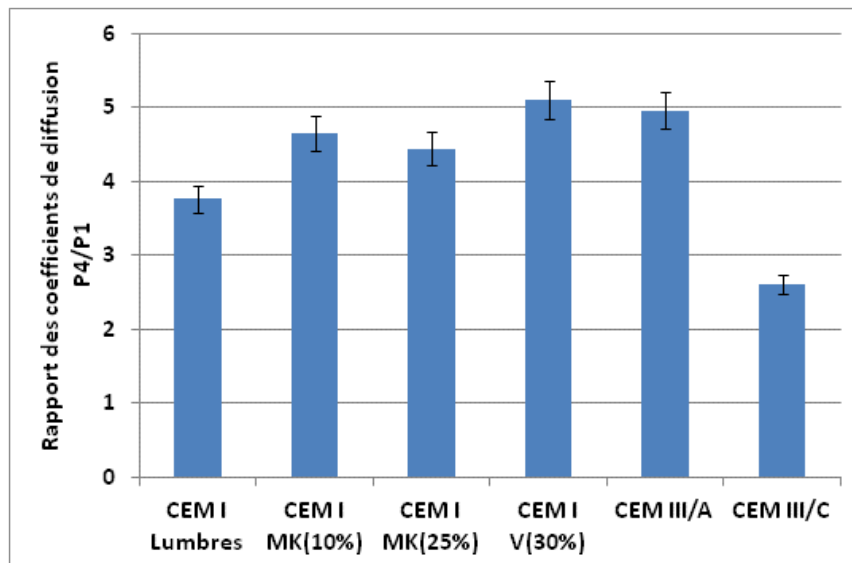


Figure 161 Rapport des coefficients de diffusion apparents des chlorures obtenus par le protocole P4 (0,5 M NaCl + 0,05 M Na₂SO₄ pH=8) sur ceux obtenus par le protocole P1 (0,5 M NaCl + 0,1 M NaOH). Les expériences de diffusion ont été faites sur des pâtes de ciment saines après 1 an de cure à l'eau et saturation en NaOH.

La Figure 162 présente les profils obtenus pour la pâte CEM I MK(10%) et CEM III/C (présentés comme exemple représentatif) en fonction de la solution utilisée (P1 en bleu ou P4 en rouge). Le profil obtenu lors du protocole P4 (avec solution contenant des chlorures et des sulfates) subit moins de variation que les profils obtenus par les protocoles P1 (solution de contenant que des chlorures). Ces résultats sont similaires pour toutes les pâtes. De plus, le calcul de la concentration en chlorures libres à la surface donne des valeurs inférieures pour le protocole avec les sulfates par rapport à celles obtenues par le protocole P1. Il semble qu'il se soit produit à la surface des éprouvettes des modifications microstructurales (lixiviation du au pH faible et réactions avec les sulfates).

De plus, la profondeur de stabilisation du profil des chlorures libres est à 18 mm dans l'éprouvette après le protocole P4 et seulement 12 mm dans l'éprouvette après le protocole P1 pour le CEM I MK(10%). Cela signifie bien que **les chlorures diffusent plus rapidement dans le cas où ils sont en présence de sulfates dans la solution de contact.**

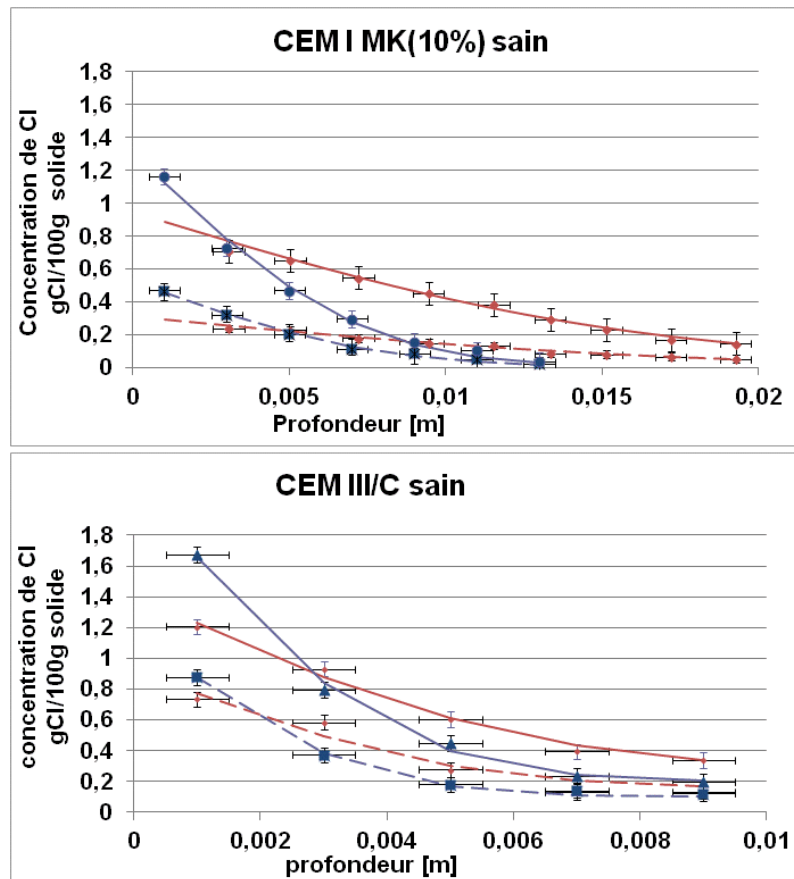


Figure 162 Profils d'ions chlorures totaux (trait plein) et libres (traits pointillés) obtenus sur éprouvette de pâte saine après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec (en rouge) ou sans (en bleu) sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH pH 13) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na₂SO₄ pH 8).

La comparaison des isothermes d'interactions Cl^- /matrice cimentaire obtenues par la méthode des profils avec les solutions P1 et P4 (Figure 163) montre que **les capacités de fixation des ions chlorures sont moindres lorsque la solution de contact contient des sulfates**. En effet, les précédentes études bibliographiques expérimentales sur différents liants et de modélisation sur CEM I ont montré que la quantité de sulfates adsorbés est supérieure à celle des chlorures (HENOCQ 2005) (ZIBARA 2001) (MALTAIS 2005) par conséquent moins de chlorures peuvent être fixés.

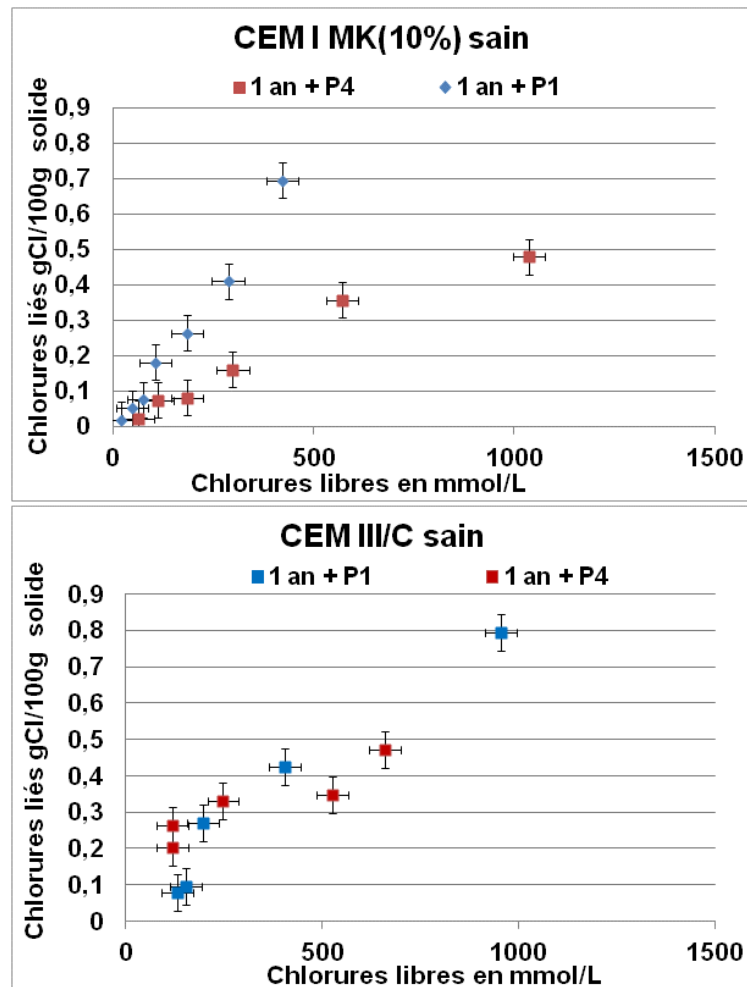
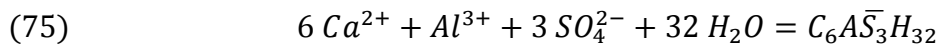
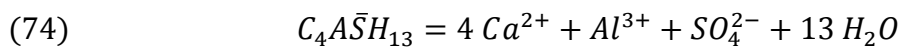
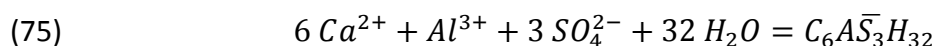
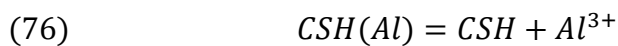


Figure 163 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils sur pâte CEM I MK(10%) et CEM III/C après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec (en rouge) ou sans sulfate (en bleu). P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4).

En général, les études antérieures portant sur l'agression des sulfates utilisent peu la RMN de ^{27}Al ou alors les études RMN se font sur d'autres noyaux comme le soufre (D'ESPINOSE DE LACAILLERIE, et al. 2006). Les études utilisent principalement la DRX (IRASSAR, BONAVETTI et GONZALEZ 2003) (BALONIS, et al. 2010) ou la microscopie par balayage couplée à l'EDX (HIME et MARUSIN 2001) (PLANEL, et al. 2006) comme moyen d'investigation de la microstructure (voir la formation d'ettringite) d'où l'originalité de notre étude. Les résultats de RMN de ^{27}Al appliquée sur des échantillons prélevés en surface d'éprouvettes ayant subi le protocole P1 et P4 sont présentés à la Figure 164. Ces échantillons sont supposés être à l'équilibre entre les phases de la matrice et la solution de contact. Avec le protocole P4, la quantité d'Aft (ettringite) dans les matériaux cimentaires augmente au détriment des phases AFm et même des Al(IV) venant des C-S-H. Le rapport AFm/Aft diminue (Figure 165). Il y a donc dissolution des phases AFm pour former des phases Aft en présence de sulfates selon le mécanisme suivant :



D'après ces résultats, les aluminiums, présents initialement dans les C-S-H, peuvent également se dissoudre pour précipiter sous formes de phases Aft. En effet, comme il a été dit précédemment (section 5.2.3), lorsqu'il y a présence de chlorures dans la solution de contact, une partie des aluminiums (Al(IV)) présents dans les C-S-H **non-carbonatés** peuvent se dissoudre dans la solution interstitielle et participer en partie à la formation de sel de Friedel. Il est donc logique de constater qu'une partie de ces Al(IV), en présence de sulfates dans la solution de contact, peuvent participer à la formation d'ettringite.



De plus, lors de la formation de phases Aft, de grandes quantités de calcium de la solution interstitielle sont consommées. Ces calciums proviennent de la portlandite. La consommation de la portlandite peut réduire la formation de sels de Friedel surtout pour les liants comme les laitiers qui n'en possèdent qu'une faible quantité.

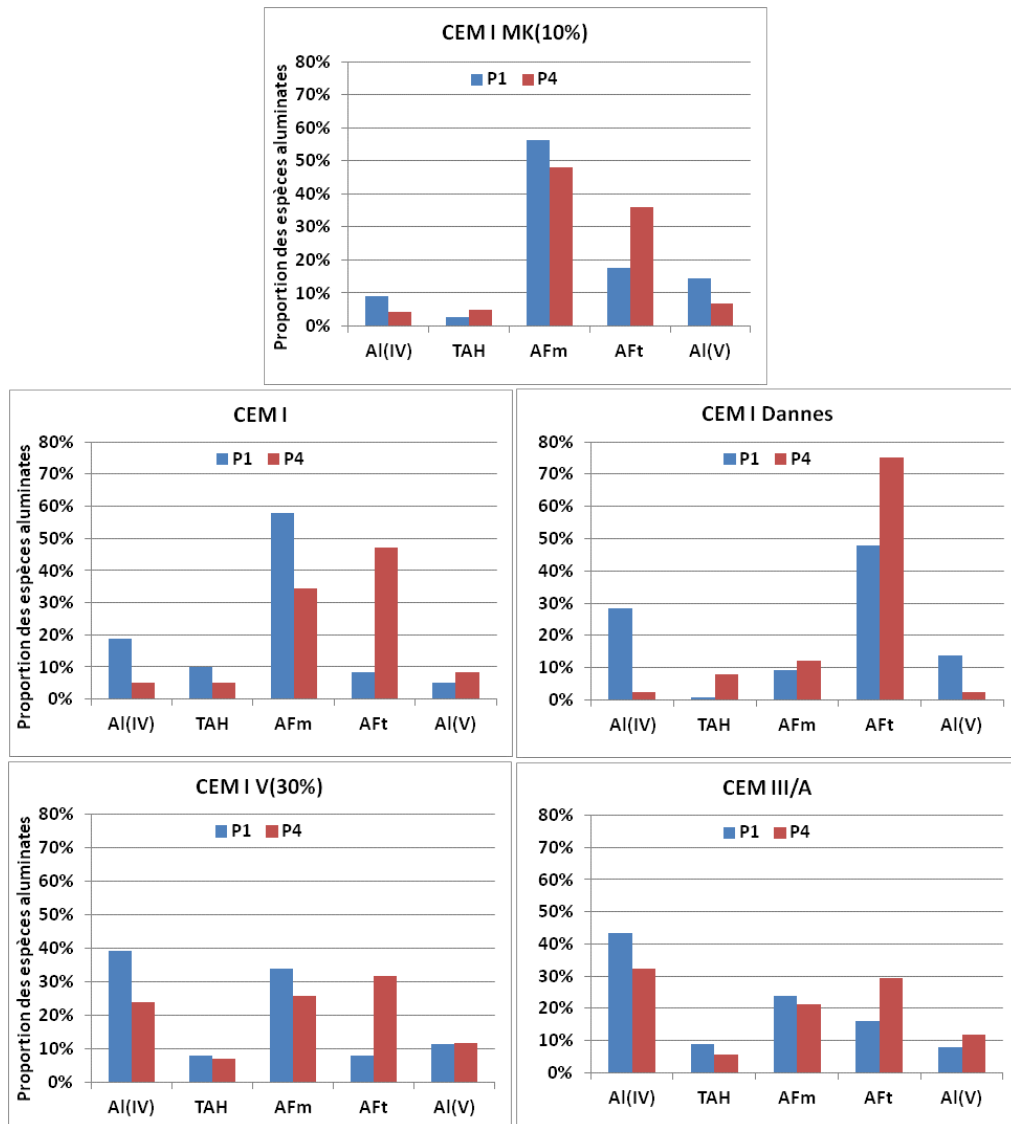


Figure 164 Evolution des phases aluminates des pâtes de ciment en fonction du protocole employé (P1 ou P4) pour des échantillons prélevés à la surface des éprouvettes après un 1 an de cure à l'eau. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na₂SO₄). Al(IV) : aluminium substitué au silicium dans les C-S-H. TAH : gel amorphe d'hydroxyde de calcium ou aluminat de calcium hydraté. Al(V) : aluminium substitué au calcium dans les C-S-H.

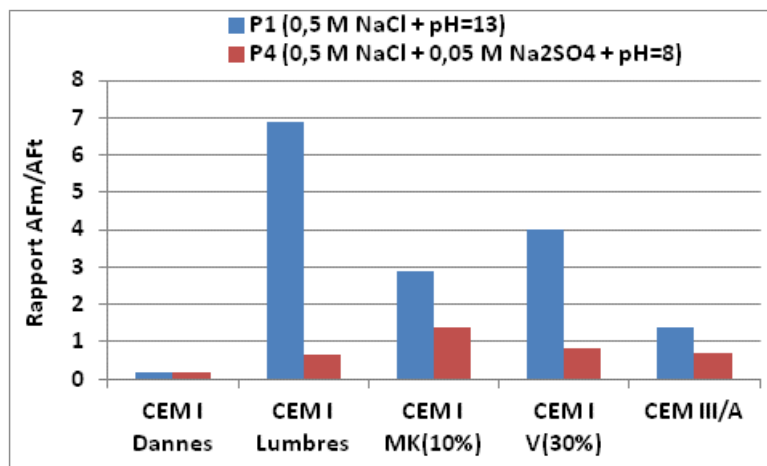
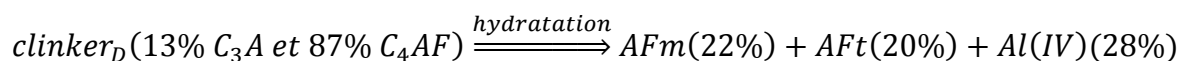
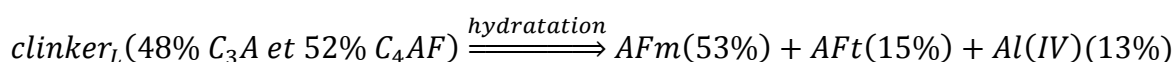


Figure 165 Comparatif des rapports AFm/Aft de la surface des pâtes exposées au protocole P1 et P4 après 1 an de cure à l'eau. Le rapport AFm/Aft a été calculé avec les résultats obtenus par la RMN de l'²⁷Al.

Le CEM I de Dannes a son rapport AFm/Aft qui n'évolue pas. En effet, la quantité de phase AFm est déjà la plus faible de tous les liants lorsqu'il est au contact d'une solution de chlorures (sans sulfates). La présence de sulfates dans la solution de contact (P4) ne diminue pas ce rapport. Il est même observé pour ce protocole une légère augmentation des phases AFm avec l'augmentation des phases Aft. **Ces résultats signifient que la dissolution des aluminiums initialement présents dans les C-S-H dans la solution interstitielle conduit à la fois à la formation de phases AFm et Aft.** Il existe donc un rapport minimal AFm/Aft, au-dessous duquel il ne peut y avoir de formation de phases Aft sans formation en parallèle de phases AFm.

Les pâtes CEM I de Lumbres (L) et le CEM I de Dannes (D) ont donc des comportements très différents. L'origine de ces différences est due à leur clinker respectif (voir Tableau 4) qui après hydratation aboutit à des proportions en phases aluminates différentes (Figure 57) :



5.4.2 Diffusion d'ions chlorures et sulfates sur les matériaux carbonatés

A notre connaissance, aucune étude n'a été faite sur l'immersion d'éprouvettes préalablement carbonatées au contact d'une solution contenant à la fois des chlorures et des sulfates. Des études ont cependant été faites sur des matériaux synthétiques au contact de solutions pour établir un diagramme de phases basé sur l'influence des chlorures, des sulfates et des carbonates au moyen de la DRX (BALONIS, et al. 2010).

Dans cette section, il a été choisi de se focaliser sur les propriétés de transports et les capacités de fixation des ions chlorures en présence d'ions sulfates sur des éprouvettes de pâtes préalablement carbonatées 2 mois en conditions accélérées (2 mois 1,5 % CO₂ + 65 % HR) après 1 an de cure à l'eau.

Les résultats des $D_{app,Cl}$ sur pâtes saines ou carbonatées au contact de solution avec ou sans sulfate sont présentés à la Figure 166. Les effets à la fois de la carbonatation partielle de la pâte et de la présence de sulfates et de chlorures dans la solution de contact augmentent considérablement les $D_{app,Cl}$. Le $D_{app,Cl}$ de CEM I V(30%) présente la plus forte augmentation (un facteur 9 par rapport à la valeur de l'échantillon sain). Dans le cas de l'échantillon sain au contact de la solution P4, il y a des modifications de microstructure dues à la formation d'AFt et une diminution des interactions chlorures/matrice dues aux interactions sulfates/matrice. Or pour l'échantillon carbonaté au contact de la solution P4, il y a en plus des modifications de microstructure et la diminution des interactions ions/matrice dues au traitement de carbonatation préalable.

Le CEM III/A est le liant qui résiste le plus aux multiples agressions (augmentation d'un facteur 3 par rapport à la valeur de l'échantillon sain). D'ailleurs, pour le CEM III/A, le coefficient de diffusion obtenu par le protocole P4 (avec chlorures et sulfates) sur matériaux sains et carbonatés est le même. Ce résultat est cohérent avec le fait que le coefficient de diffusion obtenu par le protocole P3 (avec seulement les chlorures) est le même sur matériau sain et carbonaté. Donc, **les propriétés de diffusion des ions chlorures sur CEM III/A sont indépendantes de l'état de carbonatation du matériau.**

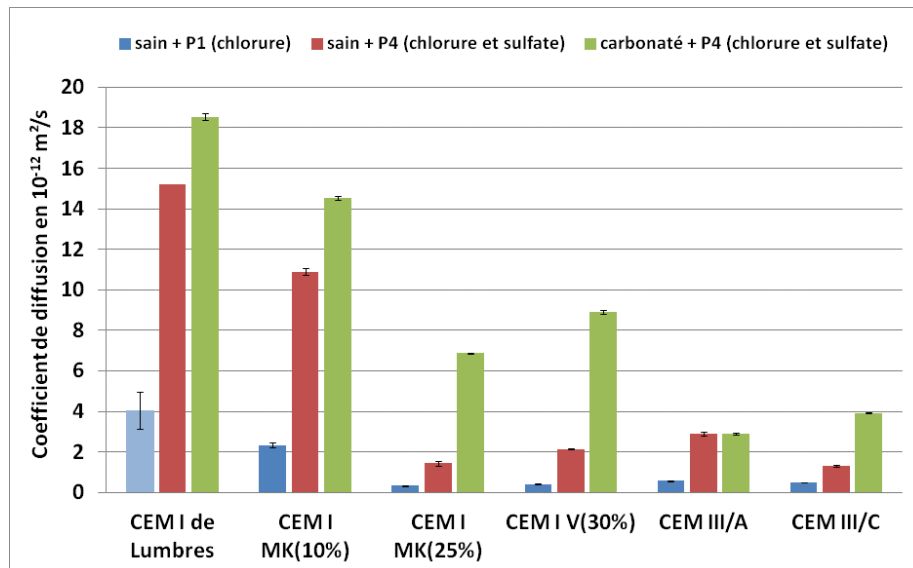


Figure 166 Coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par la méthode des profils sur des pâtes de ciment saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois 1,5 % CO_2 + 65 % HR) après 1 an de temps de cure à l'eau en fonction de la solution de contact. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 + pH=8). *Le coefficient de diffusion du CEM I après 1 an de temps de cure à l'eau + le protocole P1 n'a pu être obtenu. A la place, le coefficient de diffusion obtenu après 7 jours de temps de cure à l'eau + le protocole P1 est présenté sur la figure en bleu clair.*

Un exemple des profils à la base de ces calculs est montré à la Figure 167 pour le CEM I MK(10%). Bien que de durée d'expériences et de concentration en ions chlorures identiques, les profils sont différents. La profondeur de pénétration des ions chlorures mesurée par le nitrate d'argent est supérieure pour l'échantillon carbonaté que pour l'échantillon sain au contact d'une même solution P4 (sauf pour le CEM III/A). De plus, le profil des chlorures est confondu dans la limite des incertitudes avec le profil en chlorure total ce qui signifie que la quantité de chlorures liés est très faible.

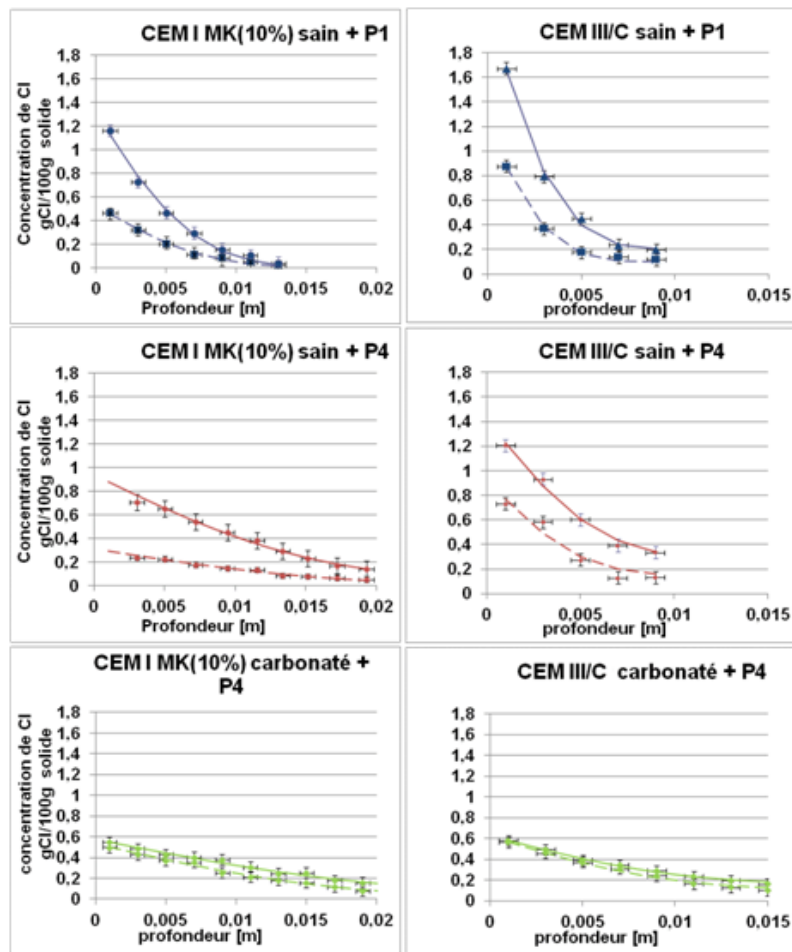


Figure 167 Profils d'ions chlorures libres (en traits pointillés) et totaux (en traits pleins) obtenus sur pâtes CEM I MK(10%) et CEM III/C saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois à 1,5 % CO_2 et HR 65%) après 1 an de temps de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec ou sans sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na_2SO_4 + pH=8).

