



Carbonatation de bétons adjuvantés à base de ressources locales algériennes

Fatima-Zohra Dakhmouche Dakhmouche Chabil

► To cite this version:

Fatima-Zohra Dakhmouche Dakhmouche Chabil. Carbonatation de bétons adjuvantés à base de ressources locales algériennes. Autre. Université d'Orléans; Université Mentouri-Constantine, 2009. Français. NNT : 2009ORLE2084 . tel-00797822

HAL Id: tel-00797822

<https://theses.hal.science/tel-00797822>

Submitted on 7 Mar 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.



Université Mentouri Constantine

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD)/Département de Génie Civil - Constantine

THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE présentée par :

Fatima-Zohra DAKHMOUCHE CHABIL

soutenue le : 13 Décembre 2009

pour obtenir le grade de :

**Docteur de l'université d'Orléans
et de l'Université Mentouri de Constantine**

Discipline : GENIE CIVIL

CARBONATATION DE BETONS ADJUVANTES A BASE DE RESSOURCES LOCALES ALGERIENNES

THÈSE dirigée par :

**Mr Muzahim AL-MUKHTAR
Mr Hocine CHABIL**

[Professeur, Université d'Orléans]
[Professeur, Université Mentouri Constantine]

RAPPORTEURS :

**Mr Abdelkarim AIT-MOKHTAR
Mr Abderrahim BALI**

[Professeur, Université de la Rochelle]
[Professeur, Ecole polytechnique d'Alger]

JURY :

**Mr Mostefa Mimoune
Mr Abdelkarim AIT-MOKHTAR
Mr Abderrahim BALI
Mr Xavier BRUNETAUD
Mr Muzahim AL-MUKHTAR
Mr Hocine CHABIL**

Professeur, Université Mentouri Constantine- président du jury
Professeur, Université de la Rochelle-Rapporteur
Professeur, Ecole polytechnique d'Alger-Rapporteur
Maître de conférence, Université d'Orléans - Examinateur
Professeur, Université d'Orléans - Directeur de thèse
Professeur, Université Mentouri Constantine-Directeur de thèse

Je dédie cette thèse

A mon Mari

Sans lui je ne serais jamais Docteur

A mes enfants Rym, Djihène et Farès

Sans eux je n'aurais jamais eu ce courage et cette
volonté

A mes parents

Sans leur éducation, leur amour et leur soutien je
n'arriverais pas

Qu'ils trouvent ici tout mon amour, toute ma reconnaissance et toute ma
gratitude

RAMLA

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans le présent manuscrit ont été réalisés au Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD) d'Orléans et au laboratoire de Génie Civil de l'Ecole Polytechnique d'Orléans.

Je voudrais tout d'abord adresser mes sincères remerciements à Madame Marie-Louise Saboungi, Professeur à l'Université d'Orléans et directrice du CRMD, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens possibles pour mener à bien ce travail de recherche.

Qu'il me soit permis de témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur Muzahim Al-Mukhtar, Professeur à l'Université d'Orléans, pour avoir assuré la direction de cette thèse du côté français, pour ses conseils bienveillants et aides précieuses qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de mes travaux. Ses qualités humaines m'ont apporté une aide inestimable, sans oublier bien sûr de remercier toute sa famille : sa femme Dominique et ses enfants Nawfel et Samy pour les moments inoubliables que nous avons passé ensemble (c'est la famille que j'ai eu la chance de retrouver en étant loin de la mienne).

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Hocine Chabil, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, qui a dirigé mes recherches du côté algérien pour le temps qu'il m'a consacré, pour ses conseils toujours pertinents et constructifs, ses compétences et ses encouragements constants qui ont rendu ce travail possible, sans oublier les efforts qu'il a fourni pour les démarches nécessaires à l'acheminement des matériaux qui ont servi dans cette étude, de l'Algérie vers la France.

Ma considération la plus sincère à Monsieur Xavier Brunetaud, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans, qui m'a appris à bien connaître ce matériau si compliqué et polyphasé qu'est le béton. Je le remercie pour son enthousiasme permanent et la rigueur scientifique, ses critiques constructives ainsi que pour son implication à tout moment. Avec lui, j'ai appris à ne pas avoir peur des manipulations, à analyser et aussi à bien rédiger d'une manière claire et scientifique (merci pour les mails qui m'ont transformé et qui ont rendu la soutenance possible en Décembre 2009)

Je remercie Monsieur Mostefa Mimoune, Professeur à l'Université Mentouri Constantine, d'avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je présente à Monsieur Abdelkarim Ait-Mokhtar, Professeur à l'Université de la Rochelle, mes remerciements les plus sincères pour avoir trouvé le temps nécessaire pour rapporter ce travail. Ces commentaires, ces critiques et ces questions sont autant d'encouragements pour poursuivre ce travail.

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Abderrahim Bali, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, qui a bien voulu examiner ce travail et faire partie du jury.

Un grand merci à Monsieur Alain Pineau, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans, pour son aide et ses conseils sur la DRX sur poudre et sur l'analyse thermogravimétrique.

Je remercie Monsieur Alcover pour ses conseils avisés en chimie.

Ma reconnaissance va aussi à Kevin.Beck, le spécialiste du tuffeau, qui a su donner l'aide nécessaire durant tout mon travail de thèse. Merci pour ta disponibilité et surtout pour la porosimétrie au mercure.

Je tiens à remercier Madame Christiane Pipeau et Monsieur Philippe Badets pour l'aide qu'ils m'ont apporté durant la confection de l'enceinte de carbonatation accélérée et pour leur gentillesse.

Je remercie Yanick de Polytechnique qui a rendu l'utilisation d'une enceinte hermétique possible et qui a fait monter la scie diamantée en un temps record pour pouvoir l'utiliser le jour même (c'était le jour de mon anniversaire).

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du laboratoire, qui ont tous participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail : Nicole, Sara, Ani (merci pour les mesures), Matthieu (merci pour le polissage), Nathalie (bonne collègue de bureau), Tri, José,et bien d'autres.

A la mémoire de mon collègue du CRMD, Frédo, qui était très sympathique et sociable que j'ai eu la chance de connaître. (Que Dieu le tout puissant l'accueille dans son vaste paradis).

Je remercie également Mounir Delmi de l'Université de la Rochelle, pour la documentation et pour ses conseils, ainsi que Hector Rayes pour son aide.

Je remercie les deux étudiantes, Gaelle et Kristina, qui ont fait avec moi un stage sur la carbonatation.

Je remercie Nathalie du CDTA de m'avoir hébergé dans un endroit calme et tout près du CRMD.

Je remercie Djouhra, une bonne amie algérienne, avec qui j'ai savouré de bonnes tasses de thé durant mon dernier séjour (préparation de soutenance).

Je voudrais également citer et remercier d'une façon très particulière mon mari Hocine et mes enfants (Rym, Djihène et Farès) qui ont joué un rôle déterminant au cours de ce travail, de m'avoir supporté durant toutes ces années (avec mes absences répétées, mes occupations, mes angoisses, etc...). Sans leurs encouragements et leur patience, ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour. Je peux dire que cette thèse est aussi un peu la leur.

Mention spéciale à ma jolie fille Rym pour m'avoir aidé à préparer la soutenance en un temps record.

Sans oublier de remercier,

- mes parents pour leurs encouragements et leurs soutiens sans cesse,
- ma belle sœur Fatima pour avoir gardé mes enfants durant tous mes séjours en France,
- ma sœur Dounia pour ces fréquentes visites,
- ma chère voisine Mouna (il n'y a pas un séjour que je passe en France sans qu'elle ne fasse goûter à mes enfants un de ses bons plats savoureux).
- Hanane, Wafa et El-Hadja.

- toutes les personnes qui ont assisté à ma soutenance : ma famille (mon mari, Linda, Dounia, Wafa, Fatima et Rym), mes collègues et amis (Thoraya, Zhor, Fatiha, Soraya, Souad, Belkacem, Mohamed...),
- ma sœur Dounia et ma belle sœur Kahina pour l'excellente organisation de la fête.

Sommaire

Sommaire	i
Table des figures.....	Vi
Table des tableaux.....	Xi
Table des équations.....	Xii
Introduction générale.....	1

PARTIE I

COUPLE CIMENT-SUPERPLASTIFIANT

Chapitre 1 Etude bibliographique sur le couple ciment-superplstifiant

1.1 Le ciment

1.1.1 Généralités	8
1.1.2 Hydratation d'un ciment	9
1.1.2.1 Hydratation des silicates	9
1.1.2.2 Hydratation des aluminates	10
1.1.3 La chronologie d'hydratation	11
1.1.4 Les propriétés des principales phases hydratées	
1.1.4.1 La portlandite	12
1.1.4.2 Les C-S-H	13
1.1.4.3 Les aluminates de calcium hydratés	15
1.1.4.4 L'ettringite	15

1.2 Les superplastifiants : Etat actuel des connaissances

1.2.1 Introduction.....	16
1.2.2 Historique	17
1.2.3 Produits de base – classification	18
1.2.4 Utilisation, adsorption et mode d'action des superplastifiants	19
1.2.5 Les paramètres influents	22
1.2.6 Effets des superplastifiants	24
1.2.7 Conclusion	24

Références bibliographiques.....	26
----------------------------------	----

Chapitre 2 Etude expérimentale. Méthode des coulis et prédiction du comportement rhéologique

2.1 Caractérisation des matériaux

2.1.1 Les ciments	32
2.1.2 Les granulats	37
2.1.3 Le superplastifiant	42

2.2 Méthode des coulis

2.2.1 Introduction	43
2.2.2 Objectifs	43
2.2.3 Présentation du protocole	43

2.2.4	Formulation des coulis	44
2.2.5	Evaluation de la compatibilité ciment-superplasticifiant	45
2.2.6	Cas d'incompatibilité ciment-superplasticifiant	47
2.3	Résultats de la méthode des coulis et analyses	
2.3.1	Détermination du degré de saturation et de la réduction d'eau	47
2.3.2	Influence du rapport E/C et du dosage en superplasticifiant	50
2.3.3	Influence du temps sur la rhéologie du coulis.....	52
2.3.4	Coulis retenus pour les bétons d'étude	53
2.2.5	Conclusion	54
2.4	Prédiction du comportement rhéologique	
2.4.1	Comportement rhéologique des coulis.....	55
2.4.2	Prédiction du comportement rhéologique.....	56
2.4.2.1	Différents modèles proposés	56
2.4.2.2	Description du modèle retenu.....	59
2.4.2.3	Etapes de modélisation	60
2.4.2.4	Application du modèle adopté aux différents coulis et aperçu de La validité du modèle.....	61
- 2.4.2.5	Comparaison entre résultats expérimentaux et la simulation.....	72
2.4.2.6	Interpolation du modèle.....	76
2.5	Conclusion	78
	Références bibliographiques.....	80

PARTIE 2

LA CARBONATATION ACCELEREE DES MATERIAUX CIMENTAIRES

Chapitre 3 Etude bibliographique sur la carbonatation des bétons et des ciments

3.1	La durabilité	84
3.2	Conséquences techniques et économiques de l'endommagement des structures des Des bétons	85
3.3	La carbonatation	
3.3.1	Généralités	86
3.3.2	Définition	87
3.3.3	Généralités sur le dioxyde de carbone	88
3.3.3.1	Données physico-chimique sur le dioxyde de carbone	89
3.3.3.2	Le dioxyde de carbone dans l'atmosphère	89
3.3.3.3	Le dioxyde de carbone en phase aqueuse	90
3.3.3.3.1	Dissolution du CO ₂ dans la phase liquide des pores	90
3.3.3.3.2	Effets de la température sur la dissolution du dioxyde de carbone	91
3.4	Carbonatation des constituants du béton	
3.4.1	Carbonatation de la portlandite	92
3.4.2	Carbonatation des C-S-H.....	94
3.5	Carbonatation des autres constituants du béton	
3.5.1	Carbonatation de l'ettringite et monosulfoaluminate	95
3.5.2	Carbonatation du C ₃ A	95
3.5.3	Carbonatation du C ₂ S et C ₃ S	95

3.5.4 Carbonatation des alcalins	96
3.6 Aspects cristallographiques, morphologiques et chimiques des carbonates de Calciums formés	96
3.7 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires	
3.7.1 Le retrait de carbonatation	97
3.7.2 Evolution de la microstructure	98
3.7.3 Evolution de la teneur en eau	99
3.7.4 Paramètres mécaniques	100
3.7.5 Les fissurations	100
3.8 Paramètres influençant la carbonatation	
3.8.1 Rapport E/C	101
3.8.2 Dosage de ciment	101
3.8.3 type de ciment	102
3.8.4 L'humidité relative	103
3.8.5 La durée et type de cure	104
3.8.6 Température	105
3.9 Corrosion des armatures dans le béton armé	
3.9.1 Contexte de la dégradation des armatures	106
3.9.2 Les phases de corrosion (incubation et propagation)	106
3.10 Conclusion	108
Références bibliographiques.....	110
Chapitre 4 Etude expérimentale de la carbonatation des bétons et ciments	
4.1 Introduction	116
4.2 Choix des formulations	
4.2.1 Formulation des bétons	116
4.2.3 Formulation des pâtes de ciment.....	117
4.3 Gâchage et confection des éprouvettes.....	117
4.4 Essais sur bétons frais	118
4.5 Propriétés mécaniques des bétons d'étude	
4.5.1 Résistance à la compression	120
4.5.2 Module de Young.....	121
4.6 Préparation des échantillons pour l'essai de carbonatation accélérée par sciage sous Eau.....	122
4.7 Prétraitement des échantillons	
4.7.1 Comparaison des prétraitements existants	123
4.7.2 Caractérisation initiale des échantillons.....	126
4.7.3 Prétraitement	131
4.7.4 Analyse des résultats et discussion	134
4.7.5 Conclusion sur le prétraitement.....	135
4.8 La mise en place d'une enceinte de carbonatation accélérée.....	136

4.9 Essai de carbonatation accélérée en laboratoire	139
4.9.1 Principe d'essai	139
4.9.2 Conduite d'essai de carbonatation accélérée en laboratoire	139
4.10 Essai de carbonatation naturelle.....	141
4.11 Essais de carbonatation accélérée et carbonatation naturelle effectués.....	142
Références bibliographiques.....	143
Chapitre 5 Méthode d'investigation macroscopique de la carbonatation accélérée et naturelle	
5.1 Détection de la profondeur de carbonatation par le test à la phénophtaléine	
5.1.1 Carbonatation accélérée	147
5.1.1.1 Carbonatation accélérée des bétons	147
5.1.1.2 Carbonatation accélérée de pâtes de ciment	154
5.1.2 Carbonatation naturelle	
5.1.2.1 Carbonatation naturelle des bétons	155
5.1.2.2 Carbonatation naturelle de pâtes de ciment	156
5.1.3 Comparaison entre carbonatation accélérée et carbonatation naturelle	157
5.2 Suivi de masse	158
5.3 Mesure du pH	161
5.4 Porosité accessible à l'eau	
5.4.1 Principe d'essai	163
5.4.2 Préparation des échantillons	163
5.4.3 Expression des résultats	164
5.4.4 Résultats et interprétations	164
5.4.4.1 Résultats sur les ciments	164
5.4.4.2 Résultats sur les bétons	165
5.4.4.2.1 Effet du rapport E/C et du type de ciment.....	165
5.4.4.2.2 Effet de la carbonatation.....	166
5.5 Conclusion	168
Références bibliographiques.....	170
Chapitre 6 Etude microscopique	
6.1 Diffraction des rayons X (DRX)	
6.1.1 Principe d'essai	173
6.1.2 Objectif de l'étude.....	174
6.1.3 préparation des échantillons.....	174
6.1.4 Résultats de l'analyse par DRX et discussions	
6.1.4.1 Résultats sur les Ciment	175
6.1.4.2 Résultats sur les bétons	178
6.1.5 Conclusion.....	183
6.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)	
6.2.1 Principe de l'analyse gravimétrique	184
6.2.2 Préparation des échantillons	186
6.2.3 Résultats sur les ciments.....	186

6.2.4	Résultat sur le granulat	189
6.2.5	Résultats sur les bétons	190
6.2.6	Evolution des teneurs en portlandite et en calcite de carbonatation	195
6.2.7	Analyse de différentes profondeurs de carbonatation	197
6.2.8	Conclusion	198
6.3	Microscope électronique à balayage MEB	
6.3.1	Principe d'essai	200
6.3.2	préparation des échantillons	201
6.3.2.1	Prélèvement et séchage	201
6.3.2.2	La préparation des échantillons pour passage en mode électrons secondaire (Fracture)	201
6.3.2.3	La préparation des échantillons pour passage en mode rétrodiffusés (Surfaces polies)	202
6.3.3	Résultats et interprétations	203
6.3.3.1	Résultats du MEB sur les pâtes de ciments	203
6.3.3.2	Résultats du MEB sur les bétons	213
6.3.4	Conclusion	221
6.4	La porosité par intrusion de mercure	
6.4.1	Objectif	222
6.4.2	Principe d'essai.....	222
6.4.3	Préparation des échantillons	224
6.4.4	Etapes d'essai	224
6.4.5	Résultats et interprétations	225
6.4.5.1	Effet de la carbonatation	225
6.4.5.2	Effet du type de ciment et du rapport E/C	228
6.4.5.3	Comparaison porosité à l'eau/porosité au mercure	229
6.4.6	Conclusion	230
	Références bibliographiques	233
	Conclusions générales	236
	Perspectives.....	240

Table des figures

Figure 1.1: (a) structure cristalline de la portlandite; (b) image au MEB de cristaux de portlandite [9].....	13
Figure 1.2: Morphologie du C-S-H. Image MEB de C-S-H poussant à la surface de grains d'alite [16].....	15
Figure 1.3: Micrographie SE d'une fracture de béton montrant une pelote d'ettringite [18].....	16
Figure 1.4: Utilisations d'un superplastifiant [29].....	20
Figure 1.5: Mécanisme d'action d'un superplastifiant à base de polycarboxylates [38]	21
Figure 1.6: Mécanisme d'action successive	21
Figure 2.1: DRX du ciment C1 anhydre	34
Figure 2.2: DRX du ciment C2 anhydre.....	34
Figure 2.3: DRX du ciment C3 anhydre	35
Figure 2.4: Analyse granulométrique laser du ciment C1	36
Figure 2.5: Analyse granulométrique laser du ciment C2	36
Figure 2.6: Répartition en taille des grains des différents ciments	37
Figure 2.7: Courbes granulométriques du sable et des granulats	38
Figure 2.8: Analyse granulométrique au laser du sable.....	39
Figure 2.9: Répartition en taille des grains du sable	39
Figure 2.10: Variation de la densité imbibée en fonction du temps	40
Figure 2.11: Caractérisation cristallographique des granulats par DRX	41
Figure 2.12: Préparation du coulis (malaxage et écoulement au cône de Marsh)	44
Figure 2.13: Différents comportements rhéologiques [15]	46
Figure 2.14: Détermination du dosage de saturation et de la réduction d'eau pour un coulis à base de C1	48
Figure 2.15: Détermination du dosage de saturation et de la réduction d'eau pour un coulis à base de C2	48
Figure 2.16: Evolution de la réduction d'eau en fonction du type de ciment et du rapport E/C	50
Figure 2.17: Evolution du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de C3.....	51
Figure 2.18: Evolution du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de C1.	51
Figure 2.19: Temps du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de C2.	52
Figure 2.20: Evolution du temps d'écoulement des coulis à base de C1 en fonction du temps	53
Figure 2.21: Evolution du temps d'écoulement des coulis à base de C2 en fonction du temps	53
Figure 2.22: Etapes de modélisation	60
Figure 2.23: Temps d'écoulement en fonction de la teneur en superplastifiant	61
Figure 2.24: Tendance du paramètre spsat (C3).....	62
Figure 2.25: Tendance du paramètre spmin (C3).....	62
Figure 2.26: Tendance du paramètre tsat (C3)	63
Figure 2.27: Aperçu de la validité du modèle adopté pour les coulis à base de C3 (CRS1)	65
Figure 2.28: Tendance du paramètre spsat C1 (CRS2)	66
Figure 2.29: Tendance du paramètre spmin C1 (CRS2)	66
Figure 2.30: Tendance du paramètre tsat C1 (CRS2)	67
Figure 2.31 : Aperçu de la validité du modèle pour les coulis à base de C1 (CRS2)	68
Figure 2.32: Tendance du paramètre spsat C2 (CPJ)	69
Figure 2.33: Tendance du paramètre spmin C2 (CPJ)	69
Figure 2.34: Tendance du paramètre tsat C2 (CPJ)	70
Figure 2.35: Aperçu de validité du modèle des coulis à base de C2 (CPJ).....	71
Figure 2.36: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant – CRS 1 (C3)	73

Figure 2.37: Evolution du temps d'écoulement en fonction de SP et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation –CRS 1(C3)	73
Figure 2.38: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant –CRS 2 C1)	74
Figure 2.39 : Evolution du temps d'écoulement en fonction de sp et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation –CRS 2 (C1)	74
Figure 2.40: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant –CPJ (C2)...75	
Figure 2.41: Evolution du temps d'écoulement en fonction de SP et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation –CPJ (C2)	75
Figure 2.42: Interpolation du modèle des coulis à base de C3	76
Figure 2.43: Interpolation du modèle des coulis à base de C1	77
Figure 2.44: Interpolation du modèle des coulis à base de C2	77
Figure 3.1: Exemples de carbonatation	87
Figure 3.2: Provenance du CO ₂ [11]	88
Figure 3.3 : Concentration du CO ₂ dans l'atmosphère pour les périodes antérieures à 1958, détermination sur carotte de glace (Repris de [14] avec la permission de la recherche).....	90
Figure 3.4 : Formes possibles du CO ₂ dissous en fonction du pH de la solution [16].....	91
Figure 3.5: Mécanisme de carbonatation de Ca(OH) ₂ [12].	93
Figure 3.6: Influence du rapport E/C sur la vitesse de carbonatation naturelle (6 ans) [62].....	101
Figure 3.7: Profondeur de carbonatation naturelle (6 mois) en fonction du dosage en ciment pour deux durées de cure différentes [64].....	102
Figure 3.8 : Vitesse de carbonatation d'un matériau cimentaire en fonction de l'humidité relative d'équilibre du milieu environnant [72].....	104
Figure 3.9: Profondeur de carbonatation en fonction du temps pour un béton	105
Figure 3.10: Formation de la calcite lors d'une carbonatation accélérée de la portlandite (CO ₂ =50 %), en fonction de la température [79]	106
Figure 3.11: Schéma de dégradation des armatures au cours du temps, d'après Tuutti (1982) [86]....	107
Figure 4.1: Etapes de gâchage, confection et conservation des éprouvettes de bétons	118
Figure 4.2: Affaissements au cône d'Abrams des bétons d'étude.....	119
Figure 4.3: Comparaison entre l'ouvrabilité des différents bétons	119
Figure 4.4: Mesure de la teneur en air, de la stabilité et de la masse volumique expérimentale.....	120
Figure 4.5: Appareil de mesure de la résistance à la compression	120
Figure 4.6: Evolution de la résistance à la compression en fonction du temps	121
Figure 4.7: Mesure du module de Young	121
Figure 4.8: Variation du module de Young en fonction du rapport E/C pour les deux ciments.....	122
Figure 4.9: Evolution du module de Young en fonction de la résistance à la compression	122
Figure 4.10: Préparation des échantillons pour le prétraitement.....	123
Figure 4.11: Schéma du cycle de séchage en étuve programmable en T et HR [16]	125
Figure 4.12: Préparation de la solution saline	128
Figure 4.13: Chaux sodée	128
Figure 4.14: Teneur en eau à la saturation pour les différents bétons étudiés	129
Figure 4.15: Vue des dessiccateurs contenant les échantillons de béton durci	129
Figure 4.16: Evolution du degré de saturation des échantillons exposés à 66 % d'humidité, t ₀ : HR = 0 %	130
Figure 4.17: Enceinte climatique	131
Figure 4.18: Schéma du cycle de séchage en enceinte climatique programmable en T et HR	132
Figure 4.19 : Evolution du degré de saturation en eau des bétons durant leur séjour en enceinte climatique	133
Figure 4.20: Evolution du degré de saturation en eau des bétons durant leur séjour en dessiccateur, comparaison de l'effet de l'état initial (sec ou saturé)	135
Figure 4.21: Enceinte acrylique	137
Figure 4.22: Analyseur de CO ₂	137
Figure 4.23: Vue générale du dispositif de carbonatation accélérée du CRMD	138
Figure 4.24: Types d'échantillons utilisés : béton de cœur (gauche) et béton de fond (droite)	139

Figure 4.25 : Vérification de l'imperméabilité de l'aluminium et emballage des échantillons	140
Figure 4.26: Suivi du volume en CO ₂ dans l'enceinte de carbonatation.....	141
Figure 5.1: Réalisation de l'essai de fendage brésilien	147
Figure 5.2: Test à la phénophtaléine et mesure du front de carbonatation	147
Figure 5.3: Mise en évidence des fronts de carbonatation accélérée par pulvérisation de phénophtaléine.	149
Figure 5.4: Comparaison de la cinétique de carbonatation suivant l'échéance : 28j, 14j, 7j, 3j, 1j et t ₀	150
Figure 5.5: Profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénophtaléine pour les bétons d'étude (partie cœur)	152
Figure 5.6: Comparaison de la profondeur de carbonatation d'un béton avec superplastifiant et d'un même béton sans superplastifiant	153
Figure 5.7: Evolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la résistance à la compression.....	153
Figure 5.8: Quelques exemples de comparaison entre béton de fond (F) et béton de cœur (C).....	154
Figure 5.9: Mise en évidence des fronts de carbonatation accélérée visualisés suite à la pulvérisation à la phénophtaléine des différentes pâtes d'étude	155
Figure 5.10: Fronts de carbonatation naturelle (12 mois) visualisés suite à la pulvérisation de phénophtaléine pour les six bétons.....	156
Figure 5.11: Fronts de carbonatation naturelle (12 mois) visualisés par pulvérisation de phénophtaléine sur pâte de ciment	156
Figure 5.12: Comparaison entre carbonatation naturelle (12 mois) et carbonatation accélérée (3 mois) des bétons d'étude	157
Figure 5.13: Profondeur de carbonatation accélérée et naturelle	158
Figure 5.14: Gain de masse des différents bétons d'étude	159
Figure 5.15: Corrélation entre la profondeur de carbonatation et le gain de masse des bétons d'étude	160
Figure 5.16 : Evolution du gain de masse en fonction de la porosité à l'eau initiale	160
Figure 5.17: Mesure du pH	161
Figure 5.18: Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation des bétons d'étude	162
Figure 5.19: Evolution du pH en fonction du front de carbonatation	163
Figure 5.20: Dispositif utilisé pour mesurer de la porosité accessible à l'eau.	164
Figure 5.21: Teneur en eau après saturation sous vide	165
Figure 5.22: Porosité accessible à l'eau des bétons sains	166
Figure 5.23: Evolution de la porosité accessible à l'eau de l'état sain et à l'état carbonaté à différentes échéances	167
Figure 5.24: Comparaison entre la porosité à l'eau du béton de cœur et béton de fond après 90 jours de carbonatation	168
Figure 6.1: Appareil de diffraction des rayons X (DRX) du CRMD	174
Figure 6.2: Evolution de la pâte de ciment CEM II (CPJ) - état : anhydre, hydraté, carbonaté (naturel)	176
Figure 6.3: Evolution de la pâte de ciment CEM II (CPJ) - état : anhydre, hydraté, carbonaté (accéléré)	177
Figure 6.4: Evolution de la pâte de ciment CEM I (CRS) - état : anhydre, hydraté, carbonaté (accéléré)	178
Figure 6.5: Evolution des diffractogrammes du C1 E35 selon le temps de carbonatation	180
Figure 6.6: Evolution des diffractogrammes du C2 E35 selon le temps de carbonatation	180
Figure 6.7: Evolution des diffractogrammes du C1 E50 selon le temps de carbonatation	181
Figure 6.8: Evolution des diffractogrammes du C2 E50 selon le temps de carbonatation	181
Figure 6.9: Evolution des diffractogrammes de C1 E63 selon le temps de carbonatation	182
Figure 6.10: Evolution des diffractogrammes de C2 E67 selon le temps de carbonatation	182
Figure 6.11: Analyseur thermique SETARAM 92-16-18	184
Figure 6.12: Analyse thermogravimétrique de la pâte de ciment CEM I (CRS) à l'état carbonaté ...	186

Figure 6.13: Analyse thermogravimétrique de la pâte de ciment CEM II (CPJ) à l'état sain et carbonaté	187
Figure 6.14: Analyse thermogravimétrique des granulats	189
Figure 6.15: Mise en évidence de la différence du pic de la calcite entre béton à base de CEM II (CPJ) et béton à base de CEM I (CRS) à l'état initial	190
Figure 6.16: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E35 à l'état initial et carbonaté	191
Figure 6.17: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E35 à l'état initial et carbonaté	192
Figure 6.18: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E50 à l'état initial et carbonaté	193
Figure 6.19: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E50 à l'état initial et carbonaté	193
Figure 6.20: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E63 à l'état initial et carbonaté	194
Figure 6.21: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E 67 à l'état initial et carbonaté	194
Figure 6.22: Evolution de la teneur en portlandite pour les bétons à base de CEM I (CRS)	195
Figure 6.23 : Evolution de la teneur en portlandite pour les bétons à base de CEM II (CPJ)	195
Figure 6.24 : Evolution de la teneur en calcite des modes II et III pour les bétons à base de CEM I (CRS)	196
Figure 6.25 : Evolution de la teneur en calcite des modes II et III pour les bétons à base de CEM II (CPJ)	197
Figure 6.26: Diagramme DTG pour différents échantillons de béton (C2 E67) prélevés depuis la surface sur une éprouvette carbonatée 1 jour.....	198
Figure 6.27: Représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales pour différents modes de formation d'images [2]	200
Figure 6.28: Imprégnation de la résine, polissage et métallisation des échantillons pour observation au MEB	202
Figure 6.29: Micrographie BSE (x 250) de la pâte de ciment CEM I(CRS) à E/C = 0,26 carbonatée durant 14 jours	203
Figure 6.30 : Micrographie BSE (x 500) de la pâte de ciment CEM I (CRS) à E/C = 0,26.....	204
Figure 6.31: Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I (CRS) à E/C =0,26	205
Figure 6.32: Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I (CRS) à E/C = 0,26 - partie saine	206
Figure 6.33: Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I(CRS) à E/C = 0,26 - partie carbonatée.....	206
Figure 6.34: Micrographie BSE (x 250) de la pâte de ciment CEM II(CPJ) à E/C = 0,266 carbonatée durant 14 jours	207
Figure 6.35: Micrographie BSE (x 1000) de la pâte de ciment CEM II (CPJ) à E/C = 0,266 - partie saine	209
Figure 6.36: Micrographie BSE (x 1000) de la pâte de ciment CEM II (CPJ) à E/C = 0,266 - partie carbonatée.....	209
Figure 6.37: Micrographie BSE (x 50) d'une pâte de ciment CEM II(CPJ) à E/C = 0,266 - carbonatation naturelle	210
Figure 6.38: Micrographies BSE d'une pâte de ciment CEM II (CPJ) à E/C = 0,266 carbonatée naturellement durant 1 année	212
Figure 6.39: Micrographie BSE du béton C1 E 63 – partie saine.....	214
Figure 6.40: Micrographie BSE (x 1000) du béton C1 E63 - carbonaté durant 28j.....	215
Figure 6.41 : Micrographies BSE du béton C1 E63 totalement carbonaté (28 jours) – partie dégradée.....	216
Figure 6.42 : Micrographies BSE du béton C1 E63 totalement carbonaté (28 jours) – partie densifiée.....	216
Figure 6.43: Micrographie BSE du béton C1 E67 - état initial.....	217
Figure 6.44 : Micrographie BSE du béton C2 E67 carbonaté durant 28 jours – partie carbonatée....	217
Figure 6.45: Micrographie BSE (x 500) du béton C1 E35 à base de CRS carbonaté durant 28jours.	218
Figure 6.46: Surface du béton C1 E35 carbonatée durant 26 jours après pulvérisation de phénophtaléine.....	218
Figure 6.47: Micrographie BSE (x1000) du béton C2 E50 carbonaté durant 3 jours – partie saine...220	
Figure 6.48 : Micrographie BSE (x1000) du béton C2 E50 carbonaté durant 3 jours – partie carbonatée.....	220

Figure 6.49: Vue d'ensemble du porosimètre au mercure « micromeritics » du CRMD.....	223
Figure 6.50: Mesure de la porosité au mercure à basse pression.....	223
Figure 6.51: Mesure de la porosité à haute pression.....	224
Figure 6.52: Porosité au mercure du béton C1 E35 à l'état initial (t0) et l'état carbonaté (28 jours). 226	
Figure 6.53: Porosité au mercure du béton C1 E63 à l'état initial (t0) et l'état carbonaté (28 jours). 226	
Figure 6.54: Porosité au mercure du béton C2 E35 à l'état initial (t0) et l'état carbonaté (28 jours)..227	
Figure 6.55 : porosité au mercure du béton C2 E67 à l'état initial (t0) et l'état carbonaté (28 jours).227	
Figure 6.56: Comparaison de la porosité au mercure des différents bétons à l'état initial.....	229
Figure 6.57: Comparaison entre porosité à l'eau et porosité au mercure des bétons sains.....	230
Figure 6.58 : Comparaison entre porosité à l'eau et porosité au mercure des bétons carbonatés durant 28 jours	230

Table des tableaux

Tableau 1.1: Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland, d'après Taylor [1].....	8
Tableau 2.1: Repérage des ciments utilisés.....	32
Tableau 2.2: Composition chimique des ciments.....	33
Tableau 2.3: Compositions minéralogiques des ciments.....	33
Tableau 2.4: Caractéristiques des ciments.....	36
Tableau 2.5: Absorptions et densités imbibées des granulats.....	40
Tableau 2.6: Caractéristiques des granulats.....	41
Tableau 2.7: Principales caractéristiques du superplastifiant.....	42
Tableau 2.8: Masse moléculaire du superplastifiant.....	42
Tableau 2.9: Récapitulation des dosages de saturation et de la réduction d'eau offerte pour tous les coulis d'étude.....	49
Tableau 2.10: Coulis retenus pour l'étude des bétons.....	54
Tableau 2.11: Tableau récapitulatif du modèle 1.....	56
Tableau 2.12: Tableau récapitulatif du modèle 2.....	57
Tableau 2.13: Tableau récapitulatif du modèle 3.....	57
Tableau 2.14: Tableau récapitulatif du modèle 4.....	58
Tableau 2.15: Tableau récapitulatif du modèle 5.....	58
Tableau 3.1: Caractéristiques du dioxyde de carbone en phase gazeuse et liquide [9].....	89
Tableau 3.2: Volume molaire de la portlandite, la calcite, la vaterite et l'aragonite.....	99
Tableau 4.1: Compositions des différentes formulations des bétons d'étude.C1 : CEMI (CRS) C2 : 94CEM II (CPJ).....	117
Tableau 4.2: Caractéristiques des bétons frais.....	120
Tableau 4.3: Caractéristiques du sel utilisé [25].....	127
Tableau 4.4: Variation de l'humidité relative de la solution saline en fonction de la température	128
Tableau 4.5: Degré de saturation en eau pour un équilibre à HR = 66 %.....	134
Tableau 4.6: Récapitulation des essais de carbonatation effectués.....	142
Tableau 5.1: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation des différents bétons de cœur..	148
Tableau 5.2: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation des différents bétons de fond..	154
Tableau 5.3: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation naturelle des différents bétons.	155
Tableau 5.4 : Profondeurs de carbonatation des différents ciments.....	156
Tableau 5.5: Gain de masse des pâtes de ciment carbonatées.....	161
Tableau 5.6: Porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment.....	165
Tableau 5.7: Influence de la carbonatation sur la porosité à l'eau.....	167
Tableau 6.1: Température de décomposition des constituants du béton d'après "méthodes d'essai LPC n°58".....	185
Tableau 6.2: Plages de températures de décomposition des différents types de calcite	189
Tableau 6.3: Etapes du polissage suivies.....	202
Tableau 6.4: Tableau récapitulatif des porosités à l'eau et au mercure des bétons.....	229

Table des équations

Equation 1.1.....	9
Equation 1.2.....	9
Equation 1.3.....	9
Equation 1.4.....	10
Equation 1.5.....	10
Equation 1.6.....	10
Equation 1.7.....	11
Equation 1.8.....	11
Equation 1.9	11
Equation 1.10	12
Equation 2.1.....	47
Equation 2.2	55
Equation 2.3	55
Equation 2.4	59
Equation 2.5	59
Equation 2.6	63
Equation 2.7.....	63
Equation 2.8	63
Equation 2.9	64
Equation 2.10	64
Equation 2.11	67
Equation 2.12	67
Equation 2.13	67
Equation 2.14	68
Equation 2.15	70
Equation 2.16	70
Equation 2.17	70
Equation 2.18	71
Equation 3.1.....	90
Equation 3.2	90
Equation 3.3	91
Equation 3.4	91
Equation 3.5	92
Equation 3.6	92
Equation 3.7.....	92
Equation 3.8	93
Equation 3.9	93
Equation 3.10	93
Equation 3.11	93
Equation 3.12	94
Equation 3.13	95
Equation 3.14	96
Equation 3.15	96
Equation 3.16	96
Equation 3.17	96
Equation 4.1.....	127
Equation 5.1.....	164
Equation 6.1.....	185
Equation 6.2.....	185
Equation 6.3.....	222

Equation 6.4.....	222
-------------------	-----

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Développé sans cesse depuis la fin du XIX^e siècle, le béton armé est aujourd'hui le matériau de construction le plus répandu dans le monde. Si le béton a la capacité d'empêcher la corrosion des armatures, encore faut-il connaître à quelles conditions.

Au même titre que les performances mécaniques, les exigences sur les durées de vie sont devenues monnaie courante dans les cahiers des charges des ouvrages dits « exceptionnels » : 120 ans pour le pont Vasco de Gama, 300 ans pour les centres de stockage de déchets radioactifs (centre de l'aube)... Par voie de conséquences et l'évolution des mentalités se faisant, les exigences sur la durabilité des ouvrages ont été renforcées. Le domaine de la durabilité est ainsi devenu pour les maîtres d'œuvres comme pour les industriels du béton un centre d'intérêt majeur.

Avec l'accroissement du parc des ouvrages (bâtiments et ouvrages d'art) en béton armé, nous assistons à une augmentation dans le monde entier de la détérioration de ces ouvrages. La corrosion des armatures est la première cause de désordres affectant le domaine de bâtiment. La corrosion des armatures peut avoir comme origine la carbonatation du béton d'enrobage. Ce processus de carbonatation se manifeste par une succession de mécanismes physico-chimiques : la pénétration du CO₂ dans le matériau et sa diffusion dans les pores, sa réaction avec les produits d'hydratation du ciment, principalement la portlandite qui joue un rôle de tampon sur le pH. Les différentes formes de carbonates formées (calcite, vaterite, aragonite) peuvent être considérés comme bénéfiques dans le sens où ils obturent partiellement les pores du béton et augmentent sa résistance à la diffusion d'agents agressifs.

Le processus de corrosion est un phénomène électrochimique qui se produit au sein du béton. La détérioration se déroule en deux étapes. Dans la première phase, dite d'amorçage, l'acier est protégé initialement par l'alcalinité élevée de la solution interstitielle du béton : il se forme une couche passive mince d'oxydes protecteurs. La carbonatation du béton, en diminuant le pH, peut annuler la passivation des armatures et amorcer la deuxième étape, à savoir la propagation de la corrosion. L'apport d'oxygène et surtout l'humidité ambiante sont alors les facteurs influençant la cinétique de corrosion. Cette corrosion engendre deux types de phénomènes :

- Une augmentation du volume des aciers provoquée par les produits de corrosion qui aboutit à la fissuration et/ou à l'éclatement du béton d'enrobage, faisant croître la cinétique de corrosion par une plus grande perméabilité aux agents agressifs du matériau fissuré ;

- Une réduction de la section saine des aciers à mesure que la corrosion se développe, ce qui a pour conséquence l'affaiblissement de la capacité portante de la structure.

Ces phénomènes peuvent conduire à terme à la ruine de l'ouvrage si aucune action de réparation n'est entreprise.

La réparation des ouvrages après dégradation par corrosion engendre systématiquement des coûts très élevés, ils avoisinent parfois même ceux de la construction. Ces coûts pourraient être réduits, si les solutions de prévention des causes de dégradation affectant les éléments de construction en béton étaient maîtrisées. Pour améliorer la durabilité des ouvrages en béton armé, il faut autant que possible allonger la période d'amorçage en utilisant des bétons compacts et peu perméables. Il faut aussi, évidemment, que l'épaisseur d'enrobage soit suffisante.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'effet de la carbonatation accélérée et naturelle sur la durabilité des bétons et des pâtes de ciments à base de ressources algériennes. Cependant, pour atteindre cet objectif, une première étape consiste à formuler des bétons à base de ressources locales algériennes. Ce travail préliminaire de formulation a donc été à l'origine d'un objectif secondaire : établir un modèle empirique donnant la fluidité des coulis en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant qui pourra servir à prévoir l'ouvrabilité des bétons adjuvantés.

Cette thèse comporte deux parties : la première est liée au couple ciment-superplastifiant et la seconde est consacrée à l'étude de la carbonatation. L'ensemble de ces deux parties est découpé en six chapitres.

Première partie : couple ciment-superplastifiant

La première partie, consacrée à la réalisation du corps d'épreuve et ainsi à atteindre l'objectif secondaire, est scindée en deux chapitres : 1 et 2.

Dans le chapitre 1, nous présentons une synthèse bibliographique sur le ciment d'une part : la chronologie d'hydratation, les hydrates formés leurs propriétés, et sur les superplastifiants à base de polymères carboxyliques d'une autre part : un historique, produits de base, utilisations, adsorption, mode d'actions, les paramètres influents et enfin les effets des superplastifiants.

Le chapitre 2 présente la caractérisation des différents matériaux qui ont servi à la formulation des coulis, des pâtes de ciment et des bétons, ainsi que l'utilisation de la méthode des coulis comme outil pour la formulation des bétons ayant une même ouvrabilité. Ce chapitre se conclue par la réalisation de l'objectif secondaire : établir un modèle empirique présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant à partir des résultats de l'étude rhéologique.

Deuxième partie : étude de la carbonatation

La deuxième partie, consacrée à atteindre l'objectif principal, comprend quatre chapitres : 3, 4, 5 et 6.

Le chapitre 3 est une deuxième étude bibliographique qui dresse un état des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires. La carbonatation des différents hydrates, les paramètres influençant la carbonatation ainsi que les conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires sont présentés.

Le chapitre 4 traite d'un aspect plus expérimental, concernant le choix et la formulation des différents bétons et pâtes de ciment d'étude, les résultats et l'analyse de leur prétraitement pour atteindre les conditions optimales de carbonatation (66 % d'humidité relative). Nous exposons aussi dans ce chapitre les différents matériels qui ont servi à la mise en place d'une enceinte de carbonatation accélérée ainsi que les protocoles d'essai pour la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle.

Le chapitre 5 correspond à l'utilisation de plusieurs techniques d'investigation de la carbonatation d'ordre macroscopique tels que la pulvérisation de phénophtaléine qui est utilisée pour l'estimation de l'épaisseur carbonatée, le suivi de masse, la mesure du pH et mesure de la porosité à l'eau. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'effet du rapport E/C et du type de ciment, qui jouent tous deux un rôle majeur sur la cinétique de carbonatation des bétons et des pâtes de ciment. Une étude comparative entre carbonatation accélérée et naturelle y est présentée.

Le chapitre 6 est consacré aux analyses à caractère microscopique telles que la Diffraction des Rayons X (DRX) qui analyse qualitativement les phases cristallines présentes Ca(OH)_2 et CaCO_3 , l'Analyse Thermo Gravimétrique (ATG) qui quantifie les Ca(OH)_2 et CaCO_3 , la

Microscopie Electronique à Balayage (MEB) qui permet l'observation de la microtexture et de la microstructure des matériaux, et enfin la porosimétrie au mercure qui nous renseigne sur la distribution en taille des pores.

Enfin nous terminons ce manuscrit par les principales conclusions et les perspectives à donner à ce travail.

PARTIE I

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR

LE COUPLE

CIMENT-SUPERPLASTIFIANT

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE COUPLE CIMENT-SUPERPLASTIFIANT

1.1 Les ciments

1.1.1 Généralités

Tous les ciments courants contiennent du clinker Portland, car c'est lui qui assure la fonction liante grâce à laquelle le béton passe d'un état initial de fluide moulable à un état final de solide mécaniquement résistant.

Ce clinker résulte de la réaction à haute température (autour de 1450 °C) du mélange des quatre oxydes principaux. Ceux-ci proviennent, pour la plus grande part, de roches naturelles extraites de carrières: les calcaires apportent l'oxyde de calcium, les argiles apportent la silice, l'alumine et l'oxyde de fer, les marnes apportent les quatre oxydes à la fois.

Le clinker est principalement composé d'oxydes métalliques. Les quatre principaux sont l'oxyde de calcium (CaO), le silicium (SiO₂), l'aluminium (Al₂O₃), l'oxyde de fer (Fe₂O₃) et représentent environ 95% en masse. Les oxydes sont combinés dans le clinker pour former les quatre minéraux anhydres principaux. Le Tableau 1.1 regroupe la composition minéralogique moyenne d'un ciment Portland.

<i>Nom du composant</i>	<i>Formule chimique</i>	<i>Notation cimentaire</i>	<i>% massique des différentes phases</i>
<i>Silicate tricalcique (Alite)</i>	$3 \text{ CaO } S_i \text{ O}_2$	C_3S	60 à 65 %
<i>Silicate bicalcique (Belite)</i>	$2 \text{ CaO } S_i \text{ O}_2$	C_2S	10 à 20 %
<i>Aluminate tricalcique</i>	$3 \text{ CaO } Al_2 \text{ O}_3$	C_3A	8 à 12 %
<i>Aluminoferrite tétracalcique</i>	$4 \text{ CaO } Al_2 \text{ O}_3 \text{ Fe}_2 \text{ O}_3$	C_4AF	8 à 10 %

Tableau 1.1: Composition minéralogique moyenne typique d'un clinker de ciment Portland, d'après Taylor [1]

D'autres phases mineures ($\text{CaO}_{\text{libre}}$, CaCO_3 , MgO , R_2SO_4 , Na_2O , K_2O ...) sont associées à ces principaux minéraux. L'examen au microscope optique, à des échelles de l'ordre de 50 à

100 μm , montre des cristaux de quelques micromètres de silicates bi et tricalciques (C_2S et C_3S), enrobés dans une matrice d'aluminoferrite tétracalcique C_4AF et d'aluminate tricalcique C_3A cryptocristallins [2].

La cristallisation de ces minéraux est fonction de la composition et de la finesse du "cru", de la température de cuisson (les conditions de cuisson influent sur la morphologie des cristaux), ainsi que du type de combustible. La vitesse de refroidissement influe sur la taille des cristaux des constituants: avec un refroidissement lent, on obtient de gros cristaux bien développés et dont l'hydratation sera plus difficile que celle des petits cristaux résultant d'un refroidissement rapide [3].

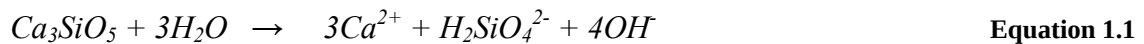
1.1.2 Hydratation d'un ciment

1.1.2.1 Hydratation des silicates

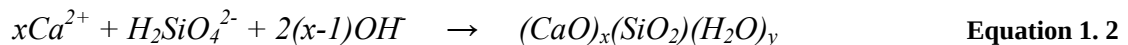
- Le silicate tricalcique

Plusieurs études effectuées au laboratoire ont permis de décrire le mécanisme d'hydratation des phases silicates qui sont les composantes majoritaires du ciment Portland. Il existe trois réactions chimiques simultanées liées à l'hydratation du C_3S .

- dissolution congruente du C_3S suivant la réaction chimique suivante:



- précipitation des hydrosilicates de calcium notés C-S-H:



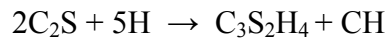
- précipitation de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$, appelé portlandite :



La première réaction est très rapide générant des espèces ioniques en solution, laquelle atteint rapidement la saturation par rapport aux hydrosilicates de calcium. Il y a alors formation de germes de C-S-H essentiellement sur la surface du silicate tricalcique. La stoechiométrie des C-S-H, caractérisée par son rapport molaire C/S (CaO/SiO_2), n'excède jamais 2. La solution continue donc de s'enrichir en ions calcium jusqu'à atteindre la saturation par rapport à l'hydroxyde de calcium qui précipite à son tour (Equation 1.3).

- Le silicate bicalcique

Le C_2S s'hydrate de la même façon que le C_3S , cependant avec une activité moindre. La réaction peut être décrite par l'équation 1.4:

**Equation 1.4**

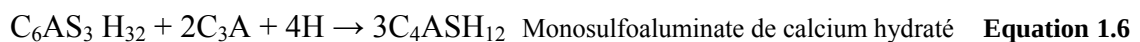
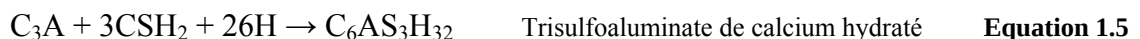
Les produits d'hydratation sont identiques à ceux de C_3S , mais il y a comparativement une plus forte proportion de C-S-H. L'hydratation et le développement de la microstructure sont environ 90 fois plus lents que pour C_3S . La naissance des cristaux de $Ca(OH)_2$ est également plus lente qu'avec C_3S [4].

1.1.2.2 Les phases aluminates

Les phases aluminates, aluminat tricalcique C_3A et alumino-ferrite-tétracalcique C_4AF , sont les composantes complémentaires aux phases silicates dans un ciment.

- Le C_3A présente une réactivité importante dans l'eau se traduisant par le phénomène de prise éclair lié à la précipitation des hydroaluminates de calcium. Cette prise rapide conduit à une perte d'ouvrabilité de la pâte de ciment et à des résistances mécaniques faibles. Pour éviter ce raidissement de la pâte, le cimentier incorpore du sulfate de calcium sous forme de gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, d'hémihydrate (plâtre) $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$. En présence d'une quantité de sulfates suffisante, le premier produit d'hydratation est l'ettringite (équation 1.5). Lorsque la teneur en sulfates diminue, l'ettringite se convertit en monosulfo-aluminat hydraté (équation 1.6).

L'hydratation de C_3A dépend, comme pour les autres minéraux du ciment, de facteurs tels que la température, le rapport eau/solide, la surface spécifique, la taille de l'échantillon et la présence d'ajuvants ou d'ajouts [4].



- La phase ferrite

Les études récentes confirment que l'hydratation de la phase ferrite des ciments Portland est semblable à celle de C_3A , aussi bien en présence qu'en l'absence de gypse. Toutefois, sa vitesse d'hydratation est beaucoup plus lente. La spectrométrie Mossbauer [5] permet de montrer que, à température et pression normale, l'hydratation de C_4AF donne une série d'isomorphes hydratés et $Fe(OH)_3$.

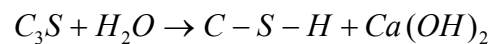
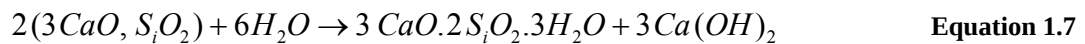
Lorsqu'on ajoute du gypse, la séquence d'hydratation de la phase ferrite est la même que pour C_3A : il se forme de l'ettringite où Fe est substitué à Al et $Fe(OH)_3$. Collepardi et al. [6] trouvent que l'ettringite obtenue par hydratation de C_4AF en présence de gypse est plus stable que celle produite par C_3A dans les mêmes conditions.

L'hydratation de la ferrite de calcium, C_2F , conduit à la formation de C_4FH_{13} et $Fe(OH)_3$.

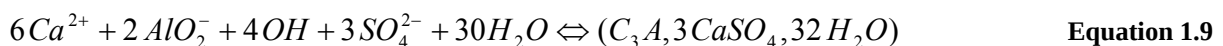
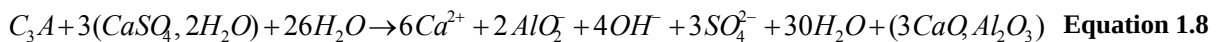
1.1.3 La chronologie d'hydratation

Au cours de la période de gâchage, les phases du ciment anhydre passent en solution dans la phase aqueuse pour donner des ions (Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-}). Cette dissolution initiale est très rapide et exothermique. Dès les premières minutes, il se forme deux hydrates (C-S-H et l'ettringite).

- le silicate de calcium hydraté (C-S-H), formé par combinaison des ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- .



- l'ettringite, trisulfoaluminate de calcium hydraté formé par combinaison des ions Ca^{2+} , AlO_2^- , SO_4^{2-} et OH^- :



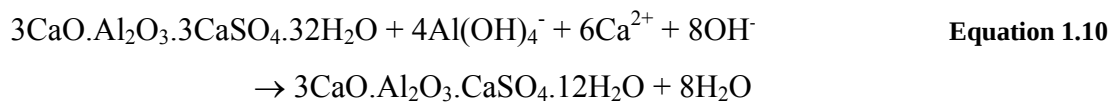
Les grains de C_3A se recouvrent donc d'un écran d'ettringite très finement cristallisé. La formation de cette ettringite entraîne des forces d'expansion qui résultent de l'augmentation du volume des solides. Cette expansion provoque l'éclatement de la croûte d'ettringite et l'hydratation du C_3A . Mais à cet endroit, de l'ettringite se forme à nouveau et protège encore le C_3A de l'hydratation.

Par la suite, on remarque que l'élévation rapide du pH et de la teneur en calcium et en OH^- de l'eau de gâchage ralentit la dissolution des constituants du clinker. Cette étape est appelée « phase dormante » ou « d'induction » qui est influencée par les adjuvants et la température du milieu [7]. La formation d'ettringite et de C-S-H se poursuit lentement, et la phase aqueuse se sursature en $Ca(OH)_2$. La durée de cette période est de quelques heures.

Les réactions qui entraînent la prise sont déclenchées par la précipitation de la portlandite, qui survient au bout de plusieurs heures (≈ 5 heures). La brutale consommation d'ions Ca^{2+} et OH^- par la formation de $Ca(OH)_2$ accélère la dissolution de tous les constituants du ciment. On observe une augmentation du flux thermique correspondant à la précipitation de $Ca(OH)_2$ et de $C-S-H$, assez lente au départ car la précipitation de la portlandite est endothermique.

La formation des hydrates se faisant plus rapide, le nombre de « points de colle » entre les grains augmente rapidement. La fin de la période de prise est caractérisée par une accélération de l'hydratation.

Dans la plupart des ciments Portland, la proportion molaire de gypse est inférieure à celle de l'aluminate. La formation d'ettringite, très rapide en fin de la période de prise et début de la période de durcissement, aboutit à l'épuisement du gypse (entre 9 et 15 heures), l'ettringite devient alors la source d'ions sulfates SO_4^{2-} pour former avec le C_3A excédentaire le monosulfo-aluminate de calcium hydraté ($C_3A, CaSO_4, 12H_2O$).



La présence de C_3A n'est pas indispensable à la prise, mais C_3A accélère le durcissement de la pâte en augmentant la chaleur et donc la vitesse d'hydratation des silicates de calcium, les grains de clinker se recouvrent d'une couche de plus en plus épaisse, ce qui ralentit la diffusion de l'eau vers l'interface réactionnelle. Après une quinzaine d'heures s'établit la période de ralentissement diffusif.

Dans la majorité des cas, une partie du ciment restera ainsi anhydre, bien que l'hydratation se poursuit lentement pendant plusieurs années.

1.1.4 Les propriétés des principales phases hydratées

1.1.4.1 La portlandite $Ca(OH)_2$

La portlandite est le nom minéralogique de l'hydroxyde de calcium cristallisé. C'est la phase la plus soluble de la pâte de ciment hydratée. Sa solubilité dans l'eau est de l'ordre de 22 mol/L à 25 °C, soit environ 1,6 g/L [8], ce qui correspond à un pH d'équilibre de 13. Sa présence dans la pâte de ciment, par son équilibre de solubilité, maintient le pH de la solution interstitielle élevé. Sa solubilité diminue avec la température. C'est également une des phases

les mieux cristallisées. Elle cristallise sous forme de cristaux hexagonaux plus ou moins développés dans la pâte de ciment, ces cristaux sont bien orientés sous forme de couche dans l'auréole de transition, ou en bordure des bulles d'air. Sa structure cristalline est de type hexagonal. Elle est constituée de plans d'ions calcium (plan ab) en environnement octaédrique assuré par 3 ions OH^- de part et d'autre du plan, ce qui constitue un feuillet d'hydroxyde qui est répété selon l'axe c (cf. Figure 1. 1).

La famille des C-S-H est formée d'une grande variété de silicates de calcium hydratés. Une des caractéristiques importantes qui différencie ces espèces est le rapport molaire entre la quantité de calcium et de silicium (rapport Ca/Si). Trois phases de C-S-H sont distinguées : C-S-H- α correspondant à $0,66 < \text{Ca/Si} < 1$, C-S-H- β correspondant à $1 < \text{Ca/Si} < 1,5$, C-S-H- γ correspondant à $1,5 < \text{Ca/Si} < 2$ [8].

On distingue souvent également les C-S-H par leur morphologie [8], en particulier les C-S-H externes (*outer product*) de morphologie plutôt fibrillaire, qui se développent à partir de la surface des grains anhydres dans les pores de la pâte et les C-S-H internes (*inner product*) de morphologie plus compacte, qui occupent l'espace libéré par le grain d'alite qui se dissout (cf. Figure 1.2).

Les particules de C-S-H peuvent être classées en 4 types morphologiques selon Diamond [12] :

Type I: il se présente en feuillets très minces qui s'enroulent sur eux-mêmes en formant des tubes creux [13] et rayonnent autour du grain de ciment. Cette cristallisation aciculaire recouvre progressivement les grains anhydres et leur donne un aspect dit « en hérisson ». Cette morphologie fibreuse est surtout visible aux premiers âges de l'hydratation.

Type II: il se présente sous forme alvéolaire (nid d'abeilles).

Type III: il apparaît souvent comme de petits disques ou des sphères ($0,2 \mu\text{m}$) assemblés pour former des particules plus massives sans forme particulière. On le trouve dans les pâtes matures.

Type IV: il s'agit d'une structure particulièrement dense et amorphe.

Les types I et II cristallisent en début de prise dans l'espace disponible entre les grains anhydres. Par contre, les types III et IV seraient plutôt des hydrates tardifs qui occuperaient la place des grains anhydres d'origine; pour cela, ils sont appelés hydrates internes [7].

Du fait de la petite taille des particules qui le composent, la surface spécifique du C-S-H est très élevée (de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$) [14].

Le C-S-H est très peu soluble dans une solution saturée par rapport à la portlandite (quelques $\mu\text{mol/L}$, soit de l'ordre de 1 mg/L). Sa solubilité augmente quand la concentration en hydroxyde de calcium en solution diminue. Si le pH descend en dessous de 10, il se dissout au profit de la silice qui devient moins soluble [15] (cf. Chapitre 3).

Les silicates de calcium hydratés restent des corps mal définis et mal cristallisés non identifiables par DRX (cf. Chapitre 6). C'est pour cela que cette phase est souvent appelée « gel », en rapport avec son faible degré de cristallinité et le fait qu'elle soit gorgée d'eau.

L'espace inter feuillet peut être qualifié de première classe de porosité. Les autres classes de porosité naissent de l'agencement des lamelles [11].

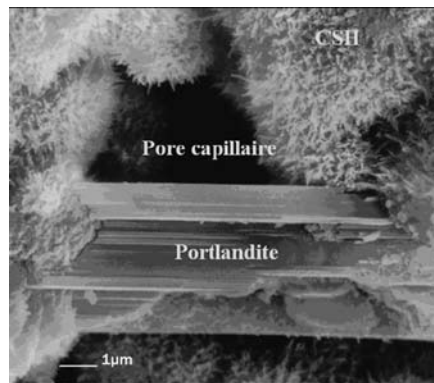


Figure 1.2: Morphologie du C-S-H. Image MEB de C-S-H poussant à la surface de grains d'alite [16]

1.1.4.3 Les aluminates de calcium hydratés

On distingue les phases hexagonales ($C_2AH_8 - C_4AH_{13}$) et la phase cubique C_3AH_6 .

- Le C_3AH_6 ou hydrogrenat

Le C_3AH_6 , $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ est la forme la moins soluble des aluminates de calcium hydratés et la plus stable. Il présente la même structure cristalline que le grenat $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ (Katoite) [17]. L'hydrogrenat est le produit de l'hydratation des ciments alumineux, on le trouve rarement dans les ciments Portland hydratés à des températures normales.

- Les phases hexagonales

Les hydrates les plus stables sont les carboaluminates de calcium qui se forment dans les ciments contenant des ajouts calcaires ou simplement à partir des carbonates dissous dans la solution interstitielle du fait du contact avec le CO_2 atmosphérique.

1.1.4.4 L'ettringite

L'ettringite ($C_3A_3CSH_{32}$) cristallise sous forme d'aiguilles à base hexagonale (cf. Figure 1.3), souvent rayonnantes (oursins) autour des grains de ciment anhydres dans une pâte de ciment âgée. Ces aiguilles se retrouvent parsemées dans les fibres de C-S-H [7]. Le nombre de molécules H_2O de la formule de l'ettringite est mal connu, il peut être 30, 31, ou 32 H_2O suivant la température et la pression partielle de vapeur d'eau du milieu.

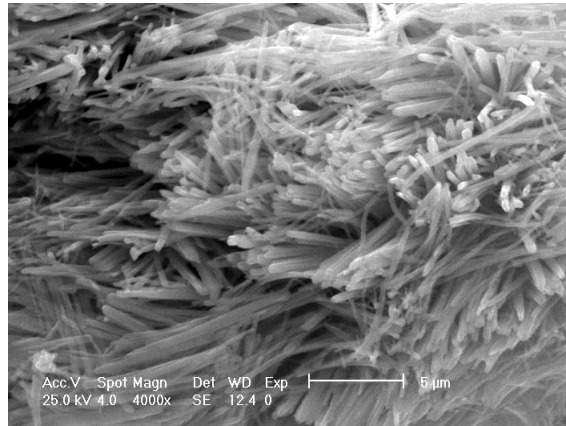


Figure 1.3: Micrographie SE d'une fracture de béton montrant une pelote d'ettringite [18]

1.2 Les superplastifiants: état actuel des connaissances

1.2.1 Introduction

Les grains de ciment Portland présentent un grand nombre de charges électriques sur leurs surfaces, si bien que lorsqu'ils rentrent en contact avec un liquide aussi polaire que l'eau, ils ont tendance à flocculer [19]. L'action mécanique des malaxeurs et des gros granulats durant le malaxage du béton n'est pas suffisante pour éliminer complètement ce phénomène de floculation des grains de ciment. Cette formation de floccs stables empêche la dispersion uniforme des grains de ciment et emprisonne à l'intérieur des floccs une certaine quantité d'eau qui n'est plus disponible pour lubrifier le mélange.

Pour obtenir une bonne ouvrabilité, il faut ajouter beaucoup plus d'eau qu'il n'en faut pour hydrater les grains de ciment. L'addition de cette eau de maniabilité produit une pâte de ciment hydratée poreuse. Deux effets néfastes peuvent alors apparaître: une perte de résistance et une augmentation de la perméabilité. Ces effets diminuent donc la durabilité du béton [20].

D'un point de vue technologique, un ciment idéal serait donc un ciment où la seule quantité d'eau nécessaire à l'hydratation des grains de ciment suffirait, dans un premier temps, pour obtenir un mélange suffisamment maniable pour se mettre facilement en place. Une fois la mise en place terminée, l'eau de gâchage remplirait alors son rôle chimique, c'est-à-dire celui d'hydrater les grains de ciment en une masse de porosité minimale puisque la moindre goutte d'eau introduite initialement dans le béton se trouverait finalement liée chimiquement aux grains de ciment.

Comme il est impossible d'avoir un ciment qui ne floccule pas, la solution est de lutter contre cette tendance qu'ont les grains de ciment à flocculer. Ainsi, pour diminuer la quantité d'eau de

gâchage qu'il faut ajouter, les fabricants d'adjuvants ont développé des molécules déjà bien connues pour leurs propriétés dispersantes.

1.2.2 Historique

L'introduction des superplastifiants dans le béton a été le fruit du hasard. Du noir de charbon avait été ajouté au béton pour changer la couleur de la ligne médiane d'une autoroute à trois voies. Cela a dégradé la maniabilité du béton, un dispersant a donc été introduit pour contrecarrer l'effet du noir de charbon. Le béton, une fois pris, se caractérisait par des propriétés qui indiquaient l'influence positive du dispersant [21]. Les ouvriers avaient probablement ajouté moins d'eau en raison de la dispersion accrue, et le matériau durci avait montré une résistance supérieure [22].

Mielenz [23] nous apprend que les effets dispersifs des sels d'acides sulfuriques et d'acides naphthalènes sulfoniques furent utilisés pour la première fois en **1936** par **H.L. Kennedy**.

En **1938**, un premier brevet américain sur l'emploi d'agent dispersant à base d'acide aromatique sulfonique condensé avec la formaldéhyde, est octroyé à **G.R. Tucker**.

En **1939**, un second brevet sur les effets dispersifs des sels solubles d'acides sulfoniques est enregistré par **J. Scripture** [24].

Les lignosulfonates, obtenus par traitement du bois avec le bisulfite, sont utilisés en tant que dispersants vers **1950**. Cependant, ce sous-produit de l'industrie de la pâte à papier contient du glucose qui retarde fortement la prise. Ces molécules organiques ne sont pas très longues, donc leur effet neutralisant sur les particules de ciment sera plus ou moins local. En utilisant de tels adjuvants, la réduction de la quantité d'eau de gâchage se trouve entre 8 et 10 %, ce qui est nettement insuffisant pour éliminer totalement l'eau excédentaire (non nécessaire à l'hydratation du ciment) [25].

La découverte au début des années **60** par les japonais (1962) et les allemands (1964) des propriétés dispersantes des lignosulfonates modifiés (LMS), des polynaphthalènes sulfonates (NSF) et des polymélamines sulfonates (MSF) ont permis à la technologie du béton de progresser. Il est devenu possible de fabriquer des bétons fluides, même avec moins d'eau qu'il n'en faut pour hydrater le ciment, donc de fabriquer des bétons de très faible rapport E/C et faciles à mettre en place.

Dans **la présente décennie**, une nouvelle famille de produits à base de polymères carboxyliques, acryliques ou de polyéthylène a été proposée et utilisée. Ces polymères qui ne contiennent pas de groupes sulfoniques, avec leurs molécules de longues chaînes latérales

sont plus efficaces que les MSF et NSF. Ils ont été développés pour l'utilisation dans l'industrie du béton où qualité, durabilité, performance et ouvrabilité sont requises.

1.2.3 Produits de bases - classification

Les superplastifiants sont des polymères organiques composés de groupes hydrophobes et d'autres hydrophiles. La synthèse de ces polymères hydrosolubles est réalisée par une opération complexe de polymérisation produisant de longues chaînes de molécules de masses moléculaires élevées. Ce procédé se révèle relativement cher. Ils présentent aussi une faible teneur en impuretés. La tendance actuelle est de les classer d'après leur composition et leur mode de préparation en quatre catégories [26] :

- *1^{ère} catégorie* : lignosulfonates de calcium ou de sodium modifiés (LMS)

On sait que les lignosulfonates proviennent de l'industrie de la pâte à papier. Ce sont des produits tensio-actifs utilisés comme réducteurs d'eau. On peut les utiliser comme fluidifiants à condition d'opérer une sélection (poids moléculaire élevé, faible teneur en sucre) et de faire subir un certain nombre de traitements : précipitation, neutralisation, ultrafiltration (pour augmenter le poids moléculaire), fermentation (pour éliminer les sucres). Cet adjuvant est commercialisé sous la forme d'un liquide de couleur brun foncé de pH environ 7.5.

- *2^{ème} catégorie* : condensé de mélamine sulfonate et de formaldéhyde (MSF)

Ce superplastifiant résulte de la réaction entre une résine de mélamine et du formaldéhyde, suivie d'une sulfonation avec une solution bisulfite de sodium. On obtient par polymérisation un « polycondensé » d'un poids moléculaire voisin de 30000.

Ce produit est disponible soit à l'état de poudre, soit en solution aqueuse à 20 % d'extrait sec. Le plus souvent, c'est sous forme liquide qu'il est utilisé : liquide clair, légèrement laiteux, ne contenant ni sucre, ni chlorure, de pH est compris entre 8 et 9.

- *3^{ème} catégorie* : condensé de naphthalène sulfoné et de formaldéhyde (NSF)

Il résulte de la réaction entre le naphthalène et le formaldéhyde, suivi d'une sulfonation et d'une neutralisation par la soude caustique.

Les produits commerciaux se présentent sous la forme d'une solution aqueuse de 20 à 40% d'extrait sec, de couleur brune (pH d'environ 9).

- *4^{ème} catégorie* : nouvelles molécules à base de polymères carboxyliques

Ce sont des adjuvants non chlorés d'une nouvelle génération chimique à base de polymères acryliques, carboxyliques. Le groupe actif anionique est COO^- [27].

Ces polymères ne contiennent pas de groupes sulfoniques, avec leurs molécules de longues chaînes latérales et un poids moléculaire élevé (≥ 40000) arrivent à réduire l'eau d'environ 30

à 40 %, leur particularité est le maintien de l'ouvrabilité durant de longues heures sans provoquer d'effet retardateur [28].

1.2.4 Utilisation, adsorption et mode d'action des superplastifiants

L'utilisation de superplastifiant dont l'action est schématisée sur la Figure 1.4 [29] permet de privilégier soit l'action « réduction d'eau » ou « l'effet fluidification » ou bien les deux, ensemble.

Young [30] constate qu'aux premiers stades de l'hydratation du ciment, les adjuvants anioniques sont préférentiellement adsorbés sur les phases aluminates. L'adsorption de superplastifiant par les C_3A et C_4AF purs est plus importante que par du C_3S et du C_2S purs. La plupart des travaux effectués sur l'hydratation du C_3A influencée par la présence des adjuvants concluent que l'hydratation du C_3A est retardée par les superplastifiants [31].

Hanchara [32] et Kim [33] ont observé que l'adsorption des superplastifiants est plus importante pour les ciments présentant un taux en C_3A élevé et en concluent que l'adsorption des superplastifiants a lieu de façon préférentielle sur cette phase. Ces auteurs omettent cependant de préciser si l'adsorption observée a effectivement lieu sur la phase anhydre C_3A ou bien sur ces ou l'un de ces hydrates [24]. D'autres auteurs tel que Ramachandran [34] semblent s'accorder sur le fait que les superplastifiants s'adsorbent de manière décroissante selon la séquence : $C_3A > C_4AH_{13} > C_3AH_6$.

Comparet [24] a mesuré l'adsorption des superplastifiants sur des phases pures les plus stables qu'il a synthétisées sans prendre en considération le C_3A du fait de sa grande réactivité. Il a pu mettre en évidence que les superplastifiants s'adsorbaient de façon préférentielle sur les hydrates du fait de leurs plus grandes surfaces spécifiques et il a établi un classement qui reflète l'évolution des surfaces spécifiques des minéraux : $CSH > Ca(OH)_2 > C_3AH_6 > \text{Ettringite} > \text{Monosulfoaluminate} \gg C_3S$ (classement par ordre décroissant du pouvoir adsorbant).

En raison des compositions chimiques différentes, les particules de ciment peuvent présenter des charges différentes. Les charges opposées vont s'attirer les unes les autres. Les particules de ciment vont flocculer et augmenter la viscosité.

Les molécules des superplastifiants viennent se fixer par adsorption à la surface du ciment.

Ces superplastifiants peuvent agir soit:

- Par formation d'une couche lubrifiante [35], séparant les grains les uns des autres. Il suffit d'une très faible quantité de superplastifiant pour recouvrir d'une couche de quelques molécules d'épaisseur certains "sites" préférentiels des grains. Les particules de ciment se

déplacent alors plus facilement les uns par rapport aux autres sans avoir à vaincre des forces plus élevées de cisaillement, comme c'est le cas d'une agglomération des grains;

- Par répulsion [36], les adjuvants neutralisent les différentes charges des particules et donnent la même charge électrostatique à chaque grain de ciment. Ces charges de même signe vont créer des forces répulsives entre les particules pour empêcher le contact entre les grains de s'opérer et amener une défloculation de ces grains;
- En réduisant la tension superficielle de l'eau par rapport au ciment et aux éléments les plus fins;
- Par un mécanisme d'actions successives. Les superplastifiants à base de polymères carboxyliques se différencient des superplastifiants traditionnels par une action liant la répulsion électrostatique et l'effet stérique [37]. C'est en créant un obstacle physique au rapprochement des particules de ciment grâce à la longueur des chaînes latérales des polymères que l'encombrement spatial améliore l'état dispersé (cf. Figure 1.5). Cette réaction est la combinaison de deux actions successives (cf. Figure 1.6) qui permettent de s'opposer à la perte de l'ouvrabilité dans le temps. Dès l'incorporation du superplastifiant dans le mélange cimentaire, une première partie agit immédiatement et la seconde est présente mais inactive. L'hydratation du ciment, qui se déroule normalement, fait évoluer le pH du mélange vers la basicité, ce qui provoque la libération progressive des molécules complémentaires. Celles-ci travaillent de la même manière que les premières et prolongent donc la dispersion, évitant ainsi la perte d'efficacité dans le temps [38], [28].

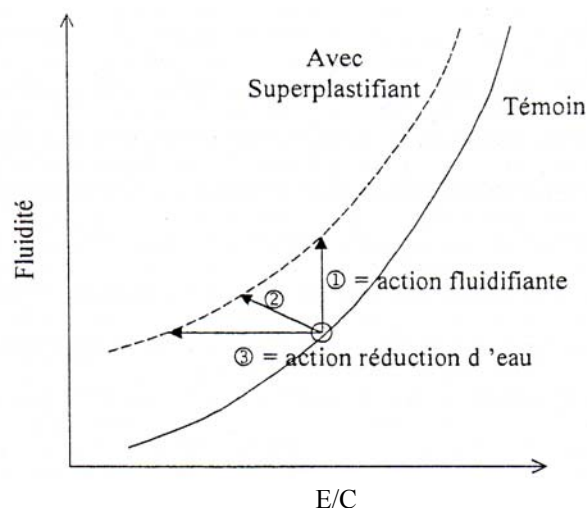


Figure 1.4: Utilisations d'un superplastifiant [29]

- 1 – Augmentation de la fluidité à teneur en eau égale
- 2 – Diminution de la teneur en eau et augmentation de la fluidité
- 3 – Diminution de la teneur en eau à fluidité égale.

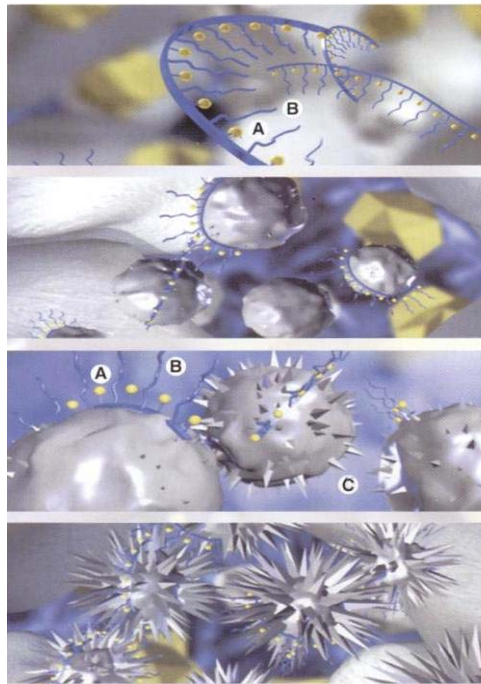


Figure 1.5: Mécanisme d'action d'un superplastifiant à base de polycarboxylates [38]

A : répulsion électrostatique

B : effet stérique

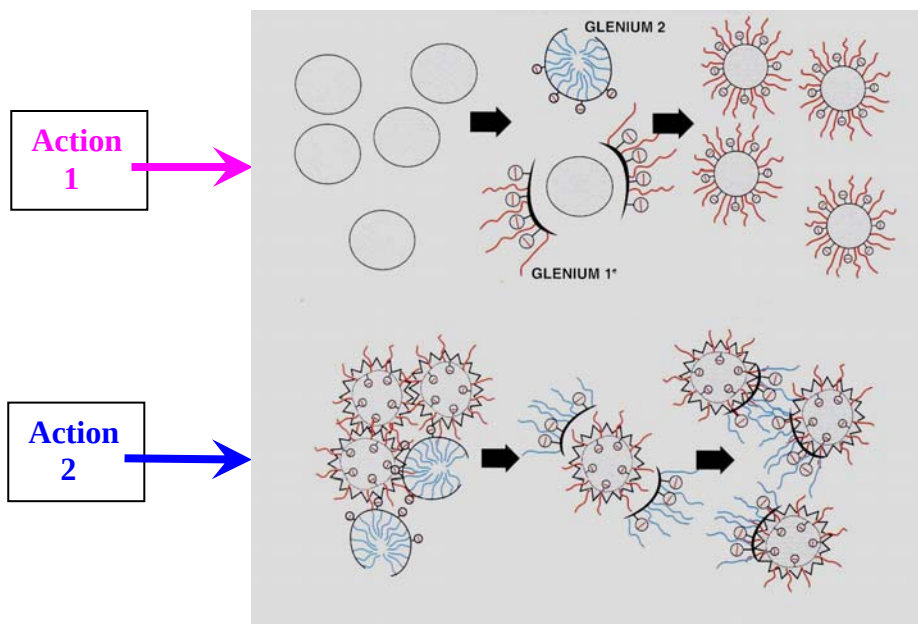


Figure 1.6: Mécanisme d'action successive

(Exemple de superplastifiant « Glenium » à base de polycarboxylates)

1.2.5 Paramètres influents

1.2.5.1 Influence de la masse moléculaire du superplastifiant

L'adsorption du superplastifiant dépend de sa masse moléculaire : lorsqu'elle augmente, l'adsorption et l'effet fluidifiant augmentent simultanément [39], [40], [41], [42], [43], [44].

La masse moléculaire du NSF peut varier de 2000 à 50000 Da [45] et celle du MSF de 7900 à 20000 Da [46]. Elle dépend des conditions de préparation par polycondensation.

L'effet fluidifiant du superplastifiant dépend de sa masse moléculaire. Cependant, Ferrari et al. [47] trouvent que le superplastifiant NSF de masse moléculaire comprise entre 6000 et 8000 Da exerce un meilleur effet fluidifiant sur les ciments utilisés. Ils ont remarqué une diminution de l'efficacité fluidifiante pour des masses moléculaires supérieures à 8000 Da dans le cas de deux ciments riches en C_3A (9 % et 10,5 %). Les résultats de Piotte [40] confirment que certains polymères NSF de haute masse moléculaire ne fluidifient pas les suspensions de ciment. L'effet de la masse moléculaire dépend ainsi de la composition du ciment [46], [47].

1.2.5.2 Influence du dosage en superplastifiant

L'incorporation du superplastifiant dans le ciment conduit à une augmentation de la fluidité des pâtes de ciment. Paillère et al. [48] mettent en évidence l'existence de trois plages de dosages influençant le maintien de la maniabilité du béton:

- une plage de faibles pourcentages d'adjuvant inférieurs à 1 % d'extrait sec. Dans cette plage, le maintien de la maniabilité est faible, sa durée maximale étant de 15 min;
- une plage de pourcentages élevés en adjuvant. Elle concerne des dosages en superplastifiant supérieurs à 1 % et pouvant atteindre jusqu'à 3 % en extrait sec. On constate ici un phénomène de refluidification du matériau hydraulique en fonction du temps, c'est-à-dire une augmentation de l'effet fluidifiant au cours du temps (après repos).
- une plage de pourcentages très élevés en adjuvant. Les valeurs sont supérieures à 3 ou 4% d'extrait sec. Dans cette plage, le maintien de la maniabilité est très faible.

L'addition du superplastifiant conduit également à un retard de l'hydratation du ciment, donc à un ralentissement du dégagement de la chaleur d'hydratation et à une augmentation du temps de prise. L'effet retardateur du superplastifiant est étroitement lié aux dosages de ce produit. Il augmente graduellement lorsque la concentration en superplastifiant augmente. Ce retard est dû, d'une part, à l'adsorption du superplastifiant sur le C_3A , ce qui empêche le contact de l'eau avec ce composé et, d'autre part, à la formation des particules plus fines d'ettringite dont la

texture est plus dense en présence de superplastifiant. Plus l'adsorption est forte, plus le retard est amplifié. Ce dernier est plus marqué par la faible teneur en C_3A du ciment [49]. L'effet retardateur du superplastifiant contribue à l'intensification de son effet plastifiant. Un retard important peut entraîner une réduction de la résistance à la compression aux jeunes âges (à 1 jour) [44].

1.2.5.3. Influence du contre ion

Les résultats de Simard et al. [44] ont montré que l'effet fluidifiant du polynaphtalène sulfonate dépend du type de contre-ion de ce superplastifiant. La présence des ions calcium diminue l'effet fluidifiant du NSF par rapport aux ions sodium. En revanche, l'effet retardateur du superplastifiant est indépendant du type de contre-ion.

Piotte et al. [40] ont noté que les polynaphtalènes sulfonates (M-NSF) dont le contre ion (M) est un alcalin (monovalent inorganique) présentent tous un effet semblable sur la viscosité et le temps d'écoulement des suspensions étudiées. Par contre les contre-ions alcalino-terreux (divalents inorganiques) et les contres-ions organiques ont tous un effet particulier sur l'efficacité du polymère : soit sur la fluidité initiale, soit sur la perte de fluidité en fonction du temps.

1.2.5.4. Influence du mode d'introduction du superplastifiant

Le mode d'introduction du superplastifiant peut également influencer la fluidité des pâtes de ciment et la vitesse d'hydratation durant la période dormante. Le superplastifiant est généralement plus efficace lorsque son addition est différée [41] [50], [51], [52], ou fractionnée (une fraction 1/3 dans l'eau de gâchage et 2/3 à la fin du malaxage) [48], [53].

Colleparidi et al. [54] observent que l'addition différée du superplastifiant (2 min 30 après mélange eau-ciment) conduit à une augmentation de la fluidité.

Paillère et Briquet [55] signalent que les polymères de synthèse incorporés en différé (30 min et plus après fabrication des mélanges hydrauliques) présentent un effet fluidifiant très élevé.

Chiocchio et Paolini [56] rapportent que l'addition différée du superplastifiant (NSF ou MSF) de quelques minutes augmente la fluidité par rapport à une addition dans l'eau de gâchage. Dans ce cas, la diminution de l'ouvrabilité en fonction du temps est faible et la nature du superplastifiant n'influence pas ce changement de fluidité au cours du temps. Le moment d'addition optimal est de deux minutes après le mélange eau-ciment. Il correspond au début de la période dormante de l'hydratation du ciment (sans adjuvant).

