

L'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales Matthieu Bertin

▶ To cite this version:

Matthieu Bertin. L'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales. Matériaux. Université Paris-Est, 2017. Français. NNT: 2017PESC1034. tel-01789687

HAL Id: tel-01789687 https://theses.hal.science/tel-01789687

Submitted on 11 May 2018

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.





nanocem

ECOLE DOCTORALE SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

Thèse présentée pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS-EST-MARNE-LA-VALLEE Spécialité : Structures et Matériaux

Par

Matthieu BERTIN

SUJET DE THESE

Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales

Soutenue le 27 novembre 2017 à Champs-sur-Marne devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Mme Carmen ANDRADE	Professeur, Universitat Politècnica de
		Catalunya, Espagne
	M. Geert DE SCHUTTER	Professeur, Université de Gand, Belgique
Président du jury :	M. Karim AIT-MOKHTAR	Professeur, Université de La Rochelle,
		France
Examinateurs :	M. Jean-Louis GALLIAS	Professeur, Université de Cergy-Pontoise,
		France
	M. Jan SKOCEK	Docteur, HeidelbergCement Technology
		Center GmhbH Liemen, Allemagne
	M. Bruno HUET	Docteur, LafargeHolcim Centre de
		Recherche, Saint-Quentin-Fallavier, France
Directrice de thèse :	Mme Véronique BAROGHEL-BOUNY	Docteur HDR, IFSTTAR Champs-sur-
	-	Marne, France
Conseiller d'étude :	M. Othman OMIKRINE METALSSI	Docteur, IFSTTAR Champs sur Marne,
		France

Remerciements

Mes remerciements vont au Professeur Carmen Andrade (Universitat politènica de Catalunya) et au Professeur Geert De Schutter (Université de Gand) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je tiens aussi à remercier le Professeur Karim AIT-MOKHTAR (Université de La Rochelle) d'avoir accepté d'être président du jury, le Professeur Jean-Louis Gallias (Université Cergy-Pontoise), le Dr Bruno Huet (LafargeHolcim R&D) et le Dr Jan Skocek (HeidelbergCement Technology Center GmbH) pour avoir accepté d'examiner cette thèse.

Je remercie ma directrice de thèse Véronique Baroghel-Bouny (IFSTTAR FM²D) pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, le laboratoire Formulation, Microstructure, Modélisation et Durabilité des matériaux de construction (FM²D). Ses nombreux conseils, ses corrections, sa disponibilité et son soutien ont rendu tout ce travail possible. J'ai également beaucoup appris à son contact.

Je remercie Othman Omikrine Metalssi (IFSTTAR- FM²D), mon conseiller d'études pour tout le temps passé sur mon projet de recherche, ses corrections ainsi que sa sympathie à mon égard notamment quand j'ai eu des petits soucis de santé.

Je remercie Nanocem pour le financement de cette thèse ainsi que tous les membres du consortium pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons pu avoir autour des matériaux cimentaires. Je souhaite en particulier remercier mes deux conseillers industriels Jan Socket et Bruno Huet dans le cadre de ce projet pour les nombreux conseils qu'ils m'ont donnés ainsi que pour leur sympathie. De plus, parmi Nanocem, je souhaite aussi remercier Leon Black, Hong Wong, Julia Herterich, Fabrizio Moro, Maurizio Marchi, Katja Fridj, Carmelo Di Bella et David Wahlbom. La bonne ambiance entre doctorants et les échanges « d'expériences » que l'on a pu avoir m'ont beaucoup apporté.

Tout ce travail n'aurait pas pu être accompli sans l'aide de nombreuses personnes.

- Je remercie Hong Wong et Andrew Morris de l'Imperial College pour avoir réalisé la caractérisation des coefficients de diffusion sur béton, ainsi que les discussions autour des propriétés de transport et leur sympathie lorsqu'ils m'ont accueilli dans leur laboratoire.
- Je remercie Elodie André et Elise Boiron du centre de recherche de Lafarge Holcim pour l'aide fournie pour les analyses DRX avec la méthode Rietveld. Je remercie Gérard Pham, Mouna et Bruno Huet pour l'aide apportée pour la mesure des coefficients de diffusion sur pâtes ainsi que leur équipe pour leur sympathie lors de mon séjour au LCR.
- Je remercie les techniciens du laboratoire FM²D : Jean Daniel Simitambe pour son aide lors des gâchées, Ingrid Lerebourg et Baraka Mohamed pour leur aide lors des essais notamment de perméabilités au gaz, les cup test ainsi que lors de l'emballage des éprouvettes et Jean-François Bouteloup pour son aide de manière générale. Je souhaiterai remercier chaleureusement Pauline Huart pour s'être occupé de tout

l'administratif lors de ma thèse avec les nombreuses missions et commandes dont les fameuses bouteilles de CO₂. Je remercie Baba Issa Ouro Koura pour son travail en tant que stagiaire que j'ai eu le plaisir d'encadrer.

- Je remercie Loïc Divet, directeur du laboratoire CPDM pour m'avoir permis l'accès aux installations de son laboratoire, Sandrine Marceau pour m'avoir formé au DVS. Je remercie Mickaël Saillio pour ses nombreuses discussions autour de la microstructure et la durabilité des matériaux cimentaires ainsi que pour son temps passé sur la correction de ce manuscrit. Je remercie Julien Vincent pour les nombreuses analyses DRX et ATG qu'il a effectués dans le cadre de cette thèse ainsi que Franck et Bruno pour les analyses ICP et Philippe.
- Je remercie Jean Claude Renault et Lenaïc Baron pour les essais de résistance en compression.
- Je remercie Myriam Duc du laboratoire SRO pour la formation et les nombreuses discussions autour de la DRX.
- Je remercie Bruno Hanock pour son aide afin de réparer et d'améliorer les dispositifs expérimentaux existants.
- Je remercie Véronique Bouteiller et Yolaine Tissier du laboratoire SDOA.

Je tiens à remercier le regretté Gilles Chanvillard qui a joué un rôle essentielle dans le lancement de cette thèse. Sans lui, je ne l'aurais certainement pas faite.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire FM²D, Teddy, Assia, Yushan, Marie, Mike, Aiman, Thao que j'ai eu le plaisir de côtoyer durant ces trois années, ainsi que tous les techniciens et doctorants travaillant dans les laboratoires du -1 pour leur bonne humeur et leurs nombreux coups de main où on comprend bien l'importance de l'entraide. Je remercie notamment Sylvain de m'avoir hébergé lorsque j'ai eu un problème de serrure chez moi.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille pour m'avoir supporté et soutenu lors de ces 3 ans.

Résumé

De nos jours, l'utilisation de liants à faible teneur en clinker est de plus en plus courante. Or la cinétique de réaction des additions minérales utilisées est plus lente que celle du clinker. Si les conditions de cure ne sont pas adaptées, le matériau aura une structure poreuse plus importante, ce qui le rendra plus sensible à la pénétration des agents agressifs extérieurs comme le CO_2 ou les CI^- . La carbonatation du béton est l'un des principaux phénomènes pouvant diminuer la durée de vie d'une structure en béton armé. En effet, elle entraine une diminution du pH de la solution interstitielle qui a pour conséquence une dépassivation des armatures, puis la corrosion de ces dernières si les conditions s'y prêtent.

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'impact de la carbonatation au jeune âge sur des liants à faible teneur en clinker. Pour cela l'étude se compose de deux aspects : le premier est l'étude de l'impact de l'hydratation et de la carbonatation sur les propriétés de transport et les isothermes de sorption hydrique, et le second est l'étude de l'impact du couplage hydratation-séchage-carbonatation sur la microstructure et la structure poreuse. Pour le premier aspect, les propriétés de transport étudiées sont la diffusion de l'O₂, la diffusion de la vapeur d'eau, la perméabilité à l'eau liquide qui sont des données d'entrée dans les modèles de carbonatation ainsi que la perméabilité aux gaz qui est un indicateur de durabilité. Pour le second aspect, l'impact du couplage est mesuré par ATG et DRX pour déterminer l'assemblage de phases. De plus, les essais de porosimétrie par intrusion de Mercure et des pesées hydrostatiques sont effectuées pour détecter le changement de la structure poreuse. Les matériaux étudiés sont des pâtes de ciment et des bétons avec un rapport eau/ liant de 0,57 pour chacun des trois liants suivants : CEM I, CEM I +30% de cendres volantes et CEM I +60% de laitiers.

Pour le premier aspect, les résultats montrent que pour les pâtes de CEM I le temps de cure a un faible impact sur les isothermes de sorption de vapeur d'eau s'il est compris entre 3 jours et 6 mois. Alors que, pour les pâtes de CEM I + 60% de laitier, l'augmentation du temps de cure accroit significativement la teneur en eau évaporable (pour HR=65%, t_{cure}=3 jours $\frac{m_{eau}}{m_{T=110FC}} = 14\%$ et pour t_{cure}=6 mois $\frac{m_{eau}}{m_{T=110FC}} = 34\%$)

dû à une augmentation de la teneur en C-S-H. D'autre part, la carbonatation entraine une diminution de la teneur en eau évaporable de l'échantillon, ainsi que l'amplitude de l'hystérésis. De plus, le gel de C-S-H a une porosité plus grossière. Par ailleurs, la carbonatation entraine une augmentation de la perméabilité aux gaz des matériaux. Pour le second aspect, les résultats montrent que l'utilisation d'additions minérales diminue la résistance à la carbonatation du matériau et que cette résistance augmente avec le temps de cure si l'échantillon contient des additions. La carbonatation de la portlandite, des C-S-H et des aluminates est concomitante. De plus, pour les matériaux au laitier, les résultats montrent qu'ils sont plus sensibles à la carbonatation des C-S-H et des aluminates que les CEM I. En effet quand le rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de Portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté est calculé, il vaut 1,8 pour le CEM I et environ 3,5 pour les matériaux au laitier. Enfin, la carbonatation entraine une diminution du degré de saturation de l'échantillon. En effet, le degré de saturation à la surface de l'échantillon passe de 50 % à 35 % après carbonatation pour les échantillons de CEM I et de 50 % à 5 % pour les échantillons de CEM I + 60% de laitier. Cette diminution peut s'expliquer par la diminution de la surface spécifique qui est divisée par 2 après carbonatation due à la décalcification des C-S-H. Même si la carbonatation entraine une diminution de porosité cette dernière est trop faible dans ce cas pour contrer cet effet.

Mots clés : béton, pâte de ciment, séchage, carbonatation, additions minérales, propriétés de transport, isotherme de sorption hydrique, microstructure, structure porale, porosimétrie par intrusion de mercure, profil de saturation, ATG, DRX Rietveld.

Abstract

Nowaday, low clinker content binders are used more and more often. But the kinetics reactions of the supplementary cementitious materials (SCM) are slower than this one of clinker. If the curing conditions are not adapted, material will have a bigger pore structure and becomes more sensitive to the ingress of aggressive species from the environment like the CO_2 or Cl⁻. Carbonation is one of main phenomena which can lead to decrease the life time of reinforced concrete structure. Indeed, it leads to a decrease of pore solution pH which leads to the depassivation of rebar. Then these rebars can be corroded if the conditions are appropriate.

The aim of this thesis is to study the impact of carbonation at early age for binder with a low clinker content. This study was composed of two aspects: the first one is focus on the impact of hydration and carbonation on the transport properties and the water vapour sorption isotherms (WVSI), and the second one is focus on the impact of coupling hydration – drying-carbonation on the microstructure and the pore structure. For the first aspect, the studied transport properties was O2 diffusivity, water vapour diffusivity, water liquid permeability which are inputs for carbonation modelling and the intrinsic gas permeability which is a durability factor. For the second aspect, the coupling impact was measured by TGA and DRX to determine the phase assemblage; moreover Mercury intrusion porosimetry (MIP) and hydrostatic weigh were carried out to measure the change in the pore structure. The studied materials were cement pastes and concretes with water to binder ratio of 0.57 with one of the following binders: CEM I, CEM I +30% PFA and CEM I + 60% GGBS.

For the first part, results show that a curing time between 3 days and 6 months has a low impact on the WVSI for the CEM I paste. Whereas, in the CEM I +60% GGBS paste, when the curing time increases, the water content increases (for a RH=65%, $t_{curing}=3$ days $\frac{m_{water}}{m_{T=1100C}}=14\%$ and for $t_{curing}=6$ months

 $\frac{m_{water}}{m_{T=1100^{\circ}C}}$ = 34%), this is due to the increase of the C-S-H content. Moreover, carbonation leads to decrease

the water content and the hysteresis becomes flat. Additionally, carbonation leads to increase the intrinsic gas permeability. For the second part, the results show that the use of SCM decreases the carbonation resistance and this resistance increases with the curing time. Carbonation of Portlandite, C-S-H and aluminates occurs in the same time. Moreover, the CEM I +60% GGBS paste are more sensitive to the carbonation of C-S-H and aluminates than the CEM I paste. Indeed, the molar variation of CaCO3 to the molar variation of Portlandite ratio has a value around 3.5 for the CEM I +60% GGBS and 1.8 for the CEM I. Finally, carbonation leads to decrease the water saturation degree at the surface of sample. Indeed, the degree of saturation at the surface of the sample increases from 50% to 35% after carbonation for the CEM I paste and from 50% to 5% for the CEM I +60% GGBS paste. This decrease can be explained by the decrease of the BET specific surface which is divided by 2 after carbonation. It is due to the decalcification of C-S-H. Although carbonation leads to a decrease of porosity, this one is too small in this case to counter this effect.

Key words: concrete, cement paste, drying, carbonation, Supplementary cementitious materials, transport properties, WVSI, microstructure, pore structure, MIP, saturation degree, TGA, Rietveld XRD

Sommaire

Remerciem	ents	2
Résumé		4
Abstract		5
Tables des	figures	10
Liste des ta	bleaux	
Liste des al	préviations et acronymes	24
Notations.	2	
Abréviatio	ns	
Notations of	cimentaires	
Nomenclat	ure des échantillons	25
Introductio	n générale	
Chapitre I :	Etat de l'art	
I.1. Intro	oduction	32
I.2. Asp	ect chimique et leurs impacts sur la microstructure	32
I.2.1.	L'hydratation des matériaux cimentaires	
I.2.2.	La carbonatation des matériaux cimentaires	
I.2.2.1.	Réaction de carbonatation	
I.2.2.2.	Le polymorphisme	
I.2.2.3.	Conséquences de la carbonatation sur la microstructure	47
I.3. Les	phénomènes de transport	
I.3.1.	Les différents types de transport	
I.3.2.	Les échanges hydriques	51
I.3.3.	Isotherme de sorption à la vapeur d'eau	54
I.3.4.	La diffusion du CO ₂	57
I.4. Les	phénomènes couplés	
I.4.1.	Hydratation-échanges hydriques	59
I.4.2.	Echanges hydriques-carbonatation	
I.4.3.	Hydratation-échanges hydriques-carbonatation	67
I.5. Con	clusion	68
Chapitre II	: Matériaux et méthodes expérimentales	69

II.1. Introduction
II.2. Matériaux de l'étude69
II.2.1. Le ciment et les additions minérales
II.2.2. Les bétons
II.2.3. Les pâtes de ciment
II.2.4. Les systèmes mimics71
II.3. Protocoles et méthodes d'essais
II.3.1. Fabrication et conditions de cure des matériaux
II.3.2. Méthodes d'essais pour les isothermes de sorption à la vapeur d'eau et les propriétés de transport
II.3.3. Méthodes d'analyses
II.3.3.1. Mesure de front de carbonatation par indicateur coloré
II.3.3.2. Détermination des teneurs en portlandite et CaCO ₃ et estimation du degré d'hydratation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)
II.3.3.3. Détermination de l'assemblage de phases par Diffraction des Rayons X (DRX)
II.3.3.4. Détermination des profils des porosités et des degrés de saturation en eau 92
II.3.3.5. Détermination de la distribution de taille des pores et du facteur de formation par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (MIP)
II.4. Conclusion sur les matériaux et les méthodes utilisées
Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains. Impact de l'hydratation sur ces propriétés
III.1. Introduction
III.2. Caractérisation des teneurs en portlandite et en CaCO ₃ , du degré d'hydratation et de la structure porale des matériaux utilisés
III.3. Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption
III.4. Impact de l'hydratation sur le transport en phase liquide. Estimation de la perméabilité à l'eau liquide par la méthode de Katz-Thompson
III.5. Impact de l'hydratation sur les propriétés de transport en phase gazeuse
III.5.1. Perméabilité intrinsèque aux gaz des bétons
III.5.2. Diffusion de l' O_2 sur pâtes
III.5.3. Expériences d'essai à la coupelle sur des pâtes de ciment
III.6. Synthèse de l'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport

IV.1. Introduction118
IV.2. Caractérisation des teneurs en portlandite et CaCO ₃ ainsi que de la structure porale des matériaux utilisés
IV.2.1. Les pâtes de ciment
IV.2.2. Les bétons
IV.3. Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption
IV.4. Impact de la carbonatation sur le transport liquide : perméabilité à l'eau liquide 127
IV.5. Impact de la carbonatation sur le transport en phase gazeuse
IV.5.1. Perméabilité intrinsèque aux gaz sur bétons
IV.5.2. Diffusion de l'O ₂ sur pâtes de ciment et bétons
IV.5.3. Expériences d'essai à la coupelle sur des pâtes de ciment
IV.6. Synthèse de l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transports
Chapitre V: Impact du couplage hydratation-séchage sur les profils
d'assemblages de phases et la structure porale
V.1. Introduction
V.2. Impact du liant et du temps de cure sur l'assemblage de phases pour les pâtes et les
bétons
V.2.1. Profils du degré de saturation135
V.2.2. Profils de teneur en Portlandite et CaCO ₃ pour les pâtes de ciment 140
V.2.3. Evolution du degré d'hydratation143
V.3. Impact du liant et du temps de cure sur la cinétique de perte de masse pour les pâtes et les bétons au cours du séchage
V.4. Impact du liant et du temps de cure sur la structure porale pour les pâtes et bétons au
V 4.1 L as pôtes de siments
V.4.1. Les pares de ciments
V.4.2. Les detoils
de phases et la structure porale
Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les
profils d'assemblages de phases et la structure porale164
VI.1. Introduction
VI.2. Impact du liant et du temps de cure sur les cinétiques164

VI.2.1. Cinétiques de perte de masse164
VI.2.2. Cinétiques de carbonatation dans des conditions naturelles et accélérées 167
VI.3. Impact du liant et du temps de cure sur l'assemblage de phases pour les pâtes et les bétons
VI.3.1. Profil de teneur en Portlandite et CaCO ₃ pour les pâtes de ciment
VI.3.2. Profils de porosité à l'eau177
VI.3.3. Profils de degré de saturation
VI.4. Impact du liant et du temps de cure sur la structure porale pour les pâtes et les
VI.4.1. Les pâtes de ciment
VI.4.2. Les bétons
VI.5. Synthèse de l'impact du couplage hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblage de phases et la structure porale
Chapitre VII : Synthèse des résultats en fonction du liant et du type d'exposition
VII.1. Introduction
VII.2. CEM I
VII.3. CEM I + 30 % de cendres volantes
VII.4. CEM I + 60 % de laitier
VII.5. Conclusion
Conclusion et perspectives
Conclusion
Perspectives
Bibliographie
Annexe A : Calcul de formulation d'un système mimics pour une pâte de ciment
contenant un liant binaire
1. Cas général
 Cas pratique avec le calcul pour le système mimic de la pâte de CEM I +60% de laitier (GGBS)
Annexe B : Calcul de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett, et Teller 1938)
Annexe C : Exemples de diffractogramme obtenus par DRX

Tables des figures

Figure 1 : Structure de la töbermorite, structure de type "drejeketten". Il y a 2 types de tétraèdres : B les tétraèdres pontants et P les tétraèdres non pontant (Richardson, 2008)34
Figure 2 : Cristaux de Portlandite vu au MEB (Thiery, 2005)
Figure 3 : Structure lamellaire des phases AFm (Baquerizo et al., 2015)
Figure 4 : Aiguilles d'ettringite observée au MEB (Nishikawa et al. 1992)
Figure 5 : Degré d'hydratation du ciment en fonction du temps. T-1H ciment Portland, T-L ciment mélangé à base de cendres volantes (Feng et al. 2004)
Figure 6: Evolution du degré d'hydratation
Figure 7 : Représentation schématique des pores dans une pâte de ciment selon le modèle de Jennings tiré de (Nguyen, 2009)
Figure 8 : Evolution du diamètre critique en fonction du temps d'hydratation (Berodier and Scrivener, 2015)
Figure 9 : Spéciation des carbonates en fonction du pH (Antoine Morandeau 2013)
Figure 10 : Principales espèces chimiques impliquées dans la carbonatation (Antoine Morandeau 2013)
Figure 11 : Répartition des polymorphes de carbonate de calcium en fonction du pH et de la température (Tai et Chen 1998)
Figure 12 : Rapport de la porosité capillaire sur la porosité totale en fonction du rapport Eau/Liant (Ngala and Page, 1997)
Figure 13 : Image par microscopie électronique à transmission pour une pâte de CEM I + 60 % GGBS curée 28 jours (a) non carbonatée et (b) après 60 jours soumis à une concentration de CO_2 ambiante (Herterich 2017)
Figure 14 : Influence du taux de substitution par du laitier sur la profondeur de carbonatation (Q. Wang et al. 2013)
Figure 15 : Impact de la concentration de CO_2 sur la structure porale d'une pâte de CEM I (a) et une pâte de CEM I + 50 % de laitier (b) avec un E/L de 0,50 et curées 7 jours à RH > 95 % (Bier 1986)
Figure 16 : Les différents types de diffusion (Sercombe et al. 2007)
Figure 17 : Schéma du transport par évaporation-séchage (Xi et al. 1994)
Figure 18 : Représentation schématique de deux modes de transport (Zhang, 2014)51
Figure 19 : Ratio de la variation de masse due à l'un des 2 modèles simplifiés sur la variation de masse totale calculée avec le modèle complet en fonction de l'humidité relative extérieur (Thiery et al., 2007)
Figure 20 : Représentation des différentes zones de sorption (Auroy, 2014.)