Les isothermes d'interactions confirment ces résultats (Figure 168). La pâte ayant subi la carbonatation et le contact avec une solution contenant des sulfates et des chlorures n'est plus capable de fixer des ions chlorures. Comme il a été vu précédemment, la carbonatation partielle des échantillons diminuait les capacités de fixation des ions chlorures. Or, il a été vu au paragraphe 5.4.1 que la fixation des sulfates à la matrice cimentaire est plus stable que celle des chlorures. **Il ne reste donc plus suffisamment de phases de la matrice cimentaire capables de fixer les chlorures après carbonatation des échantillons et diffusion d'ions chlorures et sulfates.**

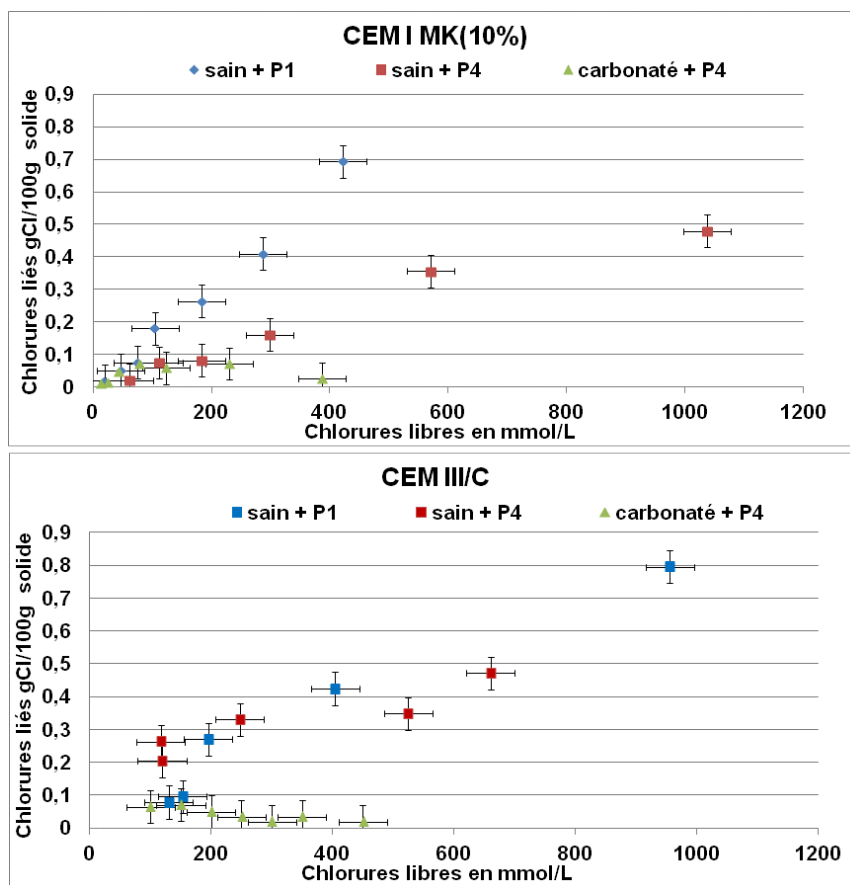


Figure 168 Isothermes d'interactions obtenues par la méthode des profils sur pâtes CEM I MK(10%) et CEM III/C saines ou carbonatées en conditions accélérées (2 mois à 1,5 % CO₂ et HR 65%) après 1 an de cure à l'eau et mise en contact avec des solutions NaCl avec ou sans sulfate. P1 (0,5 M de NaCl + 0,1 M NaOH) et P4 (0,5 M NaCl + 0,06 M de Na₂SO₄ + pH=8).

5.4.3 Conclusion sur la diffusion d'ions chlorures en présence d'ions sulfates dans les matériaux sains et carbonatés

Ces expériences ont montré la concurrence entre les ions chlorures et sulfates pour réagir avec les phases aluminates de la matrice cimentaire. En présence d'ions sulfates dans la solution de contact, la fixation d'ions chlorures diminue très significativement. Cette perte de fixation est due à la formation massive d'ettringite qui est un composé plus stable que les sels de Friedel. De plus, les sulfates et les chlorures sont en compétition pour se fixer aux C-S-H. Les capacités de fixation étant diminuées, les chlorures diffusent plus rapidement dans le matériau avec une solution de contact contenant à la fois des chlorures et des sulfates (les $D_{app,Cl}$ sont supérieurs). De plus, d'après les profils, il semblerait qu'il y ait une modification de la microstructure due à la formation d'ettringite (la quantité de chlorures libres à la surface étant inférieure pour les matériaux au contact d'une solution contenant des sulfates et des chlorures). Il y a donc moins de chlorures qui semblent pénétrer dans le matériau par rapport à une solution contenant une même concentration en chlorures (sans sulfates) ce qui n'est explicable que par une modification de microstructure.

Sur matériaux partiellement carbonatés, les capacités de fixation des ions sont moindres que sur matériaux sains. La présence de sulfates dans une solution de contact contenant des chlorures provoque une perte de fixation quasi-totale des ions chlorures par la matrice cimentaire. Les chlorures diffusent donc encore plus rapidement dans ces matériaux carbonatés que dans les matériaux (exception faite du CEM III/A).

5.5 Conclusions sur la diffusion/migration d'ions chlorures sur les matériaux sains et carbonatés en présence éventuelle d'ions sulfates

L'originalité de ce chapitre a été de mettre en évidence les différences entre la diffusion ionique sur matériaux cimentaires sains et celle sur matériaux carbonatés. D'après les études antérieures, cette diffusion se fait au travers des pores contenant la solution interstitielle en équilibre avec les phases de la matrice cimentaire. La diffusion des ions chlorures dépend donc de paramètres comme la connectivité/tortuosité du réseau poreux, la résistivité et les capacités de fixation des matrices cimentaires.

Notre étude montre que ces paramètres sur matériaux sains sont dépendants de la nature et du taux d'additions minérales utilisés mais aussi du temps de cure à l'eau du matériau. De plus, les conditions extérieures (pH, concentration en ions, présence d'autres ions comme les sulfates, température...) peuvent influencer cette diffusion d'ions.

Le chapitre 4 avait montré que l'utilisation de laitier, de cendres volantes ou de métakaolin (25 %) réduit sur matériaux âgés, par rapport à l'utilisation d'un CEM I seul, la taille des pores et la connectivité du réseau poreux. Il en résulte que plus le taux d'additions minérales sera élevé et plus la vitesse de diffusion sera faible à condition que l'ensemble du liant puisse réagir (ce qui renvoie à des problèmes de cinétiques). Le réseau poreux se formant au cours de l'hydratation, les vitesses de diffusion dépendent donc du taux d'hydratation des liants. Une corrélation linéaire entre les coefficients de diffusion et le taux d'hydratation des phases anhydres obtenus par la RMN du ^{29}Si pour chaque liant a ainsi pu être mise en évidence.

Le deuxième paramètre influençant les propriétés de transport est la fixation des ions chlorures à la matrice cimentaire. La fixation peut se faire chimiquement par la formation de sels de Friedel (réactions des chlorures avec la portlandite et les phases aluminates) ou physiquement par le biais de la formation de liaisons électrostatiques avec les C-S-H. Cette étude a quantifié ces 2 types d'interactions et a montré les déplacements d'équilibres des différentes phases aluminates lorsque les concentrations en ions chlorures augmentent. Les phases AFt et les aluminiums incorporés dans le réseau de C-S-H peuvent se dissoudre pour former des sels de Friedel lors d'une augmentation en ions chlorures de la solution (dans cette étude à partir de 0,5 M).

La solution de contact influence les mécanismes d'interactions et les propriétés de transport. Un pH de la solution interstitielle élevé gêne la dissolution de la portlandite dans la solution interstitielle et donc moins de sels de Friedel peuvent se former. Pour un pH voisin de 7, des phénomènes de lixiviation des phases hydratées peuvent apparaître ce qui rend des ions calciums disponibles en solution pour la formation de sels de Friedel. La présence de sulfates dans la solution de contact modifie aussi la vitesse de diffusion des ions chlorures. L'ettringite est plus stable que les sels de Friedel et les sulfates sont en concurrence avec les chlorures pour se fixer aux C-S-H. Par conséquent, moins d'ions chlorures peuvent se fixer à la matrice cimentaire en présence de sulfates.

La carbonatation des matériaux cimentaires influe de plusieurs manières sur la diffusion des ions chlorures. En premier lieu, la formation de carbonate de calcium contribue à combler la porosité, réduire la taille des pores et la connectivité des pores. Cette évolution de la structure favorise donc la résistance à la pénétration des ions comme les chlorures.

La dégradation des différentes phases hydratées (Portlandite, C-S-H, AFm et AFt), lors du processus de carbonatation, provoque l'augmentation des espèces ioniques en solution ce qui se traduit par une diminution de la résistivité de la solution interstitielle pour certains liants et une augmentation des coefficients de diffusion apparents des ions chlorures obtenus par la migration.

Dans le cas d'une carbonatation partielle des matériaux, avant diffusion d'ions chlorures, les ions carbonates (pour ceux qui n'ont pas précipité avec les ions calciums) ont réagi avec les phases aluminates pour former des monocarboaluminates et une partie de ces ions ont pu se fixer à la surface des C-S-H. Pour de faibles concentrations en NaCl de la solution de contact, les carbonates restent fixés. Les ions chlorures ont donc moins de sites de fixation disponibles. Ce processus est néanmoins réversible lorsque la concentration en chlorure augmente dans la solution de contact. De plus, une partie des phases capables de fixer les ions chlorures est dégradée durant le processus de carbonatation comme les AFm qui se décalcifient. Une modification des C-S-H sous carbonatation partielle s'opère également. Ceux-ci sont décalcifiés et les chaînes de C-S-H se polymérisent. Durant ce processus, une partie des aluminiums provenant des phases aluminates dégradées (AFm et AFt) se retrouvent incorporés dans ce gel. Les effets négatifs produits par la carbonatation sur la fixation des ions chlorures par les C-S-H sont de deux natures. La surface spécifique diminue et la charge de surface est modifiée ce qui produit un effet répulsif sur les ions chlorures. La fixation d'ions chlorure est donc moindre pour ces matériaux carbonatés. La fixation diminuant, les vitesses de diffusion des ions chlorures sont plus grandes. Les coefficients de diffusion obtenus par la méthode des profils sur matériaux carbonatés sont en effet supérieurs à ceux des matériaux sains. De plus, en présence d'ions sulfates dans la solution de contact, ces derniers se lient préférentiellement aux reliquats de phases de la matrice

cimentaire après carbonatation. Les ions chlorures ne trouvent donc plus de récepteurs disponibles pour se fixer à la matrice cimentaire.

Lors d'une carbonatation totale, les quantités d'AFm, AFt et de portlandite sont épuisées ou rendues indisponibles par la formation de carbonate de calcium à leur surface. La solution interstitielle ne contient donc plus assez d'éléments lui permettant la formation de sels de Friedel même en présence de grande quantité de NaCl dans la solution de contact. Le traitement de carbonatation totale des échantillons provoque également la transformation des C-S-H en gel d'aluminosilicates dont la charge de surface est différente (par rapport à celle des C-S-H). Cette modification de charge ne permet plus l'établissement de liaisons électrostatiques avec les chlorures. Toutes les dégradations engendrées par la carbonatation ne permettent plus la moindre fixation d'ions chlorures expliquant les isothermes d'interactions obtenue par la méthode des équilibres et les coefficients de diffusion supérieurs à ceux des échantillons sains.

Au niveau de la comparaison des méthodes plusieurs conclusions peuvent être effectuées.

Tout d'abord, concernant les méthodes accélérées et naturelles, la méthode de migration sous champs électrique est une méthode efficace permettant d'obtenir rapidement les coefficients de diffusion apparents. Cependant, en comparant ces $D_{app,Cl}$ avec ceux obtenus par la technique de diffusion (plus proche des conditions réelles) des différences parfois importantes peuvent exister. Par exemple, le liant au métakaolin a des performances moyennes sur les coefficients de diffusion obtenus par migration et de très bonnes performances pour ceux obtenus par diffusion. La différence est expliquée par la grande capacité de ce liant à lier les chlorures lors du processus de diffusion qui n'est pas traduit par les coefficients de diffusion apparent obtenus par la migration. Ces méthodes sont complémentaires pour voir l'influence du réseau poreux et des interactions avec la matrice cimentaire. L'utilisation de la carbonatation accélérée a permis d'obtenir en deux mois sur éprouvettes des profondeurs de carbonatation que l'on aurait obtenues au bout de quelques années en carbonatation naturelle. Le taux de 1,5 % en CO_2 utilisé représente un bon compromis entre les modifications microstructurales proches des conditions naturelles et les cinétiques. Ce taux de 1,5 % en CO_2 est dans la gamme de taux recommandé par les différentes études bibliographiques (< 5%).

La comparaison entre la méthode des équilibres et des profils pour obtenir les isothermes d'interactions Cl-matrice cimentaire présente une concordance des résultats. Cependant, la méthode des équilibres permet d'obtenir des isothermes pour une gamme en chlorures libres définis préalablement alors que pour la méthode des profils les valeurs obtenues sont sujettes à des variations dues aux techniques d'extraction des ions chlorures et de la concentration de la solution de contact. En effet, si on choisit une concentration de 30 g/L, le domaine de l'isotherme est restreint. Cependant, la méthode des profils se rapproche le plus

des conditions réelles. L'originalité de cette étude a également été d'utiliser la méthode des équilibres pour quantifier les chlorures liés aux granulats. Cette fixation par les granulats est loin d'être négligeable par rapport à la fixation de la matrice cimentaire dans les bétons (40 % des chlorures liés) du fait de la proportion de granulats dans les bétons. Cette fixation d'ions chlorures est due à des liaisons électrostatiques produites par le pH de la solution interstitielle qui disparaissent lors d'une diminution de pH. La méthode des équilibres a permis de retrouver les isothermes expérimentales des bétons à partir des isothermes expérimentales des granulats et de la pâte ce qui à notre connaissance n'a jamais été entrepris dans la littérature. Il semble donc être recommandé de travailler sur des pâtes plutôt que sur des bétons pour étudier les mécanismes d'interactions chlorures/matrices.

L'originalité de cette étude repose sur la complémentarité des techniques d'investigation microstructurales utilisées (ATG, DRX, RMN de l' ^{27}Al et du ^{29}Si et la porosimétrie par intrusion de mercure) associées avec des mesures macroscopiques ($D_{\text{app,Cl}}$, porosité..). Cette complémentarité de techniques a permis de quantifier l'évolution des phases de la matrice cimentaire et les produits de dégradation issus de la diffusion des ions chlorures et sulfates et de les relier aux propriétés macroscopiques (indicateurs de durabilité).

CHAPITRE 6 : RESUME DES RESULTATS SELON LE LIANT UTILISE ET LE TEMPS DE CURE À L'EAU

6.1 Introduction

Etant donné le grand nombre d'expériences de cette étude, il apparaissait nécessaire de regrouper les principaux résultats obtenus en fonction de la nature du liant testé et ce afin de distinguer l'évolution des différentes propriétés et grandeurs expérimentales du matériau en fonction du temps de cure à l'eau. Pour rappel, les bétons ont été formulés avec le même e/liant, squelette granulaire (voir aussi chapitre 3 pour le détail des protocoles employés) et même clinker de Lumbres sauf le béton de Dannes, tous ces résultats fournissent donc une base comparative (voir Tableau 23 à Tableau 27).

6.2 CEM I de Lumbres et CEM I de Dannes

La résistance à la compression sur béton CEM I de Lumbres est de 75,5 MPa après un an de cure à l'eau. Elle est la meilleure de tous les bétons. En revanche, à un an de temps de cure à l'eau, le $D_{app,Cl}$ et la porosité du béton CEM I de Lumbres sont les plus élevés par rapport aux autres bétons testés.

Les CEM I ont une hydratation rapide et quasi complète après 1 an de cure à l'eau (taux d'hydratation des phases anhydres à 90 % pour la formation de C-S-H des pâtes saines) par rapport à celle des CEM III/A, CEM III/C et CEM I V(30%). Cet avancement de l'hydratation des CEM I fait que la plupart de leurs propriétés se stabilise rapidement (R_c , $D_{app,Cl}$, résistivité, porosité, taille et connectivité des pores). A 1 an de cure à l'eau, la pâte saine CEM I Lumbres est composée principalement à 42 % de C-S-H, 17 % de portlandite, 13 % d'AFt et 6 % de phases AFm. Du fait de sa très grande teneur en portlandite, la pâte CEM I de Lumbres est très résistante à la progression de la carbonatation. A même taux de CO_2 et durée d'expériences, les profondeurs de carbonatation sont les plus faibles de toutes les pâtes. Le traitement de carbonatation partielle n'a eu d'ailleurs que très peu d'effet sur la pâte CEM I de Lumbres. Son profil de carbonatation apparait raide par rapport aux autres pâtes pour les expériences de carbonatation partielle sur corps d'épreuve. Même avec un traitement de carbonatation à masse constante sur broyats, il garde une partie de sa portlandite (7 %) mais qui semble rendue difficilement accessible par la formation de calcite à sa surface. Son $D_{app,Cl}$ sur pâtes saine est le plus grand de tous (14.10^{-12} m²/s après 1 an de cure à l'eau) du fait de la taille importante et de la connectivité de ses pores par rapport aux autres pâtes ce qui se traduit par une résistivité faible (150 ohm.m sur béton). La matrice cimentaire du CEM I fixe une grande quantité de chlorures sous forme de sels de Friedel (1,6 g de SF/100 g de pâte pour une solution de contact à 1,5 M en NaCl et 0,1 en NaOH). En revanche, la fixation des ions chlorures au C-S-H est la plus faible de toutes les pâtes testées (59 mmol de Cl/100 g de C-S-H pour une solution de contact à 1,5 M en NaCl et 0,1 en NaOH).

La pâte CEM I de Dannes a des propriétés voisines de celles de la pâte CEM I de Lumbres (porosité, résistivité, $D_{app,Cl}$). Il existe cependant des différences entre les deux CEM I. Le clinker de Lumbres a 4,98 % d' Al_2O_3 et 2,90 % de Fe_2O_3 pour une répartition en C_3A et C_4AF de respectivement 9,91 et 10,53 %. Le clinker de Dannes a 3,78 % d' Al_2O_3 et 4,68 % de Fe_2O_3 pour une répartition en C_3A et C_4AF de respectivement 2,38 et 16,03 %. Dans les résultats, il est apparu que l'hydratation des deux clinkers n'aboutissait pas aux mêmes répartitions de phases aluminates. Le CEM I de Dannes forme moins de phases AFm que celui de Lumbres. Il fixe moins d'ions chlorures à sa matrice cimentaire d'après les isothermes d'interactions obtenues par la méthode des équilibres et il forme moins de sels de Friedel d'après les résultats de RMN de ^{27}Al (le pic correspondant au sel de Friedel n'apparaît pas sur les spectres du CEM I de Dannes) à l'opposé des spectres de CEM I de Lumbres. Donc le rôle du C_3A est prépondérant par rapport au C_4AF pour la formation de sel de Friedel. Etant donné que les résultats de la RMN du ^{29}Si sont similaires pour ces 2 pâtes, la fixation physique aux C-S-H est probablement la même. Pour une solution de contact contenant à la fois des chlorures et des sulfates, le CEM I de Lumbres a un coefficient apparent de diffusion des ions chlorures plus faible que celui de Dannes (respectivement 15 contre $18.10^{-12} m^2/s$ à +/- 1). L'utilisation d'un ciment HSR (haute résistance contre les sulfates) avec une faible quantité de C_3A influe de manière négative sur la fixation des ions chlorures et semble donc augmenter le risque de corrosion par effet des chlorures.

Au vu des différentes propriétés évoquées ici, l'utilisation de ces CEM I est justifiée dans des environnements exposés à de fortes teneurs en CO_2 mais pas en conditions marines.

6.3 Liants à base de métakaolin substitué au CEM I de Lumbres : CEM I + 10 % de métakaolin et CEM I + 25 % de métakaolin

Les propriétés des matériaux cimentaires à ajout de métakaolin se stabilisent très rapidement du fait de la forte réactivité des métakaolin. Cette réactivité conduit à la formation rapide de C-S-H produits par les réactions pouzzolaniques ce qui donne à ces liants de bonnes propriétés de résistance à la compression à court terme. En effet, à 28 jours la résistance à la compression du béton CEM I MK(10%) est de 63 MPa et est la meilleure de tous les bétons. Le CEM I MK(10%) a certaines de ses propriétés comparables CEM I à long terme (Porosité et $D_{app,Cl}$). A un an de cure à l'eau, la pâte CEM I MK(25%) est composée principalement à 47 % de C-S-H, 7 % de portlandite, 10 % d'AFt et 14 % de phases AFm. Malgré un avancement rapide des réactions chimiques au départ, la structure de ces liants semble continuer à évoluer c'est ce qui a été observé par la porosimétrie par intrusion de mercure de 28 jours à 1 an et en RMN ^{29}Si . La résistance mesurée sur béton CEM I MK(10%) à 1 an de temps de cure à l'eau est plus faible (68 MPa) que celle du béton CEM I de Lumbres. La résistance à la progression de la carbonatation est également plus faible.

La résistance à la pénétration des ions chlorures est améliorée (mesurée par les $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de diffusion et migration) par rapport au CEM I. Les capacités de fixation (physique et chimique) des ions chlorures par la matrice cimentaire sont également renforcées et dépendent linéairement du taux d'addition en métakaolin. Le CEM I MK(25%) a la meilleure capacité de fixation de tous les liants ce qui explique son très bon coefficient de diffusion apparent obtenu par les expériences de diffusion à l'âge de 1 an (proche de celui des liants au laitiers). A une concentration donnée en chlorures de la solution de contact, il produit le plus de sels de Friedel du fait de ses proportions en portlandite et en phases aluminates (AFt + AFm). Du fait de ses capacités à fixer les ions chlorures (mais aussi les sulfates), le $D_{app,Cl}$ est un des plus faibles pour la solution de contact contenant à la fois des chlorures et des sulfates ($1,4 \cdot 10^{-12}$ m²/s) après 1 an de cure à l'eau. En revanche, la carbonatation diminuant ses propriétés de fixation, le coefficient de diffusion devient mauvais pour l'éprouvette carbonatée après 1 an de temps de cure à l'eau ($6,9 \cdot 10^{-12}$ m²/s). L'utilisation de ce liant en conditions immergées marines semble donc être particulièrement indiquée.

En ce qui concerne le taux optimal de substitution en métakaolin, augmenter ce taux permet d'accroître la proportion de chlorures pouvant être liés. Les $D_{app,Cl}$ de CEM I MK(25%) obtenus par les expériences de diffusion sont donc inférieurs à ceux de CEM I MK(10%). La porosité est aussi inférieure pour CEM I MK(25%). Par contre, les résistances à la compression sur le long terme sont inférieures pour le béton CEM I MK(25%) (65 MPa au lieu de 68 MPa à un an).