Dans le cas de l'addition du superplastifiant dans l'eau de gâchage, le polymère est sensiblement adsorbé sur le ciment et le sulfate de calcium. Ainsi, seulement une faible quantité de superplastifiant reste disponible dans la solution interstitielle et son effet dispersant sur C_3S et C_2S est alors considérablement réduit. De plus, le sulfate de calcium ne peut plus réagir pleinement avec le C_3A pour réguler la prise éclair, ce qui dégrade l'ouvrabilité. En revanche, une addition différée de quelques minutes laisse un temps suffisant aux sulfates pour former une coquille d'ettringite qui bloquera temporairement l'hydratation du ciment avant que le superplastifiant ne soit introduit, les molécules de superplastifiant n'entrent donc pas en compétition avec le sulfate de calcium pour réagir avec le C_3A , elles demeurent disponibles pour disperser le C_3S et le C_2S . Paillère et al. [48] montrent l'intérêt de l'addition fractionnée du superplastifiant: une fraction dans l'eau de gâchage, l'adjuvant jouant son rôle de plastifiant réducteur d'eau, et la fraction restante à la fin du malaxage, voire avant la mise en œuvre des bétons, l'adjuvant jouant alors son rôle fluidifiant.

Un superplastifiant qui serait efficace indépendamment du mode d'introduction serait mieux apprécié dans les centrales pour béton prêt à l'emploi ou de préfabrication afin de réduire la variabilité du slump du béton frais comme le cas pour les superplastifiants à base de polymères acryliques [38].

1.2.6 Effets des superplastifiants à long terme

- La résistance des bétons a longtemps été limitée car on ne peut pas augmenter indéfiniment les dosages de ciment sans prendre d'autres risques. Avec l'aide des superplastifiants, on va pouvoir baisser considérablement la teneur en eau des bétons tout en hydratant mieux le ciment disponible ; le résultat est une augmentation des résistances finales.
- Le béton d'enrobage qui est la surface de contact avec le milieu extérieur doit faire l'objet d'une grande attention, car cette surface est susceptible de se dégrader sous l'influence de certains facteurs tels que : le manque de compacité, la perméabilité, les facteurs climatiques ou les agressions chimiques tel que le CO_2 . Les superplastifiants sont là pour limiter grandement ces risques, notamment en augmentant la compacité des bétons et en protégeant les armatures pour un meilleur enrobage.

1.2.7 Conclusion

La teneur en portlandite des matériaux cimentaires est un indicateur performantiel de la durabilité des structures en béton armé vis-à-vis de la carbonatation, puisque la portlandite

représente la réserve de basicité des matériaux cimentaires qui permet, en maintenant un pH élevé autour de 13, de protéger par passivation les aciers de la corrosion.

Les superplastifiants à base de polycarboxylates sont des adjuvants qui ne contiennent pas de groupes sulfoniques. Ils arrivent à réduire l'eau d'environ 30 à 40 % grâce à leurs molécules de longues chaînes latérales et un poids moléculaire élevé. Leur structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique. Une première partie du superplastifiant agit immédiatement dès l'incorporation dans le mélange cimentaire, tandis que la seconde partie est libérée au fur et à mesure que la basicité du mélange augmente, ce qui permet de prolonger l'ouvrabilité sans effet retardateur.

La formulation des bétons adjuvantés dépend du comportement du couple ciment-superplastifiant. Ce comportement est fonction de la réactivité du ciment d'une part et de l'efficacité du superplastifiant d'autre part. Certains ciments, en présence de certains types de superplastifiants, peuvent perturber la prise : retard de plusieurs heures, fausse prise immédiate, prise éclair. Une première étape de notre travail consiste donc à vérifier la compatibilité de nos couples ciments – adjuvants (cf. Chapitre 2).

Références bibliographiques

- [1] Taylor H.F.W. « Cement chemistry ». Academic press, 1997, 475 p;
- [2] Baron J., Olivier J.P. et Weiss J.C. « Les ciments courants ». In : Les bétons. Bases et données pour leur formulation. Editions Eyrolles, 1997;
- [3] Folliot A. « Le ciment ». In : Le béton hydraulique. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et chaussées, 1982;
- [4] Houst Y.F « Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie ». Thèse de Doctorat, Université de Lausanne (1992);
- [5] Teoreanu I., Filot G., Hritcu C. (1979) « Interaction Mechanism of $2\text{CaOFe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ with water at various »;
- [6] Collepardi M., Monosi S., Moricani A and Corradi M (1979). « Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum ». *cem, concr, Res*; 9, 431-437;
- [7] Baroghel V-B. « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances ». Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994;
- [8] Ollivier J-P., Vichot A., (sous la direction de), Décembre 2008 « La durabilité des bétons. Bases scientifiques pour la formulation de bétons durables dans leur environnement »;
- [9] Damidot D., Glasser F.P. « Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C by thermodynamic calculations ». *Cement and Concrete Research*, vol. 25 n° 1, 1995, p. 22-28;
- [10] Gauffinet S., Finot E., Lesniewska E., Nonat A. « Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice microscopie à force atomique ». *C.R. de l'Académie des Sciences*, vol. 327, n° 4, 1998, p. 231-236;
- [11] Plassais A. « Nanoporosité, Texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments » Thèse de doctorat en physique et chimie des matériaux de l'Université de Paris 6 (2003);
- [12] Diamond S. «The microstructure of cement paste in concrete» In: *Proceedings of the 8th International Congress on the chemistry of cement*, Rio de Janeiro, Brasil, 1986, sous-thème 2.2: Microstructure of hardened cement paste and its effect on behaviour. *Finep*, Rio de Janeiro, 1986, vol.1, pp122-147;
- [13] Mills 1968
- [14] Kantro D.L., Brunauer S., Weise C.H. « Development of surface in the hydration of calcium silicates ». *Advances in chemistry series*, 1961, p. 199-219;

- [15] Greenberg J.A., Chang T.N., Anderson E. « Investigation of colloidal hydrated calcium silicates », I) Solubility products. Journal of American, Chemical Society, vol. 61, 1960, p. 1151-1157;
- [16] Regourd M., Hornain H. « Applications de la microscopie électronique à balayage ». Revue des matériaux de construction, n° 693, 1975, p. 73-87;
- [17] Damidot D., Glasser F.P. « Investigation of the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system at 25 °C by thermodynamic calculations ». Cement and Concrete Research, vol. 25 n° 1, 1995, p. 22-28;
- [18] Brunetaud X. « Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton ». Thèse de doctorat en Physique-chimie des Matériaux, Ecole Centrale des Arts et Manufactures – Ecole Centrale de Paris, 2005 ;
- [19] Kreijger P.C. "Plasticizers and Dispersing Admixtures", Admixtures, Concrete International 1980. The Construction Press, London 1980, pp. 1-16;
- [20] Aitcin P.C. « Les fluidifiants, des réducteurs d'eau pas comme les autres ». In : Annales de l'ITBTP" n° 473 Mars-Avril 1989;
- [21] Dodson V.H. "Concrete admixtures cart". Van Nostrand Reinhold, New York, 1990;
- [22] Robert J., Nicos S. and Lennart Bergström. "La Rhéologie des Matériaux Cimentaires (The Rheology of Cementitious Materials) ». In : Ciments, Bétons, Plâtres, Chaux, N° 867, pp. 48-55, Juin-Juillet 2004;
- [23] Mielenz R. (1984) « History of chemical admixtures for concrete" Conc. Int, vol.6 n°4 pp: 40-53;
- [24] Comparet C. «Etude des interactions entre les phases modèles représentatives d'un ciment Portland et des superplastifiants du béton». Thèse de Doctorat en Chimie – Physique, Université de Bourgogne - UFR des Sciences et Techniques, Ecole doctorale Carnot, 8 Octobre 2004;
- [25] Dakhmouche F-Z. « Etude de l'effet des superplastifiants sur les propriétés des bétons frais et durcis et leur interaction avec les ciments algériens ». Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Juin 2000;
- [26] Meyer A. «Experiences in the use of superplasticizers in Germany. Superplasticizers in concrete ». Proceedings of an International Symposium, Ottawa, Canada, 29-31, May 1978;
- [27] Cours GCI 712 chapitre 8 « Les adjuvants » Université Sherbrooke, 2008;
- [28] Journée d'Information (Ciments- Bétons – Adjuvants), «Les adjuvants, définitions et opportunités d'utilisation», ERCE – CTC- Est - Granitex, Alger, 2004;

- [29] Venuat M. « Adjuvants et traitements techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton, ed. ED. l'auteur, Chatillon-sous-bagneux.306, 1984;
- [30] Young J.F. « A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement paste containing organic admixtures», Cement and Concrete Research, 14, 439, 1984;
- [31] Popova A. « Etude des interactions entre les hydrosilicates de calcium et les adjuvants superplastifiants ». Thèse de doctorat en chimie, Ecole Polytechnique, 2000;
- [32] Kim B.J et al. « The absorption behaviour of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste .Cement and Concrete Research, 2000. 30p. 887-893.
- [33] Hanechera S. and al. "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture and paste rheology". Cement and Concrete Research, 1999.29; p.1159-1165;
- [34] Ramachandran V.S et Feldman R.F "Effet du lignosulfonate de calcium sur l'aluminate tricalcique et ces produits d'hydratation. Matériaux et Construction, 1972.5 (26):p.67-76
- [35] Rossington E. (1968). « Adsorption of admixtures on Portland cement hydration products". JACS, vol.51, n°1, pp:46-50;
- [36] Ushikawa S. et al. (1997) "The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particules in fresh paste prepared with organic admixture". Cement and Concrete Research, vol.27, n°1, pp: 37-50, Japan;
- [37] Darwin D., Gartner W., Russel W. (1994). «The mechanisms of superplasticizer action: theory and experiment", 68th American society colloid and surface science symposium, Stanford University, PaloAlto;
- [38] Prospectus sur le Glenium. « Les performances d'un pionner du béton ». Master Builders Technologies, 2000;
- [39] Vichot A. (1990). "Les polyméthylènaphtyl-sulfonates: modificateurs de la rhéologie". Thèse de doctorat de l'Université de Paris VI;
- [40] Piotte M. (1993). "Caractérisation du poly(naphtalènesulfonate) – Influence de son contre-ion et de sa masse molaire sur son interaction avec le ciment". Thèse de doctorat (Ph.D) de l'Université de Sherbrooke;
- [41] Collepari M., Corradi M., Valente M. (1981). "Influence of Polymerization of Sulfonated Naphtalene Condensate and its Interaction with Cement". Proceedings of the Second International Conference on Development in the Use of Superplasticizers, Malhotra V.M. ed., ACI SP 68-27, pp: 485-498;

- [42] Basile F., Biagini S., Ferrari G., Collepardi M., (1986). "Effect of Condensation Degree of Polymers Based on Naphtalene on Fluidities of Cement Pastes". Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. VI, pp: 260-263;
- [43] F., Biagini S., Ferrari G., Collepardi M., (1986). "Properties of Cement Mixes Containing Naphtalene Sulfonated Polymers of Different Molecular Weight". Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, vol. VI, pp: 264-268;
- [44] Simard M.A., Nkinamubanzi P.C., Jolicoeur C., Perraton D., Aitcin P.C., (1993). "Calorimetry, Rheology and Compressive Strength of Superplasticized cement pastes". Cement and Concrete Research, vol. 23, pp: 939-950;
- [45] Fernon V. « Caractérisation de produits d'interaction adjuvants/hydrates du ciment », 3^{ème} Journée Technique Adjuvants, Technodes SA, Guerville, 29 Septembre 1994;
- [46] Anderson P.J., Roy D.M., Gaidis M. « The effect of superplasticizers molecular weight on its adsorption and dispersion of cement » Cement and Concrete Research 18, 980, 1988;
- [47] Ferrari G., Basile A., Bo Dal A., Mantono A. « The influence of the molecular weight of beta-naphthalenesulfonate based polymers on the rheological properties of cement mixes », II cemento, 83, 445, 1986;
- [48] Paillère A.M., Serrano J.J., Grimaldi G. (1990). « Influence du dosage et du mode d'introduction des superplastifiants sur le maintien de la maniabilité optimale des bétons à hautes performances avec et sans fumées de silice ». Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et chaussées, 170, nov-déc., pp : 37-45;
- [49] Massaza F., Costa U. « Effect of Superplasticizers on the C₃A Hydration » Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. IV, 1980 pp: 529-534;
- [50] Ramachandran V.S. (1987). « Use of Superplasticizers in Concrete », II Cemento, vol. 84, pp : 608-611;
- [51] Paillère A.M., Alegre M., Ranc R., Buil M. (1985). « Interaction entre les réducteurs d'eau-plastifiants et les ciments ». Bulletin de liaison des laboratoires des Ponts et Chaussées, 136, Mars-Avril, pp: 105-108;
- [52] Vernet C., Noworyta G. (1992). « Interaction des adjuvants avec l'hydratation du C₃A : point de vue chimique et rhéologique », Journée technique : les couples ciment/adjuvant, Technodes S.A., Guerville;
- [53] Fontaine C. (1994). « Le couple ciment/adjuvant : comment résoudre certaines incompatibilités », 3^{ème} Journée technique Adjuvants, Technodes SA, Guerville, 29 sept;

- [54] Collepari M., Corradi M., Baldini G., Pauri M. « Influence of Sulfonated Naphtalene on the Fluidity of Cement Pastes » Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. III, 1980, pp : 20-25;
- [55] Paillère A.M., Briquet Ph. « Influence des résines de synthèse fluidifiantes sur la rhéologie de la déformation des pâtes de ciment avant et en cours de prise ». Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, vol. III, 1980, pp : 186-191;
- [56] Chiocchio G., Paolini A.E. « Optimum Time of Adding Superplasticizers to Portland Cement Pastes», Cement and Concrete Research, vol. 15, 1985, pp: 901-908;

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE.

METHODE DES COULIS ET

PREDICTION DU

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

CHAPITRE 2

ETUDE EXPERIMENTALE. METHODE DES COULIS ET PREDICTION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE

Le premier objectif de ce chapitre est la caractérisation des différents matériaux qui ont servi à la formulation des coulis, des pâtes de ciment et des bétons.

Le second objectif est l'utilisation de la méthode des coulis comme outil pour la formulation des bétons ayant une même ouvrabilité.

Le dernier est d'établir un modèle empirique présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant à partir des résultats de l'étude rhéologique. Cette dernière est basée sur la méthode des coulis, qui peut servir à prévoir l'ouvrabilité des bétons adjuvantés réalisés avec ces ciments et le superplastifiant utilisé.

2.1 Caractérisation des matériaux

2.1.1 Les ciments

L'étude de compatibilité ciment-superplastifiant a porté sur 3 types de ciments de production algérienne (cf. Tableau 2.1)

- un ciment CRS - CEM I 42.5 (1) produit par la cimenterie d'Ain-Touta (C1),
- un ciment CPJ- CEM II/A 42.5 qui contient 15 % de fillers calcaires produit par la cimenterie d'Ain-Touta (C2).
- un ciment CRS - CEM I 42.5 (2) produit par la cimenterie de Msila (C3),

Pour l'étude de la carbonatation des bétons, nous avons utilisé les deux premiers ciments cités.

<i>Notation</i>	<i>Désignation</i>
C1	CEM I 42.5 (1) - CRS - Ain-Touta
C2	CEM II/A 42.5 - CPJ - Ain-Touta
C3	CEM I 42.5 (2) - CRS - Msila

Tableau 2.1: Repérage des ciments utilisés

- Les compositions chimiques des différents ciments ont été effectuées par les laboratoires des différentes cimenteries et confirmées par le laboratoire de la cimenterie de Tébessa (cf. Tableau 2.1).

<i>Ciment</i>	<i>CaO Total</i>	<i>SiO₂</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Fe₂O₃</i>	<i>MgO</i>	<i>K₂O</i>	<i>Na₂O</i>	<i>SO₃</i>	<i>CaO I</i>	<i>P.F</i>	<i>Ins</i>
<i>C1</i>	64,61	21,83	3,32	4,73	1,17	0,45	-	1,81	1,0	1,68	0,6
<i>C2</i>	54,19	21,25	5,32	2,41	1,52	0,79	-	1,89	1,65	7,4	8,6
<i>C3</i>	61,97	22,98	4,04	4,71	1,3	0,62	-	1,78	1,02	1,38	2,8

Tableau 2.1: Composition chimique des ciments

La lecture du Tableau 2.2 nous montre que le ciment CEM II (C2) contient moins de chaux que les deux ciments CEM I (C1, C3).

- Les compositions minéralogiques ont été calculées selon Bogue (cf. matrice de Bogue) regroupées dans le Tableau 2.3.

$$\begin{pmatrix} C_3S \\ C_2S \\ C_3A \\ C_4AF \\ \overline{CSH}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4,05 & -7,53 & -6,7 & -1,42 & -2,83 \\ -3,05 & 8,53 & 5,04 & 1,07 & 2,13 \\ 0 & 0 & 2,65 & -1,69 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3,04 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2,15 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ s \\ a \\ f \\ \bar{s} \end{pmatrix}$$

Matrice de composition minéralogique du clinker (BOGUE) [1]

<i>Ciment</i>	<i>C₃S</i>	<i>C₂S</i>	<i>C₃A</i>	<i>C₄AF</i>	<i>CSH₂</i>	<i>Ajout</i>
<i>C1</i>	63,2	14,8	0,8	14,4	3,9	sans
<i>C2</i>	15,0	49,4	10,0	7,3	4,1	15 % <i>filler calcaire</i>
<i>C3</i>	43,4	32,5	3,5	14,0	1,7	sans

Tableau 2.2: Compositions minéralogiques des ciments

D'après ce tableau récapitulatif des différentes compositions minéralogiques, nous remarquons que nous avons un pourcentage en silicates de calcium plus important dans un

CEM I (C1 et C3) par rapport à un CEM II (C2) par contre, la valeur de C_3A est faible pour le troisième ciment (C3).

- L'analyse par DRX des différents ciments a mis en évidence les phases classiques du clinker (cf. Figure 2.1, Figure 2.2 et Figure 2.3).

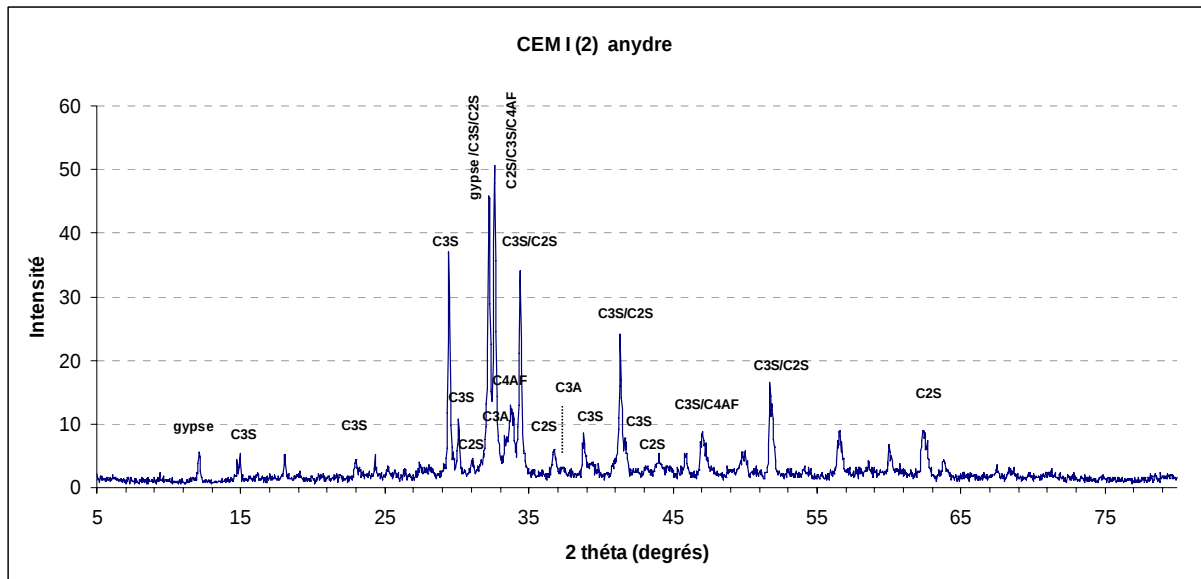


Figure 2.1: DRX du ciment CEM I (2) anhydre

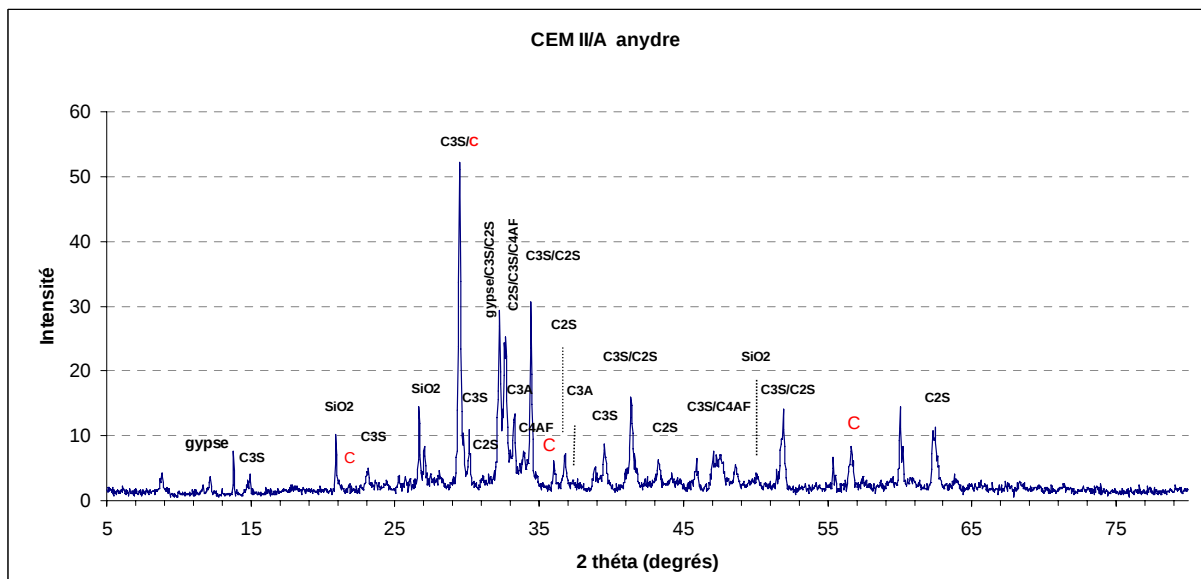


Figure 2.2: DRX du ciment CEM II anhydre

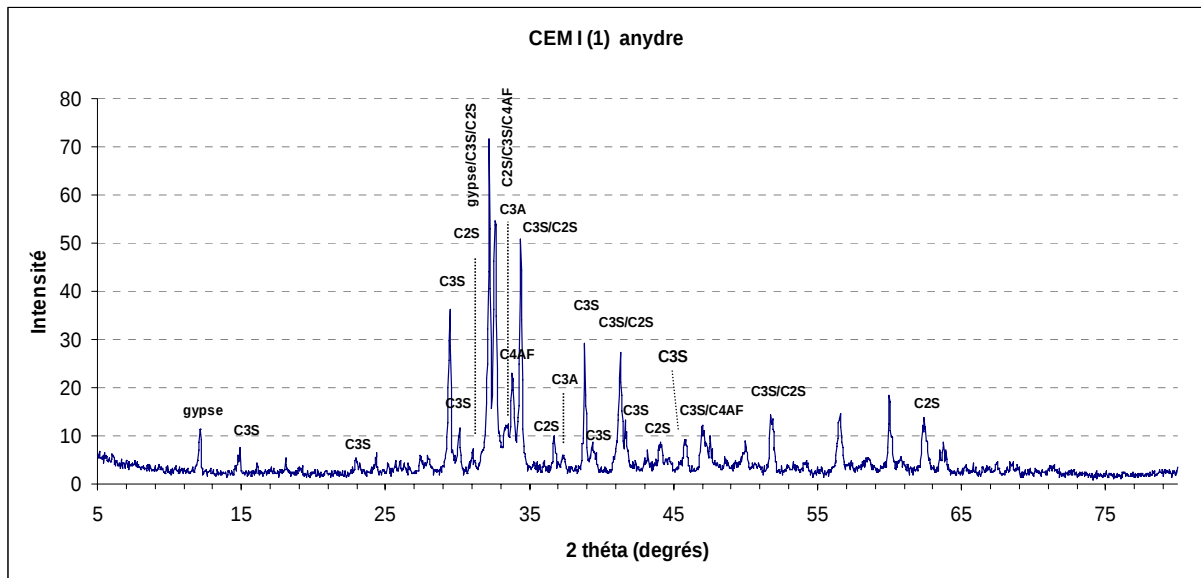


Figure 2.3: DRX du ciment CEM I (1) anhydre

Les densités ont été déterminées à l'aide d'un densimètre le Châtelier en utilisant l'essence de térébenthine. Les surfaces spécifiques Blaine ont été déterminées par le perméabilimètre de Blaine (NFP 15-442) [2] dont le principe est de déterminer le temps mis par l'air pour traverser une certaine quantité de poudre. La consistance normale des pâtes de ciment a été suivie par l'appareil de Vicat. Les caractéristiques mécaniques ainsi que les propriétés physiques ont été mesurées par les laboratoires des cimenteries.

La lecture du Tableau 2.4 nous montre que le ciment CEM II (C2) a une surface spécifique plus grande que les deux autres ciments. Par contre, les résistances à la compression à 2 et à 28 jours pour les ciments CEM I (C1 et C3) sont plus importantes que celles du ciment C2, ceci est dû au pourcentage d'hydrates qui est plus important pour les ciments CEM I, donc moins de porosité libre.

Concernant la consistance normale, nous remarquons que le CEM II nécessite beaucoup plus d'eau que les autres ciments. Pour les temps de prise, nous avons à peu près le même temps qui est de 60 min. pour les trois ciments.

Caractéristiques	C1	C2	C3
Consistance normale (%)	26	26.60	25.10
Début de prise (mn)	180	162	130
Fin de prise (mn)	240	223	190
Poids spécifique (g/cm^3)	3.05	3.03	3.13
Surface spécifique Blaine (cm^2/g)	3320	3509	2760
Résistance à la compression à 2j (MPa)	16.73	13.40	15.50
Résistance à la compression à 28j (MPa)	47.93	41.01	43.60

Tableau 2.3: Caractéristiques des ciments

Les courbes granulométriques laser des deux ciments utilisés dans la formulation de nos bétons, CEM I et CEM II, sont données par la Figure 2.4 et la Figure 2.5.

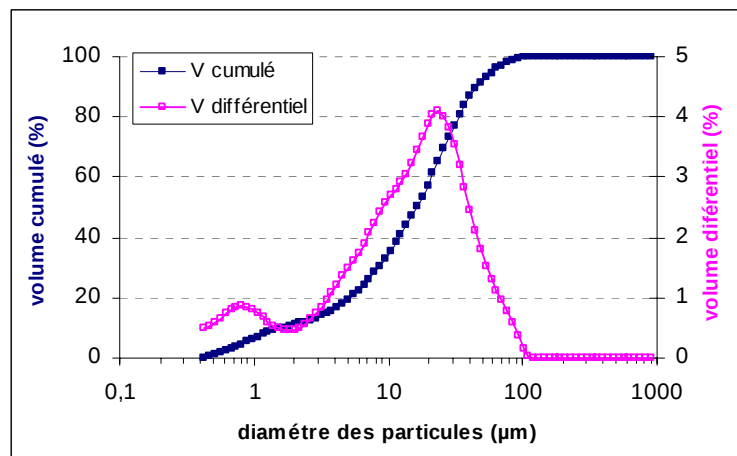


Figure 2.4: Analyse granulométrique laser du ciment CEM I (C1)

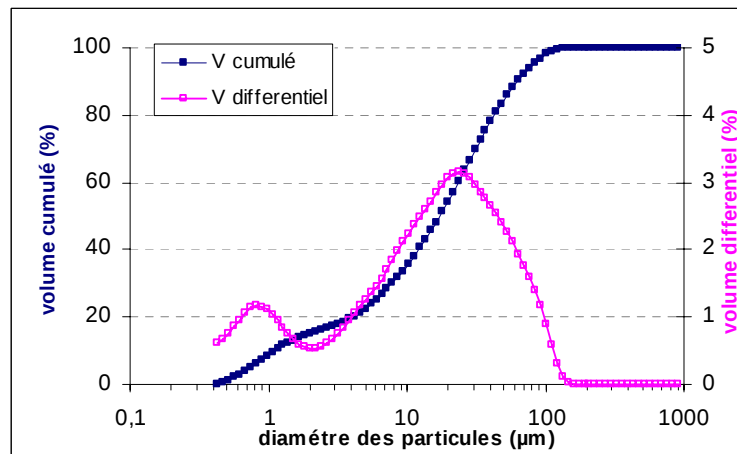


Figure 2.5: Analyse granulométrique laser du ciment CEM II (C2)

La Figure 2.6 nous renseigne sur la répartition en taille des gains des différents ciments. Nous observons que nous avons pratiquement pour les deux ciments le même volume de particules ayant un diamètre inférieur à 10 μm ; par contre, dans l'intervalle de 10 à 50 μm , le volume des particules est un peu plus important pour le C1. Concernant les gros diamètres, c'est-à-dire ceux supérieurs à 50 μm , le C2 possède un peu plus que le double par rapport au C1.

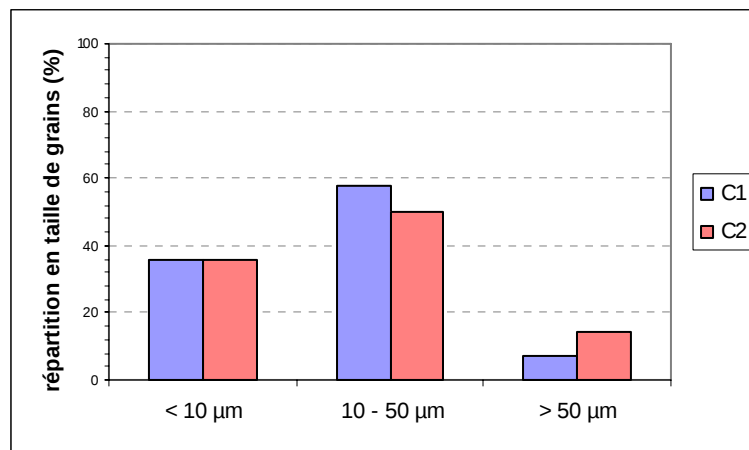


Figure 2.6: Répartition en taille des grains des différents ciments

2.1.2 Les granulats

Les granulats disponibles en Algérie sont en majorité issus du concassage de roches calcaires. Les granulats utilisés dans la présente étude proviennent de la carrière ENG (Entreprise Nationale de Granulats) d'El-Khroub, qui est caractérisée par une roche à forte teneur en carbonates de calcium ($\approx 98\%$ de CaCO_3).

Trois classes granulaires ont été utilisées pour composer les bétons [0/5 (s), 3/8 (g1) et 8/16 (g2)].

• Analyse granulométrique

On observe essentiellement sur la Figure 2.7 que notre sable contient 21 % d'éléments fins inférieurs à 80 μm et 82 % d'éléments inférieurs à 2 mm. Ces deux pourcentages ont été confirmés pour le premier, par lavage et tamisage sous eau et pour le deuxième, par tamisage à sec.

Les courbes montrent que la granulométrie des granulates est monotone et croissante. Il n'existe pas de palier sur cette courbe, ce qui indique que le gravier utilisé dans notre étude est un gravier à granulométrie continue.

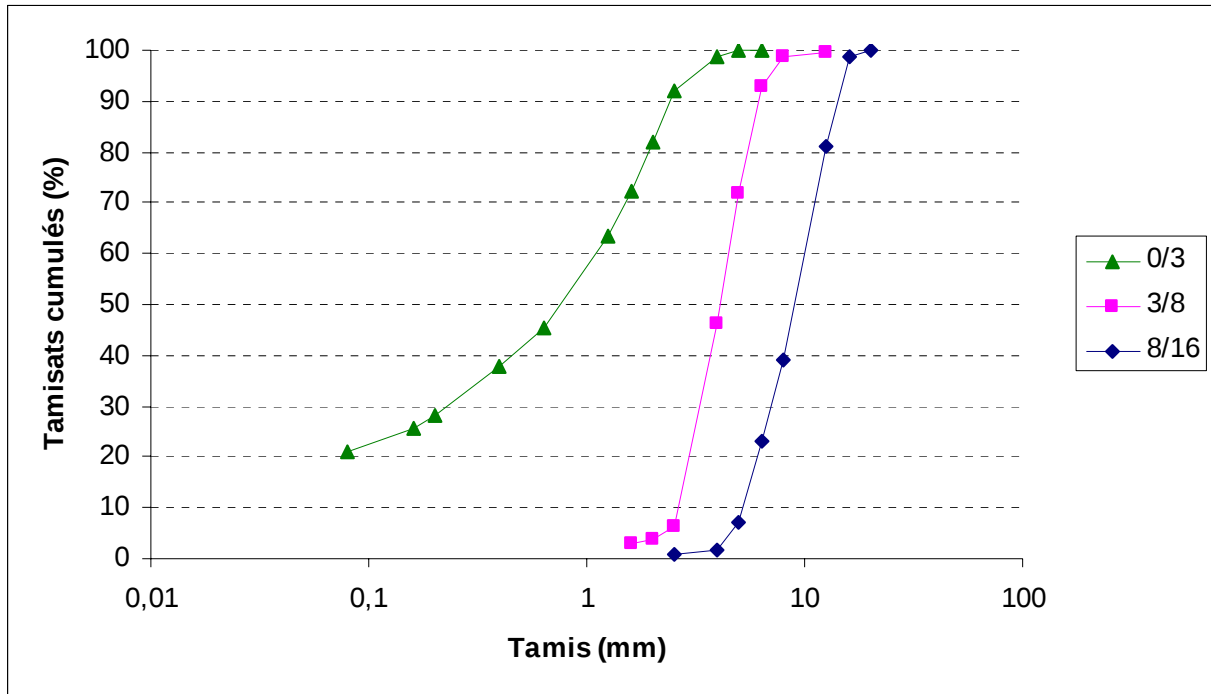


Figure 2.7: Courbes granulométriques du sable et des granulates

• *Analyse granulométrique au laser du sable*

Du moment que notre sable contient un pourcentage important en fines, nous avons procédé à une analyse granulométrique au laser pour mieux voir la répartition des tailles des grains (cf. Figure 2.8).

Nous observons sur la Figure 2.9 que nous avons en majorité des grains de taille qui varie entre 10 et 50 μm .

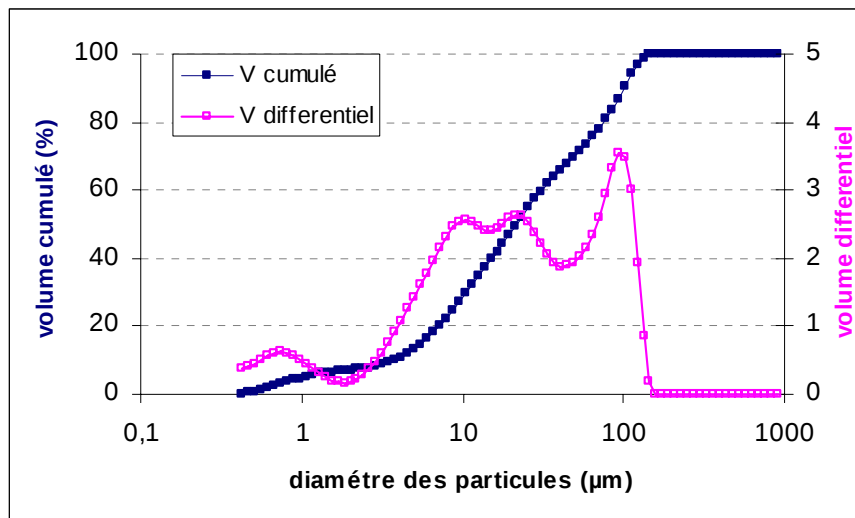


Figure 2.8: Analyse granulométrique au laser du sable

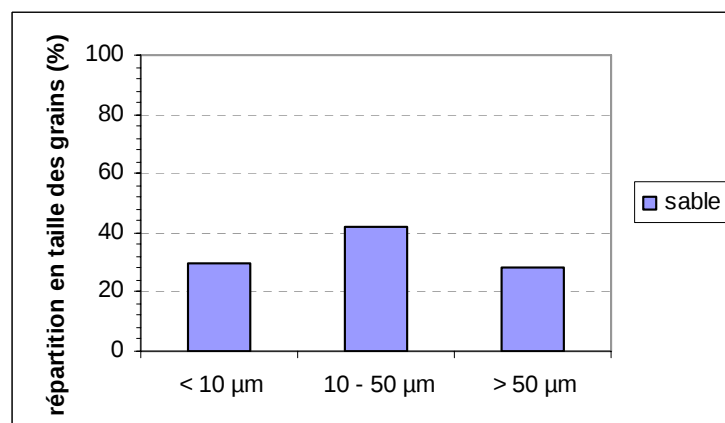


Figure 2.9: Répartition en taille des grains du sable

• Absorption et densité des granulats

Sachant que sur le volume global de l'eau de gâchage, une certaine quantité est absorbée par les granulats, nous nous sommes intéressés à l'absorption des différents granulats afin de déterminer la quantité d'eau efficace d'une manière précise. La méthode consiste à réaliser des pesées hydrostatiques. D'après la Figure 2.10 et le Tableau 2.5, nous remarquons que la densité des différents granulats varie entre 2,61 et 2,70 kg/m³.

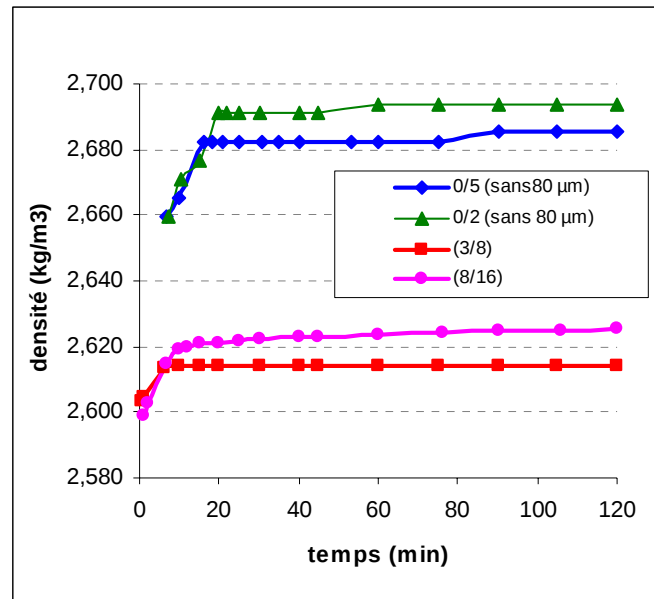


Figure 2.10: Variation de la densité imbibée en fonction du temps

Classe granulaire	Humidité (%)	Absorption (%)	Densité (2h) (kg/m ³)	Densité (24h) (kg/m ³)
8/16	0,16	1,1	2,63	2,64
3/8	0,07	2,1	2,60	2,65
0/5	0,14	11	2,60	2,64
0/2	0,11	14	2,64	2,67

Tableau 2.4: Absorptions et densités imbibées des granulats

La Figure 2.10 présente le temps d'absorption d'eau par les différentes classes granulaires. Du fait que nos granulats absorbent de l'eau, nous devons tenir compte de cette quantité d'eau absorbée par les granulats (0/5, 3/8 et 8/16) au moment de la formulation de nos bétons et celle absorbée par la classe 0/2 dans la formulation des coulis, la courbe ci-dessus nous permet de connaître le temps exact d'absorption que nous allons prendre en considération pendant le gâchage de nos bétons et nos coulis d'étude (cf. Gâchage des bétons chapitre 4).

• Composition chimique par DRX

Les résultats de caractérisation cristallographique par DRX des granulats, présentés en Figure 2.11 nous montrent qu'ils se composent principalement de calcite.

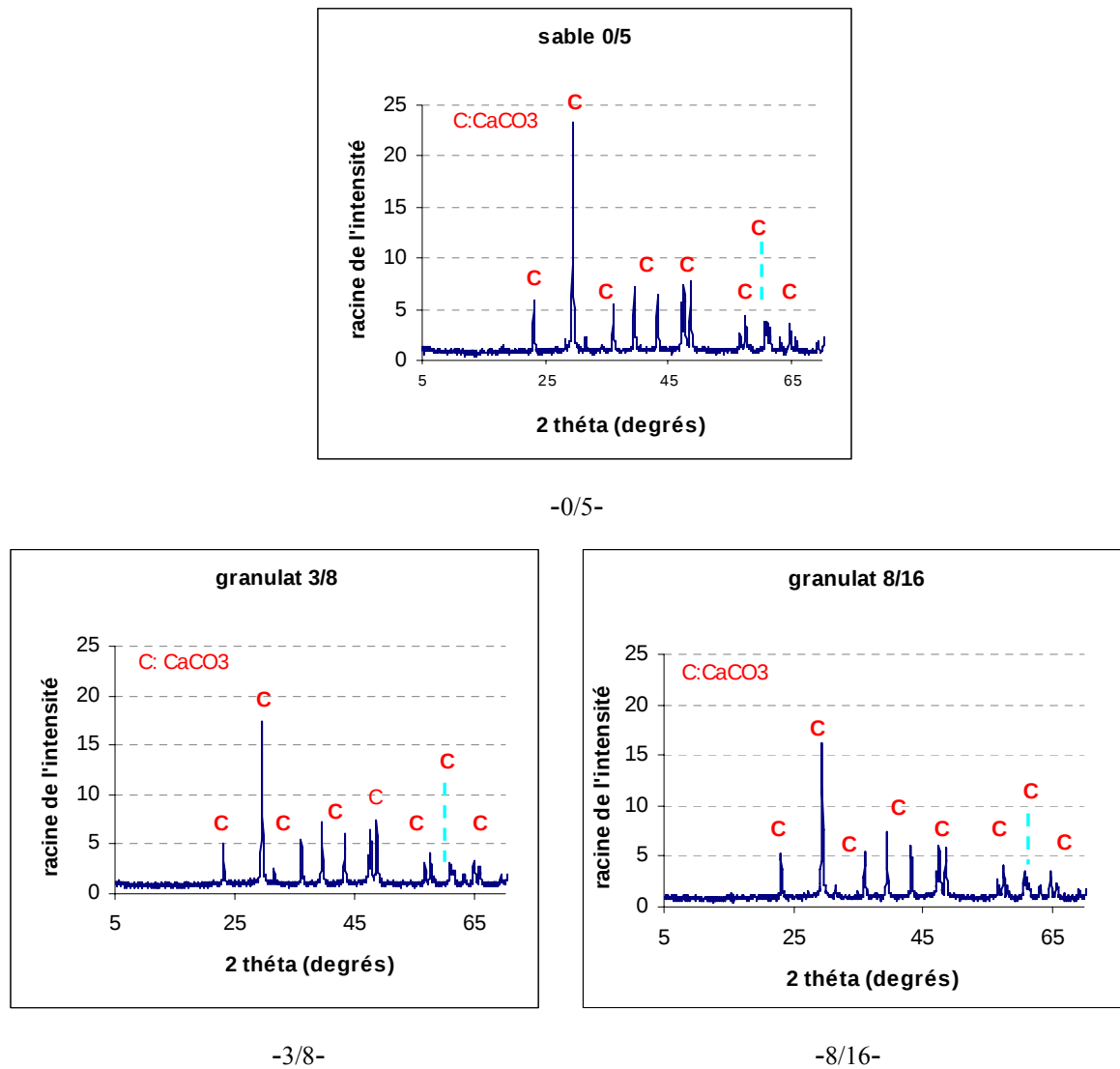


Figure 2.11: Caractérisation cristallographique des granulats par DRX

• *Caractéristiques morphologiques et mécaniques des granulats*

Les essais mécaniques et morphologiques ont été réalisés au hall Darcy (Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans). Les résultats sont résumés sur le Tableau 2.5.

Classe granulaire	Essai au bleu	Propreté du sable	Los Angeles	Micro Deval
Normes	NFP 18-592	NFP 18-597	NFP.18-573	NFP.18- 572
0/5	0,17	57	-	-
3/8	-	-	25,9	23,6
8/16	-	-	23,4	27

Tableau 2.5: Caractéristiques des granulats

Du Tableau 2.5, nous pouvons tirer ce qui suit:

- D'après la norme NFP 18-597 [3], notre sable est sale ($P_s < 75$) mais nous avons préféré éviter le lavage pour être dans les conditions réelles du chantier. En même temps, l'essai au bleu nous a montré que nos fines sont inertes et ne sont pas nocives pour le béton (valeur au bleu < 1).
- Les résultats de Los Angeles et Micro-Deval montrent que nos granulats appartiennent à la catégorie C selon la norme NF P18-540, mais nous n'avons pas le choix vu la grande disponibilité de ces granulats calcaires en Algérie par rapport aux granulats alluvionnaires.

2.1.3 Le superplastifiant

La plupart des bétons modernes incorporent des superplastifiants dans leur formulation. Ces produits "défloculants" améliorent l'ouvrabilité à quantité d'eau constante. Ils permettent d'atteindre des rapports eau/liant inférieurs à 0,50, en conformité avec les spécifications de la norme NF EN 206 [4] pour certaines classes d'exposition, et de fabriquer des bétons compacts à résistance et durabilité élevées. Les superplastifiants actuels sont principalement des polycarboxylates. Ils présentent une grande efficacité.

Le superplastifiant utilisé (Medaflow 30) est un adjuvant à base de polycarboxylates et produit par Granitex [5].

La densité du superplastifiant est mesurée au pycnomètre. Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre. La teneur en extraits secs est mesurée à 105°C (cf. Tableau 2.6)

<i>Superplastifiant</i>	<i>Teneur en extraits secs (%)</i>	<i>Densité</i>	<i>pH</i>
<i>Medaflow 30</i>	30	1,07	6,4

Tableau 2.6: Principales caractéristiques du superplastifiant

La chromatographie par perméation de gel est un essai qui permet la détermination de la masse moléculaire du superplastifiant (cf. Tableau 2.8)

<i>Superplastifiant</i>	<i>Masse moléculaire moyenne en nombre</i>	<i>Masse moléculaire moyenne en masse</i>	<i>Indice de polydispersité</i>
<i>Medaflow 30</i>	44700	58714	1,31

Tableau 2.7: Masse moléculaire du superplastifiant

2.2 Méthode des coulis

2.2.1 Introduction

La formulation des bétons adjuvantés et des BHP est une opération plus complexe que celle des bétons classiques, car le nombre de paramètres à gérer est plus élevé. Le point critique consiste souvent à marier un ciment et un superplastifiant, de façon à ce qu'ils conduisent à un mélange fluide (bien que de faible teneur en eau), et ce pendant un temps suffisant pour permettre une mise en œuvre aisée du béton [6].

C'est dans la pâte que résident les composants spécifiques des BHP, d'où l'idée de procéder à des essais sur coulis. Les essais sur bétons venant simplement en vérification des précédents. Depuis quelques années, on pratique beaucoup en France la méthode des coulis, proposée par De Larrard [7], Puch [8], Hanna [9] et Rollet [10]. Elle a été utilisée pour un certain nombre de grands ouvrages français: Pont de Normandie, Pont de Plougastel sur l'Elor, pour mettre au point la formulation des BHP et des bétons adjuvantés du point de vue rhéologique. Cette méthode consiste à chercher l'optimisation de la fluidité du béton à travers le temps d'écoulement du coulis au cône de Marsh modifié [11] (outil normalisé caractérisant la fluidité) avec l'hypothèse que la fluidité du coulis est déterminante dans le béton. La proportion des constituants du coulis reste la même que celle de la pâte dans le béton. Un grand avantage de cette méthode est évidemment sa simplicité, ce qui permet d'alléger grandement le travail de formulation des BHP.

2.2.2 Objectifs

Nos objectifs concernant l'utilisation de la méthode des coulis sont:

- étude de la compatibilité des différents couples ciment - superplastifiant;
- suivi du comportement rhéologique des coulis dans le temps ;
- optimiser des formules de bétons à partir d'essais effectués sur coulis (formuler des bétons comparables d'un point de vue ouvrabilité, c'est à dire ayant un affaissement au cône d'Abrams proche);
- générer un modèle empirique reproduisant les temps d'écoulement en fonction du rapport E/C, du dosage du superplastifiant en extrait sec et du type de ciment.

2.2.3 Présentation du protocole

Nous avons utilisé une nouvelle méthode dite « la méthode des coulis adaptée » qui a été proposée par l'AFREM [12]. La modification essentielle est l'ajout dans le coulis de la partie

fine du sable dont la taille des grains est inférieure à 2 mm. Cette méthode des coulis consiste à mesurer le temps d'écoulement d'un demi-litre de coulis placé dans un cône de Marsh (cf. Figure 2.12) muni d'un ajutage cylindrique en partie inférieure du tronc conique. Le diamètre de l'ajutage peut être choisi en se basant sur les propriétés rhéologiques des coulis pour obtenir un temps d'écoulement significatif. Pour notre étude, nous avons adopté un diamètre de 12,5 mm.

2.2.4 Formulation du coulis

Pour déterminer la composition du coulis de départ, il était nécessaire de commencer par formuler un premier béton de référence. Pour ce faire, nous avons fixé arbitrairement le dosage en ciment à 450 kg/m^3 et nous avons appliqué la méthode de Dreux Gorisse pour le calcul des pourcentages des différents granulats à l'aide de la courbe granulométrique. Par la suite, la formule du coulis a été extraite de cette formulation.

Le rapport E/C a été testé de 0,3 à 0,5 et le dosage en superplastifiant (SP) a été aussi testé entre 0,05 % et 2,25 % en extrait sec par rapport à la masse du ciment, conformément aux spécifications de la norme [13] en fixant le rapport C/S = 0,8 pour tous les coulis.

Ces coulis ont été préalablement malaxés de façon à obtenir un système bien défloculé. Le gâchage a été réalisé de la manière suivante [14] :



Figure 2.12: Préparation du coulis (malaxage et écoulement au cône de Marsh)

- introduire l'eau et le 1/3 de la quantité du superplastifiant dans le malaxeur à mortier et démarrer en vitesse lente pendant 15 sec pour bien disperser l'adjuvant. Eteindre le moteur ;
- verser le ciment et remettre en vitesse lente pendant 30 sec puis arrêter;

- introduire directement le sable. Remettre ensuite en vitesse lente pendant 30 sec puis en vitesse rapide pendant aussi 30 sec;
- stopper le moteur 30 sec pour râcler les bords du récipient;
- rajouter les 2/3 du superplastifiant et remettre en route en vitesse rapide pendant 2 min.

Nous avons préféré adopter ce mode d'introduction de l'adjuvant en fractionné que celui différé car pour ce dernier mode, le béton sortant du malaxeur risque d'être trop sec et ne pas permettre au superplastifiant d'avoir tout l'effet souhaité en raison d'une mauvaise dispersion

La première mesure du temps d'écoulement de 500 ml de coulis est faite juste après la fin du malaxage. Ensuite, le coulis est placé dans un récipient recouvert d'un film plastique pour éviter toute évaporation d'eau. Une deuxième mesure de temps d'écoulement est effectuée après 30 min de repos et une troisième mesure après 60 min, en prenant le soin de malaxer à nouveau le coulis pendant 30 sec en vitesse lente.

2.2.5 Evaluation de la compatibilité ciment-superplastifiant

L'action d'un superplastifiant, vis-à-vis d'un ciment, n'est pas toujours celle attendue. Des contres performances, voire des incompatibilités totales sont observées. P-C. Aitcin et al. [15] décrivent une méthode permettant d'apprécier l'interaction ciment/adjuvant. Elle est basée sur l'écoulement au cône de Marsh d'un coulis de ciment de rapport $E/C = 0,35$ par comparaison des mesures à $t = 5$ min et $t = 60$ min (cf. Figure 2.13). Les auteurs émettent un diagnostic sur l'état du couple ciment/superplastifiant.

Ce type de courbe nous renseigne sur trois points essentiels qui gouvernent le comportement rhéologique de la combinaison ciment-superplastifiant étudiée.

- le dosage critique correspond au point de saturation (cassure dans la courbe);
- le degré de fluidité atteint pour ce dosage critique (temps d'écoulement);
- l'évolution dans le temps de la fluidité de la combinaison ciment-superplastifiant (position relative des deux courbes à 5 et 60 min).

En étudiant la compatibilité ciment-superplastifiant, on peut se retrouver face à une des quatre situations suivantes :

- le cas (a) correspond à une compatibilité parfaite entre le ciment et l'adjuvant, le dosage de saturation est relativement faible de l'ordre de 1%, le temps d'écoulement est de 50 sec. La

distance verticale entre la courbe d'écoulement à 5 et 60 min est assez faible, traduisant ainsi l'inexistence de dégradation dans la rhéologie du coulis durant la première heure qui suit le malaxage.

- le cas (b) montre le cas d'une forte incompatibilité, le point de saturation est nettement moins bien défini que dans le cas précédent, ses coordonnées sont (1,35 %, 68 sec); le coulis initial n'est pas très fluide, à 1 heure le point de saturation s'est déplacé (2 %, 85 sec). Le ciment consomme beaucoup de superplastifiant et les performances rhéologiques sont très médiocres.

- les cas (c) et (d) représentent des cas intermédiaires. Dans le cas (c), on a le cas d'une combinaison ciment-superplastifiant qui présente un excellent comportement rhéologique à court terme, mais qui se dégrade avec le temps. Par contre, dans le cas (d), on est en présence d'une combinaison qui ne présente pas un excellent comportement rhéologique initial (dosage de saturation et temps d'écoulement élevés), mais dont la rhéologie ne se détériore pas dans le temps.

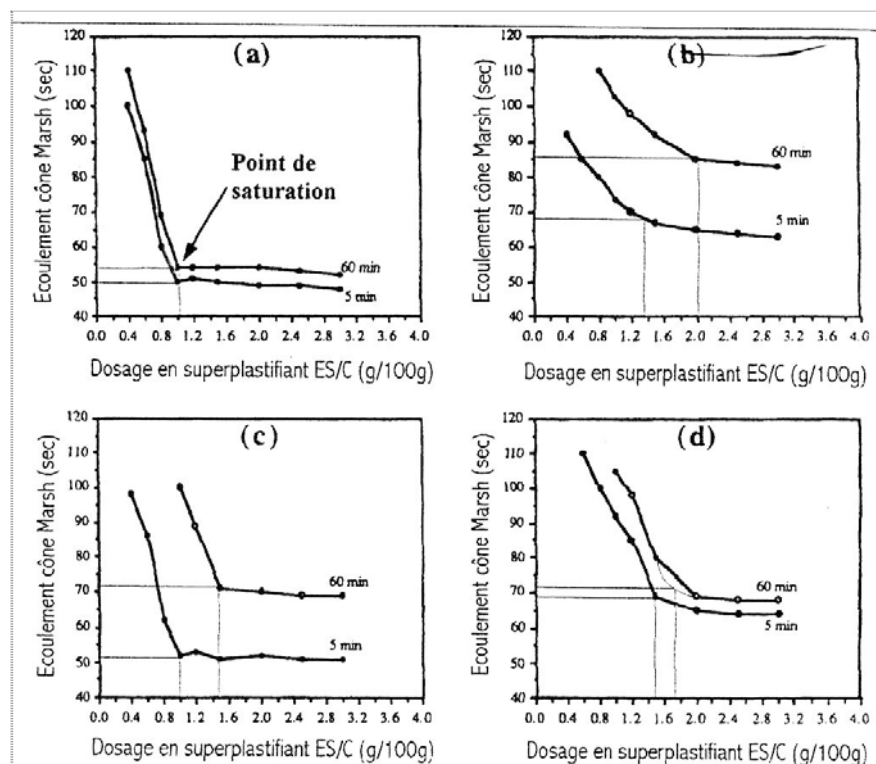


Figure 2.13: Différents comportements rhéologiques [15]

Coulis E/C=0,35, T=22°C

2.2.6 Cas d'incompatibilité ciment-superplastifiant

Lors de l'utilisation de superplastifiants dans la confection des bétons, l'incompatibilité ciment /adjuvant peut provenir d'un ciment trop réactif ou d'un superplastifiant aux performances insuffisantes. Certains ciments en présence de certains types de superplastifiants peuvent parfois présenter des prises aléatoires, allant d'un retard de plusieurs heures à une fausse prise immédiate, voire une prise rapide ou raidissement.

Teoreanu I. et Moldovan V. [16] ont constaté que les dosages très élevés en superplastifiant (supérieurs à 3% d'extrait sec) conduisent à des raidissements rapides des bétons. Fontaine [17] a également observé que les ciments faiblement sulfatés donnent lieu à des phénomènes de prise rapide lorsque le dosage en superplastifiant est augmenté jusqu'à 3%.

2.3 Résultats de la méthode des coulis

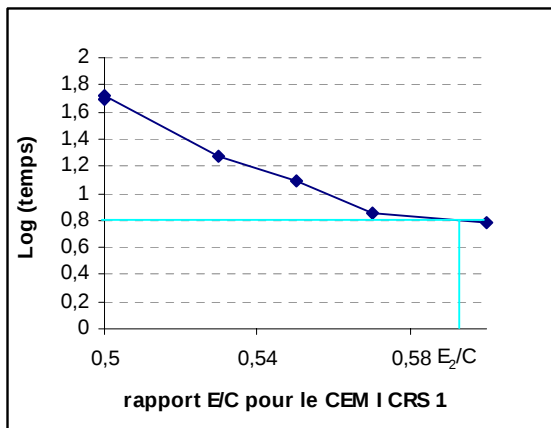
2.3.1 Détermination du dosage de saturation et la réduction d'eau

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence du rapport E/C pour les coulis non adjuvantés, et dans un second temps nous faisons varier le dosage en SP pour chaque rapport E/C.

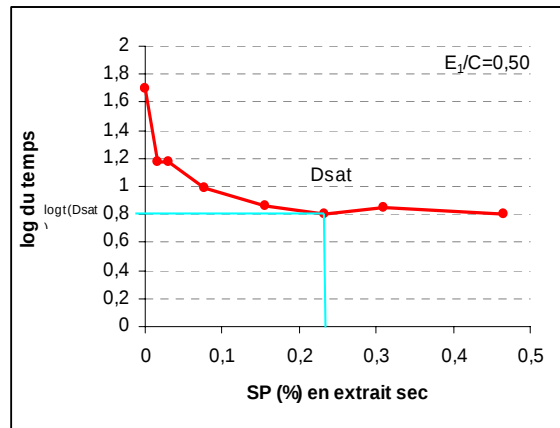
Nous prenons à titre d'exemple ces deux couples (CEM I (2) sans SP, CEM I (2) à E/C=0.50 avec SP), (CEM II sans SP, CEM II à E/C = 0,30 avec SP).

- Le dosage de saturation est le dosage au-dessus duquel aucune augmentation significative de la fluidité du coulis n'est obtenue, c'est le point qui correspond au plateau de la courbe.
- De la Figure 2.14 et la Figure 2.15 nous tirons la réduction d'eau qu'un superplastifiant offre comme suit: à partir de la courbe du coulis sans adjuvant, on tire le E_2/C qui nous donne une même fluidité obtenue avec le coulis dosé à saturation et qui a un rapport E_1/C et on calcule la réduction d'eau suivant la formule suivante :

$$R_E = \frac{E_2 - E_1}{E_2} \quad \text{Equation 2.1}$$

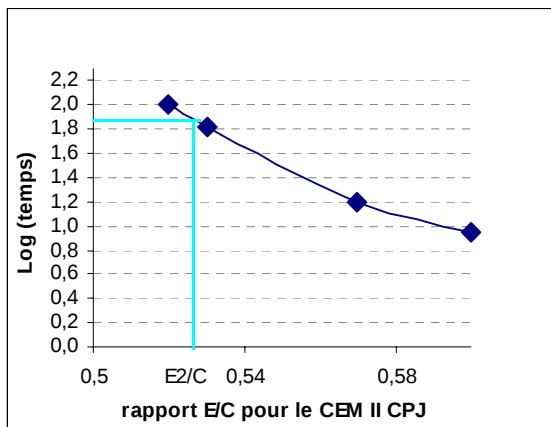


Coulis à base de C3 sans SP

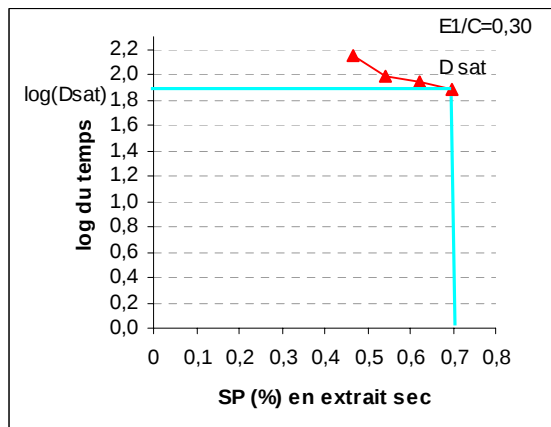


Coulis à base de C3 avec SP

Figure 2.14: Détermination du dosage de saturation et de la réduction d'eau pour un coulis à base de C3



Coulis à base de C2 sans SP



Coulis à base de C2 avec SP

Figure 2.15: Détermination du dosage de saturation et de la réduction d'eau pour un coulis à base de C2

Tableau 2.8 récapitule les références, les dosages de saturation, les fluidités et les réductions d'eau offertes par le superplastifiant pour tous les coulis d'étude.

D'après ce tableau, nous constatons que les dosages de saturation sont assez élevés, de l'ordre de 1,20 % à 2,25 % pour les rapports E/C faibles.

<i>Ciment</i>	<i>E/C</i>	<i>Référence coulis</i>	<i>Dsat (%)</i>	<i>Dsat (%) extrait sec</i>	<i>Fluidité (log temps)</i>	<i>R eau (%)</i>
<i>CEM I (2) C3</i>	0.30	C3 0,30	2,25	0,697	1,785	39,76
	0.35	C3 0,35	1,20	0,372	1,539	31,64
	0.40	C3 0,40	1,00	0,31	1,206	25,51
	0.44	C3 0,44	0,75	0,232	1,104	20,00
	0.48	C3 0,48	0,75	0,232	0,865	18,75
	0.50	C3 0,50	0,75	0,232	0,800	14,68
<i>CEM I (1) C1</i>	0.30	C1 0,30	2,00	0,620	2,029	41,75
	0.35	C1 0,35	1,50	0,465	1,703	33,21
	0.40	C1 0,40	1,00	0,310	1,301	27,56
	0.44	C1 0,45	1,00	0,310	1,272	20,58
	0.50	C1 0,50	0,75	0,232	0,942	15,97
<i>CEM II C2</i>	0.30	C2 0,30	2,25	0,697	1,886	42,86
	0.35	C2 0,35	1,75	0,542	1,544	35,90
	0.40	C2 0,40	1,20	0,372	1,308	28,70
	0.44	C2 0,45	1,00	0,310	1,141	23,48
	0.50	C2 0,50	0,75	0,232	0,880	17,08

Tableau 2.8: Récapitulation des dosages de saturation et de la réduction d'eau offerte pour tous les coulis d'étude

La Figure 2.16 nous montre que la réduction d'eau est plus importante avec l'utilisation du ciment CEM II (C2) Ce ciment possède la plus forte surface spécifique, il est donc prévisible qu'il s'agisse du ciment ayant le plus besoin d'adjuvant.

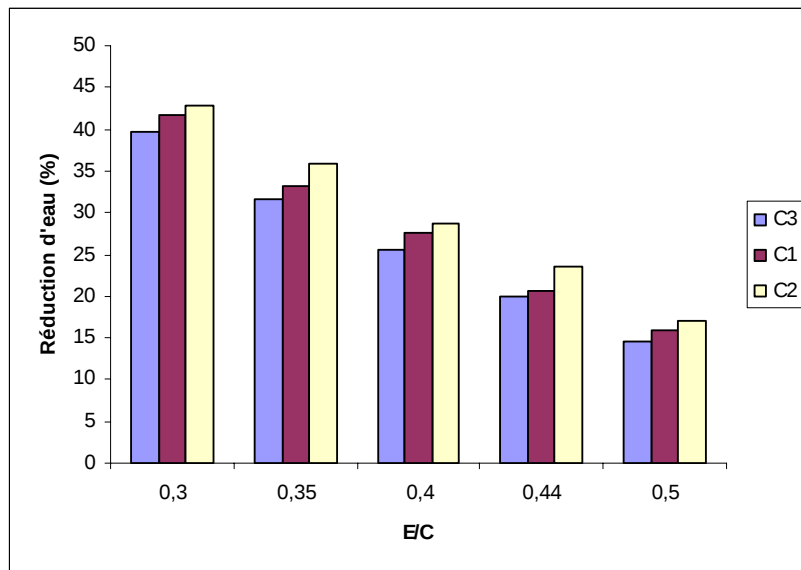


Figure 2.16: Evolution de la réduction d'eau en fonction du type de ciment et du rapport E/C

2.3.2 Influence du rapport E/C et du dosage en superplastifiant

Les mesures sur coulis des différents ciments sont présentées sur la Figure 2.17 pour le CEM I (2), la Figure 2.18 pour le CEM I (1) et la Figure 2.19 pour le CEM II.

D'après ces figures, nous constatons que :

- le temps d'écoulement diminue avec l'augmentation du dosage en superplastifiant puis se stabilise;
- la fluidité du coulis diminue dans le cas de surdosage, donc tout ajout de superplastifiant au-delà du dosage de saturation est potentiellement nuisible;
- plus le rapport E/C diminue, plus l'efficacité du superplastifiant augmente;
- pour des valeurs inférieures à celles que nous avons représenté, le coulis reste figé dans le cône;
- nous n'avons pas dépassé un dosage de 2,25 % en superplastifiant car la fiche technique préconise un dosage limite égal à 2 %.

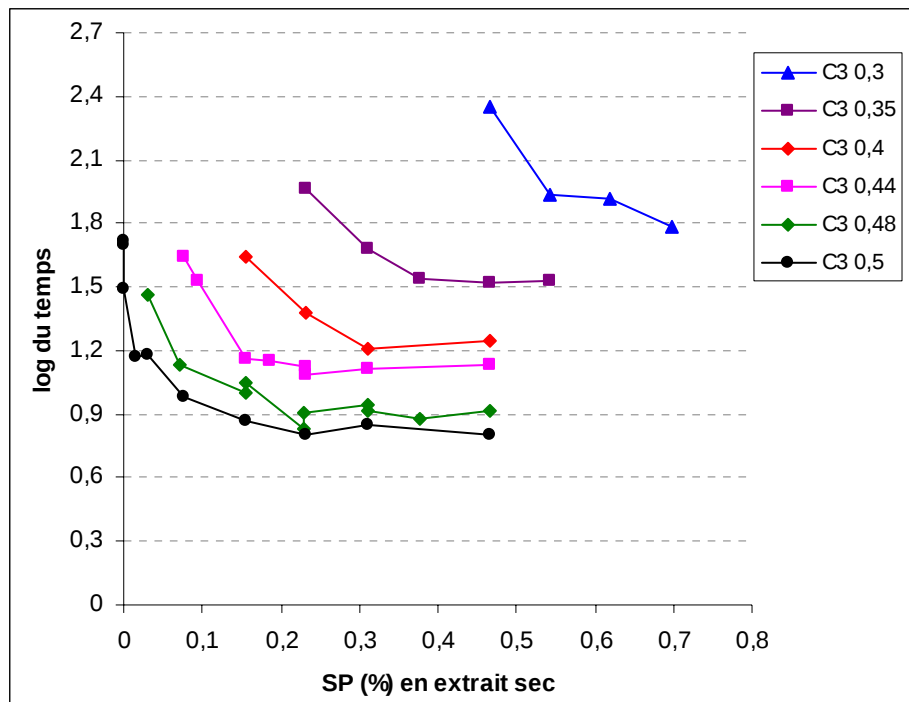


Figure 2.17: Evolution du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de CEM I (2) « C3 »

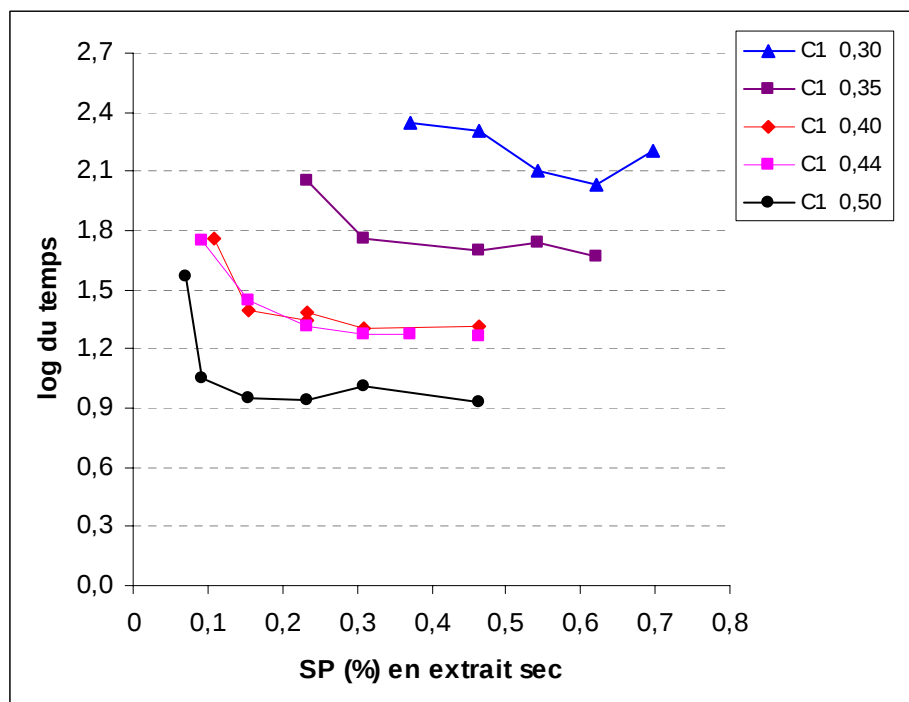


Figure 2.18: Evolution du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de CEM I (1) « C1 »

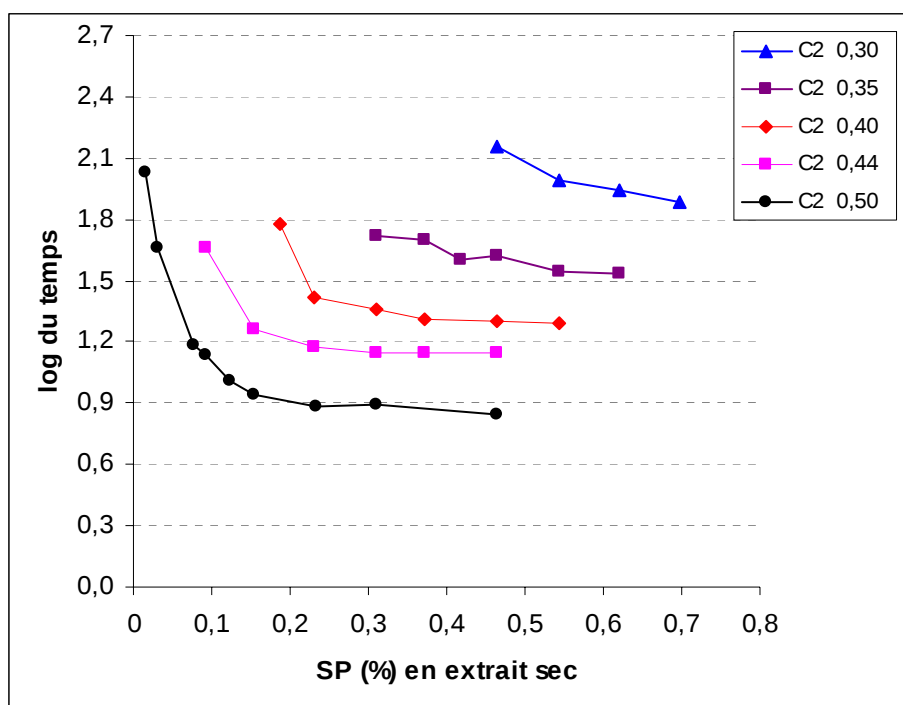


Figure 2.19: Temps du temps d'écoulement en fonction du dosage en superplastifiant pour les coulis à base de CEM II « C2 »

2.3.3 Influence du temps sur la rhéologie des coulis

Afin de suivre l'évolution de la rhéologie du coulis dans le temps, nous avons mesuré le temps d'écoulement des différents coulis ½ heure et 1 heure après la première mesure qui est juste après le gâchage. D'après De Larrard [18], le temps d'attente d'une heure est un temps où les mesures d'écoulement sont stables et offrent une bonne répétabilité. Ceci a été confirmé lors de précédents travaux [19].

Nous constatons d'une manière générale d'après les figures 2.20 et 2.21 que les deux ciments sont compatibles avec le Medaflo 30 du fait que leur fluidité ne se détériore pas avec le temps. Par contre, pour les coulis à base de C1, la fluidité à ½ heure et à 1 heure est supérieure à celle immédiate pour les coulis ayant un rapport E/C = 0,30 et un dosage élevé en superplastifiant. Pour ces cas, le pouvoir fluidifiant du superplastifiant augmente avec le temps.

Pour les coulis à base de C2 ayant le rapport E/C élevé (0,40 à 0,50), nous remarquons qu'une augmentation de la fluidification avec le temps se produit au-delà du dosage de saturation. Ce phénomène physico-chimique est appelé refluidification [20].

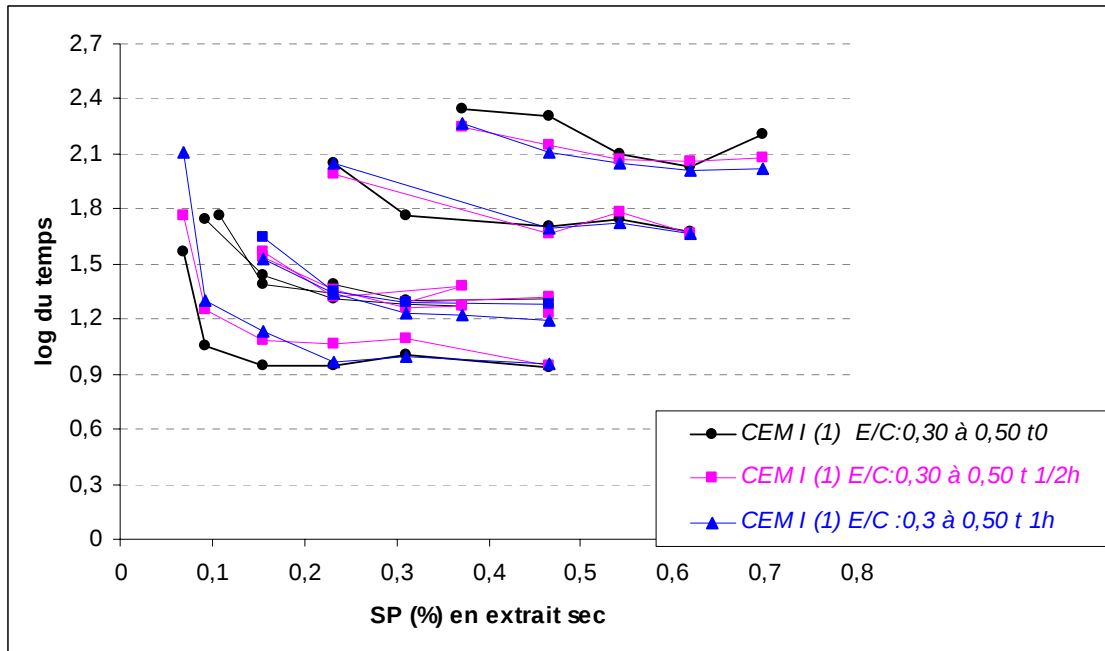


Figure 2.20: Evolution du temps d'écoulement des coulis à base de C1 en fonction du temps

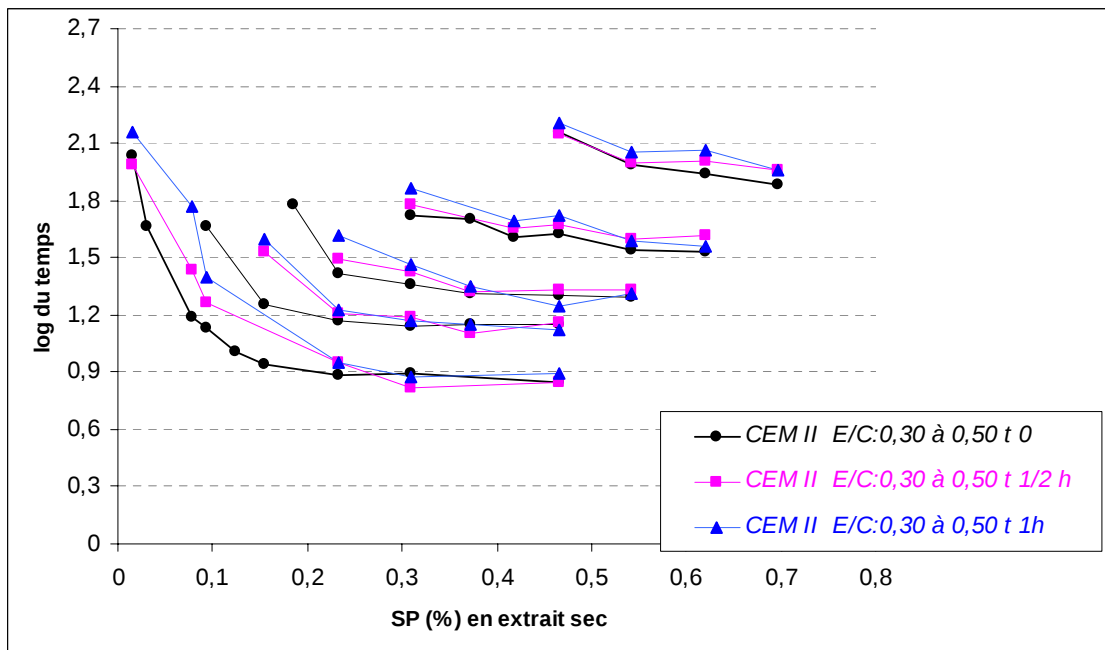


Figure 2.21: Evolution du temps d'écoulement des coulis à base de C2 en fonction du temps

2.3.4 Coulis retenus pour les bétons d'étude

Choix des rapports E/C pour la formulation des bétons d'étude

Le choix des rapports E/C de 0,63 et 0,67 avec un dosage habituel en ciment de 350 kg/m³ est justifié par le besoin de générer des bétons de porosité à la fois importante et grossière, de manière à accélérer le mécanisme de transfert du gaz carbonique dans le béton.

Les bétons ayant un rapport E/C de 0,5 sont d'habitude considérés comme des bétons « standards ». De nombreux résultats expérimentaux sur la carbonatation les concernant sont disponibles dans la littérature.

Le choix des bétons ayant un rapport E/C de 0,35 est fait dans le but d'étudier l'influence de la carbonatation sur les BHP.

Formulation des coulis retenus pour l'étude

Notre objectif est de formuler pour chaque rapport E/C deux coulis à base de deux ciments (C1 et C2), ayant un même temps d'écoulement et à dosage en superplastifiant différent, afin d'obtenir des affaissements au cône d'Abrams des bétons équivalents à ceux d'un béton plastique.

Les temps d'écoulement en fonction des dosages en adjuvant pour les coulis retenus sont représentés sur les Figures 2.18 et 2.19 et les différents coulis sont résumés dans le Tableau 2.9 ci-dessous.

coulis	CEM I 0,35	CEM II 0,35	CEM I 0,50	CEM II 0,50	CEM I 0,63	CEM II 0,67
ciment	CEM I	CEM II	CEM I	CEM II	CEM I	CEM II
E/C	0,35	0,35	0,50	0,50	0,63	0,67
% en SP	1	1,2	0,3	0,4	Sans sp	Sans sp
Log (t)	1,76	1,69	1,05	1,00	1,02	0,97

Tableau 2.9: Coulis retenus pour l'étude des bétons

2.3.5 Conclusion

La méthode des coulis s'appuie sur l'idée suivante: c'est dans la partie fine du béton que se concentre l'essentiel de la surface des grains. Or, c'est sur cette surface que le superplastifiant va agir.

Ainsi, en « extrayant » du béton frais la pâte de ciment contenant l'eau, les grains fins de ciment et le superplastifiant, nous obtenons un coulis dont la fluidité donnera une image du comportement à l'état frais du béton.

La compatibilité de différents couples ciment-superplastifiant peut être étudiée par la méthode des coulis. Elle permet de caractériser les interactions des deux matériaux et d'optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour chaque type de ciment.

Dans notre étude, nous constatons que les trois types de ciments sont compatibles avec le Medaflow 30, donc ces couples peuvent être utilisés pour la formulation de nos bétons d'étude.

2.4 Prédiction du comportement rhéologique

2.4.1 Comportement rhéologique des coulis

Le comportement rhéologique du coulis peut être étudié de manière plus complète à l'aide des rhéomètres. De nombreuses études dans la littérature [21], [22], [23] ont montré que les coulis cimentaires sont des fluides visco-plastiques présentant un seuil d'écoulement.

Parmi différents modèles rhéologiques simples tenant compte de l'existence du seuil d'écoulement, le modèle de Herschel-Bulkley [24] est caractérisé par trois paramètres : seuil d'écoulement τ_0 , consistance K et exposant n qui relie la contrainte τ à la vitesse de cisaillement γ par la relation suivante :

$$\gamma = 0 \quad \text{si} \quad \tau < \tau_0 \quad \text{Equation 2.2}$$

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad \text{si} \quad \tau \geq \tau_0 \quad \text{Equation 2.3}$$

Le modèle de Herschel-Bulkley permet de mieux décrire, comparativement au modèle de Bingham pour lequel $n=1$ [25], le comportement rhéologique des coulis de formulation très variée et de tenir compte convenablement de la courbure de la courbe d'écoulement à faible vitesse de cisaillement [26].

V.H Nguyen [27] a relié les paramètres rhéologiques intrinsèques des coulis avec le temps d'écoulement dans le but de comprendre l'influence de chaque paramètre sur le temps d'écoulement. Il a constaté que le temps d'écoulement est quasiment proportionnel à la consistance K et augmente rapidement avec le seuil de cisaillement et l'exposant n et il a conclu que le paramètre n joue le rôle le plus important sur le temps d'écoulement au cône de Marsh.

Les rhéomètres donnent une meilleure définition des propriétés d'écoulement des matériaux cimentaires. Ils fournissent les grandeurs rhéologiques fondamentales (seuil d'écoulement, viscosité plastique) et permettent de tracer des courbes d'écoulement caractéristiques des différents types de fluide.

Faute de disposer d'un rhéomètre, nous nous sommes limités à mesurer le temps d'écoulement au cône de Marsh en utilisant la méthode des coulisses pour définir les dosages de saturation et pour identifier la compatibilité des couples ciment-superplastifiant.

2.4.2 Prédiction du comportement rhéologique

A partir des résultats de l'étude rhéologique basée sur la méthode des coulisses, un modèle empirique présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant a été établi. Ce modèle peut servir à prévoir l'ouvrabilité des bétons adjuvantés réalisés avec ces ciments et le superplastifiant utilisé.

2.4.2.1 Différents modèles proposés:

A partir de la forme des diagrammes présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant, nous avons proposé plusieurs équations mathématiques qui présentent quelques avantages et quelques inconvénients (cf. Tableau 2.10).

Finalement, nous avons opté pour le cinquième modèle du fait qu'il représente le meilleur compromis.