Figure 21 : Représentation des 6 types d'isotherme d'adsorption selon les recommandations de l'I.U.P.A.C (Sing, 1985)
Figure 22 : Exemple de courbe de sorption isotherme (Baroghel-Bouny, 2007)56
Figure 23: Prise de masse d'échantillon durant un essai de carbonatation accélérée (Marta Castellote et al. 2009)
Figure 24 : Impact de l'humidité relative su le coefficient de diffusion effectif du CO_2 et de l' O_2 pour différents rapport E/C (Yves F. Houst et Wittmann 1994)
Figure 25 : Impact de la porosité sur le coefficient de diffusion de O_2 et du CO_2 à une humidité relative de 55 % pour des pâte de ciment (Yves F. Houst et Wittmann 1994)
Figure 26: Profil de degrés d'hydratation après 14 jours de séchage et un temps de cure de 24h pour un béton avec un $E/C = 0,45$ (Nguyen 2009)
Figure 27: Evolution de la distribution de tailles des pores (a) et des modes poreux (b) en fonction de la profondeur pour un béton avec un $E/C = 0,45$, un temps de cure de 24 h et un séchage à HR = 50 % pendant 14 jours (Nguyen 2009)
Figure 28 : Cinétique de perte de masse des pâtes de CEM I pour différentes durées de cure.
Figure 29 : Retrait de séchage ultime en fonction de l'humidité relative (Carmelo Di Bella, Wyrzykowski, et Lura 2017)
Figure 30 : Impact de l'humidité relative sur le degré de carbonatation (Vénuat 1978)63
Figure 31 : Isothermes de désorption à la vapeur d'eau pour des pâtes de CEM I non carbonatées et carbonatées avec $[CO_2] = 50 \%$. NC = non carbonaté, C = carbonaté – C45 : $E/C = 0,45$ et C80 : $E/C = 0,80$ (Mickaël Thiery et al. 2012)
Figure 32 : Isothermes de désorption à la vapeur d'eau pour le matériau sain (en bleu) et pour le matériau carbonaté (en rouge) – PIII : pâte de CEM III/A avec $E/L = 0,40$ et PV : pâte de CEM V/A avec $E/L = 0,40$ (Auroy et al. 2015)
Figure 33: Evolution dimensionnelle dans le temps du retrait des échantillons carbonatés et de référence à T= 20° C et Rh= $65 \pm 5 \%$ (Omikrine Metalssi 2006)
Figure 34: Retrait radial pour une pâte de ciment blanc et pour une pâte de ciment blanc avec 30 % de fumée de silice durant la décalcification dans une solution de NH_4NO_3 (J. J. Chen, Thomas, et Jennings 2006)
Figure 35 : Relation entre le retrait à l'équilibre et l'humidité relative pour des mortiers – A = séchage ; B = séchage puis carbonatation ; C = séchage et carbonatation concomitants – Mortar 3 : $E/C = 0,399$ et mortar 4 : $E/C = 0,678$ (Kamimura, Sereda, et Swenson 1965) 67
Figure 36 : Evolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps de cure (1, 3, 6 ou 18 mois) et du taux de subtitution en laitier (0, 50, 70 ou 85 %) exposé à $[CO_2] = 10 \% .68$
Figure 37 : Les courbes granulométriques des additions obtenues par granulométrie laser 69
Figure 38: Principe des systèmes mimics (Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015) 72

Figure 39 : Protocole de préconditionnement pour les propriétés de transport dans le cas des matériaux mimics et des pâtes matures – m : mois
Figure 40 : Exemple de courbes obtenues par la méthode DVS – courbe rouge : suivi de masse, courbe bleue : suivi de l'humidité relative
Figure 41: Photo du perméamètre CEMBUREAU (a) et schéma de principe de fonctionnement du perméamètre au gaz (« Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci » 2011) (b)
Figure 42 : Schéma de principe du dispositif
Figure 43: Photo de la cellule de mesure de diffusivité à l'oxygène utilisée pour les bétons (a) et schéma de principe de cette dernière (b)
Figure 44 : Dispositif expérimental pour la méthode de la coupelle (a) (Godin 2000) et schéma du dispositif de l'essai à la coupelle (b)
Figure 45: Echantillon scié de pâte de ciment (a) et de béton (b)
Figure 46 : Dispositifs de carbonatation (a) incubateur à CO ₂ et (b) enceintes de carbonatation accélérée
Figure 47: Protocole pour l'étude du couplage hydratation-séchage-carbonatation
Figure 48 : Lyophilisateur
Figure 49 : Front de carbonatation détecté par projection de phénolphtaléine (Mickaël Thiery 2005)
Figure 50: Exemple de courbes obtenues par ATG/ATD
Figure 51: Cinétiques de perte de masse et comparaison entre échantillons tranchés et non tranchés pour une pâte de CEM I (a) et pour un béton à base de CEM I +30 % de cendres volantes (b)
Figure 52 : Porosimètre à Mercure
Figure 53 : Volume de mercure cumulé et distribution de taille de pores d'une pâte de CEM I curée 3 jours (a) et détermination de d_h et d_e par maximisation de d3S(d) et d.S(d) (b)95
Figure 54: Teneurs en portlandite et CaCO ₃ obtenues par ATG (a) et estimation du degré d'hydratation obtenu à partir de la teneur en eau liée par ATG (b)
Figure 55 : Comparaison des porosités accessibles à l'eau et au mercure (a), évolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation (b) – {PCQ : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM : pâte de CEM I, PCQS : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier, XXX t3 : pâte âgée de 3 jours, XXX t28 : pâte âgée de 28 jours, XXXS_D : pâte curée 3 jours et âgée de 2 mois, XXX_D : pâte curée 6 mois ,CEM I : pâte de CEM I et CEM III pâte de CEM I + 60 % de laitier}

Figure 56 : Comparaison des distributions de tailles de pores obtenues par MIP pour l'échantillon curé 3 jours pour la mesure des propriétés de transport avec un échantillon dont

l'hydratation a été stoppée à 3 jours et une autre à 28 jours pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)
Figure 57 : Comparaison des distributions de taille de pores obtenues par MIP entre le système mimic, un échantillon curé 3 jours et un autre curé 6 mois pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I +60% de laitier (b)
Figure 58 : Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption la vapeur d'eau à T= 25° C pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)105
Figure 59 : Impact de l'hydratation sur la surface spécifique obtenu avec la méthode BET (a), la teneur en C-S-H obtenue à partir de l'isotherme de sorption (b) et la comparaison entre la teneur en C-S-H obtenue à partir de l'isotherme de sorption et la perte de masse entre 105 et 300°C (c)
Figure 60 : Impact de l'hydratation sur la distribution de taille de pores du gel des C-S-H pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) 107
Figure 61 : Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption pour les PCM (a) et pour les P6S (b)
Figure 62 : Comparaison entre les différents échantillons de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K_1) obtenue par Katz-Thompson et du diamètre critique (a) et évolution de K_1 avec le degré d'hydratation (b)
Figure 63 : Evolution de la perméabilité intrinsèque aux gaz en fonction du degré de saturation pour trois liants : CEM I (CCM), CEM I + 30 % PFA (C3P), CEM I + 60 % GGBS (C6S) après 6 mois de cure sous eau
Figure 64 : Impact de l'hydratation sur la diffusion à l'O ₂ 114
Figure 65 : Evolution de la perméabilité hydrique (π hydrique) en fonction de l'humidité relative pour les systèmes à base de CEM I (a) et ceux à base de CEM I + 60 % de laitier (b)
Figure 66 : Teneurs en portlandite et en CaCO ₃ obtenues par ATG par rapport à la masse de liant (a) et évolution du degré de carbonatation (DoC) ainsi que du rapport de la variation molaire de CaCO ₃ entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) (b) 121
Figure 66 : Teneurs en portlandite et en CaCO ₃ obtenues par ATG par rapport à la masse de liant (a) et évolution du degré de carbonatation (DoC) ainsi que du rapport de la variation molaire de CaCO ₃ entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) (b) 121 Figure 67 : Comparaison de la porosité accessible à l'eau (Φ eau) et la porosité au mercure (Φ Hg) sur pâtes de ciment saines et carbonatées (a) et évolution de la porosité à l'eau en fonction du DoC (b)
Figure 66 : Teneurs en portlandite et en CaCO ₃ obtenues par ATG par rapport à la masse de liant (a) et évolution du degré de carbonatation (DoC) ainsi que du rapport de la variation molaire de CaCO ₃ entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) (b) 121 Figure 67 : Comparaison de la porosité accessible à l'eau (Φ eau) et la porosité au mercure (Φ Hg) sur pâtes de ciment saines et carbonatées (a) et évolution de la porosité à l'eau en fonction du DoC (b)

Figure 70 : Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau à $T = 25^{\circ}C$ pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées (b) curées 3 jours {D : non carbonaté, C : carbonaté}
Figure 71 : Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau à T = 25° C pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois {D : non carbonaté, C : carbonaté}
Figure 72 : Impact de la carbonatation au jeune âge et sur matériaux matures sur la surface spécifique obtenue par la méthode BET
Figure 73 : Impact de la carbonatation sur la structure porale obtenue par la méthode BJH pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) {D : non carbonaté, C : carbonaté}
Figure 74 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois
Figure 75 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K_l) obtenue avec le modèle de Katz-Thompson ainsi que sur le diamètre critique (d_c)
Figure 76: Impact de la carbonatation et du degré de saturation sur la perméabilité intrinsèque au gaz pour le CEM I (a) et le CEM I + 30 % de cendres volantes (b) {D : non carbonaté, C : carbonaté, xp : expérimental, cal : calculé}
Figure 77 : Impact de la carbonatation et du degré de saturation sur la perméabilité intrinsèque au gaz pour les CEM I + 60 % de laitier (a) et sur les trois bétons étudiés (b)
Figure 78: Impact de l'humidité relative et de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à IO_2 pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) 131
Figure 79 : Impact de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à l'O ₂ pour les bétons à base de CEM I {CCM}, CEM I + 30 % de cendres volantes {C3P} et CEM I + 60 % de laitier {C6S} après un séchage à T = 45°C, HR = 3 % sous vide jusqu'à masse constante (variation de masse < 0,05 % / 24 h)
Figure 80 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité à la vapeur d'eau (π) pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois dans l'eau {D : non carbonatée, C : carbonatée}
Figure 81 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les pâtes de CEM I curées 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b) – Conditions de séchage : $RH = 63,2 $ %, $T = 20^{\circ}C$ et $[CO_2] = 0$ %- la ligne pointillée correspond à une humidité relative de 80 % pour un temps de cure de 6 mois en dessous de cette humidité relative, l'hydratation des C ₃ S est stoppée (Flatt, Scherer, et Bullard 2011). 136
Figure 82 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ces profils

60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ces profils (b)) – Conditions de séchage : RH = 63,2 %, T = 20°C et [CO₂] = 0 %- la ligne pointillée correspond à une humidité relative de 80 % pour un temps de cure de 6 mois, en dessous de cette humidité relative, l'hydratation des C₃S est stoppée (Flatt, Scherer, et Bullard 2011). 137

Figure 83 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les bétons à base de CEM I curés 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b)... 138

Figure 86 : Evolution du profil de teneur en portlandite obtenu par ATG pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure de 3 jours et 28 jours (b). 141

Figure 94 : Comparaison entre l'estimation du degré d'hydratation (DoH) en couplant l'ATG avec la DRX avec celui estimé seulement par la teneur en eau liée déterminée par ATG 147

Figure 95 : Cinétiques de séchage des pâtes de CEM I (a) et des bétons à base de CEM I (b) curées 3 jours et 28 jours dans l'eau à HR = $63,2 \pm 1$ %, T = 20 ± 1 °C et [CO₂] = 0 % 149

Figure 97 : Cinétiques de séchage des pâtes (a) et des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier (b) curés 3 jours et 28 jours dans l'eau à HR=63,2 \pm 1 %, T=20 \pm 1 °C et [CO ₂]=0 %
Figure 98 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 99 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 100 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 101 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 102 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 103 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 104 : Evolution de la perméabilité au liquide (K_int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)156
Figure 105 : Evolution de la perméabilité au liquide (K_int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)
Figure 106 : Evolution de Alpha (volume de mercure piégé obtenu par MIP) pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)
Figure 107 : Evolution de Alpha (volume de mercure piégé obtenu par MIP) pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b) 158
Figure 108 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 109 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)
Figure 110 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Figure 111 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 jours (a) et impact Figure 112 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)160 Figure 113 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 Figure 114 : Cinétiques de perte de masse pour les pâtes de CEM I (a) et les bétons à base de CEM I (b) - D : conditions de séchage (HR = $63,2 \pm 1$ %, T = $20 \pm 1^{\circ}$ C, [CO₂] = 0 %), C : couplage séchage-carbonatation (HR = $63,2 \pm 1$ %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en Figure 115 : Cinétique de perte de masse pour les pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes (a) et les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (b) - D : conditions de séchage $(HR = 63.2 \pm 1 \%, T = 20 \pm 1^{\circ}C, [CO_2] = 0 \%), C$: couplage séchage-carbonatation $(HR = 10^{\circ}C)$ $63,2 \pm 1$ %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en pointillée correspond au passage de $[CO_2] = 0 \%$ à 3 % après 28 jours de séchage......166 Figure 116 : Cinétiques de perte de masse pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (a) et les bétons à base de CEM I +60% de laitier (b) - D : condition de séchage (HR = $63,2 \pm 1$ %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 0 %), C : couplage séchage-carbonatation (HR = 63, 2 \pm 1 %, T = 20 \pm 1 °C, $[CO_2] = 3 \pm 0.3$ %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en pointillée correspond au passage de $[CO_2] = 0$ % à 3 % après 28 jours de Figure 117 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation accélérée

 Figure 124 : Evolution du profil de teneur en portlandite pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) $-D : T = 20 \pm 1 \text{ °C}$, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 % 173

Figure 125 : Evolution du profil de teneur en CaCO₃ pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : $T = 20 \pm 1$ °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : $T = 20 \pm 1$ °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 % 173

Figure 133 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les pâtes de CEM I entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours

 Figure 145 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité au liquide (K int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison Figure 146 : Impact de la carbonatation sur la distribution de la taille des pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 0,0 et 1,1 cm avec un temps de cure de 3 jours ou 28 jours dans l'eau pour les bétons à base de CEM I (a), ceux à base de CEM I + 30 % de Figure 147: Principe des systèmes mimics (Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015) Figure 148 : Evolution de 1/(W(1/RH-1)) en fonction de RH – W teneur en eau par rapport à Figure 149 : Diffractogramme obtenu par DRX d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours conservée dans l'eau. Ligne rouge : difractogramme expérimental, ligne bleue : ajutement du diffractogramme obtenue par la méthode Rietveld - Co: corindon, Ms: Figure 150 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau $-t_0$: sortie de cure, C: calcite, Co: corindon, E: ettringite, Ms: monosulfoaluminate, P: Figure 151 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau $-t_0$: sortie de cure, C: calcite, Co: corindon, E: ettringite, Ms: monosulfoaluminate, P: Figure 152 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau $-t_0$: sortie de cure, C: calcite, Co: corindon, E: ettringite, Ms: monosulfoaluminate, P: Figure 153 : Diffractogrammes obtenus par DRX à différentes profondeurs d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 28 jours conservée dans l'eau $-t_0$: sortie de cure, C: calcite,

Liste des tableaux

Tableau 1: Composition du clinker (Baron et Ollivier 2008) 33
Tableau 2 : Composition chimique des laitiers (Alexandre et Sebileau 1998)
Tableau 3 : Classification des pores de la pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis (H.M. Jennings et Tennis 1994) tiré de (Nguyen 2009)
Tableau 4:Trois polymorphes du carbonate de calcium : calcite, aragonite, vatérite (Antoine Morandeau 2013) 47
Tableau 5: Valeur des paramètres p et q pour calculer k _{rl}
Tableau 6: Composition chimique du ciment et des additions par spectrométrie defluorescence des rayons X
Tableau 7: Composition minéralogique potentielle selon le calcul de Bogue du CEM I 52.5R
Tableau 8: Formulation des bétons
Tableau 9: Formulation des pâtes de ciment
Tableau 10: Les degrés d'hydratation des pâtes de ciment à 3 jours mesurés par analyse d'image (Herterich 2017)
Tableau 11: Formules des matériaux mimics
Tableau 12 : Récapitulatif des matériaux utilisés pour les mesures des propriétés de transportet hydriques
Tableau 13 : Récapitulatif des conditionnements pour les différents matériaux utilisés pour lesmesures des propriétés de transport et hydriques
Tableau 14 : Détail des matériaux utilisés
Tableau 15: Récapitulatif des échantillons de pâte de ciment pour la mesure de la diffusivité d'O ₂
Tableau 16 : Récapitulatifs des échantillons de béton pour la mesure de D ₀₂
Tableau 17 : Les 5 couples d'humidité relative étudiés
Tableau 18 : Plages de décomposition des espèces (Antoine Morandeau 2013)
Tableau 19 : Détermination de la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment utilisé dans cette étude
Tableau 20 : Comparaison des saturations et porosités apparentes obtenues sur des pâtes deciment entre des échantillons tranchés et non tranchés
Tableau 21 : Nomenclatures et prétraitements des matériaux
Tableau 22 : Les valeurs de deux paramètres ajustés de la relation de l'équation 70 de sorptionà la vapeur d'eau109

Tableau 23 : Impact de l'âge du matériau sur le diamètre critique ainsi que sur la perméabilitéintrinsèque à l'eau liquide calculée par Katz-Thompson111
Tableau 24: Résultats des trois paramètres ajustés 112
Tableau 25 : Impact de l'âge sur le coefficient de diffusion à l'O ₂ 114
Tableau 26 : Nomenclatures des matériaux 119
Tableau 27 : Prétraitements des échantillons 119
Tableau 28 : Impact de la carbonatation sur la porosité accessible à l'eau
Tableau 29 : Valeurs obtenues pour les deux paramètres du modèle utilisé pour les isothermes de sorption 127
Tableau 30: Impact de la carbonatation sur le diamètre critique et sur la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide
Tableau 31: Valeurs des paramètres après ajustement 130
Tableau 32 : Impact de l'humidité relative et de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à l'O ₂ pour les pâtes de CEM I et les pâtes de CEM I + 60% de laitier 132
Tableau 33: Impact de la carbonatation sur le coefficient de diffusion des bétons à base de CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier
Tableau 34 : Les valeurs des pentes des régimes diffusifs pour les pâtes de ciment et les bétons 151
Tableau 35 : Comparaison des pentes des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitierobtenues avec les données expérimentales ainsi que par le modèle dePapadakis pour un âge de3 jours et de 6 mois
Tableau 36 : Evolution du rapport de variation molaire de CaCO ₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) au cours du temps et en fonction du temps de cure pour les pâtes de CEM I
Tableau 37 : Evolution du rapport de variation molaire de CaCO ₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm au cours du temps et en fonction du temps de cure pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier
Tableau 38 : Variation de la porosité de surface entre le cas non carbonaté et le cas carbonaté en fonction du temps de cure
Tableau 39 : Impact du temps de cure et de la carbonatation sur la microstructure et les propriétés de transport des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitier – $\Delta n_CC/\Delta n_CH$: le rapport de la variation molaire de CaCO ₃ entre l'état carbonataté et l'état non carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté
Tableau 40 : Impact de la carbonatation sur la porosité, le coeffidcient de diffusion à l' O_2 et la perméabilité au gaz des trois bétons – Partiellement carbonaté correspond au matériau non

totalement carbonaté, Carbonaté : correspond aux résultats obtenus par calcul du volume carbonaté
Tableau 41 : Impact du séchage et de la carbonatation sur les profils microstructuraux des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitiers – DoH : degré d'hydratation, C : carbonatation à T = 20 °C, HR = 63 % et $[CO_2] = 3 \%$
Tableau 42 : Impact du séchage et de la carbonatation sur les profils microstructuraux des trois bétons (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes, CEM I + 60 % de laitier) $-C$: carbonatation à T = 20 °C, HR = 63% et [CO ₂] = 3 % ; les valeurs en rouge sont les valeurs aberrantes
Tableau 43 : Formulation de la pâte de CEM I + 60 % de laitier (P6S) 221
Tableau 44 : Masse volumique des solides utilisés
Tableau 45: Formulation dusystème mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitierâgée de 3 jours222

Liste des abréviations et acronymes

Notations

d	Diamètre de pore
d _c	Diamètre critique
D	Coefficient de diffusion à la vapeur d'eau
D _{O2}	Coefficient de diffusion à l'O ₂
K ₁	Perméabilité intrinsèque à l'eau liquide
Kg	Perméabilité intrinsèque aux gaz
Φ_{eau}	Porosité accessible à l'eau
$\Phi_{ m Hg}$	Porosité au mercure
π	Perméabilité à la vapeur d'eau
S	Degré de saturation
Т	Température
[CO ₂]	Concentration de CO ₂

Abréviations

ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brubauer (S.), Emmett (P.H.) & Teller (E.)
BJH	Barrett (E.P.), Joyner (L.G.) & Halenda (P.P.)
DRX	Diffraction aux rayons X
DVS	Dynamic vapour sorption
DoH	Degré d'hydratation
DoC	Degré de carbonatation
HR	Humidité relative
MIP	Porosimétrie par intrusion de mercure
MSE	Erreur quadratique moyenne
RMN	Raisonance Magnétique Nucléaire

Notations cimentaires

А	Al_2O_3	Alumine
С	CaO	Oxyde de calcium
F	Fe ₂ O ₃	Oxyde ferrique
Н	H_2O	Eau
S	SiO ₂	Silice
\overline{S}	SO ₃	Trioxyde de soufre
\overline{C}	CO_2	Dioxyde de carbone

AFm	Aluminate monosubstitué
AFt	Trisulfoaluminate
C_2S	Bélite
C_3S	Alite
C ₃ A	Aluminate tricalcique
C ₄ AF	Alumino-ferrite tétracalcique
C-A-S-H	Alumino-silicates de calcium hydratés
$C\overline{C}$	Carbonate de calcium
СН	Portlandite
C-S-H	Silicates de calcium hydratés

Nomenclature des échantillons

Notation	Type de matériau	Liant
РСМ	Pâte de ciment	CEM I
P3P	Pâte de ciment	CEM I + 30 % de cendres volantes
P6S	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier
ССМ	Béton	CEM I
C3P	Béton	CEM I + 30 % de cendres volantes
C6S	Béton	CEM I + 60 % de laitier

XXX-D Matériau XXX non carbonaté

XXX-C Matériau XXX carbonaté

Notation	Type de matériau	Liant	Temps de cure dans l'eau
PCMS-D	Pâte de ciment	CEM I	3 jours
PCMS-C	Pâte de ciment	CEM I	3 jours
PCM-D	Pâte de ciment	CEM I	6 mois
PCM-C	Pâte de ciment	CEM I	6 mois
PCQ	Pâte de ciment	CEM I + Quartz	3 mois
P6SS-D	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	3 jours
P6SS-C	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	3 jours
P6S-D	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	6 mois
P6S-C	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	6 mois
PCQS	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier + Quartz	3 mois
CCM-D	Béton	CEM I	6 mois
CCM-C	Béton	CEM I	6 mois
C3P-D	Béton	CEM I + 30 % de cendres volantes	6 mois
C3P-C	Béton	CEM I + 30 % de cendres volantes	6 mois
C6S-D	Béton	CEM I + 60 % de laitier	6 mois
C6S-C	Béton	CEM I + 60 % de laitier	6 mois

Notation	Temps de séchage	Conditions de séchage	Temps de carbonatation	Conditions de carbonatation
PCMS-D	2 mois	T = 23°C, HR = 75 %		
PCMS-C			2 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 3 %
PCM-D	8 mois	T = 20°C, HR = 63 %, [CO ₂] = 0 %		
PCM-C	2 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %	6 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 3 %
PCQ	8 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %		
P6SS-D	2 mois	T = 23°C, HR = 75 %		
P6SS-C			2 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 3 %
P6S-D	8 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %		
P6S-C	2 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %	6 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 3 %
PCQS	8 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %		
CCM-D	7 mois	$T = 45^{\circ}C (1 \text{ mois}) T =$ 20°C (6 mois), HR = 63%, [CO ₂] = 0 %		
CCM-C	28 jours	$T = 45^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %	6 mois	$T = 20^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 3 %
C3P-D	7 mois	$T = 45^{\circ}C (1 \text{ mois}) T =$ 20°C (6 mois), HR = 63%, [CO ₂] = 0 %		
СЗР-С	28 jours	$T = 45^{\circ}C, HR = 63 \%,$ [CO ₂] = 0 %	6 mois	T = 20°C, HR = 63 %, [CO ₂] = 3 %
C6S-D	7 mois	$T = 45^{\circ}C (1 \text{ mois}) T =$ 20°C (6 mois), HR = 63%, [CO ₂] = 0 %		
C6S-C	28 jours	T = 45° C, HR = 63% , [CO ₂]= 0 %	6 mois	T = 20°C, HR = 63 %, [CO ₂] =3 %

Introduction générale

Actuellement, lors de la construction d'un ouvrage d'art ou d'un bâtiment le cahier des charges impose une durée de service à la structure. Cette durée est en générale de 50 ans pour un bâtiment et de 100 ans pour un ouvrage d'art. Le viaduc de Millau par exemple est dimensionné pour une durée de service d'un siècle. Cette durée de service est principalement conditionnée par la pénétration des espèces chimiques potentiellement agressives (Cl⁻, SO₄²⁻, CO₂,...) dans le réseau poreux du matériau cimentaire (J. P. Ollivier, Vichot, et ATILH 2008), notamment au travers de la couche de béton d'enrobage qui protège les armatures en acier. La direction des routes du Ministère français de l'Equipement a conduit en 1997 une enquête d'Image Qualité des Ouvrage d'Art. Cette enquête a montré que les dégradations observées sur des ouvrages d'art en béton sont principalement causées par la corrosion des armatures (Calgaro et Lacroix 1997; Daly 1999).

Une majorité des ouvrages d'art sont construits à base de ciment ordinaire (CEM I) résistant plus ou moins à l'effet des attaques internes ou externes. Cependant, l'utilisation de ces types de matériaux aujourd'hui pose un problème par rapport à leur impact sur l'environnement attribué à l'énorme quantité de clinker produite chaque année. Celle-ci est responsable de l'émission d'environ 8 % de CO_2 dans l'atmosphère. Une option prometteuse donc pour réduire les coûts et l'impact environnemental du béton consiste à utiliser des ciments mélangés qui réduisent la teneur en clinker du ciment en le remplaçant par des additions minérales comme les laitiers, les cendres volantes ou encore d'autres sous-produits issus de l'industrie.

Cette thèse s'inscrit dans le core project 11 de Nanocem (nanocem.org). Nanocem est un consortium regroupant des industriels et des laboratoires publics travaillant sur les propriétés des ciments et des bétons de l'échelle du matériau. Ce projet étudie la carbonatation au jeune âge des liants à faible teneur en clinker. Il se compose de deux parties qui utilisent des matériaux venant des mêmes lots. La première se concentre sur la caractérisation de la microstructure et de l'assemblage de phases des liants à faible teneur en clinker au jeune âge ainsi que de leurs modifications causées par la carbonatation au jeune âge. Ces travaux ont été réalisés à l'université de Leeds et sont présentés dans la thèse d'Herterich (Herterich 2017). La seconde partie se concentre sur l'étude des changements de structure porale, des propriétés de transport et hydriques et des profils microstructuraux causés par l'hydratation ainsi que par la carbonatation au jeune âge. C'est cette partie du projet qui est présentée dans ce manuscrit.

Un béton armé est un matériau composite. Il se compose d'une matrice en béton et d'armatures en acier. De par la présence de portlandite et des alcalins, le pH du béton est supérieur à 13. Ce pH élevé conduit à la formation d'une fine couche de $Fe(OH)_3$ à la surface de l'armature empêchant la corrosion. Les armatures sont dites alors « passivées ». Cependant, des espèces chimiques potentiellement agressives, provenant du béton ou de l'environnement auquel est exposé le matériau peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage. Ces espèces interagissent avec le matériau ce qui modifie les équilibres chimiques et conduit à une diminution puis à une disparition de la couche passivante. Les deux principales causes de corrosion des armatures métalliques dans les bétons sont : la pénétration des ions chlorure issus de l'eau de mer, des embruns ou encore des

sels de déverglaçage et la carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2). La corrosion se compose de deux phases : la première est la phase dite d'incubation et la seconde est la phase dite de propagation (Tuutti 1982a). La phase d'incubation correspond au temps de pénétration de l'espèce agressive jusqu'aux armatures. Durant la phase de propagation, la formation de produits issus de la corrosion sont observés. En plus d'une diminution de la section des aciers, ces produits provoquent un gonflement au niveau des armatures et une perte d'adhérence entre le béton et l'armature. Ils peuvent à terme engendrer l'apparition de fissures voire un écaillage du béton d'enrobage qui diminuerait la protection du matériau vis-a-vis de l'environnement extérieur.