6.4 Liant à base de cendres volantes substitué au CEM I de Lumbres : CEM I + 30 % de cendres volantes de type siliceuse

Les propriétés de ce liant sont extrêmement variables en fonction du temps de cure à l'eau et des conditions de son environnement (humidité relative et température). Cette variabilité est attribuée aux réactions pouzzolaniques très lentes mais régulières au cours du temps de cure à l'eau. A court terme, ses propriétés sont donc mauvaises et ce même après une cure à l'eau de 7 jours. Le béton CEM I V(30%) a la plus faible résistance en compression (41 MPa) à 28 jours. Sa résistance à la pénétration des ions chlorures est aussi faible ($D_{app,Cl} = 51 \cdot 10^{-12}$ m²/s obtenu par les expériences de migration à 7 jours de cure à l'eau). En revanche, après 1 an de cure à l'eau, les propriétés du béton sont bonnes : sa résistance en compression est à 65 MPa (proche de celle du CEM I MK(10%)), son coefficient de diffusion obtenu par migration est à $1,8 \cdot 10^{-12}$ m²/s et sa résistivité de 1000 ohm.m (à mettre en rapport avec les résultats de porosimétrie par intrusion de mercure qui indiquent une évolution vers de plus petits pores et moins de connectivité). Il y a peu de différence entre la porosité des bétons CEM I et CEM I V(30%). Par contre, la pâte CEM I V(30%) est moins poreuse que celle du CEM I de Lumbres (36,7 % au lieu de 41,1 %). A un an de cure à l'eau, la pâte CEM I V(30%) est composée principalement à 43 % de C-S-H, 7 % de portlandite, 12 % d'AFt et 11 % de phases

AFm. Ses capacités de fixation sont les seules de ses propriétés qui évoluent peu avec le temps de cure à l'eau (proche de celle du CEM I) comme d'ailleurs tous les autres liants. La profondeur de carbonatation équivaut à celle du CEM I MK(25%) dans les mêmes conditions (taux de CO₂, humidité, température et durée d'expériences).

Ses propriétés se dégradent (résistance en compression, coefficient de diffusion et résistivité) lorsque la carbonatation a lieu après un temps de cure à l'eau court. En effet, après 7 jours de cure à l'eau et 1 an de conditions naturelles, sa résistance à la compression est de 51 MPa (au lieu de 65 MPa), son $D_{app,Cl}$ obtenu par les expériences de migration est de 24.10^{-12} m²/s (au lieu de $1,8.10^{-12}$ m²/s) et sa résistivité de 88 ohm.m (au lieu de 1000 ohm.m) ce qui correspond aux plus mauvais résultats de tous les bétons testés dans les mêmes conditions. L'effet du séchage au jeune âge interrompant l'hydratation et les réactions pouzzolaniques est le principal responsable de ces mauvais résultats. La lenteur des réactions pouzzolaniques de ce liant est donc son principal défaut. Cependant, ces résultats ne remettent pas en cause leur utilisation étant donné leurs bons résultats sur le long terme et le fait que les cendres volantes sont généralement employées avec d'autres additions minérales comme les fumées de silice d'où l'intérêt des liants ternaires.

6.5 Liants à base de laitier : CEM III/A et CEM III/C de Lumbres

L'avancement des réactions chimiques de ces liants (observé par la RMN du ²⁹Si) apparaît lent du fait des forts taux de laitier (62 et 82 % respectivement pour le CEM III/A et CEM III/C) et nécessite un long temps de cure à l'eau par rapport à tous les autres liants (y compris celui aux cendres volantes). D'après la RMN du ²⁹Si, à 1 an de cure à l'eau, il reste encore 20 et 26 % en masse de phases anhydres pour respectivement le CEM III/A et le CEM III/C. Les propriétés à court terme pour le béton CEM III/A et le CEM III/C sont moyennes par rapport aux autres bétons de cette étude pour la porosité à l'eau (respectivement 12,8 % et 14,3 % à 7 jours), les $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de migration (respectivement 18,0 et $6,5.10^{-12}$ m²/s à 7 jours) et les résistivités (respectivement 182 et 226 ohm.m à 7 jours) voir mauvaises pour la résistance en compression (respectivement 31 et 30 MPa à 7 jours) par rapport aux CEM I. En revanche, à partir de 91 jours de cure à l'eau les propriétés des bétons CEM III/A et CEM III/C deviennent excellentes et se stabilisent pour les $D_{app,Cl}$ obtenus par les expériences de migration (inférieur à 2.10^{-12} m²/s) et la résistivité (600 et 1054 ohm.m) propriétés qui sont dues à la diminution de porosité totale (10,6 et 10,8 % pour un 1 an de cure à l'eau sur béton CEM III/A et CEM III/C) et surtout leur évolution de microstructure (taille de pore plus petit et moins de connectivité). A un an de temps de cure à l'eau, la résistance en compression du béton CEM III/A équivaut à celle du CEM I (74,5 MPa).

Par contre, le béton CEM III/C présente la plus faible résistance en compression de tous les bétons (63,5 MPa) à long terme (1 an de cure à l'eau). A 1 an de cure à l'eau, la pâte CEM III/A est composée principalement à 45 % de C-S-H (voisin des 42 % pour le CEM I), 7 % de

portlandite, 5 % d'AfT et 9 % de phases AFm. A un an de temps de cure à l'eau, la pâte CEM III/C est composée principalement à 33 % de C-S-H, 3 % de portlandite, 6 % d'AfT et 6 % de phases AFm. Au niveau des interactions entre les chlorures avec leur matrice cimentaire, les liants aux laitiers fixent moins d'ions chlorures sous forme de sels de Friedel au profit d'une plus grande fixation aux C-S-H par rapport au CEM I. Les propriétés de fixation totale du CEM III/A sont équivalentes à celles du CEM I. En revanche, le CEM III/C fixe le moins d'ions chlorures de tous les liants car ce liant a moins de C-S-H (seulement 33 % à 1 an de temps de cure).

Ces bétons ont aussi la profondeur de carbonatation la plus élevée due notamment à leur très faible taux de portlandite et ils perdent plus facilement leurs capacités de fixation des ions chlorures que les autres liants pour un même traitement de carbonatation partielle sur broyats (observées par les isothermes d'interactions). Cependant, les $D_{app,Cl}$ sur pâtes saines et carbonatés sont relativement proches. Paradoxalement, il semblerait que même si la carbonatation progresse davantage dans ces liants, les changements engendrés ne modifient pas leurs bonnes propriétés de résistance à la diffusion des ions chlorures. La diminution de la connectivité du réseau poreux sous carbonatation (déjà faible sur matériaux sains) contrebalance probablement cette perte de fixation. En présence d'ions sulfates, le coefficient de diffusion des ions chlorures augmente fortement pour le CEM III/A ce qui est probablement dû à la faible quantité de phases aluminates capable de fixer des sulfates. Lorsqu'il y a à la fois pénétration des ions chlorures et sulfates dans le matériau partiellement carbonaté, le coefficient de diffusion des ions chlorures pour le CEM III/A est le plus faible de tous. Ce liant semble donc être recommandé pour une utilisation en environnement marin en présence modérée de CO_2 (conditions immergées où fortement humide).

6.6 Conclusion

Le chapitre 6 a rappelé les résultats obtenus dans cette étude selon la nature du liant et a marqué les principales différences entre les liants. Les Tableau 23 à Tableau 27 présentent cette synthèse de résultats pour l'échéance de 7 jours à un an de temps de cure à l'eau. Les incertitudes et la précision associée aux méthodes d'essais utilisés figurent dans les chapitres 4 et 5. L'ensemble des résultats ont défini les avantages et les inconvénients de leur emploi ainsi que leurs conditions d'utilisation qui en découlent.

Tableau 23 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 7 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.

	Essais effectués sur les échantillons sains	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Béton 7 jours de cure à l'eau	Résistance à la compression (MPa)	38	31,5	48,6	42,5	30,4	30,9	29,7
	Porosité accessible à l'eau en %	13,6	12,8	14,1	13,5	13,7	12,8	14,3
	masse volumique apparente en g/L		2255	2237	2192	2211	2246	2228
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s	41,5	27,5	25,8	18,3	51,6	18,0	6,5
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m	57	152	127	156	113	182	226
	Profondeur de la carbonatation mesurée par la phénolphtaléine après 2 mois en enceinte (1,5 % CO ₂ + HR 65 %) en mm		4,0	5,1	5,4	6,5	7,1	8,5
Pâte 7 jours de cure à l'eau	$D_{app,Cl}$ par diffusion avec NaCl 0,5 M + NaOH 0,1 M(P1) en 10^{-12} m ² /s		4,0		2,2		1,5	0,7
	Quantité de chlorures fixés après contact avec solution de 1,5 M + 0,1 M NaOH (S6) en g/kg de solide	8,5	10,0	10,8	12,2	10,7	11,2	7,4

Tableau 24 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 28 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.

	Essais effectués sur les échantillons sains	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Béton 28 jours de cure à l'eau	Résistance à la compression (MPa)	40,5	53,0	62,7	56,0	41,2	54,4	45,5
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s	24,5	17,9	24,0	13,8		4,8	2,5
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m	101	46	42	77		237	150
Pâte 28 jours de cure à l'eau	Teneur portlandite en % massique		20		9	9	8	
	Teneur C-S-H en % massique		26		36	24	34	
	Teneur AFm en % massique		7		16	19	10	
	Teneur AFt en % massique		12		16	12	11	
	Teneur phases anhydres en % massique		17		20	28	33	
	Taux d'hydratation des phases anhydres (par la RMN du ²⁹ Si)		65		59	40	36	
	Porosité par intrusion de mercure en %		27,6		20,5	20,6	23,1	
	Porosité accessible à l'eau en %	46,1	45,6		39,2	40,0	47,3	
	masse volumique apparente en g/L	1380	1430		1560	1760	1350	
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s	33,6	62,3	15,8	10,2	5,0	2,5	1,9
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m	41	40	93	65	84	105	193
Résistivité (saturation en eau) en ohm.m	49	55		85	72	99		

Tableau 25 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 91 jours de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.

	Essais effectués sur les échantillons sains	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Béton 91 jours de cure à l'eau	Résistance à la compression (MPa)		71,6	64,9	64	50,8	72,0	61,7
	Porosité accessible à l'eau en %		13,5	13,2	13,6	12,1	11,4	13,9
	masse volumique apparente en g/L		2249	2217	2256	2232	2263	2243
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s		14,3	12,4	11,4	24,0	2,0	1,0
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m		153	165	147	175	608	1054
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m		104	165	216	175	475	577
	Profondeur de la carbonatation mesurée par la phénolphthaléine après 2 mois en enceinte (1,5 % CO ₂ + HR 65 %) en mm		3,5	4,5	5,0	5,9	5,7	7,5
Pâte 91 jours de cure à l'eau	Teneur portlandite en % massique		21		10	9	7	
	Teneur C-S-H en % massique		37		34	31	43	
	Teneur AFm en % massique	3	10	12	15	19	10	5
	Teneur AFt en % massique	6	5	8	11	12	4	10
	Teneur phases anhydres en % massique		6		16	19	25	
	Taux d'hydratation des phases anhydres (par la RMN du ²⁹ Si)	89	88	85	65	60	51	46
	Porosité accessible à l'eau en %	44,1	44,7	43,6	39,0	36,5	42	50,2
	masse volumique apparente en g/L	1444	1457	1501	1593	1559	1487	1327
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s	24,5	27,6	12,0	6,1	3,4	1,6	1,6
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m	132	112	129	154	180	216	220
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m	90	88		158	157	200	
	Quantité de chlorures fixés après contact avec solution de 1,5 M + 0,1 M NaOH (S6) en g/kg de solide	9,2	10,5	11,7	14,0	12,3	12	10,0

Tableau 26 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après 6 mois de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.

	Essais effectués sur les échantillons sains	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Béton 6 mois de cure à l'eau	Résistance à la compression (MPa)		75,1	65,5	65,0	54,0	74,5	63,0
	Porosité accessible à l'eau en %		11,7	10,6	13,3	13,3	10,7	12,8
	masse volumique apparente en g/L		2244	2297	2233	2221	2263	2243
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s		11,3	10,4	9,1	8,4	1,3	0,6
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m		154	180	125	248	575	1027
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m		204	302	213	197	580	1359
	Profondeur de la carbonatation mesurée par la phénolphthaléine après 2 mois en enceinte (1,5 % CO ₂ + HR 65 %) en mm		3,4	4,5	4,9	5,3	5,2	7,0
Pâte 6 mois de cure à l'eau	Porosité accessible à l'eau en %	44,2	46,1	44,8	37,8	37,5	43,1	51,6
	masse volumique apparente en g/L	1415	1454	1486	1598	1537	1475	1304
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m	141	131	141	109	251	242	406
	Quantité de chlorures fixés après contact avec solution de 1,5 M + 0,1 M NaOH (S6) en g/kg de solide	7,8	10,9	12	14,5	12,5	12,1	10,0

Tableau 27 Comparatifs des propriétés et valeurs expérimentales obtenues sur bétons et pâtes sains après un an de cure à l'eau (voir chapitre 3 pour le détail des protocoles employés). La précision associée aux méthodes d'essais utilisées figure dans les chapitres 4 et 5.

	Essais effectués sur les échantillons sains	CEM I Dannes	CEM I Lumbres	CEM I MK(10%)	CEM I MK(25%)	CEM I V(30%)	CEM III/A	CEM III/C
Béton 1 an de cure à l'eau	Résistance à la compression (MPa)		75,5	68,0	65,0	65,0	74,5	63,5
	Porosité accessible à l'eau en %		13,0	13,2	12,9	12,6	10,6	10,8
	masse volumique apparente en g/L		2253	2238	2340	2219	2269	2277
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s		14,2	8,5	8,0	1,8	1,2	1,2
	Résistivité (saturation en Ca(OH) ₂) en ohm.m		150	180	119	1000	584	1315
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m		163	310	219	1233	617	1671
	Profondeur de la carbonatation mesurée par la phénolphthaléine après 2 mois en enceinte (1,5 % CO ₂ + HR 65 %) en mm		3,5	4,6	4,9	5,0	5,0	6,8
Pâte 1 an de cure à l'eau	Teneur portlandite en % massique		17		7	8	7	3
	Teneur C-S-H en % massique		45		47	43	45	33
	Teneur AFm en % massique	3	6	12	14	11	9	6
	Teneur AFt en % massique	6	13	5	10	12	5	6
	Teneur phases anhydres en % massique		3		8	6	20	26
	Taux d'hydratation des phases anhydres (par la RMN du ²⁹ Si)	89	93	91	83	68	61	51
	Porosité par intrusion de mercure en %		25,4	22,0	18,5	21,5	20,6	33,9
	Porosité accessible à l'eau en %	43,9	41,1	43,3	37,1	36,7	39,9	49,3
	masse volumique apparente en g/L	1430	1485	1522	1600	1514	1476	1325
	$D_{app,Cl}$ par diffusion avec NaCl 2,3 M (P3) en 10^{-12} m ² /s	8,9	8,8	9,1	0,9	1,1	3,1	1,7
	$D_{app,Cl}$ (migration) en 10^{-12} m ² /s	24,5	25,7	12,0	6,1	1,2	2,0	1,6
	Résistivité (saturation en eau) en ohm.m	211	87	277	123	370	266	687
	Quantité de chlorures fixés après contact avec solution de 1,5 M + 0,1 M NaOH (S6) en g/kg de solide	10,0	11,8	13,1	15,0	13,3	12,4	8,87

CHAPITRE 7 : CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

La durabilité des bétons armés est un enjeu majeur d'où la nécessité de prendre en compte et d'identifier les mécanismes d'interactions physico-chimiques entre la matrice cimentaire et les agents potentiellement agressifs. Or, du fait de la complexité des phénomènes mis en jeu, la plupart des études expérimentales ou de modélisation dans la littérature ne s'intéressait jusqu'à récemment qu'à un seul type d'agent agressif d'où l'originalité du travail mené au cours de cette thèse.

Une autre originalité a été de mener les expériences sur matériaux sains et carbonatés à différents temps de cure à l'eau ce qui a permis de comparer et corrélérer un grand nombre de propriétés de durabilité (porosité, coefficient de diffusion apparent des chlorures, résistivité) ou de propriétés usuelles du matériau (résistances en compression) qui sont elles-mêmes évolutives en fonction de l'âge du matériau. De plus, les différentes phases de la matrice cimentaire (portlandite, C-S-H, AFm et AFt...) et les produits issus des processus de carbonatation (carbonate de calcium) et de pénétration des ions chlorures (sel de Fridel) ont été quantifiés. Tous ces résultats ont permis de relier certaines propriétés microscopiques aux propriétés macroscopiques du matériau.

Enfin, toutes ces expériences ont été faites sur des pâtes de ciments et bétons à différents types et à différents teneurs en additions minérale pour une même quantité de liant global (300 kg/m^3). Le métakaolin et les cendres volantes ont été utilisées pour formuler les liants en substitution du clinker de Lumbres pour garder une même teneur globale en liant ainsi que 2 ciments au laitier (CEM III/A et CEM III/C) ayant pour clinker celui de Lumbres. Un ciment de Dannes ayant des teneurs différentes en C_3A et C_4AF a également été utilisé pour faire des comparaisons entre deux CEM I.

L'utilisation conjointe de méthodes accélérées et naturelles de diffusion des espèces délétères (CO_2 , chlorures) a fourni des informations complémentaires. Les $D_{app,Cl}$ obtenus par la diffusion dépendent à la fois du réseau et des interactions avec la matrice cimentaire. Pour certains liants comme le CEM I MK(25%) dont les interactions sont particulièrement importantes, le $D_{app,Cl}$ obtenu par migration est très grand par rapport à celui obtenu par les expériences de diffusion (conditions se rapprochant plus des conditions réelles). L'utilisation de la carbonatation naturelle est très difficile à utiliser dans le cadre d'études expérimentales sur bétons (la progression du phénomène étant très lente). De plus, d'autres paramètres interviennent comme les changements de température et d'humidité relative qui provoquent un séchage plus ou moins avancé dans les matériaux. Il a été choisi deux modes de carbonatation en conditions accélérées sur broyats : un partiel (3 jours en enceinte à 1,5 % CO_2 et 65 % HR) et un total c'est-à-dire à masse constante (en enceinte à

1,5 % CO₂ et 65 % HR). En conditions *in situ*, la carbonatation n'étant jamais totale, le mode partiel s'est révélé plus proche des conditions réelles pour tous les liants sauf pour les CEM I dont les différences avec l'échantillon sain étaient trop insignifiantes (la durée de 3 jours du traitement de carbonatation n'était pas suffisante). En effet, un traitement intermédiaire pour ce liant devra être trouvé pour se rapprocher le plus possible des conditions réelles. La durée du traitement de carbonatation (dans les mêmes conditions de taux de CO₂ et d'humidité relative) devra être comprise entre 3 jours et 2 mois.

En ce qui concerne les chlorures, la méthode des équilibres a quantifié l'intégralité des chlorures liés aux matériaux cimentaires à l'équilibre avec des solutions contenant une concentration variable en NaCl en milieu basique (NaOH 0,1 M). Cette méthode a mis en évidence et quantifié la fixation des ions chlorures par les granulats dans les conditions expérimentales considérées ici. Les isothermes sur granulats et pâtes de ciment permettent de retrouver à partir des différentes proportions respectives l'isotherme expérimentale du béton dans deux tiers des cas testés dans cette étude. Ce résultat est expliqué par une probable non-représentativité des broyats de béton ce qui amène à une surévaluation de la fixation sur les isothermes expérimentales des bétons. Cette méthode appliquée directement sur des bétons n'est donc pas très pertinente. Le fait d'accéder à cette isotherme du béton par recombinaison de celle des granulats et de la pâte au cours de cette étude représente donc un axe original d'amélioration de cette méthode des équilibres obtenu au cours de cette thèse.

L'utilisation de techniques complémentaires d'analyse microstructurale (RMN, DRX et ATG) a permis de quantifier les différentes phases de la matrice cimentaire. Cette quantification s'est révélée particulièrement utile dans les comparaisons entre les échantillons sains et les échantillons soumis aux différents agents agressifs et les évolutions en fonction du temps de cure.

Toutes les techniques utilisées ont montré que la carbonatation modifie toutes les phases cimentaires. La portlandite se dissout pour former de la calcite, les phases aluminates (AFm et AFt) et les C-S-H se décalcifient pour former un gel de silice ou d'aluminosilicates (*in fine*), de la vaterite et de l'aragonite. Du monocarboaluminate se forme mais en faible quantité. Le carbonate de calcium devient même la phase majoritaire en cas de carbonatation à masse constante. Cette formation de carbonate de calcium provoque des changements de microstructure : les pores deviennent plus petits et leur connectivité diminue. Les phases cimentaires responsables de la fixation chimique sont dégradées lors de la carbonatation. En cas de carbonatation totale, les quantités de ces phases ne sont plus suffisantes pour fixer chimiquement les ions chlorures lors d'un contact à posteriori entre échantillons carbonatés et solutions contenant des chlorures. De plus, les C-S-H subissent durant la carbonatation un changement de structure (départ de calcium, augmentation des aluminiums substitués, augmentation de la longueur des chaînes et polymérisation de ces chaînes) amenant à une modification de la charge de leur surface. Cette modification de charge empêche la fixation

des chlorures par le biais de liaisons électrostatiques. La fixation totale d'ions chlorures à la matrice cimentaire carbonatée diminue donc lors du contact avec une solution saline c'est ce qu'ont révélés les isothermes d'interaction issues de la méthode des équilibres et de la méthode des profils. Cette perte de fixation (totale dans le cas d'une carbonatation à masse constante) explique pourquoi les $D_{app,Cl}$ (mesurés par diffusion) pour les échantillons carbonatés sont supérieurs à ceux des échantillons sains alors que le comblement de porosité et la diminution de la connectivité devrait avoir l'effet inverse, pour le E/liant considéré dans cette thèse.

En présence de sulfates, les chlorures sont en concurrence pour se fixer aux C-S-H. De plus, en présence de sulfates et de chlorures le composé le plus stable est l'ettringite par rapport au sel de Friedel. Pour ces deux raisons, il y a diminution de la fixation des ions chlorures par rapport à une solution de contact ne contenant que des chlorures. Il en résulte que, pour une concentration donnée en ions chlorures, la vitesse de diffusion des ions chlorures dans les matériaux cimentaires est plus grande au contact d'une solution de type chlorure+sulfate par rapport à une solution ne contenant que des chlorures à même pH. De plus, lorsque les matériaux cimentaires ont été préalablement carbonatés, la vitesse de diffusion de ces ions chlorures est encore plus grande. L'effet de chaque type d'agression est donc cumulatif dans les cas considérés ici.

L'effet des additions minérales a été également montré au travers des différents résultats expérimentaux. Cet effet est dû à la nature et au taux d'additions utilisé. L'augmentation du taux d'additions minérales dans les liants permet d'obtenir des réseaux poreux plus tortueux et moins connectés à long terme ce qui ralentit les espèces ioniques qui diffusent dans le matériau comme les chlorures ou les sulfates. En contrepartie, l'augmentation de ce taux ralentit l'hydratation des liants ce qui rend les matériaux plus sensibles aux agents agressifs au jeune âge. De plus, l'augmentation de ce taux diminue la quantité de portlandite produite au cours de l'hydratation ou après les réactions pouzzolaniques. Les liants à fort taux d'additions minérales sont donc particulièrement sensibles à la carbonatation et la fixation chimique est moins grande dans ce type de liant. Certaines différences sont liées à la réactivité relative des additions minérales et donc à leur nature. En effet, le métakaolin additionné au CEM I produit rapidement des C-S-H à jeune âge ce qui lui permet d'acquérir des bonnes propriétés à court terme. De plus, les quantités d'alumine apportées par cette addition augmentent la fixation des ions chlorures (fixation chimique) mise en évidence par la DRX et la RMN de l' ^{27}Al . Les cendres volantes et le laitier ont des réactivités plus faibles. Additionnés au CEM I, les réactions pouzzolaniques des cendres volantes sont lentes tout comme l'activation des laitiers dans les CEM III. De plus, ces réactions produisent une répartition différente des phases aluminates (AFm, AFt, TAH) et des aluminiums substitués dans les C-S-H (montré par la RMN) en fonction des additions minérales utilisées ou du ciment utilisé pour les ciments au laitier (CEM III/A et CEM III/C). Cette répartition conduit à des différences dans la quantité de chlorures fixés chimiquement. Les liants au laitier ont, en effet, peu produit de sels de Friedel.

Perspectives

Afin de compléter cette étude sur les couplages de phénomènes agressifs, certains aspects devront être traités.

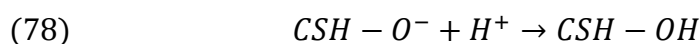
En effet, il serait intéressant de vérifier certaines hypothèses comme le recouvrement des phases de la matrice cimentaire (portlandite, C-S-H, phases aluminates ?) par le carbonate de calcium lors de la carbonatation des matériaux cimentaires. L'utilisation d'un MEB couplé à l'EDX décrit de manière détaillée l'échelle locale de l'échantillon (RAFAI, et al. 2002) et permettrait donc de valider ces hypothèses de recouvrement et d'en mesurer l'ampleur suivant l'avancée de la carbonatation.