<i>Modèle 1</i>	$\log\left(\frac{t}{t_{sat}}\right) = \frac{\alpha}{(sp - sp_{min})^\beta}$
<i>Paramètres</i>	α : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité proportionnelle)
	Sp_{min} : teneur minimale en adjuvant pour obtenir un écoulement
	β : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité puissance)
	t_{sat} : temps d'écoulement minimum à la saturation
<i>Avantages</i>	- permet de relativement bien reproduire les expériences - t_{sat} : relativement précis à déterminer géométriquement
<i>Inconvénients</i>	- 4 paramètres à déterminer - α et β ne peuvent pas être déterminés géométriquement et n'ont donc pas de sens physique clair - paramètre sp_{min} difficile à déterminer avec précision

Tableau 2.10: Tableau récapitulatif du modèle 1

<i>Modèle 2</i>	$\log\left(\frac{t}{t_{\max}}\right) = -\alpha \left(1 - e^{-\frac{sp - sp_{\min}}{\beta}}\right)$
<i>Paramètres</i>	$sp_{\min}$: teneur minimale en adjuvant pour obtenir un écoulement $t_{\max}$: temps d'écoulement maximal correspondant à $sp_{\min}$ α : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité proportionnelle) β : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité puissance)
<i>Avantages</i>	- permet de très bien reproduire les expériences
<i>Inconvénients</i>	- 4 paramètres à déterminer - α et β ne peuvent pas être déterminés géométriquement et n'ont donc pas de sens physique clair - paramètre $sp_{\min}$ difficile à déterminer avec précision - paramètre $t_{\max}$ théoriquement impossible à déterminer

Tableau 2.11: Tableau récapitulatif du modèle 2

<i>Modèle 3</i>	$\log\left(\frac{t}{t_{\text{sat}}}\right) = \alpha (sp_{\text{sat}} - sp)^{\beta}$
<i>Paramètres</i>	sp_{sat} : dosage en adjuvant à la saturation t_{sat} : temps d'écoulement minimum (à la saturation) α : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité proportionnelle) β : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité puissance)
<i>Avantages</i>	- permet de relativement bien reproduire les expériences - basé sur Sp_{sat} et t_{sat}, relativement précis à déterminer géométriquement
<i>Inconvénients</i>	- 4 paramètres à déterminer - α et β ne peuvent pas être déterminés géométriquement et n'ont donc pas de sens physique clair

Tableau 2.12: Tableau récapitulatif du modèle 3

<i>Modèle 4</i>	$\log\left(\frac{t}{t_{sat}}\right) = \alpha \left(e^{\frac{sp_{sat} - sp}{\beta}} - 1 \right)$
<i>Paramètres</i>	sp_{sat} : dosage en adjuvant à la saturation t_{sat} : temps d'écoulement minimum (à la saturation) α : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité proportionnelle) β : coefficient d'amplitude (coefficient de sensibilité puissance)
<i>Avantages</i>	- permet de relativement bien reproduire les expériences - basé sur Sp_{sat} et t_{sat}, relativement précis à déterminer géométriquement
<i>Inconvénients</i>	- 4 paramètres à déterminer - α et β ne peuvent pas être déterminés géométriquement et n'ont donc pas de sens physique clair

Tableau 2.13: Tableau récapitulatif du modèle 4

<i>Modèle 5</i>	$\log\left(\frac{t}{t_{sat}}\right) = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{sp_{sat} - sp}{sp_{sat} - sp_{min}}\right)^2}$
<i>Paramètres</i>	sp_{sat} : dosage en adjuvant à la saturation t_{sat} : temps d'écoulement minimum (à la saturation) sp_{min} : Teneur minimale en adjuvant pour obtenir un écoulement
<i>Avantages</i>	- uniquement 3 paramètres à déterminer - tous les paramètres peuvent être déterminés géométriquement - très bonne simulation des expériences
<i>Inconvénients</i>	- sp_{min} relativement difficile à déterminer - l'utilisation d'un modèle elliptique provoque des erreurs de convergence des solveurs habituels, leur utilisation n'est cependant pas nécessaire du fait que tous les paramètres peuvent être déterminés géométriquement

Tableau 2.14: Tableau récapitulatif du modèle 5

2.4.2.2- Description du modèle retenu (modèle 5)

Nous avons adopté le modèle n°5 pour représenter nos résultats expérimentaux. Son équation est basée sur celle d'une ellipse :

$$X^2 + Y^2 = 1 \quad \text{avec} \quad X = \frac{x - x_0}{\alpha} \quad \text{et} \quad Y = \frac{y - y_0}{\beta} \quad \text{Equation 2.4}$$

Les paramètres x_0 et y_0 permettent une translation de l'ellipse dans l'espace, tandis que les paramètres α et β modifient les rayons des axes principaux.

Pour sp variant entre $sp_{\min}$ et sp_{sat} , X varie entre 0 et 1.

Pour t variant entre t_{sat} et $t_{\max}$, Y varie entre 0 et 1.

$$\text{Dans notre cas, nous avons pris } X = \frac{sp_{\text{sat}} - sp}{sp_{\text{sat}} - sp_{\min}} \quad \text{et} \quad Y = \log(t) - \log(t_{\text{sat}}) \quad \text{Equation 2.5}$$

Le paramètre β a été simplifié à 1, ce qui revient à dire que statistiquement il existe toujours une relation de proportionnalité liant $t_{\max}$ et t_{sat} tel que $t_{\max}/t_{\text{sat}} = e$. Ceci est d'autant plus facile à admettre du fait que la mesure de $t_{\max}$ est théoriquement impossible et donc sujette à approximation.

2.4.2.3 Etapes de modélisation:

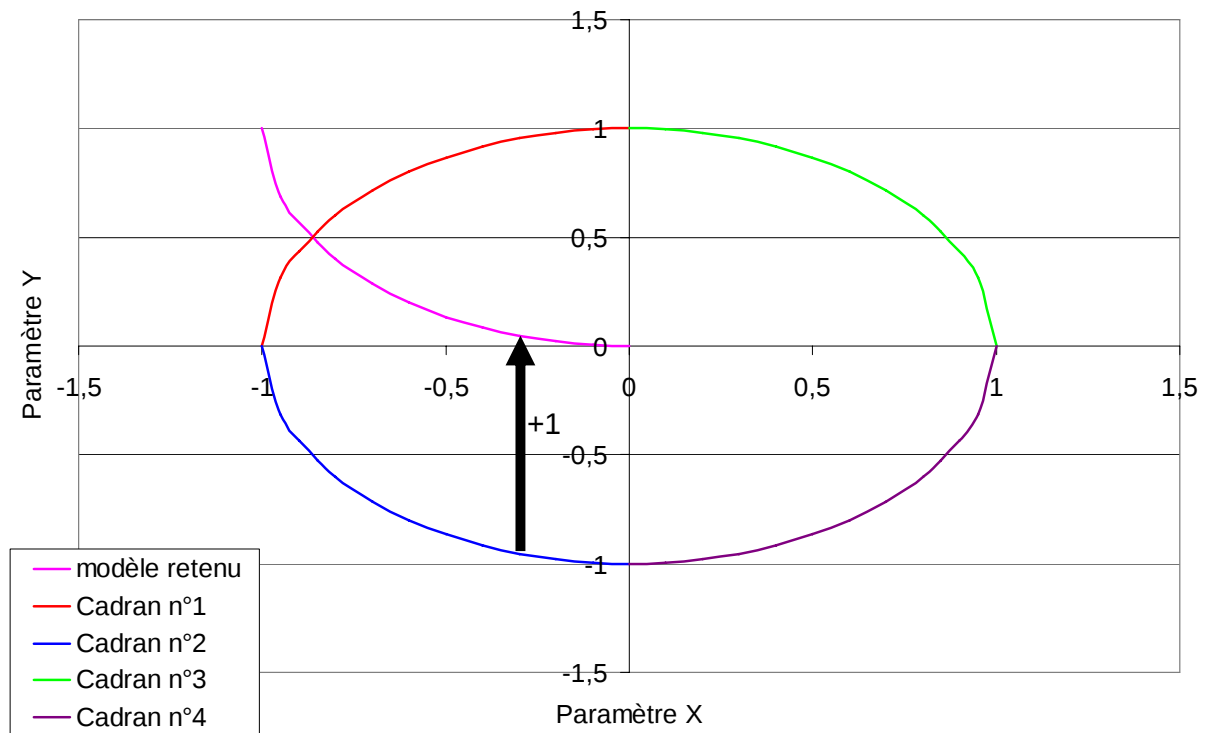


Figure 2.22: Etapes de modélisation

Pour $sp = sp_{\min}$, $X = 1$ et pour $sp = sp_{\text{sat}}$, $X = 0$, ce qui signifie que nous évoluons par défaut sur la partie des $X < 0$ (cadran 1 ou 2) (cf. Figure 2.22)

L'équation $X^2 + Y^2 = 1$ a deux solutions : $Y = \sqrt{1 - X^2}$ et $Y = -\sqrt{1 - X^2}$.

La deuxième solution permet de sélectionner le cadran n°2.

Enfin, pour obtenir la modèle voulu, il suffit d'ajouter 1.

Ainsi, l'équation s'écrit $Y = 1 - \sqrt{1 - X^2}$ ou encore $\log\left(\frac{t}{t_{\text{sat}}}\right) = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{sp_{\text{sat}} - sp}{sp_{\text{sat}} - sp_{\min}}\right)^2}$

Les étapes de génération du modèle sont les suivantes :

- les paramètres sp_{sat} , $sp_{\min}$ et t_{sat} sont déterminés géométriquement à partir des résultats;
- le solveur de Microsoft Excel® est utilisé pour affiner les valeurs de $sp_{\min}$ vu que c'est un paramètre plus difficile à déterminer expérimentalement tout en vérifiant la cohérence avec les bornes imposées par les résultats expérimentaux;
- chaque paramètre sp_{sat} , $sp_{\min}$ et t_{sat} est tracé en fonction du rapport E/C pour tenter de trouver une tendance générale;
- chaque tendance est modélisée par une loi simple (droite, polynôme de degré 2 ou encore loi puissance). Le solveur peut être de nouveau utilisé pour affiner les lois simples obtenues tout

en vérifiant la cohérence avec la première itération. A ce niveau, la convergence de la solution du solveur n'est pas garantie.

Le modèle final est obtenu en remplaçant chaque paramètre par son modèle en fonction du rapport E/C. Le modèle ainsi généré est donc uniquement fonction de la teneur en superplastifiant et du rapport E/C, mais n'est valable que pour un ciment bien identifié et un superplastifiant bien déterminé.

2.4.2.4 - Application du modèle adopté aux différents coulis

a) Application du cinquième modèle au ciment n°1 CEM I (2) « C3 »

a.1- Détermination géométrique de sp_{sat} , sp_{min} et t_{sat} (cas du rapport E/C = 0,44):

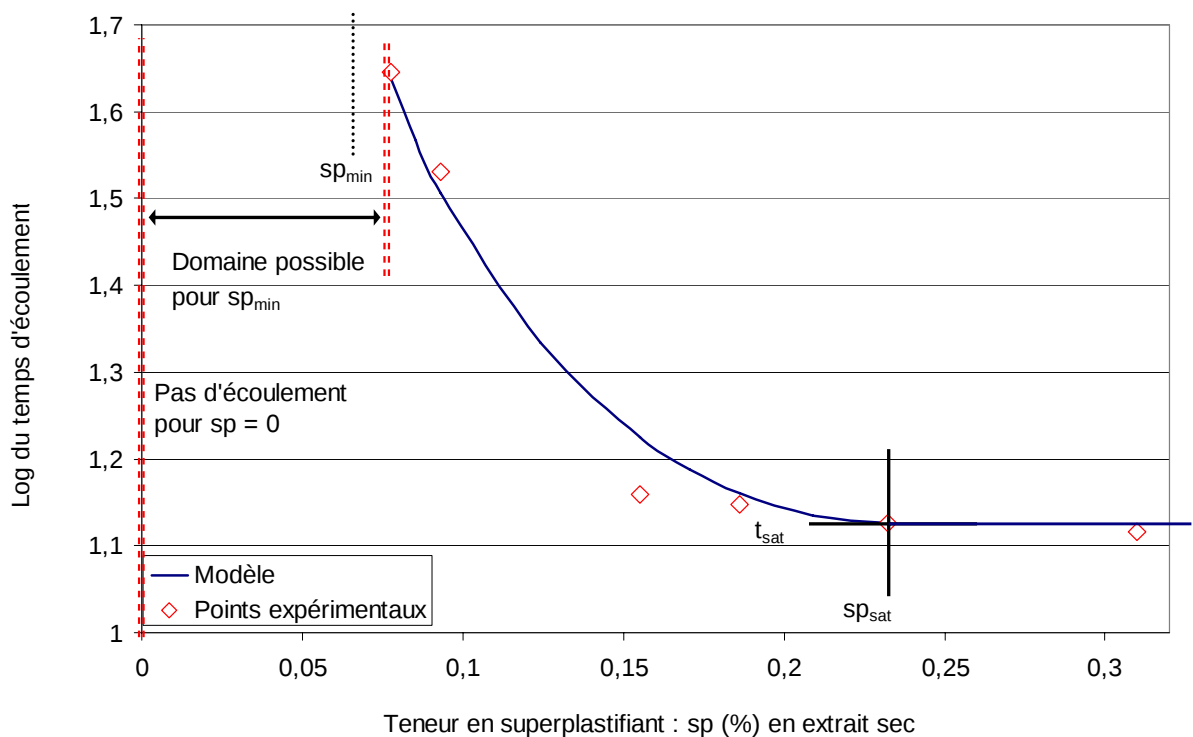


Figure 2.23: Temps d'écoulement en fonction de la teneur en superplastifiant

Dans le cas du ciment n°1, les paramètres retenus sont (cf. Figure 2.23):

$sp_{min} = 0,065$ % en extrait sec

$t_{sat} = 1,13$ s

$sp_{sat} = 0,232$ % en extrait sec

Amélioration de sp_{min} avec un solveur:

Afin de minimiser l'erreur, sp_{min} a été pris égal à: 0,055

a.2- Tendances pour sp_{sat} , sp_{min} et t_{sat} :

Les différents paramètres du modèle sont tracés en fonction du rapport E/C (cf. Figure 2.24, Figure 2.25 et Figure 2.26).

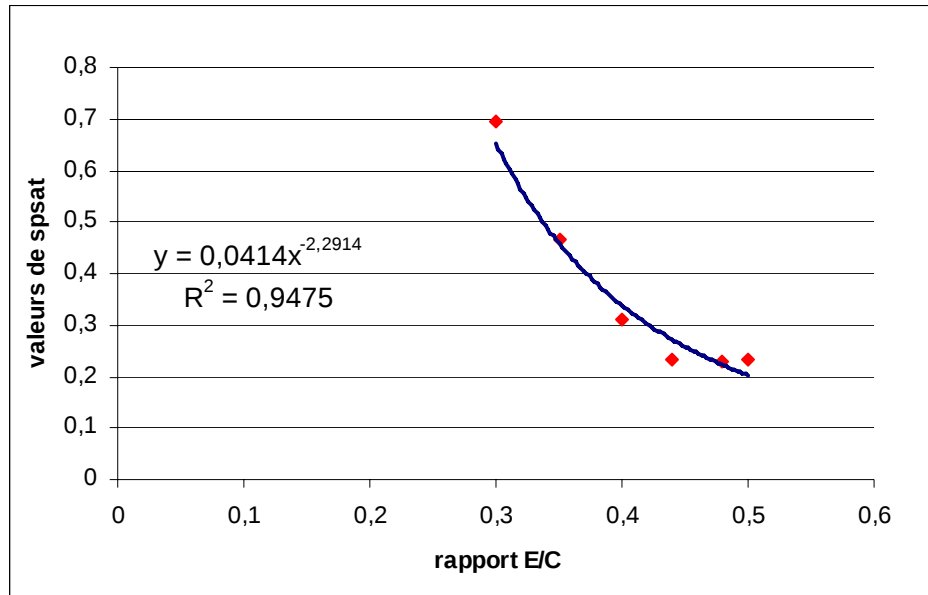


Figure 2.24: Tendance du paramètre sp_{sat} (C3)

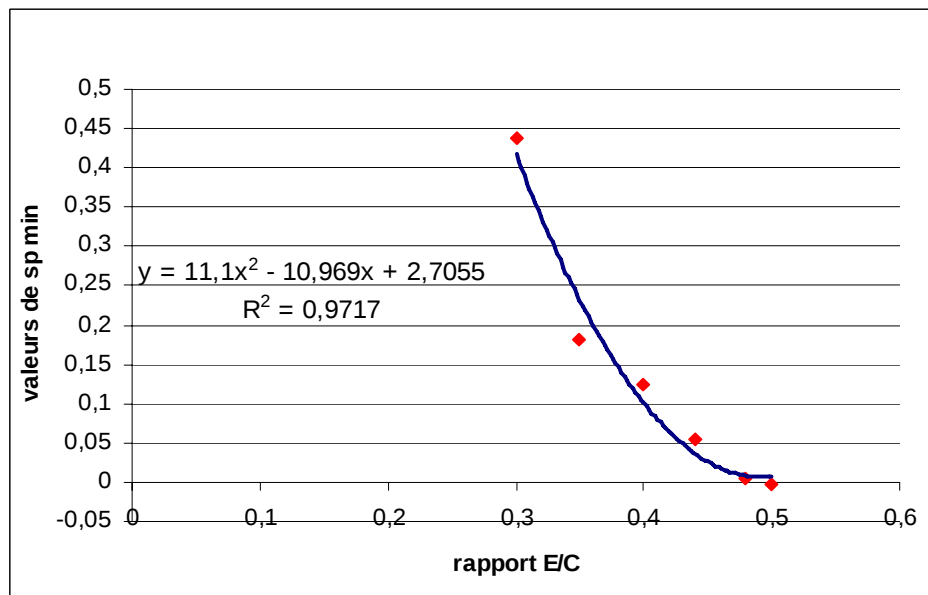


Figure 2.25: Tendance du paramètre sp_{min} (C3)

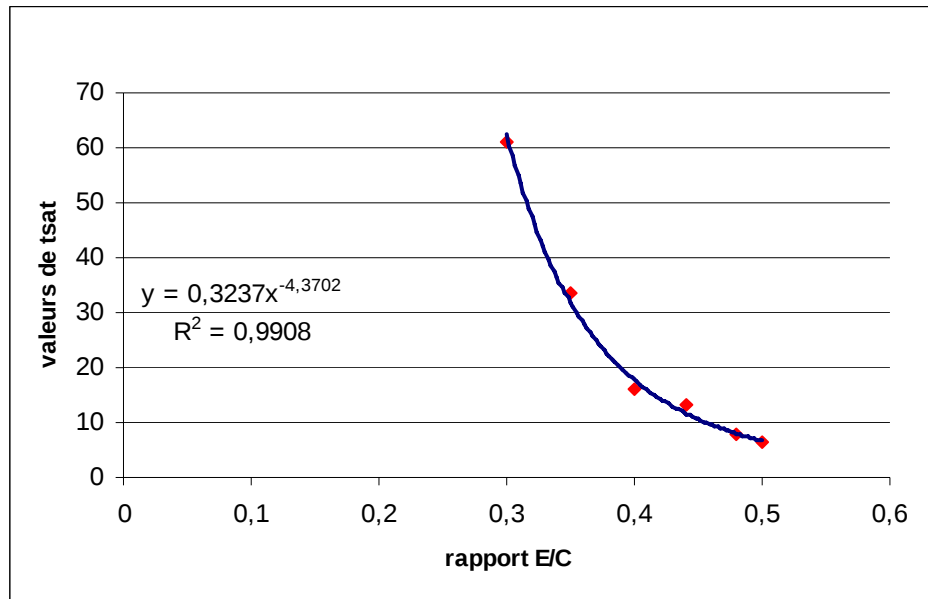


Figure 2.26: Tendance du paramètre t_{sat} (C3)

a.3- Modélisation de chaque paramètre par une loi simple:

A partir des courbes de tendance, nous obtenons les équations 2.6, 2.7 et 2.8.

$$sp_{sat} = 0.041 \left(\frac{E}{C} \right)^{-2.2914} \quad \text{Equation 2.6}$$

$$sp_{min} = 11.1 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 10.969 \frac{E}{C} + 2.7055 \quad \text{Equation 2.7}$$

$$t_{sat} = 0.3237 \left(\frac{E}{C} \right)^{-4.3702} \quad \text{Equation 2.8}$$

a.4- Modèle final pour le ciment n°1 (CEM I (2)) « C3 »:

Par la suite, nous avons remplacé les équations des différents paramètres dans le modèle final (5) que nous avons adopté. L'équation finale est la suivante :

$$\log \left(\frac{t}{0.3237 \left(\frac{E}{C} \right)^{-4.3702}} \right) = 1 - \sqrt{1 - \frac{\left(0.041 \left(\frac{E}{C} \right)^{-2.2914} - SP \right)^2}{\left(0.041 \left(\frac{E}{C} \right)^{-2.2914} \right) - \left(11.1 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 10.69 \frac{E}{C} + 2.7055 \right)}} \quad \text{Equation 2.9}$$

a.5- Aperçu de la validité du modèle:

La Figure 2.27 présente une comparaison entre les temps d'écoulement déterminés par la modélisation proposée et ceux mesurés expérimentalement pour la totalité des coulis testés à base de ciment C3.

Pour tous les coulis, les valeurs se situent à l'intérieur de l'intervalle de confiance de $\pm 2\sigma$ avec $\sigma = 0,098$.

$$\sigma = \frac{\sum \text{ecart}^2}{n - 1} \quad \text{Equation 2.10}$$

Ceci permet de conclure que l'approche proposée reproduit correctement les résultats expérimentaux.

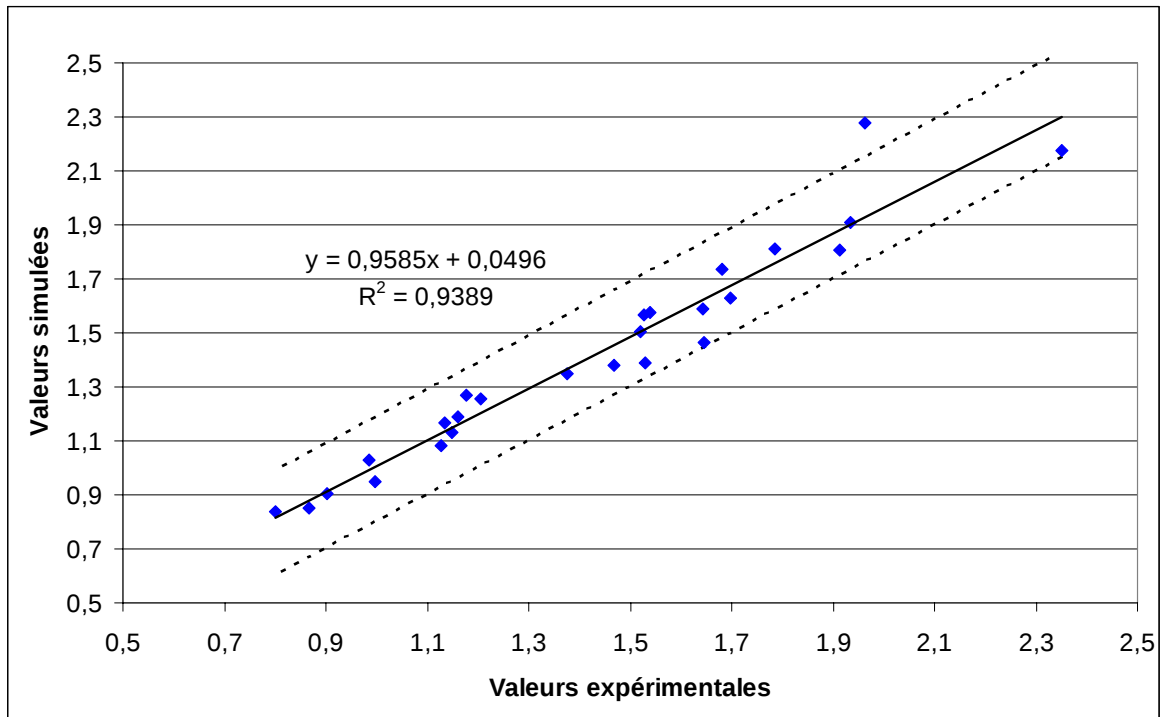


Figure 2.27: Valeurs simulées en fonction des valeurs expérimentales, cas du CEM I (2) « C3 »

Intervalle de confiance établi en prenant $\pm 2\sigma$, avec $\sigma = 0,098$

b) Application du cinquième modèle au ciment n°2 CEM I (1) « C1 »

b.1- Tendances des paramètres pour le ciment n°2 CEM I (1) « C1 »

De la même façon que pour le premier ciment, nous avons tracé les tendances pour les différents paramètres du modèle (cf. Figure 2.28, Figure 2.29 et Figure 2.30)

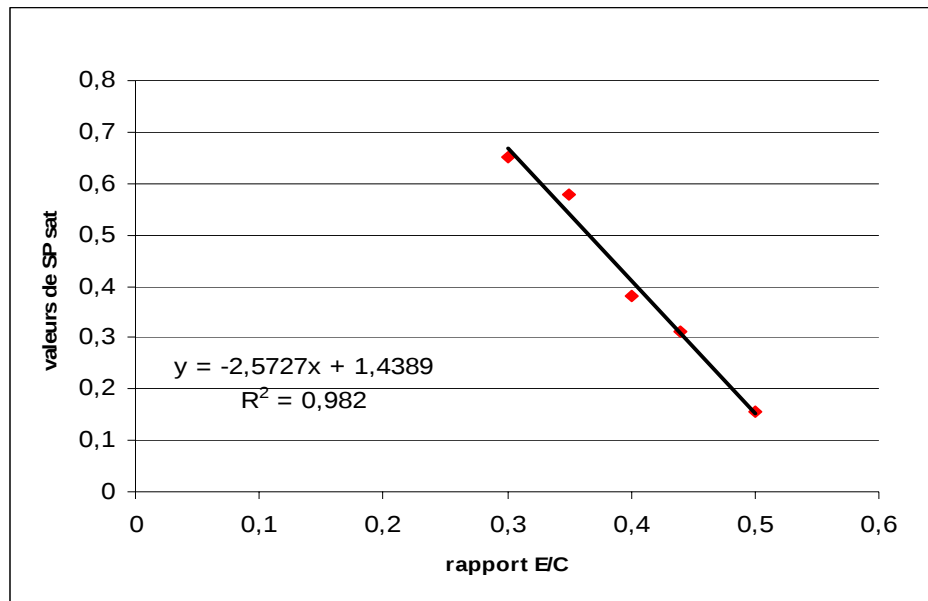


Figure 2.28: Tendance du paramètre sp_{sat} CEM I (1) « C1 »

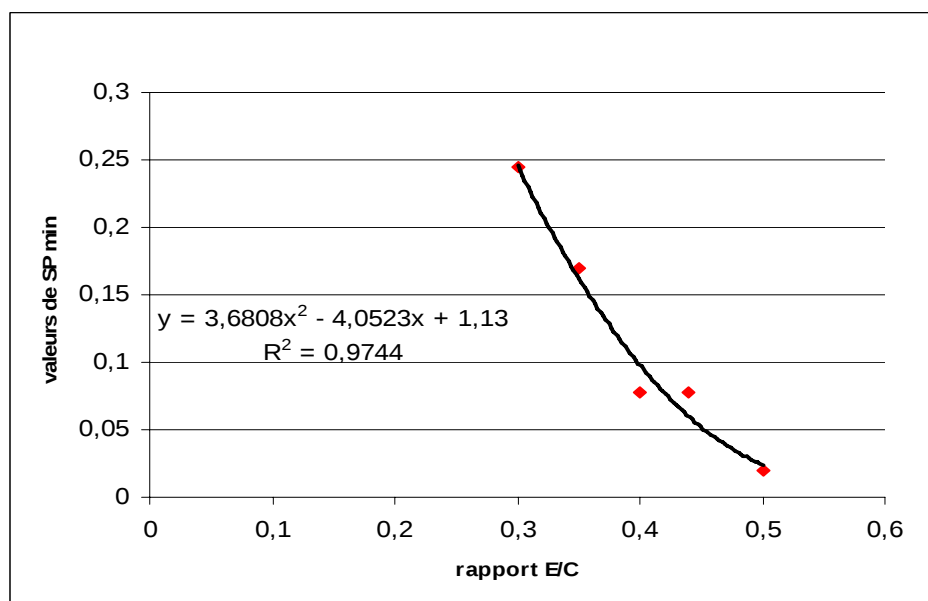
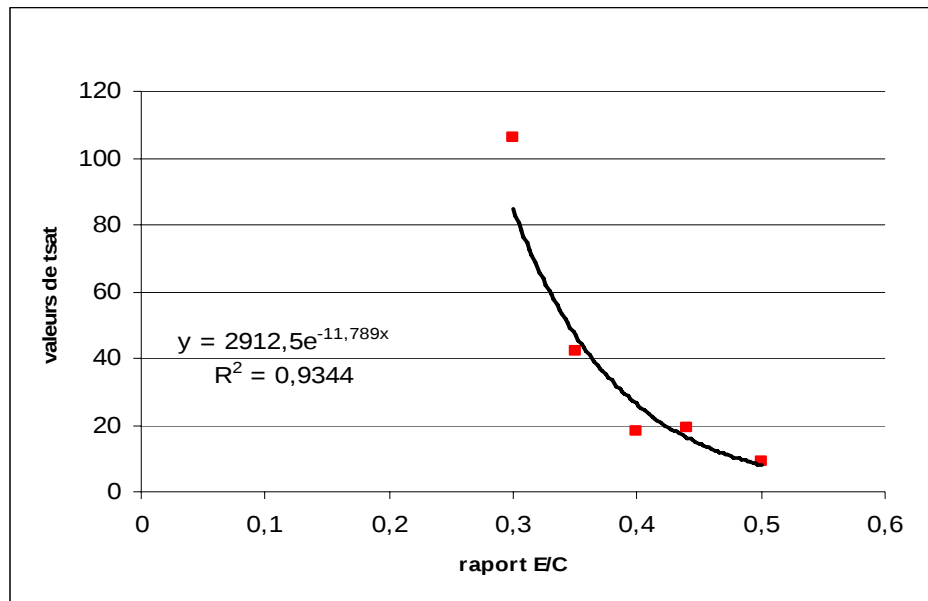


Figure 2.29: Tendance du paramètre sp_{min} CEM I (1) « C1 »

Figure 2.30: Tendance du paramètre t_{sat} CEM I (1) « C1 »**b.2- Modélisation de chaque paramètre par une loi simple:**

Voici les différents modèles obtenus pour les différents paramètres (cf. équations 2.11, 2.12 et 2.13)

$$sp_{sat} = -2.5727 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4309 \quad \text{Equation 2.11}$$

$$Sp_{min} = 3.6808 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 4.0523 \frac{E}{C} + 1.13 \quad \text{Equation 2.12}$$

$$t_{sat} = 2912.5e^{-11.789 \frac{E}{C}} \quad \text{Equation 2.13}$$

b.3- Modèle retenu pour le ciment n°2 CEM I (1) « C1 »:

En suivant la même méthode que celle utilisée pour obtenir le modèle du ciment C3, voici le modèle retenu pour le ciment n°2 C1 :

$$\log \left(\frac{t}{29125 e^{-11789 \frac{E}{C}}} \right) = 1 - \sqrt{1 - \frac{\left(-2.5757 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4309 - sp \right)^2}{\left(-2.5757 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4309 \right) - \left(3.6808 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 4.0523 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.13 \right)}}} \quad \text{Equation 2.14}$$

b.4- Aperçu de la validité du modèle :

La Figure 2.27 présente la comparaison des temps d'écoulement déterminés par modélisation proposée et mesurés expérimentalement pour la totalité des coulis testés à base de ciment C1. Pour tous les coulis cimentaires, les valeurs se situent à l'intérieur de l'intervalle de confiance de $\pm 2\sigma$ avec $\sigma = 0,15$.

Ici, la précision du modèle est plus faible que pour le ciment précédent, ce qui signifie que cette simulation reproduit de manière un peu moins satisfaisante les résultats expérimentaux.

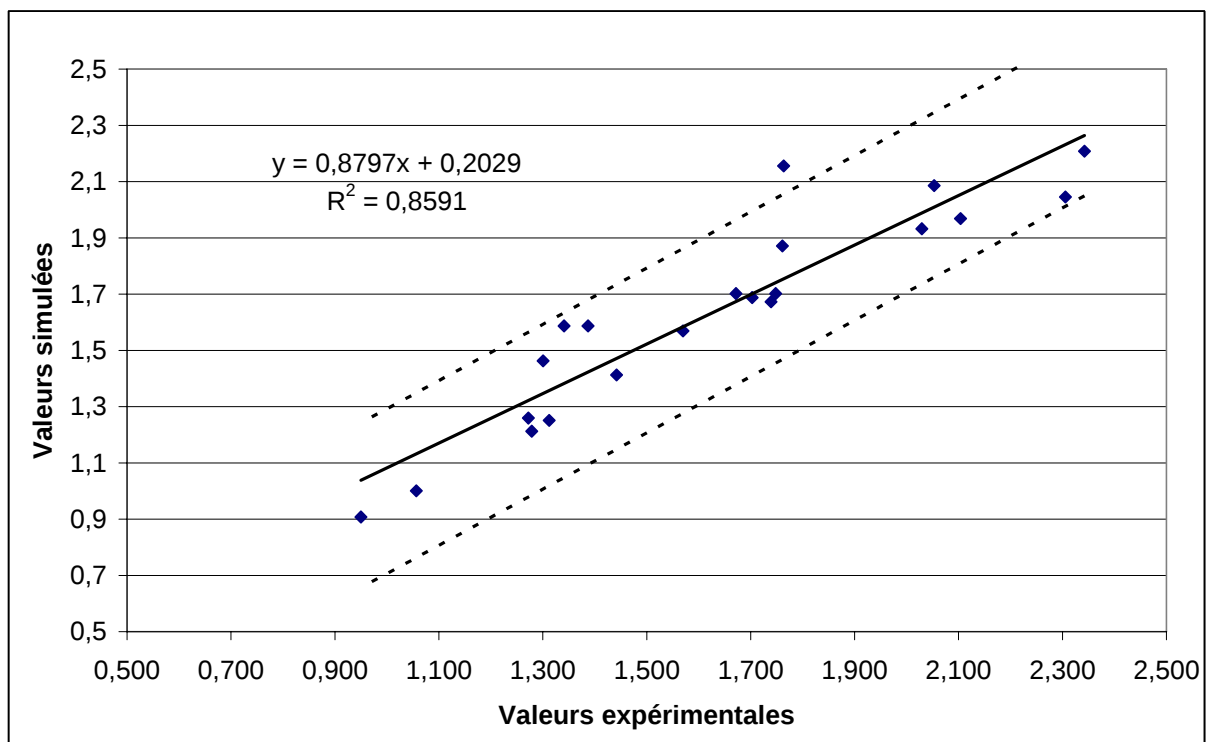


Figure 2.31 : Aperçu de la validité du modèle pour les coulis à base de CEM I (1) « C1 ».

Intervalle de confiance établi en prenant $\pm 2\sigma$, avec $\sigma = 0,15$

c) Application du cinquième modèle au ciment n°3 CEM II « C2 »

c.1- Tendances des paramètres pour le ciment n°3 CEM II « C2 »

Les tendances pour ce ciment sont représentées sur la Figure 2.32, Figure 2.33 et la Figure 2.34.

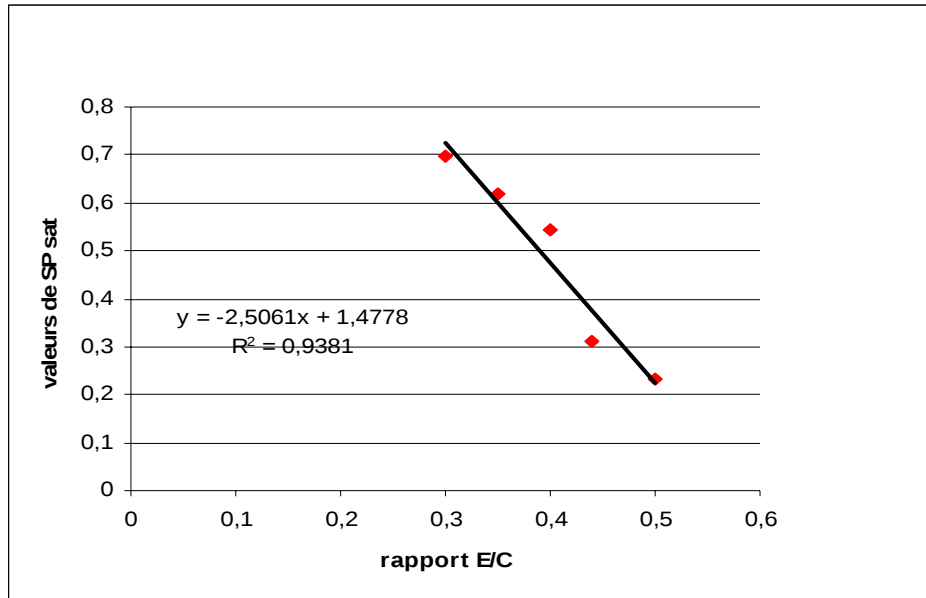


Figure 2.32: Tendance du paramètre sp_{sat} CEM II « C2 »

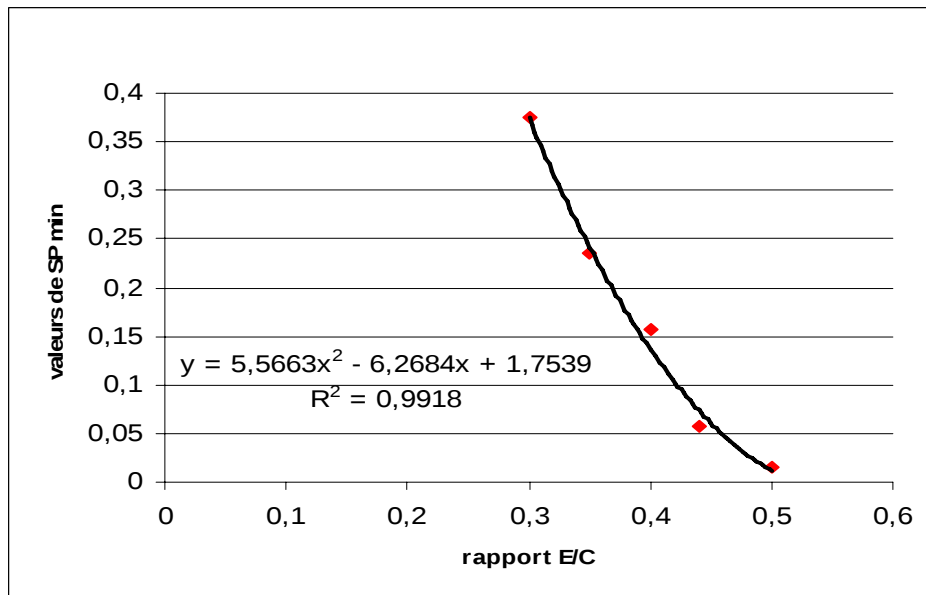


Figure 2.33: Tendance du paramètre sp_{min} CEM II « C2 »

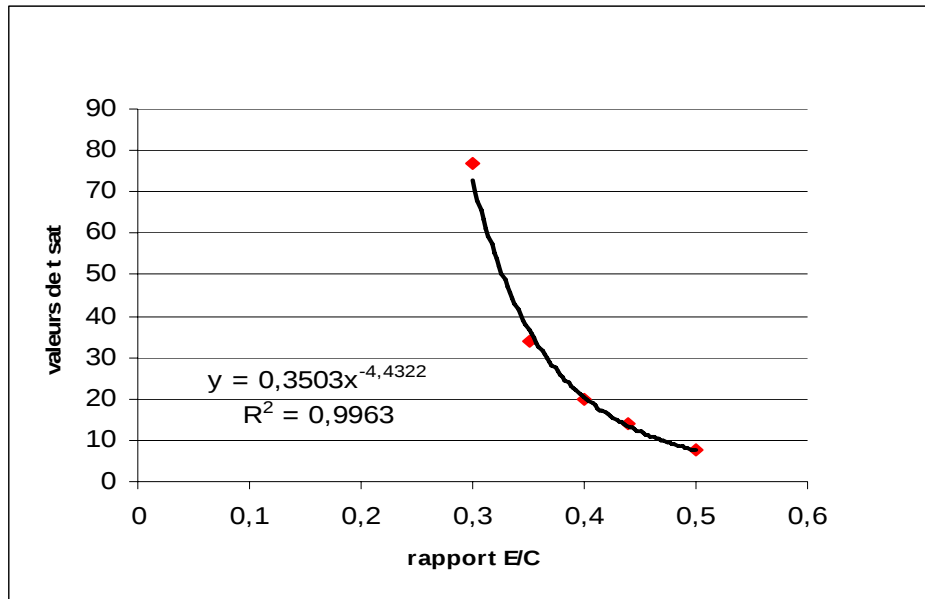


Figure 2.34: Tendance du paramètre t_{sat} CEM II « C2 »

c.2- Modélisation de chaque paramètre par une loi simple:

Ci-dessous les différents modèles obtenus pour les trois paramètres (cf. équations 2.15, 2.16 et 2.17)

$$Sp_{sat} = -2.5061 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4778 \quad \text{Equation 2.15}$$

$$Sp_{min} = 5.5663 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 6.2684 \frac{E}{C} + 1.7539 \quad \text{Equation 2.16}$$

$$t_{sat} = 0.3503 \left(\frac{E}{C} \right)^{-4.4322} \quad \text{Equation 2.17}$$

c.3- Modèle final pour le ciment n°3 CEM II « C2 » :

Voici le modèle final pour le ciment n°3 CEM II « C2 »

$$\log \left(\frac{t}{0.3503 \left(\frac{E}{C} \right)^{-4.4322}} \right) = 1 - \sqrt{1 - \left(\frac{-2.5061 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4778 - sp}{\left(-2.5061 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.4778 \right) - \left(5.5663 \left(\frac{E}{C} \right)^2 - 6.2684 \left(\frac{E}{C} \right) + 1.7539 \right)} \right)^2} \quad \text{Equation 2.18}$$

c.4- Aperçu de la validité du modèle:

La Figure 2.27 présente la comparaison des temps d'écoulement déterminés par modélisation proposée et mesurés expérimentalement pour la totalité des coulis testés à base de ciment C2. Pour tous les coulis cimentaires, les valeurs se situent à l'intérieur de l'intervalle de confiance $\pm 2\sigma$ avec $\sigma = 0,10$.

L'adéquation modèle / résultats expérimentaux est donc ici satisfaisante.

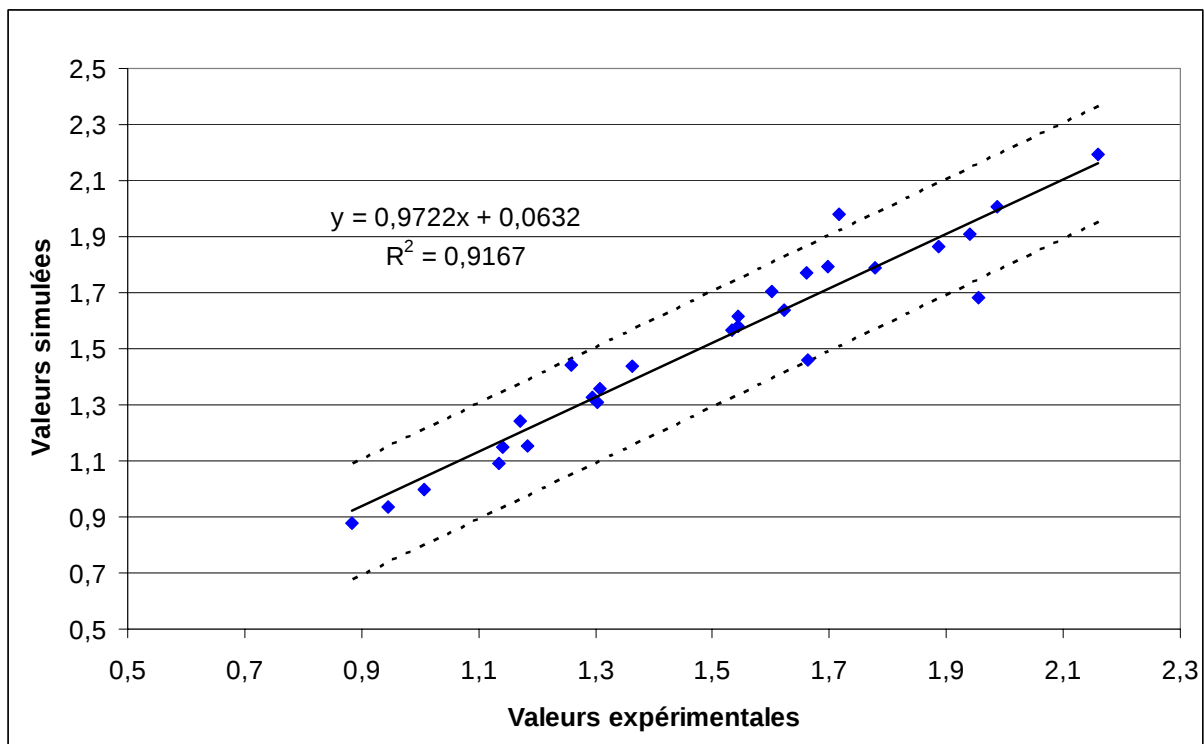


Figure 2.35: Aperçu de validité du modèle des coulis à base de CEM II « C2 »

Intervalle de confiance établi en prenant $\pm 2\sigma$, avec $\sigma = 0,10$

2.4.2.5 - Comparaison entre résultats expérimentaux et simulation

La Figure 2.36, la Figure 2.38 et la Figure 2.40 représentent l'évolution du temps d'écoulement en fonction du rapport E/C des différents coulis sans superplastifiant. Nous remarquons que le premier écoulement du coulis sans superplastifiant à base de C3 est observé pour un $E/C = 0,50$, par contre les deux autres coulis à base de C1 et C2 sont observés respectivement pour $E/C = 0,53$ et $E/C = 0,52$, d'où l'on peut conclure que le coulis à base de C3 représente une meilleure fluidité que les deux autres.

Pour comparer visuellement les résultats expérimentaux et leur simulation, nous avons présenté sur le même graphique (cf. Figure 2.37, Figure 2.39 et Figure 2.41) l'ensemble des résultats expérimentaux et la simulation des différents coulis.

Les résultats expérimentaux et la simulation concordent bien pour le coulis à base de C3 et C2 et moins bien pour le coulis à base de C1 où le modèle recule par rapport à l'expérimental pour la plupart des rapports E/C et d'une façon très nette pour $E/C = 0,40$ et $0,30$. Concernant le rapport $E/C = 0,40$, le décalage observé pourrait s'expliquer par une imprécision expérimentale car les valeurs sont presque identiques pour deux rapports E/C différents ($0,44$ et $0,48$) (cf. Figure 2.39). Dans l'ensemble, ces résultats sont globalement satisfaisants.

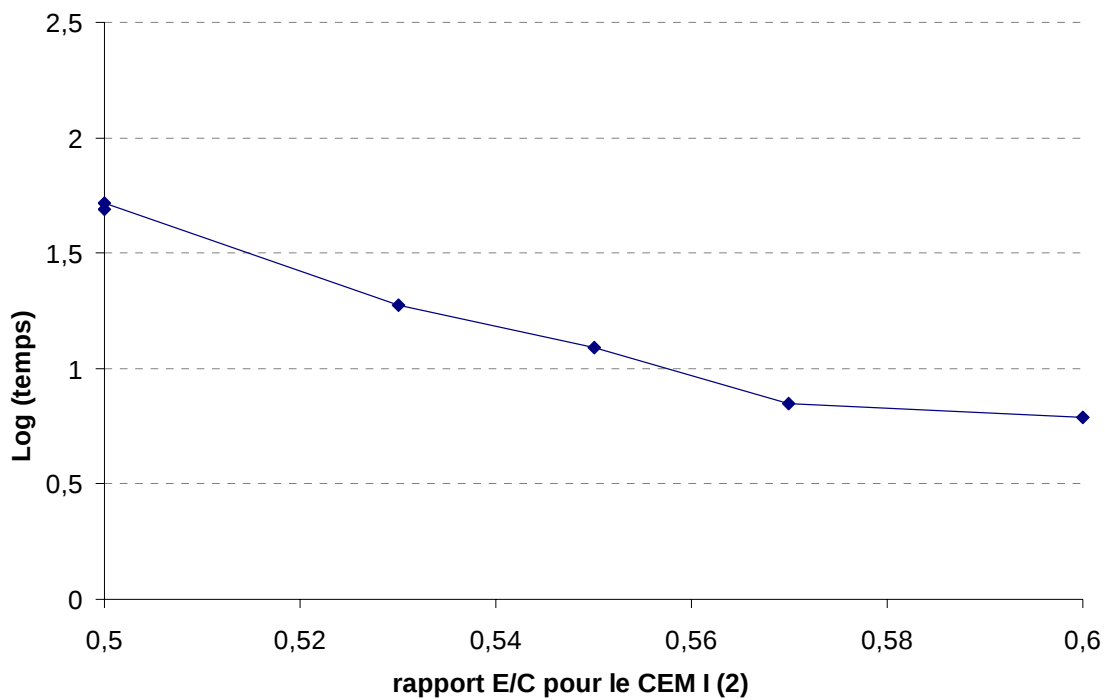


Figure 2.36: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant – CEM I (2) « C3 »

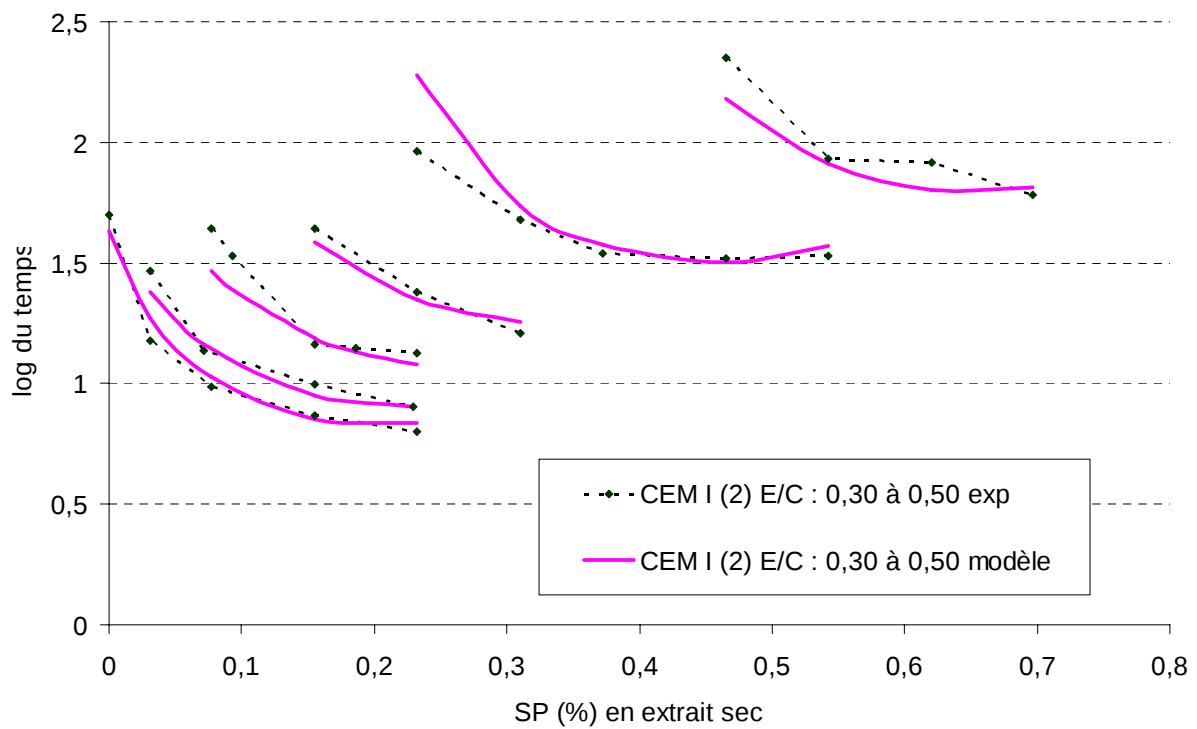


Figure 2.37: Evolution du temps d'écoulement en fonction de SP et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation – CEM I (2) « C3 »

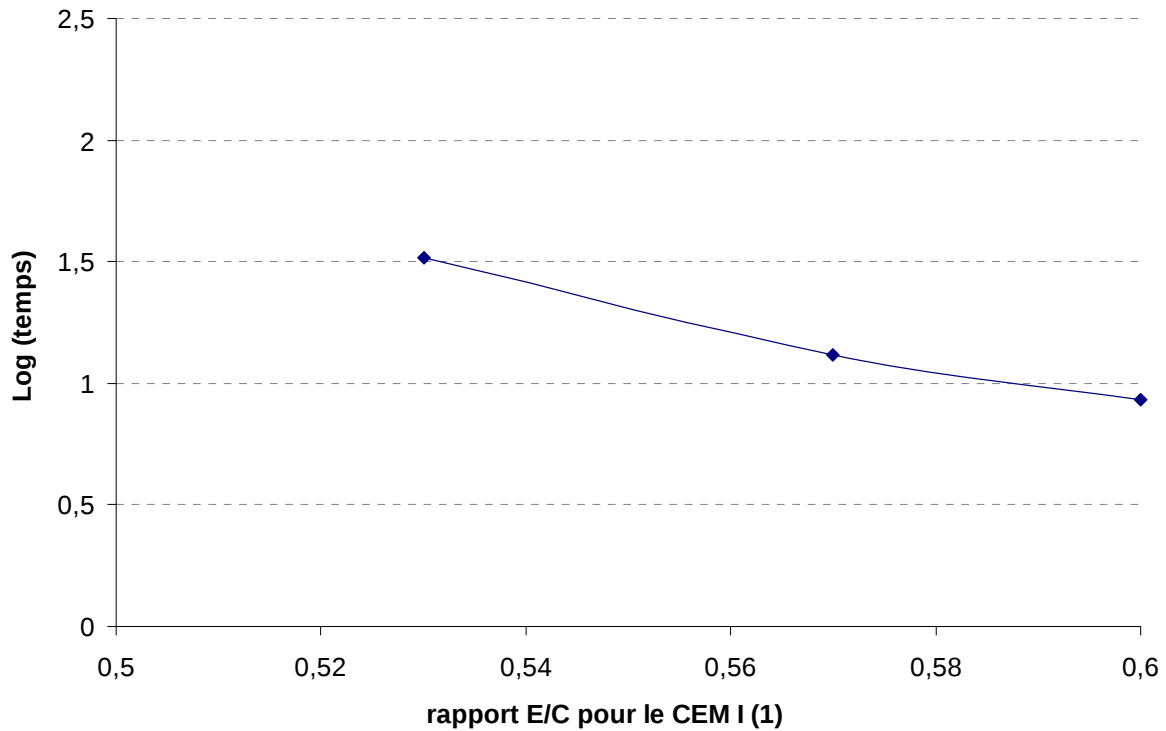


Figure 2.38: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant –CEM I (1) « C1 »

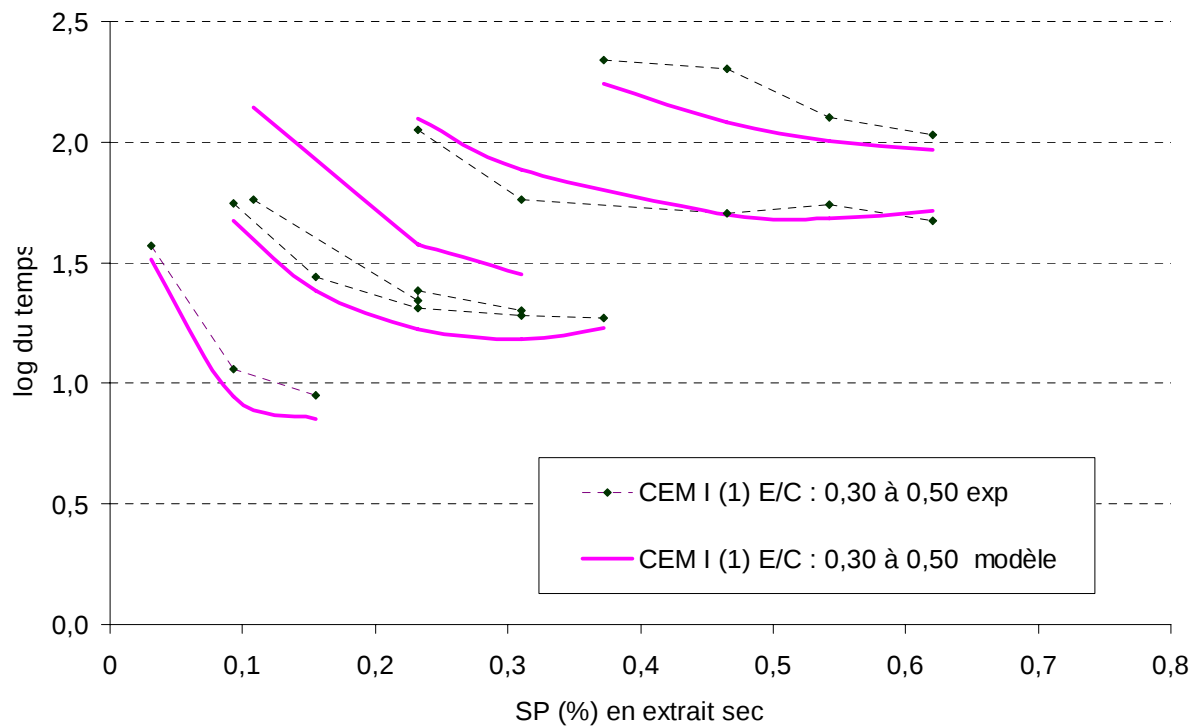


Figure 2.39 : Evolution du temps d'écoulement en fonction de sp et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation – CEM I (1) « C1 »

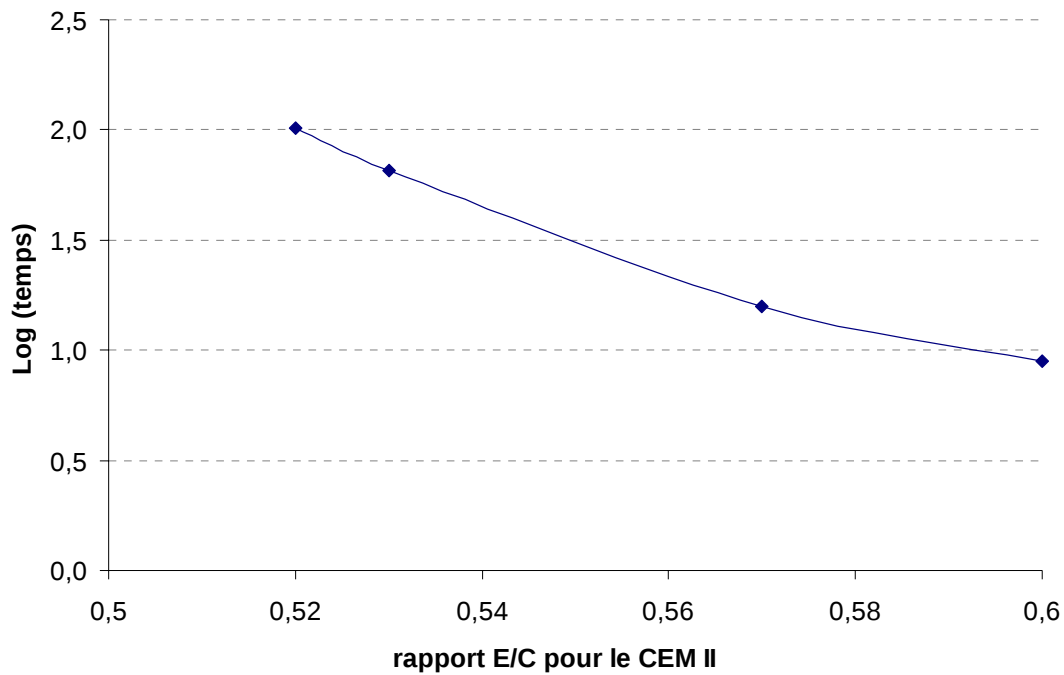


Figure 2.40: Evolution du temps d'écoulement en fonction de E/C sans superplastifiant –CEM II « C2 »

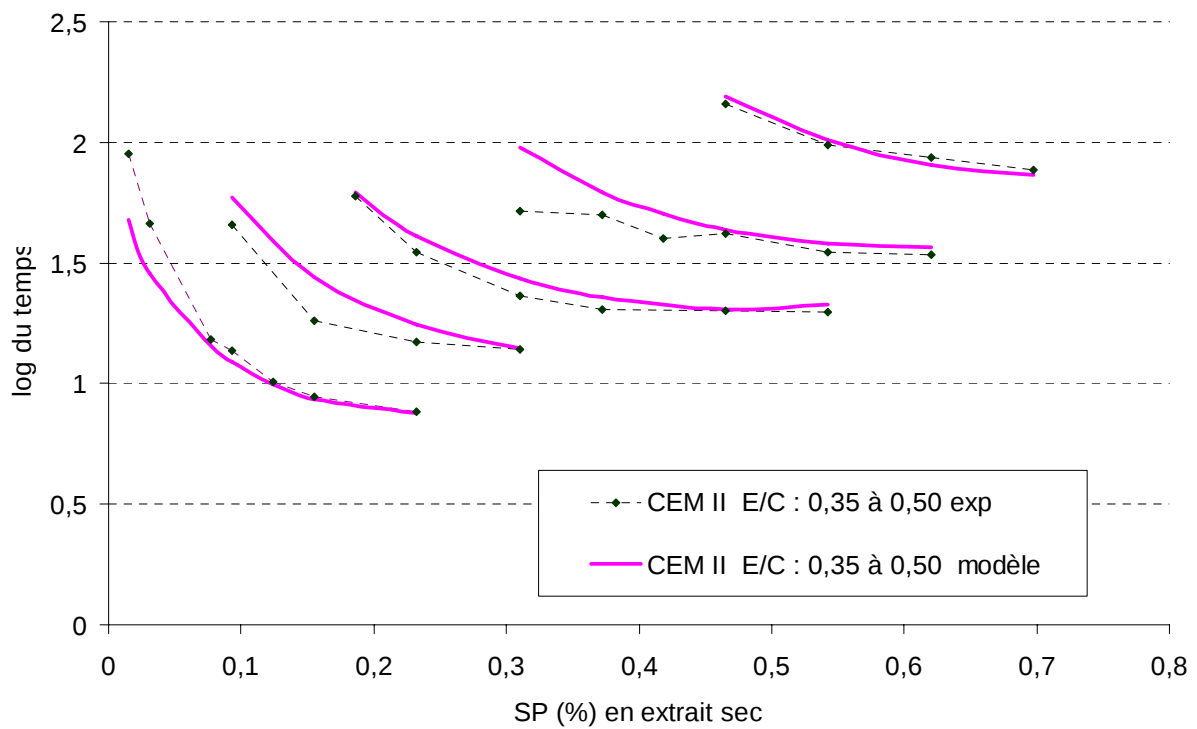


Figure 2.41: Evolution du temps d'écoulement en fonction de SP et E/C. Comparaison entre les résultats expérimentaux et la simulation – CEM II « C2 »

2.4.2.6 - Interpolation du modèle

En faisant une interpolation au niveau du modèle (cf. Figure 2.42, Figure 2.43 et Figure 2.44), nous avons pu avoir la fluidité (temps d'écoulement) de tous les coulis qui ont un rapport E/C variant entre 0,30 et 0,50 et pour tous les dosages de superplastifiant, en supposant qu'à partir du dosage de saturation l'écoulement est constant.

Donc à partir de cette interpolation, nous pouvons tirer les dosages de saturation, les fluidités et les réductions d'eau pour n'importe quel rapport E/C et n'importe quel dosage en superplastifiant appartenant à l'intervalle limite des valeurs expérimentales.

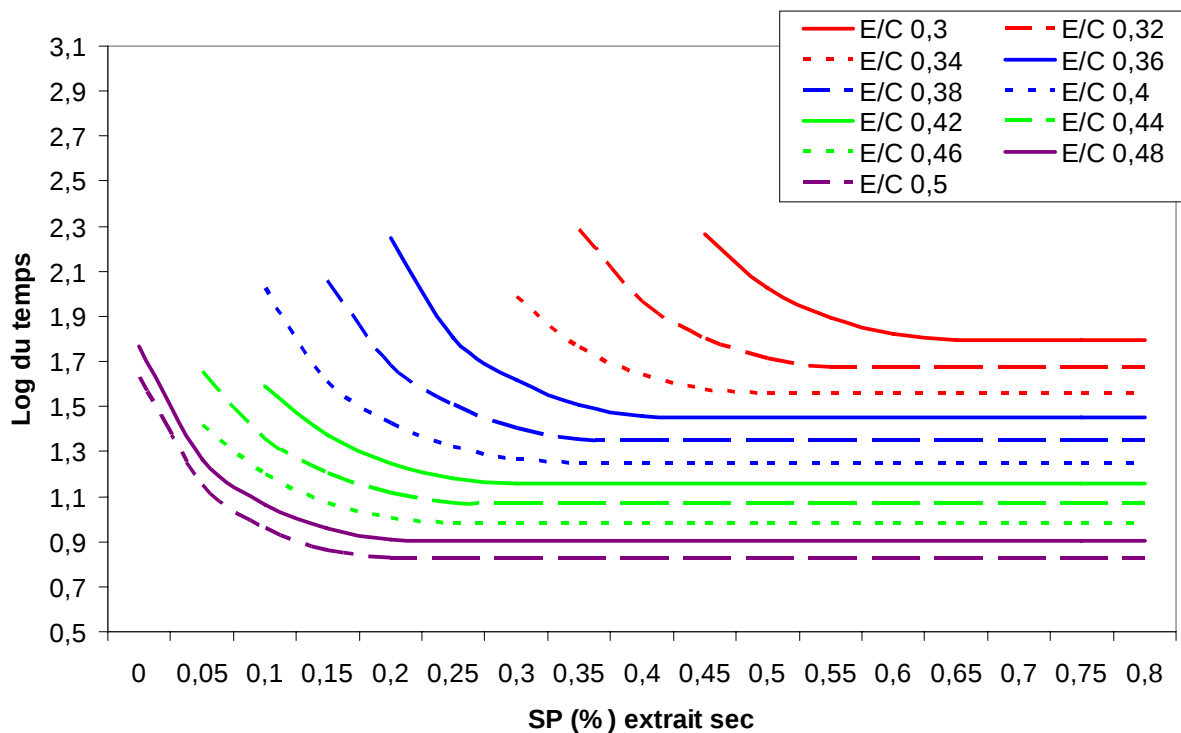


Figure 2.42: Interpolation du modèle des coulis à base de C3

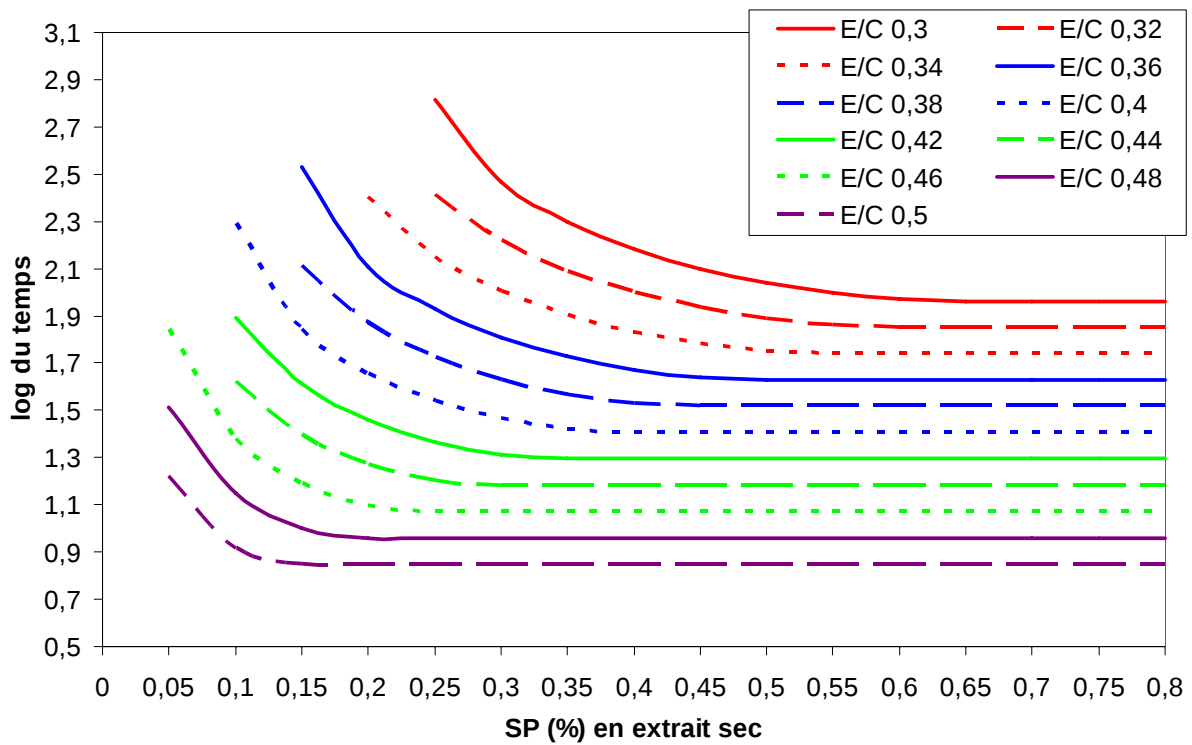


Figure 2.43: Interpolation du modèle des coulis à base de C1

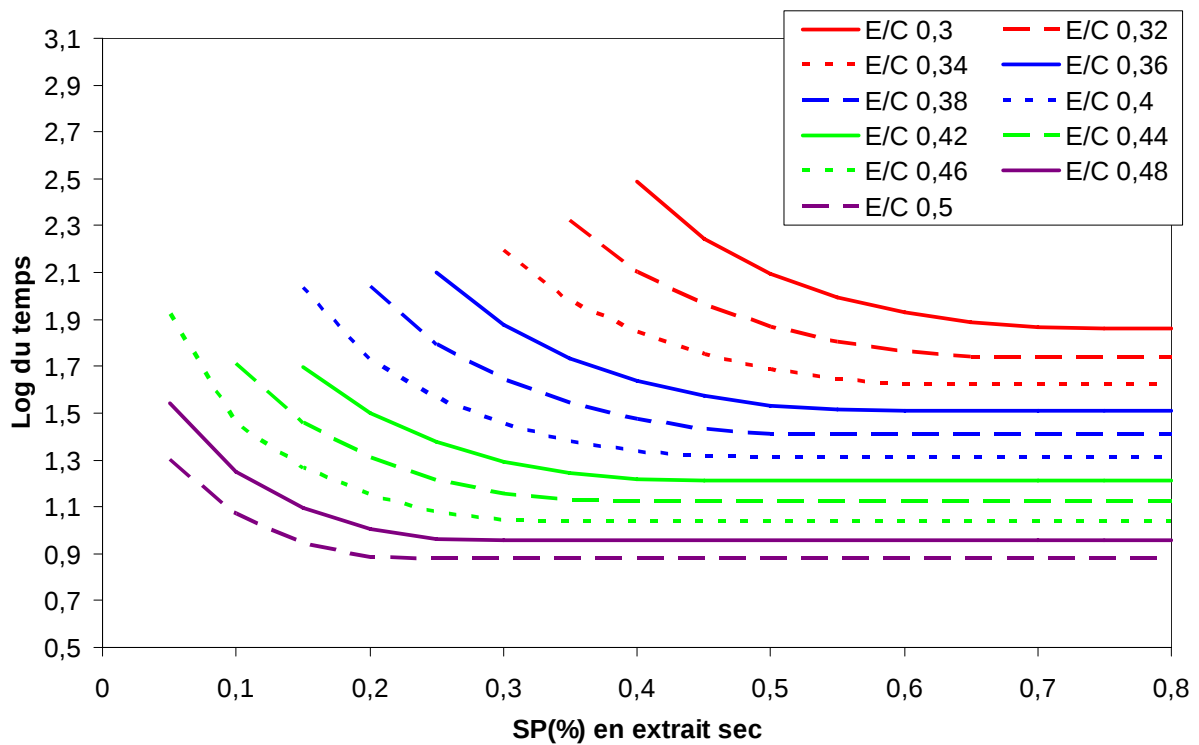


Figure 2.44: Interpolation du modèle des coulis à base de C2

2.5 Conclusion

Les différents matériaux – ciments, granulats, adjuvant – ont été caractérisés selon les méthodes les plus appropriées.

Les principales différences des caractéristiques des ciments ont ainsi pu être mises en évidence: le C2 présente la plus grande surface spécifique et ainsi bénéficie davantage de l'effet de l'adjuvant. Une étude des cinétiques de rétention d'eau des granulats a permis d'affiner le protocole de mélange qui sera appliqué pour le gâchage des bétons qui sera comme suit: le malaxage à sec pour l'homogénéisation dure 1 min, après l'ajout de l'eau d'absorption des granulats qui est égale à 8,50 % en moyenne du volume d'eau total et un malaxage d'une minute, nous laissons reposer 25 à 35 min avant d'ajouter le ciment.

D'après la recherche bibliographique, le C_3A est la phase d'adsorption préférentielle des superplastifiants pour la plupart des chercheurs, donc plus le ciment contient C_3A moins le superplastifiant est efficace, car un certain nombre de molécules du superplastifiant se combinent avec le C_3A pour former des composés et ne contribuent plus ainsi à la dispersion des grains de ciment. Pour notre cas, le ciment C1 qui contient le plus petit pourcentage en C_3A a donné les plus faibles réductions d'eau par rapport aux autres ciments qui contiennent des pourcentages en C_3A plus élevés. Ceci peut être dû au fait que plusieurs paramètres entrent en jeu en même temps tels que la composition chimique et les propriétés physiques.

Comme C1 présente la plus petite surface spécifique, il bénéficie moins de l'effet de l'adjuvant.

La compatibilité des différents couples ciment-superplastifiant a été étudiée par la méthode des coulis. Elle a permis de caractériser les interactions ciment-superplastifiant, d'optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour chaque ciment et enfin de formuler des bétons à même ouvrabilité ayant des rapports E/C différents qui serviront à la formulation des bétons d'étude.

La méthode des coulis permet de détecter le risque de raidissement précoce lié à une incompatibilité physico-chimique entre ciment et superplastifiant. Dans notre cas, le Medaflow 30 est un superplastifiant compatible avec les 3 ciments d'étude. En effet, aucune perte significative de fluidité avec le temps n'a été observée ; au contraire, dans certains cas, une refluidification a même été observée.

Nous avons réussi à simuler avec une bonne concordance les résultats expérimentaux (temps d'écoulement au cône de Marsh) grâce à un modèle mathématique de forme elliptique. Ce

modèle a l'avantage de n'être composé que de trois paramètres, chacun pouvant être déterminé géométriquement. Les paramètres retenus sont les suivants :

- sp_{sat} : dosage en adjuvant à la saturation,
- t_{sat} : temps d'écoulement minimum (à la saturation),
- sp_{min} : teneur minimale en adjuvant pour obtenir un écoulement.

A partir de l'interpolation du modèle, nous pouvons tirer les dosages de saturation, les fluidités et les réductions d'eau pour n'importe quel rapport E/C et n'importe quel dosage en superplastifiant appartenant à l'intervalle limite des valeurs expérimentales. Ce modèle empirique présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant pourra servir à prévoir l'ouvrabilité des bétons adjuvantés réalisés avec les ciments et les superplastifiants utilisés.

Références Bibliographiques

- [1] Brunetaud X. « Travaux pratiques. Ciments et bétons », Ecole polytechnique de l'Université d'Orléans, 2008;
- [2] NF P 15-442. Mesure de la surface spécifique Blaine;
- [3] NF P 18-597. Propreté du sable;
- [4] EN 206-1. Norme Européenne – Béton, Partie 1 « Spécifications, performances, production et conformité » et dispositions nationales, AFNOR;
- [5] EN-934-2. Les superplastifiants;
- [6] Les bétons à hautes performances (Caractérisation, durabilité, applications) sous la direction d'Yves Malier. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (1992) ;
- [7] De Larrard F., Puch C. « Formulation des bétons à hautes performances: la méthode des coulis » Bulletin de liaison LPC n°161, Mai-Juin 1989, pp:75-83;
- [8] De Larrard F., Puch C. « Formulation des BHP : la méthode des coulis » In : Les bétons à hautes performances. Caractérisation, durabilité, applications. Presses de L'ENPC, Paris 1992.
- [9] Hanna E., Luke K., Perraton D., Aitcin P.C. (1989). « Rheological behaviour of Portland cement in the presence of a superplasticizer ». Proceeding of the 3th International Conference on Superplasticizer and other Chemical Admixtures in Concrete. Ottawa, Malhotra V.M, pp:171-188;
- [10] Rollet M., Levy C., Cavailles R. (1992). "Evaluation of Compatible Superplasticizer for the Production of High-Strength Concrete". Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement. New-Delhi, Vol.5, pp:115-121;
- [11] NF P 18-507 (1992) « Additions pour béton hydraulique – Besoin en eau, contrôle de la régularité Méthode par mesure de la fluidité par écoulement au cône de Marsh »;
- [12] De Larrard F., Bosc F. Cyrille Deflorenne F. « Nouvelle méthode des coulis de l'AFREM pour la formulation des bétons à hautes performances ». Bulletin de laboratoires, Ponts et Chaussées, Mars-Avril 1996;
- [13] NF P 18-333 Teneur des superplastifiants en extraits secs;
- [14] Josserand L., Brunetaud X. « Travaux pratiques. Ciments et bétons » Ecole polytechnique de l'Université d'Orléans, 2006;
- [15] Aitcin P.C., Jolicoeur C., MacGregor (1994) « Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't ». Concrete Int; vol.16, n°5, p.45-52;
- [16] Teoreanu I., Moldovan V. « Consideratii teoretice si date experimentale privind mecanismul de actiune al aditivilor superplastifianti în beton ». In: Materiale de Constructii, vol. XIII, n° 2, Bucuresti, România, 1983;
- [17] Fontaine C. "Le couple ciment-adjuvant. Comment résoudre certaines incompatibilités » 3^{ème} journée technique Adjuvants, technodes SA, Guerville, 29 sep1994;

- [18] De Larrard F. « Formulation et propriétés des bétons à hautes performances », Paris, Rapport de recherche du LCPC n° 149, Mars 1988;
- [19] Dakhmouche F-Z. « Etude de l'effet des superplastifiants sur les propriétés des bétons frais et durcis et leur interaction avec les ciments actuels Algériens ». Thèse de Magister, Université Mentouri Constantine, Juin 2000 ;
- [20] Paillère A., Serrano J. « Influence du dosage et du mode d'introduction des superplastifiants sur le maintien de la maniabilité optimale des bétons à hautes performances avec et sans fumée de silice ». Bulletin de liaison LPC, Nov.-Déc. 1990;
- [21] Legrand C. (1982) in Baron J. and Sauterey R. « Le béton hydraulique », Presses ENPC, Paris;
- [22] Mellak A. (1994). « Faisabilité des coulis de ciment saumurés et microsilicés adaptés aux formations salifères ». Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg;
- [23] Mellak A. and Khodja-Saber M. (2004). « Caractérisation d'un ciment destiné aux zones à pertes et modélisation de son caractère thixotrope ». 39ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie (GFR), A15, Mulhouse, France;
- [24] Nguyen V.H. et al. (2006) « Flow of Herschel–Bulkley fluids through the Marsh cone », Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 139, pp: 128-134;
- [25] Tattersall.G.H “Progress in measurement of workability by the low-point test”. Proceeding of the international conference on « Properties of fresh concrete ».RILEM, London, oct.1990, pp.203-212;
- [26] Nguyen V-H. et al. « Les caractéristiques rhéologiques des coulis et l'essai au cône de Marsh », XXXIII^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil 2005- Risque et Environnement;
- [27] Nguyen V-H. « Influence du comportement rhéologique des coulis cimentaires sur leur écoulement au cône de Marsh » XXV^{èmes} Rencontres Universitaires de Génie Civil 2007- Prix René Houpert.

PARTIE II

CHAPITRE 3

ETAT DES LIEUX SUR LA CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

CHAPITRE 3

ETAT DES LIEUX SUR LA CARBONATATION DES MATERIAUX CIMENTAIRES

3.1 La durabilité

La durabilité d'un ouvrage se caractérise par sa capacité à conserver, dans les conditions prévues, les fonctions d'usage pour lesquelles il a été conçu et à maintenir son niveau de fiabilité et son aspect, dans son environnement, avec des frais de maintenance et d'entretien aussi réduits que possible [1].

la durabilité n'est pas la garantie d'une durée de vie infinie de la structure, mais un objectif de qualité orientant aussi bien la conception de l'ouvrage que celle du matériau.

Cette réflexion permet l'identification de deux concepts distincts vis-à-vis de la durabilité : celui dû au matériau et celui dû à la structure.

La durabilité du matériau se vérifie par sa capacité à conserver ses caractéristiques et son intégrité pendant la durée de vie prévue pour la structure.

La durabilité de la structure dépend de celle du matériau ; cependant, elle ne se résume pas exclusivement à la qualité du matériau employé. C'est pourquoi la durabilité de la structure ou d'un élément doit prendre en compte sa durée de vie qui peut être définie comme la période au cours de laquelle l'ensemble des endommagements cumulés subis au cours du temps ne dépasse pas un niveau critique. La durée de vie peut être prise égale à la durée de service sans précaution initiale particulière, sans entretien spécialisé et sans réparation importante du gros-œuvre ou de la structure [2].

Une mauvaise durabilité se manifeste par une détérioration qui peut résulter de facteurs externes ou de phénomènes internes au béton. Les différentes actions peuvent être physiques, chimiques ou mécaniques.

Les dommages d'origine mécanique sont causés par les chocs, l'abrasion ou la cavitation. Les causes de dégradation chimique comprennent les réactions alcali-silice et alcali-carbonate. Les attaques chimiques externes sont principalement causées par la présence d'ions agressifs tels que le gaz carbonique, les sulfates et les chlorures. Les causes physiques de détérioration comprennent les effets d'une température élevée ou des différences de dilatation thermique

des granulats et de la pâte de ciment durcie, les cycles répétés de gel-dégel et l'action des sels fondants [3].

Les matériaux de construction présentent, sans exception, une durée de vie limitée. Tout ouvrage connaît plus ou moins rapidement des altérations (tâches de rouille, fissures, etc...). Le béton et le béton armé, dont nous avons une expérience de durabilité de l'ordre d'un siècle, n'échappent pas à cette règle. En fin de compte, tout ouvrage exposé aux intempéries doit être entretenu, réparé, ou même refait ou remplacé.

Le point faible du béton armé, du point de vue de sa pérennité, est son armature. En effet, la corrosion des parties métalliques constitue un danger potentiel pour la conservation d'un ouvrage. Si certaines mesures préventives ne sont pas appliquées, ces phénomènes physico-chimiques peuvent s'amplifier et entraîner une détérioration du béton armé qui n'assure plus sa fonction porteuse [4].

3.2 Conséquences techniques et économiques de l'endommagement des structures de béton

La corrosion reste la cause de détérioration la plus coûteuse en terme de maintenance. Elle est à l'origine de nombreux défauts apparents qui, s'ils n'engendrent pas de pertes de capacité portante de la structure, se révèlent nuisibles à l'exploitation de l'ouvrage.

En **France**, la direction des routes du ministère de l'équipement a conduit en 1997 des enquêtes d'image qualité des ouvrages d'art (enquête IQOA) qui sont des évaluations précises du patrimoine national. Il ressort de ces études que les dégradations observées sur les ouvrages d'art en béton armé sont essentiellement dues à la corrosion des armatures. Sur un échantillon de 315 ponts du réseau national (hors ponts métalliques et en maçonnerie), la base IQOA indique que 89 d'entre eux sont atteints de corrosion, soit 28 % de l'échantillon. De plus, la plupart des désordres touchant les bâtiments est également liée à la corrosion des aciers [5], [6].