La carbonatation consiste en la diffusion du CO_2 de l'atmosphère à travers les pores du béton et sa dissolution sous sa forme acide $CO_{2(aq)}$ (H₂CO₃) dans la solution interstitielle. Ceci entraine une acidification de cette dernière ce qui conduit à la dissolution des hydrates, en particulier de la portlandite qui joue un rôle important dans le maintien du pH de la solution interstitielle par son pouvoir tampon. Lorsque la portlandite a entièrement été consommée ou qu'elle n'est plus accessible, le pH baisse à une valeur inférieure à 9 ce qui provoque la dépassivation des aciers permettant leur corrosion (Huet 2005). Afin de prédire la durée de vie de la structure, il faut déterminer la durée de la phase d'incubation qui dépend de la vitesse de propagation du CO_2 à travers la couche d'enrobage. Elle dépend de nombreux paramètres dont la porosité et le degré de saturation qui influent sur les propriétés de transport et la quantité de phases carbonatables, notamment la teneur en portlandite, qui influe sur les cinétiques de réaction chimique.

Lorsque le béton est soumis à un séchage précoce, la structuration et le murissement des premiers centimètres de béton au voisinage du parement sont fortement impactés par les échanges hydriques avec l'atmosphère. Ces transferts conduisent à des gradients d'humidité qui peuvent mener à un défaut d'hydratation et donc à une porosité plus élevée et une microstructure plus grossière au voisinage de la surface. Ceci facilite grandement la pénétration des espèces agressives (Cl⁻, CO₂, ...) à travers la couche d'enrobage et donc diminue la durée de service de l'ouvrage.

En outre, l'utilisation de liants à forte teneur en additions minérales voir des combinaisons entre elles (cendres volantes, laitiers, filler calcaire, ...) est devenue courante pour des raisons écologiques et économiques comme expliqué précédemment. Cependant, leur utilisation conduit à une diminution de la teneur en portlandite de par la dilution du clinker mais aussi par sa consommation lors des réactions pouzzolaniques dans le cas du métakaolin ainsi que des cendres volantes mais aussi des réactions d'hydratation latentes des laitiers. Dans le cas de la carbonatation des CEM I, la seule phase considérée est la portlandite or avec sa diminution il est nécessaire de prendre en compte la carbonatation d'autres phases et notamment les C-S-H. De plus, les additions minérales possèdent des cinétiques de réaction plus lentes que celle du clinker. Par conséquent, lors d'un séchage précoce du béton, les conséquences sont plus préjudiciables pour la microstructure dans le cas d'un liant contenant des additions minérales que dans le cas d'un CEM I. En effet, comme le montre la littérature (Younsi 2011; Saillio 2012; Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013), l'allongement de la durée de cure ralentit la cinétique de carbonatation. Cependant, dans le cas des liants avec additions minérales, ce constat est plus marqué que dans le cas des CEM I comme le montre Saillio (Saillio 2012).

Introduction générale

Dans la littérature, peu d'études expérimentales sont consacrées au couplage hydratationtransfert hydrique-carbonatation. C'est aussi le cas pour la modélisation. En effet, la plupart des modèles de carbonatation (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991; Bakker 1993; Saetta, Schrefler, et Vitaliani 1995; Ishida, Maekawa, et Soltani 2004; Mickaël Thiery 2005; Peter et al. 2008; Antoine Morandeau 2013) ne considère pas ce couplage. De plus, excepté quelques modèles comme celui de Morandeau (Antoine Morandeau 2013) ou Papadikis (Vagelis G. Papadakis 2000) qui sont applicables à des liants contenant des additions pouzzolaniques, les autres sont utilisables seulement dans le cas des CEM I. Par conséquent, il semble nécessaire d'étudier la carbonatation au jeune âge sur des liants contenant des additions minérales afin de mieux en comprendre les mécanismes ce qui permettrait d'améliorer les modèles de prédiction de durée de vie des différentes structures en béton armé.

Ce travail a donc pour objectif de caractériser l'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des bétons. Pour cela, les profils de microstructure (assemblage de phase et degré de saturation) et de porosité (porosité totale et distribution de taille de pores) ont été obtenus sur des matériaux exposés au séchage seul ou au couplage séchage-carbonatation. De plus, les propriétés de transport ainsi que les isothermes de sorption à la vapeur d'eau ont été réalisées à différents degrés d'hydratation à l'état sain et à l'état carbonaté.

Ce mémoire comprend six chapitres. Le premier expose l'état actuel des connaissances sur l'hydratation et la carbonatation des matériaux cimentaires. Les changements chimiques et microstructuraux dus à l'hydratation et la carbonatation, ainsi que leur impact sur les propriétés de transport seront présentés. Ce chapitre fait notamment apparaitre le manque d'étude sur le couplage hydratation-transfert hydrique-carbonatation ainsi que sur l'impact de l'hydratation et de la carbonatation sur les propriétés de transport. Le deuxième chapitre est dédié, d'une part, à la présentation des matériaux utilisés dans cette étude (pâtes de ciment et bétons) avec ou sans additions minérales et, d'autre part, à la présentation de la campagne expérimentale portant sur l'impact de l'hydratation et de la carbonatation sur les propriétés de transport et des gradients de microstructure et de porosité qu'ils engendrent. Les protocoles utilisés font également l'objet d'une justification. Le troisième chapitre étudie l'impact de l'hydratation et du degré de saturation sur les propriétés de transport et les isothermes de sorption à la vapeur d'eau ainsi que des tests de faisabilité sur l'utilisation de systèmes mimics afin de caractériser les propriétés de transport au jeune âge. Ensuite, le quatrième chapitre porte sur l'étude de l'impact de la carbonatation sur ces mêmes propriétés pour des matériaux curés dans l'eau 3 jours (matériau à très jeune âge) et 6 mois (matériau mature). Les chapitres 3 et 4 visent à mieux comprendre les phénomènes seuls. Puis, dans le cinquième chapitre, les profils de microstructure et de porosité en cour du séchage pour deux temps de cure dans l'eau (3 jours et 28 jours) sont réalisés. Le sixième chapitre caractérise ces profils ainsi que la profondeur du front de carbonatation dans le cas du couplage hydratation-séchagecarbonatation. Le but de ces deux chapitres est de non seulement mieux comprendre les phénomènes de couplages mais aussi de générer des données expérimentales pour de futurs modèles. Ces derniers pourront ainsi coupler l'hydratation, les transferts hydriques et la carbonatation pour des liant avec additions minérales afin d'améliorer la prédiction de la durée de vie des structures en béton armé. Enfin, ce recueil se termine par une conclusion générale rappelant les principaux résultats originaux obtenus et par quelques perspectives intéressantes à ce travail.

Chapitre I: Etat de l'art

I.1. Introduction

De nos jours, les ciments contiennent de moins en moins de clinker. Le clinker peut être remplacé par des additions minérales telles que les cendres volantes, des laitiers ou les argiles calcinées. Les cinétiques de réactions de ces additions sont plus lentes que celle du clinker. Si la cure n'est pas adaptée, le séchage précoce, en diminuant le degré de saturation du matériau, va ralentir puis stopper les réactions d'hydratation ce qui conduira à un degré d'hydratation moindre que celui d'un CEM I, sa microstructure sera moins développée donc sa porosité sera plus grossière et permissive aux agents agressifs (chlorures, $CO_2...$). Comme le montre les travaux de Pollet et al. (Pollet, Dooms, et Mosselmans 2007), Nguyen (Nguyen 2009) ou de Gruyaert (Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013), le temps de cure joue un rôle important dans les cinétiques de séchage et de carbonatation des matériaux cimentaires. Par conséquent, afin de pouvoir se rapprocher des cas réels, il faut étudier les couplages hydratation-séchage et hydratation-séchage-carbonatation.

Dans ce chapitre, la première partie est consacrée à la description des réactions chimiques entrant en jeu dans les cas de l'hydratation et de la carbonatation pour des matériaux cimentaires à base de ciment Portland (OPC) ou d'un ciment composé, ainsi que leurs impacts sur la microstructure. Puis la deuxième partie décrit les phénomènes de transport jouant un rôle dans les échanges hydriques et la carbonatation au sein des matériaux cimentaires. Enfin, la dernière partie de ce chapitre aborde le cas des phénomènes couplés.

I.2. Aspect chimique et leurs impacts sur la microstructure

I.2.1. L'hydratation des matériaux cimentaires

Il existe 5 types de ciments courants définis selon leur composition (norme NF EN 197-1) :

- CEM I : ciment Portland,
- CEM II : ciment Portland composé,
- CEM III : ciment aux laitiers de haut fourneau,
- CEM IV : ciment pouzzolanique,
- CEM V : ciment composé.

Les cinétiques et produits d'hydratation dépendent de la composition du ciment. Dans un premier temps, l'hydratation des CEM I sera abordée. Puis, l'hydratation des ciments CEM I mélangés avec les cendres volantes et les laitiers sera évoquée.

I.2.1.1. Hydratation du clinker

Les CEM I sont composés d'environ 95 % de clinker et de 5 % de gypse. Le clinker est obtenu par la cuisson à 1450 °C d'environ 20 % d'argile et d'environ 80 % de calcaire. Le tableau 1 donne la composition moyenne du clinker.

Constituant	Formule chimique	Notation cimentaire	Proportion (%)
Silicate tricalcique (Alite)	3 CaO.SiO ₂	C_3S	60-65
Silicate bicalcique (Bélite)	2 CaO.SiO ₂	C_2S	20-25
Aluminate tricalcique	$3 \text{ CaO.Al}_2\text{O}_3$	C ₃ A	8-12
Aluminoferrite tétracalcique	4 CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C_4AF	8-10

Tableau 1: Composition du clinker (Baron et Ollivier 2008)

L'hydratation du ciment est régie par des réactions exothermiques de dissolutionprécipitation. Les différentes phases anhydres se dissolvent dans l'eau jusqu'à la sursaturation. Une fois la sursaturation atteinte, l'hydrate précipite par un procédé de nucléation croissance. Dans le cas du ciment, il s'agit d'une nucléation hétérogène, cela signifie que le germe se forme sur une surface qui peut être celle d'un grain anhydre de ciment. Les différents équilibres de dissolution-précipitation pour les différentes phases anhydres du ciment Portland sont décrits dans la littérature (Uchikawa, Ogawa, et Uchida 1985; Granju et Grandet 1988; Bullard et al. 2011).

Pour les espèces Alite (C_3S) et Bélite (C_2S), les réactions de dissolution et précipitations sont les suivantes :

Equations de dissolution :

$$C_3S + 3 \cdot H_2O \to 3 \cdot Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4 OH^-$$
(1)

$$C_2S + 3 \cdot H_2O \rightarrow 2 \cdot Ca^{2+} + H_2SiO_4^{2-} + 4 OH^-$$
 (2)

Equations de précipitation :

$$x Ca^{2+} + H_2 SiO_4^{2-} + 2(x-1) OH^- + n H_2 O \to C_x SH_n$$
(3)

$$Ca^{2+} + 2 OH^{-} \rightarrow Ca(OH)_2$$
 (Portlandite) (4)

Pour les phases aluminates (C_3A et C_4AF), les réactions de dissolution-précipitation changent en fonction de la présence de sulfate ou non.

Les réactions en absence de sulfates sont les suivantes :

$$2 \cdot C_3 A + 27 \cdot H \to C_4 A H_{19} + C_2 A H_8 \tag{5}$$

$$C_4 AH_{19} + C_2 AH_8 \rightarrow 2 \cdot C_3 AH_6 \tag{6}$$

Les réactions de dissolution-précipitation en présence de sulfates sont les suivantes :

$$C_{3}A + 6 \cdot H_{2}O \to 3 \cdot Ca^{2+} + 2AlO^{2-} + 12 \cdot OH^{-}$$
(7)

$$29 \cdot H_2O + 6 \cdot Ca^{2+} + 2 \cdot AlO_2^- + 3 \cdot SO_4^{2-} + 4 \cdot OH^- \rightarrow (Ca_3Al(OH)_6)_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 25 \cdot H_2O$$
(8)

Dans un premier temps les C_3A se dissolvent puis précipitent avec le calcium et les sulfates pour donner un trisulfoaluminate (phase AFt) aussi appelé ettringite.

Ces réactions de dissolution-précipitation peuvent être résumées par les équations bilans :

$$C_3S + (3 - x + n)H \to C_xSH_n + (3 - x)CH$$
 (9)

$$C_2S + (2 - x + n)H \to C_xSH_n + (2 - x)CH$$
 (10)

$$C_3A + 3 \cdot CSH_2 + 26 \cdot H \rightarrow C_6AS_3H_{32}$$
 (Ettringite ou AFt) (11)

$$C_4AF + 3 \cdot C\overline{S}H_2 + 30 \cdot H \rightarrow C_6A\overline{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \tag{12}$$

Puis, lorsque la teneur en sulfate en solution est épuisée, les phases aluminates réagissent avec l'ettringite ce qui produit des Monosulfoaluminate ou phase AFm. Lorsque le gypse et l'ettringite sont épuisés, le C4AF forme un aluminate de calcium hydraté. L'hydratation de la phase C_4AF est très lente et dure plusieurs années contrairement au C_3A qui réagit très rapidement de l'ordre de l'heure.

I.2.1.1.1. Les silicates de calcium hydratés C-S-H

Les C-S-H sont responsables de la résistance mécanique du ciment hydraté, ils sont la colle du ciment. Ils sont produits par l'hydratation de l'Alite (C_3S) et de la Bélite (C_2S), mais ils peuvent être produits par des additions minérales réactives et par des réactions pouzzolaniques (ex : cendres volantes) ou hydrauliques latentes (ex : laitier). Les C-S-H n'ont pas de stœchiométrie bien définie car celle-ci évolue avec le temps de réaction. Le rapport C/S du C-S-H est compris entre 0,66 et 2. Le rapport C/S pour un ciment Portland est compris entre 1,2 et 2,1 mais il reste généralement proche de 1,75 (Nonat 2004; Richardson 2008; Girão et al. 2010). Les C-S-H sont amorphes, peu solubles et possèdent une structure lamellaire (cf Figure 1). Les plans sont composés de calcium, chaque ion calcium est coordonné par six oxygènes de tétraèdre de silicate. Dans l'espace inter-feuillet se trouve de l'eau et des ions calcium. L'utilisation d'additions minérales comme les laitiers ou les metakaolins diminue le rapport C/S et augmente le taux d'incorporation d'aluminium au sein de leur structure (Andersen, Jakobsen, et Skibsted 2003; Escalante-Garcia et Sharp 2004; Luke et Lachowski 2008).



Figure 1 : Structure de la töbermorite, structure de type "drejeketten". Il y a 2 types de tétraèdres : B les tétraèdres pontants et P les tétraèdres non pontant (Richardson, 2008)

I.2.1.1.2. La portlandite CH

La Portlandite est un produit d'hydratation des C_3S et C_2S . Elle ne joue pas de rôle d'un point de vue mécanique. Cependant, l'équilibre de dissolution-précipitation de cette phase possède un effet tampon à un pH de 12,6. C'est cet effet tampon associé avec les ions alcalins (Na⁺ et K⁺) qui permet le maintien d'un pH basique d'environ 13 dans le béton ce qui prévient de la corrosion les armatures qui sont passivées à ce pH. Cette phase est la plus soluble parmi les produits issus de l'hydratation du ciment (solubilité = 1,6 g.L⁻¹ à 25°C). Elle est très cristalline et se reconnait facilement grâce à ses cristaux très caractéristiques de forme hexagonale (Figure 2).




Les aluminates de calcium hydratés sont les produits d'hydratation des phases C_3A et C_4AF . Ils se composent de 3 types :

- Les aluminates de calcium hydratés se forment par réaction de dissolutionprécipitation des aluminates en absence de gypse, notamment l'hydrogrenat C_3AH_6 .
- Les phases AFm sont des aluminates monosubstituées par des ions sulfates, carbonates ou chlorures ou des combinaisons (comme les sels de Kuzel). Ils possèdent une structure lamellaire comme l'illustre la Figure 3. Ils se composent de plans lamellaires principaux chargés positivement [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆]⁺ et d'espace inter lamellaire chargé négativement [X.nH₂O]⁻. X peut être l'un des anions suivants : HO⁻, NO₃⁻, Cl⁻, CO₃²⁻ ou SO₄²⁻. Dans l'espace inter-lamellaire, il peut y avoir différents ions. L'épaisseur de cet espace dépend de la nature des anions et de la quantité d'eau (Baquerizo et al. 2015).





Les ions HO^- et SO_4^{2-} sont communs dans les ciments portland. Les ions CO_3^{2-} peuvent provenir soit de la carbonatation soit de la dissolution d'une partie d'un filler calcaire. Les aluminosilicates ($AlSiO_8H_8^-$) peuvent être rencontrés dans les ciments mélangés contenant des laitiers ou des cendres volantes. Les ions Cl^- proviennent de l'environnement (soit de la mer soit des sels de déverglaçage). Cette étude porte sur la carbonatation des liants avec additions minérales. En conséquence, les phases AFm qui nous intéressent sont celles contenant des sulfates, des carbonates et des aluminosilicates. Les cinq principales d'entre elles sont présentées ci-dessous :

• Le monosulfoaluminate dont la formule est $C_4 A \overline{S} H_{6+x}$ avec $2 \le x \le 10$

- L'hydroxy-AFm dont la formule est $C_4 AH_{7+x}$ avec $0 \le x \le 12$. Cette forme est peu courante car elle est métastable.
- Le monocarboaluminate dont la formule est $C_4 A \overline{C} H_{11}$. Cette forme est très stable dû au fait que les atomes d'oxygène des carbonate occupent des sites de coordination des atomes de calcium et des fortes liaisons hydrogènes entre les carbonates et les molécules d'eau. Il se décompose pour une température supérieure à 85°C en un mélange de calcite et de C₃AH₆.
- L'hemicarboaluminate dont la formule la plus courante est $C_4 A \overline{C}_{0,5} H_{12}$. Dans cette structure, un ion HO⁻ a substitué la moitié d'un carbonate. Comme le montre les travaux de Glasser (F. P. Glasser, Kindness, et Stronach 1999) et plus récemment de Matschei et al. (Matschei, Lothenbach, et Glasser 2007), cette phase n'est plus stable pour une température supérieure à 50°C. Avec l'accroissement de la température les proportions d'hemicarboaluminate diminuent et celles de C₃AH₆ et monocarboaluminates augmentent. Elle n'est pas stable non plus en présence de calcite, seul le monocarboaluminate l'est.
- La strätlingite dont la formule est C_2ASH_8 . Ce produit peut être observé dans des systèmes contenant des laitiers, du métakaolin ou des cendres volantes.
- L'ettringite (AFt) est un trisulfoaluminate. Elle a une structure en forme d'aiguille très cristalline (Figure 4).



Figure 4 : Aiguilles d'ettringite observée au MEB (Nishikawa et al. 1992) I.2.1.2. **Cas des additions minérales**

Les cendres volantes sont les résidus de combustion du charbon. Leurs compositions dépendent de leurs origines et impliquent des propriétés différentes. Les cendres calciques possèdent des propriétés hydrauliques et les cendres siliceuses possèdent des propriétés pouzzolaniques. Elles sont classées en différentes catégories selon la norme considérée.

Pour la NF EN 450, il existe 2 types de cendres volantes :

- Type « V » : cendres siliceuses contenant moins de 10 % de CaO.
- Type « W » : possédant des propriétés hydrauliques et parfois pouzzolaniques.

Pour l'ASTM C618, elles se décomposent en 3 classes :

- Classe « N » : sans propriétés.
- Classe « F » : propriétés pouzzolaniques.

• Classe « C » : propriétés pouzzolaniques et hydrauliques.

Les cendres volantes de par la réaction pouzzolanique (Eq. 13), font diminuer la quantité de portlandite et augmentent la quantité de C-S-H sur le long terme.

$$SiO_2 + x \cdot Ca(OH)_2 + y \cdot H_2O \rightarrow C_xSH_y$$
 (13)

Sur le court terme les résistances mécaniques sont plus faibles que celles d'un CEM I car la réaction pouzzolanique est la réaction entre la portlandite et la silice. La portlandite est issue de l'hydratation des C_3S et C_2S . Par conséquent, dans le cas des cendres volantes, tant que l'hydratation du clinker n'est pas assez avancée la réaction pouzzolanique ne peut pas avoir lieu. Elle possède un temps d'induction compris entre 2 et 4 semaines comme le montre les résultats de la littérature (Fraay, Bijen, et de Haan 1989; Vagelis G. Papadakis 1999; Sakai et al. 2005; Haha, De Weerdt, et Lothenbach 2010; De Weerdt et al. 2011; Narmluk et Nawa 2011). Ce retard au jeune âge est rattrapé avec le temps comme l'illustre la Figure 5 à condition de ne pas manquer d'eau dans le système ce que confirme Saillio (Saillio 2012). Le degré d'hydratation du ciment contenant la cendre volante est plus élevé que celui du ciment portland.



Figure 5 : Degré d'hydratation du ciment en fonction du temps. T-1H ciment Portland, T-L ciment mélangé à base de cendres volantes (Feng et al. 2004)

D'autre part, les laitiers sont des co-produits de l'industrie sidérurgique. Ils sont obtenus lors de la fabrication de fonte dans les hauts fourneaux. Ils proviennent de la gangue du minerai de fer et de constituants secondaires comme des résidus de minerai de fer, des résidus de combustion du coke et de fondant (CaCO₃ et/ou CaMg(CO₃)₂).

Il existe deux types de laitiers de haut fourneau suivant le processus de refroidissement conventionnel :

- Laitier refroidit à l'air lentement ce qui permet une cristallisation lente de ces derniers. Ces laitiers sont utilisés comme granulats ou ballasts.
- Laitier dit vitrifié ou granulé. Ils subissent une trempe à l'eau ce qui fige le système et donc on obtient un produit très amorphe (> 90 % en masse) qui possède des propriétés hydrauliques. Ils sont utilisés comme additions minérales dans les ciments (CEM III). Parmi les laitiers vitrifiés, on distingue les laitiers vitrifiés granulés appelé GGBS (ground granulated blastfurnace slag), des laitiers vitrifiés bouletés qui ne subissent pas le même processus de refroidissement.

Les laitiers utilisés comme additions minérales dans les ciments sont les laitiers vitrifiés. Dans notre cas, nous allons dans la suite nous intéresser en particulier au GGBS qui est le type de laitiers utilisé dans cette thèse.

Les laitiers sont composés principalement de SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO comme l'illustre le Tableau 2. Mais les constituants secondaires jouent un rôle dans leur réactivité. L'ion Ti⁴⁺ est un agent nucléant. Les ions S²⁻, Na⁺, K⁺ sont des modificateurs du réseau vitreux. L'ion F⁻ agit sur la vitesse de cristallisation. La phase amorphe représente plus de 90 % de la masse du laitier. La phase cristalline est composée de silicates ou de silicoaluminates de chaux.

Constituant	Teneur en %	
CaO	35-48	
SiO_2	32-41	
Al_2O_3	9-18	
MgO	1-9	
MnO	0,4-0,7	
Fe	0,2-3	
S	0,4-1,5	

 Tableau 2 : Composition chimique des laitiers (Alexandre et Sebileau 1998)

Réactivité des laitiers de haut fourneau

Les différents paramètres influençant la réactivité du laitier de haut fourneau sont :

- le taux d'amorphe ; plus il est élevé plus le laitier est réactif.
- la composition chimique : par exemple l'aluminium et le magnésium contribuent à désordonner la structure du verre. Le laitier est donc plus réactif et il devient moins stable et plus soluble.
- Plus la surface spécifique est grande, plus l'interface entre le laitier et le milieu réactionnel est importante. Cela augmente la réactivité du laitier.

Pour définir l'hydraulicité des laitiers, des indices qui prennent en compte la composition chimique sont utilisés comme l'indice de basicité qui est le rapport de la somme des constituants basiques d'un laitier sur la somme des constituants acides (équation 14). Il semble que plus la basicité est élevée plus le laitier est réactif (Tänzer, Buchwald, et Stephan 2015).

indice de basicité =
$$\frac{\%_{CaO} - \%_{MgO}}{\%_{SiO_2} - \%_{Al_2O_3}}$$
(14)

Par ailleurs, les laitiers ont des propriétés d'hydratation latentes, c.-à-d. qu'elles se manifestent après activation. Nous verrons dans un premier temps l'activation du laitier de haut fourneau puis dans un second temps l'hydratation du laitier.