Le processus de carbonatation des matériaux cimentaires engendre un retrait qui peut créer des microfissurations. Ces dernières sont des chemins préférentiels pour la diffusion des espèces ce qui peut accroître les $D_{app,Cl}$. Il serait donc intéressant de quantifier leur nombre ainsi que leurs caractéristiques (ouverture, profondeur...) pour ainsi déterminer leur influence globale sur la diffusion des espèces par le biais d'expérience de diffusion d'ions chlorures. Le MEB environnemental et la microscopie optique avec l'analyse d'images sont sans doute les techniques les mieux indiquées pour ce type d'étude.

De plus, il serait judicieux d'employer la méthode des équilibres pour quantifier l'aspect de concurrence sulfate et chlorure uniquement abordé dans cette étude par le biais de la méthode des profils. L'aspect de quantification des interactions des sulfates serait aussi un atout. Dans ce cas, il faudrait employer la RMN de l' ^{27}Al et/ou la DRX avec analyse de type Rietveld pour quantifier l'ettringite et éventuellement le sel de Friedel produit.

Des mesures de potentiel zêta devraient être effectuées sur les échantillons carbonatés et non carbonatés afin de quantifier la modification de charges de surface des C-S-H par rapport aux échantillons sains (VIALLIS-TERISSE, NONAT et PETIT 2001). Ces expériences si elles sont couplées aux isothermes d'interactions permettraient de relier directement la perte de la fixation physique des chlorures aux C-S-H.

L'influence du pH sur les interactions Cl^- /matrice cimentaire n'a été abordée dans cette étude que de manière succincte du fait des conditions d'expériences de la méthode d'équilibre qui imposait un milieu basique (0,1 M de NaOH). Or, dans les cas réels, le pH de la solution interstitielle peut être modifié soit par le processus de carbonatation ou soit par le pH de la solution de contact qui est souvent plus proche de la neutralité (pH voisin de 8,8 de l'eau de mer). Cette modification de pH provoque la protonation des groupements de surface des C-S-H et par conséquent la diminution de la charge de surface :



La fixation physique des chlorures aux C-S-H est donc forcément modifiée par le pH (HENOCQ 2005) (VIALLIS-TERISSE, NONAT et PETIT 2001). L'utilisation de la méthode des

équilibre à différents pH serait possible. Cependant, cet emploi de pH plus acide risque aussi de provoquer des problèmes de lixiviation des phases.

Il serait également intéressant de pouvoir mieux quantifier les phases anhydres restantes et notamment séparer le degré de réaction de l'addition (par le métakaolin) de celui du clinker. La microscopie associée à l'analyse d'images devrait permettre cet aspect.

Enfin, pour faciliter l'interprétation des résultats, la diffusion des ions s'est faite sur matériaux sains et carbonatés en conditions saturées, il serait important de coupler à ces phénomènes de diffusion d'agents agressifs le transfert hydrique. En effet, d'un point de vue pratique, certains ouvrages comme ceux situés en zone de marnage ou exposés aux pluies subissent des cycles d'humidification/séchage.

Bibliographie

A.F.G.C. *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*. Bagneux: édition A.F.G.C., juillet 2004.

ADENOT, F. *Durabilité Du Béton : Caractérisation et Modélisation Des Procédés Physiques et Chimiques de Dégradation Du Ciment*. Thèse de doctorat, Orléans: Université d'Orléans, 1992.

AHMADI, B., et M. SHEKARCHI. «Use of natural zeolite as a supplementary cementitious material.» *Cement and Concrete Composites* 32, n° 2 (2010): 134-141.

AL-AKHRAS, N.M. «Durability of metakaolin concrete to sulfate attack.» *Cement and Concrete Research* 36, n° 9 (2005): 1727-1734.

AL-AMOUDI, O.S.B., W.A. AL-KUTTI, S. AHMAD, et M. MASLEHUDDIN. «Correlation between compressive strength and certain durability indices of plain and blended cement concretes.» *Cement and Concrete Composites* 31, n° 9 (2009): 672-676.

ANDERSEN, M.D., H.J. JAKOBSEN, et J. SKIBSTED. «Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy.» *Cement and Concrete Research* 34, n° 5 (2004): 857-868.

ANDERSEN, M.G., H.J. JAKOBSEN, et J. SKIBSTED. «Incorporation of Al in the C-S-H of hydrated portland cement : a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation.» *Inorganic Chemistry* 42 (2003): 2280.

ANDRADE, C. «Calculation of chloride diffusion coefficients in concrete from ionic migration measurements.» *Cement and Concrete research* 23, n° 3 (1993): 724-742.

ANDRADE, C., J. DIEZ, et C. ALONSO. «Mathematical Modeling of a Concrete Surface "Skin Effect" on Diffusion in Chloride Contaminated Media.» *Advanced Cement Based Materials* 6, n° 2 (1997): 39-44.

ANDRADE, C., M. CASTELLOTE, et R. ANDREA. «Measurement of ageing effect on chloride diffusion coefficients in cementitious matrices.» *Journal of Nuclear Materials* 412, n° 1 (2011): 209-216.

ANDRADE, C., R. D'ANDREA, A. CASTILLO, et M. CASTELLOTE. «The Use of Electrical Resistivity as NDT Method for the specification of durability of Reinforced Concrete.» *Non-Destructive testing in civil Engineering*. Nantes, 2009.

ANGST, U., B. ELSNER, C.K. LARSEN, et O. VENNESLAND. «Critical chloride content in reinforced concrete.» *Cement and Concrete Research* 39 (2009): 1122-1138.

APPLET, Projet. *Livrable L1-0. Durée de vie des ouvrages : Approche Prédicitive Performantielle et probabiliste*. Référentiel de connaissances du groupe de travail N°1, Paris: LCPC, 2008.

ARLIGUIE, G. *Grandeurs associées à la Durabilité des Bétons*. Paris: Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2007.

ARYA, C., N.R. BUENFELD, et J.B. NEWMAN. «Factors influencing chloride-binding in concrete.» *Cement and Concrete research* 20, n° 2 (1990): 291-300.

- ASH, J.E., M.G. HALL, J.I. LANGFORD, et M. MELLAS. «Estimations of degree of hydration of Portland cement pastes.» *Cement and Concrete Research* 23, n° 2 (1993): 399-406.
- AUDENAERT, K., Q. YUAN, et G. DE SCHUTTER. «On the time dependency of the chloride migration coefficient in concrete.» *Construction and Building Materials* 24, n° 3 (2010): 396-402.
- AUGER, J. *Mise au point et développement d'un procédé d'aide à la déconstruction d'ouvrages en béton armé*. Thèse de doctorat, Toulouse: INSA de Toulouse, 2009.
- BADOGIANNIS, E. «The effect of metakaolin on concrete properties.» *Proceedings of International Congress : Challenges of Concrete Construction*. Dundee, 2002. 81-89.
- BAKKER, R.F.M. *Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions*. rapport technique, bv laboratorium, Imuiden, Hollande: C.M.I.J, 1993.
- BALONIS, M., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT, et F.P. GLASSER. «Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 1009-1022.
- BARBARULO, R. *Comportement des matériaux cimentaires : action des sulfates et de la température*. Thèse de doctorat, Laval: Faculté des sciences et de génie civil - Université de Laval, 2002.
- BARBERON, F. *Interactions et autres processus physico-chimiques entre le chlore et les matrices cimentaires*. Rapport Post-Doctoral, Paris: LCPC, 2004.
- BAR-NES, G., A. KATZ, Y. PELED, et Y. ZEIRI. «The combined effect of radiation and carbonation on the immobilization of Sr and Cs ions in cementitious pastes.» *Materials and Structures* 41 (2008): 1563-1570.
- BAROGHEL-BOUNY, V. *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthodes, analyse et interprétations*. Paris: Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- BAROGHEL-BOUNY, V., et al. *Méthode d'essai N°58. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons*. Paris: LCPC, 2002.
- BAROGHEL-BOUNY, V., et al. «Vieillesse des bétons en milieu naturel : une expérience pour le XXI^e siècle.» *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* 249 (2004): 49-100.
- BAROGHEL-BOUNY, V., K. KINOMURA, M. THIERY, et S. MOSCARDELLI. «Easy assessment of durability indicators for service life prediction or quality control of concretes with high volumes of supplementary cementitious materials.» *Cement and Concrete Composites* 33, n° 8 (2011): 832-847.
- BAROGHEL-BOUNY, V., P. BELIN, M. MAULTZSCH, et D. HENRY. «AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 2: Non-steady-state migration tests and chloride diffusion coefficients.» *Materials and structures* 40, n° 8 (2007): 783-799.
- BAROGHEL-BOUNY, V., P. BELIN, M. MAULTZSCH, et HENRY D. «AgNO₃ spray tests: advantages, weaknesses, and various applications to quantify chloride ingress into concrete. Part 1: Non-steady-state diffusion tests and exposure to natural conditions.» *Materials and Structures* 40, n° 8 (2007): 759-781.

BAROGHEL-BOUNY, V., T. CHAUSSADENT, G. CROQUETTE, L. DIVET, D. HENRY, et G. PLATRET. «Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons.» *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées N°224* (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées), 2000.

BAROGHEL-BOUNY, V., X. WANG, M. THIERY, et M. SAILLIO. «Prediction of chloride binding isotherms of cementitious materials by analytical model or numerical inverse analysis.» *Cement and Concrete Research*, 2011: accepted publication in CCR.

BARY, B., et A. SELLIER. «Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete.» *Cement and Concrete Research* 34 (2004): 1859-1872.

BASSUONI, M.T., et M.L. NEHDI. «Durability of self-consolidating concrete to different exposure regimes of sodium sulfate attack.» *Materials and Structures* 42 (2009): 973-982.

BATIS, G., P. PANTAZOPOULOU, S. TSIVILIS, et E. BADOGIANNIS. «The effect of metakaolin on the corrosion behaviour of cement mortars.» *Cement and Concrete Composites* 27 (2005): 125-130.

BEAUDOIN, J., et V.S. RAMACHANDRAN. «Interactions of chloride and CSH.» *Cement and Concrete Research* 20 (1990): 875-883.

BEN HAHA, M., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT, et F. WINNEFELD. «Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al₂O₃.» *Cement and Concrete research* 42, n° 1 (2012): 74-83.

BEN HAHA, M., K. DE WEERDT, et B. LOTHENBACH. «Quantification of the degree of reaction of fly ash.» *Cement and Concrete research* 40, n° 11 (2010): 1620-1629.

BERNDT, M.L. «Properties of sustainable concrete containing fly ash, slag and recycled concrete aggregate.» *Construction and Building Materials* 23, n° 7 (2009): 2606-2613.

BERNIER, G. «Caractérisation et contrôle des bétons renforcés de fibres.» *Annales de l'ITBTP*, 1991: N°494.

BEZJAK, A. «An extension of the dispersion model for the hydration of Portland cement.» *Cement and Concrete Research* 16, n° 2 (1986): 260-264.

BIGAS, J.P., A. LAMBERT, et J.P. OLLIVIER. «Modélisations globale des interactions physico-chimiques reliés par des isothermes non-linéaires entre ions chlorures et mortier de ciment Portland.» *Materials and Structures* 29 (1996): 277-285.

BLACK, L., K. GARBEV, et I. GEE. «Surface carbonation of synthetic C-S-H samples : A comparison between fresh and aged C-S-H using X-Ray photoelectron spectroscopy.» *Cement and Concrete Research* 38 (2008): 745-750.

BLOCH, F. «Nuclear induction.» *Physical Review*, 1946: 7-8.

BLUNK, G., P. GUNKEL, et H.G. SMOLCZYK. «The distribution of chloride between the hardening cement paste and pore solution.» *8th international congress on the chemistry of cement*. Rio, 1986. 85-90.

BORGES, P.H.R., J.O. COSTA, N.B. MILESTONE, et C.J. LYNNSDALE. «Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 284-292.

BOUIKNI, A., R.N. SWAMY, et A. BALI. «Durability of concrete containing 50% and 65% slag.» *Construction and Building Materials* 23, n° 8 (2009): 2836-2845.

BOURDETTE, B., J.P. OLLIVIER, et E. REVERTEGAT. «Transfert properties of interfacial transition zones and mortars.» *Materials research society symposium proceeding*. Boston, 1995. 449-455.

BROUWERS, H.J.H., et W. CHEN. «The hydration of slag : Part 1-Reactions models for alkaly activated slag.» *Journal of Materials Sciences* 42 (2007): 428-443.

BYFORS, K. «Chloride binding in cement paste.» *Nordic Concrete Research* 5 (1986): 27-38.

CALGARO, J.A., et R. LACROIX. *Maintenance et réparation des ponts*. Presse de l'Ecole des ponts et chaussées, 1997.

CALIBE. *Résultats et recommandations du projet national CALIBÉ*. Paris: Presses de l'école nationale des Ponts et Chaussées (ENPC) , 2004.

CASTELLOTE, M., C. ANDRADE, X. TURRILLAS, J. CAMPO, et G.J. CUELLO. «Accelerated carbonation of cement pastes in situ monitored by neutron diffraction.» *Cement and Concrete Research* 38, n° 12 (2008a): 1365-1373.

CASTELLOTE, M., et C. ANDRADE. «Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE.» *Cement and Concrete Research* 12 (2008): 1374-1384.

CASTELLOTE, M., R. FERNANDEZ, C. ANDRADE, et C. ALONSO. «Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO₂ concentrations.» *Materials and Structures* 42 (2009): 515-525.

CASTELLOTTE, M., et C. ANDRADE. «Round-Robin Test on methods for determining chloride transport parameters in concrete.» *Materials and Structures* 39 (2006): 955-990.

CASTRO, P., E.I. MORENO, et J. GENESCA. «Influence of marine micro-climates on carbonation of reinforced concrete buildings.» *Cement and Concrete Research* 30, n° 10 (2000): 1565-1571.

CEB, Comité Euro-International du béton. «Bulletin 182.» *Durable Concrete Structures-CEB design guide.*, 1989.

CHALEE, W. «Predicting the chloride penetration of fly ash concrete in seawater.» *Marines Structures* 22 (2009): 341-353.

CHAN, S.Y.N., et X. JI. «Comparative study of the initial surface absorption and chloride diffusion of high performance zeolite, silica fume and PFA concretes.» *Cement and Concrete Composites* 21, n° 4 (1999): 293-300.

CHAUSSADENT, T., V. BAROGHEL-BOUNY, N. RAFAI, A. AMMOUCHE, et H. HORNAIN. «Influence du rapport E/C sur l'hydratation, la microstructure et les déformations endogènes de pâtes de ciment

durcies.» in *"Transferts dans les bétons et durabilité" Special Issue of Revue Française du Génie Civil* (Ed. by V. Baroghel-Bouny, Hermès Science Publications), 2001: 217-230.

CHEEWAKET, T., C. JATURAPITAKKUL, et W. CHALEE. «Long term performance of chloride binding capacity in fly ash concrete in a marine environment.» *Construction and Building Materials* 24 (2010): 1352-1357.

CHEN, J.J., J.J. THOMAS, et H.M. JENNINGS. «Decalcification shrinkage of cement paste.» *Cement and Concrete Research* 36 (2006): 801-809.

CHEN, M., N. WANG, J. YU, et A. YAMAGUCHI. «Effect of porosity on carbonation and hydration resistance of CaO materials.» *Journal of the European Ceramic Society* 27, n° 4 (2007): 1953-1959.

CHINDAPRASIRT, P., T. CHAREERAT, et V. SIRIVIVATNANON. «Workability and strength of coarse high calcium fly ash geopolymer.» *Cement and Concrete Composites* 29 (2007): 224-229.

COLLEPARDI, M., A. MARCIALIS, et R. TURRIZIANI. «The kinetics of chloride ions penetration in concrete.» *IL Cemento*, 1970: 157-164.

CONCIATORI, D., F. LAFERRIERE, et E. BRUHWILER. «Comprehensive modeling of chloride ion and water ingress into concrete considering thermal and carbonation state for real climate.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 109-118.

COURARD, L. «Durability of mortars modified with metakaolin.» *Cement and Concrete Research* 33 (2003): 1473-1479.

CRAMMOND, N.J. «The thaumasite form of sulfate attack in the UK.» *Cement and Concrete Composites* 42 (2003): 809-819.

CSIZMADIA, J., G. BALAZS, et F.D. TAMAS. «Chloride ion binding capacity of aluminoferrites.» *Cement and Concrete Research* 31 (2001): 577-588.

CURCIO, F., et B.A. DEANGELIS. «Behaviour of superplasticised cement pastes containing metakaolin.» *Cement and Concrete Research* 28, n° 5 (1998): 629-634.

DAIAN, J.F. «Evaluation des propriétés de transfert dans les matériaux cimentaires : étude critique des modèles.» *Revue Française du Génie Civil* 5, n° 2/3 (2001): 179-202.

DAIMON, M., T. AKIBA, et R. KONDO. «Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars.» *Journal of the American Ceramic Society* 54, n° 9 (1971): 423-428.

DALY, A.F. *Modelling of deterioration in bridges*. Rapport technique, Transport Research Laboratory-European Commission under transport, 1999.

DE LAAR, M., G. DE WIND, et E.M. THEYSSING. «The combining of sodium chloride and calcium chloride by the hardened portland cement compounds C3S, C3S, C3A and C4AF.» *Proceeding 8th Int. Symposium on chemistry of cement*. Rio de Janeiro, 1986. 823-828.

DE SCHUTTER, G. «Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement.» *Cement and Concrete Research* 29, n° 1 (1999): 143-149.

DEBY, F., M. CARCASSES, et A. SELLIER. «Probabilistic approach for durability design of reinforced concrete in marine environment.» *Cement and Concrete Research* 39 (2009): 466-471.

DEHGHANIAN, C., et M. ARJEMANDI. «Influence of slag blended cement concrete on chloride diffusion rate.» *Cement and Concrete Research* 27, n° 6 (1997): 937-945.

DEHWAH, H.A.F, M. MALEHUDDIN, et S.A. AUSTIN. «Long-term effect of sulfate ions and associated cation type on chloride-induced reinforcement corrosion in Portland cement concretes.» *Cement and Concrete Composites* 24 (2002): 17-25.

DELAGRAVE, A., J. MARCHAND, J.P. OLLIVIER, S. JULIEN, et K. HAZRATI. «Chloride binding capacity of various hydrated cement paste systems.» *Advanced Cement Based Materials* 6, n° 1 (1997): 28-35.

DELAGRAVE, A., J.P. BIGAS, J.P. OLLIVIER, J. MARCHAND, et M. PIGEON. «Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars.» *Advance cement based material*, 1997: 86-92.

DELAIR, S. *Etude de l'atténuation des efflorescences sur les matériaux cimentaires aux moyens de produits pouzzolaniques*. Thèse de doctorat, Saint-Etienne: Ecole Nationale Supérieure des Mines, 2008.

D'ESPINOSE DE LACAILERIE, J.B., et al. «Applicability of natural abundance ³³S solid-state NMR to cement chemistry.» *Cement and Concrete Research* 36, n° 9 (2006): 1781-1783.

DEWAELE, P.J., E.J. REARDON, et R. DAYAL. «Permeability and porosity changes associated with cement grout carbonation.» *Cement and Concrete Research* 21, n° 4 (1991): 441-454.

DHEILLY, R.M., J. TUDO, Y. SEBAIDI, et M. QUENEUDEC. «Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca(OH)₂.» *Construction and Building Materials* 16 (2002): 155-161.

DIAMOND. «Chloride concentrations in concrete pore solution resulting from calcium and sodium chloride admixture.» *Cement, Concrete and aggregates* 8, n° 2 (1986): 97-102.

DIAMOND, S. «Mercury porosimetry : an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials.» *Cement and Concrete Research* 23 (2000): 1517-1525.

DILNESA, B.Z., B. LOTHENBACH, G. LE SAOUT, G. RENAUDIN, A. MESBAH, et Y. FILINCHUK. «Iron in carbonate containing AFm phases.» *Cement and Concrete Research* 41 (2011): 311-323.

DROUET, E. *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques*. Thèse de doctorat, Cachan: ENS, 2010.

DUNSTER, A.M. «An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation.» *Advance in Cement research* 7 (1989): 99-106.

DURACRETE. *General Guidelines for Durability Design and Redesign*. The European Union { Brite EuRam III, Research Project No. BE95-1347 : "Probabilistic Performance Based Durability Design of Concrete Structures", Document R 15 : 109., 2000.

EFB. *Ecole Française du Béton*. 2 janvier 2008. <http://www.efbeton.com/spip.php?breve16> (accès le 2011).

EITEL, W. *Silicates science. Volume V. Ceramics and hydraulic binders*. New York: Academic Press, 1966.

ENEVOLDSEN, J.N., C.M. HANSSON, et B.B. HOPE. «Binding of chloride in mortar containing admixed or penetrated chloride.» *Cement and Concrete Research* 24, n° 8 (1994): 1525-1533.

ENGELHARDT, G., et D. MICHEL. *High resolution 29Si NMR of silicates and zeolites*. New York: Wiley, 1987.

ENSAPM. *Longévité des structures en béton*. 2011. http://www.explorations-architecturales.com/data/new/fiche_46.htm (accès le 11 02, 2011).

FAUCON, P., A. DELAGRAVE, J.C. PETIT, J.M. MARCHAND, et H. ZANNI. «Aluminium incorporation in CSH depending on their Ca/Si ratio.» *Journal Physic Chemistry* 103, n° 37 (1999): 7796-7802.

FAUCON, P., T. CHARPENTIER, A. NONAT, et PETIT J.C. «Triple-quantum two-dimensional ²⁷Al magic-angle nuclear magnetic resonance study of the aluminium incorporation in CSH.» *Journal of American Chemical Society* 120 (1998): 428-443.

FELDMAN, R.F. «Significance of porosity measurements on blended cement performance.» *1st conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete*. Montebello: V.M. Malhotra Ed., ACI, 1983. 415-433.

FENG, X., E.J. GARBOCZI, D.P. BENTZ, P.E. STUTZMAN, et T.O. MASON. «Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure.» *Cement and Concrete research* 34, n° 10 (2004): 1787-1793.

FERNANDEZ, R., F. MARTIRENA, et K.L. SCRIVENER. «The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals : A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite.» *Cement and Concrete Research* 41 (2011): 113-122.

FRANCY, O. *Modélisations de la pénétration des ions chlorés dans les mortiers partiellement saturés en eau*. Thèse de doctorat, Toulouse: Université Paul SABATIER, 1998.

FREEMAN, R.B., et R.L. CARRASQUILLO. «Influence of the method of fly ash incorporation on the sulfate resistance of fly ash concrete.» *Cement and Concrete Composites* 13, n° 3 (1991): 209-217.

FRIAS, M. «Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin cement pastes.» *Cement and Concrete Research* 30 (2000): 561-569.

FRIAS, M., et J. CABRERA. «Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin–cement pastes.» *Cement and Concrete Research* 30, n° 4 (2000): 561-569.

GAGNON, O. *Enrobage de l'armature dans le béton projeté: évaluation et effets*. Thèse de doctorat, Laval: Université de Laval, 2004.

- GAILIUS, A. «Monitoring of Concrete Resistance to Chloride Penetration.» *Materials Science* 14, n° 4 (2008): 1392-1320.
- GANJIAN, E., et H.S. POUYA. «Effect of magnesium and sulphate ions on the durability of silica fume blended mixes exposed to sea water tidal zone.» *Cement and Concrete Research* 35 (2005): 1332-1343.
- GEIKER, M.R., E.P. NIELSEN, et HERFORT D. «Prediction of chloride ingress and binding in cement paste.» *Materials and structures* 40 (2007): 405-417.
- GIRAO, A.V., I.G. RICHARDSON, R. TAYLOR, et R.M.D. BRYDSON. «Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in 70% white Portland cement-30% fly ash blends hydrated at 55 °C.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 1350-1359.
- GLASS, G.K. «A method of ranking the aggressive nature of chloride binding relationships.» *Corrosion Sciences* 42 (2000): 2043-2049.
- GLASS, G.K., et N.R. BUENFELD. «The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete.» *Corrosion Sciences*, 1997: 1001-1013.
- GLASSER, F.P., A. KINDNESS, et S.A. STRONACH. «Stability and solubility relationships in AFm phases. Part I Chloride, sulfate and hydroxyde.» *Cement and Concrete Research* 29 (1999): 861-866.
- GLASSER, F.P., et K.L. SCRIVENER. «Sulfate Attack on Concrete - Recent Perspectives.» *American Concrete Institute* 234 (2006): 495-506.
- GONI, S., et A. GUERRERO. «Accelerated carbonation of Friedel's salt in calcium aluminate cement paste.» *Cement and Concrete Research* 33, n° 1 (2003): 21-26.
- GRANJU, J.L., et J. GRANDET. «Characterization of the hydration state of Portland cement pastes.» *Cement and Concrete Research* 18, n° 6 (1988): 886-894.
- GREENBERG, S.A. «Investigation of colloidal hydrated calcium silicates 1) Solubility products.» *Journal of American chemical society* 61 (1960): 1151-1157.
- GROVES, G., et D.I. RODWAY. «The carbonation of hardened cement pastes.» *Advances in Cement research* 3 (1990): 117-125.
- GRUBERG, K.A., T. RAMLOCHAN, A. BODDY, R.D. HOOTON, et M.D.A THOMAS. «Increasing concrete durability with high-reactivity metakaolins.» *Cement and Concrete Composites* 23, n° 6 (2001): 479-484.
- GUILLON, E. *Durabilité Des Matériaux Cimentaires - Modélisation de L'influence Des Équilibres Physico-Chimiques sur la Microstructure et Les Propriétés Mécaniques Résiduelles*. Thèse de doctorat, Cachan: Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2004.
- GUIRADO, F., S. GALI, et S. CHINCHON. «Quantitative Rietveld next term analysis of aluminous previous term cement next term clinker phases.» *Cement and Concrete Research* 30, n° 7 (2000): 1023-1029.