Les Etats Unis doivent surveiller un parc de près de 586 000 ponts autoroutiers dont 15 % sont considérés comme structurellement déficients, essentiellement pour des raisons de corrosion avancée. La majeure partie du patrimoine d'ouvrages d'art a été construite durant les années 1930, en réponse à la crise économique, et durant les années 1950 à 1970 lors de la réalisation du réseau d'autoroutes. Les premiers ouvrages ont atteint leur fin de vie tandis que les seconds nécessitent des travaux de maintenance majeurs.

Le renouvellement de ces ponts va coûter plus de 10 milliards de dollars par an au cours des dix prochaines années et ceci uniquement pour couvrir les déficiences les plus graves. L'analyse du cycle de vie estime les coûts indirects pour l'utilisateur, dus aux retards et à la perte de productivité, à plus de dix fois les coûts directs de maintenance, de réparation et de réhabilitation des ouvrages corrodés.

On estime que les coûts de réparation des structures endommagées par les cycles gel-dégel ou la corrosion des aciers sont de 16 à 24 milliards de dollars [5], [6].

Au **Canada**, environ 40 % des ponts autoroutiers ont plus de 40 ans de service. Un grand nombre d'entre eux exige un renouvellement ou un remplacement en raison des dommages causés par la corrosion. Ces travaux sont estimés à 10 milliards de dollars canadiens [7], [8]. On estime à environ 5 milliards de dollars le coût de réparation des stationnements multi-étagés urbains affectés par des problèmes de corrosion.

Au Québec, la majorité des 4000 ponts gérés par le ministère des transports sont en béton armé. Un grand nombre d'entre eux a une durée de service supérieure à 50 ans et se trouvent dans un état de détérioration avancé. En 1998, on estimait que 25 % de ces ouvrages souffraient, à des degrés divers, de corrosion des armatures.

Dans la majorité des cas, on pourrait démontrer que les coûts de réparation et d'entretien des structures endommagées en viennent rapidement à dépasser les coûts initiaux de construction. Le service d'entretien du ministère des transports réserve plus de la moitié de son budget pour l'entretien des structures en béton dont l'endommagement est relié à la corrosion des aciers d'armatures [5], [6].

Au **Royaume-Uni**, le département des transports estime que le coût de réparation des ponts routiers inventoriés et endommagés par la corrosion, soit environ 10 %, s'élève à environ 617 millions de livres sterling.

3.3 La carbonatation

3.3.1 Généralités

Le béton armé consiste en une association dans laquelle l'élément résistant à la compression (le béton) protège contre la corrosion l'élément résistant à la traction (l'acier). En effet, l'alcalinité de la solution interstitielle contenue dans les pores du béton permet la formation d'une couche protectrice d'oxydes au niveau de la surface de l'acier. Cet aspect physico-chimique de la protection est complété par la barrière physique que constitue le béton

d'enrobage entre l'acier et le niveau extérieur. Les deux principaux processus, mis en jeu dans la destruction de l'autoprotection induite par les caractéristiques initiales du couple acier-béton, sont la carbonatation du béton et la pénétration des chlores [9] (exemples en Figure 3.1).



Figure 3.1: Exemples de corrosion par carbonatation

3.3.2 Définition

Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air pénètre sous forme gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou fissural. En présence d'eau (qui existe au moins dans les pores les plus petits), il provoque une réaction chimique avec la pâte de ciment hydratée, dite de carbonatation. Cette réaction transforme les produits d'hydratation, notamment la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et les C-S-H en carbonates de calcium CaCO_3 . Ce processus, nommé carbonatation,

engendre la réduction du pH de la solution interstitielle du matériau d'une valeur avoisinant 13 à environ 9. Non protégées par le milieu initialement très basique, les armatures s'exposent à la corrosion qui provoque des désordres dans la construction par gonflement et fissuration [10].

Cette carbonatation a pour conséquence une modification lente de la structure du matériau et un changement de son comportement.

La carbonatation est à l'origine de deux principaux effets qui s'avèrent antagonistes [9] :

- elle est bénéfique en améliorant la résistance mécanique et la résistance aux eaux agressives,
- elle est néfaste en réduisant la protection chimique des armatures.

3.3.3 Quelques généralités sur le dioxyde de carbone

Le dioxyde de carbone est produit par différents processus : la combustion du charbon et des hydrocarbures, la fermentation des liquides et la respiration des êtres vivants. On le trouve en faible proportion dans l'atmosphère, il est assimilé par les plantes qui, à leur tour, produisent de l'oxygène par photosynthèse (cf. Figure 3.2).

Le CO_2 gazeux a une odeur légèrement irritante, il est incolore et plus lourd que l'air. Il gèle à $-78,5^\circ\text{C}$ pour former de la neige carbonique. En solution aqueuse, il forme de l'acide carbonique, qui est trop instable pour pouvoir être isolé facilement.

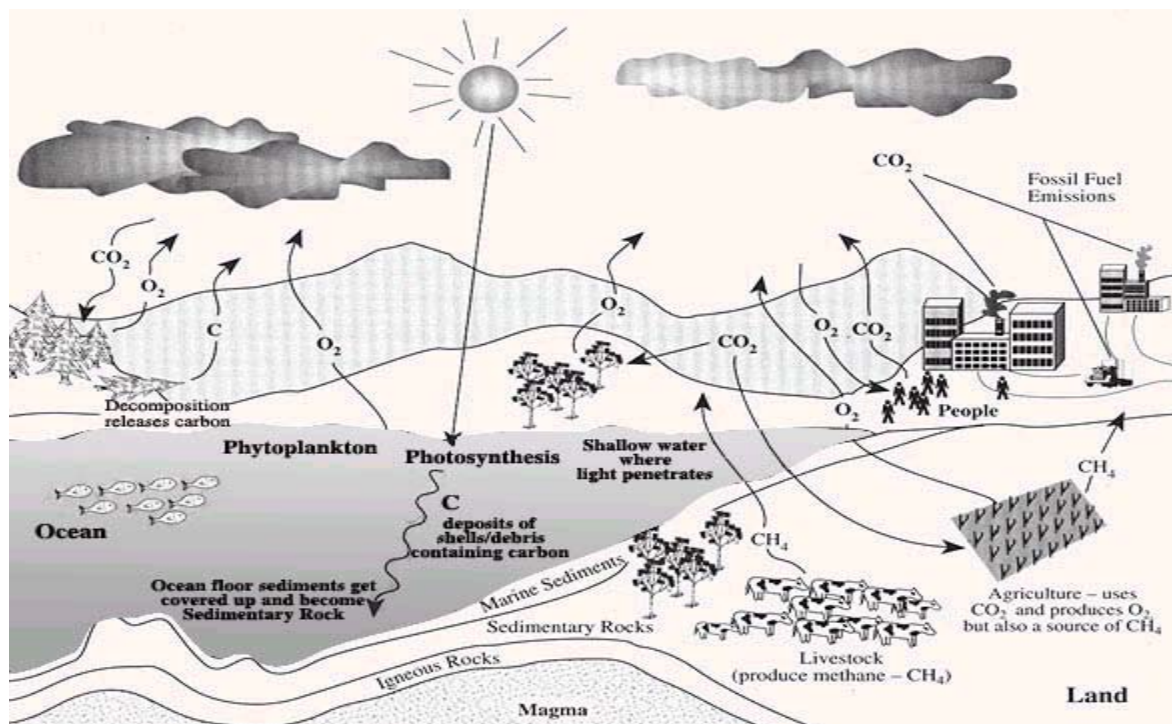


Figure 3.2: Provenance du CO_2 [11]

3.3.3.1 Données physico-chimiques pour le gaz carbonique

Le Tableau 3.1 rassemble quelques données physico-chimiques sur le dioxyde de carbone à l'état gazeux et adsorbé dans une solution aqueuse.

<i>Diamètre moléculaire du CO₂ gazeux</i>	<i>(nm)</i>	0,426
<i>Libre parcours moyen de CO₂ gazeux à 0°C et 10⁵Pa</i>	<i>(nm)</i>	63
<i>Viscosité dynamique du CO₂ gazeux à 0°C</i>	<i>(Pa.s)</i>	1,39
<i>Viscosité dynamique du CO₂ gazeux à 20°C</i>	<i>(Pa.s)</i>	1,48
<i>Coefficient de diffusion de CO₂ gazeux dans l'air à 0°C et 10⁵ Pa (m².s⁻¹)</i>		1,39.10 ⁻⁵
<i>Coefficient de diffusion de CO₂ gazeux dans l'air à 20°C et 10⁵ Pa (m².s⁻¹)</i>		1,60.10 ⁻⁵
<i>Coefficient de diffusion de H₂CO₃</i>	<i>(m².s⁻¹)</i>	7,2.10 ⁻¹⁰
<i>Coefficient de diffusion de HCO₃⁻</i>	<i>(m².s⁻¹)</i>	11,8.10 ⁻¹⁰
<i>Coefficient de diffusion de CO₃²⁻</i>	<i>(m².s⁻¹)</i>	9,6.10 ⁻¹⁰

Tableau 3.1: Caractéristiques du dioxyde de carbone en phase gazeuse et liquide [9]

3.3.3.2 Le dioxyde de carbone dans l'atmosphère

L'action du CO₂ se manifeste même à de faibles concentrations, telles celles que l'on retrouve en milieu rural où la fraction volumique en CO₂ est d'environ 0,03 % dans un local mal ventilé. Ce pourcentage peut atteindre 0,1 %. Dans les grandes villes, le pourcentage moyen est de 0,3 % et peut atteindre 1 %.

La paroi des tunnels routiers est un exemple de béton soumis à une concentration élevée de CO₂ [12].

Si l'effet de serre est cité aujourd'hui avec inquiétude, c'est que l'activité humaine a provoqué une augmentation forte et rapide de la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère. En effet, la consommation de combustibles fossiles libère des gaz présents à l'état de traces dans l'atmosphère qui influent sur le climat, comme le méthane, le dioxyde de soufre, l'azote et le dioxyde de carbone. Ce dernier étant responsable pour moitié de l'effet de serre [13]. Lambert [14] a montré que la concentration en CO₂ a augmenté de 30 % depuis 1750 (Figure 3.3).

Pendant la fabrication du ciment Portland, 1 kg de clinker nous donne grossièrement 1 kg de CO₂ émis dans l'atmosphère. Cette libération de CO₂ provient pour environ 30 % des

combustibles brûlés pour la cuisson et pour 70 % de la décarbonatation du calcaire. Pour limiter l'émission due à la consommation d'énergie fossile, on utilise en cimenterie de plus en plus de combustibles de substitution. Ceux-ci proviennent de déchets industriels aussi variés que les pneus usagés, les solvants et huiles ou de la biomasse (sciures de bois, boues de stations d'épuration...).

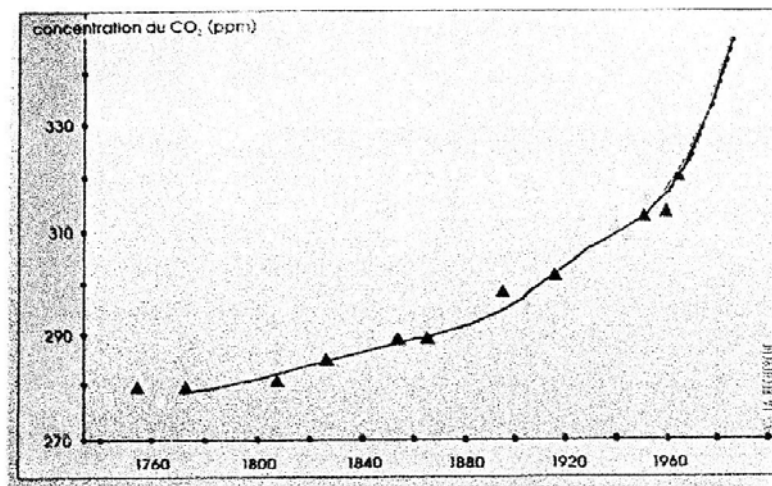


Figure 3.3 : Concentration du CO₂ dans l'atmosphère pour les périodes antérieures à 1958, détermination sur carotte de glace (Repris de [14] avec la permission de la recherche)

3.3.3.3 Le gaz carbonique en phase aqueuse

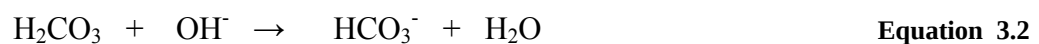
3.3.3.3.1 Dissolution du CO₂ dans la phase liquide des pores

Le dioxyde de carbone gazeux soumis aux gradients de concentration diffuse dans l'espace poreux pour finalement se trouver en contact avec l'eau interstitielle. La solution interstitielle est l'interface entre la phase gazeuse contenant le CO₂ et la phase solide renfermant la portlandite carbonatable. La dissolution du CO₂ dans la solution interstitielle est une étape fondamentale dans le processus chimique de carbonatation. Le CO₂ en solution peut prendre différentes formes en fonction du pH de la solution considérée [15] [16].

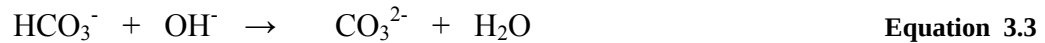
- Si le pH de la solution des pores est inférieur à 4, il se forme de l'acide carbonique.



- Si le pH est compris entre 6 et 10,5, la forme principale obtenue par dissociation est l'ion bicarbonate.



- Si le pH de la solution est supérieur à 10,5, l'espèce majoritaire en solution est l'ion carbonate.



Cette dernière configuration correspond au cas des solutions interstitielles des matériaux cimentaires fortement basiques tout au moins avant tout processus d'attaque chimique, y compris la carbonatation. Par contre, au cours de la carbonatation, le pH de la solution interstitielle du béton passe d'une valeur très basique, proche de 13, à une valeur inférieure à 9. Les domaines de prédominance disjoints sont illustrés en Figure 3.4 [12].

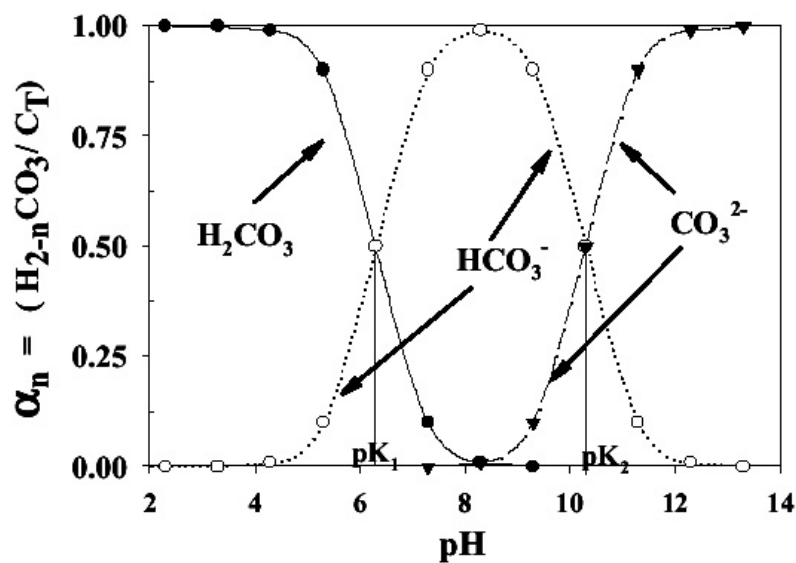


Figure 3.4 : Formes possibles du CO₂ dissous en fonction du pH de la solution [16]

3.3.3.3.2 Effet de la température sur la dissolution du dioxyde de carbone

La solubilité du gaz carbonique dans l'eau sous la pression atmosphérique ($p_{\text{CO}_2}=10^5$) décroît rapidement avec la température et peut s'exprimer selon Chaussadent [9] suivant la relation empirique (avec T en degré Kelvin)

$$S \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} = 5,283.10^{-6} e^{(2608,2/T)} \quad \text{Equation 3.4}$$

La solubilité du gaz carbonique étant l'étape initiale du processus global de carbonatation du béton, la vitesse de carbonatation sera donc plus importante en hiver qu'en été [9].

3.4 Carbonatation des constituants du béton

La carbonatation est un processus physico-chimique complexe qui met en jeu des réactants et réactifs à l'état gazeux (CO_2 , H_2O), dissous (CO_2 , OH^- , etc...) et solides (les composés anhydres et hydratés du béton).

3.4.1 Carbonatation de la portlandite: $\text{Ca}(\text{OH})_2$

La portlandite opère un effet tampon en maintenant le pH autour de 13, alors que cet hydrate n'a que peu d'importance du point de vue de la résistance mécanique. Cette caractéristique chimique lui confère un rôle fondamental dans le maintien de la durabilité des bétons.

Le passage en solution du CO_2 suivant les réactions (3.1), (3.2), (3.3) entraîne une baisse de la concentration en ions OH^- dans la solution interstitielle des pores, ce qui réduit le pH pour rétablir la basicité du milieu.

La portlandite joue un rôle déterminant vis-à-vis des réactions de carbonatation par l'intermédiaire des ions hydroxyles qui se forment en solution suite à sa dissolution. Cette dissolution se manifeste en général en deux étapes d'ionisation :



D'après Hoyle [17] et Shakhashiri [18], l'ionisation de la portlandite est totale dans un matériau cimentaire, c'est-à-dire que les molécules de la portlandite solide n'existent pas dans la solution interstitielle du matériau cimentaire, car elles passent directement de la phase solide à la phase ionisée sous forme de trois espèces ioniques: CaOH^+ , Ca^{2+} , OH^- . L'équilibre chimique entre ces trois espèces reste maintenu dans la solution, il est décrit par l'équation suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-] = [\text{CaOH}^+] k_{\text{CaOH}^+} \quad \text{Equation 3.7}$$

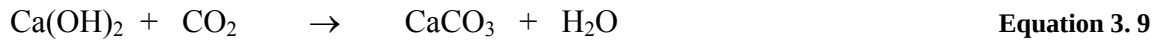
où : $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{OH}^-]$ et $[\text{CaOH}^+]$ expriment les activités des ions considérés.

La valeur de la constante d'équilibre à 20°C et 10^5 Pa est égale à : $k_{\text{CaOH}^+} = 5.10^{-2}$ [17]

Les ions calcium ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates suivant la réaction 3.8 pour former du carbonate de calcium CaCO_3 .

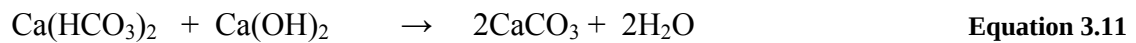


La Figure 3.5 illustre l'intervention combinée des trois phases : gazeuse, aqueuse et solide au cours du processus de carbonatation de la portlandite. Dans le cadre d'une approche simplifiée, le mécanisme réactionnel de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est synthétisé par la réaction chimique suivante :



L'inconvénient de cette formulation est qu'elle masque toutes les étapes intermédiaires du mécanisme. En revanche, elle a l'avantage d'indiquer que la carbonatation de la portlandite s'accompagne globalement d'une libération d'eau de structure [12].

Au-delà d'un certain degré de carbonatation, l'acide carbonique forme par dissociation des ions carbonates qui, à leur tour, par réaction avec la portlandite, forment de la calcite :



D'après Cowie et Glasser (1992) [20], le complexe $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ est minoritaire dans les matériaux cimentaires carbonatés car, contrairement au carbonate de calcium, le bicarbonate de calcium n'existe pas en solide et ne peut pas précipiter.

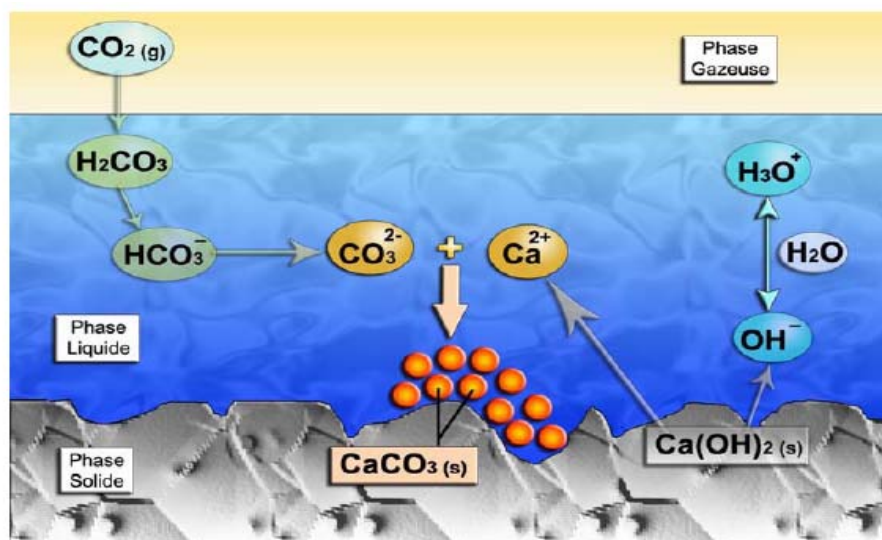


Figure 3.5: Mécanisme de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [12].

3.4.1.1 Solubilité du Ca(OH)_2

Fratini [22] estime que la solution se trouvant dans les pores des pâtes de ciment durcies contient essentiellement des hydroxydes alcalins. En effet, la solubilité de Ca(OH)_2 diminue fortement lorsque la concentration en ions hydroxydes augmente. Par exemple à 20°C, la solubilité de Ca(OH)_2 est de 0,15 g/l dans une solution 0,2 M de NaOH ou KOH, alors qu'elle est de 1,2g/l dans l'eau pure. D'après Longuet [23], pour une concentration en hydroxydes de 0,5 M, la solubilité de Ca(OH)_2 est environ 0,003 g/l.

Les travaux de Longuet et al. [24] sur les pâtes de ciment montrent qu'après les premières heures d'hydratation et jusqu'à quelques jours, la solution interstitielle est saturée de Ca(OH)_2 , cette solution reste saturée jusqu'à 2 ou 3 mois.

3.4.2 Carbonatation des C-S-H

Les C-S-H, qui représentent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, confèrent au matériau béton l'essentiel de sa résistance mécanique. En revanche, leur pouvoir tampon sur le pH de la solution est plus faible que celui de Ca(OH)_2 , donc leur prise en compte dans le mécanisme de carbonatation n'est pas primordial. Néanmoins, la carbonatation des C-S-H induit des modifications importantes de la microstructure, en donnant naissance à des carbonates de calcium, au gel de silice amorphe [25], [26] et éventuellement à de l'eau libre.



D'autres auteurs [27] proposent la même réaction mais sans production d'eau. Groves et al. [28], qui ont étudié le mécanisme de carbonatation accélérée des C-S-H présents dans des pâtes hydratées de C_3S en utilisant plusieurs techniques tels que la DRX, l'ATG et le MET, montrent que :

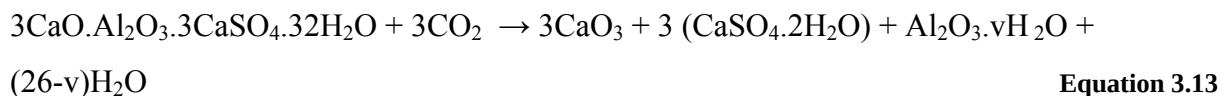
- le C-S-H externe carbonaté garde une structure fibreuse, mais ces fibres sont constituées de silice micro-poreuse noyée dans des microcristaux de carbonate de calcium.
- le C-S-H interne devient non homogène et se transforme en un gel micro-poreux très riche en silice.
- en utilisant la RMN, ils constatent que les C-S-H évoluent progressivement au cours de leur carbonatation avec un retrait de calcium et une polymérisation des silicates, jusqu'à donner naissance à un gel de C-S-H pauvre en calcium qui se transforme au dernier stade en un gel de silice.

Par contre, Groves et al. observent qu'après 2 mois de carbonatation naturelle, les C-S-H continuent à se polymériser à un degré élevé mais sans formation de gel de silice. La structure des C-S-H est conservée malgré leur décalcification, ce qui pourrait être à l'origine de la conservation des propriétés mécaniques des pâtes carbonatées [21]. Matsusato et al. considèrent que la carbonatation des C-S-H progresse de façon concurrente avec celle de la portlandite. Nakamura et Kohmo précisent que la carbonatation de la portlandite se produit avant celle des autres hydrates [9].

3.5 Carbonatation des autres constituants

3.5.1 Carbonatation de l'ettringite et monosulfoaluminate

Grandet [29], Nshikawa et al. [30], Xiantuo et al. [31], Zhoo et Glasser [32], Kouznetsova et al. [33] indiquent que la carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium produit du gypse. Ces hydrates sont présents en petite quantité dans les matériaux cimentaires, c'est pourquoi leur carbonatation est négligée. D'après Nishikawa et al. [30], l'ettringite se décompose par carbonatation formant de la calcite, du gypse et un gel d'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$.



Les résultats de Grandet et Thenoz [34] sur la carbonatation d'ettringite synthétique montrent que la chaux CaO , l'alumine $\text{Al}(\text{OH})_3$ et le gypse CaSO_4 libérés au cours de la carbonatation se réorganisent en sulfoaluminates de calcium hydratés. Ainsi, ces schémas réactionnels sont susceptibles de se produire dans la matrice cimentaire d'un béton, l'ettringite étant un composé facilement dégradable, le gypse et l'alumine réagissant avec la chaux pour reformer de l'ettringite.

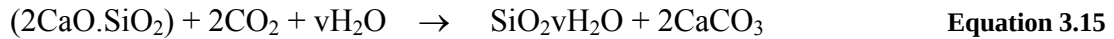
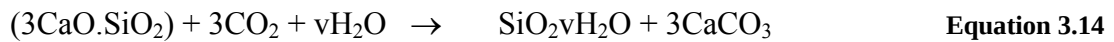
3.5.2 Carbonatation des aluminates de calcium hydratés

Saunan et Lach [35] indiquent que les aluminates de calcium hydratés se carbonatent en produisant des carbonates de calcium, des hydroxydes d'aluminium et de l'eau.

3.5.3 Carbonatation du C_3S et C_2S

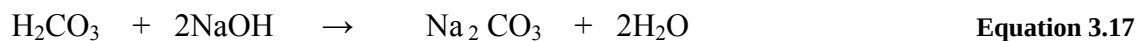
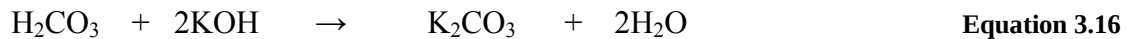
Les constituants anhydres, principalement les silicates C_3S et C_2S , ne se carbonatent que s'il y'a suffisamment de l'eau libre dans les pores. Généralement, la carbonatation des silicates se fait en concomitance avec leur hydratation. Cette phase de couplage de l'hydratation avec la

carbonatation constitue l'unique possibilité de carbonatation des silicates [19]. La carbonatation des silicates non hydratées (C_3S , C_2S) se comporte selon les réactions suivantes :



3.5.4 Carbonatation des alcalins

Les bases présentes dans la solution interstitielle sous la forme de soude (NaOH) et de potasse (KOH), se carbonatent rapidement au contact du dioxyde de carbone dissous. La dégradation des bases alcalines par le dioxyde de carbone s'effectue selon les réactions :



Kobayashi et Uno [9] [36] ont étudié la vitesse de carbonatation des bétons fabriqués avec des ciments à différentes teneurs en alcalins. D'après leurs résultats d'essais de carbonatation accélérée et de carbonatation naturelle, une augmentation de la teneur en alcalins entraîne une carbonatation plus importante du béton.

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

Les carbonates de calcium naturels se forment en général dans un milieu où le pH est de l'ordre de 9 et où ils sont en quasi équilibre avec la solution. La carbonatation dans les bétons suit une filière très différente puisque la phase cimentaire hydratée constitue un système polyphasé, plus ou moins humide, constamment hors équilibre et où le pH est très élevé. De ces différences découlent des processus de formation des carbonates de calcium distincts sur les plans cristallographique et morphologique [12].

La nature des différents isomorphes de carbonate de calcium dépend principalement de l'humidité relative (HR) à laquelle les hydrates se carbonatent. La vaterite se forme préférentiellement à une humidité relative faible (65 %) lorsqu'un très fin film d'eau recouvre la surface des hydrates. L'aragonite n'est observée que très rarement, cet isomorphe pourrait

être un intermédiaire réactionnel lors de la transformation de la vatérite en calcite. Quant à la calcite, elle est identifiée pour les humidités relatives élevées et/ou pour les durées importantes de carbonatation [37].

La calcite, l'aragonite et la vatérite sont de même formule chimique CaCO_3 , mais se distinguent sur le plan cristallographique. La calcite est rhomboédrique, l'aragonite orthorhombique et la vatérite hexagonale. De plus, la morphologie des précipités est très différente : les précipités de calcite s'apparentent à des microcristaux cubiques de l'ordre du micromètre, tandis que les précipités de vatérite et d'aragonite sont des microcristaux de taille plus petite et de forme sphérique [12] [38] [39].

La forme thermodynamiquement stable à température et pression normales est la calcite. Cette dernière est stable en-dessous de 30°C , tandis que l'aragonite est stable au-dessus de cette température [40].

3.7 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

3.7.1 Le retrait de carbonatation

La carbonatation entraîne une augmentation de volume des solides de 3 % à 19 % selon que le produit de la réaction est de l'aragonite, de la calcite ou de la vatérite. Il paraît donc à première vue curieux que cette réaction entraîne un retrait et non un gonflement, pourtant toutes les expériences mettent en évidence un retrait. Les causes à l'origine de ce phénomène sont variées et complexes. Différentes hypothèses ont été émises pour expliquer ce retrait, la plus connue est celle de Powers [41]. Selon lui, la portlandite présente dans la matrice cimentaire ne se dégrade pas sur place. Il émet l'hypothèse que dans la pâte de ciment pure, les cristaux de portlandite commencent par se dissoudre dans l'eau pure, sous l'effet de contraintes hydrauliques, la portlandite se déplace et se dépose dans les espaces partiellement désaturés du milieu poreux. C'est dans ces vides que la portlandite dissoute pourra ensuite se dégrader sous l'action du dioxyde de carbone et prendre une expansion libre sans exercer de contraintes dans la pâte. Un retrait aura lieu du fait des espaces libres laissés par le transport de la portlandite [36]. Le retrait de carbonatation est probablement provoqué par la dissolution des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, alors que ceux-ci sont soumis à une contrainte de compression. Le retrait de carbonatation, à humidité constante, est proportionnel à l'augmentation temporaire de compressibilité de la pâte de ciment durcie résultant du transfert de l'hydroxyde de calcium des régions sous contrainte et du dépôt de carbonate de calcium dans des régions où celui-ci n'est pas sous contrainte [40]. C'est donc le réarrangement de la microstructure qui a occasionné le retrait [12].

La diminution de la quantité d'eau chimiquement liée aux C-S-H est aussi avancée comme cause de retrait de carbonatation [40]. Dans ce cas, il faut attribuer le retrait de carbonatation pas uniquement à la carbonatation de Ca(OH)_2 , mais bien au C-S-H. Cette explication est basée sur l'observation qu'il y'a moins d'une molécule d'eau libérée lors de la réaction d'une molécule de CO_2 avec la pâte de ciment durcie, alors que lors de la carbonatation de l'hydroxyde de calcium, une molécule de CO_2 libère une molécule d'eau.

Selon Swenson et Sereda [42], le retrait de carbonatation s'expliquerait par la déshydratation et la polymérisation du gel de silice formé après carbonatation des C-S-H. Groves et al. [43] ajoutent qu'au cours de la carbonatation, le transfert de calcium des zones internes vers les zones externes des C-S-H pourrait conduire au retrait de carbonatation du matériau [12].

D'après Veronique-Bouny-Baghoghel [44], le retrait de carbonatation passerait souvent inaperçu à cause de sa concomitance avec le retrait de dessiccation. Ces deux sources de retrait pourraient d'ailleurs atteindre les mêmes ordres de grandeur.

3.7.2 Evolution de la microstructure

La carbonatation n'est pas nocive pour le béton dans un premier temps mais protège le béton en modifiant sa structure poreuse. La distribution des tailles de pores s'en trouve modifiée et on enregistre une réduction du volume poreux et de la surface spécifique du matériau. Le CaCO_3 formé obture certains pores, donc la porosité totale diminue et le mode poreux des capillaires est déplacé vers les plus grands rayons (la porosité capillaire augmente). Les plus gros pores ne semblent pas être affectés, mais le volume des plus petits est réduit d'un facteur 2 [44].

Au niveau des modifications de la texture poreuse, il faut signaler que la réaction de carbonatation de la portlandite entraîne une augmentation du volume de la phase solide. Le Tableau 3.2 fournit d'ailleurs les valeurs de volume molaire de la portlandite à comparer avec celles des trois formes de calcites. Thiery (2003) [45] montre que la porosité du béton après carbonatation, mesurée par intrusion du mercure ou par gammadensimétrie, diminue. Ce phénomène est le résultat du bilan volumique positif de la carbonatation. Par exemple, la différence des volumes molaires entre CaCO_3 et Ca(OH)_2 varie entre 1 cm^3/mol pour l'aragonite et 5 cm^3/mol pour la vaterite. Elle passe de 12 à 16 cm^3/mol entre un C-S-H sain et un C-S-H carbonaté, ce qui représente plus de 30% d'augmentation. Les carbonates occupent donc une partie des vides capillaires initiaux [12]. Ceci est à corrélérer avec la diminution globale de porosité observée après carbonatation.

La répartition des volumes poreux est en outre modifiée au cours de la carbonatation. Ying [46], Ngal [47], Miragliota [48], Thiery (03) [45], Thiery (04) [49] et Thiery (06) [50] enregistrent après carbonatation accélérée une diminution significative de l'amplitude du mode poreux principal entre 30 et 60 nm. Pour les bétons à fort E/C (égal à 0,7), on observe en plus la création d'un nouveau mode vers les plus gros pores (entre 120 nm et 180 nm).

D'après Thiery [49], pour les bétons à E/C plus modéré (inférieur à 0,7), aucun nouveau mode poreux n'est observé, seulement un comblement de la porosité autour du mode poreux principal.

En ce qui concerne les ciments Portland purs (CEM I), des mesures de porosimétrie au mercure réalisées par Pihlajavaara [51] et Bier et al. [52] indiquent que le volume des pores de rayon inférieur à 0,1 μm est réduit pour des pâtes de rapport E/C compris entre 0,3 et 0,5. La porosité d'une pâte de ciment CEM I à E/C = 0,3 chute de 31,6 % à 25,6 % après 32 mois de carbonatation naturelle [51].

<i>Cristaux</i>	<i>Volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)</i>
<i>Portlandite</i>	33
<i>Calcite</i>	35
<i>Vatérite</i>	38
<i>Aragonite</i>	34

Tableau 3.2: Volume molaire de la portlandite, la calcite, la vatérite et l'aragonite

3.7.3 Evolution de la teneur en eau

La carbonatation libère une partie de l'eau qui était à l'origine liée chimiquement aux hydrates, comme l'indiquent les réactions de carbonatation précédemment présentées.

Pihlajavaara [51] observe sur les matériaux carbonatés une augmentation de la teneur en eau évaporable par séchage à 105°C. Thiery [12] illustre par gammadensimétrie l'augmentation du taux de saturation en eau liquide qui résulte de la carbonatation de la matrice cimentaire. Il démontre que cette augmentation est liée physiquement à la diminution de porosité engendrée par la carbonatation, et chimiquement à la seule carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La carbonatation des C-S-H hydratés n'affecte pas suffisamment la nature de l'eau chimiquement liée pour qu'elle se libère. L'eau libre relarguée peut évidemment participer à la composition de la solution interstitielle et contribuer au transport d'agents agressifs.

3.7.4 Evolution des paramètres mécaniques

La réduction de porosité induite par la carbonatation entraîne une amélioration des performances mécaniques du matériau. La calcite formée consolide la microstructure, le carbonate de calcium étant reconnu comme un excellent liant [12]. Lea [53] démontre que les résistances à la compression et à la flexion de bétons carbonatés à base de CEM I peuvent augmenter jusqu'à 30 %. En effet, il est souvent mentionné dans la littérature scientifique que la résistance mécanique et le module d'élasticité augmentent après carbonatation dans le cas des formulations courantes [10] [54].

D'après Hornain [55], la résistance à la compression des mortiers est multipliée par 2,6 après 28 jours de carbonatation. Pihlajavaara [56] et Meyers [57] ajoutent que la résistance à la traction et le module de Young augmentent également par carbonatation.

La carbonatation accélérée n'est d'ailleurs pas sans intérêt pour l'industrie de la préfabrication, notamment pour les pièces minces non armées. Estomp [58] va d'ailleurs jusqu'à carbonater ces pièces de béton non armé, sous conditions endogènes, en incorporant au moment du malaxage des produits susceptibles de dégager du dioxyde de carbone dans le béton tels que les polyisocyanates [12].

Contrairement aux matériaux à base de CEM I ou même CEM II, De Ceuke [59] note que les bétons contenant des ciments aux laitiers de hauts fourneaux voient leurs caractéristiques mécaniques se détériorer après carbonatation. Ceci est d'ailleurs à relier à l'augmentation de leur porosité après carbonatation.

3.7.5 Les fissurations

L'état de fissuration du béton évolue lui aussi au cours du temps du fait des cycles thermiques ainsi que des sollicitations mécaniques, statiques ou dynamiques, subies par les ouvrages. L'influence de l'état de fissuration n'est pas simple : lorsqu'une fissure débouche perpendiculairement à la surface d'une armature, le dioxyde de carbone et l'eau peuvent y parvenir, provoquer sa dépassement et amorcer sa corrosion. Cependant, l'accumulation de carbonate de calcium sur les parois de la fissure, tend à colmater celle-ci et permet une réalcalinisation de l'électrolyte en contact avec l'acier, par diffusion d'espèces alcalines (KOH, NaOH, CH) en provenance du béton. La formation de calcite par dégradation de la portlandite peut avoir un effet bénéfique sur les fissurations du béton d'enrobage.

Medgyesi [60] souligne à ce sujet que seules les fissures présentant une ouverture supérieure à 0,2 mm sont nocives pour la stabilité des armatures. Pour des fissures d'ouvertures

inférieures, le dépôt de carbonate à leur surface est suffisant pour empêcher le contact eau et oxygène avec les aciers, celui-ci jouant le rôle d'un film protecteur.

3.8 Paramètres influençant la carbonatation

3.8.1 Rapport E/C

Le rapport E/C a une importance considérable sur l'interconnexion du réseau poreux et par conséquent sur la perméabilité du béton et sur la diffusité des espèces gazeuses ou ioniques au sein du béton [61]. De nombreuses recherches ont été menées pour déterminer l'influence du rapport E/C sur la cinétique de carbonatation.

Skjosvold [62] trouve que les profondeurs de carbonatation mesurées après 6 ans d'exposition, croissent de façon linéaire en fonction du rapport E/C (cf. Figure 3.6). Papadakis et al. [63] montrent que la profondeur de carbonatation double lorsque le rapport E/C passe de 0,5 à 0,8. Plus E/C est élevé, plus la quantité d'eau libre susceptible de s'évaporer est grande. Cette eau laisse des vides qui favorisent à la fois la diffusion du dioxyde de carbone à travers le réseau des pores interconnectés et le départ de l'eau libérée par la dégradation des bases alcalines de la matrice cimentaire.

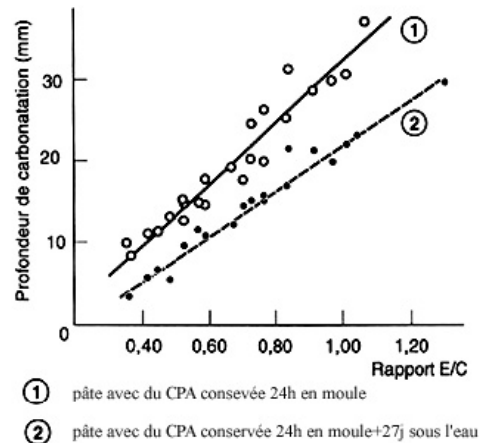


Figure 3.6: Influence du rapport E/C sur la vitesse de carbonatation naturelle (6 ans) [62].

3.8.2 Dosage de ciment

D'après Grandet et al. [64], la vitesse de carbonatation varie à l'inverse du dosage en ciment entre 300 et 420 kg/m³ (cf. Figure 3.7). Si le dosage en ciment est réduit en-deçà de 300 kg/m³, la vitesse de carbonatation augmente plus rapidement. Cette propriété est la conséquence de la diminution de la compacité du matériau. Donc, plus le dosage en ciment est

élevé, plus la réserve en hydrates susceptibles de se carbonater est grande. Les dosages élevés en ciment tendent à freiner la vitesse de pénétration du gaz carbonique à condition que la cure soit suffisante [40].

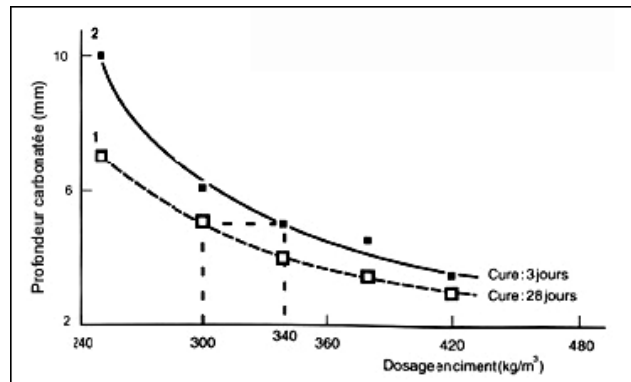


Figure 3.7: Profondeur de carbonatation naturelle (6 mois) en fonction du dosage en ciment pour deux durées de cure différentes [64].

3.8.3 Type de ciment

L'utilisation d'additions minérales (laitiers de hauts-fourneaux, cendres volantes, fumées de silice, fillers) modifie les équilibres chimiques au sein du béton et peut avoir des conséquences sur le pH de la solution interstitielle.

Muller et Sickert [65] comparent la résistance à la carbonatation de bétons préfabriqués à partir de ciment Portland ordinaire ou de ciment à base de laitier de hauts-fourneaux. Il ressort de leur étude que les bétons de ciment à base de laitier de haut fourneau se carbonatent beaucoup plus vite que les bétons de ciment Portland pour un rapport E/C identique.

D'après Venuat [66], l'effet du laitier est défavorable à court terme, mais après environ 5 ans, l'ajout de laitier ayant une finesse supérieure à celle du clinker peut diminuer la vitesse de carbonatation. Ounoughi et al. [67] constatent un comportement très différent entre un CEM I et le CHF-CEM III/B composé de 68 % de laitier de hauts-fourneaux pour un même rapport E/C de 0,51. La profondeur de carbonatation est de 0,1 mm pour le CEM I et de 11,5 mm pour le CEM III.

D'après Venuat et Alexandre [68], Ho et Lewis [69], les bétons de ciment aux cendres volantes se carbonatent plus rapidement que les bétons au ciment Portland.

Kobayashi et Uno [70] ont étudié la vitesse de carbonatation de bétons fabriqués avec des ciments à différentes teneurs en alcalins. Leurs résultats d'essais de carbonatation accélérée et

de carbonatation naturelle montrent qu'une augmentation de la teneur en alcalins entraîne une carbonatation plus importante du béton.

Ces évaluations se fondent sur la connaissance de la microstructure et de la composition chimique de la pâte de ciment durcie résultant de l'utilisation de ciments composés. D'un point de vue chimique, les additions minérales conduisent à des matériaux à faible teneur en portlandite. Il résulte qu'une plus petite quantité de CO_2 est nécessaire pour consommer toute la portlandite, ainsi le pH chute plus facilement.

3.8.4 Humidité relative

La vitesse de progression du front de carbonatation dépend des caractéristiques du matériau (porosité, nature du ciment, etc...). L'humidité relative du milieu environnant, qui détermine la teneur en eau du béton [71], est également un paramètre fondamental. Quand l'humidité relative augmente en dessus de 70 %, la fraction de pores remplis d'eau augmente également et gêne ainsi la diffusion du gaz CO_2 . Le coefficient de diffusion du CO_2 passe de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en phase gazeuse à $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ en phase liquide. De même, une faible humidité relative en dessous de 60 % ralentit la dissolution du CO_2 par manque d'humidité et par conséquent le processus de carbonatation. Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permette la diffusion du CO_2 gazeux et suffisamment élevée pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse. En effet, la carbonatation de la portlandite passe inévitablement par la rencontre des cations Ca^{2+} , provenant de la dissolution de la portlandite en phase aqueuse, et des anions CO_3^{2-} provenant de la dissolution du CO_2 dans l'eau.

Vénuat [72], en se basant sur des mesures de Verbech [73], propose la Figure 3.8 où la plus grande vitesse de carbonatation à 20°C est obtenue pour une humidité relative comprise entre 50 et 70 %. Ces bornes d'humidité relatives sont en parfait accord avec d'autres travaux [74], [12], [68].

A une humidité de 66 %, la quasi-totalité de la porosité des C-S-H est remplie par la phase liquide [9].

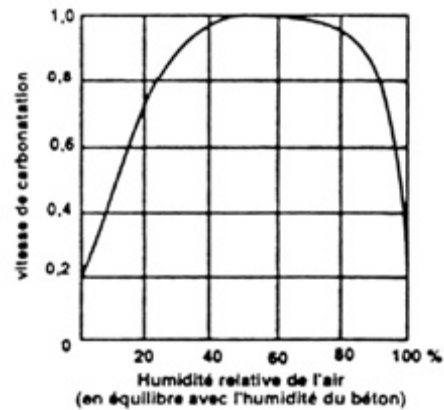


Figure 3.8 : Vitesse de carbonatation d'un matériau cimentaire en fonction de l'humidité relative d'équilibre du milieu environnant [72].

3.8.5 Durée et type de cure

La cure a pour but de maintenir des conditions de température et d'humidité propices à une meilleure hydratation du ciment. Cette hydratation rendra le béton plus compact, donc moins perméable en peau au gaz carbonique. Le séchage trop rapide du béton est à l'origine d'un retrait de dessiccation de surface, provoquant des fissurations et donc des chemins d'infiltration privilégiés du dioxyde de carbone [75], [76].

La durée de cure influe sur les cinétiques de carbonatation. Fattuhi [77] compare la carbonatation de bétons curés durant 1, 3, 5, 7 et 28 jours dans l'eau à 23°C (cf. Figure 3.9), ils présentent respectivement un taux de carbonatation de 66, 53, 42, 39 et 17 % par rapport aux mêmes échantillons conservés dans l'air (HR variant entre 22 % et 63 %). Ceci est dû à une porosité plus élevée du béton conservé dans l'air parce qu'après démoulage et en l'absence de cure, le béton proche de la surface (béton d'enrobage) perd rapidement son eau par dessiccation et l'hydratation associée à cette couche ralentit. Le degré d'hydratation est alors plus faible [64]. Loo et al. [78] concluent que l'amélioration de la résistance due à la cure est le facteur prépondérant pour diminuer le taux de carbonatation.

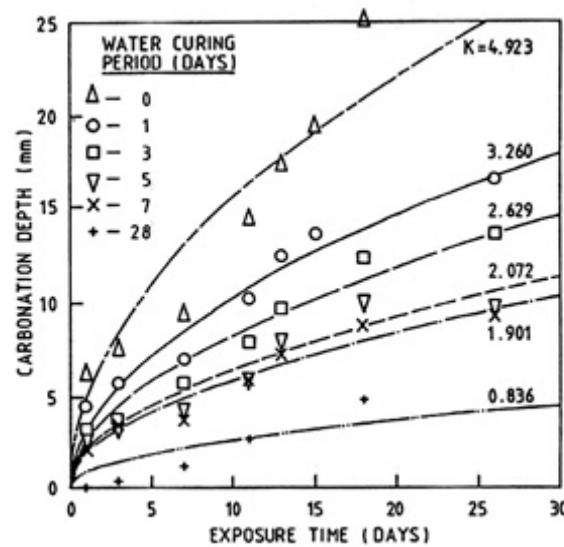


Figure 3.9: Profondeur de carbonatation en fonction du temps pour un béton curé pendant 0, 1, 3, 5, 7 et 28 jours [77]

3.8.6 Température

Chaussadent (1997) [9] émet l'hypothèse qu'une augmentation de la température diminue la vitesse de carbonatation des bétons. Pour ceci, il s'appuie sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau et sur des expérimentations réalisées par Dheilly et Tudo [79] selon lesquelles la portlandite se dégrade plus rapidement lorsque la température diminue (Figure 3.10).

A contrario, de nombreux auteurs (Smith et Evans [80], Rahman et Glasser [81], Neville [82]) constatent qu'une élévation de la température accélère le processus de carbonatation. L'échauffement produit favoriserait le séchage des pores, donc faciliterait l'accès du dioxyde de carbone gazeux dans la matrice cimentaire. Thiery [12] trouve que l'effet de la température sur la vitesse de carbonatation est assez incertain, donc il ne tient pas compte de ce paramètre dans sa modélisation.

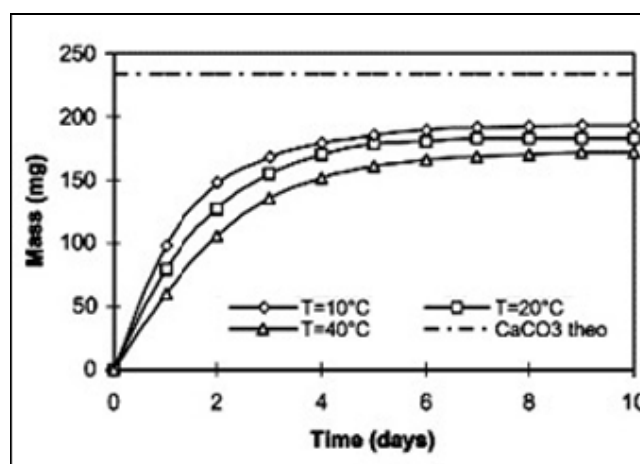


Figure 3.10: Formation de la calcite lors d'une carbonatation accélérée de la portlandite ($\text{CO}_2=50\%$), en fonction de la température [79]

3.9 Corrosion des armatures dans le béton armé

3.9.1 Contexte de la dégradation des armatures

Le béton armé est un matériau de construction qui associe le béton avec des armatures métalliques, le béton d'enrobage fournissant une barrière physique et une protection chimique due à son alcalinité [83], [84]. A la surface d'un acier enrobé par la pâte de ciment hydratée, il se forme un film passif formé d'une solution solide de mangétite Fe_3O_4 ou d'un film $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ à structure bien fermée d'épaisseur 10^{-3} à 10^{-1} μm qui protège l'acier. Cette protection est efficace pour une forte valeur du pH ($\text{pH} > 13$) [85].

Le maintien de cette passivation est conditionné par un pH suffisamment élevé de la solution interstitielle en contact avec la couche passivée. Lorsqu'un front de pH plus faible atteint les alentours de la surface des armatures, la couche protectrice disparaît et la corrosion peut se produire, à condition que l'oxygène et l'humidité nécessaires à la corrosion soient présents. Pour cette raison, il est important de connaître la profondeur de carbonatation et plus particulièrement de savoir si le front de carbonatation atteint la surface des aciers enrobés.

3.9.2 Les phases de corrosion (incubation et propagation)

Les manifestations visibles de la corrosion d'un ouvrage (tâches de rouilles, fissurations, armatures apparentes corrodées, éclatements de béton) sont les conséquences de réactions chimiques endogènes qui ont commencé bien avant que les désordres ne soient apparents. On distingue schématiquement et successivement deux phases dans le développement de la corrosion (cf. Figure 3.11).

-période d'amorçage, dite aussi période dormante, d'incubation ou d'initiation, durant laquelle la stabilité du système constitué par l'armature métallique noyée dans la matrice cimentaire du béton décroît progressivement et durant laquelle se créent les conditions favorables au développement de la corrosion. L'amorçage de la corrosion peut être provoqué par la carbonatation du béton d'enrobage.

-période de propagation : c'est une période durant laquelle on observe, en premier lieu, la formation de produits issus de la corrosion de l'armature. Les phénomènes électrochimiques de corrosion conduisent à la formation d'oxydes et d'hydroxydes de volumes supérieurs à celui de l'acier sain. Ces produits entraînent des contraintes qui peuvent provoquer une fissuration parallèle aux aciers qui diminue l'adhérence acier/béton, ainsi que l'éclatement du béton d'enrobage (formation d'épaufrures). Les désordres créés nuisent à l'aspect esthétique des ouvrages, mais contribuent aussi à affaiblir les résistances mécaniques. La corrosion conduit aussi à une diminution de la section des armatures, généralement homogène dans le cas de la carbonatation. On considère généralement que la capacité fonctionnelle de l'ouvrage est entamée dès la destruction du béton d'enrobage, même si la réduction de la section des armatures ne contribue pas encore à produire des défauts structurels.

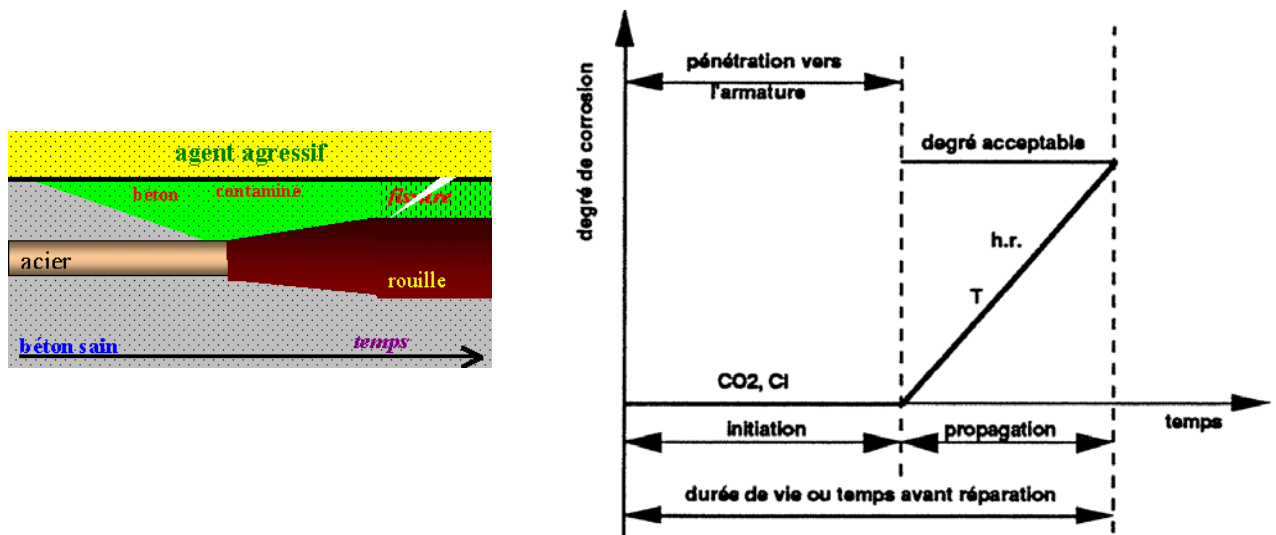


Figure 3.11: Schéma de dégradation des armatures au cours du temps, d'après Tuutti (1982) [86]

3.10 Conclusion

Ce premier chapitre dresse un état des lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires.

La carbonatation n'est pas directement nocive pour le béton. Au contraire, la résistance mécanique et le module d'élasticité des bétons augmentent après carbonatation.

Le gaz carbonique pénètre dans le béton sous forme gazeuse et réagit avec l'eau présente dans les pores. Il provoque ainsi un phénomène dit de « carbonatation » qui peut affecter tous les ouvrages non constamment immergés mais qui n'est pas nocif pour le béton non armé. Dans un premier temps, la carbonatation protège le béton en modifiant la distribution de la taille des pores en colmatant la porosité capillaire de la matrice cimentaire, en diminuant sa perméabilité aux gaz et aux liquides. Dans un second temps, le milieu basique se trouve progressivement modifié par la neutralisation de l'alcalinité du ciment pour atteindre un pH de l'ordre de 8, n'assurant plus une protection suffisante des armatures et entraînant une dépassement de l'acier. Cette dépassement entraîne le développement de réaction d'oxydation à la surface des armatures.

Plusieurs études ont démontré que la migration du dioxyde de carbone à travers la texture poreuse du béton est significativement réduite lorsque la compacité du béton d'enrobage est augmentée. La porosité totale du béton et la distribution de la taille des pores sont les paramètres déterminants pour la diffusivité du CO_2 .

L'augmentation de la compacité est obtenue en particulier en réduisant le rapport E/C. Ce rapport conditionne la perméabilité du béton, donc l'interconnexion du réseau poreux et par conséquent, la vitesse ainsi que la possibilité de diffusion des gaz dans le béton. La diminution du rapport E/C permet donc d'accroître la résistance du béton à la carbonatation. Une cure prolongée permet d'augmenter la résistance du béton à la pénétration du CO_2 en améliorant les propriétés de surface du béton.

La cinétique de carbonatation croît en fonction de la concentration en dioxyde de carbone. Elle diminue lorsque les performances mécaniques du béton augmentent et est fortement influencée par l'humidité relative du milieu environnant.

L'utilisation d'un CEM I ralentit la vitesse de carbonatation par rapport aux ciments composés.

L'influence de la température sur la vitesse de carbonatation des bétons est incertaine du fait que plusieurs processus antagonistes sont susceptibles d'opérer simultanément.

La carbonatation ne se produit pratiquement pas dans un béton totalement sec ou complètement saturé en eau. Elle est maximale pour des humidités relatives de l'ordre de 66 %, valeurs courantes dans les climats tempérés.

Références bibliographiques

- [1] La durabilité des bétons, Collection Technique Cim béton, Bétons et Ouvrages d'Art, Novembre 2004;
- [2] Baroghel V-B « Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes » C2 245-pp1-14;
- [3] Neville A-M. « Propriétés des bétons » septembre 2000;
- [4] Mamillan M. « Restauration des bâtiments en béton armé » C2 350 - pp1-15;
- [5] Durabilité et réparations du béton, Université de Sherbrooke, GCI 714;
- [6] Ollivier J-P., Vichot A. (sous la direction de), décembre 2008 « La durabilité des bétons, Bases »
- [7] Laferrière F. (2005) « Surveillance des ouvrages de génie civil par capteurs à fibres optiques : capteurs d'ions chlore », École polytechnique fédérale de Lausanne, 159 p;
- [8] Cusson D., Isgor B. (2004). "Durability of concrete structures: prevention, evaluation, inspection, repair and prediction". National Research Council, Canada;
- [9] Chaussadent T. « Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé » Septembre, 1999;
- [10] Ait-Mokhtar A. « Durabilité des matériaux, Transfert d'agents agressifs dans les matériaux cimentaires ». Habilitation à diriger des recherches en sciences, 2002;
- [11] Morgan S. and Gardner J. « Carbon cycle » présentation pp;
- [12].Thiery M. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques ». Thèse de doctorat, Paris, LCPC 2005;
- [13] Zawadzky.K, (1996) « Energies renouvelables ». La technique Moderne, n°11-12, page44;
- [14] Lambert G. (1992). « Les gaz à effet de serre ». La recherche n°243, vol.23, pp550-556;
- [15] Pascal.P « Nouveau traité de chimie minérale. Propriétés physiques de l'analyse carbonique, volume 8 Masson, Paris, 1968;
- [16]Valsaraj K.T." Elements of environmental engineering: thermodynamic sand kinetics". CRC Press, BocaRaton, 1996, 649p;
- [17] Hoyle D. "some aspects of Meakawa Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory". In proceedings of JSCE, volume 47, Tokyo 2000;
- [18] Shakhshiri B.Z. « Chemical demonstrations": Handbook for teachers Chemistry University of Wisconsin, 1989;
- [19] Delmi M. « Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons ». Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, 2004;
- [20] Cowie and Glasser. « The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide". Advances in Cement Research, 4(15):19-134;

- [21] Dunster A.M. « An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation » *Advances in Cement Research*, 1989, 2, pp 99-106;
- [22] Fratini N (1949). « Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato potassio e idrato di sodio, *ann, chim.Applicata*, 39, 616-620;
- [23] Longuet P. (1976). « La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments de laitier, silicates industriels » 41, 321-328;
- [24] Longuet P. et al. (1973) « La phase liquide du ciment hydraté », *Rev. mat, constr*; 676, 35-41;
- [25] Houst Y. (1989) « Le retrait de carbonatation », *chantier*, vol20 n°1, pp55-60;
- [26] Masse S. (1993). « Synthèse hydrothermale d'hydrates et silicates tricalciques. Analyse structurale en phase solide. Etude comparative avec les ciments utilisés pour chemiser les puits de pétrole ». Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie;
- [27] Slegers P.A and Rouxhet P.G. "Carbonation of hydration products of tricalcium silicate". *Cement and Concrete Research*, 6(3):381-388, 1976;
- [28] Groves et al. (1991). « Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation ». *J.Am. Ceram Soc*; 74(11):2891-2896;
- [29] Grandet J. (1975). « Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux ». Thèse de doctorat es sciences physiques, Université Paul Sabatier, Toulouse;
- [30] Nshikawa T., Suzuki K., Ito S., Sato K. et Takebe T. (1992). "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation". *Cement and Concrete Research*, 22(1):6—14;
- [31] Xiantuo C., Ruizhen Z. et Xiaorong C. (1994). « Kinetic study of ettringite carbonation reaction ». *Cement and Concrete Research*, 24(7):1383—1389;
- [32] Zhou Q. et Glasser F. P. (2000). « Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite ». *Advances in Cement Research*, 12(3):131—136;
- [33] Kouznetsova T. V., Ivaschenko S. I. et Samchenko S.V. (2003). "Stability of ettringite under carbonate corrosion at hydration of sulphoaluminate". In; 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), pages 2076-2081, Durban (Afrique du Sud). The Cement and Concrete Institute of South Africa;
- [34] Grandet J., Thenoz B. (1972). "Evolution dans le temps des constituants d'une pâte de ciment Portland au contact d'un matériau poreux". Publication de l'institut nationale des sciences appliquées de Toulouse (France) pp94-111;
- [35] Sauman et Lach (1972). "Long term carbonation of the phases 3CaO.Al₂.6H₂O and 3CaO.Al₂O₃.SiO₂.4H₂O". *Cement and concrete Research*, 2(4):453-446;
- [36] Miragliotta R. "Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués – prise en compte des effets de paroi ». Thèse de doctorat, Université de la Rochelle, 2000;

- [37] Hostomsky et Jones (1991). « Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution” J.Phys D: appl, phys; 24:165-170;
- [38] Tai C.Y et Chen F-B. (1998). ”Polymorphism of the carbonation of CaCO_3 precipitation in a constant –composition environment” AICHe Journal,44(8):1790-1798;
- [39] Hostomsky J. et Jones A. G. (1991). “Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution”.J. Phys. D : Appl. Phys., 24:165—170;
- [40] Houst Y.F. « Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie » Thèse de Doctorat, Université de Lausanne (1992);
- [41] Powers T.C (1962). « A hypothesis properties of cement pastes”. In: proc, 4th Int.Symp. Chem.Cement, Washington, 1960, vol.2, pp.577-613;
- [42] Swenson K. and Sereda P.J. (1968) “Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated Cement”. J. Appl.Chem; 18,111-117;
- [43] Groves G.W et al. (1990). “The carbonation of hardened cement pastes”. Advances in Cement Resaerch, 3(11):117-125;
- [44] Baroghel V-B « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances ». Thèse de doctorat, 1997;
- [45] Thiery M., Villain P., Platret.G. (2003). “Effect of carbonation on density microstructure and liquid water saturation of concrete”. Proceedings of the 9th International engineering Conference on Advances in Cement and Concrete (Ed. by D.A.Lange.Denver,USA,2 003), pp 481-408;
- [46] Ying-Yu.L., Qui-Dong W. “The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure”. Proceedings of International engineering Conference on Concrete durability, Detroit, 1987, ACI, vol.2, pp 1915-1943;
- [47] NgalaV.T., Page C.L. «Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes”. Cement and Concrete Research, vol.27, n°7, 1997, pp995-1007;
- [48] Miragliota R., Rougeau P., Ait-Mokhtar A., Amiri O. « Béton de peau et carbonatation », Proceedings of 2^{ème} Congrès Univ.de Génie Civil,6-7 Mai 1999, Poitiers, France, pp 151-158;
- [49] Thiery M., VillainP., Jaafar W. “Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure ». Bulletin du groupe francophone d’humidimétrie et transferts en milieux poreux(GFHN), vol.46, 2004;
- [50] Thiery M. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires ». Études et Recherches des LPC, OA 52, 2006;
- [51] Pihlajavaara S.E. (1968). « Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement past”. Materials and Structures, 1(6):521-526;
- [52] Bier T.A. et al. « Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste”. In: Maso, J.C; éditeur: Durability of Construction Materials, pages 927-934, London-NewYork. Chapman and Hall;
- [53] Lea F. M. (1970). “The Chemistry of Cement and Concrete”. Edward Arnol;

- [54] Hornain H(1976). « Carbonatation accélérée et résistances mécaniques” In: Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper5.2;
- [55] Documents scientifiques et techniques. “Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages” AFGC, juillet 2004;
- [56] Pihlajavaara S.E. « An experimental study of the effect of carbonation on the strength of concrete”. In: Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough(1976), paper 4.5;
- [57] Meyers S.L (1949). « Effects of Carbon Dioxide on hydrated Cement and Concrete”. Roch Products, 52, 96-98;
- [58] Estoup J.-M. (1987). « Etude de la carbonatation endogène du béton et de ses applications à l’industrie du béton manufacturé ». Thèse de doctorat, Université Paris 6;
- [59] De Ceukelaire Van., Nieuwenburg D.”Accelerated carbonation of a blast-furnace cement concrete”. Cement and Concrete Research, vol.23, 1993, pp 442-452;
- [60] Medgyesi I. (1986). « Nouveaux résultats dans la protection contre la corrosion ». 10th Triennial Congress of the International Council for Building Research (USA), Vol 6 , pp2179-2185;
- [61] Chaussadent T., Baroghel-Bouny V., Hornain H., Rafai N. et Ammouche A. (2000). « Effects of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process. In : Malhotra.V, éditeur: 5th C.A.N.M.E.T./A.C.I.International Conference on durability of concrete, pages 523-237, Barcelogne (Espagne).A.C.I;
- [62] Skjolsvold O. ” Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume”. In: Proceedings of the 2nd International Conference on Fly Ash, Silica fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete, pages 1031-1048, Madrid, 1986. Malhotr;
- [63] Papakadis V.G., Fardis N.M. Vayenas C.G « Effect of composition environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. Materials and Structures, (25):293-304, 1992;
- [64] Baron J and Ollivier J.P. “Les bétons : Bases et données pour la formulation ». ATILH, Paris, Eyrolles edition, 1996;
- [65] Muller A and Siickert G. (1993). « Modelisation of the carbonation resistance of concrete on the basis of its capillarity and microstructure”, Betonwerk+Fertigteile-technik, n°11, pp.70-88;
- [66] Venuat M. (1978) .La commission technique 16-C « Carbonatation ». Mat. Constr ; 11,142-146;
- [67] Ounoughi V., Baroghel Bouny V., Gawsewitch J., Chaussadent T. et Croquette G.”Influence du rapport eau/ciment, du type de ciment et de la microstructure sur la carbonatation des bétons“. Dans: Transferts dans les bétons et durabilité des ouvrages, Evaluation expérimentale des paramètres déterminants. Journées « durabilité » 8 et 9 mars 2000 Bordeaux –CETE du sud –ouest;
- [68] Venuat M. and Alexandre J. (1968-1969). « De la carbonatation du béton », Rev.mat.const.638, 421-427(1968); 640,5-15(1969);
- [69] Ho.D.W.S and Lewis.R.K (1987) “Carbonation of Concrete and prediction, cem, concr. Res; 17,489-504;

- [70] Kobayashi K. and Uno Y. (1989). "Influence of alkali on carbonation of concrete". Part I, preliminary tests with mortar specimens. Cement and Concrete Research, vol 19, n°5 pp.821-826.(1990). Part II, Influence of alkaline cement on rate of carbonation of concrete, Cement and Concrete Research, vol.20, n°4, pp.619-622, Copyright 1990;
- [71] De Ceukelaire L., Van Nieuwenburg D. "Accelerated carbonation of a blastfurnace cement concrete". Cement and Concrete Research, vol. 23, 1993, p.442-452;
- [72] Venuat M. (1978) «Relation entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton ». Annales de l'ITBTP, 364, 42-47;
- [73] Verbeck G. "Carbonation of hydrated Portland cement", volume 87. Washington, 1958;
- [74] Van Balen K. and Van Gemert D. (1994). "Modelling lime mortar carbonation". Materials and Structures, 27, pp: 393-398;
- [75] Sickert G. "Extended modelling for the advance of carbonation in concrete". Beton-werk fertigteil technik, 1997;
- [76] Bier T. A." Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes". In: Materials Research Society Symposium Proceedings, volume 85, 1987;
- [77] Fattuhi N. I. "Concrete carbonation as influenced by curing regime". Cement and Concrete Research, 18(3):426-430, 1988;
- [78] Loo Y.et al. (1994). "A carbonation prediction model for accelerated carbonation testing of concrete" Magazine of concrete research, 46, n° 168, pp.191-200;
- [79] Dheilly R M., Tudo J., Sebai Y. and Queneudec M. "Influence of storage conditions on the carbonation of powdered Ca (OH)₂". Construction and Building Materials, (16):155-161, 2002;
- [80] Smith D.G.E et Evans A.R (1986)."Purple concrete in a middle east town". Concrete, n°2, pp.36-39;
- [81] Rahman A.A. and Glasser F.P (1989). « Comparative studies of the carbonation hydrated cements ». Advances in Cement Research, vol2, n°6, pp.49-54;
- [82] Neville A.M. (1995). "Properties of concrete». Fourth and final edition, 844 pages;
- [83] Gonzales J.A et al. " Some considerations on the effect of chloride ions on the corrosion of steel reinforcements embedded in concrete structures ». Magazine of concrete. Research, vol.50, n°3, Septembre, 1998, pp 189-199;
- [84] Almusallam A.A. « Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars" Construction and Building Materials, vol.15, Janvier 2001, pp 361-368;
- [85] Rita S. de Cassia. "Contribution à l'analyse probabiliste de la performance des ponts en béton armé" Thèse de doctorat ENPC 2000;
- [86] Tuutti K. "Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete". Research Institute

CHAPITRE 4

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CARBONATATION DES BETONS ET CEMENTS

Chapitre 4

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CARBONATATION DES BETONS ET CIMENTS

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons en premier lieu les différentes formulations de bétons et de pâtes de ciment adoptées pour notre étude, suivies d'une caractérisation sur bétons frais et durcis, ainsi que la préparation des échantillons pour l'essai de carbonatation.

En deuxième lieu, nous présentons la méthode utilisée pour définir le prétraitement adopté pour atteindre l'équilibre de nos échantillons dans une humidité relative de 66 %, qui est la condition favorisant la carbonatation accélérée.

Enfin, nous exposons les différents outils qui ont servi à la réalisation de l'enceinte de carbonatation au niveau de notre laboratoire (CRMD) et la conduite des différents essais de carbonatation.

4.2 Choix des formulations

4.2.1 Formulation des bétons

Nous avons confectionné des bétons à partir de 7 formulations différentes de rapport E/C variant de 0,35 à 0,67, couvrant la gamme de résistance de 12 à 55 MPa à 28 jours, avec deux types de ciments (CEM I et CEM II), des granulats calcaires et un superplastifiant Medaflow 30 (cf. caractéristiques chapitre 2). Les compositions des bétons ont été établies avec la méthode de Dreux Gorisse [1].

Le béton C2 E67 étudié est un béton bas de gamme couramment employé dans le domaine du bâtiment, il possède un écoulement fluide sans avoir recours à des adjuvants. Les bétons C1 E50, C2 E50 et C1 E63 sont des bétons ordinaires. Le béton C2 E35 est un béton d'ouvrages d'art, le béton C1 E35 peut être considéré comme un BHP. Tous ces bétons sont comparables d'un point de vue ouvrabilité : ce sont des bétons plastiques.

Pour avoir une idée sur l'influence de l'ajout du superplastifiant et le mode de serrage, nous avons confectionné un béton C1 E50 (SSP : sans superplastifiant) qui a été mis en place par vibration. Ce dernier est un béton plastique.

Les différentes formulations sont résumées sur le tableau ci-dessous (cf. Tableau 4.1).

Béton	C1 E35	C2 E35	C1 E50 SSP	C1 E50	C2 E50	C1 E63	C2 E67
E/C	0,35	0,35	0,50	0,50	0,50	0,63	0,67
E_{eff}/C	0,18	0,18	0,33	0,33	0,33	0,40	0,45
$E_{eff}/(C+f)$	0,13	0,13	0,25	0,25	0,25	0,28	0,32
E_{eff}	79	79	147	147	147	141	157
E_{tot}	174	174	242	242	242	238	251
E_{aj}	170	168	240	238	238	236	250
Ciment (kg/m^3)	450	450	450	450	450	350	350
Sable 0/5	682	682	682	682	682	693	678
Granulat 3/8	140	140	140	140	140	142	139
Granulat 8/16	929	929	929	929	929	943	923
SP (%)	1	1,20	0	0,30	0,40	0	0
$S/(g_1+g_2)$	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64

Tableau 4.1: Compositions des différentes formulations des bétons d'étude

C1 : CEM I (1) C2 : CEM II

4.2.2 Formulation des pâtes de ciment

Nous avons confectionné deux pâtes de ciment à base de deux types de ciment différents et sans superplastifiant : une pâte à base de CEM I et une pâte à base de CEM II ayant toutes les deux une consistance normale. Pour le premier ciment, elle est atteinte pour $E/C = 0,260$ et pour le deuxième à $E/C = 0,266$.

4.3 Gâchage et confection des éprouvettes

Pour le gâchage des bétons, les granulats sont introduits du plus gros au plus fin à l'intérieur d'un malaxeur d'une capacité totale de 100 litres, conformément à la norme NF P18.404 [2]. Le malaxage à sec pour l'homogénéisation dure 1 min. Après l'ajout de l'eau d'absorption des granulats et un malaxage d'une minute, nous laissons reposer pendant 25 à 35 min pour que les granulats aient le temps pour absorber l'eau nécessaire (cf. rétention d'eau des granulats Chapitre 2). Par la suite, nous ajoutons le ciment et le malaxage pour cette étape dure 30 s et se prolonge de 2 min après l'ajout du reste de l'eau et de 1/3 du superplastifiant. Enfin, nous terminons avec l'ajout des 2/3 restants du superplastifiant avec un malaxage de 30 s.

Les bétons frais sont coulés dans des moules cylindriques en cartons de 11x22 cm et piqués 25 coups par couche selon la norme P 18-422 [3], sauf le C1 E50 sans superplastifiant, qui lui

a été vibré à l'aiguille vibrante pendant 13 sec pour la première couche et 18 sec pour la deuxième. Les moules ont été couverts et conservés à 20°C puis démoulés après 24 h, et directement immergés dans l'eau pour une durée de 28 jours (cf. Figure 4.1).



Figure 4.1: Etapes de gâchage, confection et conservation des éprouvettes de bétons

Préparation de la pâte de ciment

Les pâtes de ciment ont été préparées ainsi: après introduction de l'eau, un malaxage de 90 sec à vitesse lente suivi d'un arrêt de 15 sec pour raclage de la cuve du malaxeur et à la fin un malaxage de 90 sec à vitesse lente. Par la suite, elles sont coulées directement dans les moules 11x22 cm et conservées à 20°C, puis démoulées après 24 h, et directement immergées dans l'eau pour une durée de 28 jours.

4.4 Essais sur bétons frais

Après le gâchage, nous mesurons l'affaissement au cône d'Abrams selon la norme P18-451 [4]. Pour avoir des bétons comparables du point de vue rhéologie (ouvrabilité), nous avons essayé d'obtenir des bétons dont l'affaissement au cône d'Abrams varie dans l'intervalle des bétons plastiques à très plastiques ($17 \text{ cm} < \text{aff.} < 24 \text{ cm}$) tout en gardant à peu près une même ouvrabilité pour chaque rapport E/C (cf. Figure 4.2 et Figure 4.3). Ceci a été obtenu en se servant de la méthode des coulis (cf. méthode des coulis Chapitre 2).



C1 E35



C2 E35



C1 E50



C2 E50



C1 E63



C2 E67

Figure 4.2: Affaissements au cône d'Abrams des bétons d'étude

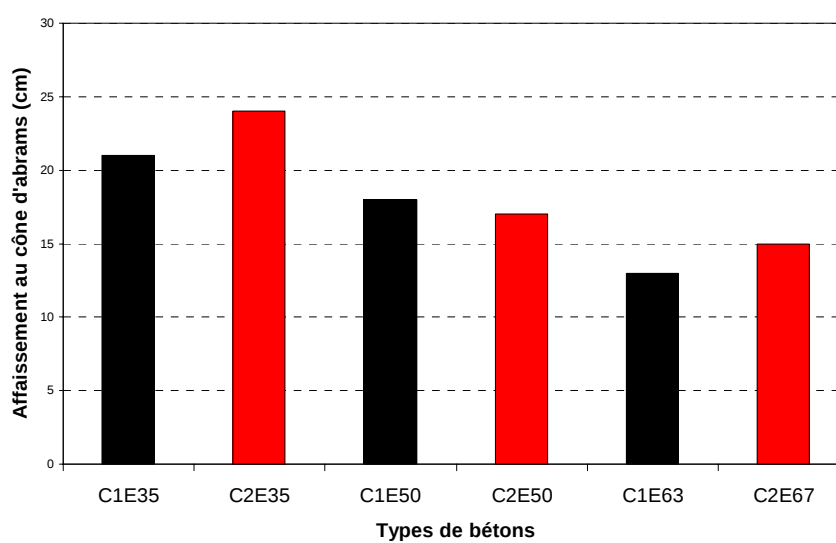


Figure 4.3: Comparaison entre l'ouvrabilité des différents bétons

La stabilité des différents bétons d'étude a été aussi mesurée (cf. Figure 4.4). Cet essai nous permet d'apprécier le risque de ségrégation de nos bétons d'études. Nous avons constaté que tous nos bétons ont une stabilité satisfaisante, puisque le passant au tamis de 5 mm reste inférieur à 15 % [5]. Tous les résultats sont regroupés dans le Tableau 4.2.



Figure 4.4: Mesure de la teneur en air, de la stabilité et de la masse volumique expérimentale

Béton	C1 E35	C2 E35	C1 E50 SSP	C1 E50	C2 E50	C1 E63	C2 E67
Slump (cm)	21	24	7	18	17	13	15
Air _{occlus} (%)	2,6	2,9	1,6	3,5	3,1	2,2	2,1
Stabilité (%)	0,15	0,73	0,24	1,3	0,53	1,6	1,4
$M_{VR\ exp}$ (kg/l)	2,41	2,38	2,35	2,30	2,29	2,30	2,28

Tableau 4.2: Caractéristiques des bétons frais

4.5 - Propriétés mécaniques des bétons d'étude

4.5.1 - Résistance à la compression

Nous avons mesuré la résistance à la compression de tous nos bétons d'étude à 7 j, 28 j, 160 j et 270 j selon la norme NF P 18-406 [6] (cf. Figure 4.5).



Figure 4.5: Appareil de mesure de la résistance à la compression

D'après les résultats regroupés dans la Figure 4.6, nous constatons les points suivants :

- la résistance à la compression augmente avec le temps quel que soit le rapport E/C,
- la résistance à la compression augmente avec la diminution du rapport E/C,
- les résistances des bétons à base de CEM I sont plus importantes que celles des bétons à base de CEM II; ceci est dû à la porosité plus élevée des bétons issus du CEM II.
- le béton le plus résistant est à base de ciment CEM I et à E/C = 0,35 (C1 E35)

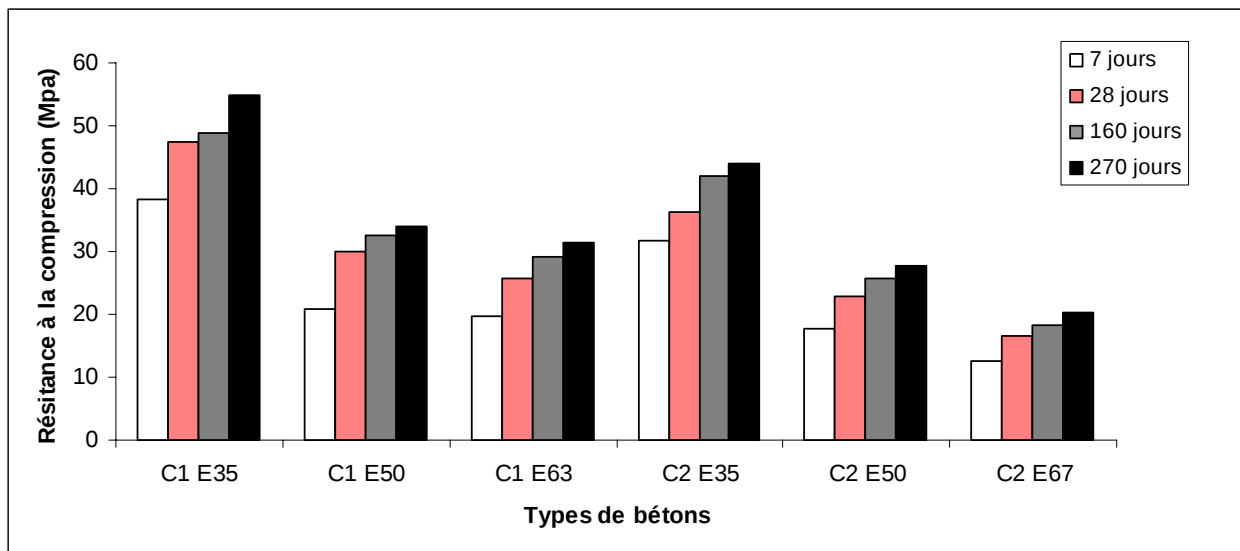


Figure 4.6: Evolution de la résistance à la compression en fonction du temps

4.5.2- Module de Young

Pour préciser les caractéristiques mécaniques de nos bétons, nous avons mesuré le module de Young après 160 jours de maturation dans l'eau (cf. Figure 4.7). Ceci a été fait suivant un test de compression simple piloté en déplacement sur une éprouvette de béton (11x22) cm instrumentée avec 3 capteurs LVDT de déplacement fixés à l'éprouvette par des anneaux d'extensométrie [7].



Figure 4.7: Mesure du module de Young

D'après la Figure 4.8, nous constatons que le module de Young varie dans une fourchette comprise entre 25 et 50 GPa. La résistance et le module de Young sont reliés par une tendance monotone croissante (cf. Figure 4.9).