Activation et hydratation des laitiers de haut fourneau (Divet, Le Roy, et Van Rompaey 2006) :

La réaction d'activation des laitiers est toujours basique. L'activant peut être un catalyseur ou un réactif. Il existe trois modes d'activation :

- L'activation alcaline par chaux, soude ou potasse : l'élévation du pH de la solution interstitielle assure la dissolution de l'alumine, de la silice et de la chaux contenues dans le laitier. Puis, les hydrates précipitent.
 - L'activation sodique ou potassique : l'activateur joue le rôle de catalyseur. Il se forme des silicates de calcium, de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) et de la Strätlingite (C_2ASH_8) (Eq.15). Le rapport C/S des C-S-H formés est voisin de 1. Elle concerne les liants alkali activés.

$$C_{5}S_{3}A + 36 \cdot H \to C_{4}AH_{13} + 7 \cdot C - S - H + 2 \cdot C_{2}ASH_{8}$$
(15)

• L'activation calcique : la chaux joue le rôle de réactif. Il se forme des C-S-H et de l'aluminate tétracalcique hydraté (Eq.16).

$$C_5 S_3 A + 2 \cdot C + 16 \cdot H \rightarrow C_4 A H_{13} + 3 \cdot C - S - H \tag{16}$$

• L'activation sulfatique:

Elle concerne les ciments sursulfatés. L'activant, le sulfate de calcium réagit avec les éléments du laitier pour donner de l'ettringite. Dans ce cas, l'ettringitte est la phase majoritaire. L'hydratation du laitier par cette activation est lente. L'activation se fait comme le montre l'équation 17.

$$C_5 S_3 A + 3 \cdot C\overline{S}H_2 + 29 \cdot H \rightarrow 3 \cdot C - S - H + C_3 A3C\overline{S}H_{32}$$
(17)

• L'activation sulfato-calcique:

L'activation sulfato-calcique est la combinaison de l'activation calcique et sulfatique comme le montre l'équation 18. La chaux accélère la cinétique d'hydratation, comparée à l'activation sulfatique seule. Cette activation est rencontrée dans les ciments de type CEM III.

$$C_5 S_3 A + C + 3 \cdot C\overline{S}H_2 + 29 \cdot H \rightarrow 3 \cdot C - S - H + C_3 A3C\overline{S}H_{32}$$
(18)

Les principaux produit d'hydratation des laitiers sont des C(-A)-S-H, de l'hydrotalcite et de la strätlingite comme le montre la littérature (S.-D. Wang et Scrivener 1995; W. Chen et Brouwers 2007; Lothenbach, Scrivener, et Hooton 2011; Haha et al. 2012)

La substitution de clinker par des laitiers entraine un ralentissement de la cinétique de réaction au jeune âge et une diminution du degré ultime de réaction comme le montre les résultats de Stéphant (Stephant 2015) dans la Figure 6. Cependant, par rapport aux cendres volantes, la réaction du laitier commence à un temps plus court, compris entre deux jours et une semaine comme le montre la littérature (Huanhai et al. 1993; De Schutter 1999; Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012; Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015).





I.2.1.3. Impact de l'hydratation sur la microstructure

Les pâtes de ciment, mortiers ou béton sont des matériaux poreux. La microstructure de ce milieu poreux dépend du rapport E/C et évolue en fonction du degré d'hydratation. Les pores constituant ce milieu sont décomposés en différents modes poreux en fonction de leurs diamètres (Tableau 3).

Tableau 3 : Classification des pores de la pâte de ciment durcie selon Jennings et Tennis (H. M. Jennings et Tennis 1994) tiré de (Nguyen 2009)

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

Les bulles d'air sont créées lors du malaxage. Leur nombre peut être augmenté par l'utilisation d'entraineur d'air. La dimension de ces bulles d'air varie de 100 μ m à quelques mm. Ces pores sont négligés pour le transport hydrique car ils ne peuvent pas se saturer d'eau. Mais, combiné avec des fissures, ils peuvent rendre le matériau plus vulnérable aux attaques extérieures. Les pores capillaires (10 nm à 10 μ m) sont formés par l'excédent d'eau de gâchage qui ne participe pas à l'hydratation. Le rapport E/C influe fortement sur la taille ainsi que le nombre de ces pores. Les pores de gel avec un diamètre inférieur à 10 nm sont les pores les plus fins. Diamond *et al* (Lachowski et Diamond 1983; Bonen et Diamond 1992) ainsi que Jennings (H. M. Jennings, Kumar, et Sant 2015) proposent deux gammes principales :

- Les pores des C-S-H basse densité (LD) dont la porosité totale est estimée à 28 %, avec une taille d'environ 5 nm.
- Les pores de C-S-H haute densité (HD) de taille plus petite, leurs diamètres avoisinant le nm.

La Figure 7 représente la microstructure d'une pâte de ciment.

Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions cimentaires



Figure 7 : Représentation schématique des pores dans une pâte de ciment selon le modèle de Jennings tiré de (Nguyen, 2009)

Impact de l'utilisation de laitiers ou de cendres volantes sur la microstructure

La substitution du clinker par du laitier ou des cendres volantes entraine une augmentation de la porosité du matériaux comme l'observent de nombreux auteurs (Hadj-sadok et al. 2011; Zeng et al. 2012; Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013). La dilution du clinker entraine une diminution de la quantité d'eau consommée, ce qui conduit à une teneur en eau plus élevée dans le matériau. Par conséquent, cela augmente de manière artificielle le rapport E/C du matériau ce qui peut créer une porosité plus élevée. Lorsque les réactions d'hydratation du laitier (2-7 jours) ou pouzzolanique des cendres volantes (3-4 semaines) commencent, la porosité reste supérieure à celle mesurée dans le cas d'un OPC. Les réactions des additions ne compensent pas entièrement la dilution. Toutefois, l'évolution de la structure porale varie en fonction de l'addition utilisée. En effet, les réactions chimiques qui entrent en jeux ainsi que leurs cinétiques varient selon la nature de l'addition minérale utilisée. Certes, la porosité obtenue est plus élevée, mais Berodier (Berodier et Scrivener 2015) montre qu'avec l'utilisation de cendre ou de laitier, la porosité obtenue est plus fine que celle d'un ciment Portland (Figure 8). Cela est dû aux réactions des additions minérales qui permettent la formation des C-S-H à l'intérieur des pores des C-S-H LD. Tous ces résultats sont en accord avec les observations de Zeng et al. (Zeng et al. 2012). Cette étude montre que le principal facteur impactant la structure porale est le rapport E/C mais que l'utilisation d'addition minérale a aussi un effet au jeune âge sur cette structure. Cependant, cet effet s'atténue avec le temps.



Figure 8 : Evolution du diamètre critique en fonction du temps d'hydratation (Berodier and Scrivener, 2015)

L'assemblage de phases est aussi modifié par l'utilisation de laitier ou de cendres volantes. Ces additions contiennent relativement peu de calcium mais sont riches en silice et en aluminium, ce qui a pour conséquences la diminution du rapport C/S des C-S-H et l'augmentation du taux d'incorporation d'aluminium au sein de ces derniers comme le montre Andersen *et al.*(Andersen, Jakobsen, et Skibsted 2003, 2004) ainsi que Lothenbach *et al* (Lothenbach, Scrivener, et Hooton 2011). Cela entraine une augmentation de la longueur de chaine des C-S-H ce qui peut avoir un impact sur certains phénomènes comme la carbonatation. De plus, la teneur en Portlandite est diminuée par la dilution du clinker mais aussi par la consommation de celle-ci par les réactions pouzzolaniques dans le cas des cendres volantes. Dans le cas des laitiers, une phase similaire à l'hydrotalcite peut apparaitre dans l'assemblage qui est due principalement à la présence non négligeable de magnésium dans les laitiers.

I.2.2. La carbonatation des matériaux cimentaires

I.2.2.1. Réaction de carbonatation

Le $CO_{2 (g)}$ diffuse dans la phase gazeuse présente dans la porosité. Il se dissout ensuite dans la solution interstitielle présente dans la porosité du béton pour donner l'ion carbonate avec les équilibres 19, 20 et 21 :

$$CO_{2(g)} + H_2 O \Leftrightarrow H_2 CO_3 \tag{19}$$

L'acide carbonique est un diacide faible dans l'eau. Il se dissocie en HCO_3^- puis en CO_3^{2-} selon les réactions acido-basiques suivantes :

$$H_2CO_3 + HO^- \Leftrightarrow HCO_3^- + H_2O$$
 pKa₁= 6,35 (20)

$$HCO_3^- + HO^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$
 pKa₂=10,33 (21)

Les carbonates peuvent être présents sous différentes forme comme l'illustre le diagramme de spéciation (Figure 9). Dans le cas d'un béton sain qui a un pH d'environ 13, l'espèce majoritaire est sous la forme de $CO_3^{2^-}$.



Figure 9 : Spéciation des carbonates en fonction du pH (Antoine Morandeau 2013) I.2.2.1.1. Carbonatation de la Portlandite

Comme vu ci-dessus, lorsque le CO_2 se dissout dans la solution interstitielle, il diminue le pH par la consommation d'ion hydroxyde. Cela entraine la dissolution de la Portlandite qui tamponne le pH de la solution. La dissolution de la Portlandite apporte du Ca²⁺ et des HO⁻ dans la solution interstitielle. Ces ions calcium précipitent avec les ions carbonate pour donner du carbonate de calcium solide qui peut avoir différentes formes cristallines (équations 22 et 23) ou être amorphe. Les différentes polymorphes seront décrits dans la section (I.2.2.2).

$$Ca(OH)_{2(S)} \Leftrightarrow Ca^{2+} + 2 \cdot HO^{-}$$
(22)

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \Leftrightarrow CaCO_{3(S)} \tag{23}$$

La carbonatation de la portlandite peut être résumée avec l'équation bilan (24). Cette équation montre que lors de la carbonatation de la portlandite, de l'eau de structure est libérée dans la porosité.

$$\overline{C} + CH \Leftrightarrow C\overline{C} + H \tag{24}$$

I.2.2.1.2. Carbonatation des C-S-H

La carbonatation des C-S-H est due à la réaction entre les ions calcium de la solution interstitielle et les ions carbonates ce qui entraine une diminution de la concentration en ions calcium et modifie les équilibres entre les phases solides et la solution interstitielle. Cette carbonatation des C-S-H se compose de deux phases. La première est une décalcification des C-S-H (Black, Garbev, et Gee 2008) jusqu'à un rapport C/S=0,66 s'après certaines études (Sevelsted et Skibsted 2015a) qui correspond à la structure de la 14 A-tobermorite qui est la structure de C-S-H avec le plus faible rapport C/S (Nonat 2004). La seconde étape est la formation d'un gel de silice suite à la poursuite de la décalcification des C-S-H (Suzuki, Nishikawa, et Ito 1985; Dunster 1989). La baisse du ratio C/S entraine une augmentation de la longueur de chaine due à la polymérisation des C-S-H comme le montre les travaux en RMN ²⁹Si de Saillio (Saillio 2012) ou plus récemment Sevelsted et Skibsted (Sevelsted et Skibsted 2015a) montrent une précipitation du carbonate de calcium hydraté amorphe qui évolue ensuite vers

les formes cristallines du CaCO₃. Le processus de carbonatation des C-S-H peut être résumé par l'équation bilan (Eq.25) comme le montre (Bonen et Diamond 1992; Lachowski et Diamond 1983).

$$C_{x}SH_{z} + x \cdot \overline{C} \Leftrightarrow x \cdot C\overline{C} + SH_{t} + (x - t + z) \cdot H$$
(25)

Le fait d'utiliser des ciments mélangés rend les C-S-H plus sensibles à la carbonatation car il y a moins de portlandite et le rapport C/S initial est plus faible. Enfin, lors de la carbonatation des C-A-S-H, l'aluminium est intégré dans la structure d'un gel de silice et d'alumine comme le montrent par la RMN ²⁷Al Saillio (Saillio 2012) et Sevelsted et Skibsted (Sevelsted et Skibsted 2015a)

I.2.2.1.3. Carbonatation des aluminates

La carbonatation des aluminates et hydrogrenats entrainent la formation de carbonate de calcium, de gel d'alumine et d'eau. L'ettringite se décompose en carbonate de calcium (dans un premier temps en vatérite puis en aragonite), en gypse et en gel d'alumine d'après (Sauman et Lach 1972; Nishikawa et al. 1992; Marta Castellote et al. 2009) comme le montre l'équation 26.

 $C_{6}A\overline{S}_{3}H_{32} + 3 \cdot \overline{C} \rightarrow 3 \cdot C\overline{C} + 3 \cdot \left(C\overline{S}, 2H\right) + AH_{x} + \left(26 - x\right)H$ (26)

Le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'hémicarbonate de calcium hydraté se décomposent en gypse, carbonate de calcium et gel d'alumine par carbonatation. Le gypse formé lors de la carbonatation des sulfoaluminates peut réagir théoriquement avec des aluminates pour donner à nouveau de l'ettringite ou du monosulfoaluminate. Mais Herterich (Herterich 2017) ne l'observe pas en pratique. Par contre elle montre que l'aluminum est incorporé au gel de silice pour former un gel d'alumine et de silice comme le montre aussi Saillio (Saillio 2012).

I.2.2.1.4. **Carbonatation des phases anhydres**

Comme le montre Herterich (Herterich 2017) le C₄AF ne se carbonate pas. Cependant, elle observe la carbonatation du C₂S pour un temps de cure de 72 h. La carbonatation du C₂S conduit à la formation de calcite, de vatérite et gel de silice ce qui est en accord avec Fang (Fang et Chang 2017).

Le mécanisme réactionnel de la carbonatation peut être résumé grâce à la Figure 10 dans le cas où les phases prise en compte pour la carbonatation sont la portlandite et les C-S-H.



Figure 10 : Principales espèces chimiques impliquées dans la carbonatation (Antoine Morandeau 2013)

I.2.2.2. Le polymorphisme

Lors de la carbonatation du béton, le $CaCO_3$ qui est formé peut prendre plusieurs formes. Ces phases, énumérées par stabilité décroissante, sont les suivantes : la calcite, l'aragonite, la vatérite et une forme amorphe. L'aragonite est une forme de carbonate de calcium que l'on rencontre très communément dans les matériaux d'origine biologique, notamment dans les sédiments marins. La vatérite est une forme que l'on rencontre que très rarement dans les minéraux naturels.

Lors de la carbonatation, les premiers germes de carbonate de calcium formés après la sursaturation sont des carbonates de calcium amorphes qui se transforment ensuite en aragonite ou vatérite, puis finalement en calcite qui est la forme le plus stable. Le passage d'une forme à l'autre se fait d'après un mécanisme de dissolution précipitation (Stepkowska et al. 2003).

Influence de la température et du pH :

Tai et Chen (Tai et Chen 1998) montrent que selon le pH de la solution, le polymorphe formé ne sera pas le même. La Figure 11 montre les distributions des polymorphes en fonction du pH pour les températures de 24°C et 58°C. Pour une température de 24°C, trois zones peuvent être discernées : la première est celle où la vatérite est majoritaire avec un pH inférieur à 10, la seconde est celle ou l'aragonite est majoritaire pour un pH compris entre 11 et 12, enfin la zone de stabilité de la calcite se situe pour un pH supérieur à 12. Pour une température de 58°C, seulement deux zones peuvent être distinguées, celle où l'aragonite est majoritaire pour un pH supérieur à 11. Donc, aux pH élevés, la calcite est le polymorphe majoritaire quel que soit la température. Mais, pour des pH plus faibles, la forme majoritaire change en fonction de la température ; pour des températures élevées l'aragonite sera majoritaire alors que pour de faibles températures c'est la vatérite qui sera majoritaire.



Figure 11 : Répartition des polymorphes de carbonate de calcium en fonction du pH et de la température (Tai et Chen 1998)

Influence de l'humidité relative :

Dubina (Dubina et al. 2013) montre que pour une humidité relative (HR< 20 %), elle observe majoritairement des carbonates de calcium amorphes. Pour des humidités relatives intermédiaires comprises entre 20 % et 80 %, la vatérite et l'aragonite sont majoritaires. Enfin pour des humidités relatives importantes (HR > 80 %), la calcite est majoritaire. Cela peut s'expliquer par le fait que la saturation du matériau est en équilibre avec l'humidité relative de l'environnement, plus l'environnement sera sec et plus le degré de saturation du matériau sera faible, donc moins le matériau contiendra d'eau essentielle aux réactions de dissolution-précipitation qui permettent de passer de la forme amorphe à la calcite.

Influence de la nature des réactifs :

Grandet (Grandet 1975) a mis en évidence la présence de la calcite lors de la carbonatation de portlandite pure. La carbonatation prononcée des C-S-H coïncide avec la présence de vatérite et d'aragonite (Šauman 1971; Mickaël Thiery 2005; Géraldine Villain, Thiery, et Platret 2007a). La teneur en vatérite serait plus importante lorsque le degré d'hydratation est élevé. De ce fait, l'aragonite se formerait préférentiellement lors de la carbonatation de systèmes cimentaires jeunes et faiblement hydratés. Black (Black et al. 2007) a mis en évidence l'influence du rapport C/S initial en ce qui concerne le type de carbonate de calcium formé lors de la carbonatation de C-S-H. Lorsque C/S > 0,67 la vatérite est formée alors que lorsque C/S < 0,5 c'est l'aragonite qui est formée. Drouet (Drouet 2012) confirme que la vatérite et l'aragonite sont issues préférentiellement de la carbonatation des C-S-H et des phases sulfatées alors que la calcite serait liée à la carbonatation de la portlandite. Le Tableau 4 récapitule les différentes informations et observations faites sur les polymorphes du carbonate de calcium.

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire (cm ³ /mol)	35	34	38
Origine probable	СН	C-S-H de faible $\frac{C}{S}$	C-S-H de $\frac{C}{S}$ élevé
		Phases sulfatées	
Effet de T et HR	Majoritaire à 20°C, fortes HR	Majoritaire à 50°C, faible HR	

Tableau 4:Trois polymorphes du carbonate de calcium : calcite, aragonite, vatérite (Antoine Morandeau 2013)

I.2.2.3. Conséquences de la carbonatation sur la microstructure

La carbonatation entrainerait une diminution de la porosité du matériau. De nombreux auteurs (Yves F. Houst et Wittmann 1994; Ngala et Page 1997) mettent en évidence une chute de porosité pour des formulations à base de CEM I en carbonatation accélérée ou naturelle. Cependant, Thiery (Mickaël Thiery 2005) montre que les C-S-H participent à la réduction de la porosité lors de leur carbonatation et qu'elle n'est pas due seulement à la différence de volume molaire entre CH et \overline{CC} . Pour les CEM I, Pihlajavaara (Pihlajavaara 1968) et plus récemment Thiery (Mickaël Thiery et al. 2011) constatent une diminution de la porosité totale et du volume des pores de diamètre inférieur à 100 nm. Cependant, pour des rapports E/C supérieurs à 0,45 avec une concentration en CO₂ de 50 %, Thiery (Thiery 2005) constate la création de macroporosité avec un diamètre compris entre 100 et 200 nm ce qui est en accord avec les résultats de Kwon et Song (Kwon et Song 2010) qui montrent un accroissement du volume des pores ayant un diamètre compris entre 0,1 et 10 µm. Il explique cette évolution de distribution de taille de pores par le fait que le carbonate de calcium forme des microcristaux qui vont combler les micropores. De plus, l'apparition des macropores serait due à la dissolution des macrocristaux de Portlandite. Les observations de Thiery sont similaires à celles de Gruyaert (Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013) ,Borges (Borges et al. 2010) et Ngala (Ngala et Page 1997) pour les laitiers et Morandeau (A. Morandeau, Thiéry, et Dangla 2015) et Ngala (Ngala et Page 1997) pour les ciments contenant des cendres volantes. Or, la teneur en portlandite est plus faible pour les liants contenant des additions minérales, cette création de macroporosité serait due à la décalcification des C-S-H formant un gel de silice comme le suppose Bier (Bier 1986). Cependant une autre explication de ces changements microstructuraux est possible, il s'agit de l'apparition des micro-fissurations dues essentiellement au retrait de carbonatation. Ces auteurs constatent une diminution de la porosité totale lors de la carbonatation pour des taux de substitution en laitier allant jusqu'à 90 % mais avec une structure porale plus grossière (Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013). En effet, ces observations sont confirmées par Ngala et Page (Ngala et Page 1997) qui constatent que lors de la carbonatation une augmentation notable de la porosité capillaire (diamètre de pore > 30 nm) pour les liants contenant 30 % de cendres volantes ou 65 % de laitier (Figure 12).



Figure 12 : Rapport de la porosité capillaire sur la porosité totale en fonction du rapport Eau/Liant (Ngala and Page, 1997)

D'autre part, la carbonatation modifie aussi la structure porale du gel. En effet, la carbonatation de C-S-H de faible densité entraine un changement de structure de ces derniers. Ils deviennent plus grossier et plus poreux comme le montre les travaux de Groves (Groves et al. 1991) et de Herterich (Herterich 2017) présentés à la Figure 13. Cependant les C-S-H de haute densité n'ont pas de changement de structure significatif.



Figure 13 : Image par microscopie électronique à transmission pour une pâte de CEM I + 60 % GGBS curée 28 jours (a) non carbonatée et (b) après 60 jours soumis à une concentration de CO₂ ambiante (Herterich 2017)

La substitution du ciment par des cendres volantes ou des laitiers entraine une augmentation de la profondeur de carbonatation (pour un même traitement de carbonatation) avec l'augmentation du taux de substitution comme le montre de nombreux travaux (Aruhan, Jia, et Yan 2012; Lo et Lee 2002; Sulapha et al. 2003; Pacheco Torgal et al. 2012; Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013; A. Morandeau, Thiéry, et Dangla 2015; Sisomphon et Franke 2007; Younsi 2011; Khunthongkeaw, Tangtermsirikul, et Leelawat 2006; Q. Wang et al. 2013; Borges et al. 2010). Une des raisons de ce résultat est la diminution de la teneur en portlandite quand le taux de substitution augmente comme le montre Younsi (Younsi 2011;

Pacheco Torgal et al. 2012). Toutefois, comme le montre Khumthongkeaw (Khunthongkeaw, Tangtermsirikul, et Leelawat 2006), si le taux de substitution est inférieur à 10 %, il n'y a pas d'impact sur la profondeur de carbonatation. Pour un taux compris entre 10 % et 30 %, la profondeur de carbonatation augmente légèrement. Mais pour un taux de substitution supérieur à 30 %, la profondeur de carbonatation augmente de façon significative. Un moyen de lutter contre l'augmentation de la profondeur de carbonatation avec l'augmentation du taux de substitution est de diminuer le rapport E/L comme le montre Wang (Q. Wang et al. 2013) (Figure 14).



Figure 14 : Influence du taux de substitution par du laitier sur la profondeur de carbonatation (Q. Wang et al. 2013)

Enfin, la concentration de CO_2 joue un rôle dans les changements microstructuraux dus à la carbonatation. En effet comme le montre Castellote (Marta Castellote et al. 2009) à partir d'une concentration de CO_2 égale à 10 %, les C-S-H disparaissent et un gel de silice riche en calcium est seulement présent. Donc, la limite de concentration en CO_2 pour conserver une microstructure équivalente au cas de la carbonatation naturelle ($[CO_2]=0,03$ %) semble être d'environ 3 %, d'après des analyses ATG et RMN ²⁹Si, ce qui semble en accord avec la limite de 4 % évoquée par Leemann (Leemann et Moro 2017). Enfin comme le montre les résultats de Bier (Bier 1986) sur la Figure 15, la concentration en CO_2 semble ne pas avoir d'impact sur la structure porale des pâtes de CEM I carbonatées mais dans le cas des pâtes de ciment au laitier l'accroissement de la concentration en CO_2 conduit à un élargissement de la taille des pores.



Figure 15 : Impact de la concentration de CO₂ sur la structure porale d'une pâte de CEM I (a) et une pâte de CEM I + 50 % de laitier (b) avec un E/L de 0,50 et curées 7 jours à RH > 95 % (Bier 1986)

I.3. Les phénomènes de transport

I.3.1. Les différents types de transport

I.3.1.1. La diffusion

Le moteur de la diffusion est le gradient de concentration. Les flux se font à partir des zones de concentration élevée vers celles de faible concentration. Deux phénomènes peuvent ralentir la diffusion : la collision entre molécules et l'échange de molécule avec la couche adsorbée. La diffusion a lieu jusqu'à un certain pallier d'humidité relative à partir duquel se forme un ménisque. Il existe trois types de diffusions qui sont résumées dans la Figure 16.



Figure 16 : Les différents types de diffusion (Sercombe et al. 2007)

Le premier phénomène est la diffusion ordinaire qui a lieu aux faibles et fortes humidités relatives. Elle est dominante dans les pores dont le diamètre est compris entre 50 nm et 10 μ m ce qui correspond à la porosité capillaire.

Le second phénomène est la diffusion de Knudsen qui a lieu dans les pores dont le diamètre est inférieur ou du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen. Celui-ci est défini comme étant la distance moyenne parcourue par une particule se déplaçant entre deux collisions, il vaut 65 nm à une pression de une atmosphère et une température de 20°C (S. . Jennings 1988). Cette diffusion est gouvernée par les collisions contre les parois du pore. On quantifie cette diffusion à l'aide du nombre de Knudsen (K_n) (équation 27) :

$$K_n = \frac{\lambda}{2r_p} \ge 1 \tag{27}$$

- $\boldsymbol{\lambda}$: le libre parcours moyen
- r_p : la rayon du pore

Cette diffusion a lieu dans les pores capillaires et les pores du gel.

Le dernier phénomène est la diffusion surfacique, elle a lieu aux faibles humidités relatives quand l'eau est principalement adsorbée aux parois. Cette eau migre de site d'adsorption en site d'adsorption en restant près des parois. La diffusion surfacique et la diffusion de Knuden sont lentes par rapport à la diffusion ordinaire. Cela explique pourquoi elles sont souvent négligées.