HAHN, E. «Spin Echoes.» *Physical Review* 104, n° n°4 (1956).

HARTMANN, R., et E. HAHN. «Nuclear double resonance in the rotating frame.» *Physical Review*, n° n°5 (1956).

HAUSMANN, D.A. «Steel corrosion in concrete : how does it occur ?» *Material protection*, 1967: 19-23.

HENOCQ, P. *Modélisation des interactions ioniques à la surface des C-S-H*. Thèse de doctorat, Cergy-Pontoise: Université de Cergy-Pontoise, 2005.

HETEK. *Chloride Penetration Into Concrete-State of the Art. Report 53*. Copenhagen: The Danish Road Directorat, 1996.

HIME, W.G., et S. MARUSIN. «The distributions of bound sulfates and chlorides in concrete subjected to mixed NaCl, MgSO₄, Na₂SO₄ attack.» *Cement and Concrete Research* 31, n° 7 (2001): 1115-1116.

HUANHAI, Z., W. XUEQUAN, X. ZHONGZI, et T. MINGSHU. «Kinetic study on hydration of alkali-activated slag.» *Cement and Concrete Research* 23, n° 6 (1993): 1253-1258.

HUET, B. *Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport*. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Lyon: INSA, 2005.

IDIART, A., C. LOPEZ, et I. CAROL. «Chemo-mechanical analysis of concrete cracking and degradation due to external sulfate attack: A meso-scale model.» *Cement and Concrete Composites* 33, n° 3 (2011): 411-423.

IRASSAR, E.F., V.L. BONAVETTI, et M. GONZALEZ. «Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature.» *Cement and Concrete Research* 33, n° 1 (2003): 31-41.

ISGOR, O.B., et A.G. RAZAQPUR. «Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures.» *Cement and Concrete Composites* 26 (2004): 57-73.

ISHIDA, T., et K. MAEKAWA. «Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory.» *Concrete Library of J.S.C.E.* 47 (2000): 131-146.

JAAFAR, W. *Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons*. Mémoires de D.E.A., Marne-la-Vallée: Université Paris Est, 2003.

JENSEN, H.U., et P.L. PRATT. «The binding of chloride ions by pozzolanic product in fly ash cement blends.» *Advance in Cement Research* 2, n° 7 (1989): 121-129.

JOHANNESSON, B., et P. UTGENANNT. «Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar.» *Cement and Concrete Research* 31, n° 6 (2001): 925-931.

JOHNSTONE, J.R., et F.P. GLASSER. «Carbonation of single crystals of portlandite in cement paste.» *9th International Congress on the Chemistry of Cement*. New Dehli: National Council for Cement and Building Materials, 1992. 370-376.

KANTRO, D.L., S. BRUNAUER, et C.H. WEISE. «Development of surface in the hydration of calcium silicates.» *Advances in chemistry series*, 1961: 199-219.

KHATIB, J.M. «Absorption characteristics of metakaolin concrete.» *Cement and Concrete Research* 34 (2004): 19-29.

KHATIB, J.M. *Modélisation des transferts ioniques dans les milieux poreux saturés : application à la pénétration des chlorures à travers les matériaux cimentaires*. Thèse de Doctorat, Toulouse: INSA Toulouse, 2005.

KIM, J.K., C.Y. KIM, S.T. YI, et Y. LEE. «Effect of carbonation on the rebound number and compressive strength of concrete.» *Cement and Concrete Composites* 31, n° 2 (2009): 139-144.

KISSEL, J., et A. POURBAIX. *Les effets combinés de l'alcalinité et de la teneur en chlorures des bétons sur la corrosion des aciers*. Paris: CEBELCOR, 1996.

KOBAYASHI, K., K. SUZUKI, et Y. UNO. «Carbonation of concrete structures and decomposition of CSH.» *Cement and Concrete Research* 24 (1994): 55-61.

KWON, S.J., et H.W. SONG. «Analysis of carbonation behavior in concrete using neural network algorithm and carbonation modeling.» *Cement and Concrete Research* 40, n° 1 (2010): 119-127.

LAMBERT, P., C.L. PAGE, et N.R. SHORT. «Pore solutions chemistry of the hydrated system tricalcium/sodium chloride/water.» *Cement and Concrete Research* 15 (1985): 675-687.

LAMMERTIJN, S. DE BELIE, N. «Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash.» *Magazine of Concrete Research* 60, n° 7 (2008): 535-545.

LAWRENCE, R.M., T.J. MAYS, S.P. RIGBY, P. WALKER, et D. D'AYALA. «Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars.» *Cement and Concrete Research* 37, n° 7 (2007): 1059-1069.

LE BESCOP, P., et C. SOLET. «External sulphate attack by ground water. Experimental study of CEM I cement pastes.» *Rev. Eur. Gen. Civ.*, 2006: p19.

LE CHATELIER, H. «Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques.» Thèse de doctorat, Paris, 1887.

LEE, S.T., H.Y. MOON, R.D. HOOTON, et J.P. KIM. «effects of solutions concentrations and replacement level of metakaolin on the resistance of mortars exposed to magnesium sulphate ions.» *Cement and Concrete Research* 35 (2005): 1314-1323.

LERM. *L'hydratation du ciment Portland*. 2004.
http://www.lerm.fr/lerm/Newsletter/Newsletter14/lerm_Newsletter14_prise.html (accès le 2011).

- LOSER, R., B. LOTHENBACH, A. LEEMANN, et M. TUCHSCHMID. «Chloride resistance of concrete and its binding capacity – Comparison between experimental results and thermodynamic.» *Cement and Concrete Composites* 32, n° 1 (2010): 34-42.
- LOTHENBACH, B., B. BARY, P. LE BESCOP, T. SCHMIDT, et N. LETERRIER. «Sulfate ingress in Portland cement.» *Cement and Concrete Research* 40, n° 8 (2010): 1211-1225.
- LOTHENBACH, B., K. SCRIVENER, et R.D. HOOTON. «Supplementary cementitious materials.» *Cement and Concrete Research* 41, n° 12 (2011): 1244-1256.
- LOVE, C.A., I.G. RICHARDSON, et A.R. BROUGH. «Composition and structure of CSH in white portland cement -20% metakaolin pastes hydrated at 25°C.» *Cement and Concrete Research* 37 (2007): 109-117.
- LUPING, T., et L.O. NILSSON. «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars.» *Cement and Concrete research* 23, n° 2 (1993): 247-253.
- MAEKAWA, K., et T. ISHIDA. «Modeling of structural performances under coupled environmental and weather actions.» *Materials and Structures* 35 (2002): 591-602.
- MALTAIS, C. *Contributions à l'étude des mécanismes de transport ionique et de dégradation chimique dans les matériaux cimentaires partiellement saturés*. Thèse de doctorat, Laval: Université de Laval, 2005.
- MARCHAND, J., E. SAMSON, Y. MALTAIS, et J.J. BEAUDOIN. «Theoretical analysis of effect of weak sodium sulphate solutions on the durability of concrete.» *Cement and Concrete Composites* 24 (2002a): 317-329.
- MARCHAND, J., E. SAMSON, Y. MALTAIS, R.J. LEE, et S. SAHU. «Predicting the performance of concrete structures exposed to chemically aggressive environment - field validation.» *Materials and Structures* 35 (2002): 523-631.
- MARSAVINA, L., K. AUDENAERT, G. DE SCHUTTER, N. FAUR, et MARSAVINAD. «Experimental and numerical determination of the chloride penetration in cracked concrete.» *Construction and Building Materials* 23, n° 1 (2009): 264-274.
- MASI, M., D. COLELLA, G. RADAELLI, et L. BERTOLINI. «Simulation of chloride penetration in cementbased materials.» *Cement and Concrete Research* 27, n° 10 (1997): 1591-1601.
- MATSCHER, T., B. LOTHENBACH, et F.P. GLASSER. «The AFm phase in Portland Cement.» *Cement and Concrete research* 37 (2007): 118-130.
- MATSUSHITA, F., Y. AONO, et S. SHIBATA. «Calcium silicate structure and carbonation shrinkage of a tobermorite-based material.» *Cement and Concrete Research* 34, n° 7 (2004): 1251-1257.
- MEDUCIN, F. *Etudes des phases silicatées du ciment hydraté sous haute pression et haute température*. Thèse de doctorat, Paris: Université Paris 6, 2001.

MESBAH, A., et al. «Crystal structure of Kuzel's salt $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 1/2\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{CaCl}_2\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ determined by synchrotron powder diffraction.» *Cement and Concrete Research* 41, n° 5 (2011): 504-509.

MESSAD, S. *mise au point d'un test de vieillissement accéléré de l'attaque sulfatique externe pour l'application de performance équivalente selon la NF206-01*. Thèse de doctorat, TOULOUSE: INSA, 2009.

MICHEL, M. *Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux*. Thèse de doctorat, Lyon: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2009.

MIDGLEY, H.G., et J.M. ILLSTON. «The penetration of chlorides into hardened cement pastes.» *Cement and Concrete Research* 14, n° 4 (1983): 546-558.

MOHAMMED, T.U., et H. HAMADA. «Relationship between free chloride and total chloride contents in concrete.» *Cement and Concrete Research* 33 (2003): 1487-1490.

MOOREHEAD, D.R. «Cementation by the carbonation of hydrated lime.» *Cement and Concrete Research*, 1986: 700-708.

MULLAUER, W., R. BEDDOE, et D. HEINZ. «Effect Of Carbonation, Chloride And External Sulfates On The Leaching Behaviour Of Major And Trace Elements From Concrete.» *Cement and Concrete Composites*, 2012: in press.

NACHBAUR, L., J.C. MUTIN, A. NONAT, et L. CHOPLIN. «Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting.» *Cement and Concrete Research* 31, n° 2 (2001): 183-192.

NARMLUK, M., et T. NAWA. «Effect of fly ash on the kinetics of Portland cement hydration at different curing temperatures.» *Cement and Concrete Research*, 2011: 579-589.

NEVILLE, A. «The confused world of sulfate attack on concrete.» *Cement and Concrete Research* 34, n° 8 (2004): 1274-1296.

NEVILLE, A. «The confused world of sulfate attack on concrete.» *Cement Concrete Research* 34 (2004): 1275-1296.

NGUYEN, T.Q. *Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, TOULOUSE: INSA, 2006.

NGUYEN, T.Q. *Modélisations physico-chimiques de la pénétration des ions chlorures dans les matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2007.

NIELSEN, E.P. *The durability of white Portland cement to chemical attack*. BYG: Université Tekniske (Danmarks), 2004.

NONAT, A. «The structure and stoichiometry of C-S-H.» *Cement and Concrete Research* 34 (2004): 1521-1528.

OGINO, T., T. SUZUKI, et K. SAWADA. «The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water.» *Geochimica et Cosmochimica Acta* 51 (1987): 2757-2767.

OLLIVIER, J.P., A. VICHOT, et ATILH. *La durabilité des bétons*. Paris: Presses de l'école nationale des ponts et chaussées, 2008.

ORTEGA, J.M., I. SANCHEZ, et M.A. CLIMENT. «Durability related transport properties of OPC and slag cement mortars hardened under different environmental conditions.» *Construction and Building Materials*, 2011: In Press.

OSTERDAL, A.S., H. MADSEN, et B.F. NIELSEN. «A non-parametric method for estimation of the coefficient diffusion of chloride in concrete.» in *International RILEM Workshop*. St Rémy les chevresus: RILEM, 1995. 177-181.

PAGE, C.L., et J. HAVDAHL. «Electrochemical monitoring of corrosion of steel in microsilica cement pastes.» *Materials and structures* 18 (1985): 41-47.

PALOMO, A., M.W. GRUTZECK, et M.T. BLANCO. «Alkali-activated fly ashes a cement for the future.» *Cement and Concrete Research* 29 (1999): 1323-1329.

PAPADAKIS, V.G., et C.G. VAYENAS. «Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem.» *Chemical Engineering Science* 46 (1991): 1333-1338.

PAROTT, L.J. «Review of carbonatation of concrete.» *British Cement Association*. Londres, 1987. 5.

PELLENQ, R.J.M., et al. «Monte-carlo study of the stability of charged interfaces application to cement and clay minerals.» *Second Rilem workshop on hydration and setting Why does cement set ?* Cachan, 1997.

PETER, M.A., A. MUNTEAN, S.A. MEIER, et M. BOHM. «Competition of several carbonation reactions in concrete: a parametric study.» *Cement and Concrete Research*, 2008: 1385-1393.

PIPILIKAKI, P., M. KATSIOTI, et J.L. GALLIAS. «Performance of limestone cement mortars in a high sulfates environment.» *Construction and Building Materials* 23, n° 2 (2009): 1042-1049.

PLACIDI. *Béton-le-magazine.fr*. juillet/août 2006.

PLANEL, D., J. SERCOMBE, P. BESCOP, F. ADENOT, et J.M. TORRENTI. «Long-term performance of cement paste during combined calcium leaching–sulfate attack: kinetics and size effect.» *Cement and Concrete Research* 36, n° 1 (2006): 137-143.

POLDER, R.B., et W.H.A. PEELEN. «Characterisation of chloride transport and reinforcement corrosion in concrete under cyclic wetting and drying by electrical resistivity.» *Cement and Concrete Composite*, 2002: 427-435.

POLLET, V., J.C. DOOMS, et P. MOSSELMANS. «Prevention de la corrosion des armatures par carbonatation du béton.» *CSTC contact n°15* (mars 2007).

POWERS, T.C., et T.L. BROWNYARD. «Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste.» *Portland Cement Association*, 1948: 992-1013.

PRODUCTS, GRACE CONSTRUCTION. «Bulletin technique 1, DCI, Qu'est-ce que la corrosion ?» <http://www.fr.graceconstruction.com/>. 2008.

PURCELL, E., H. TORREY, et R. POUND. «Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid.» *Physical Review* 69 (1946): 36.

RAFAI, N., H. HORNAIN, G. VILLAIN, V. BAROGHEL-BOUNY, G. PLATRET, et T. CHAUSSADENT. «Comparaison et validité des méthodes de mesure de la carbonatation.» *Revue Française du Génie Civil* 6, n° 2 (2002): 251-274.

RAHARINAIVO, A., G. ARLIGUIE, T. CHAUSSADENT, G. GRIMALDI, V. POLLET, et G. TACHE. *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*. Presse des ponts et chaussées, 1998.

RAHMAN, A.A., et F.P. GLASSER. «Comparative studies of the carbonation of hydrated cements.» *Advances in Cement Research* 2(6) (1989): 49-54.

RAMACHANDRAN, V.S. «Free and combined chloride in hydrating cement and cement compound.» *Materials and Structures* 19 (1984): 285-289.

RAMEZANIANPOUR, A.A., et A. PILVAR. «Practical evaluation of relationship between concrete resistivity, water penetration, rapid chloride penetration and compressive strength.» *Construction and Building Materials*, 2010: 2472-2479.

RASHEEDUZZAFAR, S., et E. EHTESHAM-HUSSAIN. «Effect of cement composition on chloride binding and corrosion of reinforcing steel in concrete.» *Cement and Concrete Research* 21, n° 5 (1991): 777-794.

REEVES, G.M., I. SIMS, et J.C. CRIPPS. *Clay materials used in construction*. Londres: Geological Society of London, 2006.

RICHARDSON, I., A. BROUGH, R. BRYDSON, G.W. ROVES, et C.M. DOBSON. «Location of aluminium in substituted CSH gels as determined by ²⁹Si et ²⁷Al NMR and EELS.» *Journal of American Ceramic* 76 (1993): 2285-2288.

RIMMELE, G., et V. BARLET-GOUEDARD. «Accelerated degradation method for cement under CO₂-rich environment : the LIFTCO₂ procedure.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 1175-1188.

ROELFSTRA, G. *Modèle d'évolution de l'état de ponts-routes en béton*. Thèse de doctorat, Lausanne: Ecole Polytechnique Fédérale, 2001.

SAETTA, A., et R.V. VITALIANI. «Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures.» *Cement and Concrete Research* 34 (2004): 571-579.

SAETTA, A.V. «The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat flow in porous materials.» *Cement and Concrete research* 25 (1993): 1703-1712.

SAGOE-CRENTSIL, K.K., et F.P. GLASSER. *Analysis of the steel : concrete interface. Corrosion of reinforced concrete*. Londres: ed. CL Page. KJW Treadaway and PB Bamforth, 1990.

- SAILLIO, M. *Synthèses et propriétés de géopolymères pour les puits de pétrole*. Rapport de stage Master2, Paris: Université Paris 6, 2007.
- SAILLIO, M., V. BAROGHEL-BOUNY, F. PLATRET, G. BARBERON, et P. GEGOUT. «Interactions between chloride ingress and carbonation in cementitious materials.» *13th International Congress on the Chemistry of Cement: "Cementing a sustainable future"*. Madrid, 2011. 78.
- SAKAI, E., S. MIYAHARA, S. OHSAWA, S.H. LEE, et M. DAIMON. «Hydration of fly ash cement.» *Cement and Concrete Research* 32, n° 7 (2005): 1135-1140.
- SALOMON, M., et J.L. GALLIAS. «Durabilité des voiles minces en béton armé. Cas des réfrigérants atmosphériques.» *Annales n°46*, 1991.
- SAMSON, E., et J. MARCHAND. «Numerical solution of the extended nernst-Uplanck model.» *Journal of Colloid and Interface Science* 215, n° 1 (1999): 1-8.
- SAUMAN, Z. «Carbonation of porous concrete and its main binding components.» *Cement and Concrete Research* 1 (1971): 645-662.
- SCRIVENER, K., et P.L. PRATT. *Characterisation of interfacial microstructure*. Rilem Report 11, Spon: ed. JC MASO, 1996.
- SCRIVENER, K.L. «Backscattered electron imaging of cementitious microstructures : understanding and quantification.» *Cement and Concrete Research* 26 (2004): 935-945.
- SCRIVENER, K.L., T. FULLMANN, E. GALLUCCI, G. WALENTA, et E. BERMEJO. «Quantitative study of Portland cement next term hydration by X-ray diffraction/previous term Rietveld next term analysis and independent methods.» *Cement and Concrete Research* 34, n° 9 (2004): 1541-1547.
- SERGI, G., YU, S.W., et C.L. PAGE. «Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a.» *Magazine of Concrete Research*, 1992: 63-69.
- SHORT, N.R., et C.L. PAGE. «The diffusion chloride ions through Portland and blended cement pastes.» *Silicates ind.* 47 (1982): 237-240.
- SKALNY, J., J. MARCHAND, et I. ODLER. *Sulfate Attack on Concrete*. Londres: Spon Press UK, 2002.
- SNELLINGS, R., G. MERTENS, O. CIZER, et ELSENJ. «Early age hydration and pozzolanic reaction in natural zeolite blended cements: Reaction kinetics and products by in situ synchrotron X-ray powder diffraction.» *Cement and Concrete Research* 40, n° 12 (2010): 1704-1713.
- SONG, H.W., et S.J. KWON. «Evaluation of chloride penetration in high performance concrete using neural network algorithm and micro pore structure.» *Cement and Concrete Research* 39 (2009): 814-824.
- STADE, H., et D. MULLER. «On the coordination of Al in crystallized CSH phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperature.» *Cement and Concrete Research* 17 (1987): 553-561.

STEFFENS, A., D. DINKLER, et H. AHRENS. «Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concretes structures.» *Cement and Concrete Research* 32, n° 6 (2002): 935-941.

STERN, O. «Zeit.» *Electrochem.* 30 (1924): 508.

SUGIYAMA, D. «Chemical alteration of C-S-H in sodium chloride solution.» *Cement and Concrete Research* 38 (2008): 1270-1275.

SURYAVANSHI, A.K., et J.D. SCANTLEBURY. «Mechanism of friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate.» *Cement and Concrete Research* 26, n° 5 (1996): 717-727.

SWENSON, E.G., et P.J. SEREDA. «Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement.» *J. app. Chem.* 18 (1968): 111-117.

TAI, C., et S.A. CHEN. «Nucleation, agglomeration and cristal morphology of calcium carbonate.» *AIChE Journal* 41, n° 1 (1995): 68-77.

TAKLA, I. *Comportement thermo-mécanique d'un ciment pétrolier sous l'effet du CO2*. Thèse de doctorat, Lille: Université des Sciences et technologies de Lille, 2010.

TALERO, R., et al. «cement, Comparative and semi-quantitative XRD analysis of Friedel's salt originating from pozzolan and Portland.» *Construction and Building Materials* 25, n° 5 (2011): 2370-2380.

TANG, L. *Chloride Transport in Concrete - Measurement and Prediction*. Thèse de doctorat, Göteborg: Departement of building materials, Chalmers University of technology, 1996.

TANG, L., et L.O. NILSSON. «A numerical method for prediction of chloride penetration into concrete structures.» *In In NATO/RILEM Workshop on the Modeling of Microstructure and its Potential for Studying Transport Properties and Durability*. Saint-Remy-les-Chevreuse, France, 1994.

TANG, L., et L.O. NILSSON. «Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars.» *Cement and Concrete Research* 23 (1993): 247-253.

TAYLOR, H.F.W. *Cement chemistry*. Londres: academic press, 1997.

TAYLOR, R., I.G. RICHARDSON, et R.M.D. BRYDSON. «Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag.» *Cement and Concrete Research* 40 (2010): 971-983.

TERMKHAJORNKIT, P., T. NAWA, et K. KURUMISAWA. «Effect of water curing conditions on the hydration degree and compressive strengths of fly ash–cement paste.» *Cement and Concrete Composites* 28, n° 9 (2006): 781-789.

THEISSING, E.M., et E. HEST-WARDDENIER. «The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement pastes.» *Cement and Concrete Reseach*, 1978: 683-691.

THEISSING, E.M., et G. DE WIND. «The combining of sodium chloride and calcium chloride by a number of different hardened cement paste.» *Cment and Concrete Research* 8, n° 6 (1978): 683-692.

THIERY, M. *Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, 2005.

THIERY, M. «Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires.» *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 2004.

THOMAS, J.J., et H.M. JENNINGS. «A colloidal interpretation of chemical aging of the C-S-H gel and its effects on the properties of cement paste.» *Cement and Concrete Research* 36, n° 1 (2006): 30-38.

THOMAS, J.J., J. HSIEH, et H.M. JENNINGS. «Effect of carbonation on the nitrogen B.E.T. surface area of hardened portland cement paste.» *Advance Cement Materials* 3 (1996): 76-80.

THOMAS, M.D.A., R.D. HOOTON, A. SCOTT, et H. ZIBARA. «The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste.» *Cement and Concrete Research* 42, n° 1 (2012): 1-7.

TRUC. «Multi-species transport in saturated cement based materials.» *2nd International Workshop on Testing and Modelling the Chloride Ingress Into Concrete*. 2000.

TUMIDAJSKI, P.J., A.S. SCHUMACHER, S. PERRON, P. GU, et J.J. BEAUDOIN. «On the relationship between porosity and electrical resistivity in cementitious materials.» *Cement and concrete Research* 26 (1996): 539-544.

TUUTTI, K. *Corrosion of steel in concrete*. Stockholm: Swedish Cement and Concrete Research Institute, 1982.

UCHIKAWA, H., K. OGAWA, et S. UCHIDA. «Influence of character of clinker on the early hydration process and rheological property of cement paste.» *Cement and Concrete Research* 15, n° 4 (1985): 561-572.

UTTON, C.A., E. GALLUCCI, J. HILL, et N.B. MILESTONE. «Interaction between BaCO₃ and OPC/BFS composite cements at 20°C and 60°C.» *Cement and Concrete research* 41 (2011): 236-243.

VERA, G., M. CLIMENT, E. VIQUEIRA, C. ANTON, et C. ANDRADE. «A test method for measuring chloride diffusion coefficients through partially saturated concrete. Part II : The instantaneous plane source diffusion case with chloride binding consideration.» *Cement and Concrete Research* 37, n° 7 (2007): 714-724.

VIALLIS-TERISSE, H, A. NONAT, et J.C. PETIT. «Zeta-Potential study of C-S-H interacting with alkaline cations.» *Journal of colloid and interface science* 61 (2001): 1151-1157.