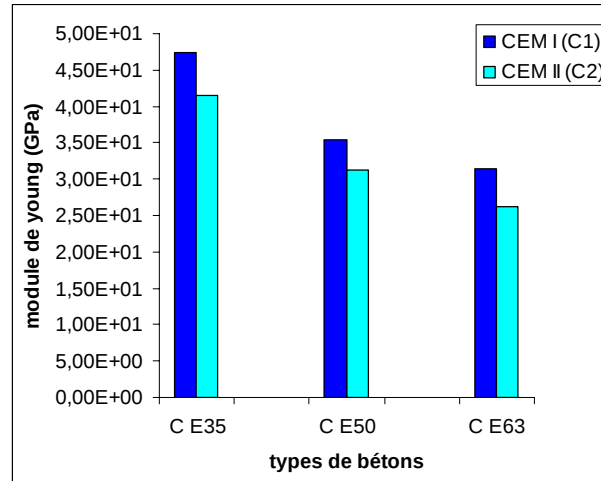


Figure 4.8: Variation du module de Young en fonction du rapport E/C et du type de ciment

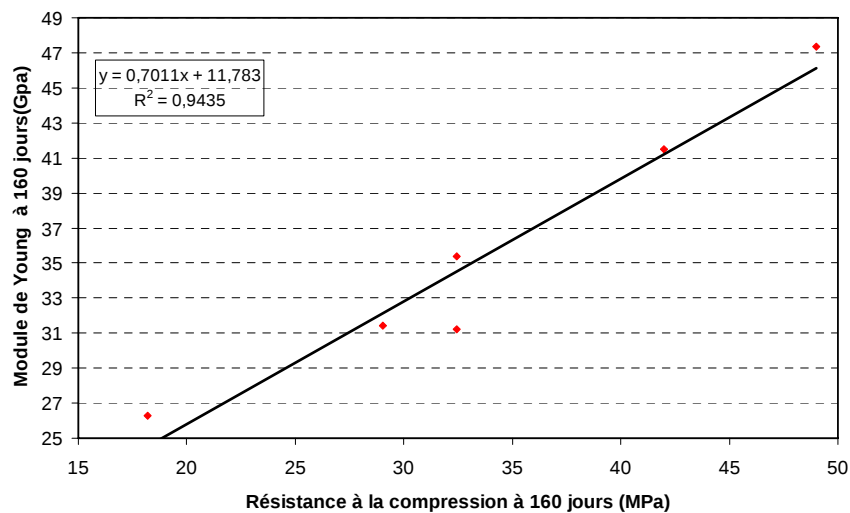


Figure 4.9: Evolution du module de Young en fonction de la résistance à la compression

4.6- Préparation des échantillons pour l'essai de carbonatation accélérée par sciage sous eau

Après une saturation de 28 jours dans l'eau, les différents bétons ont été retirés et sciés sous eau à l'aide d'une scie diamantée en petites éprouvettes de 11 cm de diamètre et 4 cm d'épaisseur puis replongés pendant 24 heures dans l'eau afin de s'assurer de la saturation. Par la suite, ils sont retirés de l'eau et mis dans l'air pendant 24 heures pour débiter leur séchage (cf. Figure 4.10).



Echantillons sorties de l'eau après 28 jours



Sciage des échantillons à l'aide d'une scie diamantée



Echantillons conservés dans l'eau pendant 24 h



Séchage des échantillons pendant 24 h

Figure 4.10: Préparation des échantillons pour le prétraitement

4.7 Prétraitement des échantillons

4.7.1 Comparaison des prétraitements existants

Les connaissances sur les conditions optimales de carbonatation ont conduit les expérimentateurs à retenir l'humidité relative comme paramètre prépondérant pour les essais de carbonatation accélérée. Le prétraitement des échantillons a pour but l'obtention d'une teneur en eau inférieure à celle de la saturation. A l'issue de la cure humide les matériaux ont une hygrométrie très élevée, leur carbonatation sous condition accélérée est donc défavorisée parce que l'eau résiduelle dans le matériau gêne la diffusion du CO_2 .

D'après les recommandations de l'AFREM [8], trois principaux critères doivent être satisfaits :

- l'obtention d'un état hydrique homogène dans l'échantillon,

- la limitation du temps et de la température de séchage afin de réduire les effets secondaires indésirables (altération des hydrates, microfissuration, déshydratation du matériau...),
- la bonne reproductibilité des mesures.

Plusieurs modes de prétraitement sont proposés dans la littérature. Les préconditionnements couramment utilisés peuvent être classés en deux catégories:

1. Type A : méthode AFREM [8].

La durée de séchage est fixée, ce qui conduit pour une température donnée à des degrés de saturation différents selon les matériaux.

D'après Yssorche [9], la conservation de quelques semaines à 20°C et 60 % d'humidité relative permet de discriminer les bétons en drainant les mêmes familles de pores mais il faut plusieurs années pour atteindre l'état d'équilibre hygrométrique dans un échantillon de béton de volume représentatif. Il a aussi montré qu'en séchant des bétons pendant six jours à 50°C en étuve et un jour au dessiccateur à 20°C, la porosité capillaire est entièrement drainée et il n'y a pas eu de microfissuration sous l'action du gradient ; par contre, l'homogénéité de la teneur en eau dans le matériau n'est pas atteinte quel que soit le béton.

Parrot (1994)[10] a utilisé une technique pour obtenir une distribution uniforme de l'humidité dans des éprouvettes à des essais de perméamétrie au gaz en séchant partiellement le béton en étuve à 50°C puis en le conservant pendant quelques jours dans un sac étanche à 50°C puis 20°C. Delmi (2004) [11] pense que l'inconvénient de ce type de prétraitement réside dans le risque d'altérer la microstructure en provoquant des gradients de température dans le matériau.

Thiery (2000) [12] a fait un étuvage de bétons à 45°C pendant 14 jours, ensuite prolongé pendant 14 jours en scellant les éprouvettes dans un sac plastique étanche. Il a montré qu'avec le mode Parrot, le profil du taux de saturation est quasiment identique avant et après scellage, ce qui signifie que ce mode n'est pas concluant.

L'AFPC-AFREM [13] propose de sécher le corps d'épreuve pendant deux jours à 40°C dans une étuve ventilée. Avant carbonatation accélérée, les éprouvettes sont placées pour refroidissement pendant trois jours dans une enceinte où règne une humidité relative de 65 ± 5 %. De nombreuses études signalent que ce prétraitement conduit à un séchage très superficiel des échantillons, n'affectant que le premier centimètre depuis la surface pour un béton très poreux.

Thiery (2003) [14] trouve que les résultats obtenus avec un prétraitement AFPC-AFREM ne vont pas dans le sens de la sécurité. En conséquence, Thiery (2005)[15] a adopté un nouveau

prétraitement qui consiste à un étuvage à 45°C pendant un mois et afin d'uniformiser le profil hydrique, il place à l'issue de l'étuvage les corps d'épreuve pendant un mois dans une chambre de dessiccation dans laquelle règne la même humidité relative que celle utilisée pendant la carbonatation accélérée ($HR = 53 \pm 5 \%$).

D'autres travaux sur le prétraitement des essais de carbonatation accélérée faits par le LCPC selon le schéma de la Figure 4.11 sont préconisés. Ils consistent en un séchage de 28 jours à $T = 60 \pm 5^\circ\text{C}$ avec une montée et une descente en température progressive et à une $HR = 65 \pm 5 \%$ avec une rampe au début d'augmentation de température de 1°C par heure jusqu'à 60°C ainsi qu'une rampe pendant les cinq derniers jours pour redescendre à 20°C . Pour les bétons de hautes performances, il est nécessaire de prolonger le palier à $T = 60 \pm 5^\circ\text{C}$ [16].

Une étude comparative de différents préconditionnements a montré que la régulation de l'humidité relative était indispensable et que ce mode de préconditionnement permettait effectivement d'obtenir un taux de saturation assez homogène dans les éprouvettes de béton de résistance à la compression de 20 à 55 MPa, contrairement aux autres traitements.

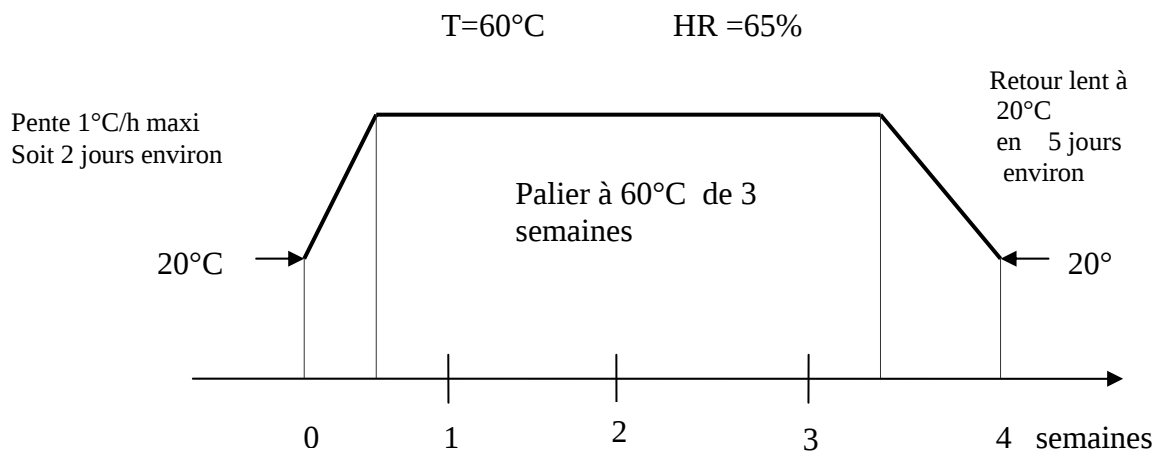


Figure 4.11: Schéma du cycle de séchage en étuve programmable en T et HR [16]

2. Type B : méthode RILEM [17].

L'objectif est d'atteindre une teneur en eau uniforme dans le matériau. La température et /ou la durée de prétraitement seront donc différentes pour chaque type de matériau.

Ce deuxième type de prétraitement « B » a été testé par plusieurs chercheurs. Dwi Argo (1994) [18] a montré que l'état d'équilibre d'une lame de pâte de ciment à haute performance d'une épaisseur de 5 mm dans une ambiance à 20°C et 55 % HR est atteint après environ 50

jours. Sur la base de ce résultat, Yssorche et al. [19] estiment qu'il faut au moins 14 ans pour équilibrer dans les mêmes conditions un échantillon de BHP de 5 cm d'épaisseur.

Parrot (1988) [20] a établi les profils d'humidité dans le béton durci en mesurant à l'aide d'une sonde hygrométrique l'humidité à différentes profondeurs d'un cube de béton conservé un jour dans l'eau puis placé six mois en ambiance contrôlée à 20°C et 60 % HR. L'auteur a trouvé que les couches périphériques du matériau sèchent plus rapidement sur une épaisseur de 10 mm. A des profondeurs supérieures, le séchage est relativement lent. Ainsi, après plus de 150 jours, l'humidité relative du béton situé à 23,5 mm est à peu près de 84 %. L'auteur met en évidence l'apparition de gradients d'humidité entre la peau et le cœur du béton.

Delmi (2004) [11] a opté pour le prétraitement de type B malgré sa longueur. Après une saturation complète de ces échantillons, ils ont été conservés pendant 15 jours dans une enceinte régulée à 23°C et HR = 100 % afin d'uniformiser la teneur en eau sur toute la profondeur. La mise en équilibre de ces échantillons a été réalisée dans un bac en plastique de volume égal à 100 L par l'intermédiaire de solutions salines.

Pour une désorption entre 95 et 65 % d'humidité, deux bétons avec $E/C = 0,5$ et $E/C = 0,80$ se sont stabilisés après 240 jours au bout desquels ils ont perdu respectivement 2,6 % et 3,5 % de leurs masses initiales.

Perraton (1992) [21] souligne qu'il faut également compter sur le changement d'ordre minéralogique des constituants de la pâte de ciment hydratée, tout particulièrement de l'ettringite que l'on sait être instable à des températures supérieures à 60°C.

Le choix d'une température modérée voisine de 50°C et d'une durée de traitement d'une semaine semble être un compromis acceptable. Cette température modérée a été adoptée par de nombreux chercheurs. Toutefois, il faut bien garder à l'esprit que le traitement est loin d'être suffisant pour atteindre l'état d'équilibre dans un échantillon de béton représentatif.

D'après les recherches, atteindre un état d'équilibre dans un échantillon de béton s'avère donc très difficile. Ces résultats montrent aussi qu'il n'est pas si facile de préconiser un mode de prétraitement bien spécifique pour tout type de matériau.

4.7.2 Caractérisation initiale des échantillons

L'objectif du prétraitement de nos échantillons de béton est d'atteindre les conditions optimales de pénétration du CO_2 dans le matériau, qui sont atteintes pour une humidité relative comprise entre 50 et 70 % [22][23]. Dans notre cas, nous avons choisi 66 % en raison du sel utilisé pour la régulation de l'humidité. Nous avons opté pour un préconditionnement de type B. Même si ce type de mise en équilibre hydrique risque d'être long, il assurera dans

de meilleures conditions le prétraitement de nos matériaux avant l'essai de carbonatation accélérée.

Après une saturation de 28 jours dans l'eau, les différents bétons ont été retirés et sciés sous eau en éprouvettes de 11 cm de diamètre et 4 cm d'épaisseur puis replongés pendant 24 heures afin de s'assurer de la masse saturée. Par la suite, ils sont retirés de l'eau et mis dans l'air pendant 24 heures pour commencer un séchage modéré.

La rétention d'eau

Les matériaux poreux comme le béton ont tendance à plus ou moins bien capter l'eau selon l'humidité ambiante. En effet, si un échantillon poreux sec est placé dans une enceinte thermostatée dans laquelle l'humidité relative augmente, l'échantillon gagne en poids selon une amplitude dépendante du type de béton et de la variation de l'humidité relative. On détermine la quantité d'eau présente dans le matériau par simple pesée et on définit ainsi la teneur en eau massique w de l'échantillon par le rapport suivant:

$$w = \frac{m_{eau}}{m_{sec}} = \frac{m_{humide} - m_{sec}}{m_{sec}}$$

Equation 4.1

Le moyen le plus facile mis en œuvre pour mesurer l'aptitude d'un matériau poreux à capter ou à fixer l'eau est la réalisation d'isotherme d'adsorption/désorption d'eau appelée courbe de rétention. Plusieurs techniques sont utilisées afin d'observer les différents états de saturation des matériaux. Pour contrôler l'humidité imposée, nous avons utilisé la méthode de la solution saline saturée [24].

Le sel utilisé pour imposer l'humidité relative est le nitrite de sodium (NaNO_2) régulant l'humidité à 66 % (cf. Tableau 4.3).

<i>Solution saline saturée</i>	<i>Humidité relative (%)</i>	<i>Succion (MPa)</i>
NaNO_2	66	56,1

Tableau 4.3: Caractéristiques du sel utilisé [25]

L'humidité de l'atmosphère au-dessus d'une solution saline saturée est liée à la température. Dans notre cas, l'humidité imposée par le sel que nous avons choisi varie peu avec la température (cf. Tableau 4.4 et Figure 4.12).

Solution <i>saline saturée</i>	Humidité relative (%) en fonction de la température (°C)							
	15	20	25	30	35	40	50	60
NaNO ₂	66	66	65	63	62	62	59	59

Tableau 4.4: Variation de l'humidité relative de la solution saline en fonction de la température [25]

Pour éviter une carbonatation non désirée des échantillons, la chaux sodée (cf. Figure 4.13) permet de capter le CO₂ présent dans l'air ambiant au moment de l'ouverture des dessiccateurs.



Figure 4.12: Préparation de la solution saline



Figure 4.13: Chaux sodée

Isotherme d'adsorption entre HR = 0 et 66 %

En premier lieu, il convient de définir la teneur en eau à la saturation de manière à connaître quelle est la quantité d'eau nécessaire pour remplir la porosité. La saturation est ici obtenue après conservation des échantillons pendant 28 jours dans l'eau, ce qui peut donc se révéler légèrement moins intrusif que les mesures de porosité à l'eau qui sont obtenues en faisant le vide. Les teneurs en eau à la saturation des différents bétons sont présentées en Figure 4.14. Nous pouvons remarquer que cette teneur en eau augmente avec le rapport E/C, ce qui est tout

à fait cohérent avec une augmentation de la porosité. Passer du CEM I au CEM II augmente aussi la porosité, ce qui se traduit par une augmentation de la teneur en eau à la saturation.

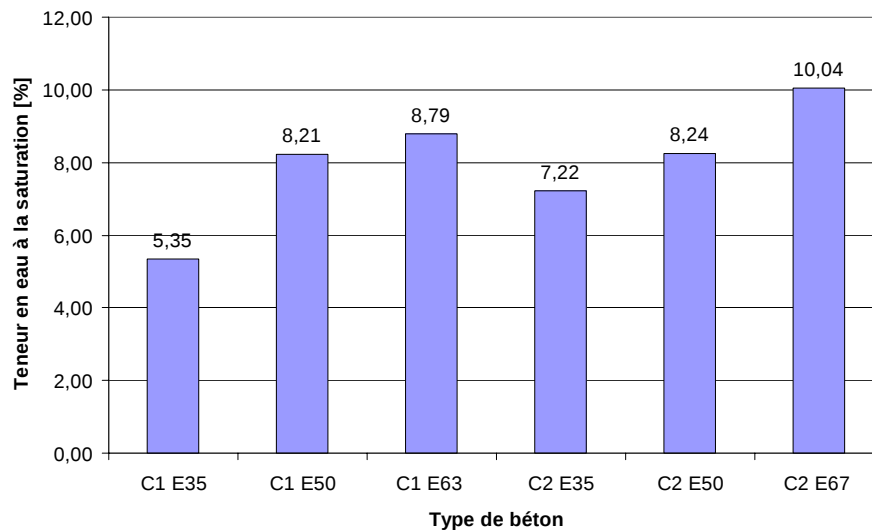


Figure 4.14: Teneur en eau à la saturation pour les différents bétons étudiés

Variation de HR : 0 % vers 66 % :

Pour ceci, les différents bétons ont été placés dans des dessiccateurs distincts avec une solution saline de nitrite de sodium pour réguler l'humidité à 66 % (cf. Figure 4.15)



Figure 4.15: Vue des dessiccateurs contenant les échantillons de béton durci

Les échantillons voient leur degré de saturation en eau augmenter, comme le présente la Figure 4.16. Il apparaît que deux cinétiques principales peuvent être mises en évidence : tout d'abord une phase rapide, suivie d'une autre beaucoup plus lente. La séparation entre ces

deux phases varie d'environ 80 jours pour les rapports E/C de 0,50 et 0,65 à environ 150 jours pour les rapports E/C de 0,35. Cela signifie que les transferts des différentes phases de l'eau sont nettement plus lents quand la porosité devient à la fois plus faible et plus fine.

L'amplitude de variation du degré de saturation en eau, par contre, tend à augmenter lorsque le rapport E/C décroît (cf. Tableau 4.5). Ceci est tout à fait évident pour le CEM I, un peu moins pour le CEM II, ce qui pourrait être expliqué par le fait que les échantillons de rapport E/C = 0,35 ne soient pas encore parfaitement équilibrés (la valeur pour C2 E35 serait donc sous-estimée). Cette augmentation du degré de saturation quand le E/C décroît est parfaitement cohérente avec le décalage de la porosité vers des pores beaucoup plus fins (cf. chapitre 5 : porosimétrie au mercure). Ainsi, pour un même rayon de pore limite en équilibre avec la pression de vapeur saturante, la proportion de porosité concernée augmente.

A l'équilibre, pour HR = 66 %, la loi de Kelvin-Laplace montre que seuls les pores dont les diamètres sont inférieurs à 5 nm contiennent encore de l'eau liquide, le reste contenant de la vapeur d'eau. Dans nos bétons, les diamètres de pores les plus représentés s'étendent d'environ 40 nm à 0,4 μm (cf. Chapitre 6 : porosimétrie au mercure), il n'est donc pas étonnant de constater que le degré de saturation en équilibre avec une humidité de 66 % reste relativement faible.

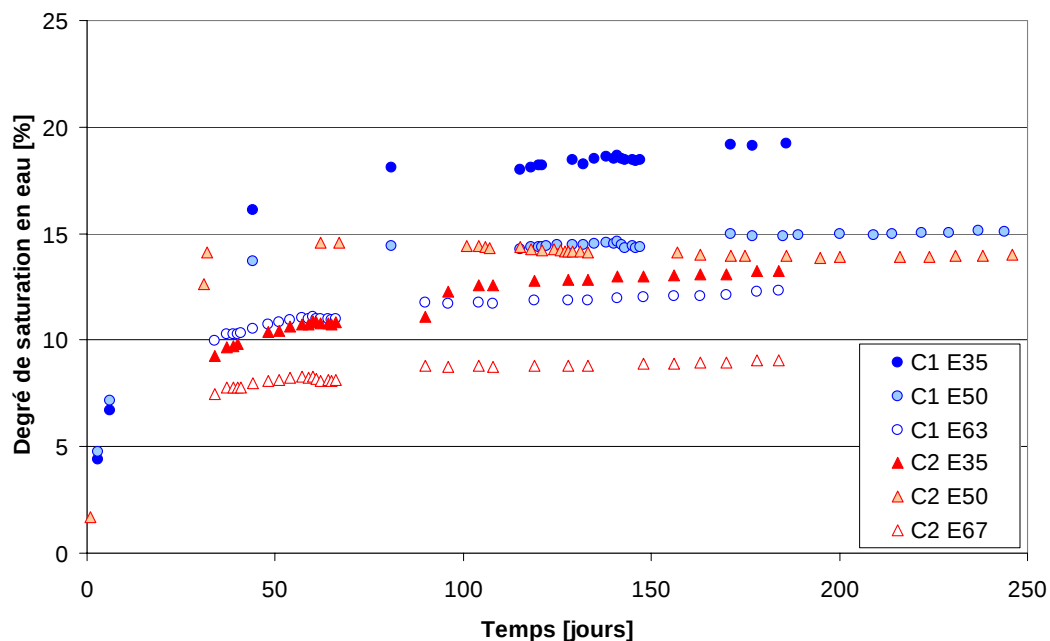


Figure 4.16: Evolution du degré de saturation des échantillons exposés à 66 % d'humidité, t_0 : HR = 0 %

La régulation de l'humidité par le sel était lente, il faut limiter la taille des échantillons à des

broyats d'environ 1 à 2 mm³ chacun pour le ciment ou des tranches d'environ 3 mm d'épaisseur pour le béton d'après les recommandations LPC (méthode d'essais 58) [26]. D'après Baroghel-B.B [27], un broyage millimétrique n'affecte pas le spectre poreux de la pâte de ciment durci, les échantillons ne doivent pas être plus de trois dans un même dessiccateur et différentes formulations ne doivent pas coexister dans un même dessiccateur, sinon les échantillons se perturbent entre eux.

L'utilisation des dessiccateurs étant à la fois trop lente et relativement contraignante, nous avons recherché une méthode plus rapide pour atteindre l'équilibre des échantillons avec une humidité relative de 66 %. L'utilisation d'une enceinte climatique régulée en température et hygrométrie est la piste que nous avons privilégiée.

4.7.3 Prétraitement

Tous les bétons ont été dans un premier temps placés dans une armoire hermétique régulée à 66 % d'humidité pour réaliser leur prétraitement avant carbonatation, leur état initial étant saturé. Le suivi de leur degré de saturation en eau a montré que plusieurs années sont insuffisantes dans ces conditions, même pour les bétons de haut rapport E/C. Ainsi, afin d'accélérer la mise en équilibre des éprouvettes, nous avons utilisé une enceinte climatique ventilée (Figure 4.17) permettant de contrôler l'humidité et la température.



Figure 4.17: Enceinte climatique

Le cycle choisi se déroule sur une base de 7 jours : 5 jours à 50°C et 40 % d'humidité relative, suivi d'une journée de rampe pour atteindre 20°C et 66 % d'humidité relative, et une conservation pendant 24 heures (cf. Figure 4.18).

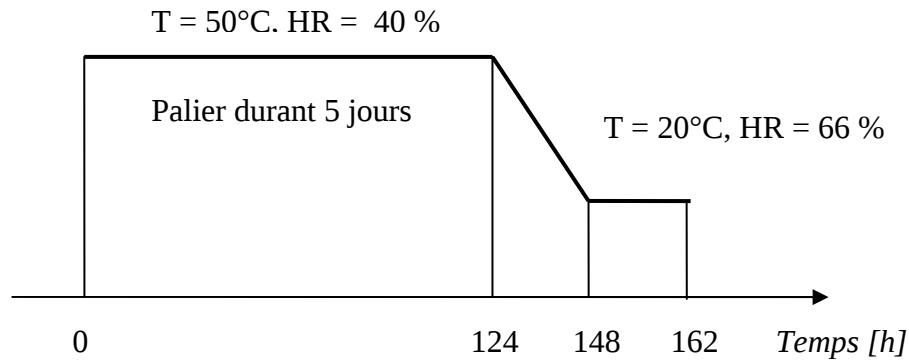


Figure 4.18: Schéma du cycle de séchage en enceinte climatique programmable en T et HR

Une mesure de masse est réalisée quotidiennement sur trois éprouvettes de chaque béton. Ceci permet de suivre la perte de masse et de décider de la poursuite ou non du séchage dans l'enceinte climatique.

La phase de palier de 5 jours à 50°C et 40 % d'humidité est utilisée pour accélérer le séchage des échantillons. La phase suivante vise à homogénéiser l'humidité dans l'échantillon.

Le choix d'une température modérée voisine de 50°C semble un compromis acceptable. Cette température modérée a été adoptée par de nombreux chercheurs [8].

Perraton (1992) [21] souligne qu'il faut limiter cette température pour éviter des changements minéralogiques des constituants de la pâte de ciment hydraté, tout particulièrement de l'ettringite que l'on sait être instable à des températures supérieures à 60°C.

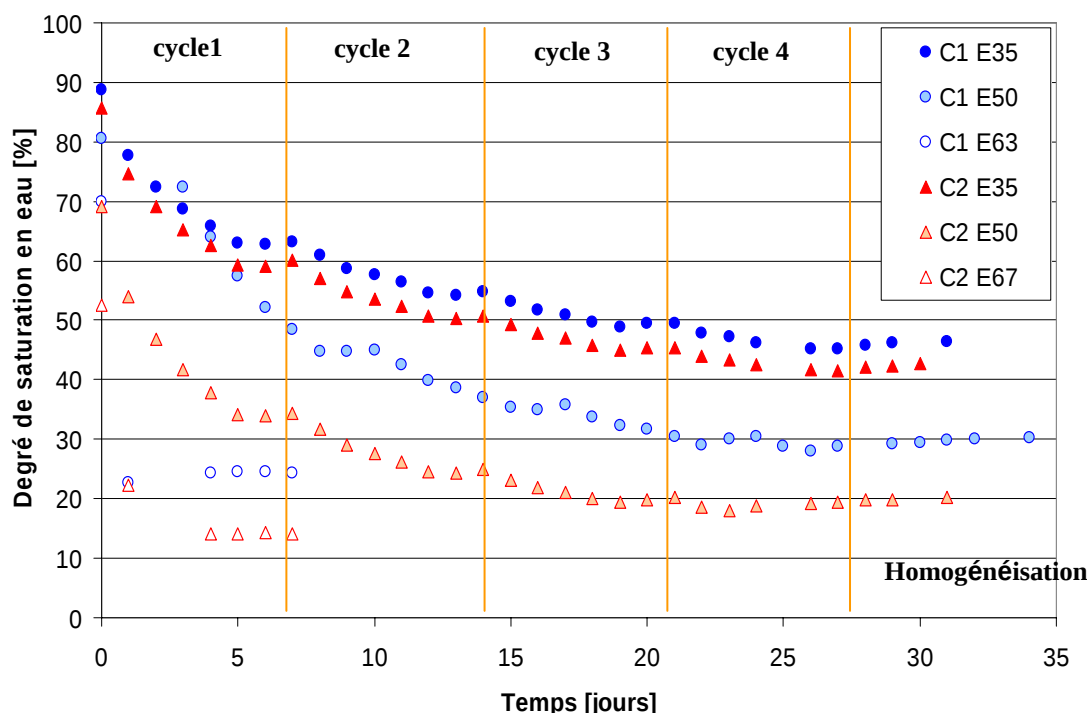


Figure 4.19 : Evolution du degré de saturation en eau des bétons durant leur séjour en enceinte climatique

La Figure 4.19 représente l'évolution du degré de saturation en eau des échantillons de bétons durant leur séjour en enceinte climatique ventilée. La moyenne des incertitudes de ces mesures est d'environ 3 %. Nous observons qu'un seul cycle est suffisant pour atteindre l'équilibre des bétons de fort rapport E/C (C1 E63 et C2 E67), 3 ou 4 cycles semblent nécessaires pour les bétons de rapport E/C = 0,5, tandis qu'au moins 5 cycles sont requis pour les bétons de rapport E/C = 0,35. Toute chose étant égale par ailleurs, passer d'un CEM II à un CEM I se traduit systématiquement par une augmentation du degré de saturation en eau, de la même manière qu'une diminution du rapport E/C. Ces résultats sont donc tout à fait cohérents avec les mesures faites dans les dessiccateurs à partir de l'état sec (Figure 4.16).

Homogénéisation

A la suite du séchage en enceinte climatique, les couches extérieures des éprouvettes ont une humidité relative plus faible qu'au centre. Avant de commencer la carbonatation, il est nécessaire que l'humidité relative de l'éprouvette s'homogénéise. Pour cela, il est nécessaire de conserver les éprouvettes dans une enceinte hermétique à 20°C en présence d'une solution saline saturée régulant l'humidité à 66 % ou dans l'enceinte climatique ventilée ($T = 20^{\circ}\text{C}$ et $\text{HR} = 66\%$). La deuxième solution permet d'homogénéiser plus rapidement l'humidité au sein des échantillons.

4.7.4 Analyse des résultats et discussion

Tableau 4.5 résume les degrés de saturation en eau des échantillons de béton équilibrés à 66 % d'humidité, à la fois pour la conservation en dessiccateur (à partir de l'état sec), et pour la conservation en enceinte climatique (à partir de l'état saturé). Nous pouvons remarquer que les valeurs diffèrent beaucoup entre les deux modes de mise à l'équilibre. Globalement, il existe un rapport d'environ 2 entre la conservation en enceinte ventilée et en dessiccateurs. Cela peut être attribué à deux principales causes :

1. Il se peut que, dans un cas comme dans l'autre, l'équilibre ne soit pas encore parfaitement atteint, les écarts seraient donc dus à un manque de temps accordé à la mise en équilibre ;
2. La mise à l'équilibre à partir de l'état sec et à partir de l'état saturé peut être à l'origine d'une hystérésis, probablement liée à l'effet « bouteille d'encre » de la porosité.

Béton	C1 E35	C1 E50	C1 E63	C2 E35	C2 E50	C2 E67
Degré de saturation d'équilibre	19,2 (1)	15,3 (1)	12,3 (1)	13,4 (1)	13,8 (1)	9,1 (1)
à 66 % d'humidité [%]	46,5 (2)	30,2 (2)	24,4 (2)	42,7 (2)	20,2 (2)	14,1 (2)
Degré de saturation d'équilibre à 66 % d'humidité : (1) conservation en dessiccateur à partir de l'état sec ; (2) conservation en enceinte climatique ventilée à partir de l'état saturé.						

Tableau 4.5: Degré de saturation en eau pour un équilibre à HR = 66 %

Il n'est donc pas a priori possible de dissocier ces deux causes. Une comparaison a été tentée pour vérifier l'existence d'une hystérésis pour un même protocole de mise à l'équilibre : la conservation en dessiccateur. Trois bétons ont ainsi été placés dans des dessiccateurs régulés à 66 % d'humidité, à la fois en partant de l'état sec (cas de la Figure 4.16), et en partant de l'état saturé. Cette comparaison n'a pu aboutir par manque de temps. En effet, comme le montre la Figure 4.20, le séchage des échantillons entre l'état saturé et 66 % d'humidité relative prend beaucoup plus de temps qu'une humidification entre l'état sec et 66 % d'humidité, elle-même déjà très longue. Etant donné que le degré de saturation à l'équilibre est relativement faible, l'épaisseur des pellicules d'eau tapissant les pores devrait elle aussi rester faible. Ceci peut alors expliquer que les phénomènes d'attraction solide / liquide jouent à cette humidité un rôle prépondérant, favorisant ainsi la cinétique d'adsorption à l'inverse de la cinétique de désorption. Ainsi, il est illusoire d'espérer atteindre l'équilibre à 66 % d'humidité relative d'échantillons saturés dans les conditions correspondant à la conservation en dessiccateurs, ceci prendrait probablement plusieurs dizaines d'années.

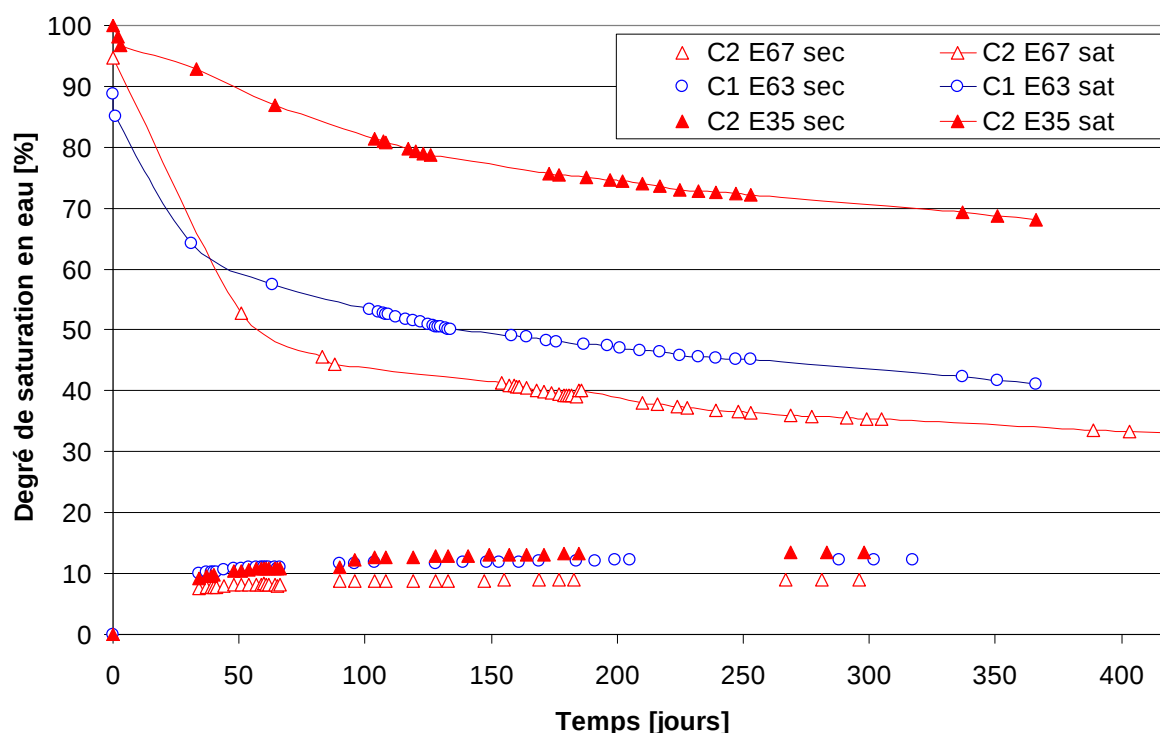


Figure 4.20: Evolution du degré de saturation en eau des bétons durant leur séjour en dessiccateur, comparaison de l'effet de l'état initial (sec ou saturé)

L'utilisation d'une enceinte climatique permet d'assurer une mise à l'équilibre beaucoup plus rapide qu'en dessiccateurs, ceci étant dû au système même de régulation de l'humidité, ainsi qu'au brassage de l'air.

4.7.5 Conclusion sur le prétraitement

Il apparaît que le prétraitement des bétons pour l'essai de carbonatation accélérée, bien qu'essentiel pour l'obtention de résultats cohérents, n'est pas normalisé et diffère suivant les études.

Concernant nos essais, nous constatons à la suite de la 1^{ère} phase de prétraitement en armoire hermétique qu'un traitement plus agressif des échantillons est indispensable afin d'obtenir des échantillons équilibrés dans un délai raisonnable. La 2^{ème} phase de prétraitement étudiée semble donner des résultats satisfaisants. La durée nécessaire pour l'homogénéisation des éprouvettes n'a pas été déterminée avec précision ; toutefois, au regard des autres études, un mois semble suffisant. L'homogénéisation est donc très probablement atteinte pour nos échantillons qui ont été conservés entre deux et trois mois en enceinte climatique à humidité et température contrôlées pour homogénéisation.

Par conséquent, les éprouvettes des différents bétons sont donc utilisables pour les essais de carbonatation après 7 à 8 mois de traitement (3 à 4 mois en armoire hermétique, 1 mois en enceinte climatique et 2 à 3 mois pour l'homogénéisation). Il semble que cette durée de traitement peut être considérablement réduite, notamment en évitant les 3 premiers mois en armoire hermétique.

Il apparaît que pour atteindre 66 % d'humidité, le chemin à parcourir depuis l'état sec est plus court que depuis l'état saturé. Ainsi, une piste d'amélioration de notre protocole pourrait consister à conserver des échantillons secs en enceinte climatique ventilée, plutôt que des échantillons saturés. La différence de degré de saturation à 66 % d'humidité relative entre les échantillons initialement secs et saturés laisse supposer qu'il existe une hystérésis de comportement hydrique entre le séchage et l'humidification. Ainsi, rien ne permet d'assurer que des échantillons initialement secs puis humidifiés jusqu'à 66 % présenteront le même comportement vis-à-vis de la carbonatation que nos échantillons qui étaient initialement saturés.

Une étude préalable de désorption et d'adsorption d'eau des différents échantillons de bétons ayant un volume représentatif permet de cibler les humidités à atteindre, et donc la masse d'eau que chaque échantillon doit posséder. Ainsi, il devient possible d'accélérer volontairement les échanges grâce à des conditions environnementales plus sévères, sans oublier d'homogénéiser la masse d'eau dans l'échantillon. Pour cette phase d'homogénéisation, une proposition pourrait consister à sceller les échantillons dans un sac étanche pour éviter tout échange avec l'extérieur et à chauffer le tout à une température inférieure à 60°C de manière à accélérer les phénomènes de transfert. Après refroidissement, l'échantillon devrait donc avoir la même masse d'eau, mais répartie de manière plus homogène.

4.8 Mise en place d'une enceinte de carbonatation accélérée

Nous avons mis en place une enceinte de carbonatation accélérée au sein du laboratoire CRMD en se référant aux enceintes déjà existantes au LCPC Paris, LRPC Bordeaux, LREP Melun, Université de la Rochelle...

– Matériels

- Enceinte

L'enceinte est en acrylique, transparente, de forme parallélépipédique, ayant un volume de 95 litres et équipée d'une entrée et d'une sortie pour renouveler le mélange gazeux. Elle a une épaisseur de paroi de 9,6 mm pour une application sous faible surpression, limitée à 50 mbar (cf. Figure 4.21).



Figure 4.21: Enceinte acrylique

– analyseur de CO₂

Un analyseur de CO₂ permet de quantifier la fraction volumique de CO₂ dans l'enceinte de carbonatation (cf. Figure 4.22). Cet analyseur est dans la gamme 0 à 60 %, la précision est de $\pm 5\%$ ppm. Et il mémorise jusqu'à 800 mesures à intervalle de 1 min.



Figure 4.22: Analyseur de CO₂

- bouteille de gaz

L'alimentation en CO_2 est assurée à partir d'une bouteille dosée à 100 % CO_2 dont le débit est réglé à partir d'un manomètre - détendeur, réglable à 1 bar, branché sur la bouteille de gaz. L'humidité maximale dans la bouteille est de 5 ppm (données fournisseur).

- micro-vanne

La micro-vanne permet le réglage de l'injection de gaz carbonique en faible débit.

- ventilateur

Un petit ventilateur placé dans l'enceinte assure l'homogénéisation de l'ambiance gazeuse. Son alimentation externe est acheminée via une fiche étanche.

- bulleur

Le bulleur contient de l'huile de paraffine, il permet de visualiser le débit du mélange gazeux sans risque de retour de gaz dans l'enceinte.

- solution saline

L'humidité relative à l'intérieur de l'enceinte est imposée à 66 % [28]. Elle est assurée par une solution saline saturée en nitrite de sodium.

- hygromètre

Il permet de contrôler l'humidité relative et la température à l'intérieur de l'enceinte.

Une vue globale du dispositif de carbonatation du CRMD est donnée sur la Figure 4.23.



Figure 4.23: Vue générale du dispositif de carbonatation accélérée du CRMD

4.9 Essai de carbonatation accélérée en laboratoire

4.9.1 Principe d'essai

Le principe de l'essai de carbonatation accélérée consiste à soumettre des échantillons de bétons ou de pâtes de ciment à une forte teneur en dioxyde de carbone (50 % CO₂) et à une humidité relative d'environ 66 % [22] [23]. De très nombreuses études ont montré qu'un échantillon en équilibre avec une humidité relative comprise entre 50 et 70 % présentait un développement optimal de carbonatation [29] [30].

A différentes échéances (1 jour, 3 jours, 7 jours, 14 jours, 28 jours et 3 mois), les échantillons sont retirés de l'enceinte et pesés. A partir du fendage des éprouvettes, la profondeur de carbonatation est mesurée sur des fractures fraîches à l'aide d'un indicateur coloré de pH.

4.9.2 Conduite d'essai de carbonatation accélérée en laboratoire

4.9.2.1 Echantillons utilisés

Pour le béton, nous avons utilisé des éprouvettes cylindriques 4x11 cm afin de faciliter le collage de l'aluminium adhésif et de pouvoir réaliser un fendage par l'essai brésilien à l'aide d'une presse. Nous avons testé deux types de béton, un béton de cœur et un béton de fond du moule (cf. Figure 4.24).

Concernant les pâtes de ciment, nous avons utilisé des disques ayant une épaisseur de 2 cm et qui sont obtenus par sciage des éprouvettes 11x22cm.



Figure 4.24: Types d'échantillons utilisés : béton de cœur (gauche) et béton de fond (droite)

4.9.2.2 Emballage des échantillons

Lorsque l'équilibre hydrique des différents bétons est atteint, nous passons à l'emballage de nos échantillons. Pour mesurer plus facilement et plus précisément la profondeur de carbonatation dans le béton, il convient de ne laisser que les deux faces de l'éprouvette en

contact avec le milieu extérieur pour 3 et 7 jours afin d'avoir deux lectures du front de carbonatation en même temps. A partir de 14 jours, une seule face est laissée en contact du milieu extérieur : la surface latérale et l'une des bases ont été étanchées par une application soignée de plusieurs couches de feuilles d'aluminium adhésif (cf. Figure 4.23). De cette manière, le mode de propagation unidimensionnel est privilégié et les effets de bord sont réduits [31][32]. Pour déterminer la procédure d'imperméabilisation à l'aluminium adhésif, plusieurs tests d'étanchéité à l'eau ont été menés (cf. Figure 4.25). Les éprouvettes de pâte de ciment n'ont pas été emballées.



Figure 4.25 : Vérification de l'imperméabilité de l'aluminium et emballage des échantillons

4.9.2.3 Mise au point de la température et de l'humidité relative dans l'enceinte

Une préparation préalable de l'enceinte de carbonatation doit être faite une semaine avant le début de l'essai de manière à assurer une température et une hygrométrie constantes dans l'enceinte avant l'arrivée des éprouvettes.

En ce qui concerne la température, l'essai de carbonatation est réalisé à $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Le simple fait de garder l'enceinte dans la salle d'essai pendant une semaine garantit l'obtention de cette température à l'intérieur de l'enceinte.

En ce qui concerne l'humidité, elle est imposée par une solution saline saturée. L'hygromètre permet de contrôler l'humidité résultante. Du fait qu'un ventilateur homogénéise l'air à l'intérieur de l'enceinte, le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre est d'environ 24 heures.

4.9.2.4 Remplissage de l'enceinte de dioxyde de carbone

Nous alimentons l'enceinte de carbonatation avec le CO_2 de la manière suivante :

Le CO_2 est injecté à faible débit par l'intermédiaire d'une micro-vanne depuis une bouteille de dosée à 100 % de CO_2 . L'analyseur de CO_2 est relié à l'enceinte pour indiquer en continu la teneur du CO_2 , qui est de 50 % en volume selon les recommandations de l'AFREM [8]. Le remplissage total de l'enceinte a duré à peu près 12 h, l'enceinte est dotée d'un bulleur qui

contient l'huile de paraffine qui permet de visualiser le débit et de maintenir une pression totale égale à la pression atmosphérique. On garde un faible débit de CO_2 même après le remplissage de l'enceinte pour remplacer des éventuelles fuites et le CO_2 consommé par les échantillons.

4.9.2.5 Suivi des conditions de l'essai

Tout au long de l'essai de carbonatation accélérée, la température, l'humidité relative et la teneur volumique en CO_2 de l'enceinte sont régulièrement enregistrées, à chaque ouverture de l'enceinte qui correspond au prélèvement des échantillons à une échéance donnée, nous observons la diminution de la teneur en CO_2 d'une valeur voisine de 50 % à 0 % (cf. Figure 4.26). Nous procédons aussi à un suivi de la masse de l'éprouvette à chaque échéance de prélèvement.

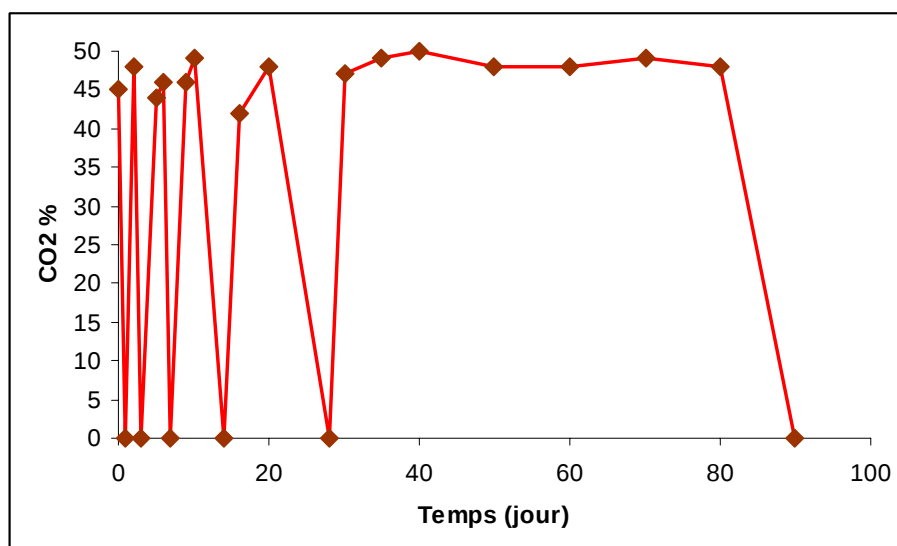


Figure 4.26: Suivi du volume en CO_2 dans l'enceinte de carbonatation

4.10 Essai de carbonatation naturelle

La carbonatation naturelle des éprouvettes est évidemment la méthode la plus proche de la réalité. Cependant, elle est longue et il est difficile de maintenir pendant une telle durée des conditions d'ambiance constantes.

Pour évaluer la carbonatation naturelle de nos bétons et de nos pâtes de ciment, nous avons conservé les échantillons dans une salle de laboratoire climatisée à une température avoisinant les 20°C , une humidité relative autour de 60 % et une teneur en CO_2 de 0,03 %.

4.11 Essais de carbonatation accélérée et carbonatation naturelle effectués

Le Tableau 4.6 résume les différents essais de carbonatation effectués.

Carbonatation accélérée	Béton/ciment	Age d'essai						
	C1 E35	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C2 E35	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C1 E50 ssp	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C1 E50	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C2 E50	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C1 E63	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C2 E67	t ₀	1j	3j	7j	14j	28j	3 mois
	C1 CEM I	t ₀	-	-	-	14j	-	2 mois
	C2 CEM II	t ₀	-	-	-	14j	-	2 mois
Carbonatation naturelle	Béton/ciment	Age d'essai						
	C1 E35	t ₀	8 mois				12 mois	
	C2 E35	t ₀	8 mois				12 mois	
	C1 E50 ssp	t ₀	8 mois				12 mois	
	C1 E50	t ₀	8 mois				12 mois	
	C2 E50	t ₀	8 mois				12 mois	
	C1 E63	t ₀	8 mois				12 mois	
	C2 E67	t ₀	8 mois				12 mois	
	C1 CEM I	t ₀	8 mois				12 mois	
	C2 CEM II	t ₀	8 mois				12 mois	

Tableau 4.6: Récapitulation des essais de carbonatation effectués

Références bibliographiques

- [1] Dreux G. « Nouveau guide de béton et de ces constituant, Editions Eyrolles paris, 1979
- [2] norme NF P18.404 Bétons, Essais d'étude, de convenance et de contrôle, confection et conservation des éprouvettes.
- [3] norme NF P 18-422 Bétons –Mise en place par aiguille vibrante
- [4] norme NF P 18-451 Confection du béton et Affaissement au cône d'Abrams
- [5] Josserand L., Brunetaud X. « Travaux pratiques. Ciments et bétons » Ecole polytechnique de l'université d'Orléans, 2006;
- [6] norme NF P 18-406 Bétons –Essais de compression;
- [7] Brunetaud X. « Travaux pratiques. Ciments et bétons », Ecole polytechnique de l'Université d'Orléans, 2008 ;
- [8] AFREM. Durabilité des bétons : Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. AFPC, Toulouse, décembre 1997;
- [9] Yssorche M. P. « Microfissuration et durabilité des bétons à hautes performances ». Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse, 1995;
- [10] Parrott L.J. "Moisture conditioning and transport properties of concrete test specimens". Matériaux et Structures, 27 :460-468, 1988;
- [11] Delmi M. « Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons » Thèse de Doctorat, Université de la Rochelle, 2004;
- [12] Thiery M. (2000). « Etude de la durabilité liée aux transferts gazeux pour deux bétons très différents ». Rapport technique, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Division Bétons et Composites Cimentaires;
- [13] A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997b). « Essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté ». In: Ollivier, J. P., éditeur : Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité", pages 153-158. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.);
- [14] Thiery M., Dangla P., Villain G. et Platret G. (2003). « Modélisation du processus de carbonatation des bétons. In: Actes des Journées des Sciences de l'Ingénieur du réseau les L.P.C., pages 403-408, Dourdan (France). L.C.P.C;
- [15] Thiery M. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques ».Thèse de doctorat, Paris LCPC 2005;
- [16] Procédure de préconditionnement et d'essai. « Carbonatation accélérée » Salle B241-division BCC-LCPC paris Avril 2006-version 1;
- [17] RILEM. "Performance criteria for concrete durability: state of art". Chapman et Hall, 1994;

- [18] Dwi Argo B. «Détermination expérimentale de l'influence de l'hystérésis sur les propriétés hydriques de matériaux poreux de Génie civil ». Thèse de doctorat, INSA Toulouse,1994;
- [19] Yssorche-Cubaynes M. P. and M. Carcasses. « Importance de l'état hydrique du matériau sur la mesure de la perméabilité aux gaz ». AFPC, Toulouse, décembre 1997;
- [20] Parrott L. J. « Moisture profiles in drying concrete ». *Advances in Cement Research*, 1(3):164-170, 1988;
- [21] Perraton D., Aïtcin P. et Carles-Gibergues A. (1992). «Permeability as seen by the researcher, chapitre High Performance Concrete (from Material to Structure), pages 252-275. Chapman and Hall, Cambridge, UK;
- [22] Venuat M. and Alexandre J (1968-1969).” De la carbonatation du béton”, *Rev.mat.const.*638, 421-427(1968); 640, 5-15(1969);
- [23] Van Balen.K and Van Gemert .D (1994)”Modelling lime mortar carbonation, *Materials and structures*, 27, pp.393-398;
- [24] Beck K. «Etude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altérations des pierres calcaires à forte porosité». Thèse de doctorat en Sciences des matériaux, Université d'Orléans, le 02 octobre 2006;
- [25] Hong T. D., Ellis R. H., Gunn J., Moore D., (2002). Relative humidity, temperature and the equilibrium moisture content of conidia of *Beauveria Bassiano* (Belsamo) Vuillemin: a quantitative approach. *Journal of Stored Products Research*, vol. 38, pp. 33-41;
- [26] Baroghel-Bouny V., Chaussadent T., Croquette G., Divet L., Gawséwitch J., Godin J., Henry D., Platret G. et Villain G. « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons -Méthodes de mesures et d'essais de laboratoire », *Méthodes d'essai n°58 dans techniques et Methodes des Laboratoires des ponts et chaussées*, L.C.P.C. Paris, Février 2002,87p;
- [27] Baroghel V-B « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances ». Thèse de doctorat, 1997;
- [28] El-Turki A., Ball R.J., Allen G.C. “The influence of relative humidity on structural and chemical changes during carbonation of hydraulic lime”. In: *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1233-124;
- [29] NF EN ISO 12571 (octobre 2000). « Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment. Détermination des propriétés de sorption hygroscopique » ,22p;
- [30] Verbeck G.” Carbonation of hydrated Portland cement”, volume 87. Washington, 1958;
- [31]Cochet D., Villain G., Olivier G., Thiery M., Ramaud C. et Roussel P. « Analyse des essais inter laboratoires des LPC en vue de faire les essais de carbonatation accélérée des bétons », *Actes des journées Durabilité*,15 et16 mai 2006, ERLPC à paraître,10p;
- [32] Villain G., Cochet D., Olivier G. et Thiery M. « Vers un mode opératoire performant et discriminant de carbonatation accélérée des bétons pour ouvrages d'art », article soumis au BLPC, avril 2006, 22p;

CHAPITRE 5

ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA CARBONATATION ACCELEREE ET NATURELLE

CHAPITRE 5

ETUDE MACROSCOPIQUE DE LA CARBONATATION ACCELEREE ET NATURELLE

Etude macroscopique

Il existe plusieurs techniques d'investigation de la carbonatation d'ordre macroscopique telles que la pulvérisation de phénolphthaléine, le suivi de masse ainsi que la mesure du pH. L'objectif de cette étude est d'étudier l'effet du rapport E/C (structure poreuse) et de la composition du ciment sur la cinétique de carbonatation des bétons et des pâtes de ciment. Une étude comparative entre carbonatation accélérée et naturelle a été faite.

5.1 – Détection de la profondeur de carbonatation par la phénolphthaléine

Pour évaluer la profondeur de carbonatation, que ce soit en laboratoire ou sur ouvrage, un indicateur coloré est généralement utilisé : la phénolphthaléine.

Le test à l'indicateur coloré consiste à pulvériser une solution de phénolphthaléine (1 % dans l'éthanol) à l'aide d'un pulvérisateur sur une fracture fraîche [1] réalisée orthogonalement à la surface soumise à la carbonatation par essai de fendage brésilien (cf. Figure 5.1) [2], [3].

Après quelques minutes, pour chaque face, la profondeur de carbonatation est mesurée selon le mode opératoire AFPC-AFREM [2], à l'aide d'un décimètre. Les mesures correspondent aux distances en cm entre la surface externe du béton et le front de coloration. Elles sont effectuées sur le front de coloration en dehors des coins ; dans notre cas, nous avons pris 10 points équidistants de un centimètre et seuls les huit points centraux sont retenus (cf. Figure 5.2) [4], [5], [6]. Nous retenons comme résultat la moyenne arithmétique des épaisseurs mesurées.

L'épaisseur carbonatée se caractérise par le changement de couleur de l'indicateur qui vire au rose foncé dans la zone non carbonatée et incolore dans la zone carbonatée. En effet, cet indicateur devient incolore à un pH inférieur à 9. Par ailleurs, le pH habituel de la matrice cimentaire s'élève aux alentours de 12,5 avant la carbonatation (pH d'équilibre de la portlandite) [7] et baisse rapidement jusqu'à 8 une fois carbonatée. C'est donc l'absence de portlandite qui est supposée démontrer que le béton est carbonaté.

Deux échantillons sont prévus pour chaque échéance et la valeur de la profondeur de carbonatation (pc) est la moyenne des valeurs entre les deux échantillons.



Figure 5.1: Réalisation de l'essai de fendage brésilien



Figure 5.2: Test à la phénolphtaléine et mesure du front de carbonatation

Résultats et discussions

5.1.1 Carbonatation accélérée

5.1.1.1 Carbonatation accélérée des bétons

Nous avons regroupé tous les résultats des tests à la phénolphtaléine et de la mesure des fronts de carbonatation des différents bétons à différentes échéances dans le Tableau 5.1.

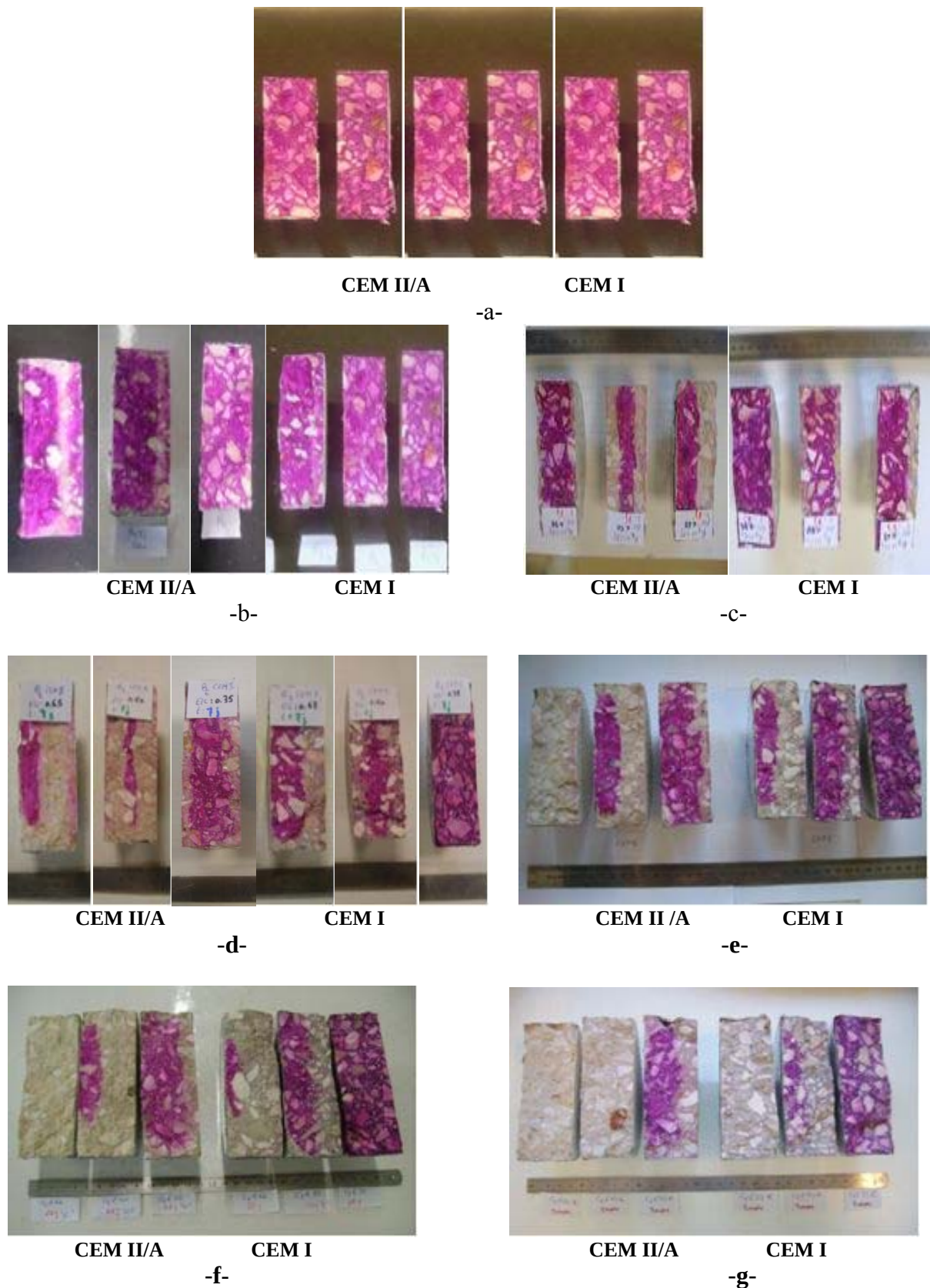
<i>Réf béton</i>		<i>C1 E35</i>	<i>C2 E35</i>	<i>C1 E50 SSP</i>	<i>C1 E50</i>	<i>C2 E50</i>	<i>C1 E63</i>	<i>C2 E67</i>
t(j)	t (√j)	pc (cm)	pc (cm)	pc (cm)	pc (cm)	pc (cm)	pc (cm)	pc (cm)
0	0	0	0	0	0	0	0	0,10
1	1	0	0	0	0	1,08	1,03	1,79
3	1,73	0	0,37	0,76	0,64	1,20	1,23	2,02
7	2,65	0	0,73	0,96	0,91	1,60	1,52	2,60
14	3,74	0	0,81	0,93	1,04	2,05	2,28	4
28	5,29	0	1,11	1,57	1,85	2,68	2,98	4
90	9,49	traces	1,51	2,43	2,38	4	4	4

Tableau 5.1: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation des différents bétons de cœur

Comme le montre la Figure 5.3, la zone non carbonatée (saine) prend une couleur rose foncé, par contre la zone carbonatée reste incolore. La phénolphthaléine offre donc une lecture assez simple de la profondeur de carbonatation du fait que le front est net et génère de bons contrastes de couleur.

Sur la Figure 5.3 -a-, nous observons que les échantillons de référence (état initial) sont entièrement colorés, donc sans aucun signe de carbonatation, ce qui nous rassure que nous sommes bien partis d'un état sain.

Il est bien visible que les bétons à base de CEM II/A sont plus carbonatés que les bétons à base de CEM I et ceci pour toutes les échéances (cf. Figure 5.3 -c-). Nous observons aussi sur ces photos que le front de carbonatation augmente avec le rapport E/C et avec le temps d'exposition au CO₂.



a : t₀ - b : 1 j - c : 3 j - d : 7 j - e : 14 j - f : 28 j - g : 3 mois
 Classement des bétons de gauche à droite : C2 E67, C2 E50, C2 E35, C1 E63, C1 E50, C1 E35

Figure 5.3: Mise en évidence des fronts de carbonatation accélérée par pulvérisation de phénolphtaléine.

La Figure 5.4 nous montre l'évolution de la cinétique de carbonatation en fonction du temps d'exposition au CO_2 .

Nous observons deux cas extrêmes : un cas très faiblement carbonaté et un cas très carbonaté. Nous n'avons observé aucune trace macroscopique de carbonatation même après 3 mois sur le C1 E35 (CEM I, E/C = 0,35, $R_{c28j} = 47$ MPa). A l'inverse, le C2 E67 (CEM II, E/C = 0,67, $R_{c28j} = 17$ MPa) présente une carbonatation détectable dès le premier jour d'exposition au CO_2 et qui s'avère totale dès 14 jours. La progression du front de carbonatation du C2 E67 est très rapide, cela est dû à sa forte porosité. La progression de la carbonatation du béton C2 E50 est semblable à celle de C1 E63. Cela signifie que vis-à-vis de la carbonatation accélérée, augmenter E/C de 0,50 à 0,63 est équivalent à passer du CEM I au CEM II. Les deux paramètres – E/C et type de ciment – sont donc primordiaux.



Figure 5.4: Comparaison de la cinétique de carbonatation suivant l'échéance: 28j, 14j, 7j, 3j, 1j et t0

La Figure 5.5 présente l'évolution de la profondeur de carbonatation des différents bétons en fonction du temps d'exposition. La vitesse de progression du front de carbonatation est d'autant plus importante que le rapport E/C est élevé, c'est bien avec $E/C = 0,67$ que la cinétique de la carbonatation est la plus élevée.

Au bout de 14 jours, le béton C2 E67 se carbonate totalement. Cette carbonatation rapide est due essentiellement à la valeur importante du rapport E/C qui influe sur la porosité et par la suite sur sa perméabilité. Par contre, le C2 E50 s'est carbonaté entièrement au bout 3 mois. Le C2 E35, qui a le plus faible rapport E/C, voit sa carbonatation croître régulièrement dans le temps tout en restant faible par rapport aux autres.

Le C1 E63 se carbonate entièrement au bout de 3 mois. Le front de carbonatation du C1 E50 atteint un peu plus que la moitié de son épaisseur au bout de 3 mois. Le C1 E35 apparaît non carbonaté même après 3 mois de carbonatation accélérée.

Les bétons C2 E35 et C1 E50 présentent une évolution du front de carbonatation quasi-similaire à toutes les échéances, ce qui démontre bien l'équivalence du poids des paramètres « rapport E/C » et « type de ciment » sur la cinétique de carbonatation.

La profondeur de carbonatation du béton C2 E67 est 1,7 fois plus grande que celle du béton C1 E63 pour toutes les échéances à l'exception de 3 mois. En effet, à cette dernière échéance, la totalité de l'échantillon est carbonatée pour les deux bétons. L'épaisseur carbonatée du béton C2 E50 est 2 fois plus importante que celle du béton C1 E50 jusqu'au 14^{ème} jour. Globalement, ces chiffres montrent que la cinétique de carbonatation des bétons à base de CEM II est environ deux fois plus rapide que celle des bétons à base de CEM I.

D'après les modèles de la carbonatation, l'évolution de l'épaisseur carbonatée suit une loi en racine carrée du temps [8], [9]. Pour nos bétons, les profondeurs mesurées dans le temps ne forment pas en toute rigueur un segment de droite (cf. Figure 5.4). Cette observation semble trouver appui dans quelques données expérimentales de la littérature. Baron et Ollivier (1992) [10] pensent que la fluctuation dans les courbes est liée au degré de précision des mesures expérimentales et à la subjectivité de l'appréciation du virage coloré.

Al-Akchar [11] estime que la cinétique de carbonatation accélérée n'obéit pas à une loi en racine carrée du temps. Il associe l'incurvation de la courbe de cinétique du front de carbonatation à l'appauvrissement en dioxyde de carbone du matériau par réactions chimiques

de carbonatation. Ainsi, il ne s'agirait pas d'un processus simple de diffusion qui suivrait une cinétique en racine carrée du temps.

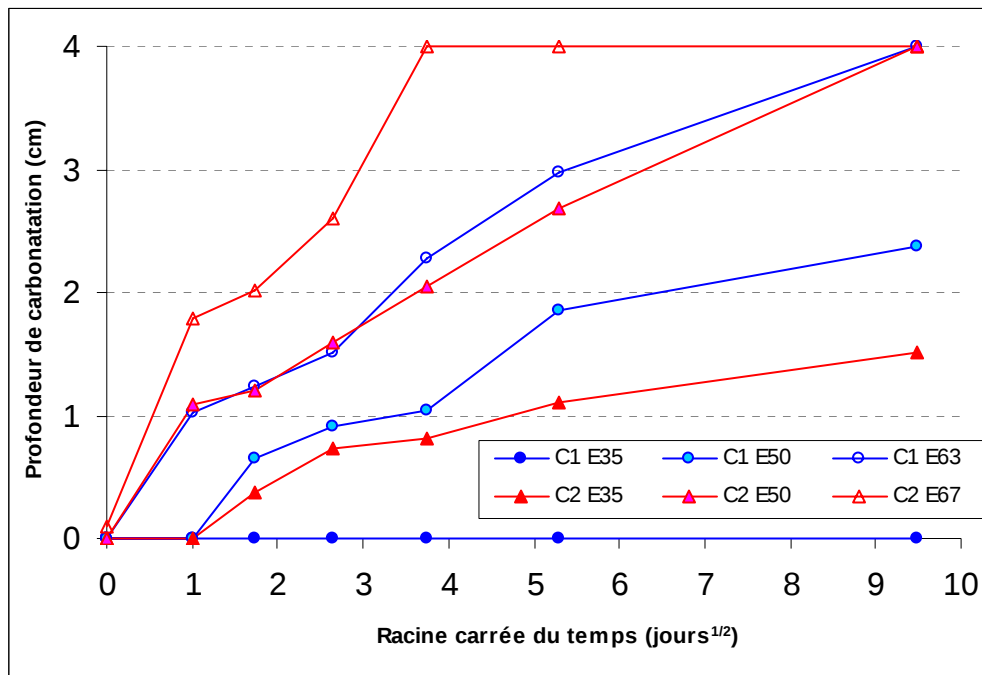


Figure 5.5: Profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénophtaléine pour les bétons d'étude (partie cœur)

Le rapport de cinétique entre la carbonatation des bétons composés de CEM II et CEM I est associé à la plus faible teneur de la portlandite du CEM II. Il résulte qu'une plus petite quantité de CO₂ est nécessaire pour consommer la portlandite. Ces résultats sont en accord avec les résultats d'Al-Akchar [12], qui observe une vitesse de progression du front de carbonatation plus importante dans le ciment composé que dans les ciments Portland purs.

L'utilisation d'un CEM I 42,5 et d'un rapport E/C = 0,35 (C1 E35) a permis d'obtenir un béton à hautes performances : résistant et durable vis-à-vis de la carbonatation. Ce résultat peut s'expliquer par sa bonne compacité, qui réduit la pénétration du CO₂, et la forte réserve en Ca(OH)₂.

La Figure 5.6 nous montre que l'ajout d'un superplastifiant n'influe pas sur la cinétique de la carbonatation. Aucune différence significative n'est à noter entre le C1 E50 avec et sans adjuvant.

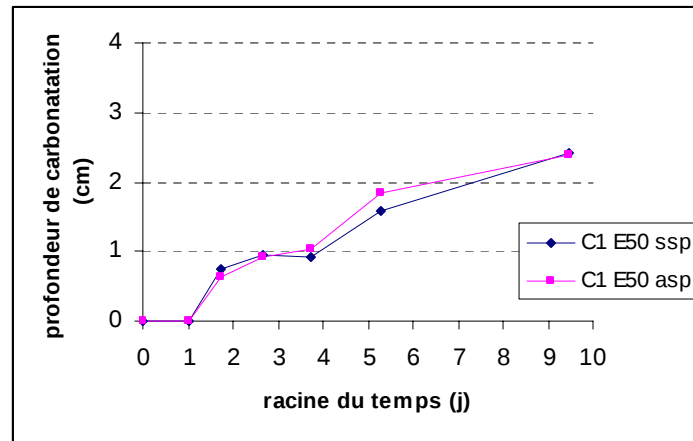


Figure 5.6: Comparaison de la profondeur de carbonatation d'un béton avec superplastifiant et d'un même béton sans superplastifiant

La Figure 5.7 nous montre l'évolution des fronts de carbonatation en fonction de la résistance à la compression des différents bétons d'étude à 28 jours. Nous observons que plus la résistance augmente plus le front de carbonatation est faible, sauf pour le béton C1 E35 où nous n'observons aucun signe de carbonatation; cela est dû à sa bonne compacité.

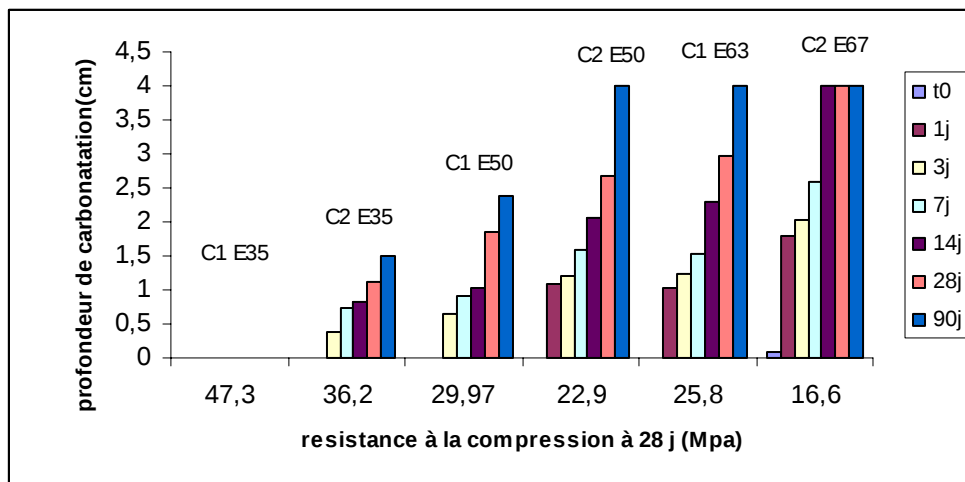


Figure 5.7: Evolution de la profondeur de carbonatation en fonction de la résistance à la compression

Comparaison béton de fond / béton de cœur

Les faces situées au fond du moule sont plus compactes, donc légèrement moins sensibles à la carbonatation que les faces situées au cœur, surtout pour les bétons à E/C élevé (cf. Tableau 5.2). D'après les travaux de Miragliotta [12], les faces situées au fond du moule ont un rapport

E/C plus faible que le béton de masse et elles sont moins poreuses et plus riches en granulats que le béton de masse.

<i>Réf béton</i>		<i>C1 E35</i>	<i>C2 E35</i>	<i>C1 E50 ssp</i>	<i>C1 E50</i>	<i>C2 E50</i>	<i>C1 E63</i>	<i>C2 E67</i>
<i>t(j)</i>	<i>t (√j)</i>	<i>pc(cm)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>
0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	1	0	0	0	0	0	traces	traces
28	5,3	0	1,3	1,1	-	2,7	-	4
90	9,5	0	1,7	1,9	1,7	4	4	4

Tableau 5.2: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation des différents bétons de fond

La Figure 5.8 permet de visualiser les différences de comportement entre les bétons de cœur et les bétons de fond. Cette différence est ténue, mais toujours en faveur du béton de fond.

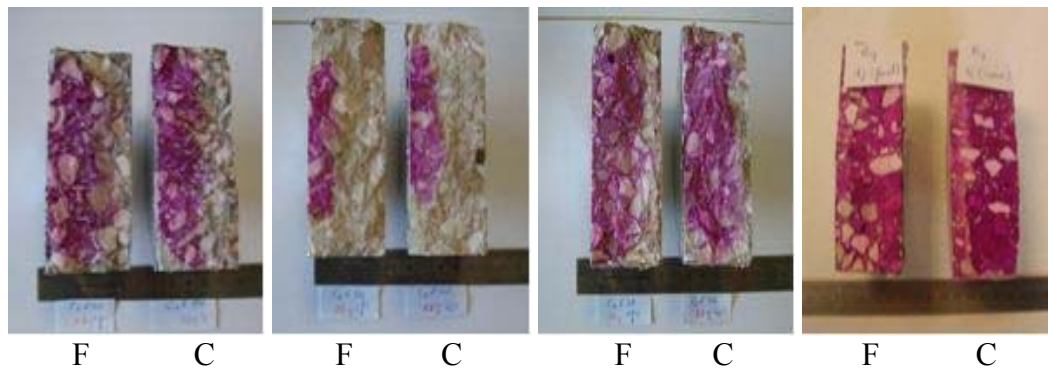


Figure 5.8: Quelques exemples de comparaison entre béton de fond (F) et béton de cœur (C)

5.1.1.2 Carbonatation accélérée des pâtes de ciments hydratées

Deux pâtes de ciments ont été préparées pour l'essai de carbonatation accélérée:

- une pâte de ciment CEM I à E/C = 0,260 référencée CEM I (1), dont la porosité accessible à l'eau est de 28 %,
- une pâte de ciment CEM II/A à E/C = 0,266 référencée CEM II, dont la porosité accessible à l'eau est de 30 %,

Après fendage et pulvérisation à la phénophtaléine, nous observons que toutes les sections sont entièrement colorées. Toutes les épaisseurs de carbonatation mesurées sont nulles. Cela signifie qu'il n'existe aucun signe de carbonatation quelle que soit l'échéance (Figure 5.9). Dans ce cas, l'analyse à l'échelle microscopique permet de caractériser plus précisément l'épaisseur carbonatée (cf. Chapitre 6 - MEB).

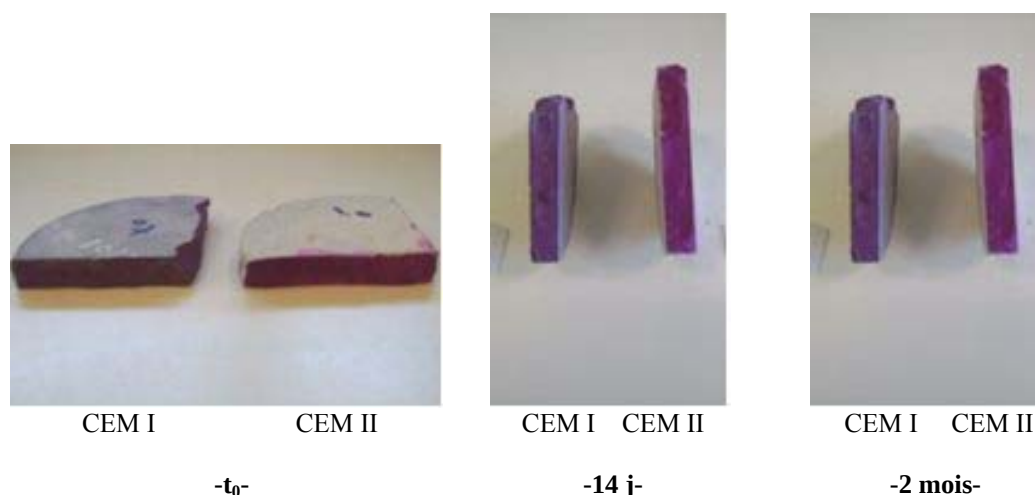


Figure 5.9: Mise en évidence des fronts de carbonatation accélérée visualisés suite à la pulvérisation à la phénolphthaléine des différentes pâtes d'étude

5.1.2 Carbonatation naturelle

5.1.2.1 Carbonatation naturelle des bétons

Après maturation de 28 jours dans l'eau, des échantillons de bétons sont conservés au laboratoire à l'air libre (salle climatisée durant les travaux pratiques à $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{HR} = 60\%$).

Aux échéances retenues (8 et 12 mois), les échantillons sont rompus par fendage et ensuite soumis à une pulvérisation de phénolphthaléine. Les profondeurs de carbonatation ont été mesurées de la même manière que pour la carbonatation accélérée.

D'après le Tableau 5.3 et la Figure 5.10, nous observons qu'après un temps relativement court du fait des conditions de conservation peu sévères, il est possible de diagnostiquer macroscopiquement une carbonatation. Après 2 mois, les bétons de fort rapport E/C sont déjà partiellement carbonatés. Après 1 an, la plupart des bétons (à part le C1 E35) présente une épaisseur carbonatée, même si elle se limite à 7 mm pour le béton le plus carbonaté.

Réf béton		C1 E35	C2 E35	C1 E50 ssp	C1 E50	C2 E50	C1 E63	C2 E67
$t(\text{jour})$	$t(\sqrt{j})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$	$pc(\text{cm})$
0	0	0	0	0	0	0	0	0,10
240	15,50	0	0	0	0	traces	0,27	0,67
364	19,10	0	0,20	0,26	0,23	0,59	0,38	0,76

Tableau 5.3: Tableau récapitulatif des profondeurs de carbonatation naturelle des différents bétons



Classement des bétons de gauche à droite : C2 E67, C2 E50, C2 E35, C1 E63, C1 E50, C1 E35

Figure 5.10: Fronts de carbonatation naturelle (12 mois) visualisés suite à la pulvérisation de phénolphtaléine pour les six bétons.

5.1.2.2 Carbonatation naturelle des pâtes de ciments hydratées

La pâte de ciment CEM II a été conservée durant une année dans l'atmosphère du laboratoire. Après pulvérisation de phénolphtaléine, nous avons remarqué que la surface non coffrée est plus carbonatée que les autres faces (cf. Figure 5.11), ce qui conforte l'idée que le béton de cœur résiste mieux à la carbonatation que le béton de peau (face arasée) [12].

La pâte de ciment CEM I (1) conservée dans les mêmes conditions et la même durée que précédemment ne présente pas de front de carbonatation net (cf. Tableau 5.4)

<i>Réf ciment</i>		<i>C1</i>	<i>C2</i>
<i>t (j)</i>	<i>t (√j)</i>	<i>pc (cm)</i>	<i>pc (cm)</i>
364	19.08	?	0.30

Tableau 5.4 : Profondeurs de carbonatation des différents ciments



CEM I (1)



CEM II

Figure 5.11: Fronts de carbonatation naturelle (12 mois) visualisés par pulvérisation de phénolphtaléine sur pâte de ciment

Nous pouvons conclure que les pâtes de ciment présentent un comportement différent vis-à-vis du type de carbonatation accélérée ou naturelle. En effet, la carbonatation naturelle s'avère plus agressive que la carbonatation accélérée pour les pâtes de ciment. Une investigation à l'échelle microscopique est nécessaire pour approfondir notre compréhension des phénomènes à l'origine de ce fait remarquable (cf. Chapitre 6 – MEB, ATG, DRX).

5.1.3 Comparaison entre carbonatation accélérée et carbonatation naturelle

La Figure 5.12 nous montre la différence entre l'effet de la carbonatation naturelle sur 12 mois et de la carbonatation accélérée sur 3 mois. Si nous prenons l'exemple du C2 E67 (bas de gamme) qui a une faible résistance à la compression, nous constatons qu'il se carbonate 2,4 fois plus en 1 jour de carbonatation accélérée qu'en 364 jours de carbonatation naturelle. Par contre, le béton à haute performance (C1 E35) ne présente aucun signe de carbonatation, quelle que soit la durée de carbonatation et quelques soient les conditions de carbonatation (naturelle ou accélérée).



C1 E63



C1 E50



C1 E35



C2 E67



C2 E50



C2 E35

Figure 5.12 : Comparaison entre carbonatation naturelle (12 mois) et carbonatation accélérée (3 mois) des bétons d'étude

La relation des profondeurs de carbonatation des deux tests accéléré et naturel est représentée par la Figure 5.13. D'après la tendance relevée pour la corrélation entre carbonatation accélérée et naturelle, le coefficient atteint environ 10. En tenant compte de la durée des deux protocoles (90 jours pour la carbonatation accélérée et 360 jours pour la carbonatation naturelle), nous obtenons une accélération d'un facteur 40.

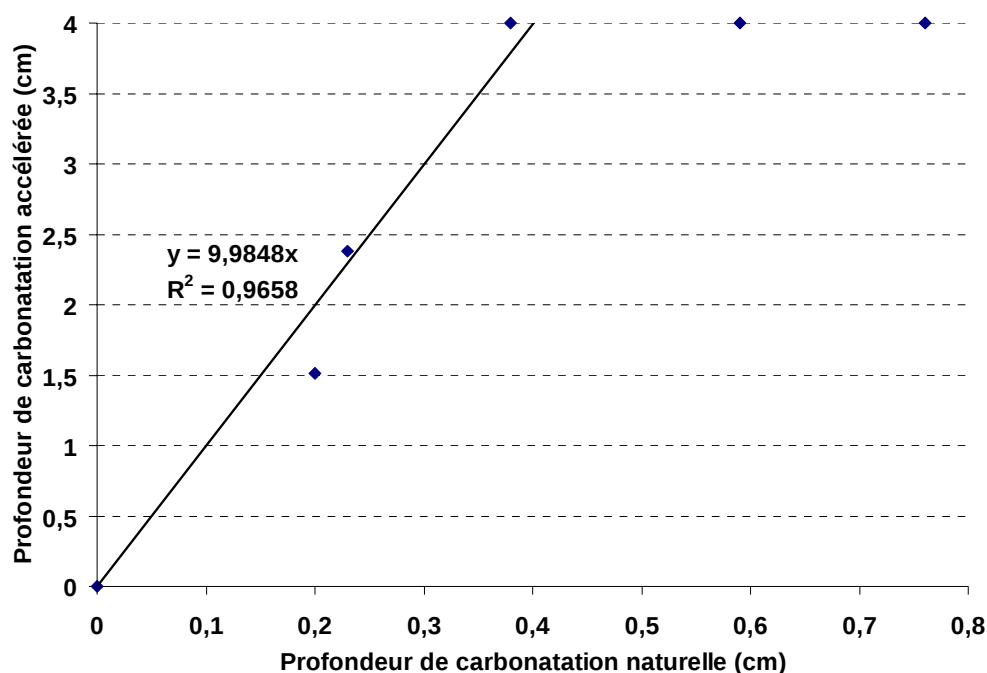


Figure 5.13: Profondeur de carbonatation accélérée et naturelle

5.2 Suivi de masse

A chaque échéance de prélèvement dans l'enceinte de carbonatation accélérée, tous les échantillons sont pesés de manière à évaluer la quantité de CO_2 fixée dans la matrice cimentaire. La Figure 5.14 montre que la masse des échantillons augmente significativement du fait que le volume molaire de la calcite ($37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) est plus important que celui de la portlandite ($33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Ces résultats mettent en évidence les points essentiels suivants :

Le béton C1 E35 à base de CEM I, qui apparaît macroscopiquement non carbonaté, présente un gain de masse régulier dû à la transformation d'une partie de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en CaCO_3 . Ainsi, même si cette carbonatation est globalement trop faible pour abaisser le pH en dessous de 9, elle ne peut être totalement négligée.