I.3.1.2. Le transport par capillarité

Le transport par capillarité est le mouvement d'eau liquide sous un gradient de pression capillaire. Il se produit lorsque le milieu liquide est continu, donc lorsque l'humidité relative est élevée. Le transport par capillarité prédomine au début du séchage lorsque la perméabilité

liquide est importante. Puis, la phase liquide devient discontinue ce qui entraine une diminution de la perméabilité liquide.

I.3.1.3. Le transport par évaporation-condensation

Le transport par évaporation-condensation a lieu aux interphases entre la phase liquide et la phase gazeuse au niveau du ménisque comme l'illustre la Figure 17. Il est dû à un état hors équilibre entre la pression de vapeur et la pression capillaire.



Figure 17 : Schéma du transport par évaporation-séchage (Xi et al. 1994)

I.3.2. Les échanges hydriques

Les différents types de transports expliqués précédemment, dont l'origine physique est différente, peuvent prendre place au sein d'un matériau cimentaire. Ils sont illustrés par la Figure 18. Dans le premier mode de transport (Fig 18-a), l'advection de la phase liquide est le seul transport considéré. Il s'applique lorsque la phase liquide est prépondérante dans le réseau poreux, c.-à-d. quand le matériau est saturé ou proche de la saturation (cas de matériau cimentaire exposé à de haute humidité relative). Le second mode de transport (Fig 18-b) prend en compte, en plus de l'advection de la phase liquide, la diffusion de la vapeur et les échanges entre la phase liquide et gazeuse. Il s'applique lorsque le matériau cimentaire n'est pas saturé (cas de matériau cimentaire exposé à de basse humidité relative ou matériau très poreux).



(a) Transport mode one.

(b) Transport mode two.

Figure 18 : Représentation schématique de deux modes de transport (Zhang, 2014) I.3.2.1. **Cas du transport liquide et vapeur**

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- la phase gazeuse est composée d'un mélange de deux gaz parfaits : air sec (pression partielle p_a) et vapeur d'eau (pression partielle p_v). Le mélange est considéré comme idéal, ce qui implique que la pression totale de gaz p_g est égale à $p_a + p_v$,

- le squelette solide est considéré comme indéformable,

- la phase liquide est incompressible et constituée d'eau pure,
- les forces de gravité n'interviennent pas,
- les transferts hydriques sont isothermes à 20° C.

Le modèle complet tient compte de la loi de conservation de masse, de comportement hydrique et les équations de transport de l'eau liquide et des constituants gazeux comme décrit par Thiéry (Thiery et al. 2007). Toutefois, ce modèle peut être simplifié en considérant que la pression de gaz est constante. Les autres hypothèses de ce modèle simplifié sont :

- La pression de gaz reste proche de la pression atmosphérique.

- Le transport darcéen de la phase vapeur est négligeable devant le transport diffusif.

Le modèle se compose de plusieurs système d'équation le premier est celui de la conservation de la masse :

$$\frac{\partial \left[\rho_{v}\phi(1-S)\right]}{\partial t} = -div(w_{v}) + \mu_{l \to v}$$
(28)

$$\frac{\partial [\rho_l \phi S]}{\partial t} = -div (w_{l)} - \mu_{l \to v}$$
⁽²⁹⁾

$$\frac{\partial [\rho_a \phi(1-S)]}{\partial t} = -div(w_{a_i})$$
(30)

Avec ρ_i la masse volumique de i (l : l'eau liquide, a l'air sec et v la vapeur d'eau), w_i : le flux massique, Φ : la porosité du matériau, S le degré de saturation et $\mu_{l_{\rightarrow}v}$ le taux d'évaporation.

Les masses volumiques des gaz sont déduites de la loi des gaz parfaits.

A l'échelle des pores, il existe un ménisque qui sépare la phase eau liquide de la phase gazeuse. Cet équilibre est traduit par l'équation de Kelvin modifié (équation 31).

$$-p_{c} + p_{g} - p_{atm} = \frac{\rho_{l}RT}{M_{v}} \ln\left(\frac{p_{v}}{p_{vs}}\right)$$
(31)

Avec p_c la pression capillaire, p_g la pression du gaz, p_{atm} la pression atmosphérique, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin, M_v la masse molaire de l'eau, p_v la pression de vapeur et p_{vs} la pression de vapeur saturante.

Le flux massique de l'eau liquide w₁ a pour expression :

$$w_{l} = -\rho_{l} \frac{K_{l}}{\eta_{l}} k_{rl} grad(p_{l})$$
(32)

Avec K_l la preméabilité intrinsèque à l'eau liquide, η_l la viscosité dynamique de l'eau liquide, k_{rl} est la perméabilité relative à l'eau liquide du matériau à l'eau liquide. k_{rl} est une fonction croissante en fonction du degré de saturation et comprise entre 0 et 1.

Les flux massiques de vapeur d'eau et de l'air sec en phase gazeuse ont pour expressions :

$$w_{v} = -\frac{M_{v}p_{v}}{RT}\frac{K_{g}}{\eta_{g}}\left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_{g}}\right)gard\left(p_{g}\right) - \frac{M_{v}p_{atm}}{RT}D \cdot grad\left(\frac{p_{v}}{p_{g}}\right)$$
(33)

$$w_{a} = -\frac{M_{a}p_{a}}{RT}\frac{K_{g}}{\eta_{g}}\left(k_{rg} + \frac{\Gamma}{p_{g}}\right)gard\left(p_{g}\right) - \frac{M_{a}p_{atm}}{RT}D \cdot grad\left(\frac{p_{a}}{p_{g}}\right)$$
(34)

Avec η_g la viscosité dynamique du gaz, D le coefficient de diffusion, K_g la perméabilité intrinsèque au gaz, k_{rg} est la perméabilité relative au gaz. k_{rg} est une fonction décroissante du degré de saturation et comprise entre 0 et 1. Γ représente la composante de glissement dans le mouvement de la phase gazeuse.

Le transport des espèces gazeuses se compose d'un terme traduisant celui par advection et d'un autre traduisant celui par diffusion. Le terme de transport d'advection comprend une partie due à l'écoulement visqueux avec $K_{g}.k_{rg}$ et l'autre traduit l'écoulement par glissement de la phase gazeuse avec $K_{g}.\Gamma/p_{g}$.

I.3.2.2. Cas du transport liquide seulement

Cette approche est celle choisie par Mainguy (Mainguy, Coussy, et Eymard 1999). L'hypothèse est que la perte de masse durant le séchage est due essentiellement au transport de l'eau liquide et de son évaporation en surface de l'échantillon. Ce modèle est le plus simple mais il ne marche que dans le cas d'un séchage à haute humidité relative. Il est décrit par les équations suivantes :

$$\phi \frac{\partial S}{\partial t} = -div [D_l grad(S)] \text{ avec } D_l = \frac{K_l k_{rl}}{\eta_l} \frac{dp_c}{dS}$$
(35)

Avec p_c la pression capillaire, η_l la viscosité dynamique du liquide, K_l la perméabilité intrinsèque au liquide, S le degré de saturation, Φ la porosité et k_{rl} est la perméabilité relative à l'eau liquide du matériau à l'eau liquide.

Les grandeurs caractéristiques utilisées dans les modèles de séchage sont les suivantes :

- K₁ est la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. Elle est mesurée à l'aide d'un essai d'imbibition ou de séchage.
- k_{rl} est la perméabilité relative à l'eau liquide. Cette grandeur dépend du degré de saturation. Elle est comprise entre 0 et 1. Elle est exprimée par l'équation 36.

$$k_{rl}(S) = S^{p} \left[1 - \left(1 - S^{\frac{1}{\beta}} \right)^{\beta} \right]^{q}$$
(36)

Les paramètres p et q sont donnés dans le Tableau 5.

Tableau 5: Valeur des paramètres p et q pour calculer k_{rl}

	р	q
Mualem (Mualem 1976)		2
Monlouis-Bonnaire (Monlouis-Bonnaire, Verdier, et Perrin 2004)		2

Les valeurs proposées par Monlouis-Bonnaire (2004) sont utilisées pour les sols. Quand k_{rl} devient proche de 0 cela signifie que la phase liquide devient quasi-discontinue.

I.3.2.3. Comparaison des modèles

Thiéry (Mickaël Thiery et al. 2007) dans la Figure 19 représente le rapport de la variation due au mouvement d'eau liquide sur la variation de masse calculée avec le modèle complet en fonction de l'humidité relative imposée à l'extérieure.



Figure 19 : Ratio de la variation de masse due à l'un des 2 modèles simplifiés sur la variation de masse totale calculée avec le modèle complet en fonction de l'humidité relative extérieur (Thiery et al., 2007)

D'après cette figure, pour obtenir une erreur relative acceptable sur la perte de masse (< 10 %) avec le modèle simplifié prenant en compte seulement le transport de l'eau liquide, les conditions sont les suivantes :

- $HR^{ext} > 20 \%$ pour BH (E/C = 0,267)
- $HR^{ext} > 45 \%$ pour BO (E/C = 0,487)
- $HR^{ext} > 65 \%$ pour M25 (E/C = 0,840)

Pour les climats tempérés, l'humidité relative descend rarement en dessous des 50 %. Dans ce cas, le séchage des bétons BO (E/C=0,487) et BH (E/C=0,267) peut être modélisé en prenant en compte seulement le transport de l'eau liquide. Pour le béton M25 (béton très poreux), il faut prendre en compte le transport de la phase gazeuse. D'après la Figure 19, le modèle à pression constante surestime la perte de masse. La modélisation est acceptable pour tous les bétons sous des climats tempérés.

I.3.3. Isotherme de sorption à la vapeur d'eau

Les isothermes de sorption représentent, à l'équilibre et pour une température donnée, l'évolution de la quantité d'une espèce absorbée en fonction de sa pression relative. Dans le cas des matériaux cimentaire, on trace la teneur en eau évaporable ou le degré de saturation en fonction de l'humidité relative. Les isothermes de désorption sont obtenues pour des humidités relatives décroissantes alors que les isothermes d'adsorption sont obtenues pour des humidités relatives croissantes.

Description d'une isotherme

Une isotherme de sorption se décompose en trois zones (Figure 20) :

- La zone 1 correspond à la formation de la monocouche moléculaire à la surface de l'absorbant. Cette zone est liée à l'action des forces de Van der Waals entre l'eau et les

groupes hydrophiles. La monocouche moléculaire se forme progressivement jusqu'à recouvrir la surface.

- La zone 2 correspond à l'adsorption de molécule supplémentaire sur la monocouche. Il s'agit de l'adsorption multicouche. Cette partie de la courbe est linéaire. L'eau est dans un état intermédiaire entre solide et liquide.
- Dans la zone 3, l'eau liquide est présente dans les pores du matériau. L'épaisseur de la couche d'eau est suffisamment importante pour que l'eau soit présente sous forme liquide.



Figure 20 : Représentation des différentes zones de sorption (Auroy,2014.)

Les modèles d'isothermes

Les isothermes de sorption ont été classifiées par l'I.U.P.A.C (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing 1985) en six types qui correspondent chacune à un type d'interaction et de porosité (Figure 21).



Figure 21 : Représentation des 6 types d'isotherme d'adsorption selon les recommandations de l'I.U.P.A.C (Sing, 1985)

Chapitre I : Etat de l'art

<u>L'isotherme de type I</u> (isotherme de langmuir) s'applique aux milieux microporeux ($r_p < 2 \text{ nm}$) qui développe une faible surface externe. Elle correspond au cas d'une adsorption monocouche. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption sur matériaux de type charbon actif ou zéolite.

<u>L'isotherme de type II</u> correspond à l'isotherme obtenu pour des milieux non poreux ou macroporeux ($r_p > 50$ nm). Ce type d'isotherme représente l'adsorption mono multicouche. Le point B représente le début de la partie quasi-linéaire de la courbe. Ce point B est pris comme le passage d'une adsorption monocouche à une adsorption multicouche. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption sur du kaolin.

<u>L'isotherme de type III</u> est convexe sur l'ensemble des pressions relatives. De plus, le point B n'est pas présent. Ce type d'isotherme est rarement rencontré. Elle correspond à des milieux non poreux ou macroporeux mais les interactions entre le milieu poreux et le gaz adsorbé sont faibles. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption de l'eau sur le graphite.

<u>L'isotherme de type IV</u> présente une boucle d'hystérésis qui est associé à une condensation capillaire dans les mésopores (2 nm < r_p < 50 nm). Aux basses pressions, la courbe est identique à celle de type II. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption sur des gels et des oxydes.

<u>L'isotherme de type V</u> est rarement rencontrée. Elle est dérivée de l'isotherme de type III avec une boucle d'hystérésis. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption de l'eau sur le charbon de bois.

<u>L'isotherme de type VI</u> correspond à un milieu poreux dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres. Un exemple de cette isotherme est l'adsorption d'Argon sur du noir de carbone à la température de l'azote liquide.

Au cours des cycles d'adsorption-désorption, des boucles d'hystérésis peuvent apparaître (Figure 22).



(series 1; W/C = 0.45)

Figure 22 : Exemple de courbe de sorption isotherme (Baroghel-Bouny, 2007)

Plusieurs théories expliquent les origines de l'hystérésis. Selon Mc Bain (McBain 1935), cette hystérésis est due à la présence de pores en forme de « bouteille d'encre ». La partie du pore au grand rayon se remplit aux fortes humidités relatives mais pour se vider il faut que l'entrée avec son faible rayon s'assèche pour permettre au pore de se vider de son eau. C'est-à-dire que le pore évacue son eau à une humidité relative inférieure à celle à laquelle il s'est rempli. Pour d'autres auteurs comme Espinosa (Espinosa et Franke 2006), l'hystérésis serait due à la condensation capillaire. Pour une valeur d'humidité relative donnée, les rayons des pores concernés par la condensation capillaire et la désorption ne sont pas les mêmes.

En plus de donner le degré de saturation en fonction de l'humidité relative ambiante, les isothermes de sorption permettent de fournir des informations sur la microstructure du matériau. D'une part, le modèle B.E.T (Brunauer, Emmett, et Teller 1938) permet d'avoir accès à la surface spécifique. D'autre part, le modèle B.J.H (Barrett, Joyner, et Halenda 1951a) permet d'avoir accès à la porosité totale et à la distribution de la taille des pores.

Les isothermes de sorption-désorption peuvent être exprimées avec l'équation 37 définie par Genuchten (van Genuchten 1980) :

$$S = (1 + (-\alpha \ln h_r)^{\gamma})^{-\beta}$$
(37)

S est le degré de saturation

h_r est l'humidité relative

 α , β et Υ sont trois paramètres à calibrer expérimentalement.

Cette fonction peut être réécrite comme l'équation 38 afin d'utiliser deux paramètres seulement :

$$S = (1 + (-\alpha \ln h_r)^{\frac{1}{1-\beta}})^{-\beta}$$
(38)

I.3.4. La diffusion du CO₂

Le phénomène de carbonatation est principalement diffusif. Suivant l'état hydrique du matériau, le CO_2 diffuse sous forme dissoute s'il est saturé ou sous forme gazeuse si le matériau n'est pas saturé.

I.3.4.1. Les paramètres impactant la diffusion

I.3.4.1.1. La concentration en CO₂

L'augmentation de la concentration en CO_2 accélère la cinétique de prise de masse de l'échantillon (Figure 23) qui est le résultat de l'accélération de la cinétique de carbonatation. Cette observation est causée par l'accélération de la diffusion du CO_2 au sein du matériau. Cela est dû à l'augmentation du gradient de concentration en CO_2 qui entraine un accroissement du flux de CO_2 .



Figure 23: Prise de masse d'échantillon durant un essai de carbonatation accélérée (Marta Castellote et al. 2009) I.3.4.1.2. L'humidité relative

L'humidité relative de l'environnement impacte la cinétique de diffusion du CO_2 . En effet, l'humidité relative de l'environnement et le degré de saturation de l'échantillon sont liés. Or, le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air est 10^4 fois plus grand que dans l'eau. Comme le montre les résultats de Houst (Yves F. Houst et Wittmann 1994) présenté dans la Figure 24, à partir d'une certaine humidité relative, l'accroissement de l'humidité relative conduit à une baisse de coefficient de diffusion. Ce résultat est confirmé par les observations de Sercombe (Sercombe et al. 2007).



Figure 24 : Impact de l'humidité relative su le coefficient de diffusion effectif du CO₂ et de l'O₂ pour différents rapport E/C (Yves F. Houst et Wittmann 1994)

I.3.4.1.3. La porosité et la structure porale

La porosité joue un rôle important dans la diffusion du CO_2 au sein du matériau. Davantage celui-ci est poreux, plus le coefficient de diffusion est important comme le montre (Yves F. Houst et Wittmann 1994) avec la Figure 25. Cela peut s'expliquer avec l'équation 39 (J.-P. Ollivier, Torrenti, et Carcasses, 2013). En effet, plus la porosité est importante moins elle est tortueuse ce qui conduit à une augmentation du ratio porosité sur tortuosité et du coefficient effectif de diffusion. De plus, dans cette étude, l'accroissement de la porosité est réalisé par l'augmentation du rapport E/C, ce qui conduit à une porosité plus grossière et donc diminue la part de diffusion de knusden. Cela a pour conséquence d'augmenter le coefficient de diffusion effectif.

$$D_{e,i} = \frac{\tau \cdot \Phi}{T} D_i \tag{39}$$

Avec $D_{e,i}$ le coefficient effectif de diffusion, τ le paramètre de constrictivité qui prend en compte les effets de variation de section de pore, Φ la porosité de l'échantillon, T la tortuosité et D_i le coefficient de diffusion.



Figure 25 : Impact de la porosité sur le coefficient de diffusion de O₂ et du CO₂ à une humidité relative de 55 % pour des pâte de ciment (Yves F. Houst et Wittmann 1994)

I.4. Les phénomènes couplés

Dans les conditions naturelles, les phénomènes sont toujours couplés avec d'autres comme l'hydratation, les transferts hydriques et la carbonatation qui est un cas très fréquent dans les matériaux cimentaires exposées aux conditions réelles. Afin de pouvoir réaliser des modèles plus réalistes, il est important d'étudier tous ces phénomènes de couplages.

I.4.1. Hydratation-échanges hydriques

I.4.1.1. Impact sur la microstructure

Les cinétiques des réactions d'hydratation des phases du clinker sont impactées par l'humidité relative interne du béton comme le montre Jensen (Jensen et al. 1999) ou Patel (Patel et al. 1988). En effet, ces auteurs montrent que les cinétiques d'hydratation ralentissent fortement entre 70 % et 97 %. Ces résultats sont confirmés par Flatt (Flatt, Scherer, et Bullard 2011) qui montre que l'hydratation est stoppée pour une humidité relative inférieure à 80 % dans la porosité capillaire du béton.

Les échanges hydriques conduisent à un gradient d'humidité relative qui induit un gradient de degré d'hydratation dans le matériau. Peu de résultats expérimentaux sont relatés dans la littérature sur le sujet et ces résultats sont essentiellement sur des CEM I comme ceux de Nguyen (Nguyen 2009) présentés dans la Figure 26 où l'on voit que la profondeur impactée par le séchage est d'environ 30 mm après 14 jours. Cette profondeur, impactée par le séchage, augmente avec le rapport E/C. En effet, l'augmentation du rapport E/C conduit à une structure porale plus grossière qui se traduit par des valeurs de perméabilité et de coefficient de diffusion plus importantes. Ce gradient de degré d'hydratation induit un gradient de structure porale comme le montre la Figure 27. La porosité diminue et s'affine quand la profondeur augmente (Figure 27) ce qui est la conséquence de l'accroissement du degré d'hydratation. Ces résultats sont confirmés par Younsi (Younsi 2011) qui montre que la porosité est davantage grossière si le matériaux est soumis à un séchage précoce. Cet effet semble plus important lorsque le liant contient des cendres volantes ou des laitiers. De surcroit, plus le

taux de substitution est grand plus l'effet devient important. Ces observations peuvent s'expliquer par la cinétique de réaction des additions minérales qui est plus lente que celle du clinker.



Figure 26: Profil de degrés d'hydratation après 14 jours de séchage et un temps de cure de 24h pour un béton avec un E/C = 0,45 (Nguyen 2009)





I.4.1.2. Impact sur les propriétés de transport et isotherme de sorption à la vapeur d'eau

Le temps de cure impacte la cinétique de perte de masse comme le montre les travaux de Nguyen (Nguyen 2009) (Figure 28) et Younsi (Younsi 2011). Plus le temps de cure est long, plus la cinétique de séchage est lente. Ceci peut s'expliquer par un affinement de la structure porale ainsi qu'un accroissement de sa tortuosité lorsque la durée de cure s'allonge. Ce ralentissement de la cinétique de séchage est plus marqué dans le cas des liants avec laitiers ou avec des cendres volantes, ce qui s'explique par une cinétique de réaction moins rapide que celle du clinker.



Figure 28 : Cinétique de perte de masse des pâtes de CEM I pour différentes durées de cure. CO : E/C = 0,35 - CN : E/C = 0,45 - CP : E/C = 0,60 (Nguyen 2009)

Au vu du temps nécessaire pour réaliser une isotherme de sorption à la vapeur d'eau, il est très compliqué expérimentalement d'obtenir l'impact du degré d'hydratation sur ces dernières car l'hydratation risque de se poursuivre aux hautes humidités relatives et par conséquent la structure évoluerait. Pour cela, il faut utiliser un matériau mature pour réaliser ces mesures (Baroghel-Bouny 2007). Cependant, par le biais des résultats obtenus avec différents rapports E/C, il est possible de modéliser cet impact comme l'a fait Nguyen dans ses études (Nguyen 2009). Il montre que le degré de saturation du matériau, à une humidité relative donnée, augmente avec le degré d'hydratation, ce qui s'explique par la diminution et l'affinement de la porosité ainsi que l'accroissement de la surface spécifique (Olson et Jennings 2001; Baroghel-Bouny 2007).

Dans la littérature, les données expérimentales à propos des propriétés de transport en fonction du degré d'hydratation ne sont pas disponibles, cela peut s'expliquer par le fait que les mesures prennent du temps et donc qu'elles sont réalisées sur des matériaux matures. Seuls des résultats de perméabilité intrinsèque à l'eau liquide obtenus par le modèle de Katz-Thompson sont disponibles. La perméabilité à l'eau liquide diminue quand le degré d'hydratation augmente comme le montre les résultats de Halamickova (Halamickova et al. 1995) et de Nguyen (Nguyen 2009). Toutefois, ces résultats sont pour des CEM I avec une degré d'hydratation inférieur à 70 %.

I.4.1.3. Retrait de dessiccation

Afin d'obtenir un mélange fluide ouvrable, le béton ordinaire contient toujours une quantité d'eau supérieure à celle qui est nécessaire pour l'hydratation. Par conséquent, au sein du matériau se trouve une quantité d'eau libre qui peut s'évaporer lorsque le matériau est mis en contact d'un milieu dont l'humidité relative est inférieure à celle qui règne dans ce matériau. Le retrait de séchage est la conséquence directe de ce départ de l'eau depuis les pores capillaires et les pores de gel de la pâte de ciment vers l'extérieur du béton. Trois mécanismes différents sont proposés pour expliquer le retrait de dessiccation : le premier est le retrait par dépression capillaire lié au départ de l'eau des pores capillaires (Baroghel-Bouny 1994). Il s'effectue pour une humidité relative comprise entre 40 et 100 %. Le deuxième est le retrait par la variation de tension superficielle lié au départ de l'eau adsorbée physiquement (Bazant

et Wittmann 1982). Enfin, le troisième est le retrait par variation de la pression de disjonction liée au départ de l'eau présente dans les pores des C-S-H (Bazant et Wittmann 1982).

L'utilisation d'additions comme les laitiers, les cendres volantes ou la fumée de silice conduit à une augmentation du retrait de séchage en comparaison avec un OPC comme le montrent les résultats de Khatri (Khatri, Sirivivatnanon, et Gross 1995), Di Bella et al. (Carmelo Di Bella, Wyrzykowski, et Lura 2017) ou de Yalçınkaya et al. (Yalçınkaya et Yazıcı 2017) présentés à la Figure 29. Une explication possible est d'une part, le ralentissement de la cinétique de réaction d'hydratation qui conduit à une teneur en eau évaporable plus importante et d'autre part, l'affinement de la porosité. Cela implique une augmentation de la dépression capillaire. Cette augmentation entrainerait donc un accroissement du retrait. Cependant Khatri (Khatri, Sirivivatnanon, et Gross 1995) montre que la substitution de 10 % en fumées de silice entraine une diminution du retrait de séchage.