VIALLIS-TERISSE, H. *Interactions des CSH, principaux constituants du ciment avec les chlorures alcalins-analogie avec les argiles*. Thèse de doctorat, Dijon: UFR des sciences et techniques Bourgogne, 2000.

VILLAIN, G., et M. THIERY. «Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete.» *Proceedings of 10 DMBC Conference on Durability of Building Materials and Components*. Lyon: In Burns, 2005. 1-8.

WANG, S.D., et K.L. SCRIVENER. «Hydration products of alkali-activated slag cement.» *Cement and Concrete Research* 25 (1995): 561-571.

WAY, S.J., et A. SHAYAN. «Early hydration of a portland cement in water and sodium hydroxide solutions: Composition of solutions and nature of solid phases.» *Cement and Concrete Research* 19, n° 5 (1989): 759-769.

WIERIG, H. «Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure.» *In R.I.L.E.M. Seminar*. Hannover: R.I.L.E.M., 1984. 239-249.

XING, Z. *Influence de la nature minéralogique des granulats sur leur comportement et sur celui des bétons à haute température*. Thèse de doctorat, Cergy-Pontoise: Université de Cergy-Pontoise, 2011.

YANG, C.C. «On the relationship between pore structure and chloride diffusivity from accelerated chloride migration test in cement-based materials.» *Cement and Concrete Research* 36 (2006): 1304-1311.

YEH, G.T., et V.S. TRIPARTI. «A critical evaluation of recent development in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components.» *Water Resources research*, 1989: 93-108.

YING-YU, L., et W. QUI-DONG. «the mechanism of carbonation of mortar and the dependence of carbonation on pore structure.» *Concrete Durability*, 1987: 1915-1943.

YUAN, Q., C. SHI, G. DE SCHUTTER, K. AUDENAERT, et D. DENG. «Chloride binding of cement-based materials subjected to external chloride environment – A review.» *Construction and Building Materials* 23, n° 1 (2009): 1-13.

ZELIC, J., D. RUSIC, D. VEZA, et R. KRSTULOVIC. «The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration.» *Cement and Concrete Research* 30, n° 10 (2000): 1655-1662.

ZHOU, Q., et F.P. GLASSER. «Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite.» *Advances in Cement Research* 12, n° 3 (2000): 131-136.

ZIBARA, H. *Binding of External Chloride by Cement Pastes*. Thèse de doctorat, Toronto: Université de Toronto, 2001.

ZIBARA, H., R.D. HOOTON, M.D.A. THOMAS, et K. STANISH. «Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures.» *Cement and Concrete Research* 38 (2008): 422-426.

ZONGJIN, L. *Advanced Concrete Technology*. New Jersey: WILEY-VCH, 2011.

ZORNOZA, E., P. GARCES, J. PAYA, et M.A. CLIMENT. «improvement of the chloride ingress resistance of OPC mortars by using spent cracking catalyst.» *Cement and Concrete Research* 39 (2009): 126-139.

ZUQUAN, J., S. WEI, Z. JINYANG, J. YUNSHENG, et L. JIANZHONG. «Interaction between sulfate and chloride solution attack of concretes with and without fly ash.» *Cement and Concrete Research* 37 (2007): 1223-1232.

Annexe A Quantification des phases de la matrice cimentaire

La quantification des différentes phases s'est faite sur les pâtes saines et carbonatées de notre étude après différents temps de cure à l'eau. Un exemple de ce calcul est présenté dans ce qui suit pour la pâte saine CEM I Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Glossaire utilisé dans cette annexe :

$\%Al_2O_{3\text{liant}}$: pourcentage massique d'alumine obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$\%SiO_{2\text{liant}}$: pourcentage massique de silice obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$\%CaO_{\text{liant}}$: pourcentage massique d'oxyde de calcium obtenu par les analyses élémentaires dans le liant anhydre

$\frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}$: proportion massique initiale des phases solides anhydres dans les pâtes (0,67)

$M_{Al_2O_3}$: masse molaire d'alumine (102 g/mol)

M_E : masse molaire d'ettringite (1255,7 g/mol)

$\%_{Aft,RMN}$: pourcentage de phases AFt obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

M_{SF} : masse molaire des sels de Friedel (560,8 g/mol)

$\%_{SF,RMN}$: pourcentage de sels de Friedel obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

M_{AFm} : masse molaire moyenne des AFm prise égale à 622 g/mol

$\%_{AFm,RMN}$: pourcentage de phases AFm obtenu par la RMN de l' ^{27}Al

$\%_{CSHetE,ATG}$: perte d'eau du groupe CSH+E obtenue par l'ATG

$M_{\text{portlandite}}$: masse molaire de la portlandite (74 g/mol)

$\%_{\text{portlandite,ATG}}$: pourcentage massique de portlandite obtenu par l'ATG

M_{CaCO_3} : masse molaire du carbonate de calcium (100 g/mol)

$\%CaCO_3$: pourcentage massique de carbonate de calcium obtenu par l'ATG

M_{SiO_2} : masse molaire de la silice (60 g/mol)

M_{CaO} : masse molaire de l'oxyde de calcium (56 g/mol)

$\%_{Si\text{ restant,RMN}}$: pourcentage de silicium restant dans les phases anhydres obtenu par la RMN du ^{29}Si

M_{anhydre} : masses molaires des phases anhydres C_2S ou C_3S

1. Quantification des phases aluminates.

Dans 100 g de pâte CEM I, la quantité d'alumine ($n_{Al_2O_3}$) est égale :

$$(77) \quad n_{Al_2O_3} = \frac{\%Al_2O_{3\text{liant}} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 = 0,032 \text{ mole}$$

D'après la RMN de l' ^{27}Al , il y a 12 % des aluminiums dans les phases AFt (ettringite). Donc le pourcentage massique d'AFt ($\%_{Aft}$) est égale à :

$$(78) \quad \%_{AFt} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFt,RMN} \times M_E = 5 \%$$

D'après la RMN de l'²⁷Al, il y a 2 % des aluminiums sous forme de sels de Friedel. Donc le pourcentage massique de sels de Friedel (%_{SF}) est égale à :

$$(79) \quad \%_{SF} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{SF,RMN} \times M_{SF} = 0,3 \%$$

D'après la RMN de l'²⁷Al, il y a 52 % des aluminiums sous forme de phases AFm autre que sels de Friedel. Donc le pourcentage massique de ces phases est égale à :

$$(80) \quad \%_{AFm} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFm,RMN} \times M_{AFm} = 10,9 \%$$

2. Quantification des C-S-H (+ éventuellement gel de silice).

Cette quantification passe par le calcul des quantités molaires de SiO₂, CaO, H₂O et Al₂O₃ contenu dans la pâte.

2.1. Détermination du nombre de mol de SiO₂ des C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte

D'après la RMN du ²⁹Si, il y a 88 % de siliciums qui sont dans les feuillettes de C-S-H ou gel de silice, donc dans 100 g de pâte il y a :

$$(81) \quad n_{SiO_2} = \frac{\%SiO_2 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{SiO_2}} \times 100 \times \%_{Si,CSH,RMN} = 0,19 \text{ mole}$$

2.2 Détermination du nombre de mol d'eau des C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte

Il est déterminé par les résultats d'ATG, mais il faut d'abord connaître la perte d'eau due à l'ettringite. La quantité d'ettringite a déjà été déterminée par RMN de l'²⁷Al. Le nombre de mole d'eau perdue par les C-S-H dans 100 g de pâte est donc :

$$(82) \quad n_{H_2O} = \left(\%_{CSHetE,ATG} - \frac{\%_{AFt} \times 32 \times M_{H_2O}}{M_E} \right) \times 100 / M_{H_2O} = 0,58 \text{ mole}$$

2.3 Détermination du nombre de mole de calcium des C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte

Cette détermination est la plus difficile car elle se fait par différence du nombre totale de mole de calcium initialement présent avec celui de toutes les autres phases contenant du calcium. Le nombre de mole de calcium est donc déterminé pour chacune des phases.

- Nombre de mole de calcium dans la portlandite pour 100 g de pâte

$$(83) \quad n_{Ca,portlandite} = \frac{\%portlandite,ATG}{M_{portlandite}} \times 100 = 0,28 \text{ mole}$$

- Nombre de mole de calcium dans chaque phase aluminatée pour 100 g de pâte

Il y a 6 moles de calciums pour une mole d'ettringite donc

$$(84) \quad n_{Ca,Aft} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{Aft,RMN} \times 6 = 0,017 \text{ mole}$$

Il y a 3 moles de calciums pour une mole de sels de Friedel donc

$$(85) \quad n_{Ca,SF} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{SF,RMN} \times 3 = 0,003 \text{ mole}$$

Il y a 3 moles de calciums pour une mole de phase AFm donc

$$(86) \quad n_{Ca,AFm} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{AFm,RMN} \times 3 = 0,053 \text{ mole}$$

- Nombre de mole de calcium restant dans les phases anhydres et $CaCO_3$

On suppose qu'il ne reste plus de phases anhydres en C_3A ou C_4AF ou que le nombre de mole de calcium de ces phases est négligeable devant le nombre de mole de calcium contenu dans les C-S-H.

D'après la RMN du ^{29}Si , il reste 11 % de silicium sous forme C_3S donc le nombre de mole de calcium restant dans 100 g de pâte est :

$$(87) \quad n_{Ca,anhydre} = \frac{\%SiO_2 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{SiO_2}} \times \%_{Si \text{ restant},RMN} \times 3 = 0,07 \text{ mole}$$

D'après l'ATG, le nombre de mole de calcium contenu dans le $CaCO_3$ pour 100 g de pâte est :

$$(88) \quad n_{Ca,CaCO_3} = \frac{\%CaCO_3,ATG}{M_{CaCO_3}} \times 100 = 0,03 \text{ mole}$$

Donc le nombre de mole de calcium des C-S-H (+ gel de silice) contenu dans 100 g de pâte est :

$$(89) \quad n_{Ca,CSH} = \left(\frac{\%CaO \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{CaO}} - \sum \text{Calcium, autres phases} \right) \times 100 = 0,26 \text{ mole}$$

2.4 Détermination du nombre de mole d' Al_2O_3 des C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte d'après la RMN ^{27}Al

$$(90) \quad n_{Al_2O_3,CSH} = \frac{\%Al_2O_3 \text{ liant} \times \frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}}{M_{Al_2O_3}} \times 100 \times \%_{Al(IV+V),RMN} = 0,007 \text{ mole}$$

Les rapports (C/S) $CaO/SiO_2 = 1,4$ et (H/S) $H_2O/SiO_2 = 2,4$ sont cohérents.

Le pourcentage massique de C-S-H (+ gel de silice) dans 100 g de pâte est donc égale à :

$$(91) \quad \%_{m,CSH} = 0,26 \times M_{CaO} + 0,19 \times M_{SiO_2} + 0,57 \times M_{H_2O} + 0,005 \times M_{Al_2O_3} = 37 \%$$

La teneur massique en Al_2O_3 rapportée à la quantité totale de C-S-H (+ gel de silice) est de :

$$(92) \quad \%_{m,Al_2O_3,CSH} = \frac{\text{Nbre de mole de } Al_2O_3}{\text{Teneur massique CSH}} \times M_{Al_2O_3} = 2 \%$$

3 Quantification des phases anhydres.

$$(93) \quad \%_{m,anhydres} = \frac{\%SiO_2_{liant} \times \frac{liant}{e+liant}}{M_{SiO_2}} \times \%_{Si} Q^0, RMN \times M_{anhydre} = 6 \%$$

La masse molaire des anhydres correspond au clinker composés des espèces Q^0 de type C_3S ou C_2S .

4 Quantification des phases restantes (TAH, quartz, Fer...).

Ce calcul se fait par différence avec les autres phases selon la formule :

$$(94) \quad \%_{m,restantes} = 100 - \sum \text{autres phases} = 17 \%$$

D'une certaine manière, ces autres phases représentent l'incertitude des calculs. Plus le pourcentage de ces phases est élevé plus l'incertitude augmente. La Figure 169 présente les répartitions des différentes phases trouvées.

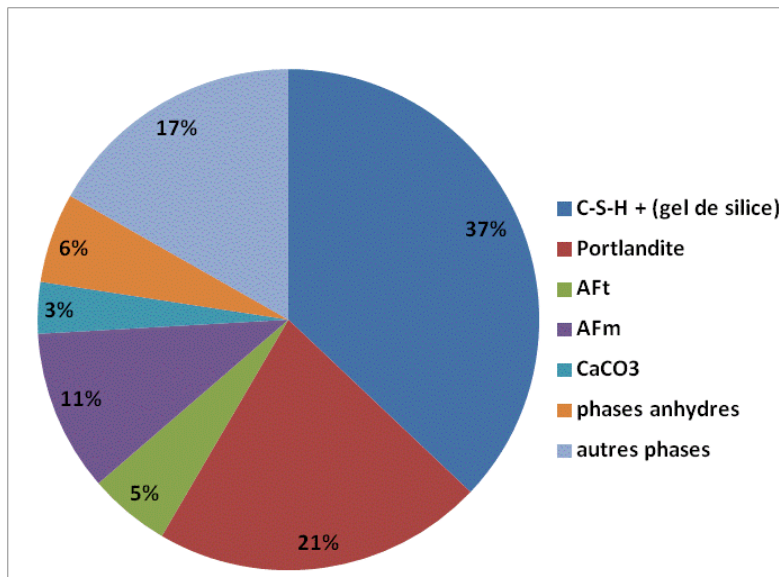


Figure 169 Répartition massique des différentes phases d'une pâte CEM I après 91 jours de cure à l'eau.

5 Variations des calculs dues à la carbonatation ou à la présence d'additions minérales (laitier, métakaolin ou cendres volantes).

Si l'échantillon est carbonaté, il faut prendre en compte l'apport en masse du CO_2 qui aura pour effet de diluer toutes les autres phases. Dès lors, le calcul est transformé dans tous les formules :

Le rapport $\frac{\text{liant}}{e+\text{liant}}$ est remplacé par $\frac{\text{liant}}{e+\text{liant}+m\text{CO}_2}$.

La quantité de CO_2 apportée ($m\text{CO}_2$) est déterminée par les analyses ATG.

En présence d'additions minérales, pour les liants utilisant les additions comme le métakaolin ou les cendres volantes, les teneurs des liants pour les différents éléments (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ...) tiennent compte de l'apport des additions pondéré par le taux de substitution utilisé. Par exemple, le taux d' Al_2O_3 du liant anhydre CEM I MK(25%) est égale à :

$$(95) \quad \%_{\text{Al}_2\text{O}_3, \text{pâte}} = \%_{\text{clinker}} \times 0,75 + \%_{\text{Al}_2\text{O}_3 \text{MK}} \times 0,25 = 9,1 \%$$

Enfin, il est tenu compte pour les calculs des phases anhydres (en plus des espèces anhydres C_2S et C_3S) de la proportion des additions minérales qui n'a pas réagi.

Annexe B $D_{app,Cl}$ et Résistivités obtenus sur pâtes saines

Dans le chapitre 5, seuls les résultats de migration et de résistivité sur béton étaient présentés. Ces mêmes tests ont été effectués sur des pâtes cimentaires saines (Figure 170) dans les mêmes conditions qu'indiquées dans la section 3.3.4. Les résultats sont similaires à ceux observés sur béton c'est pour cette raison qu'ils figurent dans cette annexe afin de ne pas alourdir le chapitre 5.

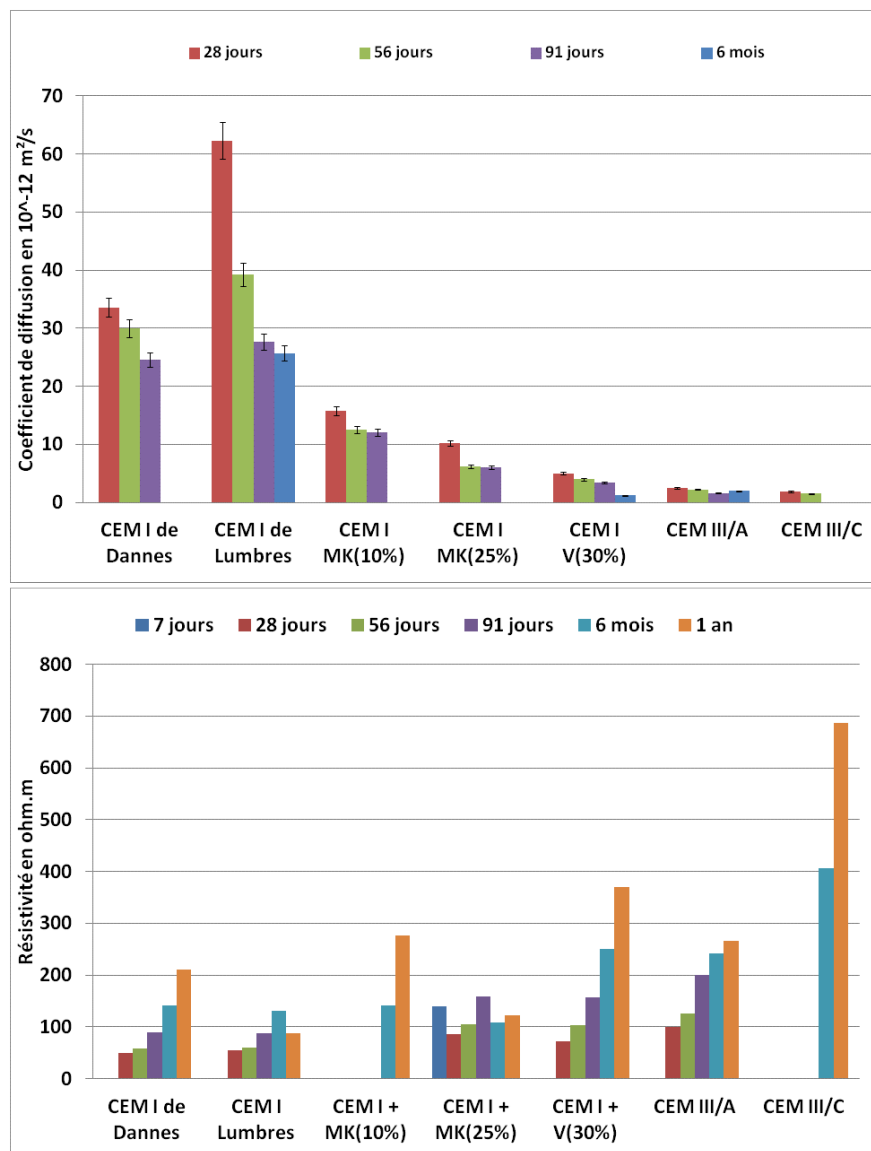


Figure 170 Résistivités à l'eau (en bas) et coefficients de diffusion des ions chlorures obtenus par la migration (en haut) en fonction du temps de cure à l'eau sur pâtes de ciment saines.

Annexe C Description détaillée des résultats de DRX et ATG par type de liant

Cette annexe décrit de manières détaillées et exhaustives les résultats obtenus en DRX et en ATG sur les pâtes par le département matériaux (groupe CPDM) de l'IFSTTAR (ex-LCPC). Les échantillons sont des broyats de pâtes saines (après 91 jours de cure à l'eau) comme décrit dans les sections 3.5.4.3 et 3.5.4.4.

CEM I Lumbres

L'échantillon pâte CEM I de Lumbres en diffraction des rayons X est présentée à la Figure 171 avec une raie importante en intensité (maximum : 1797 coups). La phase cristallisée principale est la portlandite (raie à 4,93 Å). Les phases secondaires sont en faibles teneurs comme le C3S (raies à 2,79 Å et à 2,75 Å) et de la calcite (raie à 3,04 Å) et du fer (raie à 2,03 Å). Le diagramme présente des petites raies de diffraction qui peuvent venir de traces d'autres phases hydratées en provenance du ciment. En particulier, la raie à 7,71 Å peut être due à des traces de chloroaluminate de calcium hydraté alors que la raie à 7,65 Å peut s'expliquer par la présence de traces de carboaluminate de calcium hydraté. Des traces d'ettringite sont bien détectées (raie à 9,77 Å).

L'analyse thermique sur cette pâte de ciment (Figure 172) donne une perte totale au feu de 25,04 % constituée de six diminutions de masse dont trois sont caractéristiques. Les courbes ATG et ATD obtenues sont caractéristiques d'une pâte de ciment CEM I avec présence de portlandite (pic ATD à 534.1°C). La première perte de masse correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite si elle existe (perte de 12,81 %). La seconde perte correspond à une diminution continue d'eau basse température sans palier (4,16 %) jusqu'à 460 °C. La troisième perte d'eau (5,19 %) entre 460°C et 575°C, correspond à l'eau de la portlandite. Elle estime la teneur en portlandite à 21,35 %. La quatrième perte correspond à une diminution continue d'eau haute température sans palier (0,70 %) jusqu'à 670 °C. A partir de cette température, la diminution correspond à un départ de CO₂. La courbe présente une perte de masse dans le domaine de la décomposition des carbonates. Cette diminution (1,46 %) permet d'estimer la teneur en calcite contenu dans le ciment. Il contiendrait donc 3,32 % de calcite.

CEM I MK(25%)

Le diffractogramme de l'échantillon CEM I MK(25%) est présenté à la Figure 173 avec de nombreuses raies de diffraction dont une raie nettement plus importante en intensité que les autres (maximum : 2983 coups) mais aussi un petit anneau de diffusion vitreuse au centre du centre du diffractogramme. Ce diagramme est caractéristique d'un matériau contenant des phases cristallisées et une ou des phases amorphes ou vitreuses. La phase cristallisée principale est le quartz (raie à 3,34 Å) provenant du métakaolin utilisé. Les phases secondaires sont en moyennes teneurs comme la portlandite (raie à 4,92 Å), en faibles teneurs comme la calcite (raie à 3,03 Å) ou même sous forme de traces comme des feldspaths (raie à 3,23 Å) et du fer (raie à 2,03 Å). Le diagramme présente des petites raies de diffraction qui peuvent venir de traces d'autres phases hydratées en provenance du ciment. En particulier, la raie à 8,25 Å peut être due à des traces d'aluminate de calcium hydraté plus ou moins carbonaté alors que la raie à 7,71 Å peut s'expliquer par la présence de traces de chloroaluminate de calcium hydraté. La très petite raie à 8,93 Å peut provenir de traces de monosulfoaluminate de calcium hydraté. La raie vers 10,6 Å a été attribuée par la recherche automatique des phases à un C-S-H du type "jennite" (conséquence probable de la présence de métakaolin). L'ettringite n'est pas détectée (absence de raie vers 9,7 Å). L'anneau de diffusion vitreuse est très certainement dû à une partie du métakaolin qui n'a pas encore réagi.

L'analyse thermique (Figure 174) sur cette pâte de ciment présente une perte totale au feu de 20,61 %. La première perte correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite si elle existe (perte de 14,48. La perte d'eau (2,37 %) entre 470°C et 575°C permet d'estimer la teneur en portlandite à 9,75 %. A partir de 650 °C, la diminution correspond à un départ de CO₂. La courbe présente deux diminutions de masse dans le domaine de la décomposition des carbonates. La première de 0,29 % permet la détermination de la carbonatation de cet échantillon. La seconde de 0,96 % estime la teneur en calcite contenu dans cette pâte de ciment. Elle contient donc 2,0 % de calcite.

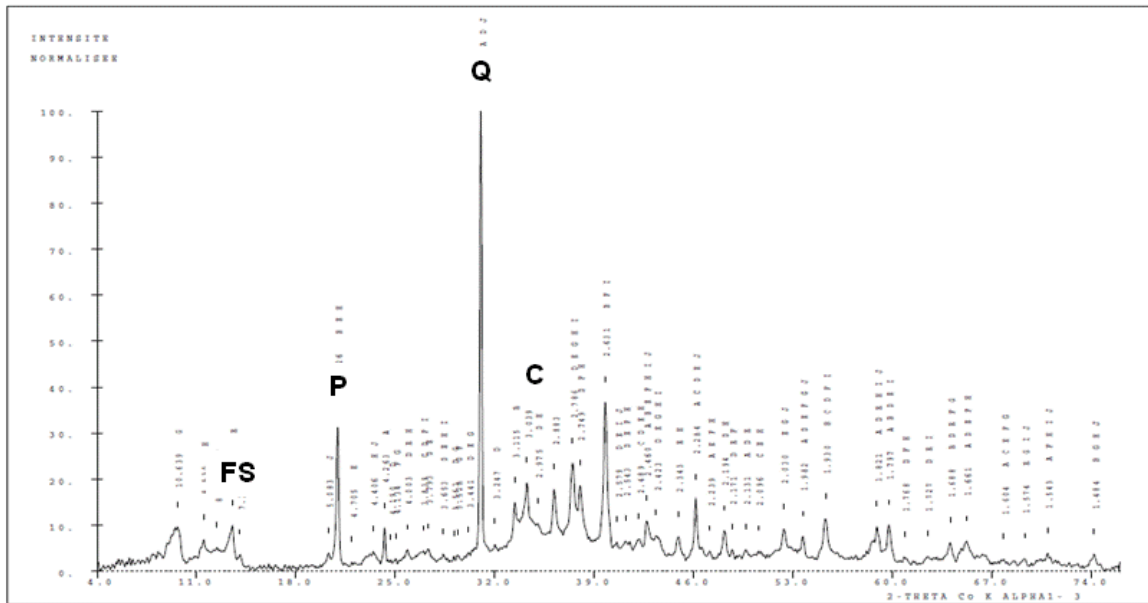


Figure 173 Diffractogramme de la pâte CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Quartz (Q), sels de Friedel (SF) et calcite (C).