La masse du béton C2 E67 s'équilibre pratiquement à 14 jours, nous pouvons donc considérer que la carbonatation est stabilisée et que toute la portlandite accessible au CO_2 est

probablement carbonatée. De la même manière, la masse du béton C1 E63 s'équilibre à 28 jours, ce qui doit correspondre aussi à la fin de la carbonatation.

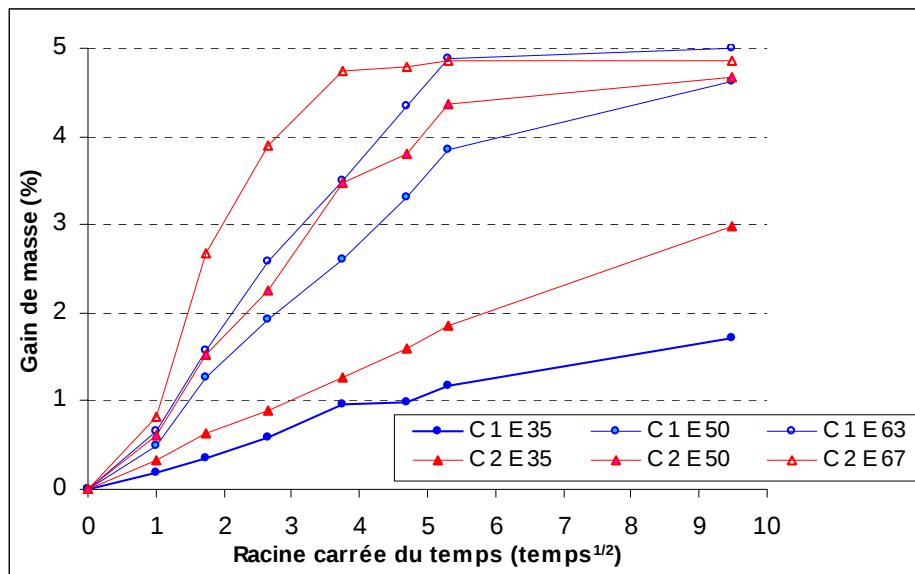


Figure 5.14: Gain de masse des différents bétons d'étude

La Figure 5.15 est obtenue en traçant le gain de masse en fonction de la profondeur de carbonatation pour tous les bétons. Pour chaque béton pris séparément, nous observons généralement une bonne corrélation linéaire entre ces deux paramètres. Cela signifie qu'une simple mesure de poids représente déjà un bon estimateur de l'état de la carbonatation. En effet, ces deux paramètres s'équilibrent en même temps. Par contre, le fait que la pente des droites soit variable (comprise entre 1,3 et 1,9) démontre qu'il n'est pas possible de quantifier précisément la profondeur de carbonatation avec la simple mesure de masse, seule une estimation est envisageable.

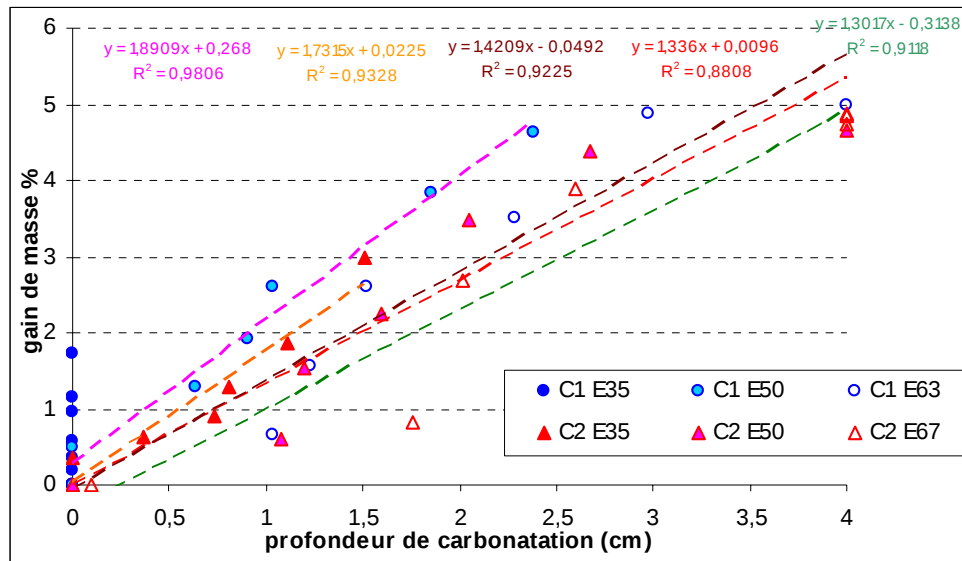


Figure 5.15: Corrélation entre la profondeur de carbonatation et le gain de masse des bétons d'étude

La Figure 5.16 trace l'évolution du gain de masse en fonction de la porosité à l'eau des différents bétons à l'état initial. Plus la porosité initiale augmente, plus le gain de masse augmente. Ceci est vrai pour tous les cas, sauf à partir de 28 jours où nous remarquons que malgré la plus forte porosité initiale du béton C2 E67 par rapport au béton C1 E63, le gain de masse évolue inversement. Ceci peut s'expliquer par le fait que le béton C1 E63 à base de CEM I possède une plus grande réserve de portlandite que le C2 E67 à base de CEM II, donc potentiellement plus de carbonates formés à partir du CEM I que du CEM II. Ceci contribue donc à conclure que la porosité totale est probablement le facteur majeur régissant les cinétiques de carbonatation des différents bétons étudiés.

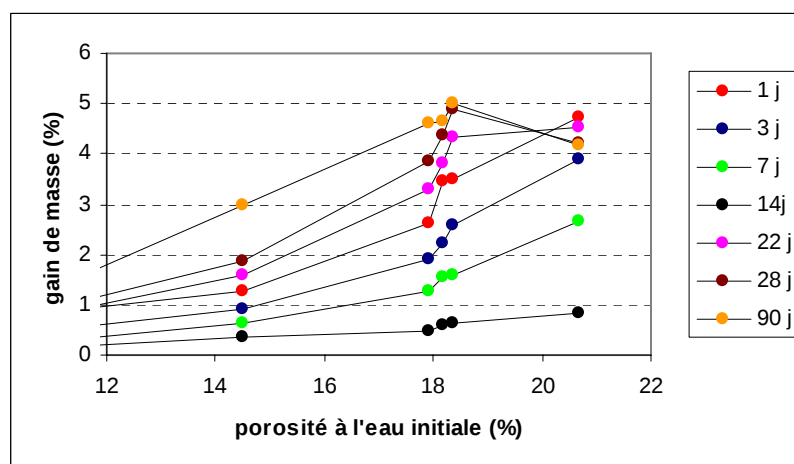


Figure 5.16 : Evolution du gain de masse en fonction de la porosité à l'eau initiale

Concernant les pâtes de ciment CEM II et CEM I qui ont une consistance normalisée et qui ne se sont pas carbonatées ni au bout de 14 jours ni au bout de 2 mois, leur gain de masse est négligeable (cf. Tableau 5.5).

<i>Réf ciment</i>	<i>CEM II (CPJ)</i>		<i>CEM I (CRS)</i>	
<i>Temps (j)</i>	14	60	14	60
<i>Gain de masse (%)</i>	0,03	0,04	0,27	0,27

Tableau 5.5: Gain de masse des pâtes de ciment carbonatées

5.3 Mesure du pH

À l'aide d'un pH mètre, nous avons mesuré le pH des bétons broyés à l'état sain et à l'état carbonaté pour toutes les échéances (t_0 , 7j, 28j et 3 mois). Pour ce faire, nous avons formé une solution par mélange de poudre avec une eau déionisée qui a un pH égal à 7, à raison de 3 g en béton broyé et 6 g d'eau déionisée (cf. Figure 5.17). La poudre de béton a été préparée de la même manière que pour les essais de la DRX et de l'ATG (cf. Chapitre 5 – ATG, DRX). Il est important de préciser ici que ces mesures de pH ne peuvent pas correspondre à une mesure du pH de la solution interstitielle des bétons [13], il s'agit d'une mesure du pH d'une solution issue de la solubilisation à court terme de poudre de béton. Ces deux mesures sont assurément liées mais ne peuvent être identiques.

Enfin, nous avons cherché à caractériser principalement la partie carbonatée des échantillons, du moins lorsqu'elle existe. C'est le cas pour les bétons de $E/C \geq 0,5$, mais cette opération s'avère difficile voire impossible sur les bétons de $E/C = 0,35$ du fait de la faible épaisseur carbonatée.



Figure 5.17: Mesure du pH

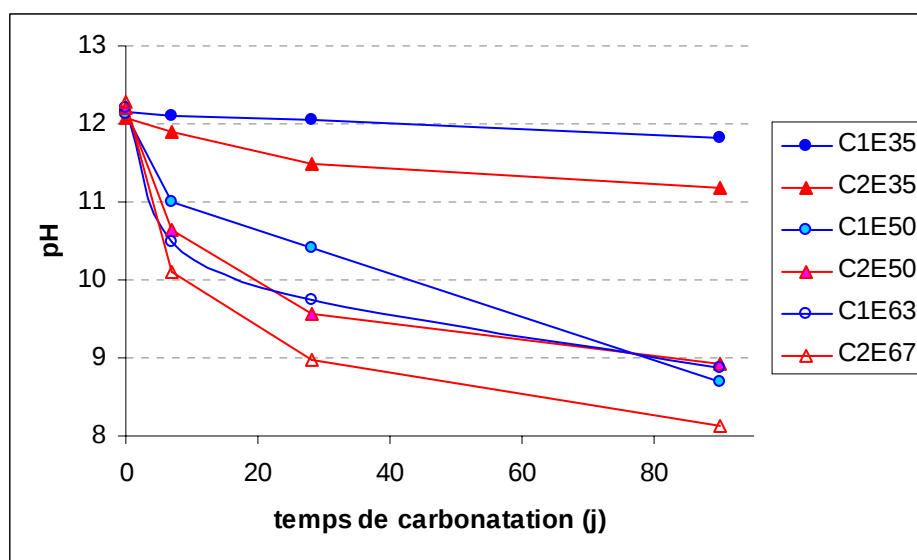


Figure 5.18: Evolution du pH en fonction du temps de carbonatation des bétons d'étude

De la Figure 5.18, nous pouvons déduire qu'à l'état initial, le pH mesuré des bétons étudiés est voisin de 12,2, ce qui est cohérent avec le pH d'équilibre du béton sain (environ 12,5). Le pH diminue systématiquement avec le temps d'exposition, cette chute est plus rapide pour un E/C élevé et elle peut atteindre environ 8, pH d'un béton dont la portlandite est totalement carbonatée. Le pH des bétons à base de CEM I est plus élevé que celui des bétons à base de CEM II.

La très faible baisse du pH enregistrée pour le béton C1 E35 confirme les conclusions des mesures de masse suivant lesquelles le béton est insuffisamment carbonaté pour une mesure du pH à la phénolphthaléine, mais tout de même au moins partiellement carbonaté.

Les valeurs du pH mesurées sur poudre de béton sont tracées en fonction de l'épaisseur du front de carbonatation pour tester une éventuelle corrélation (Figure 5.19). Il résulte de cette confrontation qu'une relation linéaire peut être établie, sous réserve d'éloigner une fraction des résultats. Il est intéressant de noter que le front de carbonatation, qui mesure une épaisseur jusqu'à un seuil de pH, est corrélé avec le pH de la zone carbonatée. Ainsi, cette mesure de pH peut être utilisée pour estimer l'ampleur de la carbonatation en profondeur.

Malheureusement, le prélèvement de la partie exclusivement carbonatée n'est pas chose aisée, du fait de l'estimation de l'épaisseur carbonatée de son hétérogénéité, ce qui explique la dispersion importante de certains résultats.

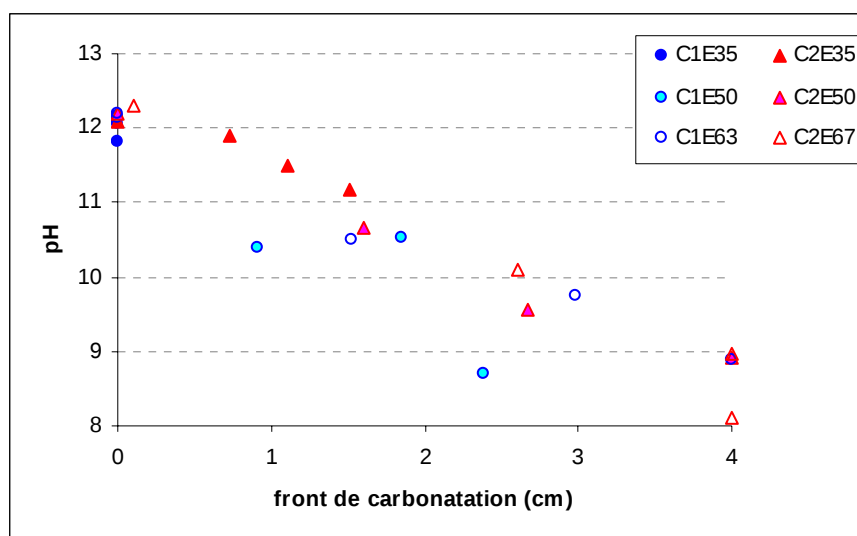


Figure 5.19: Evolution du pH en fonction du front de carbonatation

5.4 La porosité accessible à l'eau

5.4.1 Principe d'essai

La porosité accessible à l'eau a été mesurée par pesée hydrostatique, suivant le mode opératoire recommandé par L'AFPC-AFREM [14].

Cette mesure simple, praticable sur une large variété de pâtes de ciment, mortiers ou bétons, doit être considérée comme un paramètre de premier ordre dans l'évaluation et la prévision de la durabilité. C'est en effet un indicateur de la qualité du matériau.

Elle fournit un résultat global (porosité totale), indicateur de la qualité du matériau, qui est bien corrélé avec la résistance à la compression : quand la porosité diminue (du fait de la diminution du rapport E/C), la résistance augmente [15].

Des mesures de porosité accessible à l'eau sont réalisées sur nos matériaux à l'état initial et après carbonatation à différentes échéances.

5.4.2 Préparation des échantillons

Les éprouvettes de bétons sont des demi-cylindres obtenus par sondage $(4 \times 11)/2 \text{ cm}^2$ pour l'état initial. Par contre, pour l'état carbonaté, la partie carbonatée à chaque échéance est sciée sous eau sauf pour le béton C1 E35 qui n'a pas été carbonaté, nous avons pris le demi-cylindre entier.

Les éprouvettes de ciment sont des quarts des disques obtenus par sciage sous eau. Pour certains bétons, nous avons mesuré la porosité à l'eau pour les bétons de cœur et les bétons de fond.

5.4.3 Expression des résultats

Nous désignons par M_{hyd} la masse de l'éprouvette plongée dans l'eau (pesée hydrostatique) (cf. Figure 5.20-a-) après saturation sous vide pendant 24 heures (cf. Figure 5.20-b-). Sa masse saturée dans l'air est désignée par M_{air} et sa masse après un séchage à 105°C par M_{sec} . La porosité accessible à l'eau est :

$$\phi = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{hyd}} \quad \text{Equation 5.1}$$



-a- saturation sous vide



-b- pesée hydrostatique

Figure 5.20: Dispositif utilisé pour mesurer de la porosité accessible à l'eau.

5.4.4 Résultats et interprétations

5.4.4.1 Résultats sur les ciments

Nous avons mesuré la porosité accessible à l'eau pour les deux pâtes de ciment à consistance normalisée (CEM I et CEM II).

Voici les résultats regroupés dans le Tableau 5.6 ci-dessous où l'on observe que la porosité de la pâte CEM II est plus importante que celle de la pâte de CEM I. Ceci s'explique d'un point de vue chimique par l'addition de 15% de filler calcaire dans le CEM II, qui a conduit à une pâte à faible teneur en portlandite et à l'obtention d'une pâte de ciment hydratée plus poreuse et connectée que le CEM I.

Ciment	E/C	Φ (%)
CEM I « C1 »	0,260	29,0
CEM II « C2 »	0,266	29,6

Tableau 5.6: Porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment

5.4.4.2 Résultats sur les bétons

5.4.4.2.1 Effet du rapport E/C et du type de ciment

La Figure 5.21 présente la comparaison de la teneur en eau à la saturation obtenue en faisant le vide et la teneur en eau à la saturation obtenue après 28 jours dans l'eau. Nous remarquons globalement qu'il y'a une bonne corrélation entre les deux mesures.

La Figure 5.22 présente la porosité accessible à l'eau des bétons sains. Nous observons que la porosité à l'eau augmente avec le rapport E/C, de même qu'avec l'utilisation du CEM II par rapport au CEM I. Pour un E/C plus faible, la porosité capillaire est en fait constituée d'un réseau de pores plus fins et plus discontinus [16].

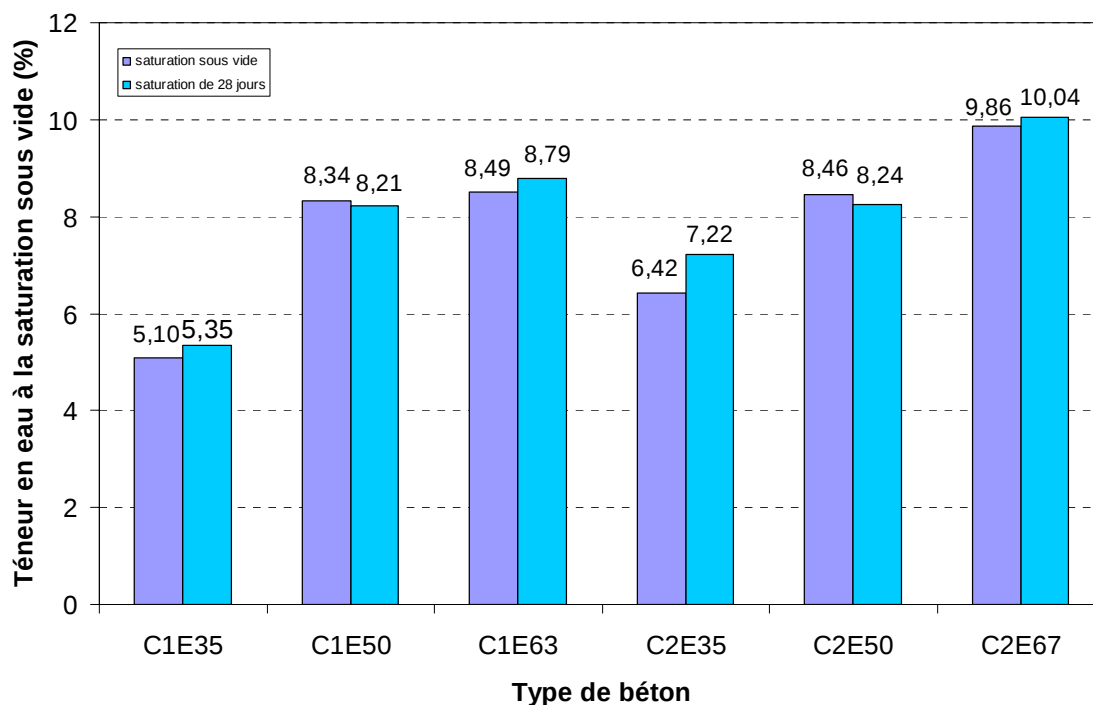


Figure 5.21: Teneur en eau après saturation sous vide

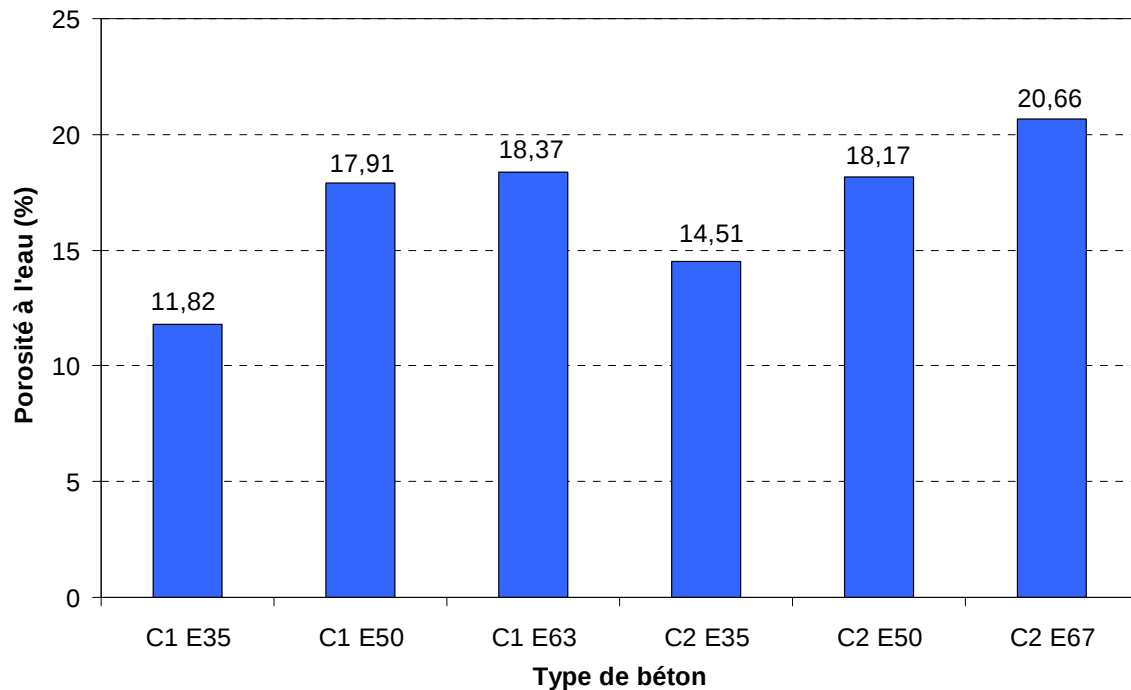


Figure 5.22: Porosité accessible à l'eau des bétons sains

5.4.4.2.2 Effet de la carbonatation

Nous remarquons pour tous les bétons qu'après carbonatation, le volume poreux diminue, comme le montrent la Figure 5.23 et le Tableau 5.7. La diminution est estimée à 3,5 % pour C2 E35, 4,7 % pour C1 E50, 3,3 % pour C2 E50, 2,9 % pour C1 E63 et 1,2 % pour C2 E67. Cette diminution peut être expliquée par la différence entre les volumes molaires de la portlandite ($33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) et de la calcite ($37 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$). Dans ce cas, la réaction relative à la transformation d'une mole de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en une mole de CaCO_3 par action de CO_2 induit un accroissement du volume de la phase solide, donc une diminution de l'espace poreux de $4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Nous observons aussi sur la Figure 5.23 que le béton C1 E35 conserve une porosité identique, même après 14 jours de carbonatation, c'est ce qui confirme les résultats obtenus par le test de la pulvérisation de phénolphthaleïne. Pour ce béton, les mesures à 28 et 90 jours n'ont pas été faites.

En moyenne, la diminution de porosité par carbonatation est plus importante pour les bétons issus du CEM I que pour les bétons issus du CEM II. Ceci peut être expliqué par la plus grande réserve en portlandite, et donc potentiellement de carbonates formés, des bétons issus du CEM I.

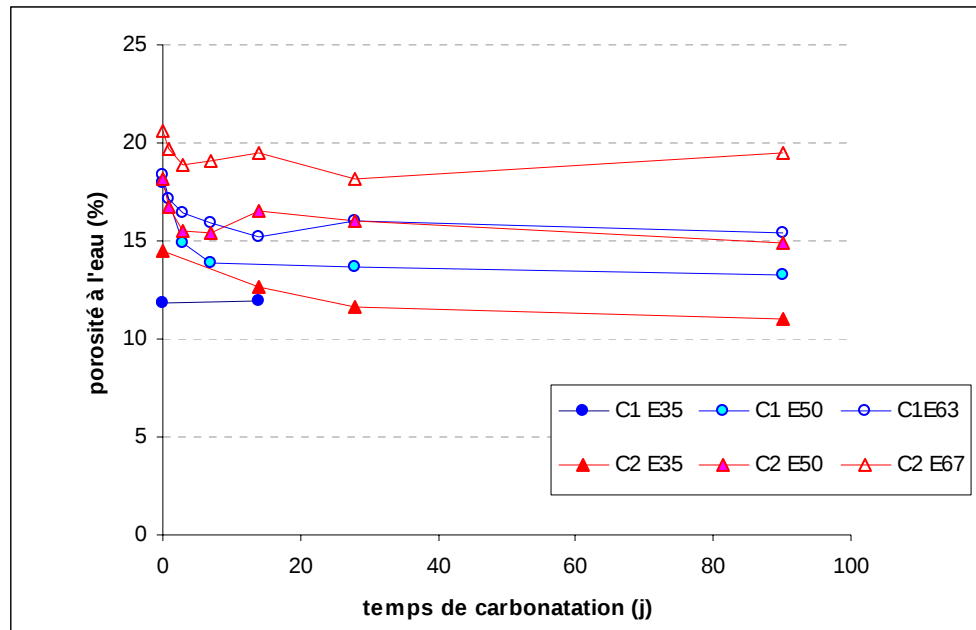


Figure 5.23: Evolution de la porosité accessible à l'eau de l'état sain et à l'état carbonaté à différentes échéances

Béton	E/C	Rc (28j)	Rc (270j)	Φ eau (%)	$\Delta\Phi$ (%)
C1E35 -nc	0,35	47,3	55,0	11,8	-
C1E35 -c 90j				-	
C2E35 -nc	0,35	36,2	44,1	14,5	3,5
C2E35 -c 90j				11,0	
C1E50 -nc	0,50	30,0	34,0	17,9	4,7
C1E50 -c 90j				13,2	
C2E50 -nc	0,50	22,9	27,7	18,2	3,3
C2E50 -c 90j				14,9	
C1E65 -nc	0,65	25,8	31,6	18,4	2,9
C1E65 -c 90j				15,5	
C1E67 -nc	0,67	16,6	20,4	20,7	1,2
C1E67 -c 90j				19,5	

nc: non carbonaté c: carbonaté

Tableau 5.7: Influence de la carbonatation sur la porosité à l'eau

Sur la Figure 5.24, nous observons que quel que soit le type de ciment (CEM I ou CEM II) et quel que soit le rapport E/C, la porosité totale des bétons de cœur est plus élevée que celle des bétons de fond. Ceci confirme les résultats du test de la phénolphthaléine ou nous avons trouvé que les bétons de fond se carbonatent moins que les bétons de cœur ainsi que les résultats de Miragliota [12].

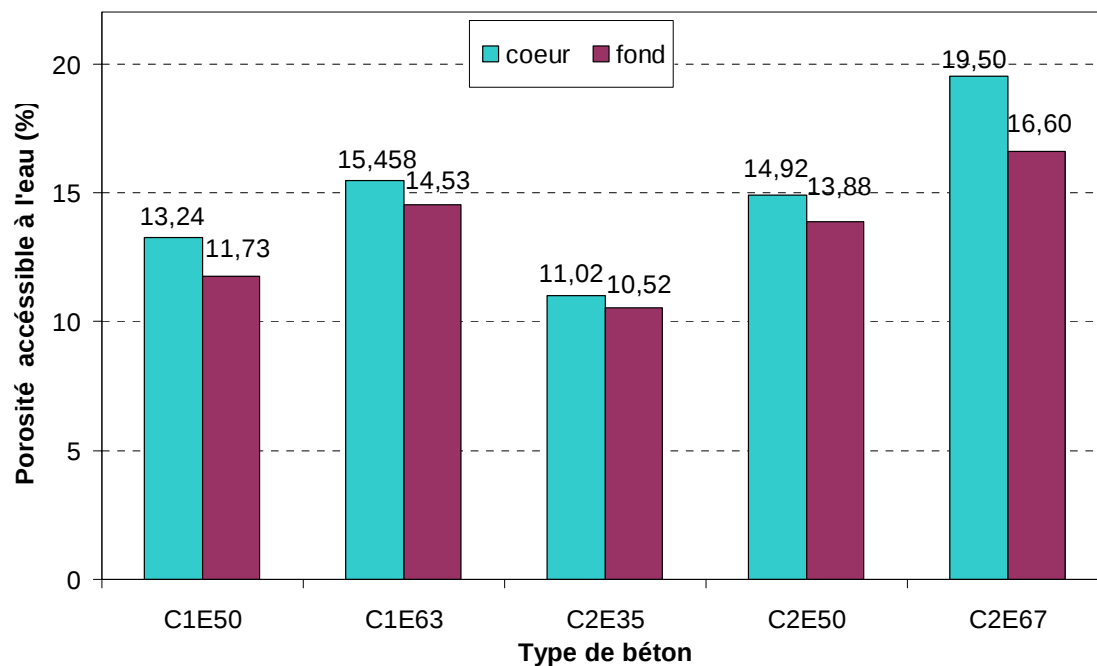


Figure 5.24: Comparaison entre la porosité à l'eau du béton de cœur et béton de fond après 90 jours de carbonatation

5.5 Conclusions

Carbonatation accélérée

Les résultats confirment que le rapport E/C, qui est un paramètre de formulation du béton gouvernant la porosité, joue un rôle majeur sur la vitesse de carbonatation : plus E/C est élevé, plus la cinétique de carbonatation est élevée. Ceci est attribué directement au rôle joué par la porosité. Nous observons d'ailleurs que la porosité totale est le paramètre le plus pertinent pour déterminer les cinétiques de carbonatation. Cela signifie que la cinétique des différents processus impliqués dans la carbonatation est fonction d'une seule grandeur macroscopique, même si celle-ci regroupe à des plus petites échelles de nombreux paramètres pertinents, comme la distribution de taille des pores, la répartition et l'accessibilité de la portlandite.

De la même manière, le type de ciment joue aussi un rôle majeur. En effet, les bétons à base de CEM II se carbonatent approximativement deux fois plus vite que les bétons à base de CEM I. Cet effet est attribué en partie à la plus faible teneur en portlandite des bétons issus du CEM II, mais surtout à l'impact du type de ciment sur la porosité des bétons. En effet, l'utilisation du CEM II se traduit systématiquement par une hausse de la porosité totale.

L'utilisation d'un CEM I 42,5 et d'un rapport $E/C = 0,35$ (C1 E35) a permis d'obtenir un béton à hautes performances : résistant et durable vis-à-vis de la carbonatation. Ce résultat peut s'expliquer par sa bonne compacité, qui réduit la pénétration du CO_2 , et la forte réserve en $Ca(OH)_2$.

L'essai de carbonatation accélérée ne semble pas être applicable aux pâtes de ciment hydratées. Aucun des tests macroscopiques réalisés n'a été capable d'évaluer l'épaisseur carbonatée de ces pâtes de ciment. Des investigations à plus petites échelles sont donc nécessaires.

Comparaison carbonatation naturelle / accélérée

Nous avons observé l'effet d'une carbonatation naturelle réalisée dans les conditions d'un laboratoire ($20 \pm 2^\circ C$ et environ 60 % d'humidité relative) durant 1 an, pour des bétons et des pâtes de ciment. Pour le C2 E67 qui a la plus faible résistance à la compression, nous constatons qu'il se carbonate 2,4 fois plus en 1 jour de carbonatation accélérée qu'en 364 jours de carbonatation naturelle. Les résultats montrent que la carbonatation accélérée s'avère en moyenne 40 fois plus rapide que la carbonatation naturelle. Par contre, le béton à haute performance (C1 E35) ne présente aucun signe de carbonatation, quelle que soit la durée de carbonatation et quelles que soient les conditions de carbonatation (naturelle ou accélérée).

Nous constatons que les pâtes de ciment présentent un front de carbonatation significatif lorsqu'elles sont exposées à la carbonatation naturelle alors qu'elles semblent ne pas se carbonater face à la carbonatation accélérée. L'origine de cet effet est à mettre en relation avec la microstructure et la microtexture des pâtes de ciment.

Une explication pourrait résider dans une impossibilité de réguler suffisamment rapidement l'humidité relative au sien des pâtes de ciment, du fait que la quantité d'eau relarguée par carbonatation est relativement importante et le réseau poreux relativement fin. Ainsi, une forte humidité interne sur une épaisseur très faible réduirait fortement la vitesse de diffusion du CO_2 dans les pâtes de ciment.

Références bibliographiques

- [1] Baroghel- Bouny V. « Nouvelle approche de la durabilité du béton. Méthodologie et exemples », C 2246 (1-13);
- [2] Essai de carbonatation accélérée. Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté. Mode opératoire recommandé par l'AFREM. Compte rendu des journées techniques AFPC-AFREM « Durabilité des bétons », 11 et 12 décembre 1997, Toulouse, pp.153-158;
- [3] Baroghel-Bouny V., Chaussadent T., Croquette G., Divet L., Gawséwitch J., Godin J., Henry D., Platret G. et Villain G. « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons -Méthodes de mesures et d'essais de laboratoire, Méthodes d'essai n°58 ». Dans: Techniques et Méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées, L.C.P.C. Paris, Février 2002, 87p;
- [4] Thierry M. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires, prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques ». Thèse de doctorat, Paris, LCPC 2005;
- [5] Committee TC 56 RILEM. « Measurement of hardened concrete carbonation depth-CPC 18". Materials and Structure, 21(126): 453-455, 1988;
- [6] Metalssi O., Aït-Mokhtar. A., Turcry A., Cauchois Ph., Ruot B." Conséquences de la carbonatation d'un mortier avec adjuvant organique sur sa microstructure et sa stabilité dimensionnelle »;
- [7] Chaussadent T. « Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé » Septembre 1999;
- [8] Bakker (R.F.M). "Model to Calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions » Ijmuiden ;CEMIJ bv laboratorium ;26 August 1993;
- [9] Schiessl P. « Corrosion of steel in concrete » RILEM Report 25-46; Londres, 1988;
- [10] Baron J et Ollivier J.P. « La durabilité des bétons », 1992;
- [11] Al-Akchar N. « Modélisation de la diffusion gazeuse et du processus de carbonatation dans les pâtes de ciment ». Thèse de doctorat, 1999;
- [12] Miragliotta R. « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois ». Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2000;
- [13] Sergi G., Yu S.W. et Page C. L. (1992). « Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment". Magazine of Concrete Research, 44(158):63-69;
- [14] A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997a). « Détermination de la masse volumique apparente et de la porosité accessible à l'eau ». In : Ollivier, J. P., éditeur : Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité", pages 121-124. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.);

[15] Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées n° 225, Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérimentation pour le XXIème siècle. Généralités et caractéristiques mécaniques initiales des bétons, pp: 51-65.

[16] Baroghel-Bouny.V « les spécificités des bétons à haute performances » Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité évaluées en conditions de laboratoire ou en conditions naturelles.

CHAPITRE 6

ETUDE MICROSCOPIQUE

CHAPITRE 6

ETUDE MICROSCOPIQUE

Introduction

Ce chapitre est consacré aux méthodes d'investigations de la carbonatation à caractère microscopique tels que la Diffraction des Rayons X (DRX) qui teste la distribution des intensités du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et du CaCO_3 , l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui teste la distribution des concentrations en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et en CaCO_3 , le MEB qui permet de visualiser chaque millimètre de la section de l'échantillon, et enfin la porosimétrie au mercure qui nous renseigne sur la porosité totale et les distributions des pores.

6.1 Diffraction aux rayons X (DRX)

6.1.1 Principe d'essai

La diffraction des rayons X est la méthode la plus couramment utilisée pour se renseigner sur la structure cristalline. Dans le cas d'échantillons en poudre formés de très petits cristaux orientés aléatoirement, toutes les orientations possibles sont représentées, ce qui permet de faire une moyenne statistique [1].

Le dispositif expérimental utilisé est un diffractomètre de poudre de marque « Philips » à compteur courbe (cf. Figure 6.1). Il fonctionne avec la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre : $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$.

L'identification est réalisée en comparant le diffractogramme obtenu avec une base de données internationale (JCPDS) contenant les diffractogrammes de référence de plus de 80000 phases. Cette méthode permet l'identification des différentes phases cristallines constitutives du matériau.

L'enregistrement est fait en 2θ , variant de 5° à 80° pour les pâtes de ciment et de 2° à 60° pour les bétons. La source de rayons X est fixe et lorsque le porte échantillon varie d'un angle θ , le détecteur varie d'un angle 2θ [2].

Le dépouillement des diagrammes est assisté par un ordinateur utilisant le logiciel Xpert DATA collector qui permet d'obtenir la position des pics en 2θ ainsi que les intensités correspondant à l'air intégré du pic. Chaque pic de diffraction des différents diffractogrammes est attribué à une phase minéralogique.



Figure 6.1: Appareil de diffraction des rayons X (DRX) du CRMD

6.1.2 Objectif de l'étude

L'objectif de cette méthode qualitative est de comparer les phases cristallines de nos matériaux, avant et après carbonatation, et aussi de suivre l'évolution de la carbonatation en fonction du temps.

Malheureusement, il est très difficile de distinguer par cette technique les carbonates des granulats de ceux issus de la carbonatation, puisqu'il s'agit dans les deux cas de calcite.

6.1.3 Préparation des échantillons

Protocole de prélèvement de la partie carbonatée pour le béton

Les échantillons de bétons qui ont servi à cette analyse sont sciés en petites tranches sous alcool pour éviter tout risque de réhydratation de la matrice cimentaire et ensuite broyés dans un broyeur à boulets.

Protocole de prélèvement de la partie carbonatée pour la pâte de ciment

Dans le cas de la carbonatation accélérée, l'épaisseur de la partie carbonatée est micrométrique. Un grattage de surface a donc été réalisé systématiquement en vérifiant l'état de carbonatation à l'aide de la phénolphthaléine.

Concernant la carbonatation naturelle, l'épaisseur carbonatée est millimétrique. Un sciage a donc été possible. L'échantillon est ensuite broyé avant d'être analysé.

Travailler avec une poudre permet de générer un diffractogramme homogène car moyenné sur les intensités diffractées par les différentes cristallites. Il est nécessaire d'analyser une poudre de granulométrie fine afin d'obtenir un nombre de cristallites contribuant à chaque réflexion suffisamment important pour obtenir une statistique correcte [2].

6.1.4 Résultats de l'analyse par DRX et discussions

6.1.4.1 Résultats sur les Ciment

- Evolution du ciment CEM II

Sur la Figure 6.2, nous avons présenté l'évolution du ciment CEM II de l'état anhydre à l'état hydraté. L'état hydraté correspond à une maturation de 28 jours dans l'eau suivie d'une année dans l'air. A l'état anhydre, nous observons que le ciment est composé principalement de C_2S , C_3S , C_3A et de C_4AF ainsi que de gypse [3], [4], [5]. Ces anhydres se transforment après hydratation en composants hydratés tels que la portlandite et l'ettringite qui présentent des pics bien nets [6], [7]. La structure principalement amorphe des C-S-H ne permet pas de les détecter par diffraction. Nous observons aussi quelques traces d'anhydres résiduelles comme le C_2S , du fait que son hydratation est environ 90 fois plus lente que celle du C_3S [8]. Les pics de la calcite et du quartz proviennent du filler calcaire utilisé dans ce CEM II.

Après carbonatation naturelle d'une année de l'échantillon, le diffractogramme est marqué par la disparition presque complète des pics de la portlandite et l'augmentation de l'intensité des pics de la calcite. Quelques pics de C_2S résiduels sont toujours observés (Figure 6.3).

Après 14 jours de carbonatation accélérée à 20°C et 66 % d'humidité relative, il n'existe plus aucune trace d'éléments anhydres [9]. De plus, l'intensité des pics relatifs à la calcite est encore plus importante que dans le cas de la carbonatation naturelle.

Nous pouvons conclure que, dans le cas de la carbonatation naturelle, l'eau produite par décomposition de la portlandite n'est pas suffisante pour hydrater tous les anhydres résiduels, contrairement à la carbonatation accélérée, qui ne laisse aucun anhydre.

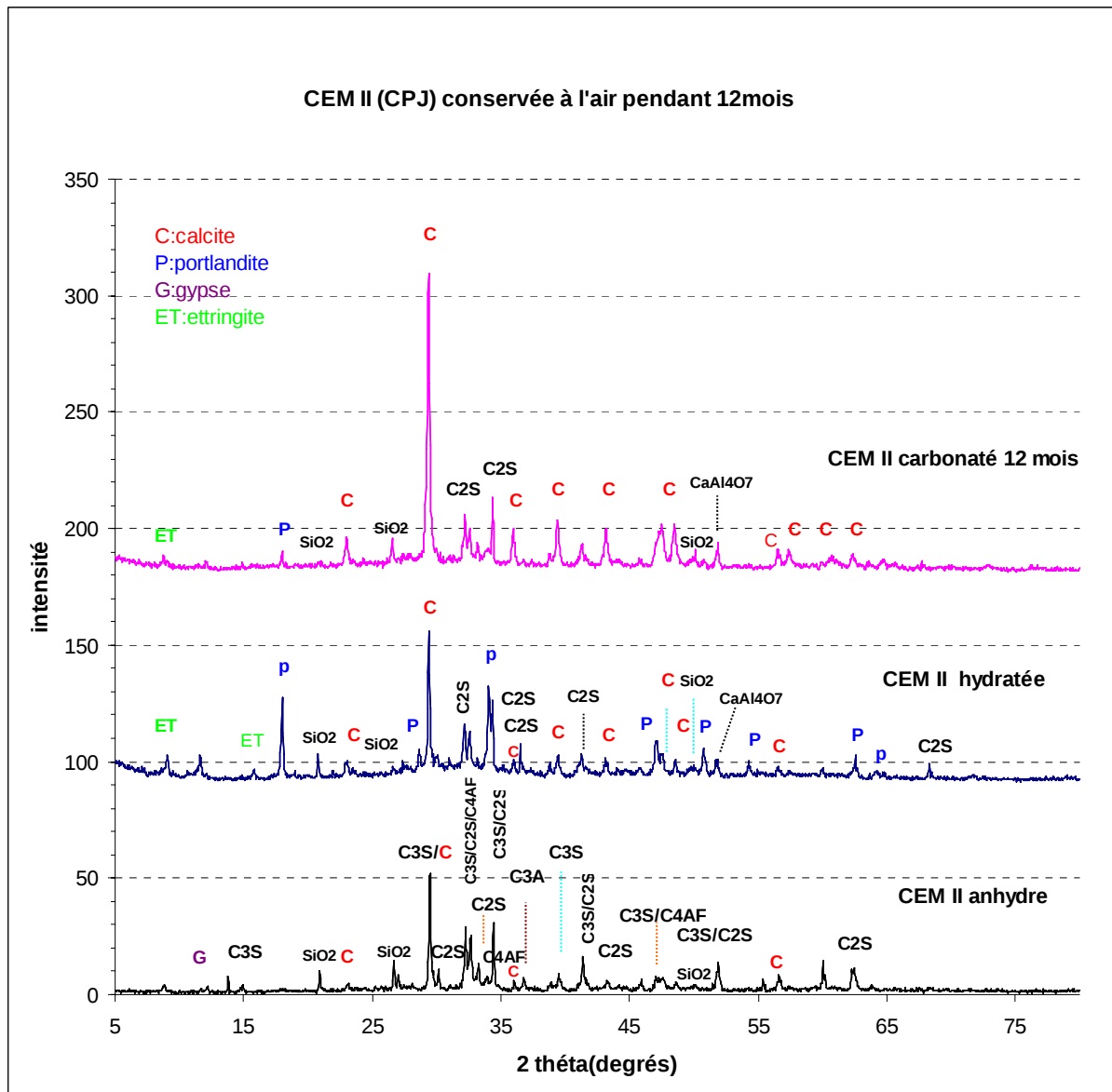


Figure 6.2: Evolution de la pâte de ciment CEM II - état : anhydre, hydraté, carbonaté (naturel)

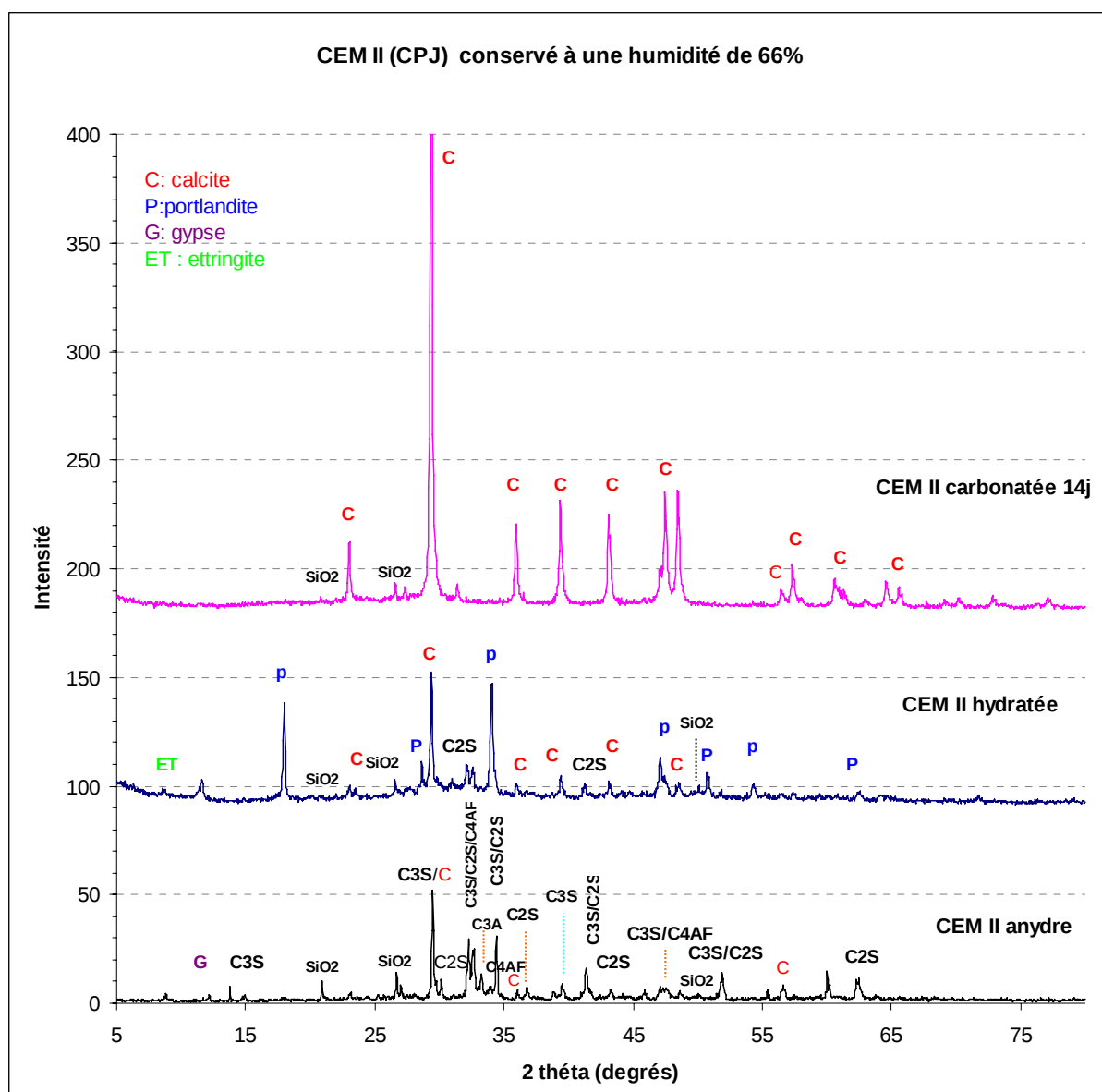


Figure 6.3: Evolution de la pâte de ciment CEM II - état : anhydre, hydraté, carbonaté (accéléré)

- Evolution du ciment CEM I

L'hydratation du ciment CEM I se traduit par la détection de pics de portlandite et d'ettringite, tout en conservant quelques pics relatifs au C_2S (cf. Figure 6.4). L'hydratation du CEM I se traduit ainsi par les mêmes modifications que celles du CEM II.

Après 14 jours de carbonatation accélérée, deux pics associés à la calcite sont distingués : celui de la calcite et celui de l'aragonite [10]. Il s'agit dans les deux cas de carbonates, mais l'aragonite se distingue de la calcite sur le plan cristallographique [11]. Cette forme de carbonate n'est observée que très rarement, cet isomorphe pourrait être un intermédiaire réactionnel lors de la transformation de la vaterite en calcite [12]. Il est donc intéressant de

noter que la carbonatation accélérée du ciment CEM I se traduit par l'apparition d'une nouvelle forme de calcite qui est l'aragonite.

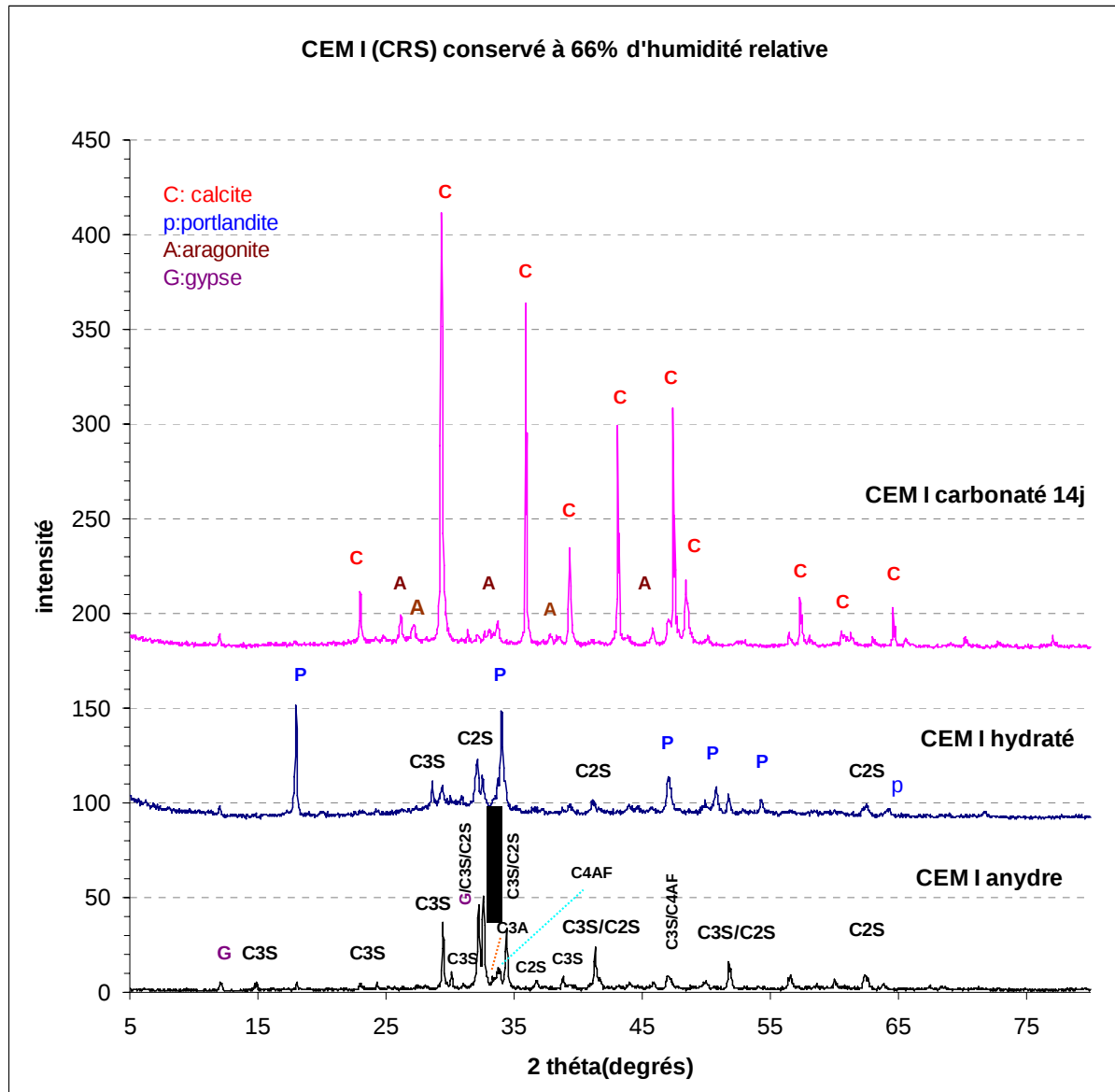


Figure 6.4: Evolution de la pâte de ciment CEM I - état : anhydre, hydraté, carbonaté (accéléré)

6.1.4.2 Résultats sur les bétons

- Evolution de la carbonatation des bétons avec le temps

L'allure des diffractogrammes suivant le temps est présentée aux Figure 6.5, Figure 6.6, Figure 6.7, Figure 6.8, Figure 6.9 et Figure 6.10 pour les différents bétons d'étude. Les phases minéralogiques principales sont la calcite CaCO_3 (pic principal à $29,4^\circ$), qui provient des granulats, du filler calcaire du CEM II et de la carbonatation et de la portlandite (pics principaux à $18,01^\circ$ et à $34,11^\circ$).

Nous pouvons observer aussi la présence de quelques phases mineures comme la silice SiO_2 sous forme de quartz (pic principal à $26,6^\circ$) qui provient du ciment CEM II [13] et aussi de l'ettringite

Comme nos bétons contiennent une grande fraction de granulats (73 %) en masse par rapport à la fraction du ciment qui est égale à 19 %, nous observons principalement les pics de la calcite issue des granulats.

L'observation la plus intéressante concerne la persistance des pics de la portlandite pour les bétons à hautes performances, même à 28 jours de carbonatation accélérée, ce que confirme nos résultats du test à la phénolphthaléine. Par contre, pour les bétons à $E/C = 0,50$ (C1 E50 et C2 E50), nous observons la disparition des pics de la portlandite dès 7 jours de carbonatation accélérée. Un nouveau pic à $21,18^\circ$ associé à la vatérite est détecté dans le béton C2 E50 dès 28 jours de carbonatation. L'intensité du pic associé à cette nouvelle forme de calcite augmente après 3 mois de carbonatation.

Concernant les bétons à E/C élevé (C1 E63 et C2 E67), les pics de la portlandite disparaissent dès 7 jours de carbonatation. Nous observons aussi l'apparition du nouveau pic correspondant à la vatérite [14].

Nous pouvons conclure que nous avons observé cette nouvelle forme de calcite (vatérite) uniquement dans les bétons à base de CEM II et que nous n'avons observé le pic de la silice que dans les bétons à base de CEM II, donc provenant à priori des fillers calcaires.

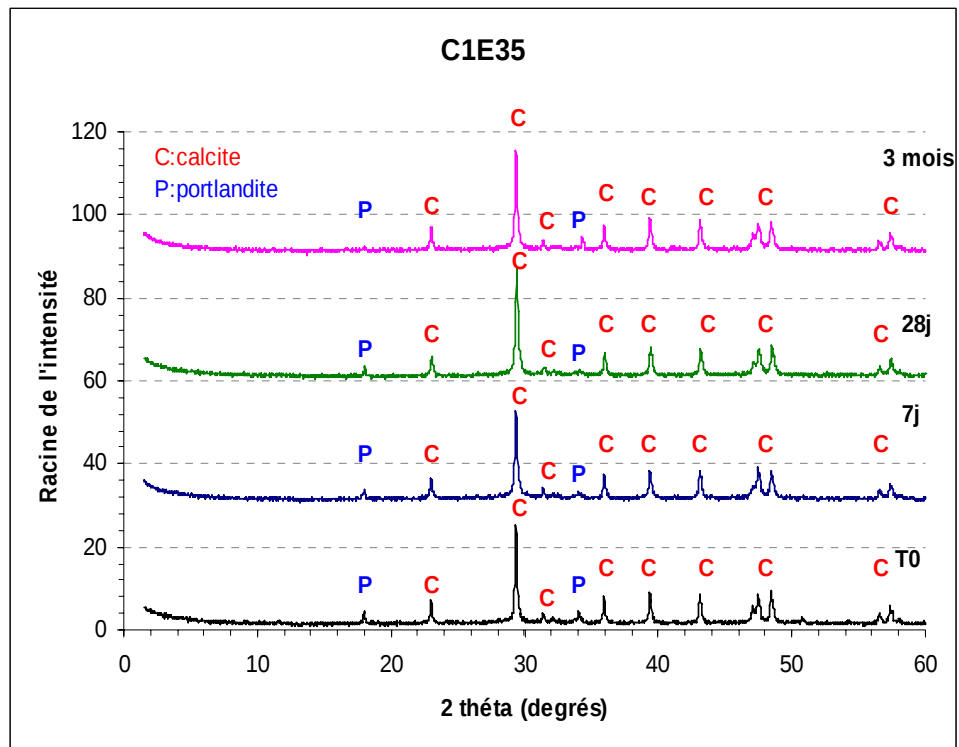


Figure 6.5: Evolution des diffractogrammes du C1 E35 selon le temps de carbonatation

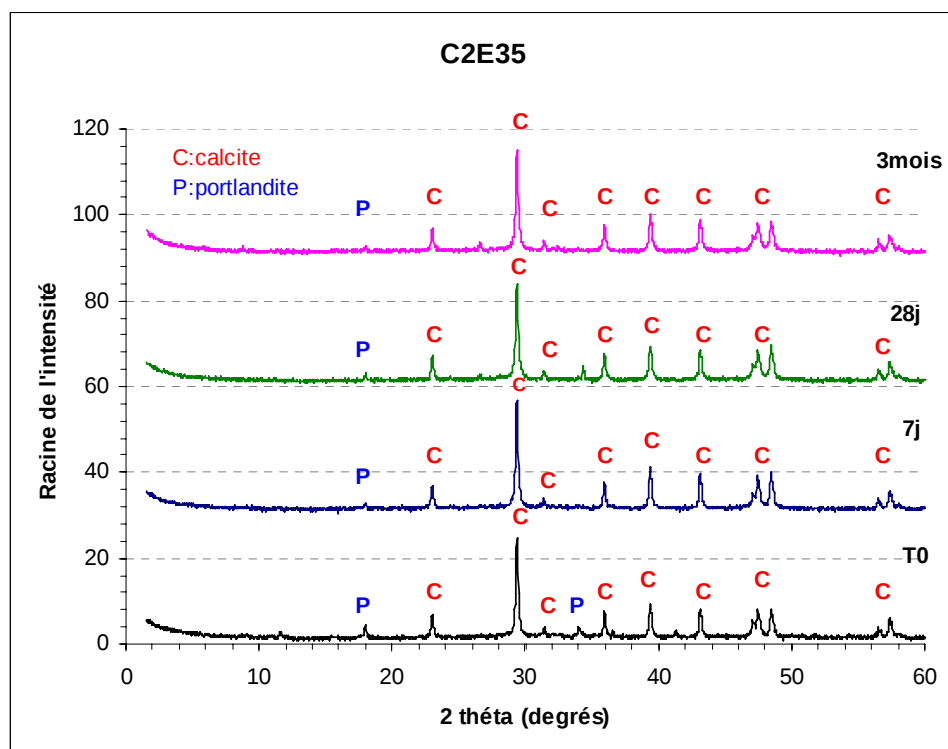


Figure 6.6: Evolution des diffractogrammes du C2 E35 selon le temps de carbonatation

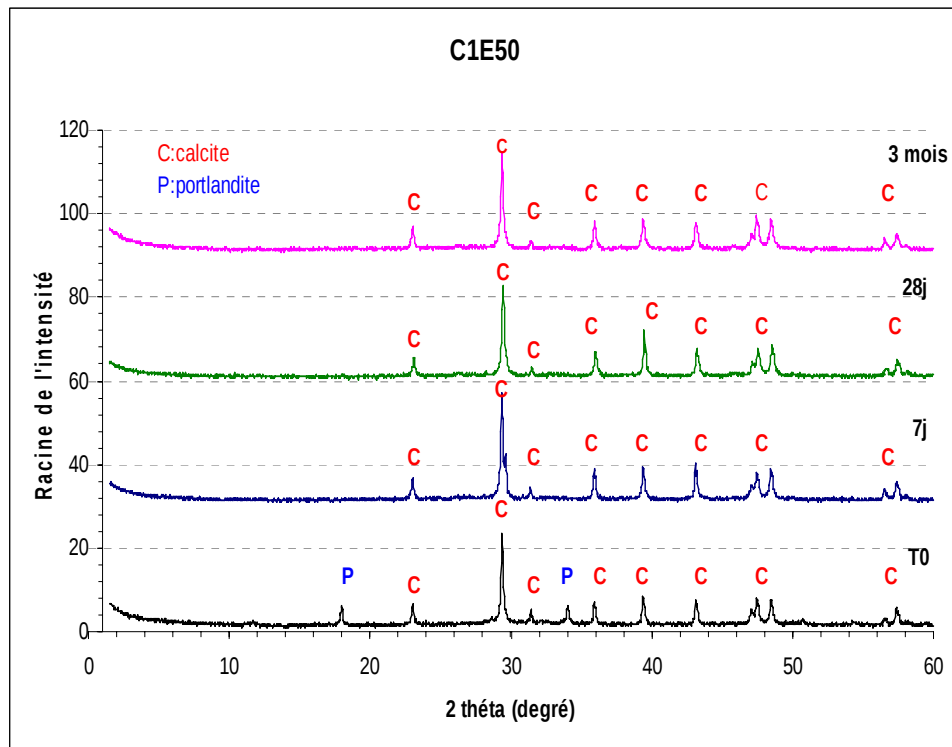


Figure 6.7: Evolution des diffractogrammes du C1 E50 selon le temps de carbonatation

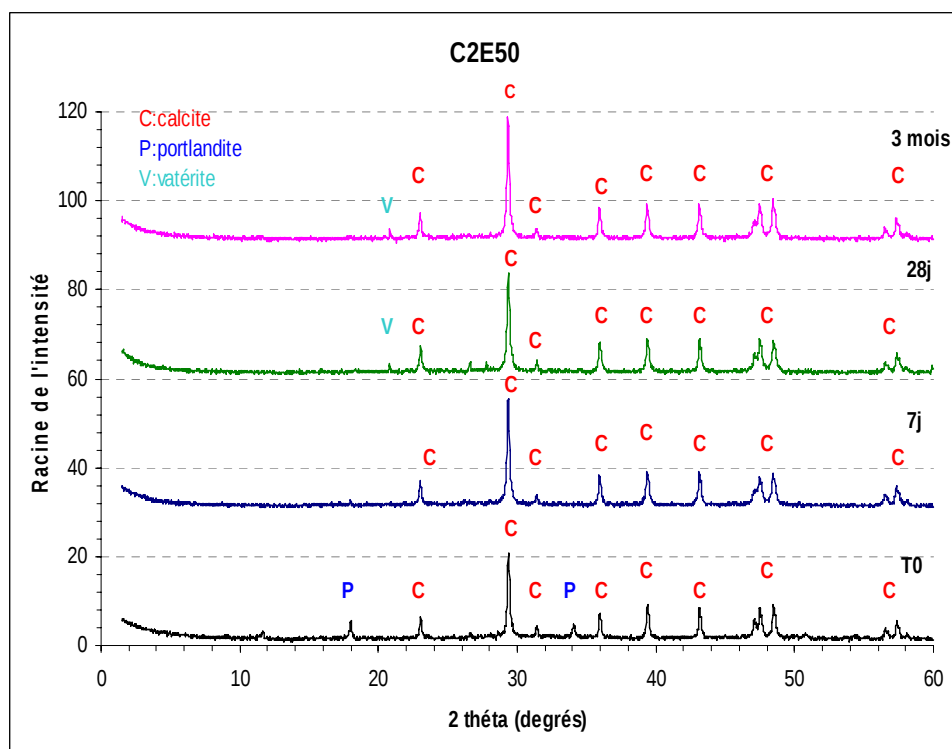


Figure 6.8: Evolution des diffractogrammes du C2 E50 selon le temps de carbonatation

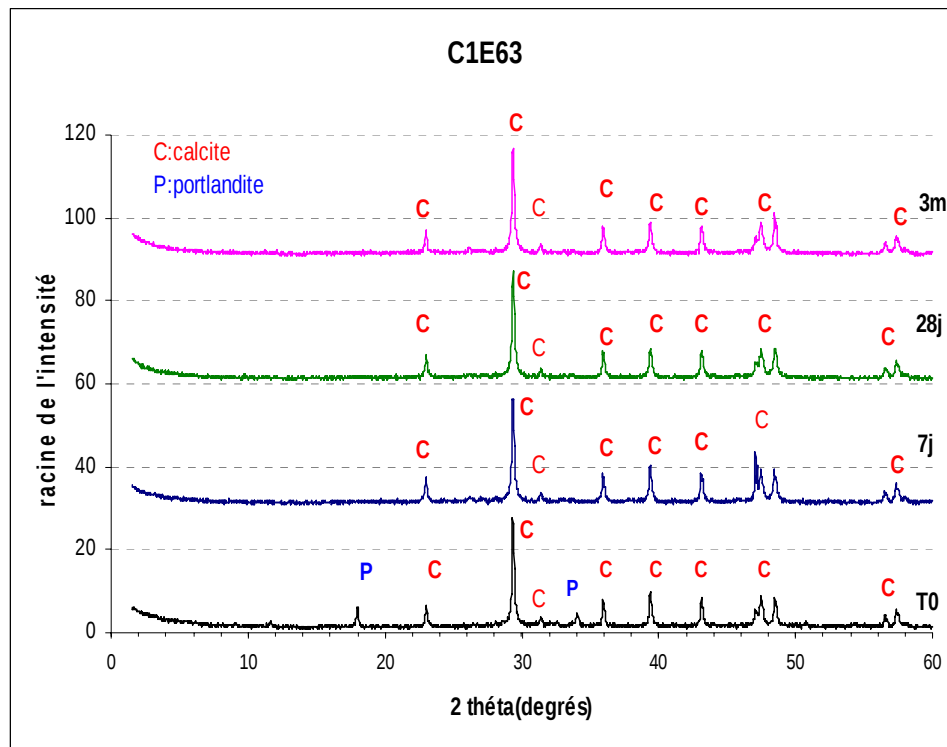


Figure 6.9: Evolution des diffractogrammes de C1 E63 selon le temps de carbonatation

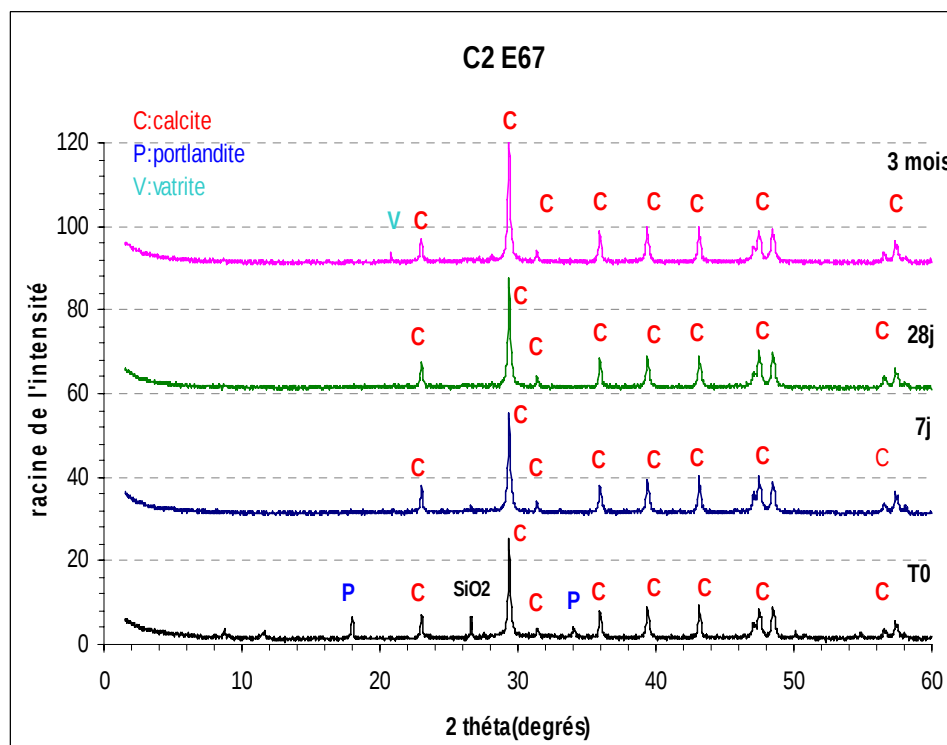


Figure 6.10: Evolution des diffractogrammes de C2 E67 selon le temps de carbonatation

6.1.5 Conclusion

Nous observons que la carbonatation se traduit par une disparition de la portlandite. Ceci est compatible avec le diagnostic à la phénolphthaléine, qui montre que le pH est inférieur à 9, ce qui signifie que la portlandite a déjà été consommée. La présence de portlandite détectée en DRX est donc un bon traceur pour suivre l'avancement de la carbonatation. Ceci est bien entendu valable pour la carbonatation de la portlandite, qui est le premier stade de carbonatation.

Les stades suivants de carbonatation ne peuvent pas être mis en évidence de la même manière puisque les hydrates réactifs (C-S-H), sont principalement amorphes et ne peuvent donc pas être détectés par DRX.

Pour le CEM I, la carbonatation accélérée se traduit par l'apparition de pics de diffraction associés à la formation de l'aragonite.

Pour les bétons à base de CEM II, la carbonatation accélérée se traduit par l'apparition de pics de diffraction associés à la formation de vaterite. Cet isomorphe de la calcite est peut-être la conséquence d'un stade de carbonatation plus avancé.

6.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

6.2.1 Principe de l'analyse gravimétrique

Cette technique, basée sur la mesure continue du poids d'un échantillon maintenu dans une atmosphère déterminée et soumis à une variation régulière de température, peut être utilisée pour évaluer la carbonatation d'un béton (Parrott et Killoh 1989) [15], (Rahman et Glasser 1989) [16]. D'après Thierry (Thierry 2005) [11], cette technique permet même de distinguer la carbonatation de la portlandite et celle des C-S-H.

Dans notre étude, cette analyse nous permet de quantifier dans un matériau cimentaire l'eau libre, les hydrates, les carbonates issus des granulats et les carbonates provenant de la carbonatation.

L'analyseur thermique utilisé est de marque SETARAM TG-DTA 92-18 (cf. Figure 6.11). L'échantillon est placé sous un léger flux d'argon (25 ml/min) afin d'entraîner les gaz émis pour éviter une recondensation sur l'échantillon ou sur la balance.

L'échantillon est chauffé depuis la température ambiante jusqu'à 1000°C à une vitesse de 10°C par minute.



Figure 6.11: Analyseur thermique SETARAM 92-16-18

D'après Platret G et Deloye F.-X [17], les constituants du béton se décomposent aux températures référencées dans le tableau suivant :

110-130°C	<i>C-S-H et ettringite</i>
175-190°C	<i>Monocarboaluminate de calcium hydraté</i>
230-240°C	<i>Aluminate de calcium hydraté</i>
460-510°C	<i>Portlandite</i>
575-579°C	<i>Quartz</i>
650-750°C	<i>Calcite de carbonatation</i>
850-920°C	<i>Calcite</i>

Tableau 6.1: Température de décomposition des constituants du béton d'après "méthodes d'essai LPC n°58"[18]

D'après Thiery (2005) [11], la perte de masse résultante de la perte d'eau libre et de la déshydratation des C-S-H et de l'ettringite débute à 90°C et peut se poursuivre jusqu'à 400°C. La perte entre 450°C et 550°C correspond à la décomposition de la portlandite



et enfin sur une plage de 600°C à 1000°C, la perte de masse est due à la décarbonatation du CaCO_3 (perte de CO_2) des granulats et /ou produit par carbonatation.



L'une des difficultés de cette technique reste l'interprétation des résultats, c'est-à-dire la distinction entre la décomposition des différentes phases.

Il est communément admis [18] qu'il est impossible de distinguer l'eau libre des C-S-H et de l'ettringite. Nous prolongeons le palier entre 20°C et 105°C de 1 h de manière à mieux estimer l'eau libre, il n'est toutefois toujours pas possible de dissocier les pertes de masse liées aux C-S-H et à l'ettringite.

Dans notre étude, nous avons utilisé comme granulat du carbonate de calcium, et donc un matériau de même nature que les produits de carbonatation de la portlandite. Les carbonates issus de la carbonatation de la portlandite sont réputés moins stables en température, ce qui devrait permettre de les dissocier des carbonates des granulats. Cependant, les plages de températures de ces deux carbonates se chevauchent, ce qui rend moins fiable leur distinction.

6.2.2 Préparation de l'échantillon

Les échantillons qui ont servi à cette analyse sont préparés de la même manière que pour la DRX pour obtenir des poudres.

Dans notre étude, l'analyse thermogravimétrique est utilisée pour mesurer les teneurs en portlandite et en calcite pour les différentes pâtes de ciment et différents bétons de l'étude.

Les résultats obtenus par ATG sont dérivés afin d'obtenir les courbes des dérivées thermogravimétriques (DTG), celles-ci présentent des pics nets qui traduisent les points d'inflexion des courbes ATG et permettent une lecture plus claire des plages de température de décomposition.

6.2.3 Résultats sur les ciments

6.2.3.1 Pâtes de Ciment CEM I

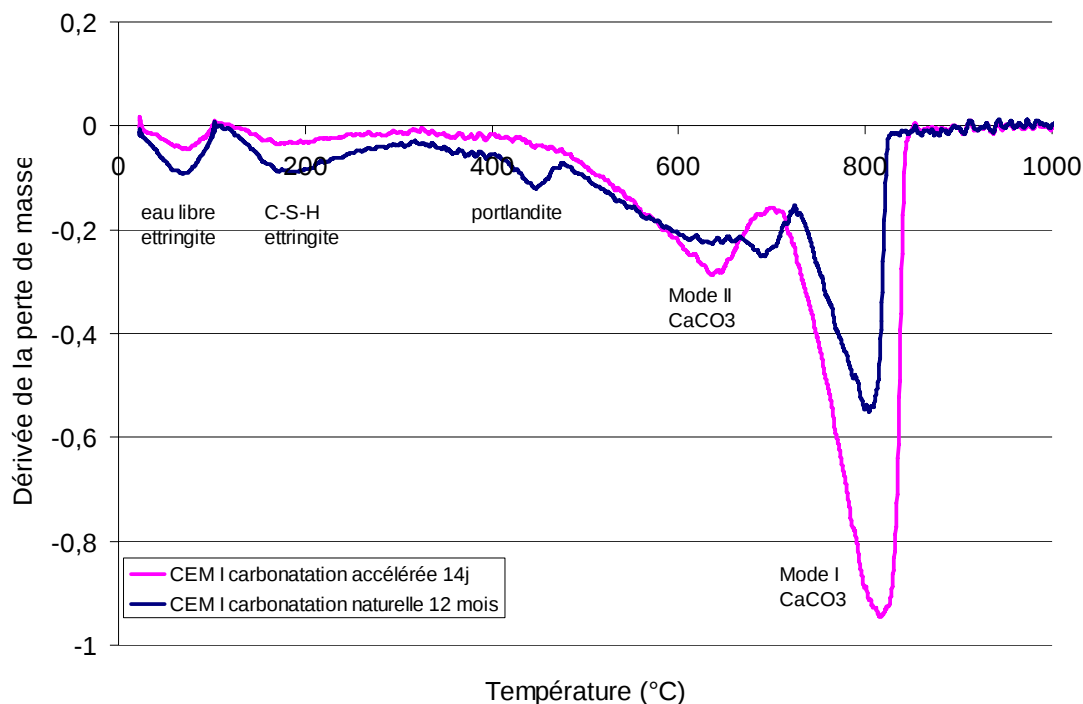


Figure 6.12: Analyse thermogravimétrique de la pâte de ciment CEM I à l'état carbonaté

Sur la Figure 6.12, nous présentons 2 cas de carbonatation d'une pâte de ciment CEM I d'une consistance normalisée.

Cas de la carbonatation naturelle (1 mm, partie carbonatée uniquement)

La portlandite est clairement identifiable, ce qui permet de fixer précisément les bornes de températures pour sa quantification. Le pic relatif aux carbonates principaux (entre 725 et

830°C) est lui aussi bien délimité et correspond en partie à de la carbonatation de la portlandite et pour le reste à du calcaire provenant éventuellement du ciment (jusqu'à 5 % de filler dans un CEM I). A des températures inférieures (entre 670 et 725°C), un pic témoigne de la présence de calcite moins stable en température, qui peut être attribué à un stade de carbonatation de la portlandite moins avancé que la calcite qui se décompose à partir de 725°C.

Cas de la carbonatation accélérée (200 μm , partie carbonatée uniquement)

Le mode principal de la calcite se situe entre 700 et 850°C, ce qui représente un champ plus large que pour la carbonatation naturelle. Le pic relatif à la portlandite disparaît au profit d'un pic beaucoup plus large (entre 450 et 700°C), qui est attribué à une phase intermédiaire entre la portlandite et sa version carbonatée. Cette carbonatation doit donc être très continue et progressive.

6.2.3.2 Pâtes de Ciment CEM II

Sur la Figure 6.13, nous présentons l'état sain et 3 cas de carbonatation d'une pâte de ciment CEM II à consistance normalisée.

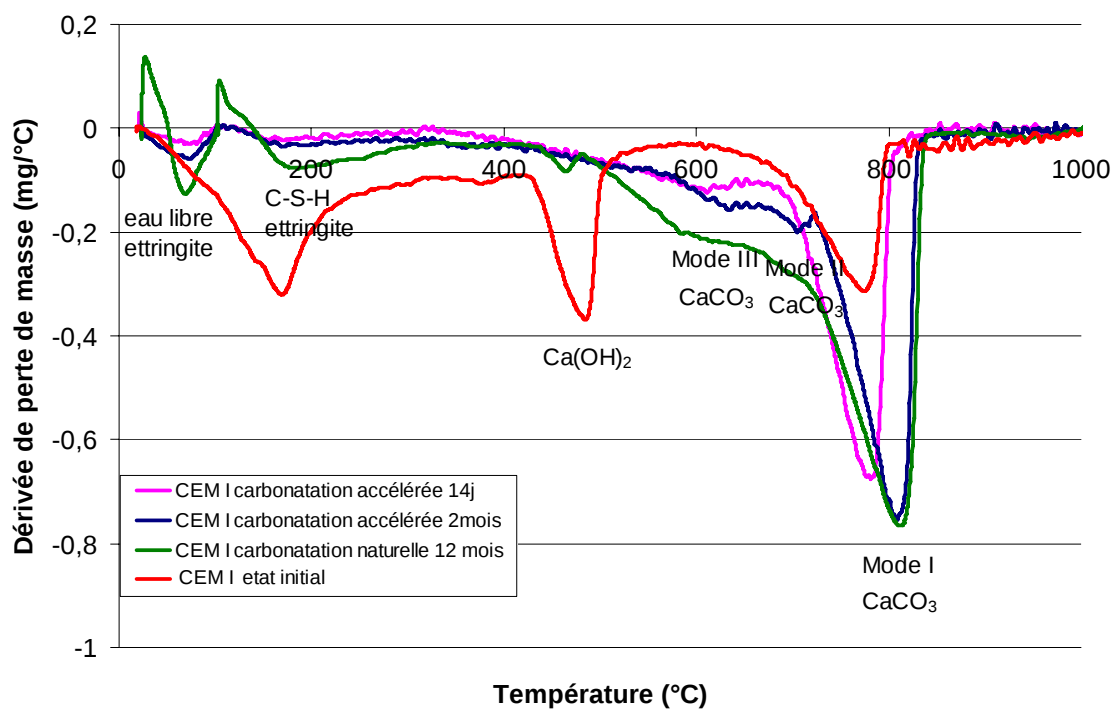


Figure 6.13: Analyse thermogravimétrique de la pâte de ciment CEM II à l'état sain et carbonaté

Echantillon sain (état initial)

L'état sain nous permet d'analyser la composition de la pâte de ciment avant carbonatation. La portlandite y est ainsi bien visible et bien délimitée. La calcite associée au filler calcaire présent dans le ciment y est également bien identifiée et délimitée.

Cas de la carbonatation accélérée (200 μm pour 14 j et 3 mm pour 2 mois)

Entre 14 jours et 2 mois, il est possible de distinguer que le pic relatif au mode principal de la calcite se décale vers les plus hautes températures, indiquant que la progression de la carbonatation se traduit par une augmentation de la diversité dans la structure des principaux carbonates avec l'apparition notable de carbonates plus stables en température. A partir de 2 mois de carbonatation accélérée, il est possible de délimiter plusieurs modes de carbonates : le principal entre 724 et 837°C, le second entre 674 et 724°C et un troisième entre 577 et 674°C. Parmi les familles de carbonates de la portlandite, il doit donc exister plusieurs types principaux comme témoignent ces trois modes ; ces résultats concordent bien avec les travaux de Thiery [19], [20]. Dans un objectif de quantification, il est regrettable de constater que le principal mode de carbonatation se superpose avec la calcite issue des granulats.

Cas de la carbonatation naturelle

Bien que le test à la phénolphthaléine conclut que le pH de la zone analysée est inférieur à 9, l'analyse ATG atteste de la présence de portlandite en faible quantité. Pour ce qui est du mode principal de carbonatation, il correspond assez bien à celui délimité sur l'échantillon ayant subi la carbonatation accélérée. La différence est davantage marquée selon les modes II et III où la carbonatation naturelle dissocie moins les états successifs. Ainsi, la carbonatation accélérée contribue davantage à la formation de familles de carbonates bien identifiées par rapport à la carbonatation naturelle.

6.2.4.3 Comparaison entre carbonatation naturelle et carbonatation accélérée des ciments

En comparant la Figure 6.12 et la Figure 6.13, il est possible de remarquer que la portlandite n'est pas présente dans les échantillons ayant subi une carbonatation accélérée tandis qu'une quantité faible mais identifiable est détectée pour les échantillons ayant subi une carbonatation naturelle.

La calcite générée par carbonatation accélérée se distingue selon plusieurs modes identifiables tandis que la calcite générée par carbonatation naturelle se décompose sur une plage de

température beaucoup plus étendue, comprise entre la fin du pic de la portlandite jusqu'au début du pic des granulats calcaires.