Figure 29 : Retrait de séchage ultime en fonction de l'humidité relative (Carmelo Di Bella, Wyrzykowski, et Lura 2017)

I.4.2. Echanges hydriques-carbonatation

I.4.2.1. Impact sur la microstructure

La carbonatation est un phénomène diffusif comme il a été montré dans la section I.3.4. Cette diffusion est ralentie pour les fortes humidités relatives (HR > 80 %) mais la réaction de carbonatation est une réaction de dissolution-précipitation et donc il faut un minimum d'eau pour qu'elle se produise. Il existe donc un optimum qui se situe à une humidité relative comprise entre 50 et 70 % comme le montre Pacheco (Pacheco Torgal et al. 2012), ou encore Vénuat (Vénuat 1978) (Figure 30). Cependant, dans la littérature, peu de résultats traite de l'optimum pour les liants avec additions minérales et difficulté supplémentaire, ils sont contradictoires. En effet, les résultats de Drouet et de Namoulniara (Drouet 2012; Namoulniara 2015) montrent que l'impact du liant est négligeable sur l'optimum alors que les travaux de Parrott (Parrott 1992a) et de Herterich (Herterich 2017) montrent que l'optimum est décalé pour des humidités plus élevées. Cependant, la différence des résultats peut s'expliquer par la différence de durée de cure des matériaux employés.



Figure 30 : Impact de l'humidité relative sur le degré de carbonatation (Vénuat 1978)

I.4.2.2. Impact sur les propriétés de transport et isotherme de sorption à la vapeur d'eau

La carbonatation modifie les isothermes de sorption à la vapeur d'eau du matériau, ceci est dû à l'évolution de la structure porale du gel. De nombreux résultats montrent que la carbonatation diminue la teneur en eau évaporable du matériau pour une même humidité relative comme le montre les travaux de Pihlajavaara, de Houst et d'Auroy (Pihlajavaara 1968; Yves F. Houst et Wittmann 1994; Auroy et al. 2015). Cela est la conséquence d'une structure plus grossière des C-S-H après décalcification (Groves et al. 1991; Herterich 2017) qui entraine une diminution de la surface spécifique (Thomas, Hsieh, et Jennings 1996). Toutefois, pour comparer ces résultats, il faut raisonner en degré de saturation et non en teneur en eau. Dans ce cas, les travaux de (Auroy et al. 2015; Mickaël Thiery et al. 2012) montrent que la carbonatation n'a pas d'impact dans le cas du CEM I sur les isothermes de sorption comme l'illustre la Figure 31. Cependant, Auroy (Auroy et al. 2015) montre que la carbonatation a un effet et ce, même quand le degré de saturation est tracé en fonction de l'humidité relative, dans les cas des liants avec additions minérales (Figure 32).



Figure 31 : Isothermes de désorption à la vapeur d'eau pour des pâtes de CEM I non carbonatées et carbonatées avec [CO₂] = 50 %. NC = non carbonaté, C = carbonaté – C45 : E/C = 0,45 et C80 : E/C = 0,80 (Mickaël Thiery et al. 2012)



Figure 32 : Isothermes de désorption à la vapeur d'eau pour le matériau sain (en bleu) et pour le matériau carbonaté (en rouge) – PIII : pâte de CEM III/A avec E/L = 0,40 et PV : pâte de CEM V/A avec E/L = 0,40 (Auroy et al. 2015)

D'autre part, la carbonatation a des effets non négligeables sur les propriétés de transport. Pour ce qui est de la perméabilité intrinsèque aux gaz, deux tendances se dégagent. Pour les bétons les plus poreux, comme le montre les travaux de Villain (Villain et Thiery 2005), la perméabilité augmente alors que pour les bétons avec une porosité plus faible, la perméabilité diminue. Les travaux de Thiéry (Thiery et al. 2012) sur la perméabilité à l'eau liquide suivent les mêmes tendances. Les auteurs expliquent ces résultats par la taille des cristaux de portlandite qui augmente avec le rapport E/C. Ces cristaux, une fois dissouts par carbonatation, laissent une porosité plus grossière qui facilite le passage du gaz ou de l'eau. Toutefois, Auroy (Auroy et al. 2015), de par ses travaux sur la perméabilité à la vapeur d'eau, explique la différence entre les deux tendances par la microfissuration des échantillons qui pourrait être due au retrait de carbonatation, augmentant ainsi la perméabilité à la vapeur d'eau. Pour ce qui est de la diffusion hydrique, les travaux de Villain (Villain et Thiery 2005) présentent la même tendance que ceux de Ngala (Ngala et Page 1997) pour la diffusion d'O₂. Cependant, Turcry (Turcry, Gendron, et Aït-Mokhtar 2017) observe cette augmentation seulement dans le cas des pâtes de ciment au laitier. Dans le cas des pâtes de CEM I, il observe une diminution du coefficient de diffusion au CO₂, tout comme Papadakis (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991). Par conséquent, il est difficile de conclure sur l'impact de la carbonatation sur le coefficient de diffusion car les observations sont contradictoires.

I.4.2.3. Modèles simplifiés

I.4.2.3.1. Modèle Papadakis

Le modèle de carbonatation des auteurs (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991; V. G. Papadakis, Fardis, et Vayenas 1992) est un modèle de carbonatation analytique. Il exprime la profondeur de carbonatation X_c en fonction de la racine carré du temps, de la concentration en CO₂ à la surface de l'échantillon [CO₂]₀, du coefficient de diffusion du CO₂ dans le milieu poreux (D_{CO_2}) et de la quantité initiale de calcium carbonatable (n_{CaO}^0).

$$X_{c} = \sqrt{\frac{2 \cdot D_{CO_{2}} [CO_{2}]_{0}}{n_{CaO}^{0}}} \sqrt{t}$$
(40)

Ce modèle est applicable, si et seulement si l'humidité relative est supérieure à 50 %. Ses hypothèses sont les suivantes :

- Le matériau est homogène,
- Le matériau est en équilibre avec l'environnement ambiant,
- L'hydratation du matériau est complète donc les changements microstructuraux sont seulement dus à la carbonatation,
- Le front de carbonatation est raide c'est-à-dire que l'étape cinétiquement limitante est la diffusion du CO₂ à travers le réseau poreux.

L'impact du degré de saturation en eau liquide et des changements microstructuraux sont pris en compte dans le coefficient de diffusion du CO_2 . En effet, il est calculé en fonction de la porosité de l'échantillon carbonaté et de l'humidité relative selon l'équation (41).

$$D_{CO_2} = A \cdot \varphi_c^{\ a} \left(1 - \frac{RH}{100} \right)^{2,2} \tag{41}$$

Avec, A un coefficient déterminé expérimentalement, φ_c la porosité de la pâte durcie carbonatée, RH l'humidité relative en % et a un coefficient dépendant de la nature du liant. Le modèle rend bien compte du fait que lorsque l'humidité relative augmente le coefficient de diffusion diminue. Cela s'explique par le fait que le coefficient de diffusion du CO₂ dans l'air est 1000 fois supérieur à celui dans l'eau. Les limites de ce modèle sont :

- Il ne prend pas en compte la carbonatation des aluminates,
- Lors de l'essai de carbonatation accélérée, le front de carbonatation n'est pas raide, L'hypothèse d'une carbonatation instantanée semble donc trop forte.
- Le modèle ne prend pas en compte les transferts hydriques.

I.4.2.3.2. Modèle de Bakker

Le modèle de Bakker (Bakker 1993) permet de prendre en compte les cycles d'humidification-séchage. Pour la carbonatation, il suppose la propagation d'un front raide. Pour les cycles hydriques, l'imbibition est instantanée et pour le séchage il s'agit de la propagation d'un front raide avec d'un côté la porosité est saturée et de l'autre l'échantillon est en équilibre avec l'environnement. La cinétique de carbonatation est limitée par le séchage. En effet, si le front de carbonatation est à une profondeur supérieure ou égale au front de séchage, la carbonatation est arrêtée. Comme indiqué précédemment, ce modèle permet de rendre compte de l'impact des cycles d'humidification séchage sur la cinétique de carbonatation. Toutefois, l'hypothèse du front raide pour le séchage est discutable et la détermination du coefficient de diffusion est compliquée.

Le modèle de Bakker a été amélioré par Thiéry (Mickael Thiery, Cremona, et Baroghel-Bouny 2012). En effet, il prend en compte les isothermes de sorption à la vapeur d'eau afin de pouvoir prendre en compte des cycles d'humidification-séchage sans imbibition.

I.4.2.4. Le retrait de carbonatation

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la carbonatation ne conduit pas à un gonflement mais à un retrait comme le montrent les résultats Kamimura (Kamimura, Sereda, et Swenson 1965) et d'Omikrine-Metalssi (Omikrine Metalssi 2006) comme illustré par la Figure 33. Deux mécanismes évoqués pour expliquer ce phénomène, le premier est l'augmentation temporaire de la compressibilité de la pâte de ciment qui est la conséquence de la dissolution

Chapitre I : Etat de l'art

des cristaux de Portlandite dans les régions soumises à des contraintes de compression (Powers 1962). Le second évoqué par Houst (Y. F. Houst 1997) aurait pour origine la décalcification des C-S-H qui entraine leurs polycondensations. En effet, comme le montre Chen (J. J. Chen, Thomas, et Jennings 2006) dans la Figure 34, le retrait de carbonatation devient non négligeable pour un rapport C/S inférieur à 1,2 ce qui montre que le retrait de décalcification est principalement dû aux C-S-H. Ce phénomène serait imputable à un excès de charges négatives à la surface des feuillets de C-S-H suite à la remobilisation des ions calcium qui entrainerait la formation de groupement hydroxydes. Puis, ces groupements Si-OH se condenseraient suivant la réaction décrite par l'équation 42 :

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \rightarrow \equiv Si - O - Si \equiv$$
(42)

Les liaisons pontantes ainsi formées conduiraient à une diminution de la distance interfeuillets. Enfin, la précipitation du gel de silice provoquerait une contraction volumique très importante comme évoquée par Dinh (Dinh 2012). L'utilisation d'addition minérale en diminuant le rapport C/S des C-S-H devrait les rendre plus sensible au retrait de carbonatation. Cependant, il convient de constater que la littérature sur le retrait de carbonatation pour des liants contenant des additions minérales est quasi inexistante.



Figure 33: Evolution dimensionnelle dans le temps du retrait des échantillons carbonatés et de référence à T=20°C et Rh=65 ±5 % (Omikrine Metalssi 2006)



Figure 34: Retrait radial pour une pâte de ciment blanc et pour une pâte de ciment blanc avec 30 % de fumée de silice durant la décalcification dans une solution de NH₄NO₃ (J. J. Chen, Thomas, et Jennings 2006)

De plus, l'historique hydrique impacte la valeur du retrait de carbonatation comme le montre Kamimura (Kamimura, Sereda, et Swenson 1965). En effet, le retrait total mesuré dans le cas du couplage séchage et carbonatation est inférieur à celui mesuré si dans un premier temps le séchage est effectué puis que dans un second temps se produit la carbonatation comme l'illustre la Figure 35.



Figure 35 : Relation entre le retrait à l'équilibre et l'humidité relative pour des mortiers – A = séchage ; B = séchage puis carbonatation ; C = séchage et carbonatation concomitants – Mortar 3 : E/C = 0,399 et mortar 4 : E/C = 0,678 (Kamimura, Sereda, et Swenson 1965)

I.4.3. Hydratation-échanges hydriques-carbonatation

Le temps de cure et donc le degré d'hydratation impacte fortement la cinétique de carbonatation comme le montre de nombreux travaux (Parrott 1996; Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013; Bier 1986; Fattuhi 1986, 1988; Balayssac, Détriché, et Grandet 1995). L'augmentation du degré d'hydratation entraine une augmentation de la quantité de phases carbonatables (Fattuhi 1988). De plus, l'augmentation de ce paramètre diminue et affine la porosité et donc le coefficient de diffusion du CO_2 est réduit. Ces deux observations entrainent un ralentissement de la cinétique de carbonatation quand elles sont utilisées comme données d'entrée dans l'équation du modèle de Papadakis (I.4.2.3.1).

Par ailleurs, l'effet du temps de cure est plus important pour les additions minérales qui possèdent une cinétique d'hydratation plus lente que le clinker comme les laitiers et les cendres volantes. Gruyaert (Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013) montre que l'augmentation du temps de cure jusqu'à 3 mois entraine un net ralentissement de la cinétique de carbonatation pour des liants contenant des laitiers (Figure 36). Cependant, pour un temps de cure supérieur à 3 mois, cet impact devient négligeable.



Figure 36 : Evolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps de cure (1, 3, 6 ou 18 mois) et du taux de subtitution en laitier (0, 50, 70 ou 85 %) exposé à [CO₂] = 10 %

I.5. Conclusion

Dans la littérature, les principaux mécanismes d'hydratation, de séchage et de carbonatation ont été décrits séparément. Cependant, les études menées font rarement mention des couplages hydratation-séchage et hydratation-séchage-carbonatation. Après cette étude bibliographique, un certain nombre de paramètres semblent importants afin de pouvoir étudier ces couplages comme le coefficient de diffusion à l'O₂ ou à la vapeur d'eau. Ces grandeurs sont des paramètres d'entrée pour les modèles de prédiction de durée de vie des infrastructures en béton armé. La mesure de ses paramètres en fonction du degré d'hydratation, du degré de carbonatation ou du degré de saturation permettraient d'affiner les modèles existants afin de prédire la profondeur de béton impactée par le séchage et la profondeur de carbonatation pour adapter finalement l'épaisseur de béton d'enrobage.

De plus, peu d'études traitent de l'impact du couplage hydratation-séchage et hydratationséchage-carbonatation sur les gradients existants entre la surface et le cœur du matériau que ce soit pour la porosité, la structure poreuse ou l'assemblage de phases. Cela est d'autant plus vrai dans les cas des ciments mélangés. Or, comme l'illustre ce chapitre, les additions ont une cinétique de réaction plus lente que celle du clinker ce qui devrait augmenter la profondeur impactée par le gradient.

Afin d'obtenir les différents paramètres utiles à la modélisation ainsi que la caractérisation des gradients de propriétés obtenus dans le cas des couplages, les protocoles et les méthodes d'essais sont décrits et justifiés dans le prochain chapitre.

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Introduction

La synthèse bibliographique a permis de mettre en évidence le manque d'études en relation avec le comportement des matériaux dit « à faible teneurs en clinker » vis-à-vis de la pénétration des agents agressifs tels que le CO₂. Dans le but d'étudier, premièrement, le lien entre les types de liants utilisés et certains paramètres de durabilité et deuxièmement, le couplage hydratation-transfert hydriques-carbonatation, un programme expérimental complet et précis a été mis au point et il est ainsi détaillé dans cette partie. Dans ce chapitre, les matériaux ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés sont précisés. Les matières premières, ainsi que les pâtes de ciment et les bétons utilisés sont décrits dans la première partie. La deuxième partie détaille les protocoles de fabrication et les méthodes d'essais afin d'étudier l'impact de l'hydratation et de la carbonatation. Enfin, la dernière partie de ce chapitre précise les analyses utilisées afin de caractériser la microstructure et la structure porale des matériaux.

II.2. Matériaux de l'étude

II.2.1. Le ciment et les additions minérales

Le ciment utilisé dans cette étude est un CEM I 52.5 R. Les additions utilisés sont : un laitier (GGBS), des cendres volantes (CV) de Tarung ainsi que deux fillers de quartz C400 et C480 de chez Sibelco. Les compositions chimiques du ciment et des additions sont présentées dans le Tableau 6 et la composition minéralogique du ciment est donnée dans le Tableau 7. Les courbes granulométriques du ciment, du laitier et des 2 fillers de quartz sont détaillées à la Figure 37. Les quartzs ont été choisis afin que leurs courbes granulométriques soient similaires à la matière première qu'il remplace dans les systèmes « mimics ». Ces systèmes seront expliqués ultérieurement dans ce chapitre (CEM I et C400, GGBS et C480).



Figure 37 : Les courbes granulométriques des additions obtenues par granulométrie laser C400, C480 : quartz, GGBS : laitier

Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

	CEMI 52,5R	Laitier	Cendre volante	
LOI	1,50	-	-	
SiO ₂	20,50	35,71	70,83	
Al_2O_3	4,60	10,65	24,36	
Fe ₂ O ₃	2,40	0,45	2,24	
TiO ₂	0,30	0,73	1,48	
MnO	0,00	0,23	0,05	
CaO	63,40	43,32	0,06	
MgO	2,00	3,97	0,23	
SO ₃	3,60	3,06	-	
K ₂ O	0,74	0,45	0,64	
Na ₂ O	0,13	0,16	0,10	
P_2O_5	0,30	0,02	0,05	
S ²⁻	0,01	-	-	
Cl	0,04	_	-	

Tableau 6: Composition chimique du ciment et des additions par spectrométrie de fluorescence des rayons X

Tableau 7: Composition minéralogique potentielle selon le calcul de Bogue du CEM I 52.5R

Constituants	Teneur massique par masse de ciment (%)
C ₃ S (%)	68
C ₂ S ((%)	10
C ₃ A (%)	9
$C_4 AF(\%)$	7

II.2.2. Les bétons

Trois bétons sont étudiés. Leurs squelettes granulaires sont les mêmes, il s'agit de celui du béton M50 du projet national « BHP 2000 » (de Larrard et Baroghel-Bouny, 2000.). Les trois liants étudiés sont : un liant à base de CEM I (nommé CCM), un autre contenant du CEM I dont 60 % de son volume a été substitué par un laitier (nommé C6S). Enfin le troisième liant est un CEM I et dont 30 % de son volume a été substitué par des cendres volantes (nommé C3P). Ces trois liants ont été choisis car ils sont couramment utilisés. Les compositions des trois bétons ainsi que leurs valeurs d'affaissement et leurs résistances mécaniques en compression à 28 jours sont données dans le Tableau 8.
Béton	CCM	C6S	C3P
Sable de Seine (kg/m ³)	400	400	400
Boulonnais 0/4 (kg/m ³)	406	406	406
Boulonnais 4/12 (kg/m ³)	428	428	428
Boulonnais 12/20 (kg/m ³)	509	509	509
CEM I (kg/m ³)	369	148,4	259,7
Laitier (kg/m ³)	0	206,7	0
Cendres volantes (kg/m ³)	0	0	81,97
Eau (L/m ³)	210	210	210
E/L (massique)	0,57	0,59	0,61
E/L (volumique)	1,81	1,80	1,80
G/ S	1,16	1,16	1,16
Affaissement (cm)	20	18,3	21
Rc à 28 jours (MPa)	$44,4 \pm 4,3$	$41,1 \pm 4,5$	$35 \pm 1,0$

Tableau 8: Formulation des bétons

II.2.3. Les pâtes de ciment

Pour l'étude de la microstructure, certaines techniques comme l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG) ou la diffraction de rayons X (DRX) nécessite l'utilisation de pâte de ciment car la masse de l'échantillon nécessaire est trop faible pour être représentative dans le cas d'un béton. Le fait d'utiliser des pâtes de ciment permet aussi de ne pas avoir l'influence des granulats.

Trois pâtes de ciment sont étudiées, elles possèdent le même rapport volumique Eau/Liant (E/L_v) car le CEM I, le laitier et les cendres volantes n'ont pas les mêmes masses volumiques. Les trois liants étudiés sont un CEM I, un CEM I dont 60 % de son volume a été remplacé par un laitier et un CEM I dont 30 % de son volume a été remplacé par des cendres volantes. Leurs formulations sont données dans le Tableau 9. Dans la suite de cette étude, la pâte avec le CEM I sera nommée PCM, celle avec CEM I + 60 % laitier sera nommée P6S et enfin celle avec CEM I + 30 % de cendres volantes sera nommée P3P.

Pâte de ciment	PCM	P6S	P3P
CEM I (kg/m ³)	1106	442,3	774
Laitier (GGBS) (kg/m ³)	0	616,3	0
Cendres volantes (kg/m ³)	0	0	244
Eau (kg/m ³)	630	630	630
Taux de substitution volumique (%)	0	60	30
E/Liant massique	0,57	0,60	0,62
E/Liant volumique	1,81	1,81	1,81

Tableau 9: Formulation des pâtes de ciment

II.2.4. Les systèmes mimics

Pour l'étude de l'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport, les matériaux mimics (Di Bella et al. 2015; Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015) sont utilisés afin de pouvoir mesurer ces propriétés au jeune âge sans que l'échantillon continue de s'hydrater ce qui constituerait un biais. Afin de figer la microstructure du matériau à un degré d'hydratation, les volumes de liants anhydres pour ce degré d'hydratation par un filler inerte de granulométrie équivalente afin d'avoir les mêmes fractions volumiques comme l'approche de Powers (Powers 1960) (Figure 37). Dans notre cas, le filler utilisé est du quartz qui est supposé inerte comme le montre les travaux de Deschner et al. (Deschner et al. 2012).

Cependant, comme le montre les travaux de Weerdt (De Weerdt et al. 2011) et ceux de Benezet et Benhassaine (Benezet et Benhassaine 1999), la réaction pouzzolanique est observée même si elle reste négligeable après 3 mois de cure. La microstructure est figée et peut cependant ne pas être exactement la même que celle du système réel à cause des incertitudes des caractérisations de l'assemblage de phase. De plus la répartition volumique des différentes phases n'est pas identique entre les deux systèmes. En effet, l'hydratation des grains de ciment engendre la formation de particule de structure « core-shell » avec l'enveloppe constituée des hydrates et le cœur est anhydre. En conséquence la taille des grains anhydres pour un degré d'hydratation donné n'est pas la même que le filler inerte qui possède une distribution de taille de particule équivalente au liant anhydre. Ceci peut entrainer une différence de microstructure cependant dans la suite nous ferons l'hypothèse que les microstructures des deux systèmes réel et mimic sont équivalentes.



Figure 38: Principe des systèmes mimics (Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015)

Dans notre cas, les matériaux mimics ont été réalisés d'après les mesures de degré d'hydratation obtenues par Herterich (Herterich 2017) dans le cadre du Core Project 11 projet 1 de Nanocem. Les degrés d'hydratation à 3 jours des pâtes de ciment sont reportés dans le Tableau 5. Ils ont été obtenus par traitement d'image de microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS. Les formulations des matériaux mimics sont données dans le Tableau 11 (voir exemple de calcul dans l'annexe A).

Tableau 10: Les degrés d'hydratation des pâtes de ciment à 3 jours mesurés par analyse d'image (Herterich 2017)

Liant	PCM	P6S
Degré d'hydratation du clinker	76 %	80 %
Degré d'hydratation du laitier	-	32 %
Degré d'hydratation apparent	76 %	52 %

Liant	PCM mimic	P6S mimic
Notation	PCQ	PCQS
CEM I	845,6	353,8
Quartz C400	223,4	73,8
GGBS	0	197,2
Quartz C480	0	377,1
Eau	630	630

Tableau 11: Formules des matériaux mimics

II.3. Protocoles et méthodes d'essais

II.3.1. Fabrication et conditions de cure des matériaux

II.3.1.1. Pâtes de ciment et matériaux mimics

Dans un premier temps, le mélange de poudres est homogénéisé à l'aide d'une truelle si nécessaire. L'eau est introduite à la vitesse minimale du malaxeur en 30 s. Puis, le mélange est malaxé à 1500 rpm durant 60 s. Le malaxeur est stoppé et le contenant est raclé à l'aide d'une truelle pendant environ 60 s. Enfin, le mélange est malaxé à 1000 rpm durant 60 s. La pâte est versée dans un moule en PVC de diamètre 55 mm et de hauteur 200 mm de façon à remplir la moitié de celui-ci, puis le moule est vibré durant 15 s sur table vibrante. Suite à cela, le moule est rempli en totalité. Enfin, le moule est vibré à nouveau durant 15 s et scellé à l'aide de parafilm. Après une période de 24h, les éprouvettes sont démoulées et mises dans l'eau. A la sortie de cure les échantillons sont mis aux dimensions nécessaires pour l'essai dont ils serviront.

Pour les propriétés de transport et les isothermes de sorption : un temps de cure de 3 jours (condition au jeune âge), de 3 mois (pour le mimics (C. Di Bella et al. 2015)) ou de 6 mois (conditions de cure mature) sont réalisés. Après 6 mois de cure, la microstructure du matériau est peu impactée par l'hydratation (Stephant 2015) et est représentative du long terme. Puis, les échantillons sont séchés à une HR = 63,2 % et une température de 20°C. Une fois l'équilibre atteint, une partie est gardée dans ces conditions et l'autre est mise en carbonatation accélérée dans les mêmes conditions d'humidité relative et de température avec une concentration de CO₂ de 3 % dans une enceinte de carbonatation accélérée. Pour cette étape, il a fallu attendre 6 mois afin que la masse des échantillons soit constante ce qui signifie que la carbonatation est terminée. Ensuite, ces échantillons sont soumis à une température de 23°C et une humidité relative de 97% jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'équilibre est dit atteint si la variation de masse est inférieure à 0,025 % entre deux pesées espacées de 24h. Le protocole est résumé à la Figure 39. Pour un temps de cure de 3 jours représentant les conditions au jeune âge, les échantillons ont été divisés en deux parties. La première partie est soumise à une température de 23°C et une humidité relative de 75 % jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'autre partie est soumise à une humidité relative de 63,2 %, une température de 20°C et une concentration de CO₂ de 3 % jusqu'à ce que la masse soit constante. L'humidité relative a été choisie afin d'être dans la plage 50 % -70 % correspondant à l'optimum pour la cinétique de carbonatation (Vénuat 1978; Pacheco Torgal et al. 2012). De plus la concentration de CO₂ a été choisie afin d'accélérer la cinétique tout en étant représentatif des changements de microstructure observés dans le cas de la carbonatation

naturelle (Castellote et al. 2009). Les matériaux carbonatés et non carbonatés subissent le même historique hydrique afin de ne pas créer des biais.