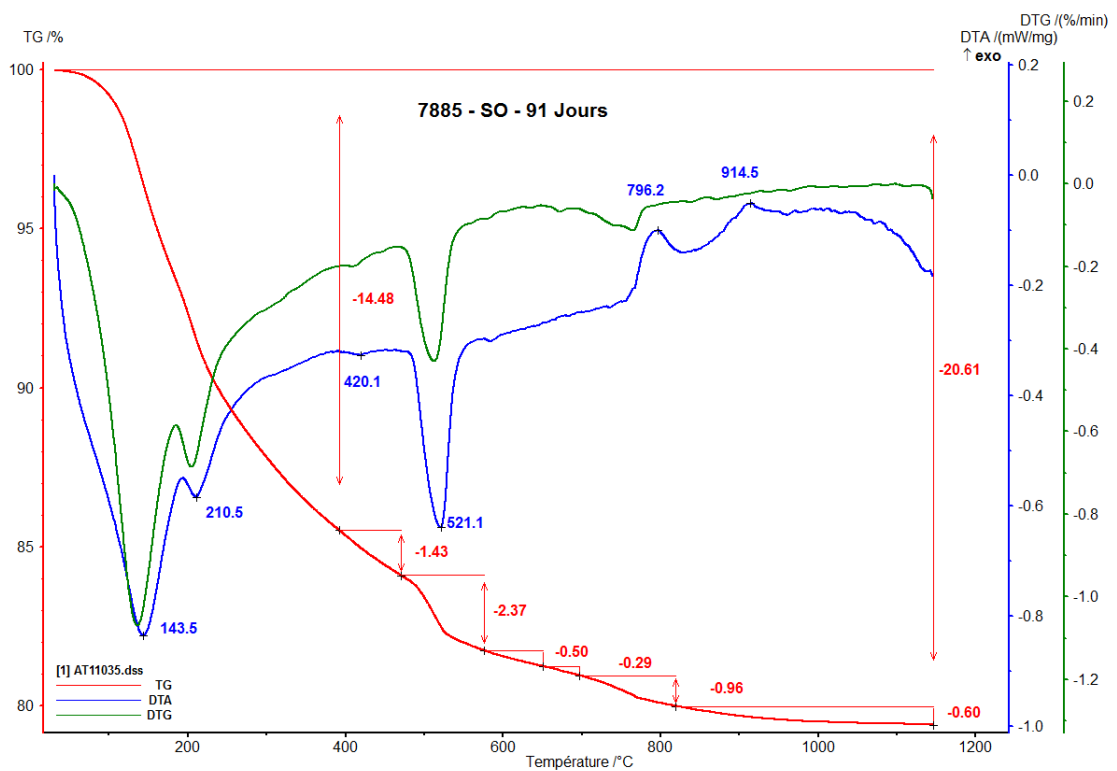


Figure 174 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I MK(25%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

CEM I V(30%)

Le diffractogramme de l'échantillon CEM I V(30%) est présenté à la Figure 175 avec une raie peu importante en intensité (maximum : 968 coups). La phase cristallisée principale est la portlandite (raie à 4,90 Å). Les phases secondaires sont en moyenne teneur comme la calcite (raie à 3,03 Å), en faible teneur comme le C3S (raies à 2,79 Å et à 2,75 Å) et du fer (raie à 2,03 Å). Le diagramme présente des petites raies de diffraction qui peuvent venir de traces d'autres phases hydratées en provenance du ciment. En particulier, la raie à 7,77 Å peut être due à des traces de chloroaluminate de calcium hydraté. La raie à 10,99 Å est peut-être due à la présence d'aluminate de calcium hydraté. Des traces d'ettringite sont bien détectées (raie à 9,68 Å).

L'analyse thermique sur cette pâte de ciment (Figure 176) présente une perte totale au feu de 22,87 %. La première perte de poids correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite si elle existe (diminution de 14,01 %). La perte d'eau (2,07 %) entre 465 °C et 575 °C permet d'estimer la teneur en portlandite à 8,51 %. Le quatrième phénomène n'est pas une perte de masse d'eau haute température mais un phénomène de reprise de masse (+0,08 %) jusqu'à 660 °C. Cette reprise de poids n'a pu être expliquée. En effet, une reprise de poids correspond généralement à un composé organique, or les échantillons testés n'en contiennent pas. A partir de 600°C, la diminution de masse correspond à un départ de CO₂. La courbe présente deux diminutions de masse dans le domaine de la décomposition des carbonates. La perte de 3,21 % correspond au CO₂ de décomposition de la calcite et permet d'estimer la teneur en calcite contenu dans le ciment. Il contiendrait donc 7,30 % de calcite.

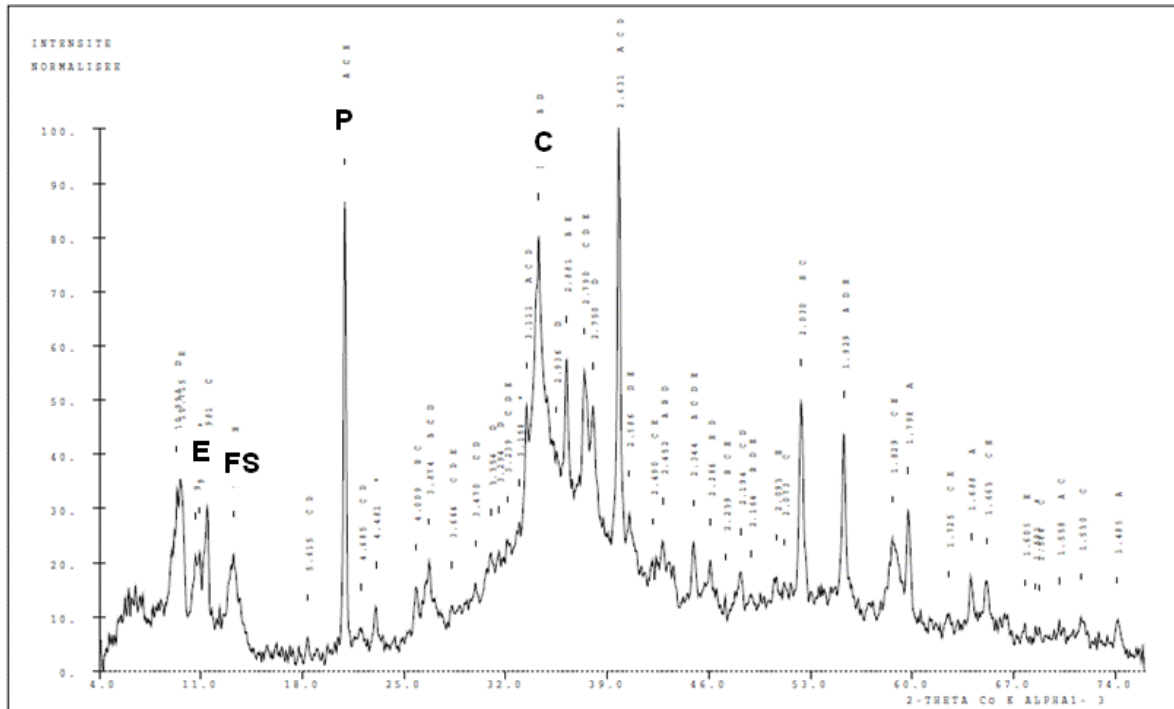


Figure 175 Diffractogramme de la pâte CEM I V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P), Ettringite (E), sels de Friedel (SF) et calcite (C).

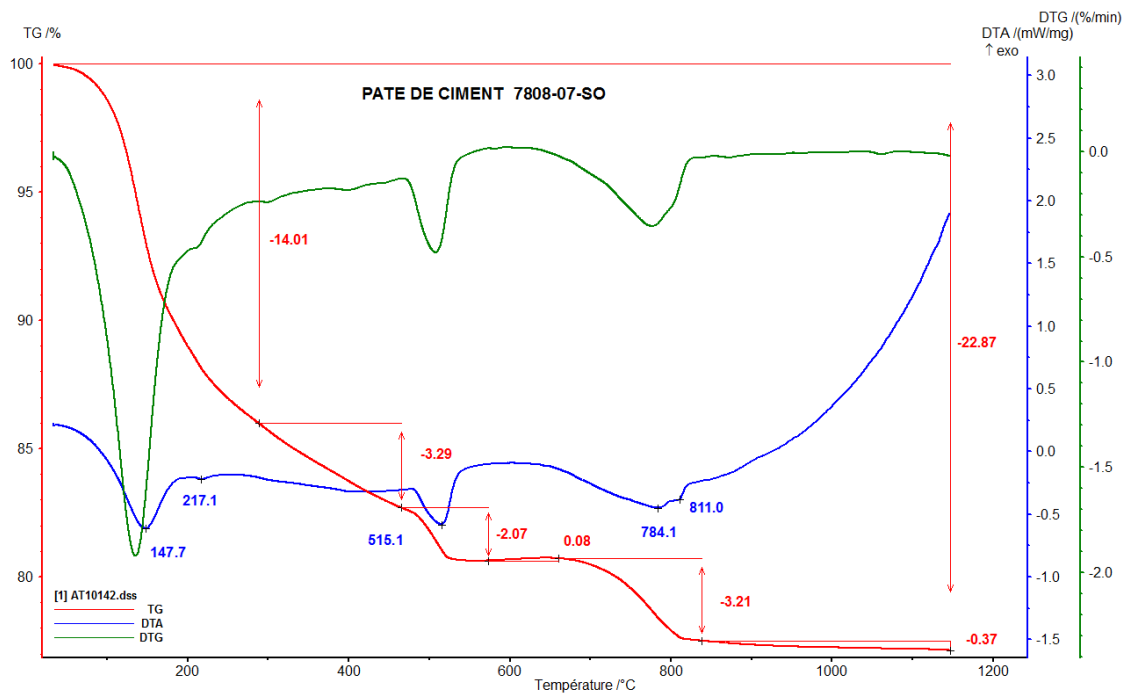


Figure 176 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM I V(30%) après 91 jours de temps de cure à l'eau.

CEM III/A

Le diffractogramme de l'échantillon CEM III/A est présenté à la Figure 177 avec une raie assez importante en intensité (maximum : 2466 coups). La phase cristallisée principale est le quartz (raie à 3,34 Å). Les phases secondaires sont en fortes teneurs comme la portlandite (raie à 4,92 Å), en faibles teneurs comme le monosulfoaluminate de calcium hydraté (raie à 8,95 Å), le C3S (raies à 2,78 Å et 2,75 Å), du fer (raie à 2,03 Å). Le diagramme présente des petites raies de diffraction qui peuvent venir de traces d'autres phases hydratées en provenance du ciment. En particulier, la raie à 7,78 Å peut être due à des traces de chloroaluminate de calcium hydraté alors que la raie à 7,63 Å peut s'expliquer par la présence de traces de carboaluminate de calcium hydraté. La raie à 10,78 Å est peut-être due à la présence d'aluminate de calcium hydraté. Enfin, la diffraction des rayons X détecte la présence de laitier par la présence de la raie vers 2,88 Å qui peut s'expliquer par un peu d'akermanite et par l'apparition d'une petite raie vers 12,66 Å attribuable à la présence de traces de géhlénite hydratée. De plus, un anneau de diffusion vitreuse est visible sur le diffractogramme.

L'analyse thermique sur cette pâte de ciment (Figure 178) présente une perte au feu totale de 23,84 %. La première perte de poids correspond à l'eau des C-S-H et de l'ettringite si elle existe (perte de 17,41 %). La perte d'eau de 1,69 % entre 460 °C et 535 °C permet d'estimer la teneur en portlandite à 6,95 %. A partir de 3670 °C, la perte de poids correspond à un départ de CO₂. La courbe présente une seule diminution de masse dans le domaine de la décomposition des carbonates. La perte de masse entre 675 °C et 790 °C (0,77 %) permet d'estimer la teneur en calcite contenu dans cette pâte de ciment. Elle contiendrait donc 1,75 % de calcite.

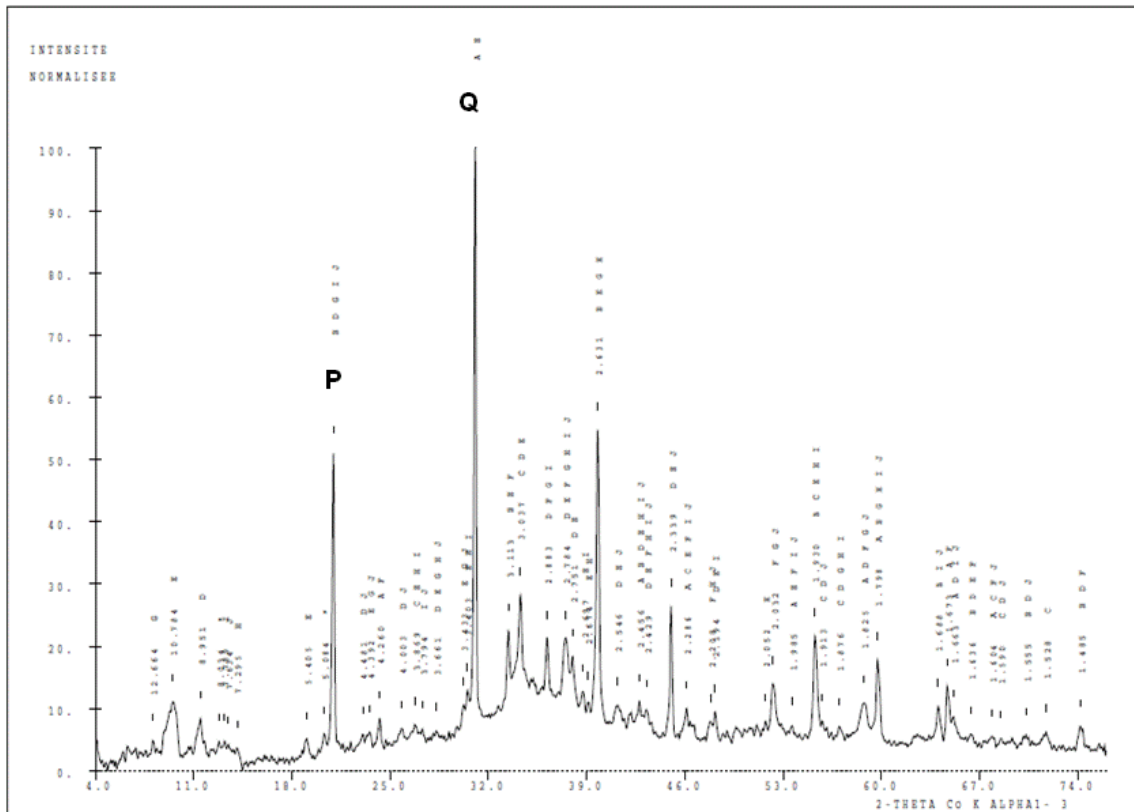


Figure 177 Diffractogramme de la pâte CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau. Portlandite (P) et Quartz (Q).

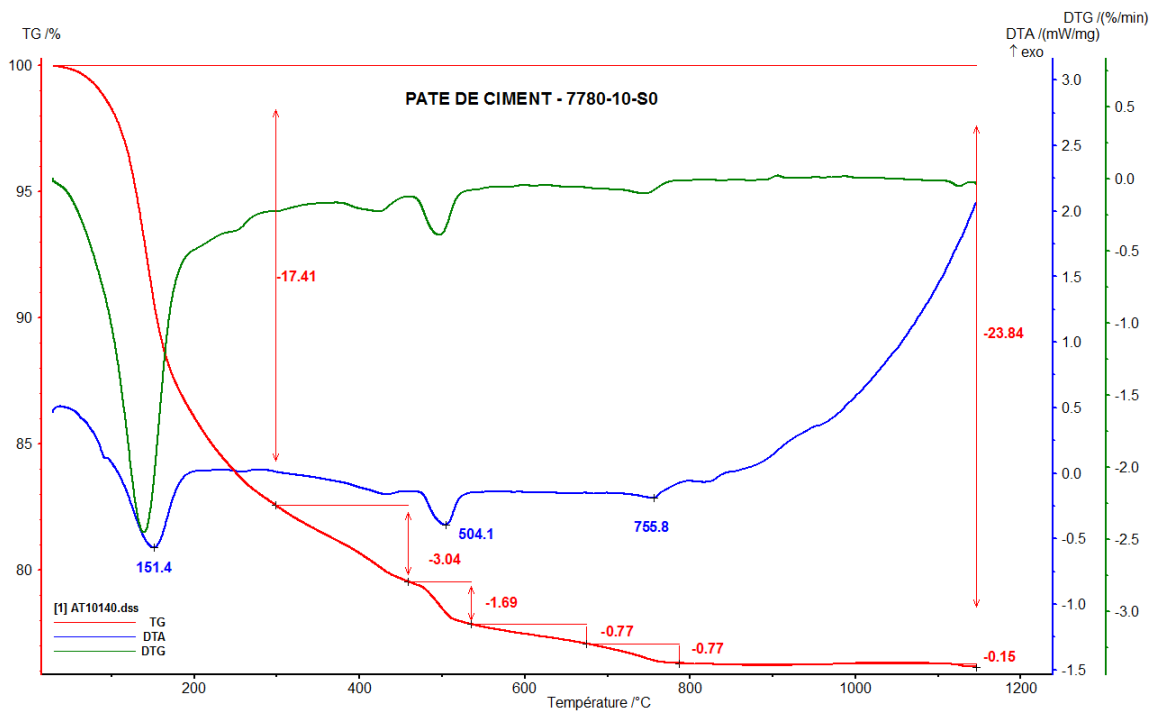


Figure 178 Courbes ATG et ATD de la pâte de ciment CEM III/A Lumbres après 91 jours de temps de cure à l'eau.

Annexe D Résultats détaillés sur les isothermes d'interaction chlorures-matrice cimentaire

Recomposition des isothermes d'interactions bétons

Dans ce qui suit (Figure 179 à Figure 184), les résultats des différentes recompositions d'isothermes d'interactions des bétons sont présentés (en traits pointillés bleus). La recomposition a été réalisée en tenant compte des isothermes d'interactions des chlorures avec la matrice cimentaire (en rouge) et des interactions avec les granulats (en noir). La courbe recomposée du béton est comparée à celle expérimentale (en trait continu bleu).

Les isothermes expérimentales ont été obtenues par la méthode des équilibres présentées à la section 3.4 et ce pour différents temps de cure à l'eau (7 jours, 91 jours, 6 mois et 1 an).

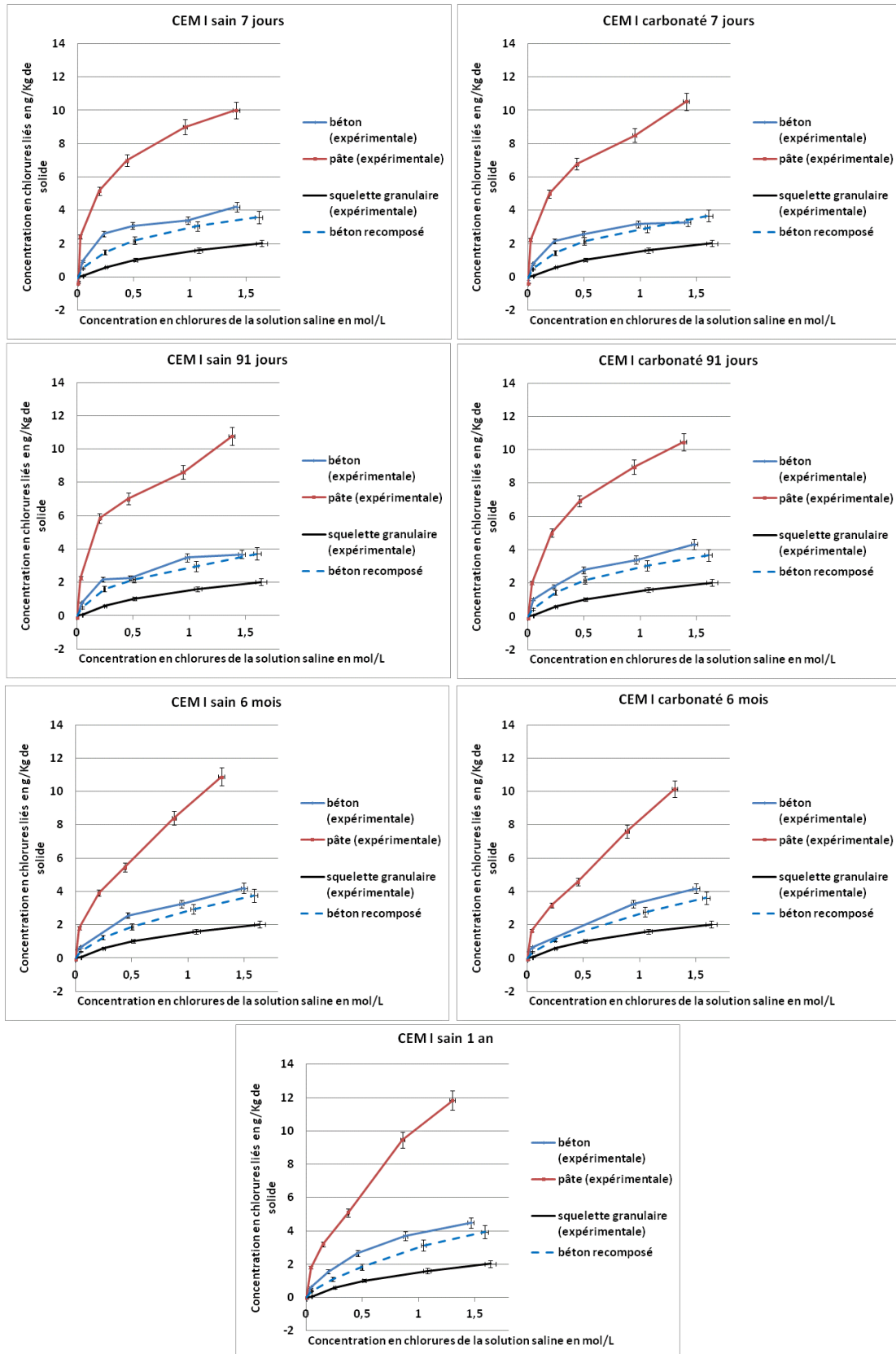


Figure 179 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I Lumbres (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

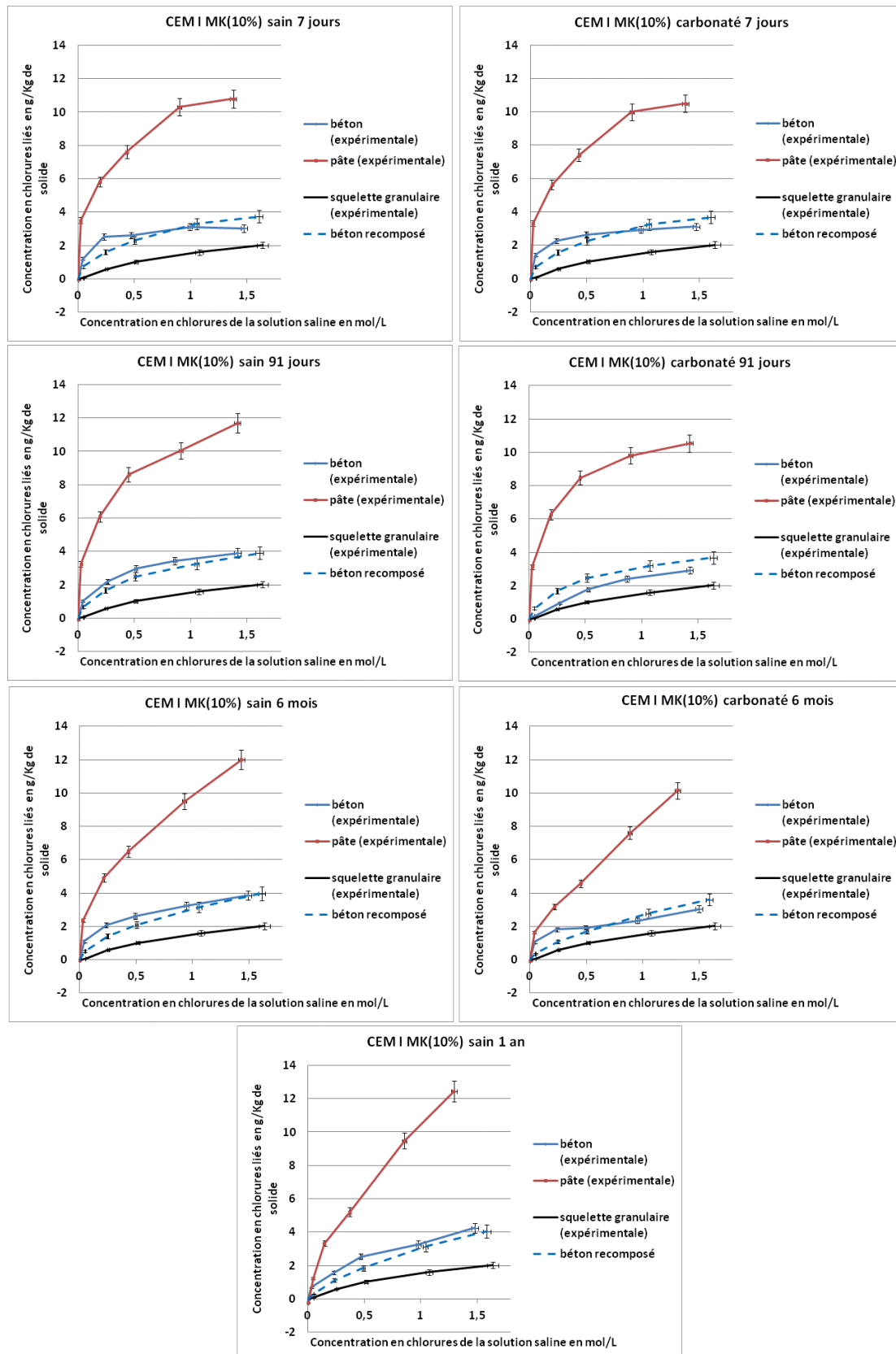


Figure 180 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I MK(10%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