6.2.4 Résultat sur le granulat

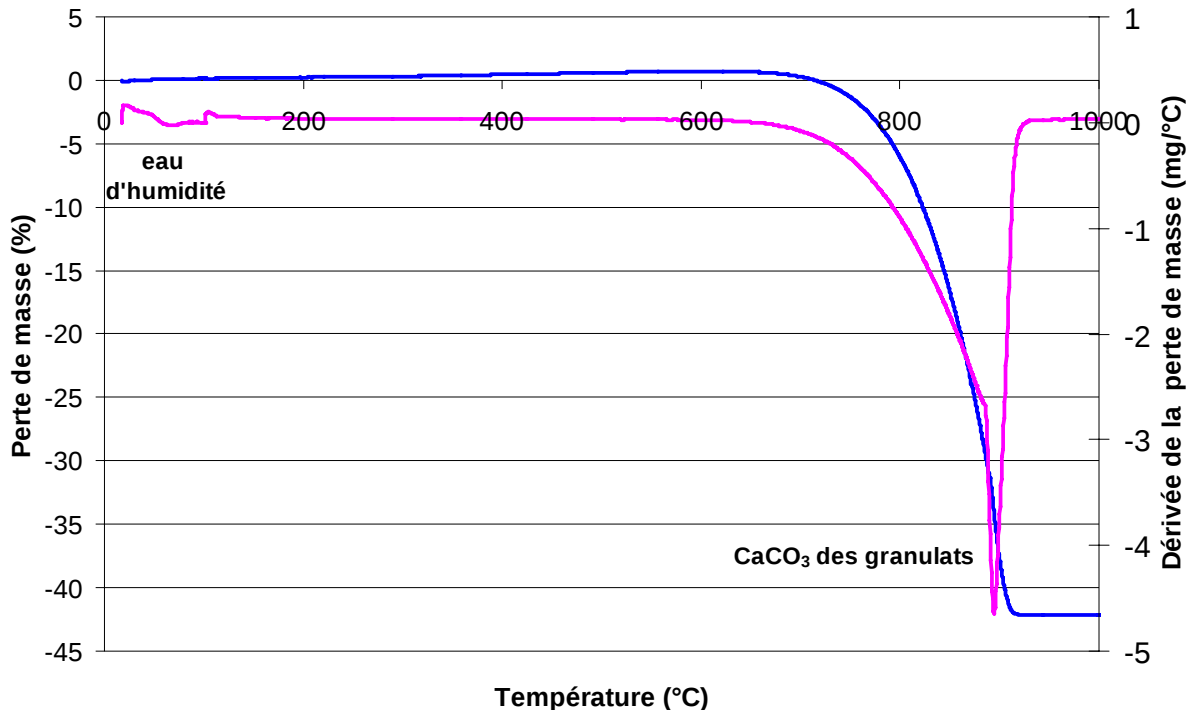


Figure 6.14: Analyse thermogravimétrique des granulats

La Figure 6.14 est utilisée pour définir précisément la plage de température de décomposition de la calcite des granulats (sable + gravillons), c'est-à-dire entre 720-930 °C. Cette plage diffère de la calcite du filler du ciment CEM II (cf. Figure 6.13, état initial), qui se trouve entre 670-800 °C.

Type de calcite	Plage de décomposition (°C)
Granulats : sable + gravillon	720-930
Filler du CEM II	670-800
Calcite de carbonatation de la portlandite (mode III)	577-674
Calcite de carbonatation de la portlandite (mode II)	674-724
Calcite de carbonatation de la portlandite (mode I)	724-837

Tableau 6.2: Plages de températures de décomposition des différents types de calcite

6.2.5 Résultats sur les bétons

6.2.5.1 Comparaison des bétons sains pour E/C = 0,35

La Figure 6.15 permet de comparer les analyses ATG des bétons à base de CEM II et de CEM I pour E/C = 0,35. Les pertes de masse associées à la portlandite sont identiques. La seule différence réside dans la décomposition de la calcite qui provient uniquement des granulats dans le cas du C1 et des granulats et du filler du ciment pour C2.

Les deux pics de décomposition de la calcite observés dans le cas du C2 ont été attribués aux deux types de calcite : celle des granulats et celle du filler du ciment CEM II (cf. Tableau 6.2). Cette distinction n'apparaît pas dans le cas du CEM I, ce qui permet de confirmer son origine.

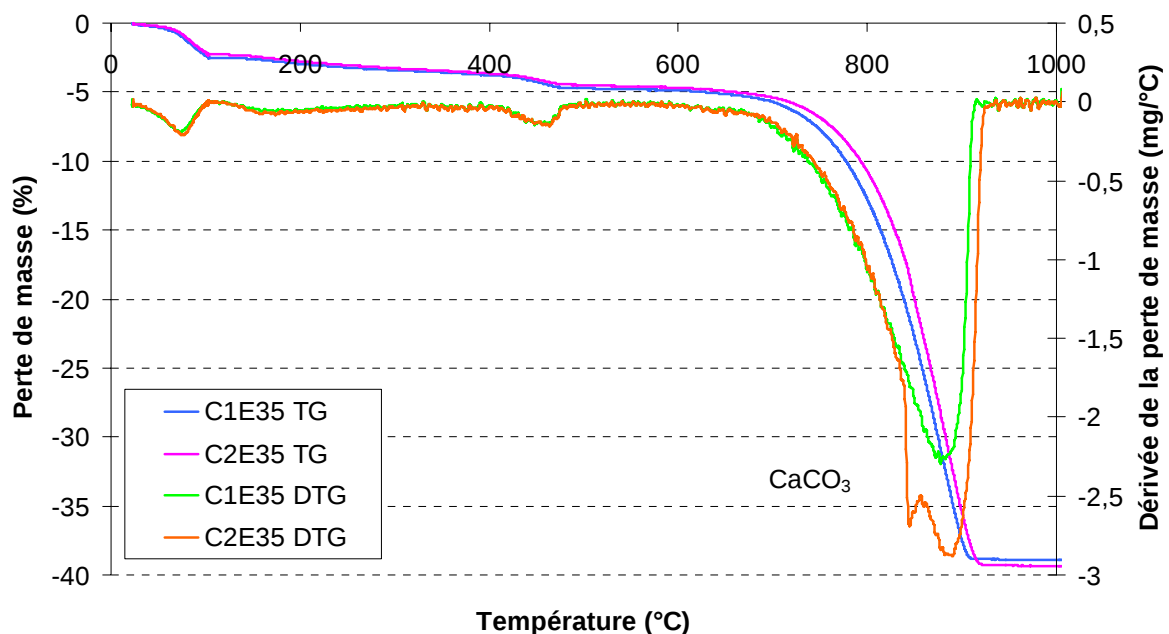


Figure 6.15: Mise en évidence de la différence du pic de la calcite entre béton à base de CEM II et béton à base de CEM I à l'état initial

6.2.5.2 Evolution des bétons carbonatés au cours du temps (C E35)

Ces comparaisons sont réalisées sur les bétons de rapport E/C faible (0,35) car leur carbonatation est plus lente et permet donc de mieux mettre en valeur certains phénomènes intermédiaires.

Comme l'épaisseur carbonatée du béton C1 E35 n'excède pas 10 μm , il n'est pas possible d'extraire la partie carbonatée pour l'analyse ATG. Dans ce cas, la totalité de l'échantillon est broyée puis analysée.

La Figure 6.16 présente les résultats de l'analyse ATG du béton C1 E35 à l'état initial, 7

jours, 28 jours et 3 mois de carbonatation. La Figure 6.17 présente les mêmes courbes pour le béton C2 E35.

D'après les résultats concernant les deux bétons, plusieurs remarques peuvent être faites :

La présence de la portlandite diminue progressivement en fonction du temps d'exposition au CO_2 de 3,33 % à 0,88 %. A 3 mois, la disparition de la portlandite est presque complète pour le C1 E35, mais il en reste suffisamment pour maintenir un pH basique vis-à-vis du test à la phénolphthaléine.

A trois mois, la pulvérisation à la phénolphthaléine nous révèle des zones millimétriques où le pH est inférieur à 9. Il s'agit peut-être d'un effet de la carbonatation, mais rien ne permet de le confirmer. La perte de masse associée à la calcite de carbonatation augmente progressivement avec la disparition de la portlandite.

A 3 mois de carbonatation, un pic relatif au mode II et un décalage du mode I vers les plus hautes températures (730-940 °C) peuvent être observés tandis qu'avec la pulvérisation à la phénolphthaléine, seuls quelques points incolores sont identifiables.

Concernant le béton C2 E35 la disparition de la portlandite est complète à 7 jours.

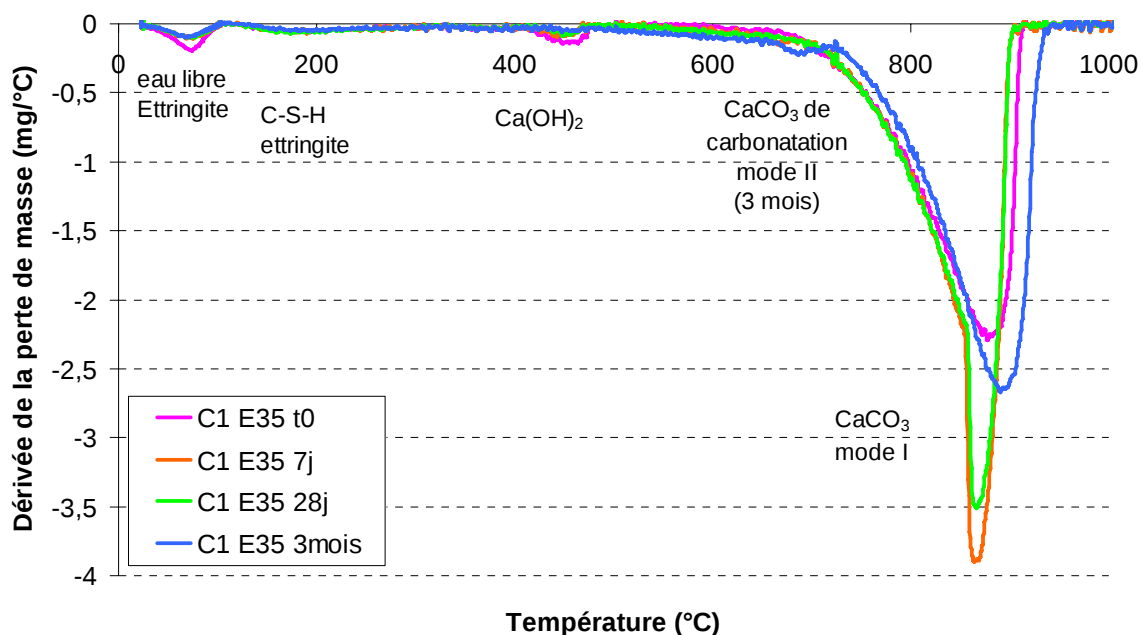


Figure 6.16: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E35 à l'état initial et carbonaté

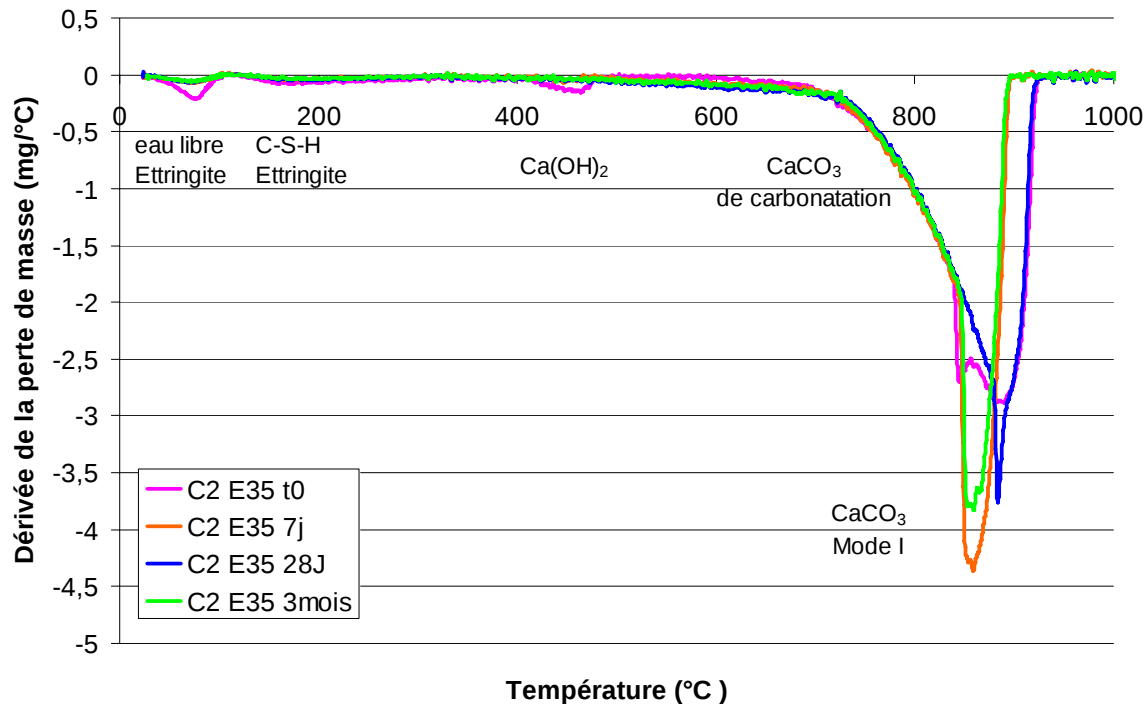


Figure 6.17: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E35 à l'état initial et carbonaté

6.2.5.3 Evolution des bétons carbonatés au cours du temps C1 E50, C2E50, C1E63 et C2 E67

Les résultats concernant les autres bétons sont représentés sur les Figure 6.18, Figure 6.19, Figure 6.20 et la Figure 6.21 et ils montrent les points suivants:

- La présence de la portlandite diminue progressivement en fonction du temps d'exposition au CO_2 ,
- A 7 jours, la disparition de la portlandite est complète,
- L'apparition d'un pic relatif au mode II au cours de la carbonatation,
- A 3 mois, le mode principal I de CaCO_3 se déplace vers les plus hautes températures,
- Pour le béton C2 E67 qui s'est carbonaté sur toute son épaisseur à 14 jours d'exposition au CO_2 , le mode principal se décale vers les plus hautes températures dès 7 jours.

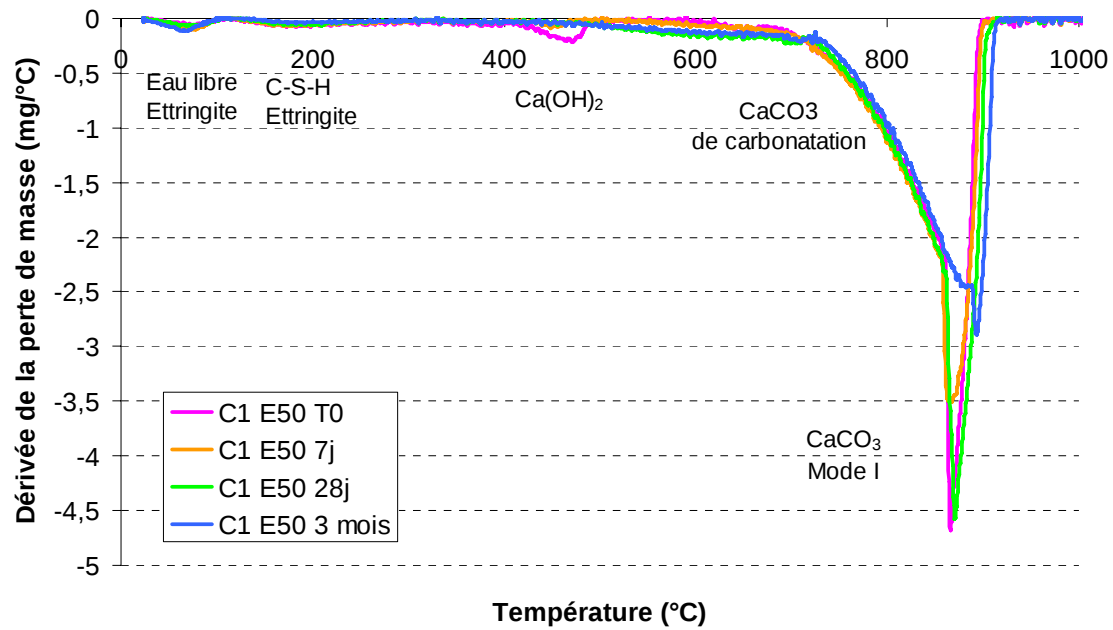


Figure 6.18: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E50 à l'état initial et carbonaté

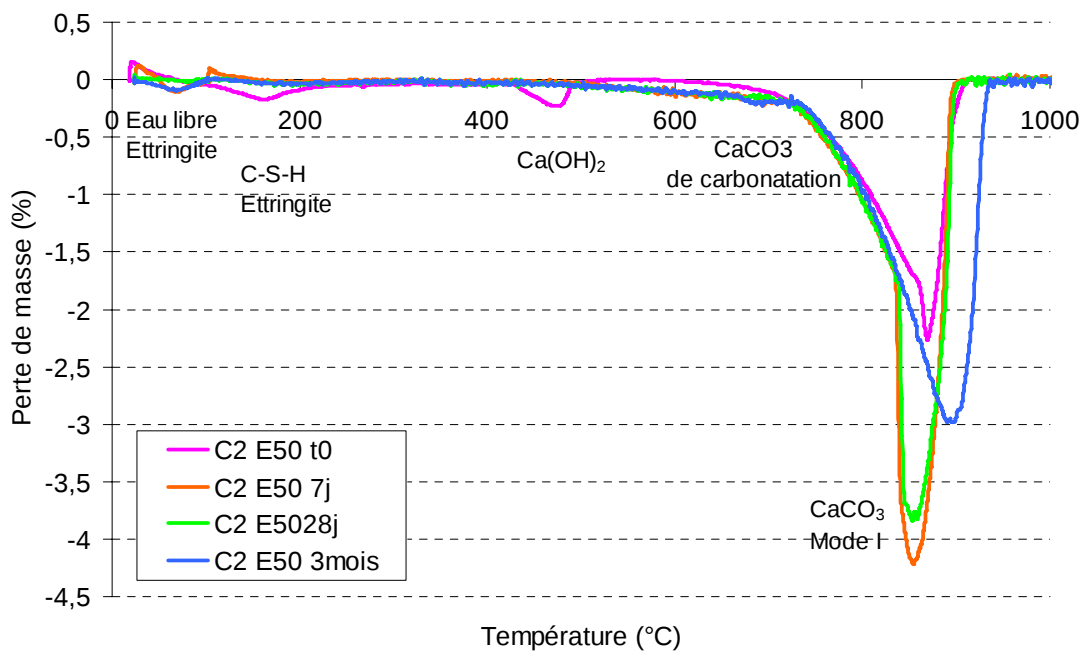


Figure 6.19: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E50 à l'état initial et carbonaté

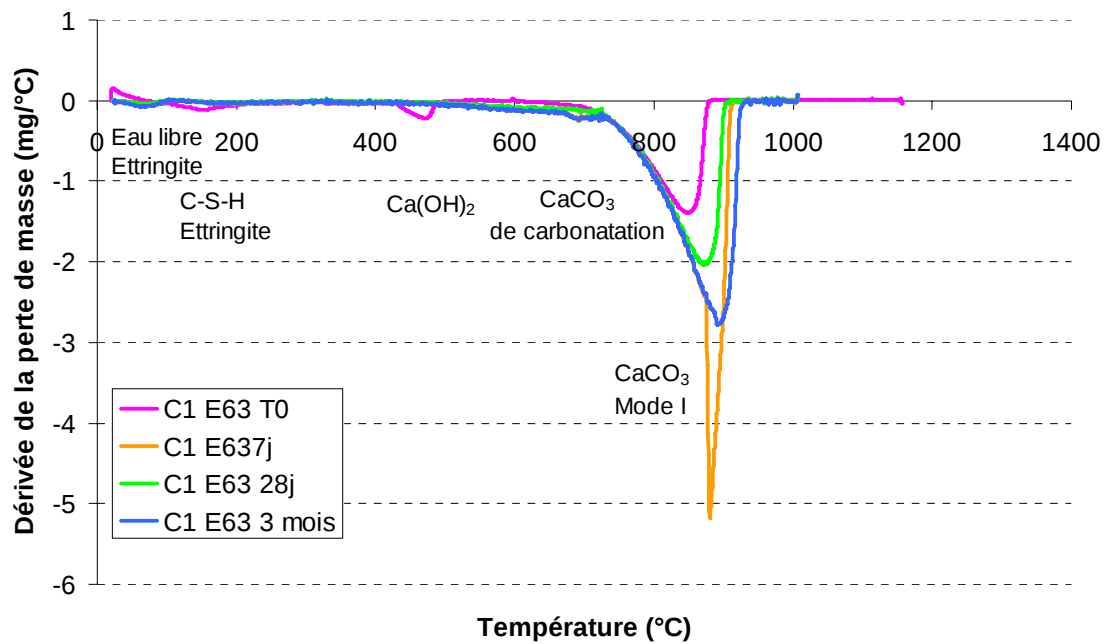


Figure 6.20: Analyse thermogravimétrique du béton C1 E63 à l'état initial et carbonaté

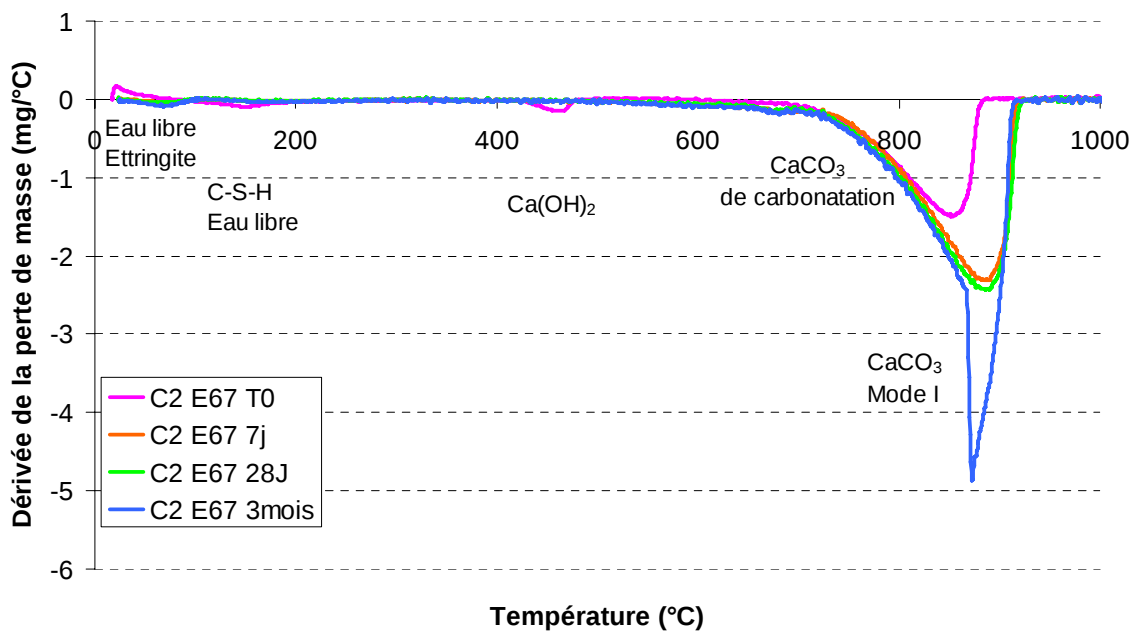


Figure 6.21: Analyse thermogravimétrique du béton C2 E 67 à l'état initial et carbonaté

6.2.6 Evolution des teneurs en portlandite et calcite de carbonatation

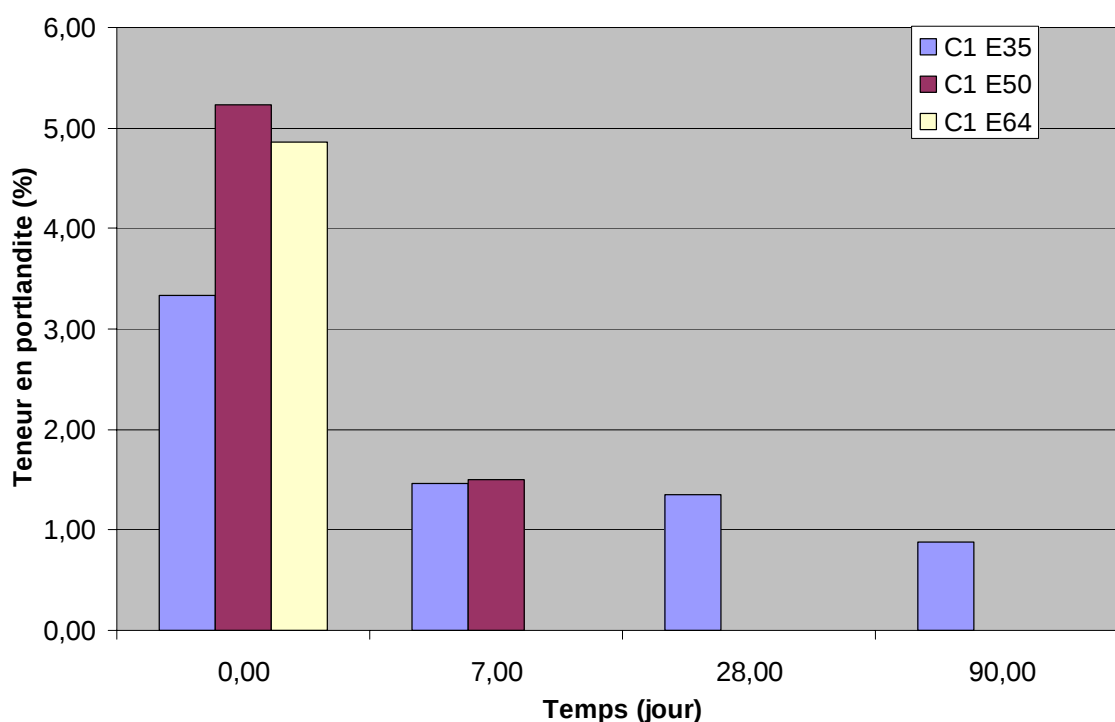


Figure 6.22: Evolution de la teneur en portlandite pour les bétons à base de CEM I

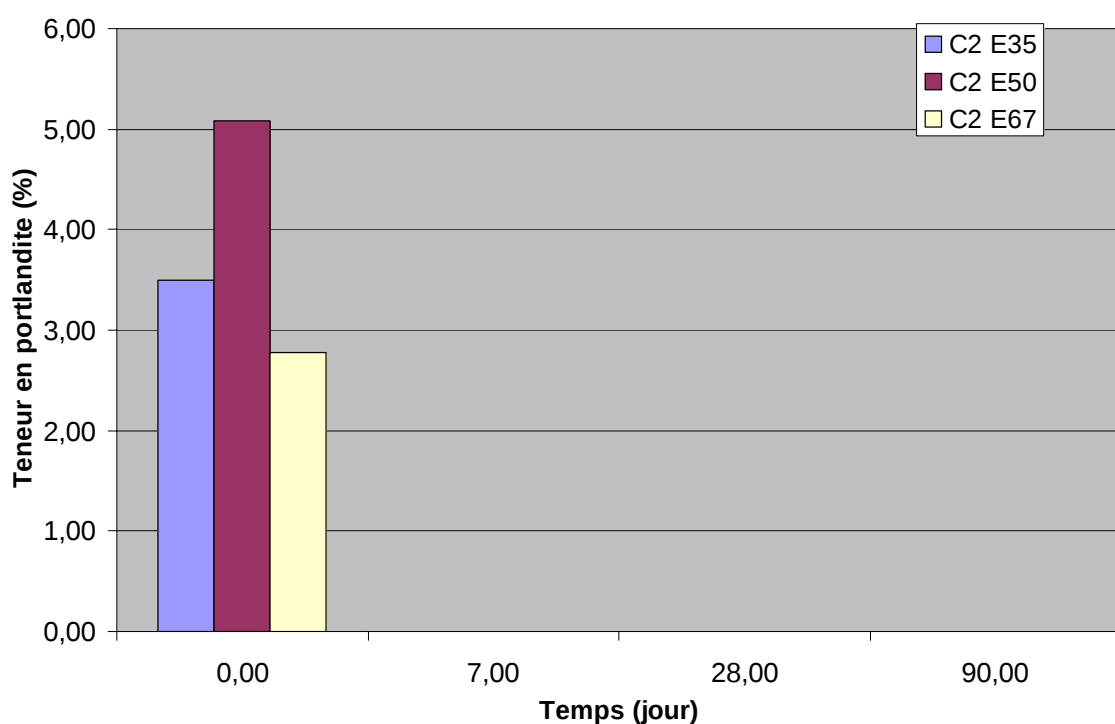


Figure 6.23 : Evolution de la teneur en portlandite pour les bétons à base de CEM II

La Figure 6.22 et la Figure 6.23 montrent l'évolution de la teneur en portlandite au cours de l'exposition au CO_2 . En ce qui concerne les bétons à base de CEM I (Figure 6.22), la perte de portlandite est progressive pour $E/C = 0,35$, plus rapide pour $E/C = 0,5$ tandis que pour $E/C = 0,63$, il n'est pas possible de connaître la date de disparition car elle intervient avant 7 jours. En ce qui concerne les bétons à base de CEM II (Figure 6.23), la teneur en portlandite est systématiquement nulle dès 7 jours dans la partie carbonatée. Ces derniers bétons se carbonatent donc de manière plus complète et plus rapide.

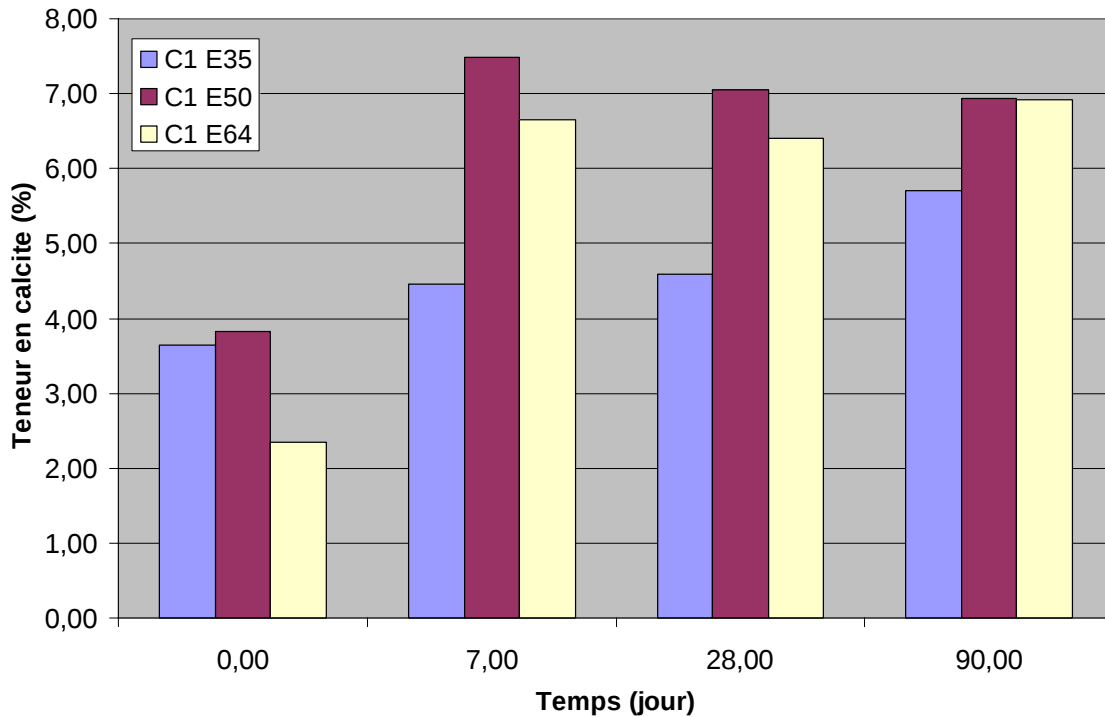


Figure 6.24 : Evolution de la teneur en calcite des modes II et III pour les bétons à base de CEM I

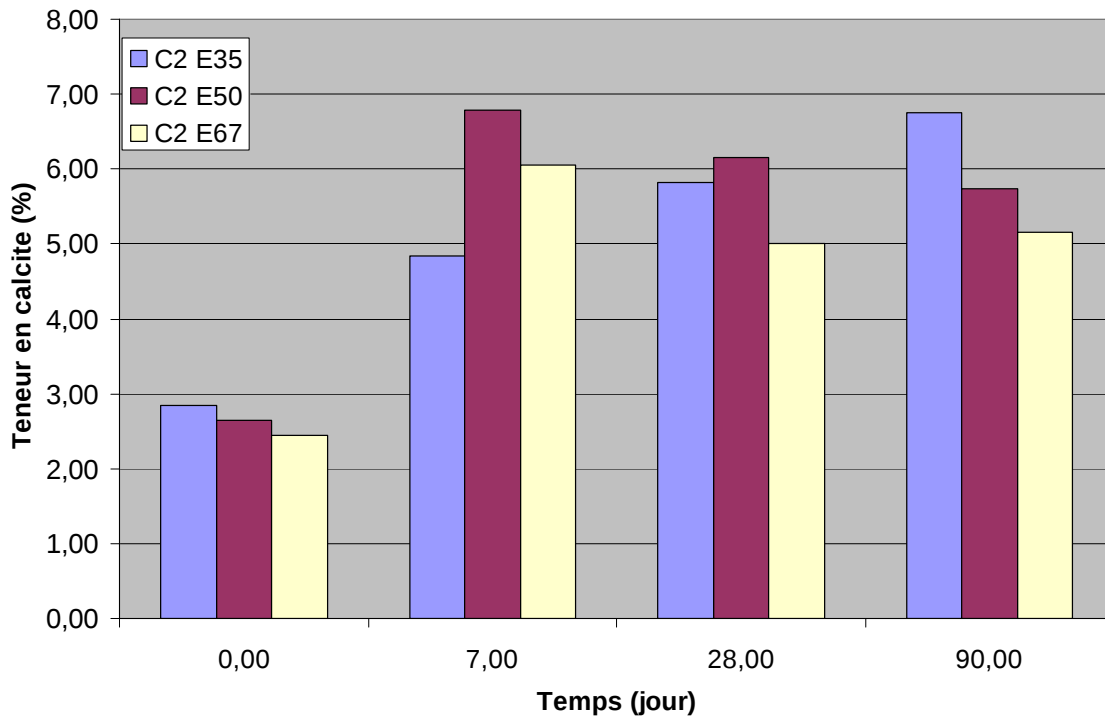


Figure 6.25 : Evolution de la teneur en calcite des modes II et III pour les bétons à base de CEM II

A la différence des ciments, Les graphiques DTG des différents bétons carbonatés ne montrent pas de manière claire de pics attribuables aux modes II et III de carbonatation de la portlandite. Pour mettre en évidence une évolution de ces teneurs, nous avons tracé en Figure 6.24 pour les bétons à base de CEM I et en Figure 6.25 pour les bétons à base de CEM II les teneurs en calcite de mode II et III au cours du temps. Les valeurs initiales servent à établir un blanc car il n'est pas possible de diagnostiquer une carbonatation de mode II et III avant exposition au CO_2 . Les teneurs en calcite de mode II et III augmentent systématiquement dès 7 jours pour tous les bétons, mais restent globalement constantes par la suite. Le ciment ne semble pas jouer de rôle significatif sur la nature des modes de calcite formée. L'augmentation progressive de ces teneurs pour les bétons à rapport E/C de 0,35 est attribuée à la prise d'échantillon qui ne contient pas uniquement la partie carbonatée.

6.2.7 Analyse de différentes profondeurs de carbonatation

Béton à base de CEM II : C2 E67 (1 jour de carbonatation)

A un jour de carbonatation d'un béton à E/C élevé (C2 E67), nous avons eu une carbonatation à 1 cm plus nette qu'en surface, comme le montre la Figure 6.26 qui présente l'éprouvette ayant subi une pulvérisation de phénolphtaléine. La consommation de la portlandite de la

zone 1 est incomplète à 1 jour car le pH est encore élevé. Dès 3 jours, la zone 1 devient totalement incolore.

La différence d'état hydrique entre la surface et le cœur peut être à l'origine de ce phénomène. En effet, la surface de cet échantillon était probablement plus sèche que le cœur.

La réaction chimique de carbonatation aurait donc été défavorisée près de la surface par manque d'eau, par rapport à 1 cm plus en profondeur dans le béton, là où la teneur en CO_2 dans la phase gazeuse est pourtant plus faible, mais où le matériau est plus humide.

Par la suite, l'apport d'eau vers la surface par carbonatation du cœur permettrait une carbonatation de la surface et ainsi expliquer qu'à 3 jours la carbonatation de la zone 1 est complète.

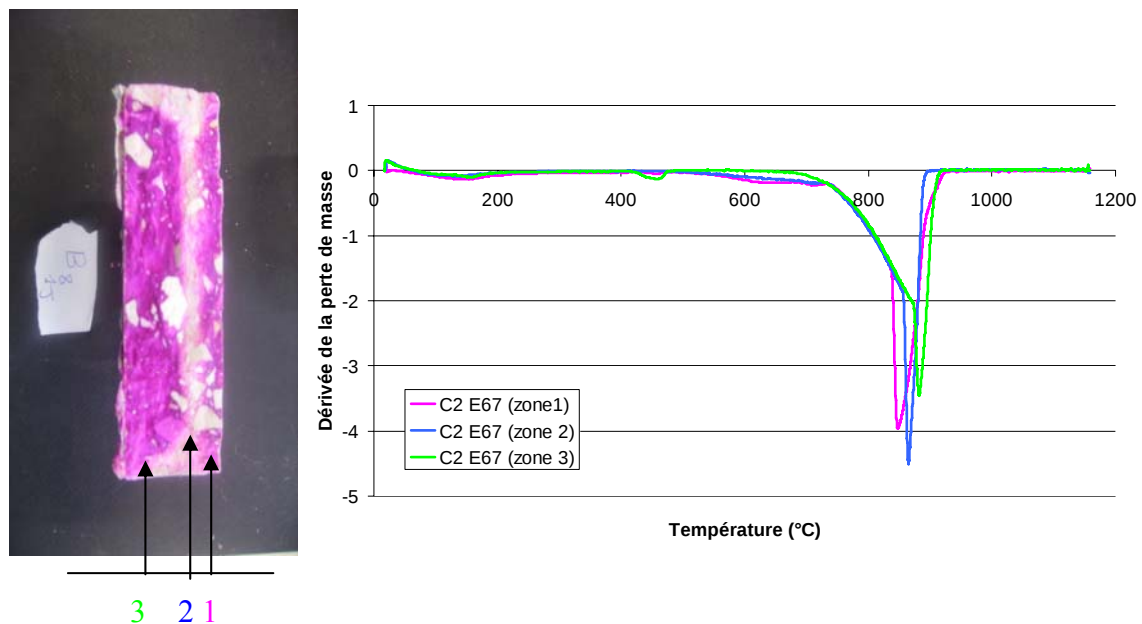


Figure 6.26: Diagramme DTG pour différents échantillons de béton (C2 E67) prélevés depuis la surface sur une éprouvette carbonatée 1 jour

6.2.8 Conclusion

La portlandite est clairement identifiable, ce qui permet de fixer précisément les bornes de températures pour sa quantification

La calcite associée au filler calcaire présent dans le ciment CEM II est également bien identifiable et délimitée.

La température de décomposition de la calcite des granulats (sable + gravillons) est entre 720-930 °C. Cette plage diffère de la calcite du filler du ciment CEM II, qui se trouve entre 670-800 °C.

La carbonatation de bétons se traduit par l'apparition d'un pic relatif au mode II et un décalage du mode I vers les plus hautes températures.

L'ATG nous a montré qu'à partir de deux mois de carbonatation accélérée des pâtes de ciment, il est possible de délimiter plusieurs modes de carbonates : le principal entre 724°C et 837°C, le second entre 674°C et 724°C et un troisième entre 577°C et 674°C. Parmi les familles de carbonates de la portlandite, il doit donc exister plusieurs types principaux comme témoignent ces trois modes. Dans un objectif de quantification, il est regrettable de constater que le principal mode de carbonatation se superpose avec la calcite issue des granulats.

Grâce à l'ATG, nous avons constaté que la carbonatation accélérée contribue davantage à la formation de familles de carbonates bien identifiées par rapport à la carbonatation naturelle. La calcite générée par carbonatation accélérée se distingue selon plusieurs modes identifiables, tandis que la calcite générée par carbonatation naturelle se décompose sur une plage de températures beaucoup plus étendue.

6.3 Analyse par microscope électronique à balayage MEB

6.3.1 Principe d'essai

Le microscope électronique à balayage utilisé pour ce travail est un microscope Hitachi S.4500 à effet de champ. Le détecteur des électrons rétrodiffusés est de type Multi channel Plate permettant de travailler à basse tension (1 kV) et à haute tension (36 kV), sa résolution est de quelques nanomètres. Le détecteur des rayons X est un détecteur SiGe de Oxford Instruments doté d'un système d'acquisition Link Isis, sa résolution est de 0,136 keV.

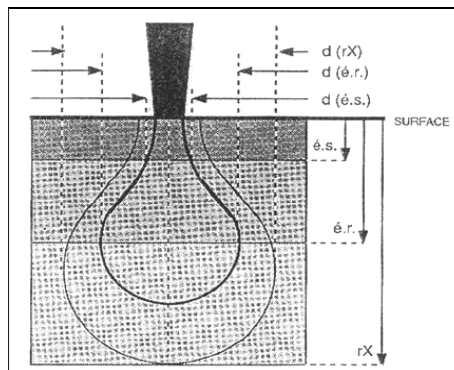


Figure 6.27: Représentation schématique des profondeurs de pénétration et des résolutions spatiales pour différents modes de formation d'images [2]

Le principe du microscope électronique à balayage (cf. Figure 6.27) repose sur le balayage de l'échantillon par un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons avec la matière conduit à l'émission d'électrons secondaires, de photons X, d'électrons rétrodiffusés, d'électrons Auger. Tous peuvent permettre la formation d'une image si le microscope est doté d'un détecteur capable de transformer les électrons ou les photons émis en signal électrique [2].

L'identification de la microstructure du béton peut être réalisée au MEB à partir de fractures ou de surfaces polies, mais seule la surface polie donne une information statistiquement représentative des différentes phases du matériau.

6.3.1.1 Observation en mode électrons secondaires

Ce mode d'observation est le plus utilisé, vu que la préparation des échantillons est simple. Si l'objet est rendu conducteur par une fine couche de carbone ou d'or, l'observation peut être faite à des tensions élevées, entre 10 et 20 kV par exemple.

Les électrons secondaires ont une faible énergie et ne proviennent que d'une couche superficielle du matériau, ils fournissent donc une information topographique. L'objet observé

paraît beaucoup plus rugueux à basse tension puisque la formation de l'image résulte de l'interaction des électrons avec une plus faible épaisseur de matériau.

Les électrons secondaires (SE), utilisés pour observer les fractures, autorisent généralement un grossissement 4 fois plus important que les électrons rétrodiffusés (BSE) et permettent, grâce à la troisième dimension, d'apprécier la géométrie des cristaux. Ces atouts font de l'observation sur fractures la méthode la plus précise pour identifier la texture de la matière.

6.3.1.2 Observation en mode électrons rétrodiffusés

L'observation en mode électrons rétrodiffusés nécessite d'avoir une surface d'échantillon parfaitement plane. Les électrons rétrodiffusés (BSE), utilisés pour observer les surfaces polies, sont sensibles au poids atomique des phases observées. Le coefficient de rétrodiffusion croissant avec le numéro atomique (cela explique les différences de niveau de gris dans l'image obtenue)[18], les objets apparaissent d'autant plus clairs qu'ils sont composés d'éléments lourds ; le contraste des images en électrons rétrodiffusés est donc un contraste de composition chimique.

L'image obtenue montre donc un contraste entre des phases de poids atomiques différents ou entre des différences de densité d'une même phase. Cela permet par exemple de dissocier un grain anhydre de la pâte ou d'observer des différences de densité de C-S-H [21].

6.3.2 Préparation des échantillons

6.3.2.1 Prélèvement et séchage

Les échantillons sont prélevés par sciage dans les éprouvettes cylindriques 11x4 cm en utilisant comme liquide de refroidissement de l'éthanol.

On utilise de l'éthanol pour éviter tout risque de dissolution des hydrates ainsi que l'hydratation des grains anhydres résiduels. Dès la fin du prélèvement, les échantillons sont mis dans une étuve pour un séchage à 60°C en présence de gel de silice et de chaux sodée pour éviter toute carbonatation pour les échantillons à l'état initial et toute carbonatation supplémentaire pour les échantillons déjà carbonatés. Ils sont ensuite remis au dessiccateur en attendant leur préparation toujours en présence de chaux sodée.

6.3.2.2 Préparation des échantillons pour passage en mode électrons secondaire (Fracture)

Les fractures sont obtenues en brisant une partie du disque scié (partie carbonatée pour l'étude de l'influence de la carbonatation). La surface fracturée obtenue est fixée sur un plot à l'aide

d'une colle conductrice puis badigeonnée de laque d'argent sur les faces latérales avant de procéder à sa métallisation à l'or. Les échantillons sont ensuite observés au MEB en utilisant principalement la technique des électrons secondaires (SE).

6.3.2.3 Préparation des échantillons pour passage en mode électrons rétrodiffusés (Surfaces polies)

Les rondelles d'environ 1cm d'épaisseur sont obtenues par sciage sous éthanol. Ces échantillons sont ensuite imprégnés de résine sous vide. L'imprégnation débute par une phase de pompage qui assèche et vide la porosité. Les échantillons sont démoulés 24 h après imprégnation.

Cette étape permet de consolider l'échantillon que ce soit béton ou pâte de ciment afin d'éviter qu'il se désagrège au cours du polissage [22]. Le polissage à l'aide d'un abrasif diamanté est réalisé dans les 24 h afin d'atteindre la surface recherchée au micromètre près à une vitesse constante de 150 tours par minute. La lubrification des disques est effectuée uniquement avec la solution d'éthanol en suivant les étapes résumées sur le Tableau 6.3 ci-dessous. Les surfaces polies sont ensuite nettoyées à l'éthanol puis placées sous vide pour la phase de métallisation à l'or pour rendre leur surface conductrice (Figure 6.28). Une fois la métallisation terminée, les échantillons sont observés au MEB en utilisant principalement la technique des électrons rétrodiffusés (BSE).

<i>Etape</i>	1/5	2/5	3/5	4/5	5/5
<i>Type de surface</i>	500	1200	4000	MD-Mol	MD-Nap
<i>Lubrifiant abrasif</i>	éthanol	éthanol	éthanol	Dia Pro Mol	Dia Pro Nap B
<i>Durée (min)</i>	3	3	3	4	1

Tableau 6.3: Etapes du polissage suivies



Imprégnation de la résine



Polisseuse du CRMD



Echantillons polis métallisation à l'or

Figure 6.28: Imprégnation de la résine, polissage et métallisation des échantillons pour observation au MEB

6.3.3 Résultats et interprétations

6.3.3.1 Résultats du MEB sur les pâtes de ciments

6.3.3.1.1 La pâte de ciment CEM I

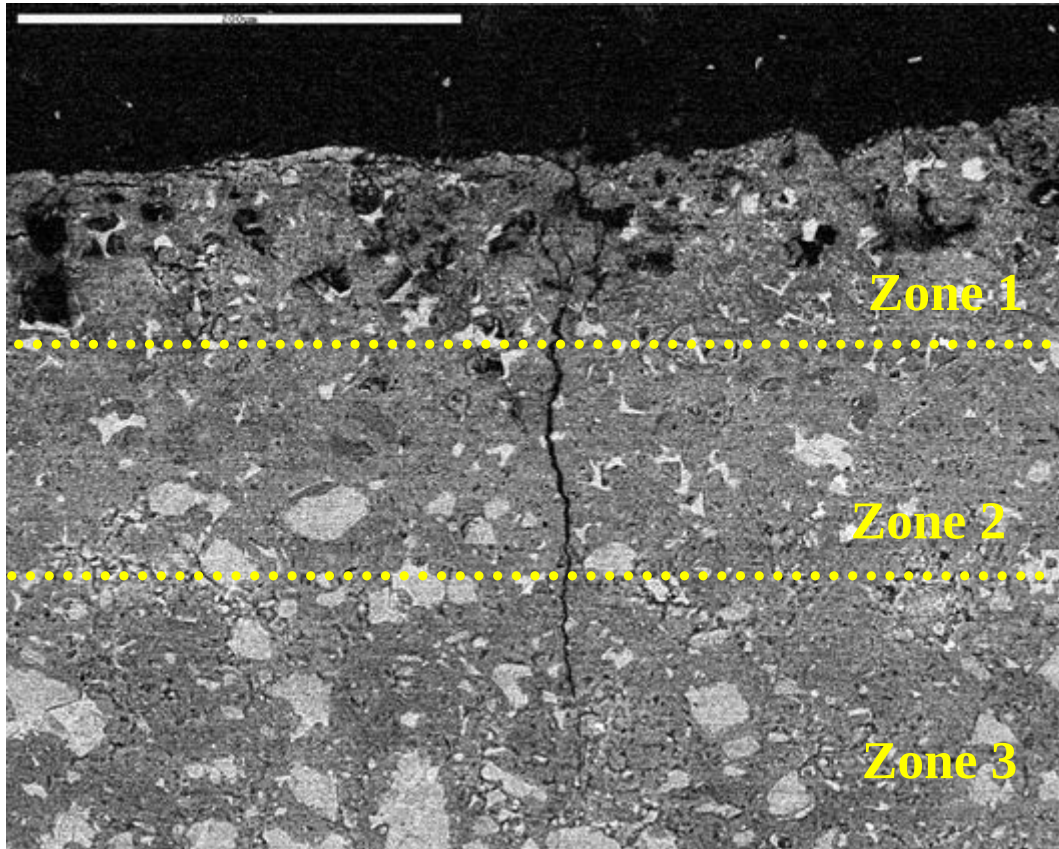


Figure 6.29: Micrographie BSE (x 250) de la pâte de ciment CEM I à E/C = 0,26 carbonatée durant 14 jours

La cinétique de carbonatation de nos différents matériaux peut être illustrée comparativement par des images obtenues par microscope électronique à balayage (MEB) en utilisant la technique des électrons rétrodiffusés (BSE – Back Scattered Electron) sur surfaces polies.

La Figure 6.29 présente une pâte de ciment (CEM I) à consistance normalisée qui a subi une carbonatation accélérée durant 14 jours.

Nous pouvons distinguer trois zones différentes :

Zone n°1 : état dégradé non calcifié (pellicule de 100 µm) : Dans cette zone, il ne reste presque plus d'éléments anhydres résiduels à part le C₄AF (cf. zone 1 Figure 6.30), la porosité capillaire semble plus importante qu'ailleurs. La calcite n'est pas visible.

Zone n°2 : état densifié et carbonaté (pellicule de 100 μm) :

Cette zone paraît bien densifiée et carbonatée, on constate que tous les gros grains sont hydratés (sauf une minorité de C_4AF) suite à l'eau produite par la carbonatation. La porosité est bien obturée suite à la précipitation de la calcite (CaCO_3) (cf. zone 2 de la Figure 6.31).

Zone n°3 : état sain et donc non carbonaté (profondeur > 200 μm) :

Cette zone comporte un nombre important d'anhydres : du C_2S (arrondis et maclés) et C_4AF (zones de poids atomique plus élevé) et aussi quelques résidus de C_3S dans les plus gros grains de ciment (cf. zone 3 de la Figure 6.31). Cette présence importante d'anhydres est due au rapport E/C qui est faible, de l'ordre de 0,26. Les plus gros grains de ciment se distinguent du reste de la pâte par une fraction anhydre entourée d'une couronne d'hydrates composée de C-S-H et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$; l'hydratation de la partie saine est donc incomplète.

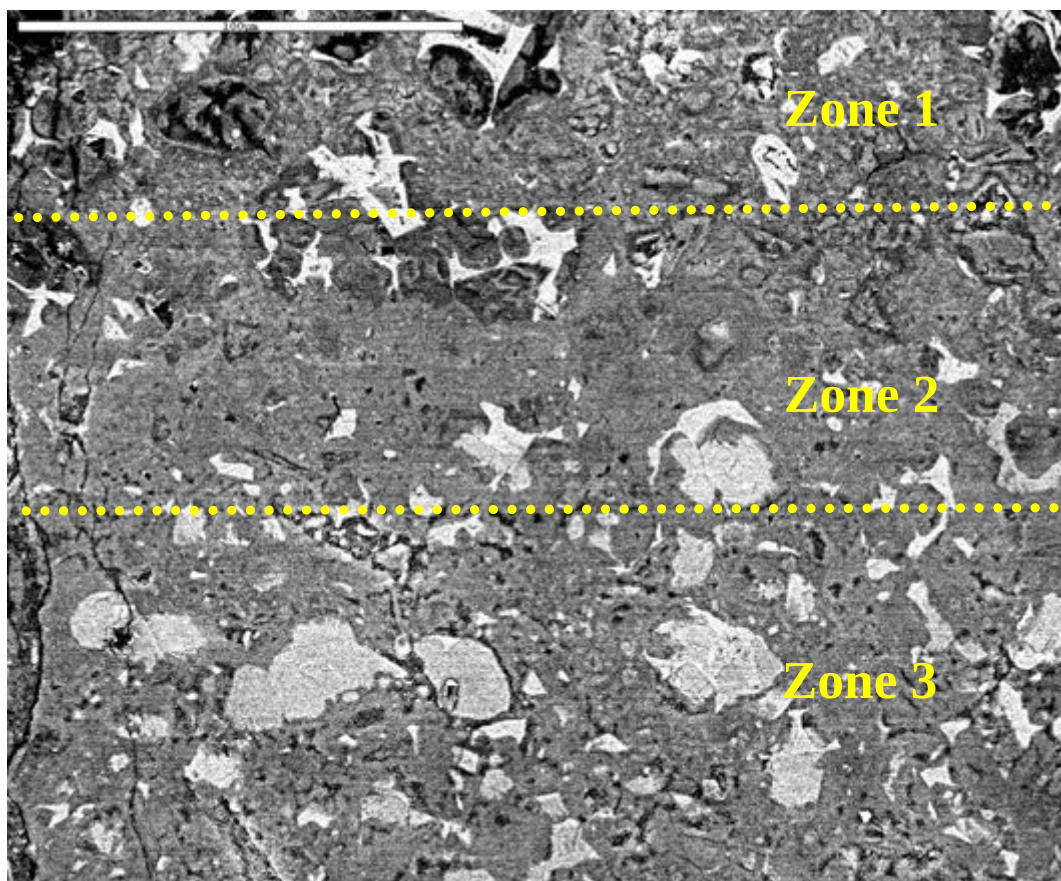


Figure 6.30 : Micrographie BSE (x 500) de la pâte de ciment CEM I à E/C = 0,26

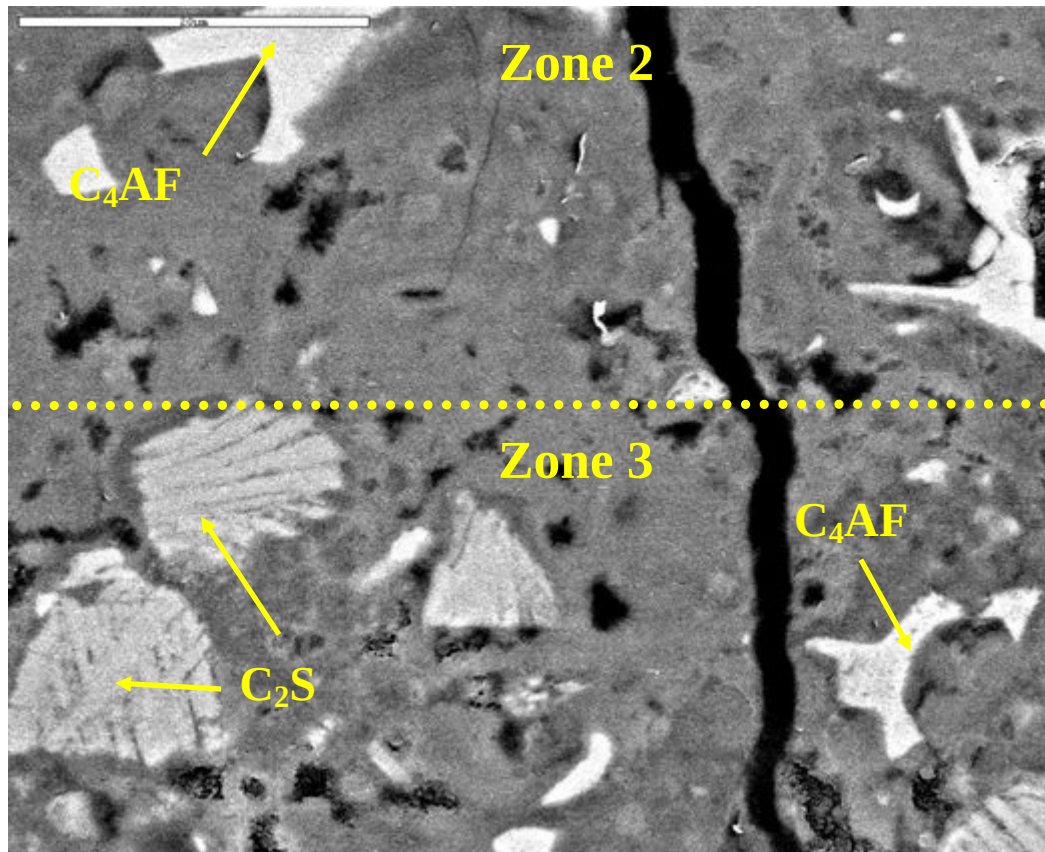


Figure 6.31: Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I à E/C = 0,26

La Figure 6.32 et la Figure 6.33 présentent les différences entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté d'une pâte de ciment CEM I. La présence d'éléments anhydres résiduels, mis à part le C_4AF , n'est visible que sur la partie non carbonatée (Figure 6.32). La porosité située entre les grains de ciment hydratés de la partie carbonatée semble plus dense que dans la partie non carbonatée.

Les parties les plus claires de la zone non carbonatée correspondent aux C-S-H denses entourant des grains de ciment hydratés. À l'inverse, les parties les plus claires de la zone carbonatée correspondent à la calcite qui a précipité dans la porosité capillaire située à l'extérieur des grains de ciment hydratés. Ainsi, dans la zone saine, les parties claires montrent un aspect assez anguleux et séparé dû à la forme initiale des grains de ciment, tandis que dans la zone carbonatée, les parties claires montrent un aspect irrégulier et connecté.

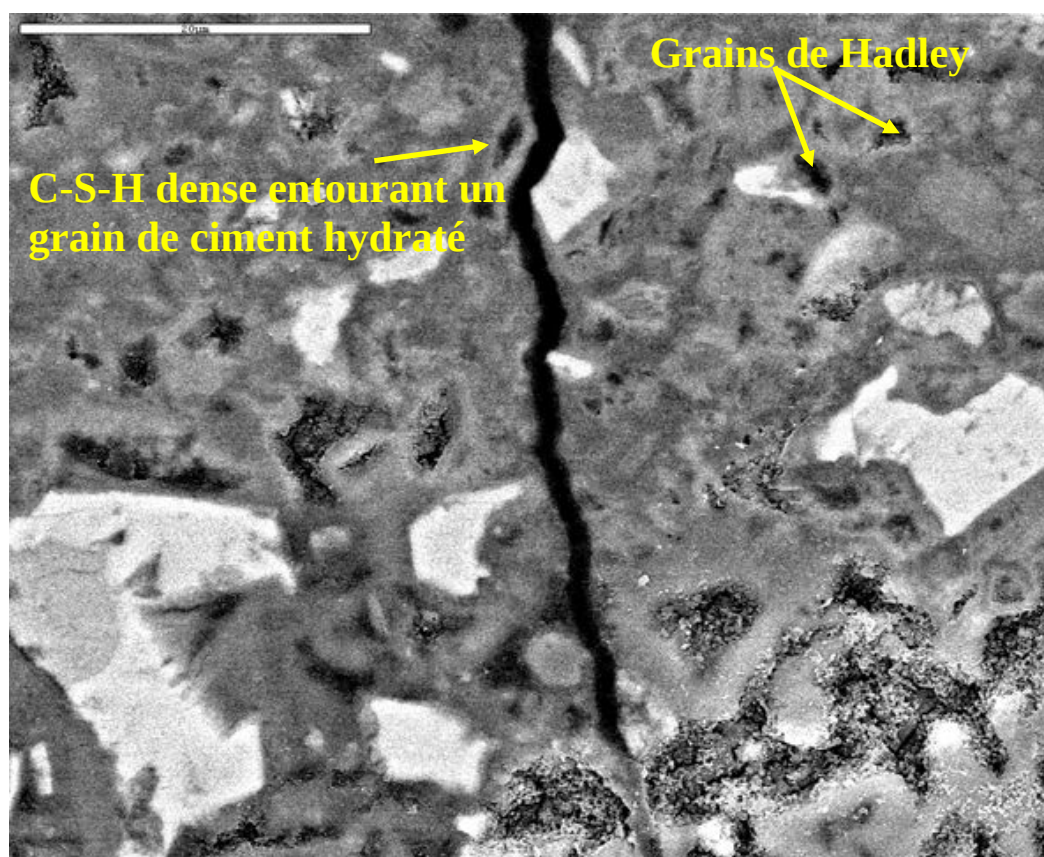


Figure 6.32 : Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I à E/C = 0,26 - partie saine

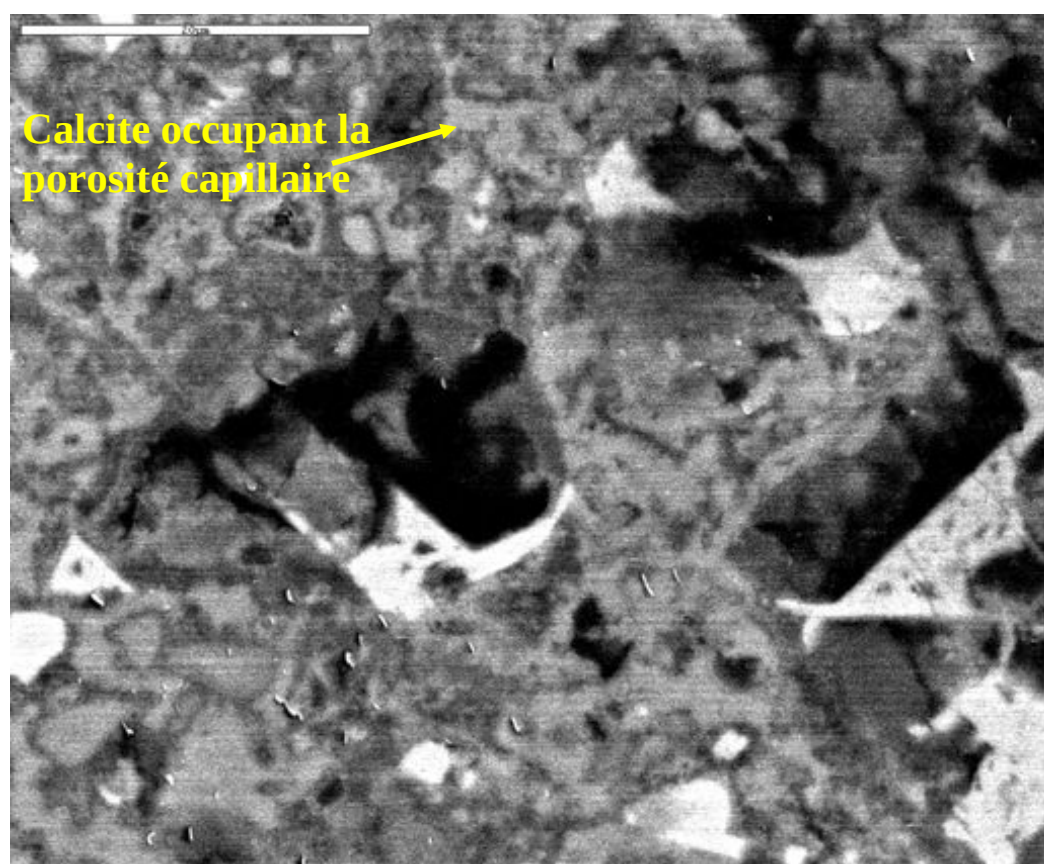


Figure 6.33 : Micrographie BSE (x 2000) de la pâte de ciment CEM I à E/C = 0,26 – partie carbonatée

6.3.3.1.2 La pâte de ciment CEM II

Carbonatation accélérée

La Figure 6.34 présente l'état de la pâte de ciment CEM II à $E/C = 0,266$ carbonatée durant 14 jours, et ainsi un aperçu de sa cinétique de carbonatation. Dans le cas de ce ciment qui contient 15 % de filler calcaire, trois zones peuvent aussi être observées.

Comparativement au ciment CEM I la première zone est plus petite – de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$ – et beaucoup moins dégradée. Dans les deux cas, la première zone ne comporte plus d'anhydres et reste plus poreuse que la zone n°2, cependant, le ciment CEM II présente une zone n°1 beaucoup moins poreuse et plus calcifiée que le ciment CEM I. Ainsi, la zone n°1 est carbonatée pour le CEM II, mais pas pour le CEM I. Ceci est forcément un effet du ciment car le rapport E/C est identique, tout comme le traitement des échantillons.

De la même manière que pour la pâte de ciment CEM I, la deuxième zone est aussi densifiée et carbonatée avec dissolution des anhydres et la troisième zone est complètement saine.

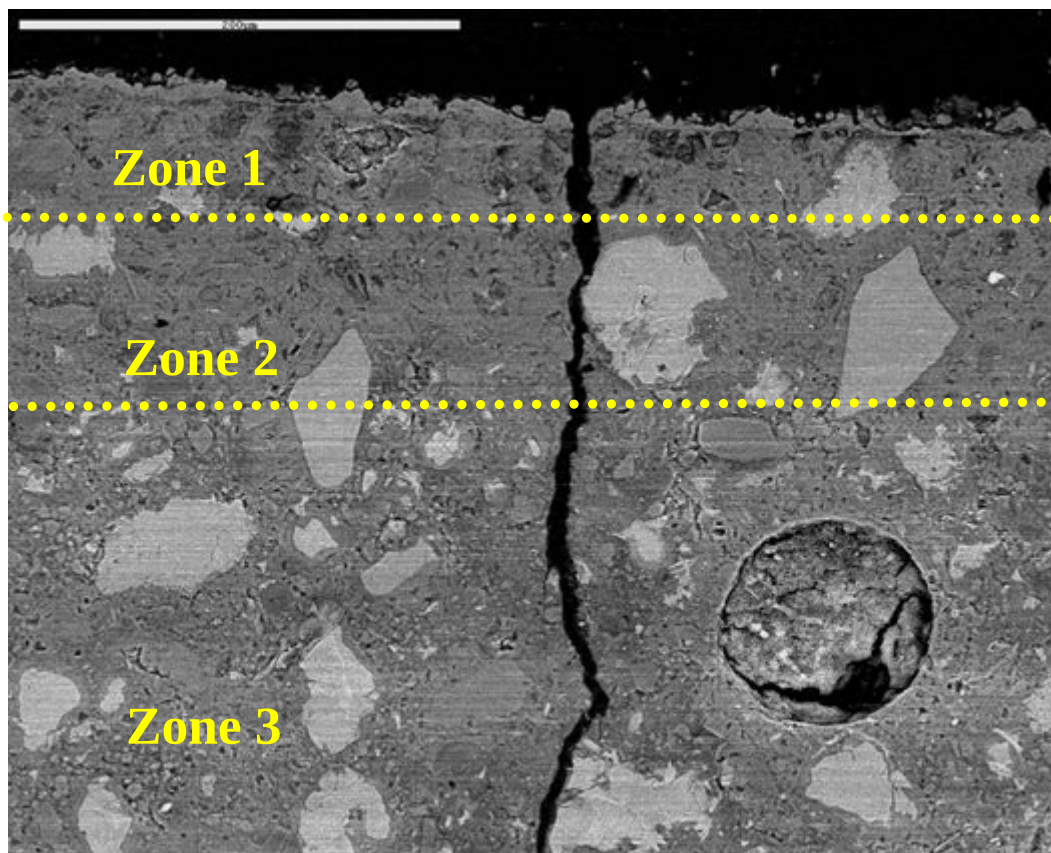


Figure 6.34: Micrographie BSE (x 250) de la pâte de ciment CEM II à $E/C = 0,266$ carbonatée durant 14 jours

La Figure 6.35 et la Figure 6.36 montrent les différences entre la zone saine et la zone carbonatée. Sur la zone saine, il est possible d'observer : 1) les grains anhydres du ciment (poids atomique élevé), 2) les grains de ciment hydratés, 3) les grains de filler calcaire.

La surface de la zone carbonatée est plus dense. Il ne reste presque plus d'anhydre car même la plus grande partie du C_4AF est absente, seuls les plus gros amas de C_4AF sont encore visibles.

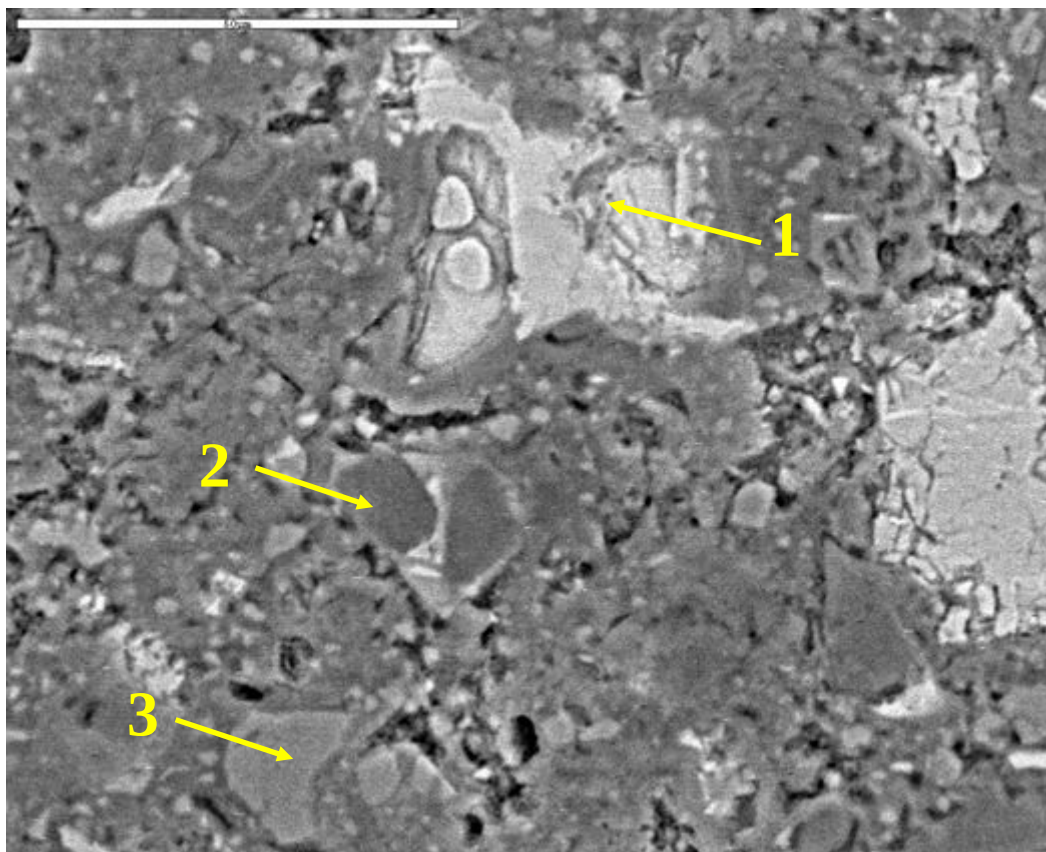


Figure 6.35: Micrographie BSE (x 1000) de la pâte de ciment CEM II à E/C = 0,266 - partie saine

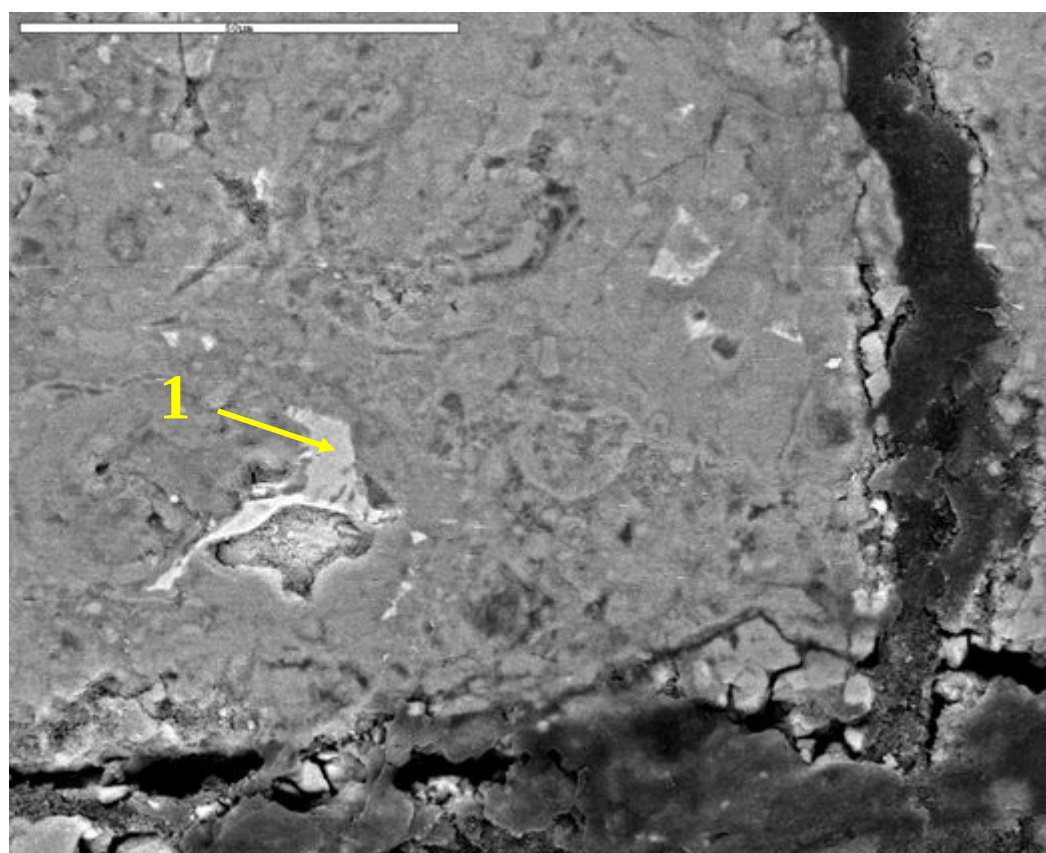


Figure 6.36 : Micrographie BSE (x 1000) de la pâte de ciment CEM II à E/C = 0,266 - partie carbonatée

Carbonatation naturelle

Les échantillons présentés dans cette partie ont été exposés à une ambiance de laboratoire durant 12 mois. La température était comprise entre 17 et 25°C, l'humidité relative 60 %. Le taux de CO₂ présent dans l'air est de l'ordre de 0,03 % volumique et correspond à celui d'une salle de travaux pratiques.

L'objectif de ce test (cf. Figure 6.37) est de comparer la mesure du front de carbonatation par pulvérisation à la phénolphtaléine et celle observée au MEB sur une pâte de ciment CEM II à consistance normalisée. Dans les deux cas, la zone de pH inférieur à 9 mesure environ 3 mm d'épaisseur. De la même manière que pour la carbonatation accélérée, les trois zones (dégradée, densifiée, saine) peuvent aussi être observées et délimitées.

Dans la zone n°1 (dégradée), le pH inférieur à 9 confirme la disparition de la portlandite au même titre que dans la zone n°2 (densifiée).

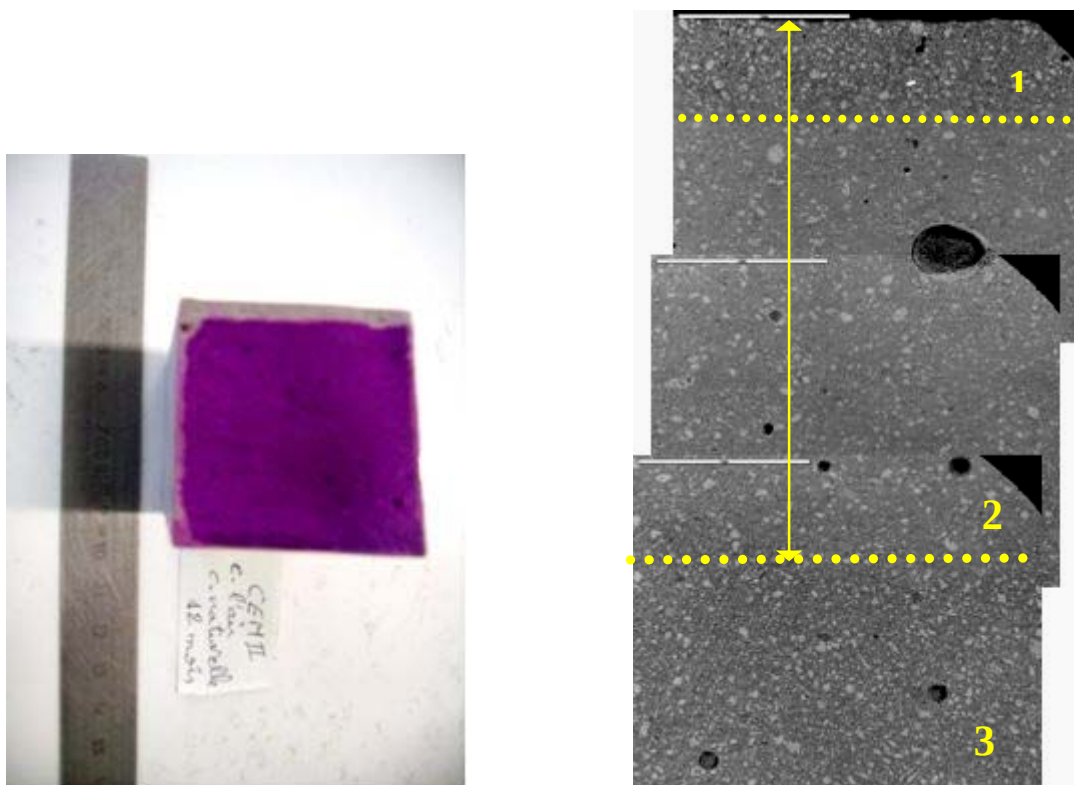


Figure 6.37: Micrographie BSE (x 50) d'une pâte de ciment CEM II à E/C = 0,266 - carbonatation naturelle

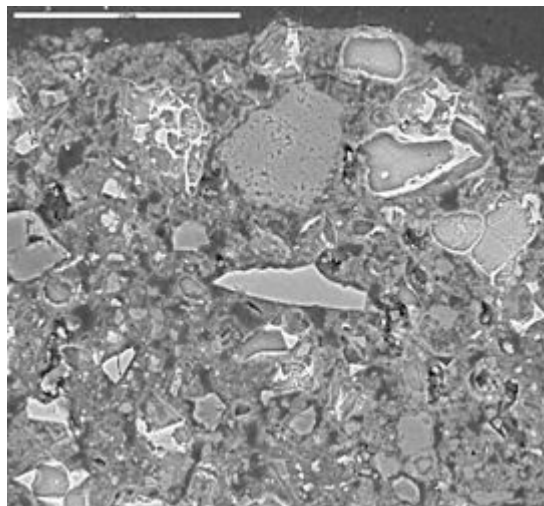
Les différentes micrographies regroupées dans la Figure 6.37 nous montrent les trois zones (dégradée, densifiée et saine) obtenues par carbonatation naturelle d'une pâte de ciment CEM

II. Comparativement à la carbonatation accélérée du CEM II, on retrouve les mêmes définitions pour les trois zones.

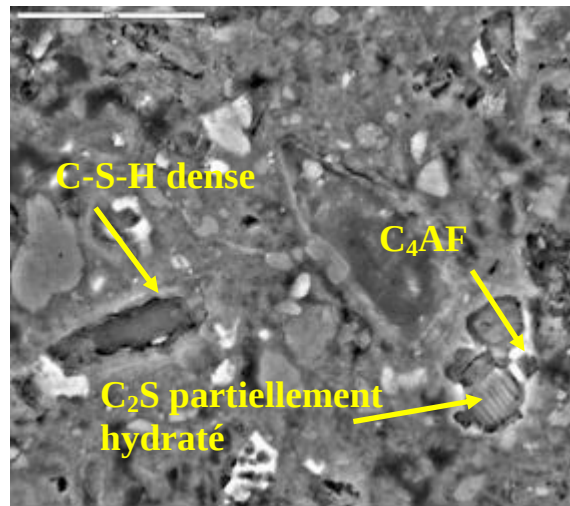
On observe dans la première zone une absence d'anhydres résiduels (à part le C_4AF et quelques éléments de C_2S résiduels). La porosité capillaire est bien marquée, ce qui fait de cette zone n°1 la zone la plus poreuse de l'échantillon observé (cf. Figure 6.38 (1) et (2)). Cependant, la pâte de ciment CEM II carbonatée naturellement présente une zone n°1 visiblement plus poreuse que la même pâte de ciment CEM II ayant subi une carbonatation accélérée. La taille de cette zone est 5 fois plus importante dans le cas de la carbonatation accélérée. La vitesse de carbonatation joue donc un rôle sur le contenu et la taille de la zone n°1.

La deuxième zone est aussi densifiée et carbonatée (cf. Figure 6.38 (3) et (4)) avec dissolution des anhydres et précipitation visible de calcite dans la porosité capillaire (aspect irrégulier et connecté).

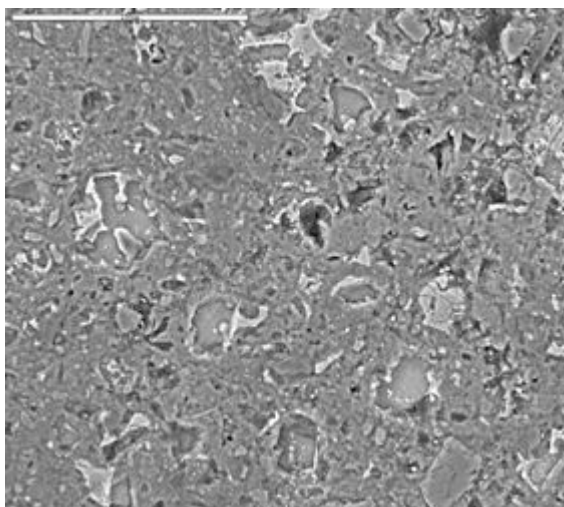
La troisième zone est complètement saine (cf. Figure 6.38 (5) et (6)).