Figure 39 : Protocole de préconditionnement pour les propriétés de transport dans le cas des matériaux mimics et des pâtes matures – m : mois

Pour l'étude du couplage hydratation-séchage-carbonatation, après 3 jours ou 28 jours de cure dans l'eau, les échantillons sont préparés pour les essais couplés (voir section II.3.2.7). Le temps de cure de 28 jours a été choisi car il s'agit d'un temps de référence notamment pour les résistances en compression.

II.3.1.2. Bétons

La procédure de préparation des bétons est celle utilisée couramment à l'IFSTTAR. Le liant ainsi que les granulats sont introduits dans le malaxeur. Le mélange est malaxé durant 1 min, puis l'eau est ajoutée en 30 s sous agitation. Enfin, le mélange est malaxé pendant 2 min. Le béton est coulé dans un moule en carton (dimensions $\emptyset = 11$ cm et h = 22 cm) de façon à remplir la moitié de celui-ci. Après une vibration durant 8 s à l'aide d'une aiguille vibrante, puis le moule est rempli en totalité. Enfin, le béton est vibré durant 12 s. Après une période de 24 h, les éprouvettes sont démoulées et mises dans l'eau.

II.3.2. Méthodes d'essais pour les isothermes de sorption à la vapeur d'eau et les propriétés de transport

Pour cette étude, les échantillons sont des pâtes de ciment et des bétons. Pour éviter la reprise d'hydratation au cours de l'essai, les systèmes mimics sont utilisés dans le cadre de la mesure des propriétés de transport des matériaux au jeune âge. En effet, comme le montre Flatt (Flatt, Scherer, et Bullard 2011), l'hydratation du C_3S a lieu pour une humidité relative supérieur à 80 %. Les systèmes mimics sont des matériaux modèles qui possèdent une microstructure similaire à celle du matériau réel pour un degré d'hydratation donné. Les références des échantillons utilisés dans cette partie sont résumées dans le Tableau 12 et le Tableau 13.

Notation	Descriptif	Notation	Descriptif
DCM D	Pâte de CEM I curée 6 mois non		Pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6
PCM-D	carbonatée	P03-D	mois non carbonatée
PCM-C	Pâte de CEM I curée 6 mois carbonatée	P65-C	Pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6
i em e	Tate de CENTTeuree o mois carbonatee	105 C	mois carbonatée
DCMS D	Pâte de CEM I curée 3 jours non	DASS D	Pâte de CEM I+ 60 % de laitier curée 3
PCMS-D	carbonatée	P055-D	jours non carbonatée
DCMS C	Pâte de CEM I curée 3 jours carbonatée	P6SS-C	Pâte de CEM I+ 60 % de laitier curée 3
PCMS-C			jours carbonatée
PCQ-D	Pâte mimic du PCMS-D	PCQS-D	Pâte mimic du P6SS-D
CCM-D	Béton CEM I non carbonaté	CCM-C	Béton CEM I partiellement carbonaté
	Béton CEM I + 30 % cendres volantes	C2D C	Béton CEM I +30% cendres volantes
CSP-D	non carbonaté	CSP-C	partiellement carbonaté
CAS D	Béton CEM I+ 60 % de laitier non	CAR	Béton CEM I + 60 % de laitier
C6S-D	carbonaté	C03-C	partiellement carbonaté

Tableau 12 : Récapitulatif des matériaux	utilisés pour les mesures	des propriétés de	transport et hydriques
--	---------------------------	-------------------	------------------------

Notation	Temps de séchage	Conditions de séchage	Temps de carbonatation	Conditions de carbonatation	Temps de Sorption à T=23°C, HR=97 %
PCMS-D	2 mois	$T = 23 \pm 1^{\circ}C, HR = 75$ \$\pm 1\%\$ [CO2] = 0 %			
PCMS-C			2 mois	$ \begin{array}{l} T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array} $	
PCM-D	8 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$			6 mois
PCM-C	2 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1^{\circ}\%, [CO_2] = 0^{\circ}\%$	6 mois	$\begin{array}{l} T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array}$	6 mois
PCQ	8 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$			6 mois
P6SS-D	2 mois	$T = 23 \pm 1^{\circ}C, HR = 75$ \$\pm 1\%\$ [CO ₂] = 0 %			
P6SS-C			2 mois	$ \begin{array}{l} T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array} $	
P6S-D	8 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$			6 mois
P6S-C	2 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$	6 mois	$\begin{array}{l} T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array}$	6 mois
PCQS	8 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$			6 mois
CCM-D	7 mois	$ \begin{array}{l} T = 45 \pm 3^{\circ}C \ (1 \ mois), \\ T = 20 \pm 1^{\circ}C \ (6 \ mois), \\ HR = 63 \pm 1\%, \\ [CO_2] = 0 \ \% \end{array} $			
CCM-C	28 jours	$T = 45 \pm 3^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$	6 mois	$ \begin{array}{l} T = 20 \pm 1^{\circ} C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array} $	
C3P-D	7 mois	$T = 45 \pm 3^{\circ}C (1 \text{ mois}),$ $T = 20 \pm 1^{\circ}C (6 \text{ mois}),$ $HR = 63 \pm 1\%,$ $[CO_2] = 0 \%$			
C3P-C	28 jours	$T = 45 \pm 3^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$	6 mois	$T = 20 \pm 1^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1\%, [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \%$	
C6S-D	7 mois	$ \begin{array}{l} T = 45 \pm 3^{\circ}C \ (1 \ mois), \\ T = 20 \pm 1^{\circ}C \ (6 \ mois), \\ HR = 63 \pm 1\%, \\ [CO_2] = 0 \ \% \end{array} $			
C6S-C	28 jours	$T = 45 \pm 3^{\circ}C, HR = 63 \\ \pm 1 \%, [CO_2] = 0 \%$	6 mois	$ \begin{array}{c} T = 20 \pm 1^{\circ}C, \ HR = 63 \\ \pm 1\%, \ [CO_2] = 3 \pm 0.3 \\ \% \end{array} $	

Tableau 13 : Récapitulatif des conditionnements pour les différents matériaux utilisés pour les mesures des propriétés de transport et hydriques

II.3.2.1. Détermination des isothermes de sorption à la vapeur d'eau

La détermination des isothermes de sorption à la vapeur d'eau est nécessaire. L'isotherme de sorption à la vapeur d'eau donne une relation qui lie la teneur en eau évaporable du matériau en équilibre avec l'humidité relative de l'environnement. Cette relation peut être transformée afin de relier la pression capillaire à l'humidité relative. Cette relation est une donnée d'entrée des modèles de transfert hydrique (Z. Zhang, Thiery, et Baroghel-Bouny 2015) ainsi que des modèles couplant ces transferts hydriques avec la carbonatation par exemple comme celui de Bary et Selier (Bary et Sellier 2004)et plus récemment Morandeau (Antoine Morandeau 2013).

Pour les mesures des isothermes de sorption, deux techniques sont utilisées :

- La première est la méthode des solutions salines saturées (Véronique Baroghel-Bouny 1994, 2007),
- La seconde est la méthode DVS (Dynamic Vapour Sorption). Cette technique n'a été appliquée que récemment à l'étude des matériaux cimentaires (Tada et Watanabe 2005; M. Saeidpour et Wadsö 2015).

Pour la première méthode, les échantillons utilisés sont des disques d'une épaisseur d'environ 3 mm. L'humidité relative est imposée par des solutions salines saturées. En effet, le sel, en diminuant l'activité de l'eau diminue la pression de vapeur donc l'humidité relative. La variation de masse de l'échantillon est suivie jusqu'à l'équilibre c-à-d une variation de 0,05 % entre deux pesés espacées de 24h.

Pour la seconde méthode, les échantillons sont des broyats de pâte de ciment de taille variable et de masse inférieure à 1 g. L'humidité est imposée en mélangeant un flux de diazote sec et un saturé en vapeur d'eau. La plage d'humidité pouvant être générée varie entre 0 % et 95 %.

La méthode DVS a l'avantage d'être rapide et nécessite environ deux semaines pour obtenir l'isotherme de sorption et de désorption contrairement à plusieurs mois dans le cadre de la première méthode. La rapidité de la mesure et le fait qu'elle est effectuée sous diazote limite les changements de microstructure notamment ceux dus à la carbonatation. Cette méthode permet donc de mesurer les isothermes de sorption des matériaux sains sans qu'ils ne se carbonatent durant la mesure.

II.3.2.1.1. **Protocole de mesure DVS**

Après un temps de cure donné, l'échantillon est concassé et tamisé pour avoir une poudre dont la taille des particules est comprise entre 1,0 et 1,25 mm. Baroghel-Bouny (Véronique Baroghel-Bouny 1994) utilise une taille de particule comprise entre 0,8 et 1,0 mm. Puis, les échantillons sont conditionnés selon le protocole décrit en 2.1.1. Le descriptif des échantillons est rappelé dans le Tableau 14. Pour une mesure, nous utilisons une masse comprise entre 80 et 100 mg. Ceci est suffisant afin d'être représentatif du matériau tout en ayant une durée d'essai suffisamment rapide. Les mesures sont réalisées à $25 \pm 0.1^{\circ}$ C.

L'essai DVS commence à une HR = 95 % pour les matériaux matures et les mimics, une HR = 75 % pour les pâtes de ciment non carbonatées curées dans l'eau pendant 3 et une HR = 65 % pour les pâtes de ciment carbonatées curées 3 jours d'ans l'eau. Puis, les paliers d'humidité relative décroissent jusqu'à 3 %, enfin, ils remontent jusqu'à la valeur d'humidité relative à laquelle à commencer l'essai pour compléter le cycle de sorption-désorption. Les conditions

de passage au pallier suivant sont définit de deux façons. La première impose une condition sur la pente de la perte de masse. La seconde impose un temps maximal pour chaque pallier, même si la pente n'est pas suffisamment faible, le passage au pallier suivant est effectué. Le critère de variation relative de masse choisie est : $dm/dt = 0,0005 \ \%/min$. Ce dernier est couplé avec un temps maximal de 2000 minutes pour chaque pallier. La Figure 40 montre un exemple de ce que l'on obtient en fin d'essai.

Référence	Liant	Temps de cure	HR début d'essai (%)	Référence	Liant	Temps de cure	HR début d'essai (%)
PCM-D	CEM I	6 mois	95	P6S-D	CEM I + 60% de laitier	6 mois	95
РСМ-С	CEM I	6 mois	95	P6S-C	CEM I + 60% de laiter	6 mois	95
PCMS-D	CEM I	3 jours	75	P6SS-D	CEM I + 60% de laitier	3 jours	75
PCMS-C	CEM I	3 jours	65	P6SS-C	CEM I + 60% de laitier	3 jours	65
PCQ-D	Système mimic CEM I 3 jours	3 mois	95	PCQS-D	Système mimic CEM I + 60% de laitier 3 jours	3 mois	95

Tableau 14 : Détail des matériaux utilisés



Figure 40 : Exemple de courbes obtenues par la méthode DVS – courbe rouge : suivi de masse, courbe bleue : suivi de l'humidité relative

II.3.2.1.2. Traitement des données

Après avoir obtenu les masses à l'équilibre de l'échantillon aux différentes humidités relatives, le traitement des données peut commencer. La première chose à faire est de calculer la masse d'eau évaporable que contient l'échantillon en fonction de l'humidité relative grâce à l'équation 43.

$$m_{eau,RHi} = m_{ech,RHi} - m_{ech\,sec} \tag{43}$$

Avec $m_{eau,RHi}$: la masse d'eau évaporable que contient l'échantillon à l'équilibre avec l'humidité relative i, $m_{ech,RHi}$: la masse de l'échantillon à l'équilibre avec l'humidité relative i, $m_{ech,sec}$: la masse de l'échantillon sec. Cette valeur est obtenue par la masse de l'échantillon à l'équilibre avec l'humidité relative de 3 % (humidité relative imposée par le silica gel). L'étape suivante consiste à calculer la teneur en eau évaporable de l'échantillon (équation 44) et son degré de saturation (équation 45).

$$Wt(i) = \frac{m_{eau,RHi}}{m_{ech\,sec}} \cdot 100 \tag{44}$$

Avec Wt(i) : la teneur en eau évaporable de l'échantillon à l'humidité relative i en %.

$$S(i) = \frac{m_{eau,RHi}}{\varphi} \cdot 100 \tag{45}$$

Avec S(i) : le degré de saturation de l'échantillon à l'humidité relative i en % et

 Φ : la porosité de l'échantillon déterminée par une mesure de porosité accessible à l'eau (voir la section II.3.3.4).

II.3.2.2. Détermination de la perméabilité aux gaz

La perméabilité au gaz est une grandeur qui caractérise l'aptitude du matériau à se laisser traverser par un gaz. Il s'agit d'un indicateur de durabilité (Véronique Baroghel-Bouny 2008) qui est lié à la connectivité du réseau poreux. Dans notre cas, il s'agit du diazote. La mesure de cette dernière est effectuée à l'aide d'un perméamètre Cembureau (Figure 41a) (Kollek 1989; Monlouis-Bonnaire, Verdier, et Perrin 2004; Arliguie et Hornain 2007; Bošnjak, Ožbolt, et Hahn 2013). Ce dispositif permet de mesurer des valeurs de perméabilité comprises entre 5.10^{-19} et 5.10^{-15} m². Les essais sont réalisés sur des bétons carbonatés et non carbonatés en appliquant la norme (« XP P18-463 » 2011). Les échantillons ont une épaisseur de 5 cm et un diamètre de 11 cm.

Après un temps de cure de 6 mois, les échantillons sont sciés afin d'avoir une épaisseur de 5 cm. Puis, les échantillons sont divisés en deux groupes : un premier contenant des échantillons carbonatés et l'autre contenant des échantillons non carbonatés. Pour les échantillons carbonatés, ils sont séchés à une température de 45°C et une humidité relative de 63,2 % durant 28 jours dans un premier temps, puis ils sont carbonatés en conditions accélérées à une température de 20°C, une humidité relative de 63,2% et une concentration en CO_2 de 3 % durant 6 mois dans une enceinte. Les choix de l'humidité relative et de la concentration en CO_2 sont argumentés dans les sections I.2.2.3 et I.4.2.1.

La procédure expérimentale pour des essais de perméabilité au gaz suit les étapes suivantes : l'échantillon est saturé sous vide pendant 3 jours dans un premier temps. A la fin de la saturation, la face latérale de l'éprouvette est emballée par deux couches d'aluminium adhésif, puis l'échantillon est soumis à un séchage à une température de 80°C et la perméabilité aux gaz est mesurée à 7, 14, 21 et 28 jours. Les mesures pour cette température peuvent s'arrêter plus tôt si la masse constante est atteinte avant 28 jours, c'est-à-dire quand la variation de masse est inférieure à 0,05 % entre deux pesées espacées de 24 h. Ensuite, l'échantillon est séché à une température de 105°C jusqu'à une masse constante. La mesure de perméabilité est

réalisée une fois la masse constante atteinte. La démarche suivante est réalisée : l'échantillon est soumis à une pression de gaz constante. Une fois le régime permanent atteint, le débit volumique est mesuré. Puis, la perméabilité apparente K_a de l'échantillon peut être déterminée à partir de la mesure du débit volumique de gaz Q (en m³.s⁻¹) en supposant que le flux est laminaire. Pour cela, la loi de Hagen-Poiseuille (équation 46) est utilisée.

$$K_a = \frac{2 \cdot Q \cdot P_{atm} \cdot L \cdot \mu}{A \cdot (P^2 - P_{atm}^2)} \tag{46}$$

Ici : L est l'épaisseur de l'échantillon exprimée en m, A est la section exprimée en m² de l'échantillon, μ est la viscosité dynamique du gaz, P_{atm} est la pression atmosphérique et P est la pression d'entrée appliquée.

Le schéma de principe et une photo du dispositif sont présentés sur la Figure 41.



Figure 41: Photo du perméamètre CEMBUREAU (a) et schéma de principe de fonctionnement du perméamètre au gaz (« Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci » 2011) (b)

Pour chaque formulation, la perméabilité intrinsèque est déterminée. Pour cela, la perméabilité apparente est mesurée à trois pressions, puis la méthode de Klinkenberg (équation 47) est utilisée. Elle consiste à tracer la perméabilité apparente en fonction de l'inverse de la pression moyenne P_{moy} exprimée en Pa.

$$K_{a} = K_{int} \left(1 + \frac{\beta}{P_{moy}} \right)$$

$$P_{moy} = \frac{P_{0} + P_{atm}}{2}$$
(47)
(48)

Les mesures de perméabilité au gaz sont réalisées à au moins trois degrés de saturation. En effet, la perméabilité au gaz des matériaux dépend de son degré de saturation comme le montre la littérature (Abbas, Carcasses, et Ollivier 1999; Géraldine Villain et al. 2001; Gui, Qin, et Li 2016).

II.3.2.3. Détermination du coefficient de diffusion de l'O₂

Le coefficient de diffusion de l' O_2 (D_{O2}) ou du CO_2 est un indicateur de durabilité dans le cas de la carbonatation (Véronique Baroghel-Bouny 2008), c'est pourquoi il sera mesuré. Les mesures du coefficient de diffusivité à l'oxygène sont effectuées sur bétons et sur pâtes de ciment. Pour se faire, deux techniques existent : l'une est la mesure de l'accumulation du gaz

diffusant dans le compartiment aval (cas pour les pâtes de ciment) (Yves F. Houst et Wittmann 1994) et l'autre est la mesure du flux du gaz diffusant (cas pour les bétons) (Tuutti 1982b; Wong et al. 2007).

II.3.2.3.1. Mesure sur pâte de ciment

Les disques de pâte de ciment utilisés ont un diamètre de 40 mm et une épaisseur comprise entre 2 et 4 mm. Pour les matériaux matures et les mimics, une fois à l'équilibre à HR = 97 % et T = 23°C, ils sont exposés à une HR = 86 %. Puis, une fois l'équilibre atteint, une partie des disques est exposée à une HR = 63,2 % et T = 23°C, l'autre partie est gardée à HR= 86 % et T = 23°C. Le récapitulatif des essais est dans le Tableau 15. Il est à noter que chaque mesure est triplée pour avoir une bonne précision des mesures. Le choix des humidités relatives est basé sur les humidités relatives moyennes d'un climat océanique de la façade atlantique (HR = 85 %) et d'un climat méditerranéen (HR = 65 %).

Le compartiment amont correspond à la salle ou à l'enceinte dans laquelle règne une humidité relative choisie, une température de 20°C et la concentration en O_2 de l'atmosphère. Les conditions d'essais sont rappelées dans le Tableau 15. Le disque d'échantillon est placé dans la cellule comme indiqué sur la Figure 42. Une fois le disque installé, le compartiment aval est purgé à l'aide de diazote. Puis, les cellules sont installées et la concentration en O_2 est suivie. L'essai est arrêté une fois la concentration en O_2 est supérieure à 15 % dans le compartiment aval ou si la durée de l'essai a atteint les trois semaines. Les disques sont pesés avant et après essai afin de s'assurer que les variations de masse soient négligeables. Une fois l'essai terminé, les résultats sont injectés dans un modèle afin d'obtenir le coefficient de diffusion à l'O₂. Suite à des problèmes matériels, les mesures à HR = 63,2 % pour les échantillons non carbonatés ont été réalisées à HR = 59 %.



Figure 42 : Schéma de principe du dispositif

Comme le D_{O2} est obtenu à partir de la cinétique d'accumulation de l' O_2 , la seconde loi de Fick (équation 49) est utilisée. C'est un modèle de volumes finis qui utilise Fipy (module Python) pour résoudre la seconde loi de Fick (équation 50) dans le matériau et le volume de la cellule. On suppose que : le matériau est homogène, la microstructure ne change pas durant l'essai et les seuls transports considérés sont la diffusion de N_2 et d' O_2 . De plus, la pression est supposée constante au cours du temps par conséquent, les coefficients de diffusion de O_2 et de N_2 sont égaux. Par conséquent, il est seulement nécessaire de déterminer le coefficient de diffusion de l' O_2 . Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales

$$\frac{\partial \Phi \cdot (1-S)[O_2]}{\partial t} = D_{O_2} div \left(\overrightarrow{grad}[O_2] \right)$$
⁽⁴⁹⁾

Avec Φ la porosité du matériau, S le degré de saturation en eau liquide, [O₂] la concentration d'O₂ et D_{O2} le coefficient de diffusion à l'O₂.

Or Φ et S ne dépendent pas du temps et le transport est unidirectionnel.

$$\Phi \cdot (1-S) \frac{\partial [O_2]}{\partial t} = D_{O_2} \frac{\partial^2 [O_2]}{\partial x^2}$$
(50)

Réf	Liant	Etat	Temps de cure	HR à l'équilibre (%)	HR de la mesure (%)
PCM-D	CEM I	Non carbonaté	6 mois	86	86
PCMS-D	CEM I	Non carbonaté	3 jours	86	86
P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	6 mois	86	86
P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	3 jours	86	86
PCM-D	CEM I	Non carbonaté	6 mois	63,2	59
PCMS-D	CEM I	Non carbonaté	3 jours	63,2	59
PCQ	Mimic CEM I	Non carbonaté	3 mois	63,2	59
P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	6 mois	63,2	59
P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	3 jours	63,2	59
PCQS	Mimic CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	3 mois	63,2	59
PCM-C	CEM I	Carbonaté	6 mois	63,2	65
PCMS-C	CEM I	Carbonaté	3 jours	63,2	65
P6S-C	CEM I + 60 % de laitier	Carbonaté	6 mois	63,2	65
P6SS-C	CEM I + 60 % de laitier	Carbonaté	3 jours	63,2	65

Tableau 15: Récapitulatif des échantillons de pâte de ciment pour la mesure de la diffusivité d'O₂

II.3.2.3.2. Mesure sur béton

Les disques de béton utilisés ont un diamètre de 100 mm et une épaisseur de 50 mm. Après leur séchage ou carbonatation, les échantillons sont séchés sous vide à $T = 45^{\circ}C$ avec du silica gel jusqu'à masse constante c-à-d une variation de masse inférieur à 0,05 % / 24 h. Le récapitulatif des essais est présenté au Tableau 16. Chaque mesure est doublée pour une bonne répétabilité. Une photo et le schéma de principe du dispositif sont montrés à la Figure 43.

Référence	Liant	Temps de cure	Etat
CCM-D	CEM I	6 mois	Non carbonaté
C3P-D	CEM I+30% cendres volantes	6 mois	Non carbonaté
C6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	Non carbonaté
CCM-C	CEM I	6 mois	Partiellement carbonaté
C3P-C	CEM I+30% cendres volantes	6 mois	Partiellement carbonaté
C6S-C	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	Partiellement carbonaté

Tableau 16 : Récapitulatifs des échantillons de béton pour la mesure de D₀₂

Le protocole utilisé est le suivant, après que l'échantillon ait été placé dans la cellule, cette dernière est fermée et une pression de 2 tonnes est exercée sur le couvercle pour la sceller. Le débit de N_2 est réglé à 85 mL / min, puis le débit d' O_2 est ajusté afin que la différence de

pression entre le compartiment aval et amont soit nulle. Enfin, la concentration d' O_2 dans le compartiment aval et le débit en sortie du compartiment aval sont suivis en fonction du temps, quand ceux-ci sont constants, le régime stationnaire est atteint. Une fois atteint, les valeurs des débits volumiques d'entrée en amont et de sortie en aval, les différences de pression entre les compartiments amont et aval ainsi que aval et l'atmosphère ainsi que la concentration en O_2 dans le compartiment aval sont relevées afin d'être injectées dans un modèle pour obtenir le coefficient de diffusion à l' O_2 de l'échantillon. Il est important de vérifier que la masse de l'échantillon n'a pas changé au cours de l'essai ainsi que la différence de pression entre les deux compartiments est nulle. Si cette différence est non nulle, il faut prendre en compte le transport par advection de la phase gazeuse afin d'obtenir le coefficient de diffusion.



Figure 43: Photo de la cellule de mesure de diffusivité à l'oxygène utilisée pour les bétons (a) et schéma de principe de cette dernière (b)

La mesure du coefficient de diffusion est réalisée en régime permanent ce qui permet d'utiliser la 1^{ère} loi de Fick (équation 51) (Tuutti 1982b) avec un transport unidirectionnel pour obtenir D_{02} . Les hypothèses sont les mêmes que pour le cas du régime transitoire (section II.3.2.3.1).

$$J_{O_2} = A \cdot D_{O_2} \frac{d[O_2]}{dx}$$
⁽⁵¹⁾

Avec J_{O2} : le flux d'O₂, A : la section de l'échantillon, D_{O2} : le coefficient de diffusion de l'O₂ et $[O_2]$: la concentration en O₂.

II.3.2.4. L'essai à la coupelle

L'essai dit «méthode de la coupelle » est réalisé afin d'obtenir la perméabilité à la vapeur d'eau (Hedenblad 1994; GODIN 2000; Véronique Baroghel-Bouny 2007), puis en se basant sur la courbe d'isotherme de sorption du matériau, le coefficient de diffusion à la vapeur d'eau peut être déterminé. Le coefficient de diffusion à la vapeur d'eau est un des paramètres d'entré des modèles de transfert hydrique (Mickaël Thiery et al. 2007), c'est pour cela qu'il est mesuré.