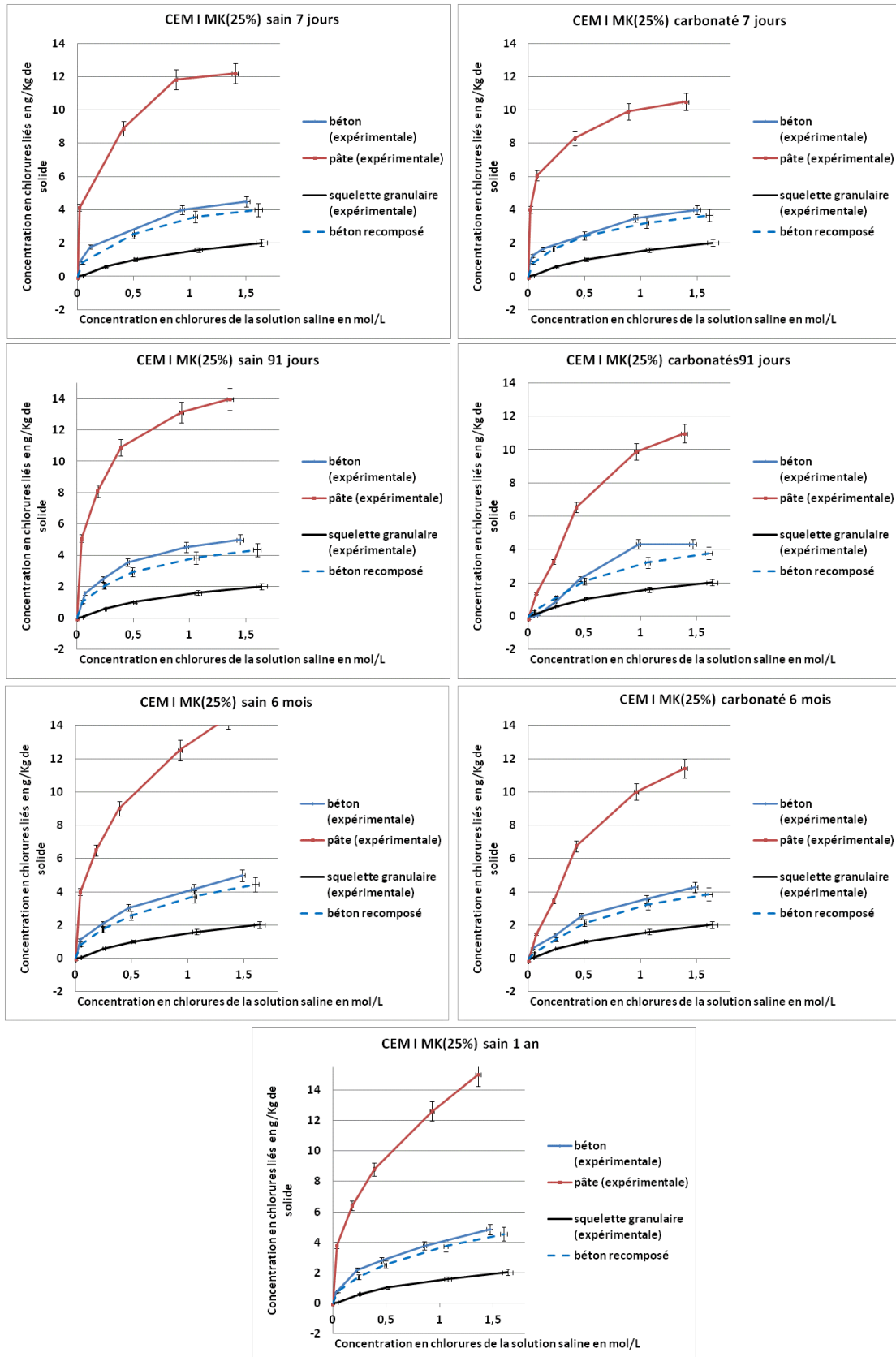


Figure 181 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM I MK(25%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

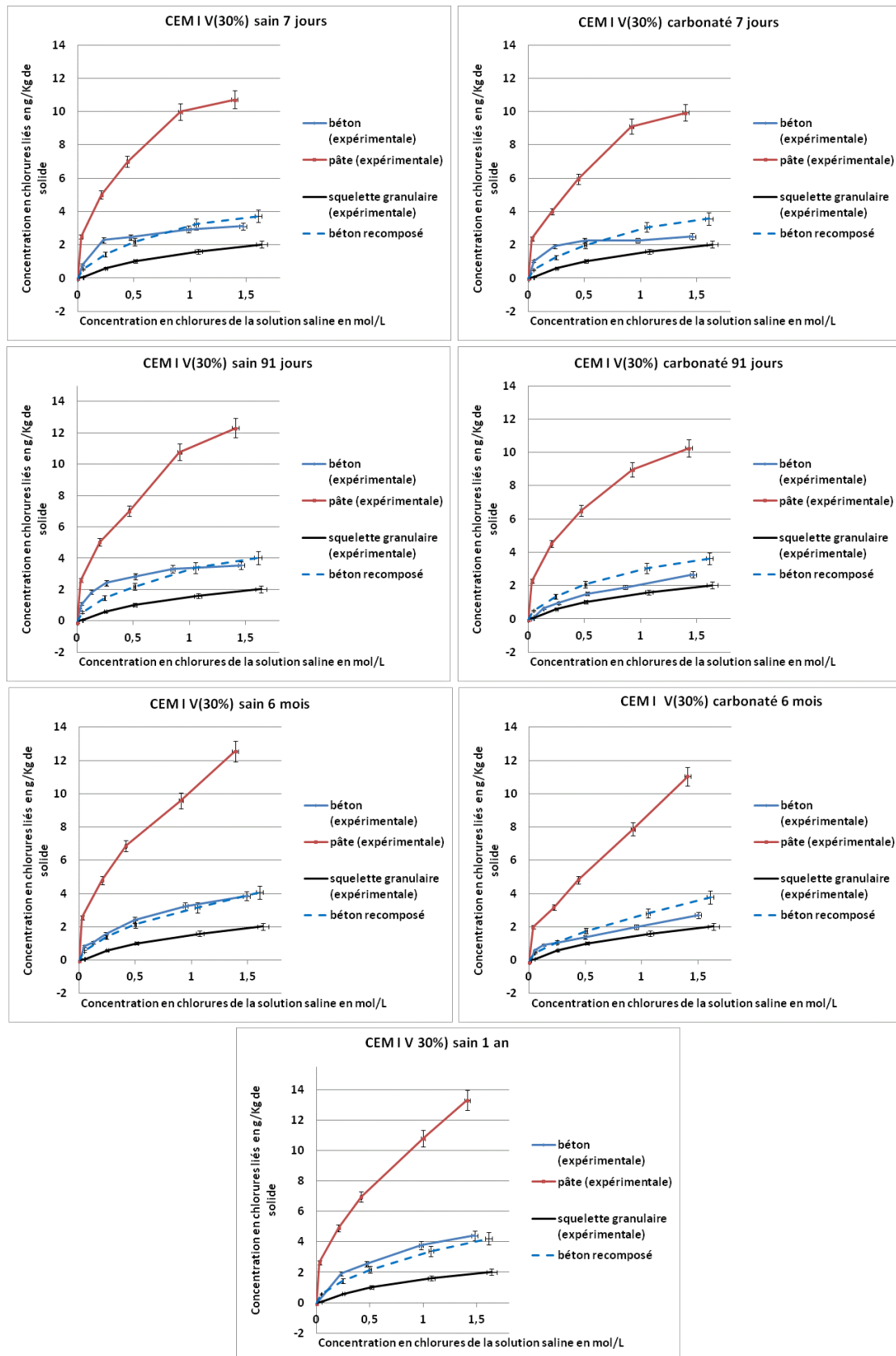


Figure 182 Recombosition des isothermes d'interactions des bétons CEM I V(30%) (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

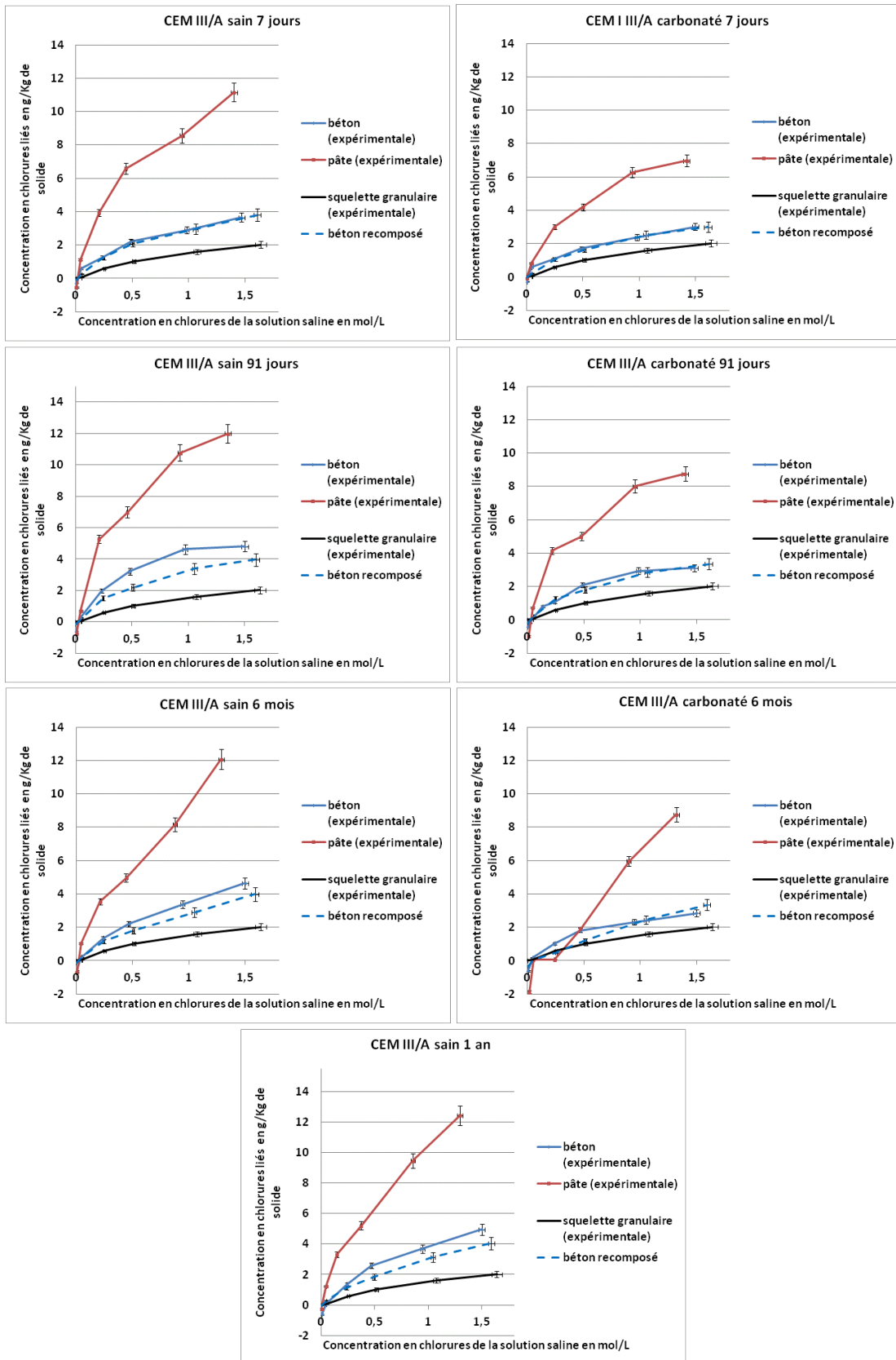


Figure 183 Recomposition des isothermes d'interactions des bétons CEM III/A (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

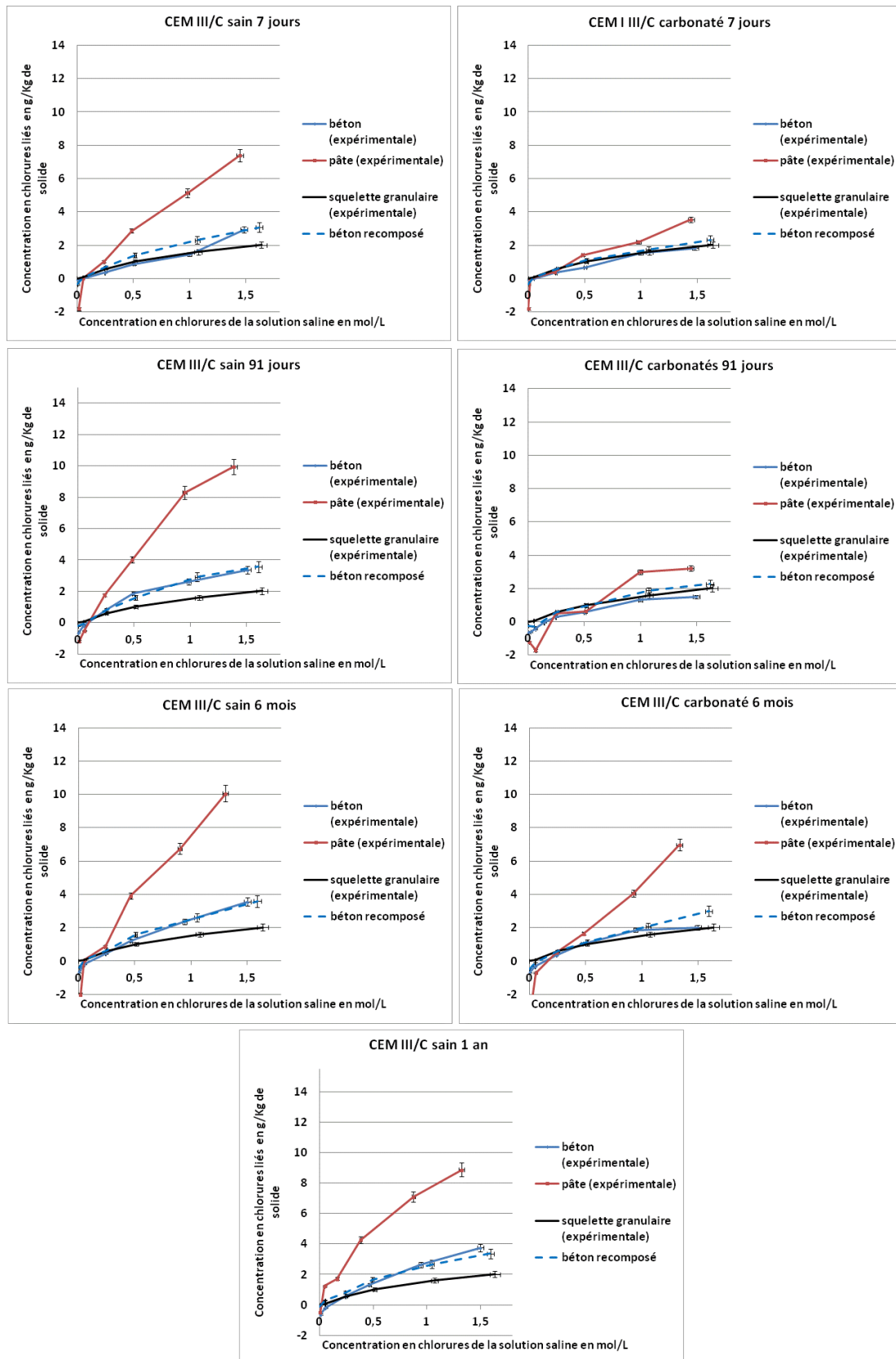


Figure 184 Recombination des isothermes d'interactions des bétons CEM III/C (en traits pointillé bleus) à partir de celles obtenues expérimentalement sur pâte (en rouge) et sur granulats (en noir). La courbe expérimentale sur béton est également présentée (en trait plein bleu).

Effet du taux et de la nature des additions minérales sur les interactions dans les bétons

Dans ce qui suit (Figure 185), l'effet des additions minérales sur les interactions dans les bétons est présenté. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus sur pâtes et présentés à la section 5.2.2.3.

Les isothermes ont été obtenues par la méthode des équilibres présentées à la section 3.4 sur des matériaux à l'échéance 91 jours de cure à l'eau.

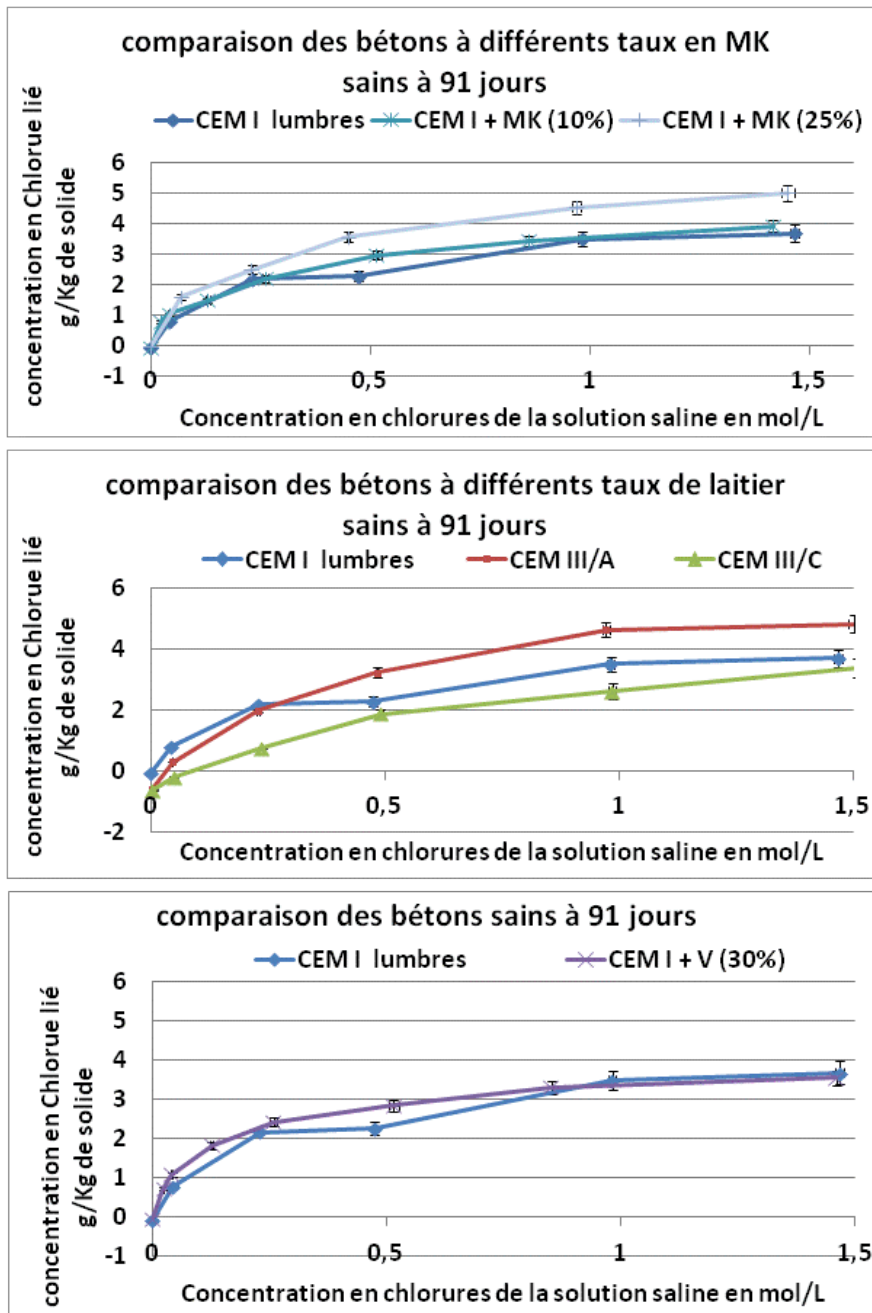


Figure 185 Effet des additions minérales sur les isothermes d'interactions obtenues sur bétons.

Annexe E Expériences de RMN

Des expériences de résonance magnétique nucléaire du solide employant la rotation à l'angle magique (RMN MAS) une impulsion ont été effectuées sur les échantillons de broyas de pâtes cimentaires comme décrit aux sections 3.3.23.4 à l'ESPCI (Paris) sur un spectromètre Bruker à 11.7 T. Les spectres obtenus ont été déconvolués par le programme DMFIT.

1. RMN de l'²⁷Al

Le spin de l'²⁷Al est de 5/2, son abondance naturelle est de 100 % et son rapport gyromagnétique est de 0,26. Les positions des pics pour déconvoluer les spectres sont donnés au Tableau 28 pour un exemple.

Tableau 28 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS de l'²⁷Al pour une pâte de CEM I à 91 jours de temps de cure à l'eau après contact une solution de NaOH (0,1 M) .

Position (ppm)	Bandes de rotation		Al(IV)		Al(V)	AFt	AFm	TAH
	120.8	117.0	70.0	62.2	34.2	13.2	9.8	6.5

Un modèle de Cezec simple a été utilisé pour les pics des populations d'aluminium des phases AFt, AFm et TAH ; pour les autres pics un modèle Gaussien a été pris. Pour les spectres de CEM I, le pic des AFm a été décomposé en plusieurs pics dont l'un à 9.7 ppm est attribué au sel de Friedel. Les positions des pics sont données à titre indicatif, pour nos expériences, elles ont varié en fonction des échantillons (surtout en fonction des formulations des pâtes employées) de plus ou moins 0.3 ppm. Les plus fortes variations ont été observées pour le pic des AFm. Cette variation est due au fait que le pic des AFm est lui-même composé de plusieurs pics (correspondant au monosulfoaluminate, monochloroaluminate, monocarboaluminate...).

2. RMN du ²⁹Si

Le spin de l'²⁹Si est de 1/2, son abondance de 4,7 % et son rapport gyromagnétique est de 0,19. Les positions des pics pour déconvoluer les spectres sont donnés du Tableau 29 au Tableau 31. Les déplacements chimiques des différents pics n'ont pas varier en fonction des conditions d'expériences (carbonatation, mises en contact des différentes solutions...).

Tableau 29 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM I.

	Q ⁰			Q ¹	Q ²		Q ³	Q ⁴
Position (ppm)	-69.1	-71.8	-73.5	-79.6	-82.3	-85.1	-92.0	-110.0

Tableau 30 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM III/A ou CEM III/C.

	Q ⁰						Q ¹	Q ²		Q ³	Q ⁴
	Clinker				Laitier						
Position (ppm)	-69.3	-71.7	-74.3	-72.0	-77.2	-77.8	-81.2	-85.0	-87.0	-91.1	-110.0

Tableau 31 Déplacement chimique des différentes population d'aluminium observé en RMN MAS du ^{29}Si pour une pâte de CEM I V(30%).

	Q ⁰			Q ¹	Q ²		Q ³		Q ⁴		
	Clinker							Cendres volantes			
Position (ppm)	-68.1	-70.9	-72.7	-77.6	-80.1	-83.8	-86.5	-89.8	-94.0	-108.7	-110.0