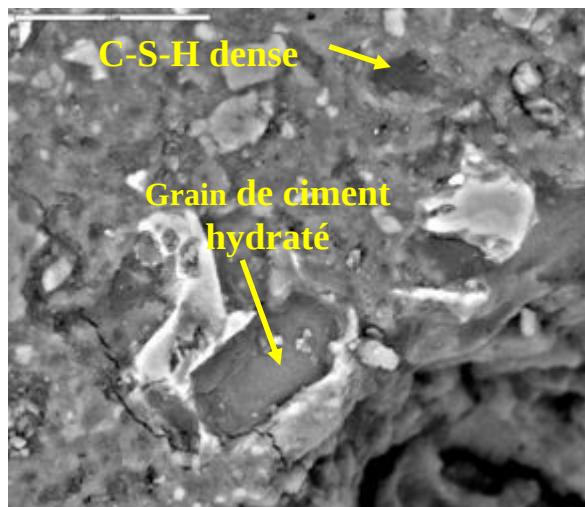
(1) Zone n°1 dégradée CEM II (x500)



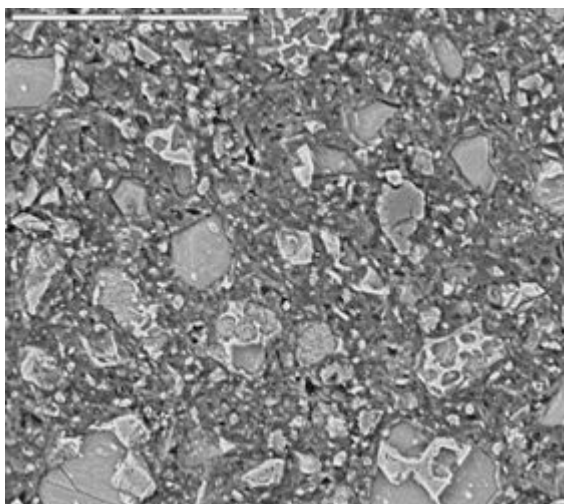
(2) Zone n°1 dégradée CEM II (x2000)



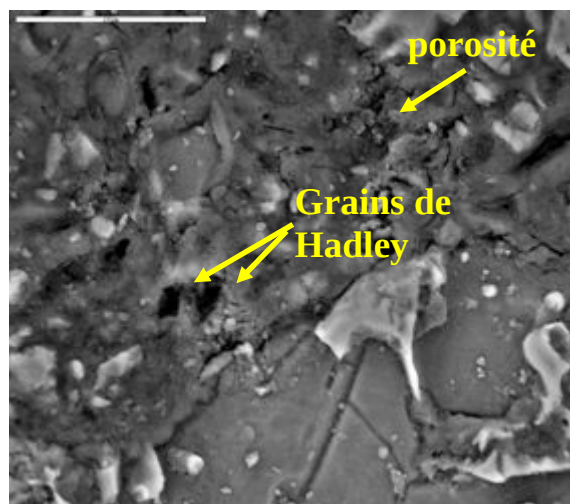
(3) Zone n°2 carbonatée CEM II (x 500)



(4) Zone n°2 carbonatée CEM II (x 2000)



(5) Zone n°3 saine CEM II (x500)



(6) Zone n°3 saine CEM II (x2000)

Figure 6.38: Micrographies BSE d'une pâte de ciment CEM II à E/C = 0,266 carbonatée naturellement durant 1 année

6.3.3.1.3 Conclusion pour les ciments

- La pâte de ciment durcie, caractérisée ici par une microstructure compacte due au faible rapport E/C, est faiblement altérée par carbonatation accélérée (environ 200 μm). La forte compacité est très certainement à l'origine de la faible épaisseur carbonatée. Dans ces conditions, la densification consécutive à la carbonatation peut gêner, voire stopper le processus d'altération en limitant la diffusion de CO_2 .
- 3 zones sont systématiquement observées : (1) dégradée, (2) carbonatée et (3) saine.
- Les observations au MEB permettent de mettre en évidence la carbonatation, même sur de très faibles épaisseurs (à partir de 10 μm), alors que la pulvérisation à la phénolphthaléine ne peut diagnostiquer une absence de portlandite qu'à partir de 500 μm .
- La carbonatation naturelle au bout de 1 an génère dans le cas de la pâte de ciment CEM II à E/C = 0,27 une altération 15 fois plus profonde (3 mm vs 200 μm) que la carbonatation accélérée au bout de 14 jours.

6.3.3.2 Résultats du MEB sur les bétons

6.3.3.2.1 Béton à base de CEM I et de rapport E/C = 0,63 (C1 E63)

La partie saine du C1 E63 nous montre la microstructure de ce béton à 1 an, avant d'être soumis à la carbonatation accélérée où on observe la présence des différents anhydres (cf. Figure 6.39 (1) et (2)).

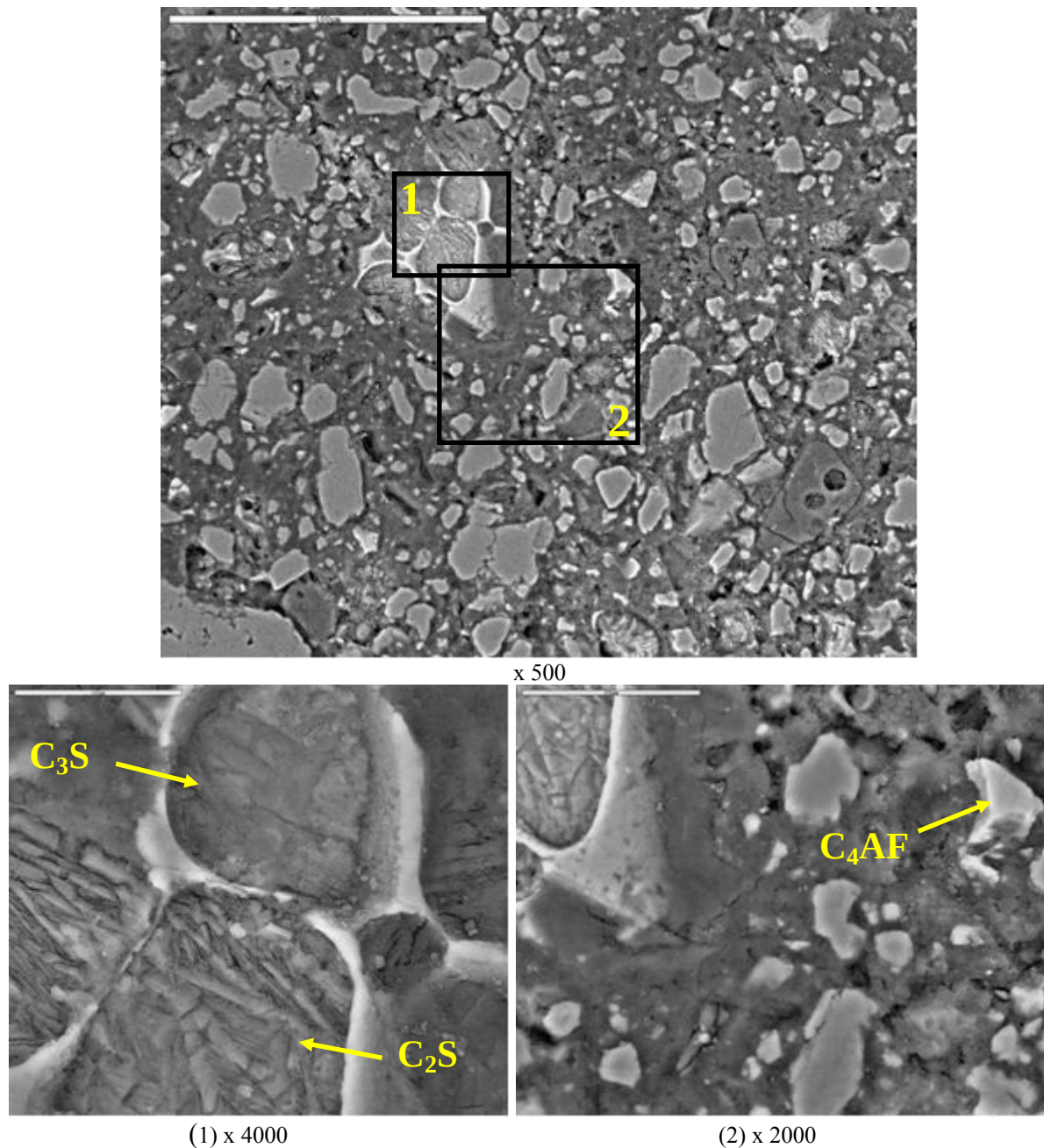


Figure 6.39: Micrographie BSE du béton C1 E 63 – partie saine

La Figure 6.40 présente le béton C1 E63 après une carbonatation accélérée durant 28 jours. Nous constatons les mêmes zones que pour la pâte de ciment CEM I, c'est-à-dire l'existence d'une zone assez dégradée et d'une zone carbonatée densifiée. A cette échéance, l'altération concerne la totalité de l'épaisseur de l'échantillon.

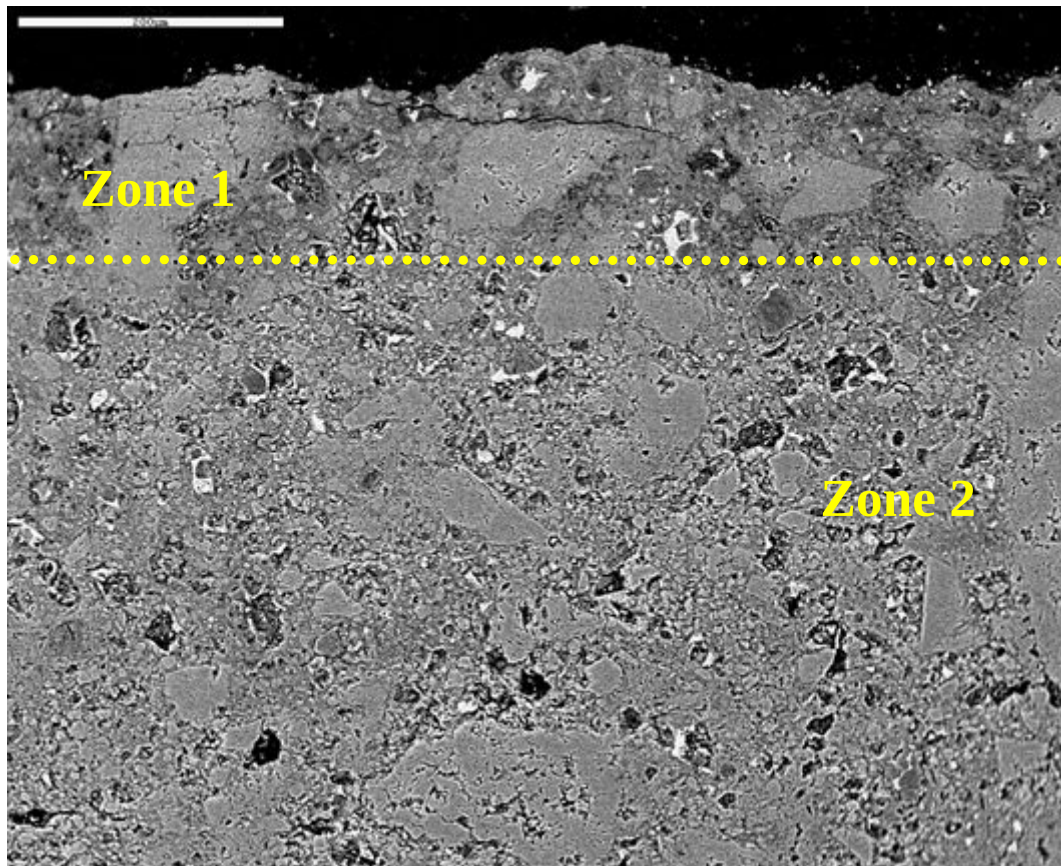


Figure 6.40: Micrographie BSE (x 1000) du béton C1 E63 - carbonaté durant 28j

La Figure 6.41 et la Figure 6.42 nous permettent de comparer entre les zones (1)-dégradée et (2)-densifiée du C1 E63 totalement carbonaté.

La partie dégradée est similaire à celle de la pâte de ciment CEM I, la zone carbonatée est très compacte en raison de la présence de calcite notamment au niveau de la zone de transition ciment/granulat et au niveau de la porosité capillaire. La carbonatation ne concerne pas les pores fermés par des C-S-H denses que constituent les grains de Hadley.

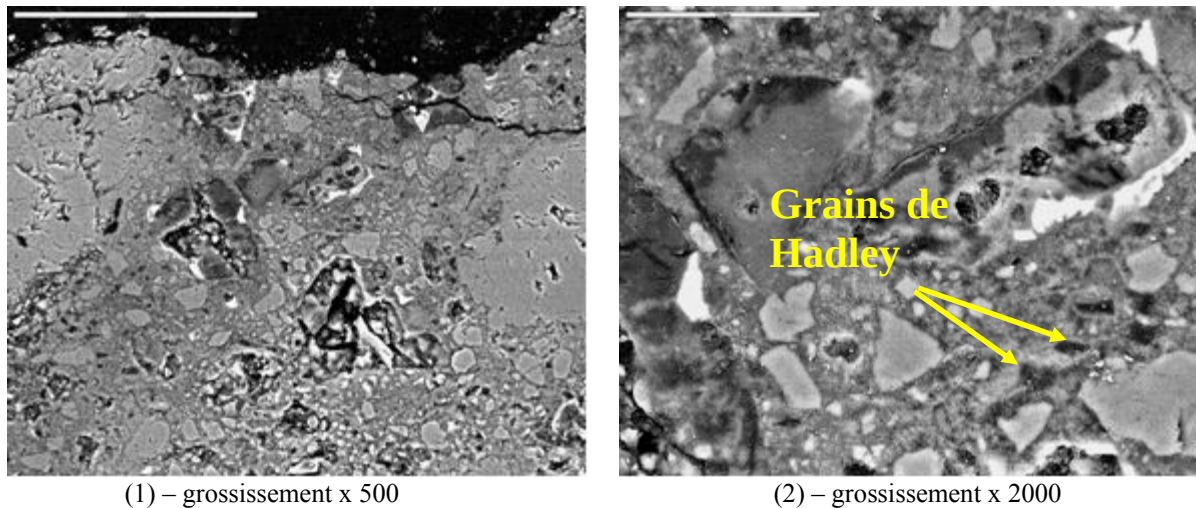


Figure 6.41 : Micrographies BSE du béton C1 E63 totalement carbonaté (28 jours) – partie dégradée

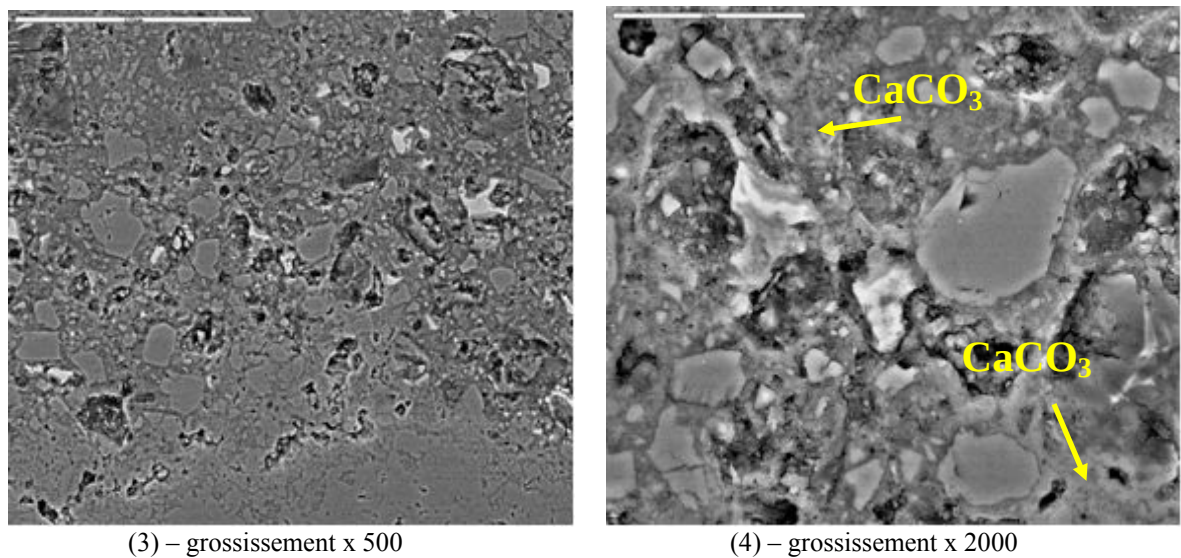


Figure 6.42 : Micrographies BSE du béton C1 E63 totalement carbonaté (28 jours) – partie densifiée

6.3.3.2.2 Béton à base de ciment CEM II et de rapport E/C = 0,67 (C2 E67)

Les observations réalisées sur le C1 E63 sont parfaitement valables pour le C2 E67. La seule différence provient de l'absence totale d'éléments anhydres dans le C2 E67, C_4AF compris, alors qu'il en reste dans le C1 E63. Ainsi, le taux de dissolution des anhydres doit probablement atteindre 100 % pour le béton à base de CEM II.

La Figure 6.43 et la Figure 6.44 nous permettent de comparer entre l'état sain et l'état carbonaté du béton C2 E67. A l'état initial, on observe la présence des anhydres (C_2S , C_4AF), des hydrates ($Ca(OH)_2$, C-S-H) par contre à l'état carbonaté, on n'observe que du $CaCO_3$.

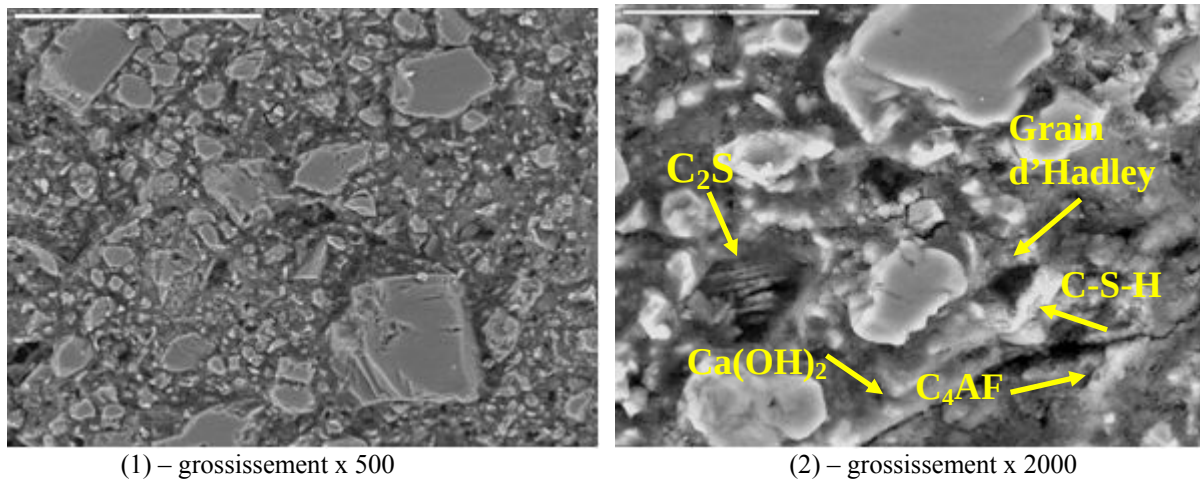


Figure 6.43: Micrographie BSE du béton C2 E67 - état initial

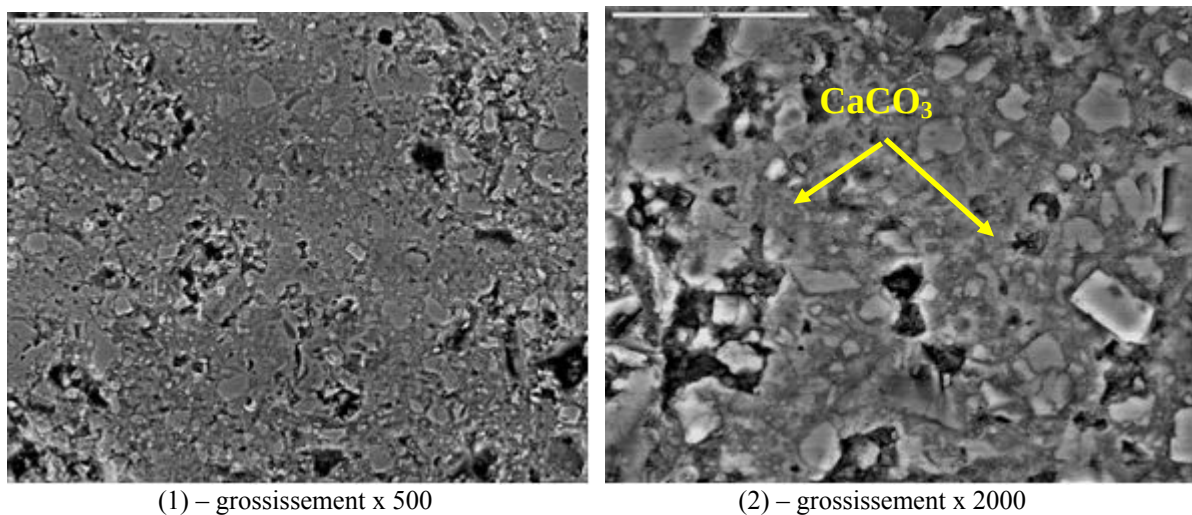


Figure 6.44 : Micrographie BSE du béton C2 E67 carbonaté durant 28 jours – partie carbonatée

6.3.3.2.3 Béton à base de CEM I et de rapport E/C = 0,35 (C1 E35)

La Figure 6.45 est une observation MEB du C1 E35 qui est un béton à hautes performances. Pour ce béton, la pulvérisation à la phénolphthaléine ne permet pas de préciser l'épaisseur carbonatée (cf. Figure 6.46). Certains points apparaissent moins colorés et doivent témoigner d'une baisse locale de la teneur en portlandite [23], sans pour autant que la carbonatation en soit l'origine. L'observation au MEB nous présente une épaisseur non constante, de l'ordre de 20 à 50 μm , qui se révèle carbonatée et densifiée. Aucune zone dégradée n'est observée sur ce béton. La quantité d'anhydres est très faible, même dans la partie saine.

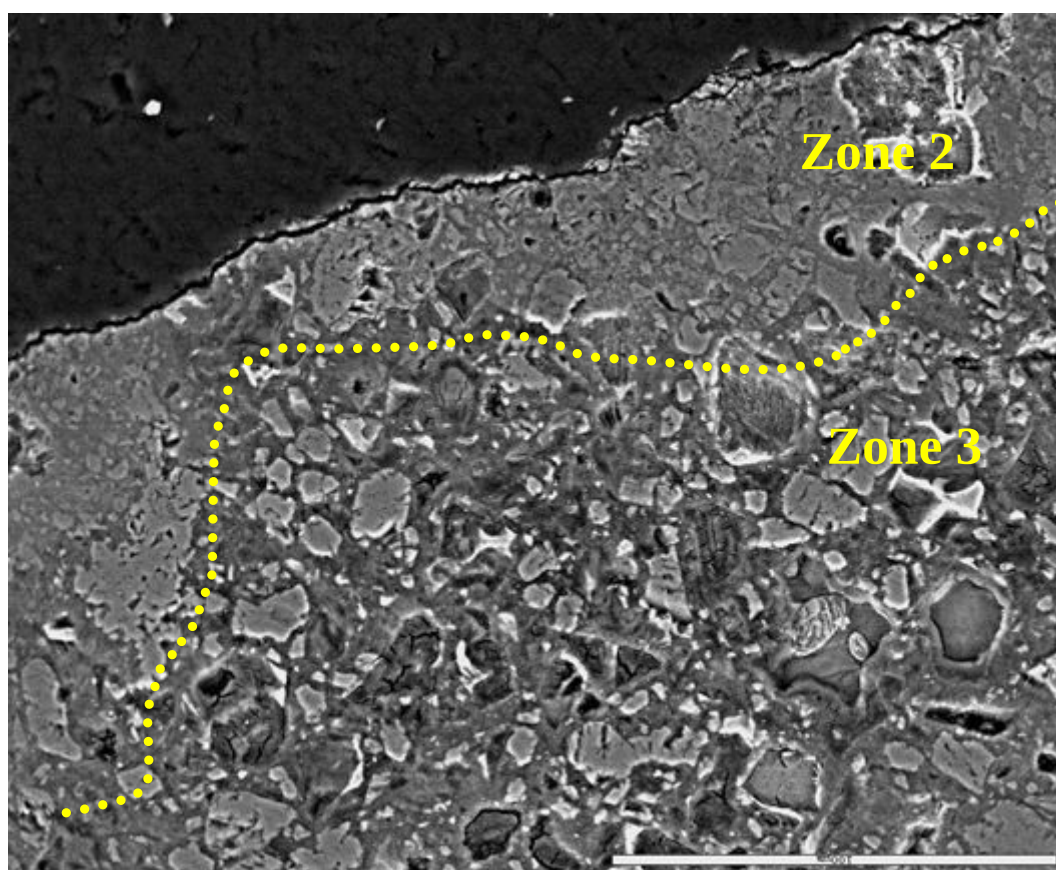


Figure 6.45: Micrographie BSE (x 500) du béton C1 E35 à base de CEM I carbonaté durant 28 jours

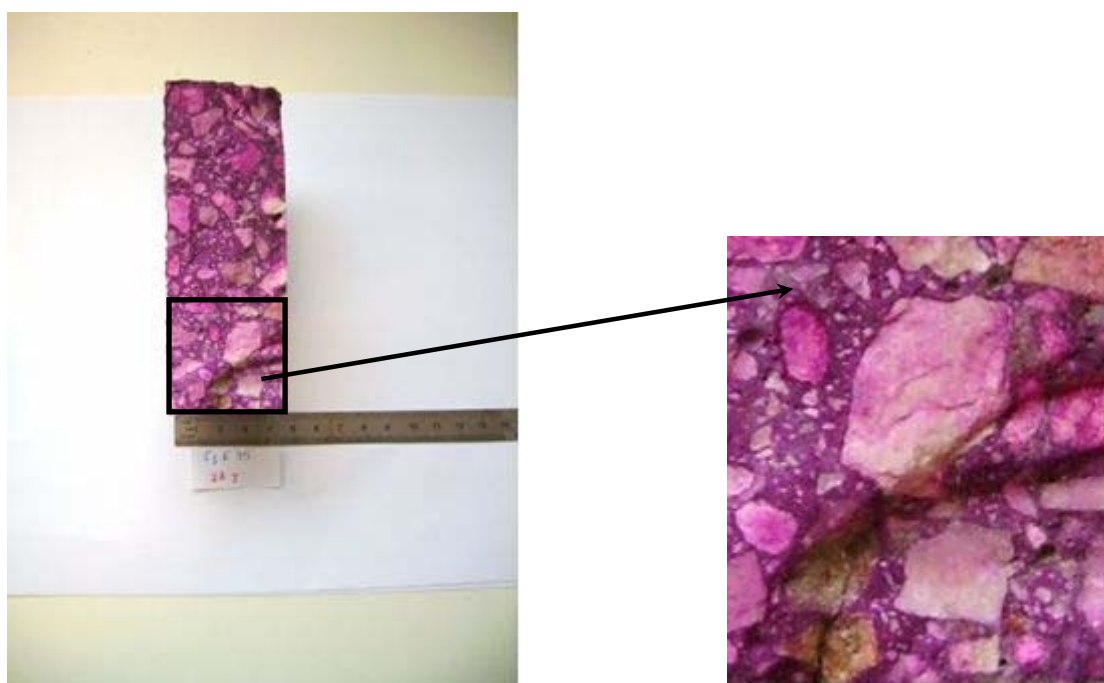


Figure 6.46: Surface du béton C1 E35 carbonatée durant 28 jours après pulvérisation de phénolphtaléine

6.3.3.2.4 Béton à base de CEM II et de rapport E/C = 0,50 (C2 E50)

La Figure 6.47 présente la partie saine du béton C2 E50 carbonaté à 3 jours. Les bandes de portlandite en gris clair remplissent préférentiellement l'interface de transition entre le granulat et la pâte ainsi qu'une partie de la porosité capillaire.

Sur la Figure 6.48, il s'agit de la partie carbonatée du même béton. Les bandes de portlandite ne sont plus visibles et l'ensemble de la pâte est densifié par de la calcite. Il est aussi possible de remarquer la disparition totale des anhydres.

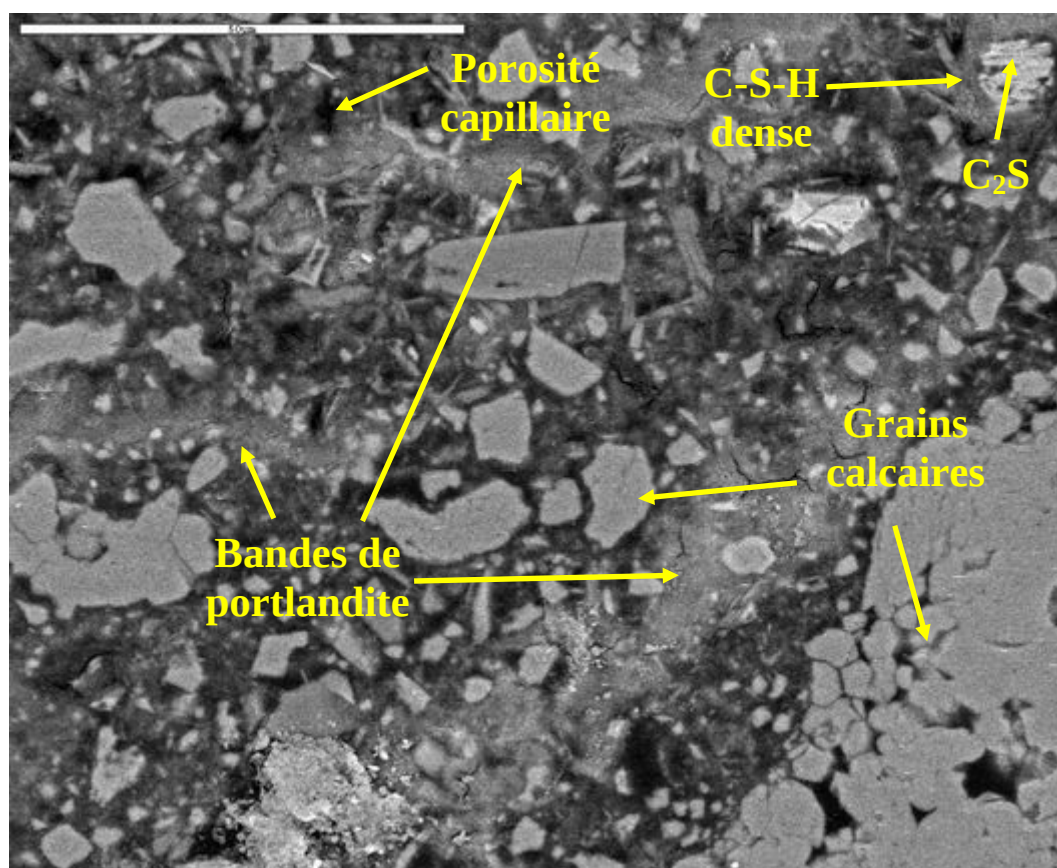


Figure 6.47: Micrographie BSE (x1000) du béton C2 E50 carbonaté durant 3 jours – partie saine

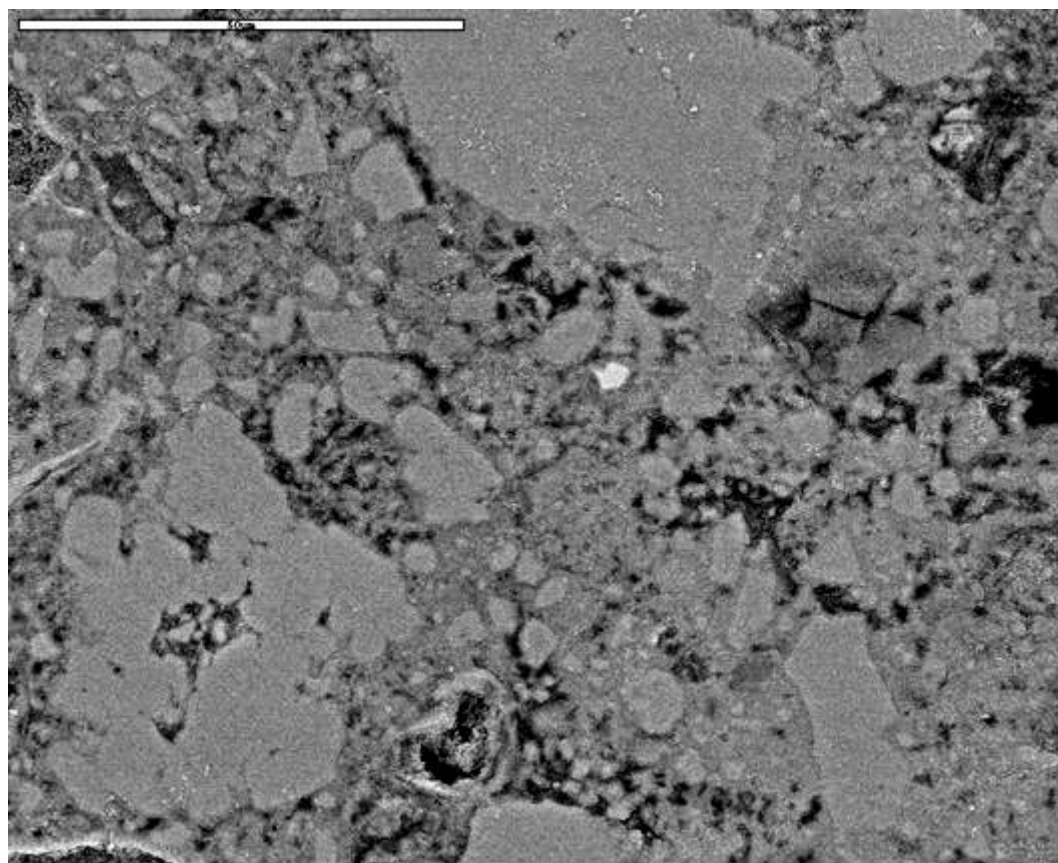


Figure 6.48 : Micrographie BSE (x1000) du béton C2 E50 carbonaté durant 3 jours – partie carbonatée

6.3.3.2.5 Conclusion pour les bétons

Les observations au MEB permettent de mettre en évidence la carbonatation, même sur de très faibles épaisseurs (à partir de 10 μm), alors que la pulvérisation à la phénophtaléine ne peut diagnostiquer une baisse du pH sous 9 et donc une absence de portlandite qu'à partir de 500 μm .

Aucune zone dégradée n'est observée sur le béton à hautes performances à base de CEM I, (C1 E35), la zone carbonatée y est de l'ordre de 10 à 50 μm et donc non visible à l'œil nu à partir du test à la phénophtaléine.

Nous observons la dissolution complète des anhydres pour le béton à base de CEM II à E/C élevé (C2 E67) après carbonatation.

6.3.4 Conclusion

Pour essayer d'expliquer les deux zones de l'état dégradé, nous proposons deux hypothèses différentes :

1. Hypothèse qui nous paraît la plus probable : notre pâte de ciment a subi une lixiviation de surface pendant sa maturation de 28 jours dans l'eau (plus particulièrement le CEM I qui a subi la maturation dans l'eau après sciage sous eau), c'est-à-dire une dissolution de la portlandite de la peau dans l'eau environnante. Ceci pourrait expliquer la présence de nombreux grains de Haldley (Figure 6.30) et l'absence de grains anhydres à part la fraction correspondant au C_4AF qui reste quasiment insoluble, ainsi qu'une macro-porosité bien visible qui nous confirme qu'il y'a disparition de la portlandite sans précipitation de calcite.
2. Hypothèse alternative : il est possible que l'échantillon ne soit pas parfaitement équilibré en termes d'humidité relative en fonction de la profondeur. Dans ce cas, cette hétérogénité pourrait laisser une pellicule de surface plus sèche qui serait pratiquement insensible à la carbonatation, du moins dans un premier temps. En effet, lors de la carbonatation de la partie plus profonde, l'eau produite pourrait alors servir à humidifier la partie initialement sèche et ainsi générer finalement une carbonatation de cette pellicule, mais avec une cinétique et des effets différents. Cette hypothèse nous paraît moins probable car : (a) les courbes d'évolution de la masse des échantillons mis en ambiance à 66 % d'humidité laissent supposer que les échantillons sont stables et donc homogènes, et (b), si la partie de surface est effectivement carbonatée, pourquoi la calcite n'est-elle pas observée ?

6.4 La porosité par intrusion de mercure

6.4.1 Objectif

La porosimétrie par intrusion de mercure constitue l'un des principaux outils d'investigation de la structure des pores supérieurs à 3 nm des pâtes de ciment, mortiers et bétons.

Cette technique permet de quantifier notamment la porosité « totale » ouverte d'un matériau, c'est-à-dire celle accessible depuis la surface du solide et les espaces existants entre les particules constitutives et la distribution des tailles des pores incluses dans le domaine de mesure de l'appareil.

Le dispositif expérimental utilisé ici est celui du CRMD. Il s'agit d'un porosimètre « micromeritics Auto Pore IV » équipé de deux postes de mesure basse pression (entre 0 et 14 psi) et haute pression (entre 14 et 60000 psi c'est-à-dire 0,1 à 414 MPa) permettant d'accéder aux pores de diamètre $3 \text{ nm} < r < 860 \text{ }\mu\text{m}$. La température du laboratoire où est installé l'appareil est réglée à $T = 20^\circ\text{C}$, ce qui limite les risques de dilatation/contraction du mercure et garantit une bonne reproductibilité des essais.

6.4.2 Principe d'essai

D'après les Méthodes d'essais N°58 [18], l'essai consiste à immerger sous vide dans un bain de mercure un échantillon sec, en appliquant une pression de mercure P_{Hg} qui augmente de façon incrémentale. Le volume cumulé de mercure (égal au volume poreux V_p) entrant dans les pores à chaque incrément est alors mesuré :

$$V_p = V_p(P_{\text{Hg}}) \quad \text{Equation 6.3}$$

Le rayon moyen (r_p) de la classe de pores envahis (classiquement supposés cylindriques) est calculé par l'équation de WASHBURN en fonction de la pression moyenne appliquée P_{Hg} , ce qui donne la relation $r_p = r_p(P_{\text{Hg}})$ suivante :

$$r_p = - \frac{2 \cdot \sigma_{\text{Hg}} \cdot \cos \theta}{P_{\text{Hg}}} \quad \text{Equation 6.4}$$

θ_{Hg} est l'angle de contact entre la surface du solide et le mercure, la valeur standard adoptée pour les matériaux à base de matrice cimentaire est de 141.3°C .

σ_{Hg} est la tension superficielle du mercure, égale à $0,480 \pm 0.001 \text{ N/m}$ à 20°C . La tension superficielle est dépendante de la température. Pour information, elle est de $0,482 \text{ N/m}$ à 25°C , et chute à $0,472 \text{ N/m}$ à 50°C .

La relation suppose aussi que le matériau est incompressible dans la gamme des pressions appliquées et que le liquide utilisé ne soit pas chimiquement réactif ou ne s'amalgame avec la phase solide.

La courbe d'intrusion de mercure représente le volume cumulé de mercure introduit en fonction du diamètre des pores directement accessibles. La distribution des volumes poreux en fonction des rayons de pores qui est obtenue par dérivation discrète $\Delta V_p / \Delta r_p = f(r_p)$ est plus communément appelée distribution des tailles de pores. Elle met en évidence les modes poreux caractéristiques de la microstructure du béton.



-a- Mise de l'échantillon dans le pénétromètre



-b- postes à basse et haute pression

Figure 6.49: Vue d'ensemble du porosimètre au mercure « micromeritics » du CRMD



Figure 6.50: Mesure de la porosité au mercure à basse pression



Figure 6.51: Mesure de la porosité à haute pression

6.4.3 Préparation des échantillons

Des échantillons représentatifs (quelques morceaux d'environ 2 cm^3) ont été préparés (cf. Figure 6.49 -a-), en excluant toute fois les plus gros morceaux de granulats. Ces échantillons sont prélevés sur des cylindres de béton $4 \times 11 \text{ cm}$, préalablement sciés à partir de cylindres $11 \times 22 \text{ cm}$. Le prétraitement de ces échantillons est réalisé à partir d'un étuvage à 60°C en présence de chaux sodée et de gel de silice pour éliminer toute l'eau liquide ou vapeur contenue dans les pores et ainsi assurer que l'ensemble du réseau poreux soit accessible au mercure. Le choix de la température d'étuvage est justifié par le souci de préserver la nature des hydrates, et de n'évacuer que l'eau libre contenue dans les pores. La présence du gel de silice garantit une humidité relative minimale dans l'étuve.

6.4.4 Etapes d'essai

Le principe d'essai peut se résumer de la manière suivante :

L'échantillon est placé dans un pénétromètre (cf. Figure 6.49 -a-) qui est introduit dans la chambre basse pression (cf. Figure 6.50), dans laquelle est réalisé un dégazage afin d'optimiser le volume poreux en évacuant l'eau contenue dans l'échantillon. Ensuite commence l'étape basse pression, le mercure envahit le pénétromètre. La montée en pression jusqu'à $0,1 \text{ Mpa}$ s'accompagne d'une baisse du niveau de mercure dans le capillaire pendant le retour à la pression atmosphérique. Ce phénomène, enregistré par le système capacitif de l'appareil, est une conséquence de la pénétration du mercure dans l'échantillon et permet l'investigation des pores dont le diamètre d'entrée est compris entre 860 nm et $128 \mu\text{m}$. la dernière étape consiste à placer le pénétromètre dans un autoclave rempli d'huile diélectrique de la cellule haute pression (cf. Figure 6.51) afin d'atteindre la pression maximale imposée

(414 MPa). La montée en pression fait pénétrer le mercure dans les pores dont le diamètre d'entrée est compris entre 128 μm et 6 nm.

6.4.5 Résultats et interprétations

6.4.5.1-Effet de la carbonatation

Des essais de porosimétrie au mercure ont été réalisés sur des bétons sains et sur des bétons ayant subi une carbonatation accélérée durant 28 jours.

Miragliotte et al (1999)[25], Jaafar (2003)[26], Ait-mokhtar (2002)[27], Thiery (2005)[28], Miragliotta et al (2000)[29] ainsi que d'autres chercheurs ont conclu dans leurs travaux que La carbonatation d'un béton modifie la distribution des tailles de pores en réduisant la porosité de sa matrice cimentaire.

Nous observons sur la Figure 6.52 que les distributions des pores à l'état sain et à l'état carbonaté sont proches, les deux courbes correspondantes ont presque les mêmes allures avec un léger déplacement vers les plus gros pores pour le cas carbonaté, cette absence de différence est due à la très faible carbonatation du béton à base de CEM I et à $E/C = 0,35$, ce résultat a été confirmé par MEB, avec une épaisseur carbonatée limitée à quelques micromètres.

La Figure 6.53 qui présente les distributions porales d'un béton à base de ciment CEM I et à $E/C = 0,63$ met bien en évidence l'existence d'un mode principal inter-hydrates dans la zone des pores fins dont les diamètres varient entre 23 nm et 146 nm. Ce mode principal est moins marqué dans l'état carbonaté et se déplace vers les plus gros pores. Ainsi, la carbonatation a généré une augmentation de la fraction des pores de taille comprise entre 150 nm et 2,2 μm . De la même manière, nous observons que les pores plus fins dont les diamètres varient entre 3 et 19 nm sont un peu plus nombreux à l'état carbonaté qu'à l'état sain.

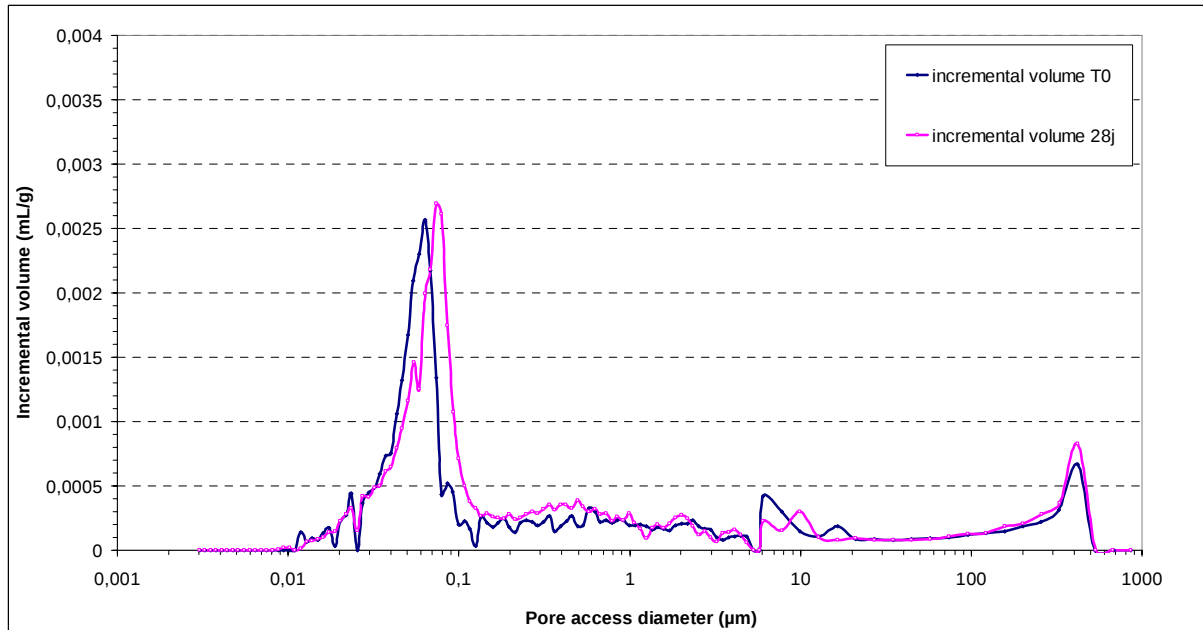


Figure 6.52: Porosité au mercure du béton C1 E35 à l'état initial (t_0) et l'état carbonaté (28 jours)

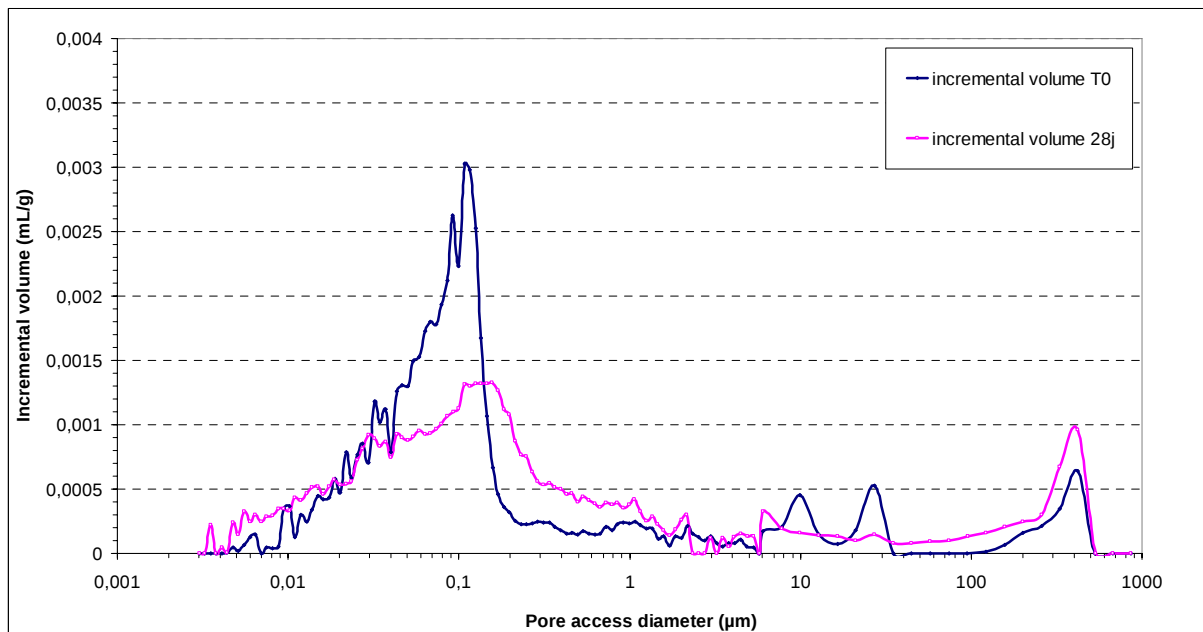


Figure 6.53: Porosité au mercure du béton C1 E63 à l'état initial (t_0) et l'état carbonaté (28 jours)

Sur la Figure 6.54 qui présente la porosité au mercure d'un béton à $E/C = 0,35$ (C2 E35). Contrairement au béton C1 E35, il n'y a pas de décalage mais une réduction très nette du mode correspondant aux diamètres compris entre 23 nm et 80 nm. Les pores fins dont les diamètres varient entre 3 et 20 nm ainsi que les pores plus grossiers de diamètres compris entre 230 nm et 4,5 μm sont plus nombreux à l'état carbonaté.

Par contre pour le béton à $E/C = 0,67$ (C2 E67), le mode principal est plus étendu - diamètres compris entre 23 nm et 290 nm - et se déplace vers les plus gros pores pour l'état carbonaté (Figure 6.55). Dans ce cas, la carbonatation génère une augmentation des pores dont les diamètres varient entre 3 nm et 22 nm et une diminution des pores dans l'intervalle de 425 nm à 4,9 μm .

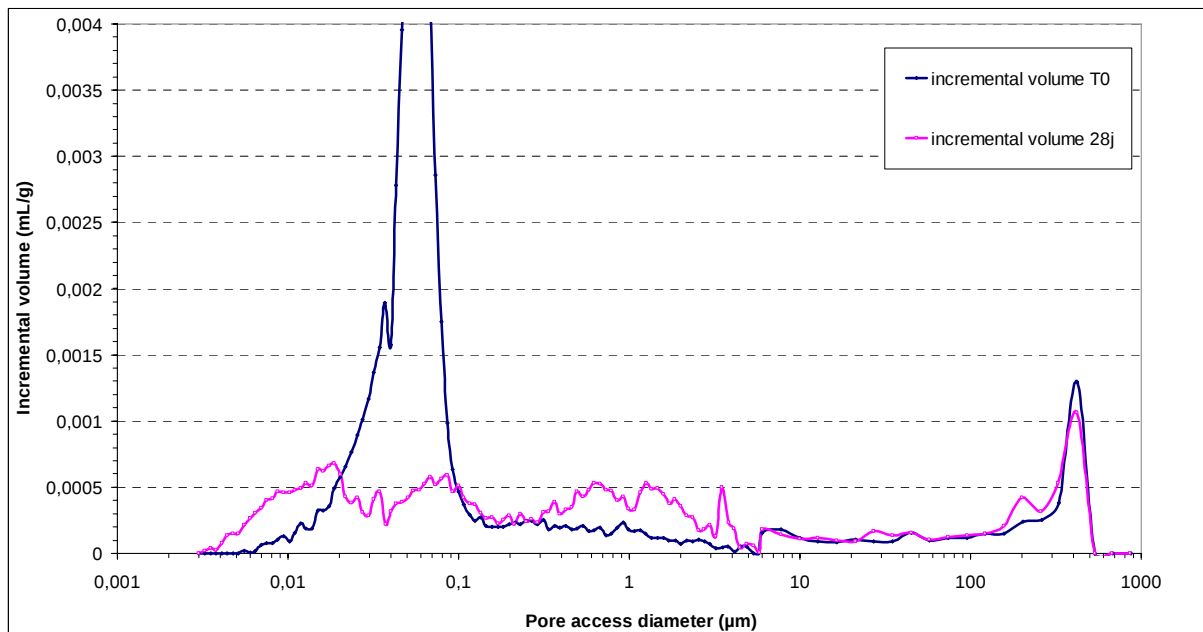


Figure 6.54: Porosité au mercure du béton C2 E35 à l'état initial (t_0) et l'état carbonaté (28 jours)

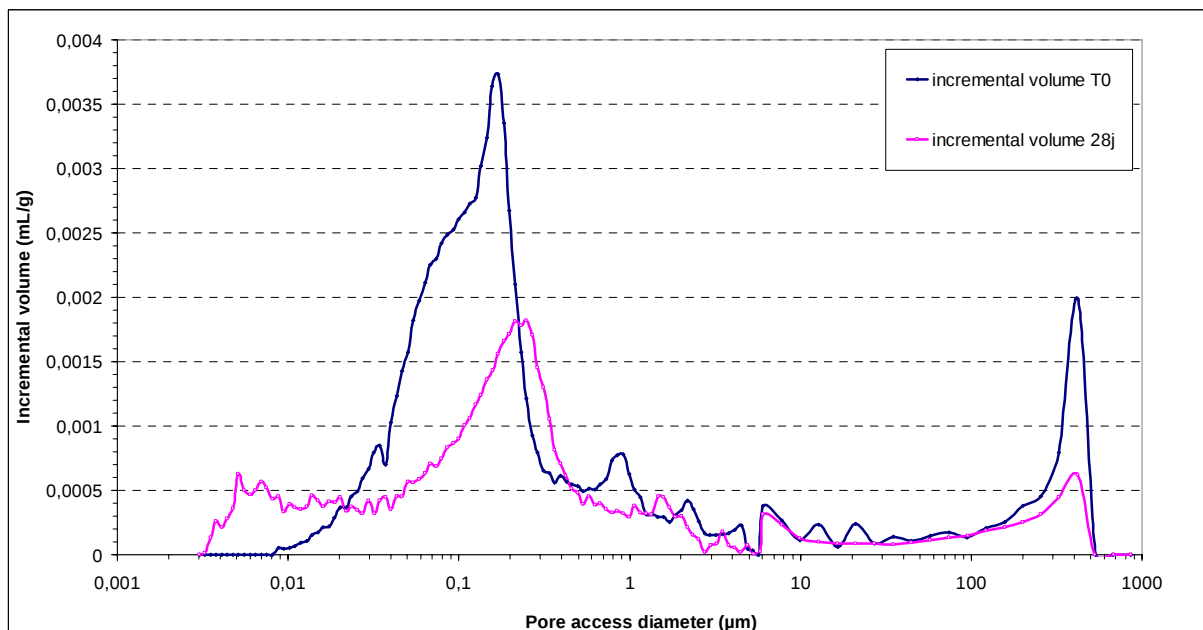


Figure 6.55 : porosité au mercure du béton C2 E67 à l'état initial (t_0) et l'état carbonaté (28 jours)

6.4.5.2 Effet du type de ciment et du rapport E/C

Les porosités mesurées sur des bétons à base de deux types de ciment et deux rapport E/C (C1 E35, C1 E63, C2 E35, C2 E67) sont présentés sur la Figure 6.55 et conduisent aux observations suivantes :

- Les différentes distributions porales révèlent l'existence d'un réseau de pores plutôt monomodal,
- La porosité totale des bétons à base de CEM I est plus faible que celle des bétons à base de CEM II, la pâte de ciment CEM II durci est donc plus poreuse que la pâte de ciment CEM I durci. Ceci peut s'expliquer par le fait que le béton à base de CEM II contient 15 % de fillers calcaires, ce qui génère donc moins d'hydrates par rapport au béton à base de CEM I et donc une porosité plus grossière,
- La porosité totale du béton C1 E35 est nettement plus faible, ceci explique ses performances mécaniques plus élevées et la moindre carbonatation de ce béton,
- A l'état sain, plus E/C est élevé, plus le mode principal se déplace vers les plus gros pores: le pic se déplace de 63 nm pour C1 E35 à 110 nm pour C1 E63 et de 54 nm pour C2 E35 à 170 nm pour C2 E67. Pour le béton à base de CRS lorsque le rapport E/C croît on observe l'apparition des pores dans l'intervalle [3 nm; 40 nm]. Pour le béton à base de CEM II lorsque le rapport E/C croît, on observe l'apparition des pores dans l'intervalle [310 nm ; 5,3 μm],
- Le béton C2 E67 est le seul béton présentant une porosité importante entre 0,5 et 3 μm . Pour expliquer ce phénomène, il est possible que le rapport E/C élevé soit à l'origine d'une discontinuité dans l'empilement granulaire, l'hydratation du ciment avec ajout ne serait donc pas suffisante pour remplir cet espace. Cette porosité correspond au premier mode poral tel que le définit Baghorel-bouny [29].

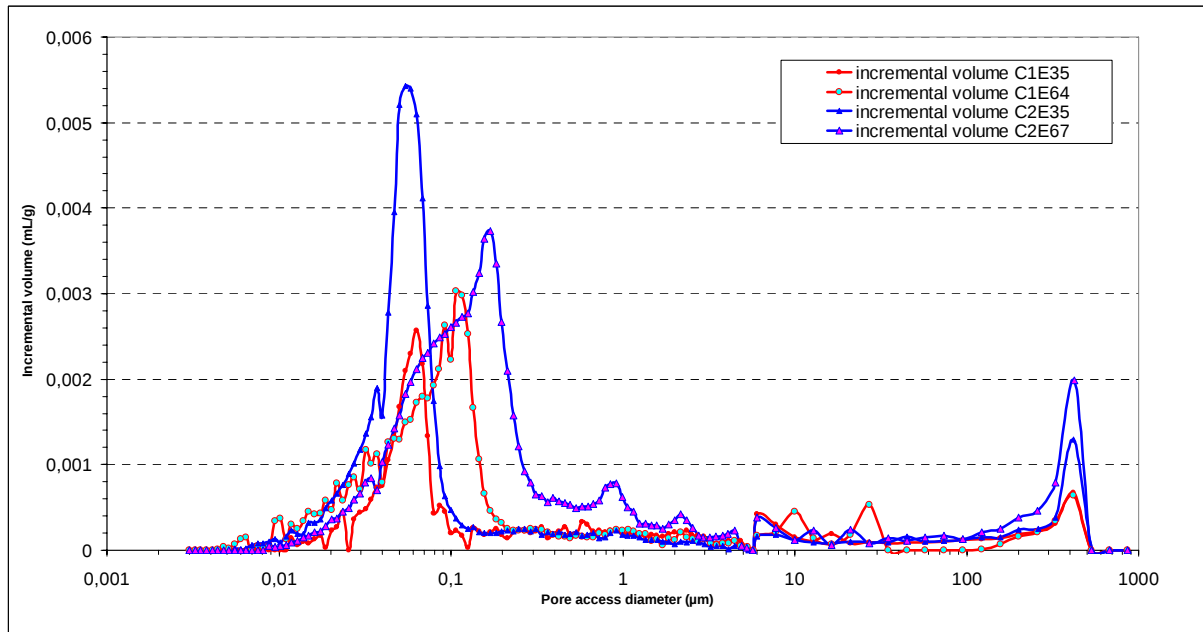


Figure 6.56: Comparaison de la porosité au mercure des différents bétons à l'état initial

6.4.5.3 Comparaison porosité à l'eau/porosité au mercure

D'après le Tableau 6.4, la Figure 6.57 et la Figure 6.58, nous constatons que les valeurs des porosités à l'eau sont supérieures aux valeurs de la porosité au mercure que ce soit à l'état sain ou à l'état carbonaté [30], [31], [26].

Durant un essai porosimétrique, seuls les pores dont le diamètre est compris entre 3 nm et 414 μm sont comptabilisés par intrusion de mercure. Les mesures par intrusion de mercure sous-estiment donc le volume des pores de grandes dimensions.

Béton	E/C	Rc (28j)	Rc (270j)	Φ_{eau} (%)	$\Phi_{mercure}$ (%)
C1 E35 -nc	0,35	47,3	55,0	11,8	6,8
C1 E35 -c 28j				11,6	7,5
C2 E35 -nc	0,35	36,2	44,1	14,5	11,5
C2 E35 -c 28j				13,7	7,9
C1 E63 -nc	0,65	25,8	31,6	18,4	11,6
C1 E63 -c 28j				16,0	10,9
C1 E67 -nc	0,67	16,6	20,4	20,7	17,0
C1 E67 -c 28j				18,2	11,5

nc : non carbonaté c : carbonaté

Tableau 6.4: Tableau récapitulatif des porosités à l'eau et au mercure des bétons

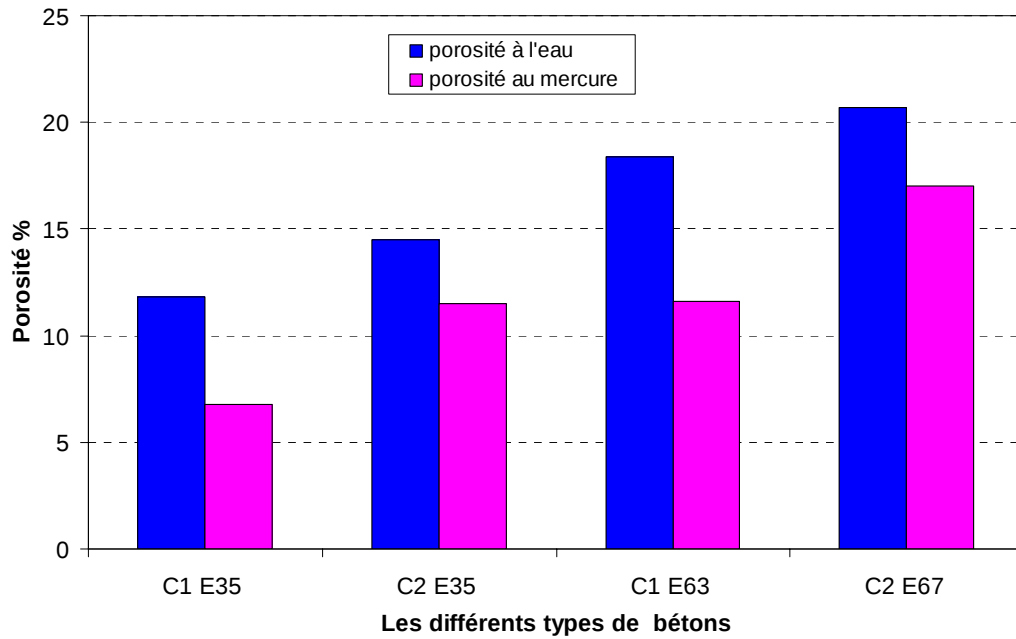


Figure 6.57: Comparaison entre porosité à l'eau et porosité au mercure des bétons sains

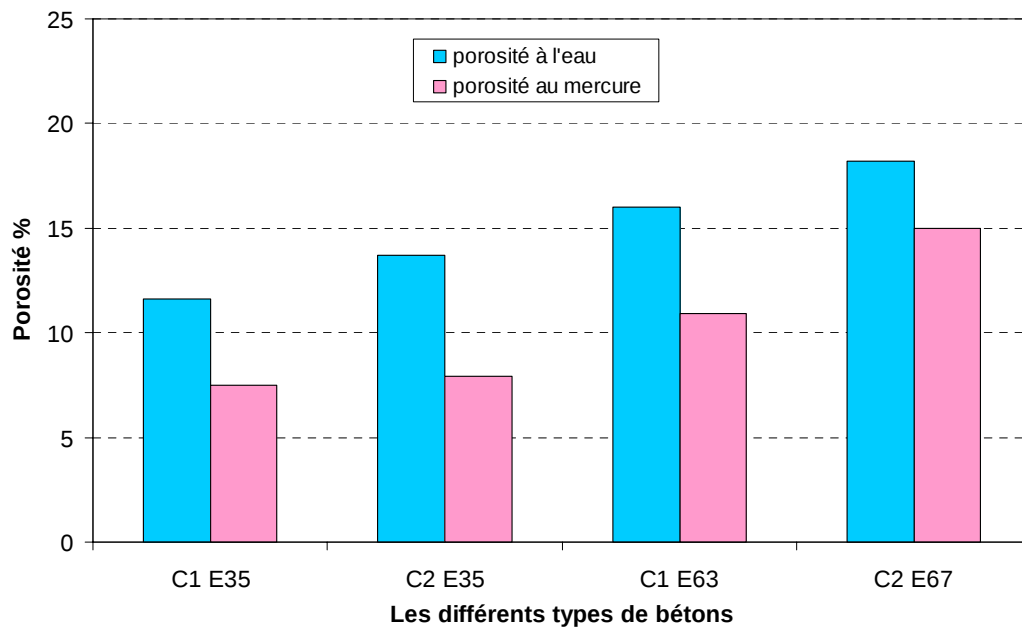


Figure 6.58 : Comparaison entre porosité à l'eau et porosité au mercure des bétons carbonatés durant 28 jours

6.4.6 Conclusions

Lorsque le rapport E/C décroît, la porosité diminue et devient plus fine, cela est la conséquence d'un meilleur empilement granulaire et ceci concerne à la fois les bétons sains et les bétons carbonatés. Par conséquent, les bétons à plus faible rapport E/C (0,35) présentent

une porosité nettement plus faible dans le domaine accessible par la porosimétrie par intrusion de mercure.

Les valeurs de porosité à l'eau comparées à celles obtenues par porosimétrie au mercure apparaissent systématiquement plus élevées. Ceci est un résultat tout à fait classique tout à fait cohérent avec d'autres travaux [30]. Durant un essai porosimétrique, seuls les pores dont le diamètre est compris entre 3 nm et 414 μm sont comptabilisés par intrusion de mercure.

La distribution en taille de pores des bétons sains est monomodale, le mode poral principal est situé entre 10 nm et 125 nm pour les faibles rapports E/C et il s'élargit pour les rapports E/C les plus élevés. Ce mode peut être attribué à un espace poral lié à l'architecture des amas d'hydrates, correspondant au réseau poreux résiduel après formation des hydrates externes [30]. La porosité relative de ce mode augmente avec l'hydratation tant que des C-S-H externes aux grains de ciment se forment, venant remplir les espaces inter-grains initiaux.

Signalons l'absence du premier mode poral pour tous nos bétons d'étude, ce dernier est situé initialement entre les grains de ciment anhydre. Ceci est dû à la présence de la phase liquide (eau de gâchage) qui occupe l'espace entre les grains de ciment. Le volume et la taille caractéristique de ces pores diminuent pendant l'hydratation avec le développement des hydrates qui remplissent progressivement une part de l'espace préalablement occupé par l'eau. Ce mode disparaît vite au cours de l'hydratation et il est très dépendant du rapport E/C, pour une formulation à E/C élevé, il subsiste, même après plusieurs mois d'hydratation, un reliquat de ce premier mode poral comme le cas pour le béton C2 E67 où on observe un pic autour de 1 μm , tandis qu'avec des formulations à faible E/C, dès le premier jour d'hydratation on atteint la taille caractéristique du second mode tel que le définit Baroghel[30]

Les mesures de porosité des bétons carbonatés indiquent que la carbonatation réduit principalement les pores de petites dimensions. La réduction de cette porosité traduit l'occupation des interstices par les cristaux de carbonate de calcium formés durant la carbonatation. Elle est due au fait que les volumes de ces cristaux de calcite excèdent ceux des hydrates à partir desquels ils se forment et par conséquent occasionne une diminution de la porosité. La porosité concernée correspond au mode poral principal, c'est-à-dire à la porosité inter- hydrates. Ce dernier se déplace vers les plus gros diamètres, ce qui signifie que la carbonatation ouvre cette porosité, certainement par dissolution de la Portlandite initialement

présente dans cette porosité. Par contre, les pores dont les diamètres varient entre 3 nm et 23 nm tendent à augmenter au cours de la carbonatation accélérée, ce qui signifie que dans la partie la plus fine du mode principal, la précipitation de la calcite génère une porosité beaucoup plus fine. Il s'agit de porosité entre les amas de calcite néoformée, qui remplissent la porosité inter-hydrates, elle-même partiellement dégradée par dissolution de certains hydrates (portlandite). Ainsi, la carbonatation se traduit à la fois par une baisse de la porosité inter-hydrates, son décalage vers les plus gros pores et l'augmentation de la porosité la plus fine.

Références bibliographiques

- [1] Ouahes R. « Elements de Radiocristallographie », 2^{ème} édition revue et corrigée, PUBLISUD, Paris;
- [2] Beck K. « Etude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité ». Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 02 Octobre 2006;
- [3] Roncero J. et al. « Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques» In: Cement and Concrete Research 32 (2002) pp: 103-108;
- [4] Adenot F. « Caractérisation et Modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment ». Thèse de doctorat en Matériaux Minéraux, Université d'Orléans. 17 décembre 1992;
- [5] Stutzman Paul E. « Guide for X-Ray powder diffraction analysis of Portland cement and clinker », National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, March 1996;
- [6] Teoreanu I. « X-Ray diffraction, spectroscopic and thermal studies on the hardening behaviour of Portland cements ground with surfactants » In: Materiale de Constructii, nr 3, 2000;
- [7] Prince W. et al. « Interaction between ettringite and a polynaphtalene sulfonate superplasticizer in a cementious paste » In: Cement and Concrete Research 32 (2002) pp: 79-85;
- [8] Houst Y.F. « Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie » Thèse de Doctorat, Université de Lausanne (1992);
- [9] Chang C-F., Chen J-W. « The experimental investigation of concrete carbonation depth » In: Cement and Concrete Research 36 (2006) pp: 1760-1767;
- [10] Rimmelé G., Barlet-Gouédard V., Porcherie O., Goffé B., Brunet F. "Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids". In: Cement and Concrete Research 38 (2008) 1038–1048;
- [11] Thierry M. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques ». Thèse de doctorat, 2005;
- [12] Chan W.W.J., Wu C.M.L. « Durability of concrete with high cement replacement » In: Cement and Concrete Research 30 (2000) pp: 865-879;
- [13] Hostomsky et Jones (1991) « Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution » J. Phys D: appl, phys; 24:165-170. Paris. LCPC, 2005;
- [14] Chen D., Sakai E., Daimon M., and Ohba Y. « Carbonation of low heat Portland cement paste procured in water for different time » J o u d of University of Science and Technology Beijing Volume 14, Number 2, April 2007;
- [15] Parrott L.J and Killoh D.C. «Carbonation in a 36 years old, in-situ concrete ». Cement and Concrete Research, 19(4) : 649-656, 1989;

- [16] Rahman.A and Glasser.F.P. "Comparative studies of the carbonation of hydrated cement". *Advances in Cement Research*, 2(6) :49-54, 1989;
- [17] Platret G., Deloye F.X. « Thermogravimetry and carbonation of cements and concretes, Actes des Journées des Sciences de l'Ingénieur du réseau des Laboratoires des Ponts et Chaussées, Publication LCPC, Paris, 1994, pp. 237–243, (in French);
- [18] Baroghel-Bouny V., Chaussadent T., Croquette G., Divet L., Gawséwitch J., Godin J., Henry D., Platret G. et Villain G. « Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons -Méthodes de mesures et d'essais de laboratoire ». Méthodes d'essai n°58. Dans : Techniques et Méthodes des Laboratoires des Ponts et Chaussées, L.C.P.C Paris, Février 2002,87p;
- [19] Villain G., Thiery M., Platret G. « Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry». *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1182–1192.
- [20] Thiery.M, Villain.G, Dangla.P, Platret.G « Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : Effects of the chemical kinetics" *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1047–1058;
- [21] Brunetaud X. « Etude de l'influence de différents paramètres et de leurs interactions sur la cinétique et l'amplitude de la réaction sulfatique interne au béton » Thèse de doctorat en Physico-chimie des Matériaux, Ecole Centrale des Arts et Manufactures – Ecole Centrale de Paris, 2005 ;
- [22] Baroghel-B.V « Les spécificités des bétons à hautes performances -Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité évaluées en conditions de laboratoire ou en conditions naturelles ».LCPC ,2004 ;
- [23] Rafai.N,Hornain.H,Villain.G,Baroghel.B.V , Platret .G et Chaussadent .T « Comparaison et validité des méthodes de mesure de la carbonatation » *Revue française de génie civil*.Volume 6- n°2/2002,pages 251à274 ;
- [24] Miragliotta R. « Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois ». Thèse de Doctorat, Université de La Rochelle, 2000;
- [25] Miragliota.R,Rougeau.P, Ait-mokhtar.A,Omiri.O « A methodology for predicting the advance of carbonation in concrete :Influence of the microstructure of the skin layer on concrete carbonation kinetics», in concrete durability,proceedings of an16e International Conference (BIBM International Venezia,Italy,1999) 73-78;
- [26] Jaafar.W « Influence de la carbonatation sur la porosité et la perméabilité des bétons» DEA Géomatériaux, LCPC, 2003 ;
- [27] Ait-Mokhtar .A « Durabilité des matériaux, Transfert d'agents agressifs dans les matériaux cimentaires » Habilitation à diriger des recherches en sciences, 2002 ;

- [28] Thiery.M « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurelles et hydriques »Thèse de doctorat, Paris .LCPC 2005 ;
- [29] Miragliotta.R , A. Aït-Mokhtar, P. Rougeau and P. Dumargue “CONCRETE CARBONATION, A PREDICTING METHODOLOGY OF THE FRONT ADVANCE” Proceedings of the RILEM Workshop on life prediction and aging management of concrete life, Cannes, France, (on CD-ROM), 16-17 october 2000;
- [30] Baroghel B-V « Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances » Thèse de doctorat 1997 ;
- [31] al Akchar.N « Modélisation de la diffusion gazeuse et du processus de carbonatation dans les pâtes de ciment » ; Thèse de doctorat, Université de Paris XI Orsay 1999

Conclusions générales

- Couple ciment-superplastifiant

C'est par le biais du réseau poreux de la pâte de ciment que les agents chimiques peuvent pénétrer dans le béton et entraîner sa dégradation. C'est pourquoi une augmentation de la porosité de la matrice diminue de façon significative la résistance du béton. A première vue, cela peut suggérer que la solution pour obtenir un béton plus durable est d'ajouter aussi peu d'eau que possible dans sa formulation. Toutefois, si la quantité d'eau nécessaire pour une hydratation complète est égale à 25-30 % de la masse de ciment, près du double de cette quantité est nécessaire pour obtenir une maniabilité suffisante. C'est en réduisant l'eau nécessaire pour une maniabilité visée que les dispersants appelés superplastifiants ou HRWRA (high-range water-reducing admixtures) permettent de renforcer la durabilité des bétons et d'augmenter leur résistance. L'utilisation des superplastifiants dans le secteur du BTP se développe dans beaucoup de pays, mais ce produit est encore peu répandu en Algérie. Un superplastifiant de dernière génération a été utilisé dans cette étude, à base de polymères carboxyliques « Medaflow 30 ». Cette nouvelle structure chimique agit sur le grain de ciment par répulsion électrostatique et effet stérique. Dès l'incorporation du superplastifiant dans le mélange cimentaire, une première partie agit immédiatement et la seconde au fur et à mesure que la basicité du mélange augmente. Cet effet en deux temps prolonge l'ouvrabilité sans effet retardateur.

La compatibilité des différents couples ciment-superplastifiant est étudiée par la méthode des coulis. Elle permet de caractériser les interactions ciment-superplastifiant, d'optimiser le choix et le dosage en superplastifiant pour chaque ciment et enfin de formuler des bétons à même ouvrabilité ayant des rapports E/C différents. La méthode des coulis permet aussi de détecter le risque de raidissement précoce lié à une incompatibilité physico-chimique entre ciment et superplastifiant. Dans notre cas, le Medaflow 30 est compatible avec les 3 ciments d'étude. En effet, aucune perte significative de fluidité avec le temps n'est observée. Au contraire, dans certains cas, une refluidification est même observée.

Nous simulons avec une bonne concordance les résultats expérimentaux (temps d'écoulement au cône de Marsh) grâce à un modèle mathématique de forme elliptique. Ce modèle a l'avantage de n'être composé que de trois paramètres (sp_{sa} , t_{sat} , sp_{min}), chacun pouvant être déterminé géométriquement. A partir de l'interpolation du modèle, nous pouvons tirer les dosages de saturation, les fluidités et les réductions d'eau pour n'importe quel rapport E/C et n'importe quel dosage en superplastifiant appartenant au champ expérimental. Ce modèle

empirique présentant le temps d'écoulement au cône de Marsh en fonction du rapport E/C et du dosage du superplastifiant pourra donc servir à prévoir l'ouvrabilité des bétons adjuvantés réalisés avec les ciments et les superplastifiants utilisés.

- **Prétraitement**

Avant d'être soumis à l'ambiance de l'enceinte de carbonatation accélérée, tous les bétons subissent un prétraitement dans une enceinte climatique à température et humidité relative contrôlées pour atteindre les conditions optimales de carbonatation (66 % d'humidité relative). Il apparaît que le prétraitement des bétons pour l'essai de carbonatation accélérée, bien qu'essentiel pour l'obtention de résultats cohérents, n'est pas normalisé, et diffère suivant les études.

Pour arriver à l'état d'équilibre à 66 % d'humidité, les éprouvettes des différents bétons doivent subir un traitement d'un mois en enceinte climatique (contrôlée en T° et HR) suivi de deux à trois mois d'homogénéisation. Une étude préalable de désorption et d'adsorption d'eau des différents échantillons de bétons ayant un volume représentatif permet de prévoir les teneurs en eau correspondant aux conditions retenues, et ainsi connaître la masse d'eau que chaque échantillon doit atteindre. Ainsi, il devient possible d'accélérer volontairement les échanges grâce à des conditions environnementales plus sévères, sans oublier d'homogénéiser la masse d'eau dans l'échantillon. Pour cette phase d'homogénéisation, une proposition consiste à sceller les échantillons dans un sac étanche pour éviter tout échange avec l'extérieur et à chauffer le tout à une température inférieure à 60°C de manière à accélérer les phénomènes de transfert. Après refroidissement, l'échantillon devrait donc avoir la même masse d'eau, mais répartie de manière plus homogène.

- **Carbonatation accélérée**

En carbonatation accélérée, nous arrivons à la conclusion que les épaisseurs carbonatées des bétons à base de CEM II, du fait de leur plus faible teneur en portlandite, sont plus importantes que celles des bétons à base de CEM I. Par DRX, la carbonatation se traduit par une disparition de la portlandite, ce qui est totalement compatible avec le diagnostic à la phénolphthaleïne. La présence de portlandite détectée en DRX est donc un bon traceur pour suivre l'avancement de la carbonatation. Ceci est bien entendu valable pour la carbonatation de la portlandite, qui est le premier stade de carbonatation.

Les stades suivants de carbonatation ne peuvent pas être mis en évidence de la même manière puisque les hydrates réactifs (C-S-H) sont principalement amorphes et ne peuvent donc pas être détectés par DRX. Pour les bétons à base de CEM II, la carbonatation accélérée se traduit

par l'apparition de pics de diffraction associés à la formation de vatérite. Cet isomorphe métastable de la calcite est peut-être la conséquence d'un stade de carbonatation plus avancé, qui pourrait provenir de la carbonatation des C-S-H. Après 14 jours de carbonatation accélérée d'une pâte de CEM I, deux pics associés à la calcite sont distingués : celui de la calcite et celui de l'aragonite. Il s'agit dans les deux cas de carbonates, mais l'aragonite se distingue de la calcite sur le plan cristallographique. Cette forme de carbonate n'est observée que très rarement, cet isomorphe pourrait être un intermédiaire réactionnel lors de la transformation de la vatérite en calcite.

Le MEB permet d'identifier deux zones dégradées mais cependant différentes : une zone poreuse faiblement calcifiée et une zone densifiée carbonatée. Les observations au MEB permettent de mettre en évidence cette carbonatation, même sur de très faibles épaisseurs (à partir de 10 μm), alors que la pulvérisation à la phénolphthaléine ne peut diagnostiquer une absence de portlandite qu'à partir de 500 μm .

Par porosimétrie au mercure, la carbonatation se traduit à la fois par une baisse de la porosité inter-hydrates, son décalage vers les plus gros pores et l'augmentation de la porosité la plus fine. En dehors de toute carbonatation, pour une formulation à E/C élevé, il peut subsister même après plusieurs mois d'hydratation un reliquat de mode poral correspondant à la porosité inter-grains de ciment, tandis qu'avec des formulations à faible E/C, seule la porosité fine inter-hydrates est détectée.

L'ATG montre qu'à partir de deux mois de carbonatation accélérée des pâtes de ciment, il est possible de délimiter plusieurs modes de carbonates : le principal entre 724°C et 837°C, le second entre 674°C et 724°C et un troisième entre 577°C et 674°C. Parmi les familles de carbonates de la portlandite, il doit donc exister plusieurs types principaux comme témoignent ces trois modes. Dans un objectif de quantification, il est regrettable de constater que le principal mode de carbonatation se superpose avec la calcite issue des granulats.

- Carbonatation naturelle

La carbonatation naturelle est ici définie comme une ambiance correspondant aux conditions d'un laboratoire (20°C et 66 % d'humidité, taux de CO₂ de l'ordre de 0,03 %).

A l'aide du test de la phénolphthaléine, nous concluons que les pâtes de ciment ne présentent presque aucun signe de carbonatation en carbonatation accélérée, alors que leur épaisseur carbonatée en carbonatation naturelle est bien identifiable. Ceci est attribué au fait que la carbonatation accélérée de la surface tend à combler la microporosité superficielle du béton, freinant ainsi la diffusion du dioxyde de carbone, contrairement à la carbonatation naturelle

qui agit de manière plus diffuse sans totalement obstruer la porosité. Ainsi, nous observons au MEB que la carbonatation naturelle au bout d'un an génère dans le cas d'une pâte de ciment CEM II à $E/C = 0,27$ une altération 15 fois plus profonde (3 mm vs 200 μm) que la carbonatation accélérée au bout de 14 jours.

En ce qui concerne les bétons, ceux dont le rapport E/C est élevé présentent une épaisseur dégradée 2,4 fois plus grande au bout d'une journée de carbonatation accélérée par rapport à un an de carbonatation naturelle. Par contre, les bétons de faible rapport E/C présentent une très faible épaisseur carbonatée quel que soit le type de carbonatation étudiée.

Grâce à l'ATG, nous constatons que la carbonatation accélérée contribue davantage à la formation de familles de carbonates bien identifiées par rapport à la carbonatation naturelle. La calcite générée par carbonatation accélérée se distingue selon plusieurs modes identifiables, tandis que la calcite générée par carbonatation naturelle se décompose sur une plage de températures beaucoup plus étendue.

Ainsi, les études menées ici montrent que les protocoles de carbonatation accélérée peuvent se révéler moins agressifs que la carbonatation naturelle, notamment pour des pâtes de ciment à faible rapport E/C .

Perspectives

- Déterminer la courbe d'adsorption –désorption des matériaux permettra de cibler les masses d'eau à atteindre à la fin du prétraitement
- Comparer la carbonatation accélérée et naturelle des pâtes de ciment à E/C élevé
- Faire une étude plus poussée des carbonatations accélérée et naturelle :
 - Répartition de la teneur en eau pendant la carbonatation (gamma densimétrie, RMN)
 - Mieux caractériser le phénomène d'obturation de la porosité (mesure du coefficient de diffusion du gaz)

Carbonatation de bétons adjuvantés à base de ressources locales algériennes

Résumé:

La carbonatation est une pathologie qui affecte les matériaux à base de ciment tels que les bétons et les mortiers. Les zones carbonatées du matériau deviennent fragiles et perdent ainsi leur pouvoir de protection des aciers contre la corrosion. Les produits de corrosion engendrent alors une dégradation du béton pouvant aboutir à la ruine de la structure.

Six types de bétons adjuvantés et deux pâtes de ciments ont été formulés grâce à une étude rhéologique afin d'étudier l'effet de la carbonatation accélérée et naturelle sur la durabilité des bétons et des pâtes de ciments à base de ressources algériennes. Pour ce faire, plusieurs méthodes d'investigation sont utilisées, aussi bien à l'échelle macroscopique que microscopique.

En conclusion, le modèle rhéologique empirique développé peut être utilisé pour formuler des bétons résistants à la carbonatation. L'étude de la carbonatation démontre que le protocole accéléré, peut se révéler moins agressifs que la carbonatation naturelle, notamment pour des pâtes de ciment denses. Dans ce cas, la carbonatation accélérée de la surface tend à combler la microporosité superficielle du béton, freinant ainsi la diffusion du dioxyde de carbone, contrairement à la carbonatation naturelle qui agit de manière plus diffuse sans totalement obstruer la porosité. Moins les bétons sont compacts, plus le protocole accéléré s'avère effectif.

Mots clés : carbonatation, béton, adjuvant, pâte de ciment, rhéologie, porosité, corrosion, dioxyde de carbone, durabilité

Carbonation of adjuvant concretes based on local Algerian resources

Abstract:

The carbonation is a pathology which affects cement-based materials such as concretes and mortars. The carbonated skin of material becomes brittle and losses the protection of inner steels against corrosion. The corrosion products generate a degradation of the concrete which may lead to the collapse of the structure.

Six types of adjuvant concretes and two cement pastes have been designed by a rheological study in order to study the effect of accelerated and natural carbonation on the sustainability of concretes and cement pastes based on algerian resources. For this purpose, several investigation methods were used with both macroscopic and microscopic scales.

In conclusion, the empirical rheological model developed herein can be used to formulate concretes resistant to carbonation. The study of carbonation shows that the accelerated protocol may be less aggressive than the natural one, especially for dense cement pastes. In this case, the accelerated carbonation of the surface tends to fill up the superficial microporosity of the concrete, slowing down the production of carbon dioxide, contrary to the natural carbonation which acts more diffusely without completely obstructing the pores. The lesser compact is the concrete, the more effective is the accelerated protocol.

Keywords: carbonation, concrete, adjuvant, cement paste, rheology, porosity, corrosion, carbon dioxide, durability