Le principe de la mesure est décrit dans (Arliguie et Hornain 2007; « NF EN ISO 12572 » 2016), il est résumé dans ce qui suit. Un matériau poreux d'épaisseur e est placé à une

température constante entre deux ambiances d'humidités relatives différentes. Si $HR_2 > HR_1$ alors le matériau est traversé par un flux de vapeur d'eau allant du compartiment 2 vers le compartiment 1. Le dispositif utilisé est celui de la Figure 44a dont le schéma est représenté dans la Figure 44b. Il s'agit d'un tube en PVC avec deux couvercles aux extrémités contenant des joints permettant de fermer de façon étanche le dispositif. Les deux humidités relatives sont imposées par l'utilisation de solutions salines saturées.



Figure 44 : Dispositif expérimental pour la méthode de la coupelle (a) (Godin 2000) et schéma du dispositif de l'essai à la coupelle (b)

Les échantillons sont des disques de pâte de ciment d'un diamètre de 110 mm et d'une épaisseur de 2 à 3 mm. Ces disques, après avoir été mis à l'équilibre à une HR de 97 %, subissent un séchage à une humidité relative contrôlée jusqu'à atteindre l'humidité relative visée. Cette humidité relative correspond à la valeur la plus élevée des 2 humidités relatives utilisées pour l'essai. Il commence une fois l'équilibre atteint (variation de masse inférieure 0,025 % en 24 h). Une fois l'équilibre atteint, le disque est placé à mi-hauteur du dispositif. Les masses des deux solutions salines sont suivies au cours du temps afin de mesurer le débit massique.

Une fois le régime permanent atteint, le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau π peut être calculé avec l'équation 52. Toutefois, une hypothèse de cette méthode est que le transport de l'humidité ne se fait que par la phase gazeuse. Pour les hautes valeurs d'humidité relative, le degré de saturation de l'échantillon est supérieur à 80 % ce qui engendre un transport de la phase liquide non négligeable ainsi que le transport par évaporation-condensation. Le coefficient mesuré est un coefficient apparent où la part de transport en phase vapeur et celle en phase liquide ne sont pas différenciées. Ce coefficient représente la masse de vapeur d'eau passant en une seconde et par surface de 1 m² pour un échantillon de 1 m d'épaisseur et une différence de pression de vapeur de 1 Pa.

$$\pi = \frac{m \cdot e}{PV_2 - PV_1} \tag{52}$$

Avec π : coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau (kg.s⁻¹.m⁻¹.Pa⁻¹) m : débit de masse (kg.s⁻¹.m⁻²) e : épaisseur de matériau (m) PV₁ : pression de vapeur de milieu 1 (Pa) PV_2 : pression de vapeur de milieu 2 (Pa)

La diffusivité hydrique est calculée à partir du coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau π avec l'équation 53.

$$D = \pi \cdot \frac{PV_{Sat}}{\rho_0 \frac{d\theta}{d\psi}}$$
(53)

Avec : D : diffusivité hydrique $(m^2.s^{-1})$,

 π : coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau (kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹),

PV_{Sat} : pression de vapeur saturante (Pa),

 ρ_0 : masse volumique apparente du béton à l'état sec,

 $\frac{d\theta}{d\psi}$: pente de l'isotherme de sorption à vapeur d'eau à l'humidité relative moyenne de l'essai (θ teneur en eau évaporable et ψ l'humidité relative).

Pour notre étude, 5 couples d'humidité relative sont réalisés. Ils sont récapitulés dans le Tableau 17. Ces cinq couples permettent de bien définir la fonction qui donne la diffusivité de la vapeur d'eau en fonction de l'humidité relative Cependant dans la suite du manuscrit, seuls les résultats des couples 97/75, 80,1/63,2 et 75/53,5 seront présentés.

HR 1(solution saline) (%)	HR 2 (solution saline) (%)	HR moyen (%)
12 (LiCl)	33 (MgCl ₂)	22,5
33 (MgCl ₂)	53,5 (Mg(NO ₃) ₂	43,3
53,5 (Mg(NO ₃) ₂	75 (NaCl)	64,3
63,2 (NH ₄ NO ₃)	80,1 ((NH ₄) ₂ SO ₄)	71,7
75 (NaCl)	97 (K ₂ SO ₄)	86

Tableau 17 : Les 5 couples d'humidité relative étudiés

II.3.2.5. Perméabilité à l'eau liquide, méthode de Katz - Thompson

La perméabilité à l'eau liquide doit être mesurée ou estimée de manière indirecte car c'est un des paramètres d'entrée des modèles de transfert hydrique, des modèles couplant les transferts hydriques avec la carbonatation ainsi que des modèles de transport ionique en milieu non saturé. La relation de Katz-Thomson (Katz et Thompson 1986) a été développée pour les roches sédimentaires à l'origine et c'est un modèle empirique. Puis, il a été adapté au matériaux cimentaires (Garboczi 1990). Il est basé sur la théorie de la percolation. Cette théorie permet à partir du diamètre de pores critique d_c (section II.3.3.5) et du facteur de formation F du matériau d'estimer de manière indirecte sa perméabilité intrinsèque à l'eau liquide. La relation est la suivante (équation 54) :

$$K_l = \frac{c \cdot d_c^2}{F} \tag{54}$$

Avec K₁ la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et c une constante $\left(c = \frac{1}{226}\right)$ (Garboczi 1990).

Le facteur de formation F (F > 1) peut être calculé comme le rapport de différentes grandeurs. Ces grandeurs peuvent être des résistivités électriques ou des coefficients de diffusion des ions chlorures. Les résultats obtenus par cette méthode seront utilisés seulement afin de faire

des comparaisons. En effet, il n'existe pas de consensus quant aux valeurs qu'elle fournit (Véronique Baroghel-Bouny 2007).

II.3.2.6. Méthode d'essai pour l'étude des phénomènes couplés

Après un temps de cure de 3 jours ou de 28 jours, les éprouvettes sont sciées afin d'obtenir l'un des 2 types d'échantillons : les échantillons non coupés et ceux coupés en tranches (Figure 9). Les échantillons coupés en tranches permettent d'obtenir le profil hydrique de l'échantillon. Les 3 cm du haut et du bas de l'échantillon sont retirés afin de limiter la non homogénéité de l'échantillon. Pour les pâtes de ciment, les échantillons sciés se composent de cinq tranches d'une épaisseur de 5 mm puis de quatre tranches de 10 mm et la dernière a une épaisseur de 35 mm. Concernant les bétons, les échantillons sciés se composent de six tranches de 11 mm d'épaisseur et une de 34 mm (Figure 9). Après la découpe de l'échantillon, les faces latérales et du dessous sont enveloppées par deux feuilles d'aluminium afin d'assurer des transferts unidirectionnels (Figure 45). Puis, les échantillons sont placés dans une enceinte de référence où le CO₂ est piégé avec de la chaux sodée. L'humidité relative de l'enceinte est régulée à l'aide de solution saline saturée de NH₄NO₃ qui impose une humidité de 63,2 %. Pour les échantillons qui doivent être carbonatés, après 28 jours d'exposition aux conditions ci-dessus, un essai de carbonatation accélérée est réalisé. Les échantillons sont exposés à une concentration de dioxyde de carbone (CO₂) de 3 % et une humidité relative de 63,2 % grâce à la même solution saturée de nitrate d'ammonium (NH4NO3) dans les dispositifs de carbonatation (Figure 46). Le protocole est résumé par la Figure 47.



Figure 45: Echantillon scié de pâte de ciment (a) et de béton (b)



Figure 46 : Dispositifs de carbonatation (a) incubateur à CO2 et (b) enceintes de carbonatation accélérée



Figure 47: Protocole pour l'étude du couplage hydratation-séchage-carbonatation

II.3.2.7. Méthodes utilisées pour l'arrêt de l'hydratation

Le protocole décrit ci-dessous s'applique aux échantillons sur lesquels des mesures par ATG, DRX et porosimétrie par intrusion de Mercure sont réalisées. Ces techniques d'investigation seront expliquées dans la section II.3.3.

Dans un premier temps, 1 cm sur toute la périphérie de l'échantillon est retiré afin de s'affranchir des effets de bord. Ensuite, le restant est concassé afin d'obtenir des morceaux d'environ 5 mm. Ces morceaux sont ensuite mis dans de l'azote liquide afin de réaliser une trempe. Puis, ils sont placés dans un lyophilisateur afin d'enlever l'eau présente dans la porosité de l'échantillon par sublimation. Le lyophilisateur utilisé est un Alpha 1-4 LD plus de Christ (Figure 48). L'échantillon est maintenu à une température inférieur à -46°C et une pression de 0,07 mbar durant 72 h. Enfin, l'échantillon est conservé dans un dessiccateur contenant du silica gel pour maintenir une humidité relative proche de 0 % et de la chaux sodée afin qu'il n'y ait pas de reprise d'hydratation ou de carbonatation des échantillons. La technique de cryo-lyophisation permet de limiter les dégâts causés à la microstructure de l'échantillon comme le décrit Gallé (Gallé 2001). Le stoppage par échange de solvant permet

une meilleure conservation de la microstructure selon Collier (Collier et al. 2008). Cependant, comme évoqué par Collier et Zhang (Collier et al. 2008; J. Zhang et Scherer 2011), l'échange de solvant engendre une perte de masse dans la zone des carbonates due à la formation de phases similaires à des carbonates. Par conséquent, cette technique ne peut pas être utilisée dans cette étude car elle entrainerait un biais sur la quantification des espèces formées lors de la carbonatation.



Figure 48 : Lyophilisateur

II.3.3. Méthodes d'analyses

II.3.3.1. Mesure de front de carbonatation par indicateur coloré

Le front de carbonatation a été mesuré par pulvérisation d'un indicateur coloré. L'échantillon est fendu perpendiculairement à la surface exposée puis un indicateur coloré est pulvérisé sur cette surface. Cet indicateur coloré doit être sensible aux variations de pH. Dans notre cas, l'indicateur choisit est la phénolphtaléine comme dans la plupart des études (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991; Mickaël Thiery 2005; Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013). Comme le montre la Figure 49, on obtient deux zones : une dite « carbonatée » qui est proche de la surface et incolore et l'autre en rose représentant le matériau sain. Pour la zone incolore, le pH de la solution interstitielle est inférieur à 9, cela est dû à la carbonatation qui diminue le pH de cette dernière. Pour l'autre zone, le pH de la solution interstitielle est supérieur à 9. La Portlandite permet donc de maintenir un pH élevé. Toutefois, si ces deux zones n'apparaissent pas, la surface doit être humectée pour s'assurer que l'échantillon est bien totalement carbonaté. En effet, si l'éprouvette est trop sèche, il n'y a pas assez de solution interstitielle pour délimiter les deux zones de pH. Les phases dans la zone dite carbonatée ne sont pas forcément totalement carbonatées, le front n'étant pas droit (Géraldine Villain, Thiery, et Platret 2007b). Cela est une limite de cette technique. Pour déterminer plus

finement le profil de carbonatation il est nécessaire d'utiliser d'autre technique comme l'analyse thermogravimétrique, la RMN ²⁹Si, ou encore la spectroscopie Raman.



Figure 49 : Front de carbonatation détecté par projection de phénolphtaléine (Mickaël Thiery 2005)

II.3.3.2. Détermination des teneurs en portlandite et CaCO₃ et estimation du degré d'hydratation par Analyse Thermogravimétrique (ATG)

Le carbonate de calcium est un des principaux produits de carbonatation et une des méthodes utilisables pour déterminer sa teneur est l'analyse thermogravimétrique. Cette méthode consiste à chauffer à vitesse constante un échantillon en partant de la température ambiante jusqu'à une température de 1250°C. La variation de masse de l'échantillon est suivie en fonction de la montée en température. Ce suivi de masse s'accompagne d'un suivi de température de l'échantillon par rapport à celle d'un matériau de référence (le Kaolin calciné) appelé ATD (Analyses Thermiques Différentielles). Cela permet de déterminer si une réaction est exothermique ou endothermique ainsi que les températures de changements de phase sans perte de masse (exemple : quartz alpha en quart béta à 571°C) qui ne sont donc pas visible par l'ATG. Dans le cas des matériaux cimentaires, en plus de la perte de l'eau libre, des réactions de déshydratation et de décarbonatation ont lieu avec l'augmentation de la température. Les produits de ces réactions sont des gaz, causant une diminution de la masse. Les hydrates formés lors de l'hydratation du ciment ainsi que les carbonates dus à la carbonatation des hydrates ont des plages de décomposition spécifiques (Tableau 18). De ce fait, en utilisant les plages de décomposition thermique, il est possible de quantifier certains hydrates et les carbonates. Pour davantage de facilité, la courbe dérivée de l'ATG est utilisée pour déterminer ces plages de température. Pour pouvoir comparer les résultats, les pertes de masses ainsi que les quantités d'hydrates et de carbonates sont exprimées par rapport à la masse à 1100°C. Cette dernière dépend seulement de la quantité de ciment présent dans l'échantillon. Pour cette étude, les plages de température utilisées sont les suivantes : pour la Portlandite entre 465 et 560°C et pour les CaCO₃ entre 560 et 1100°C. Cette température de 560°C a été déterminée par un essai d'ATG couplé avec un spectromètre de masse qui permet de déterminer la composition des gaz dégagés (en l'occurrence ici H₂0 ou CO₂).

Espèce	Plages de décomposition
C-S-H	25 à 550°C (H. F. Taylor 1997; Geraldine Villain et Platret 2006)
Ettringite (AFt)	50 à 130°C (Ramachandran et al. 2002; Zhou et Glasser 2001)
AFm	180 à 200°C(Ramachandran et al. 2002; Zhou et Glasser 2001; Meller,
	Kyritsis, et Hall 2009)
Brucite (Mg(OH) ₂)	350 à 450°C (Collier et Milestone 2010)
Hydrogrenats (C_3AH_6)	270-300°C (Rivas-Mercury et al. 2008)
Portlandite	380°C à 600°C(Ramachandran et al. 2002; Mickaël Thiery 2005; Géraldine
	Villain, Thiery, et Platret 2007b)
Carbonates de calcium	580°C-1000°C (Ramachandran et al. 2002; Mickaël Thiery 2005;
	Géraldine Villain, Thiery, et Platret 2007b)

 Tableau 18 : Plages de décomposition des espèces (Antoine Morandeau 2013)



Figure 50: Exemple de courbes obtenues par ATG/ATD

Grâce à la mesure ATG, le degré d'hydratation peut être estimé. L'inconvénient de cette technique est la difficulté à estimer la température qui marque la séparation entre l'eau libre et l'eau liée. Par exemple, l'ettringite commence à se décomposer à partir d'une température relativement basse (voir Tableau 18). Le degré d'hydratation est déterminé grâce à l'équation 55 (Véronique Baroghel-Bouny et al. 2002).

$$\alpha = \frac{m_{eau\,li\acute{e}\,t}}{m_{eau\,li\acute{e}\,\infty}} \cdot 100 \tag{55}$$

Avec $m_{eau \ liée \ t}$ est la quantité d'eau liée à l'instant t pour 1 g de ciment et $m_{eau \ liée \ \infty}$ est la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation total de 1 g de liant. Outre la difficulté de mesurer la quantité d'eau liée, l'autre difficulté est de déterminer $m_{eau \ liée \ \infty}$.

Détermination de l'eau liée :

Pour déterminer l'eau liée, la méthode utilisée est inspirée de Bhatty (Bhatty 1986), Pane (Pane et Hansen 2005) et Monteagudo (Monteagudo et al. 2014). La courbe d'ATG (Figure 50) est divisée en deux zones : celle de déshydratation des C-S-H, AFm, AFt et de la portlandite et celle de décarbonatation du carbonate de calcium. Selon la littérature, les délimitations de ces deux zones varient. Mais, les plus grandes variations sont constatées sur la température à partir de laquelle le départ d'eau liée s'effectue, elle varie entre 105 et 140°C. La quantité d'eau liée est donnée par l'équation 56 selon Bhatty (Bhatty 1986) et Illstone (El-Jazairi et Illston 1980). D'après les équations 57 et 58, 1 mole d'eau liée donne 1 mole de

 CO_2 éliminée lors de la décarbonatation du carbonate de calcium. Un facteur correctif d'une valeur de 0,41 est donc appliqué à la perte de masse due à la décarbonatation afin prendre en compte toute l'eau liée. Cette valeur est le rapport de la masse molaire de l'eau sur la masse molaire du CO_2 .

$$m_{eau\,li\acute{e}\,t} = Ldh + \frac{MW_{eau}}{MW_{CO2}} \cdot Ldc \tag{56}$$

Avec : Ldh la perte de masse due à la déshydratation par gramme de ciment et Ldc la perte de masse due à la décarbonatation par gramme de ciment.

$$Ca(OH)_2 + CO_2(g) \rightarrow CaCO_3 + H_2O \tag{57}$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2(g) \tag{58}$$

Pane (Pane et Hansen 2005) ajoute un terme correctif Ldca à l'équation 56. Ce terme correspond à la perte de masse par gramme de ciment due à la décarbonatation mesurée sur ce dernier. L'équation 59 prend en compte cette correction et sera utilisée dans cette étude. Les hypothèses suivantes sont faites : le départ d'eau liée a lieu à partir de 105°C, la décarbonatation a lieu à partir de 560°C. Le choix de 560°C correspond à la température de fin du pic de décomposition de la portlandite (Figure 50).

$$m_{eau_li\acute{e}_t} = Ldh_{105-560^{\circ}C} + \frac{MW_{eau}}{MW_{CO_2}} \cdot \left(Ldc_{560-1100^{\circ}C} - Ldca_{560-1100^{\circ}C}\right)$$
(59)

Détermination de l'eau nécessaire à l'hydratation totale de notre liant

Dans le cas d'un CEM I, ce paramètre est déterminé d'après sa composition anhydre selon Bogue et la stœchiométrie des réactions d'hydratation des composés (Tableau 19). Pour ce CEM I, $m_{eau\ liée\ \infty}$ est de 24,61 %.

Composant anhydre	Composition	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant (%)			
	Bogue (%)	Par unité de masse du	Par unité de masse de		
		composant	ciment anhydre		
C ₃ S (%)	68	24	16,3		
C ₂ S (%)	10	21	2,1		
C ₃ A (%)	9	40	3,6		
C ₄ AF (%)	7	37	2,6		
Masse d'eau néce	ssaire à l'hydratation	complète du ciment (%)	24,6		

Tableau 19 : Détermination de la quantité d'eau nécessaire à l'hydratation complète du ciment utilisé dans cette étude

Dans le cas des ciments mélangés, la détermination de ce paramètre est plus compliquée car les stœchiométries des réactions ne sont pas toujours connues. De plus, si cette technique est utilisée seule, le degré d'hydratation obtenu sera celui apparent, il sera impossible de distinguer le degré d'hydratation du clinker de celui de l'addition. Pour cette étude, l'hypothèse que $m_{eau \, li\acute{e} \, \infty}$ du laitier a une valeur de 37,5 % est faite. Elle est basée sur les résultats de Villagrán-Zaccardi (Villagrán-Zaccardi, Gruyaert, et De Belie 2016). Cette valeur est obtenue expérimentalement et est donc empirique.

II.3.3.3. Détermination de l'assemblage de phases par Diffraction des Rayons X (DRX)

La Diffraction des Rayons X (DRX) permet d'identifier voir de quantifier (méthode RIETVELD) (Guirado, Galí, et Chinchón 2000; K.L. Scrivener et al. 2004) les phases cristallines dans les matériaux et d'évaluer les amorphes dans certains cas. Un exemple de diffractogramme obtenue par DRX et d'utilisation de la méthode RIETVELD est présenté en annexe C. Cette méthode permet de suivre l'évolution des phases cristallines présentes dans les matériaux cimentaires. Elle permet donc de suivre l'hydratation des ciments, en suivant la disparition de l'Alite (C_3S), de la Bélite (C_2S), de C_3A et C_4AF . Cependant, la quantification du degré d'hydratation des laitiers n'est pas envisageable avec cette technique même en utilisant la méthode PONKCS (Scarlett et Madsen 2006). En effet, les amorphes des C-S-H et des laitiers sont présents dans la même zone du diffractogramme (Karen L. Scrivener et al. 2015; Durdziński et al. 2017). Elle permet également de suivre la carbonatation de ces matériaux en différenciant les polymorphes cristallins du carbonate de calcium (calcite, vatérite et aragonite). Toutefois, la teneur en calcite de l'échantillon est surestimée car un des pics de la calcite se situe au niveau de la bosse due aux C-S-H amorphes ce qui gêne la quantification par la méthode RIETVELD

Après la lyophilisation, les mesures de DRX sont effectuées sur des broyats de poudre sains ou carbonatés de pâte de ciment. Environ 2 g d'échantillon sont broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agathe jusqu'à obtenir une taille de particule inférieure à 32 μ m. Pour l'utilisation de la méthode Rietveld, 1 800,0 ± 0,3 mg d'échantillon sont mélangés avec 200,0 ± 0,2 mg de corindon, puis le mélange est homogénéisé à l'aide d'un mortier pilon. Les poudres sont chargées par l'arrière sur le porte échantillon afin de limiter l'orientation préférentielle. Les analyses diffractométriques sont effectuées sur l'un des 2 diffractomètres suivants : le diffractomètre Bruker D8 avec le rayonnement K α du cobalt (40 KV et 30 mA) et au moyen d'un compteur proportionnel ou le diffractomètre Panalytical Empyrean avec un rayonnement K α du cuivre et au moyen d'un compteur proportionnel.

Avec les résultats DRX, le degré d'hydratation du clinker peut être calculé ainsi le degré d'hydratation du laitier peut être déterminé à partir de la teneur en eau liée obtenue par ATG. Par conséquent, en couplant ces deux analyses, il est possible d'obtenir le degré d'hydratation du clinker et celui du laitier.

II.3.3.4. Détermination des profils des porosités et des degrés de saturation en eau

Comme mentionné dans le chapitre I, le degré de saturation en eau liquide influe sur les propriétés de transport du matériau, il est donc nécessaire de mesurer son profil de saturation. A échéance donnée, les échantillons sont pesés. Cette masse est notée m_{fin} . Puis, ils sont dans un premier temps séchés à 45°C sous vide jusqu'à variation de masse inférieure à 0,05 % en 24 h. Ensuite, ils sont saturés sous vide durant 24 h. Après l'étape de saturation, les masses saturées surface sèche (m_{sat}) et immergée (m_{im}) sont mesurées. Enfin, les échantillons sont séchés à 105°C jusqu'à masse constante. Cette masse est notée m_{sec} . A partir de ces masses, nous obtenons la porosité accessible à l'eau, le degré de saturation (S) ainsi que la masse

volumique (MV) de l'échantillon comme décrit dans la norme (« NF P18-459 » 2010) en utilisant les équations 60, 61 et 62.

$$porosit\acute{e} = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{im}}$$
(60)

$$S = \frac{m_{fin} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{sec}} \tag{61}$$

$$MV = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{im}} \tag{62}$$

Cette technique est utilisée sur des éprouvettes sciées en tranches afin d'obtenir le profil de saturation de l'éprouvette. Pour vérifier que les résultats obtenus sur les éprouvettes sciées en tranches sont cohérents, leurs cinétiques de pertes de masse ont été comparées avec celles d'éprouvettes non sciées. Comme l'illustrent le Tableau 20 et la Figures 51, les résultats obtenus sont similaires pour les deux types d'éprouvettes pour les bétons et les pâtes. Dans la suite de ce manuscrit, les éprouvettes utilisées seront des éprouvettes coupées en tranches.

 Tableau 20 : Comparaison des saturations et porosités apparentes obtenues sur des pâtes de ciment entre des échantillons tranchés et non tranchés

	Pâte de CEM I			Pâte de CEM I + 60 % de laitier				
	Non tranchée		Tranchée		Non tranchée		Tranchée	
	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type	Moyenne	Ecart type
Porosité (%)	41,5	0,18	40,4	0,20	45,8	0,21	45,0	0,25
Saturation (%)	89,7	0,06	87,7	0,04	86,2	0,65	88,5	0,08



Figure 51: Cinétiques de perte de masse et comparaison entre échantillons tranchés et non tranchés pour une pâte de CEM I (a) et pour un béton à base de CEM I +30 % de cendres volantes (b)

II.3.3.5. Détermination de la distribution de taille des pores et du facteur de formation par Porosimétrie par Intrusion de Mercure (MIP)

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de mesurer le méso et macroporosité de l'échantillon. Cette technique permet contrairement à la porosité accessible à l'eau de connaître la distribution de la taille des pores de l'échantillon ainsi que sa surface spécifique (Cook et Hover 1999). Mais, elle ne permet pas de caractériser la microporosité (d < 2 nm)

car la gamme de pore auscultée par cette technique est comprise entre 400 μ m et 3,7 nm. Par conséquent, cette technique ne donne pas d'information sur la porosité du gel de C-S-H. Par ailleurs, cette technique est utilisée pour caractériser l'évolution de la distribution de taille des pores de l'échantillon au cours des couplages hydratation-séchage et hydratation-séchage carbonatation car la distribution de taille de pores influe sur les propriétés de transport du matériau. Le dispositif expérimental utilisé est un porosimètre Micromeritics' *AutoPore IV* 9500 Series (Figure 52) équipé de deux postes basse pression et un poste haute pression. Le rayon des pores, supposés cylindriques, est calculé par l'équation de Washburn (Equation 63) en fonction de la pression moyenne appliquée P_{Hg} .

$$r_p = -\frac{2.\,\sigma_{Hg}.\,\cos\theta}{P_{Hg}}\tag{63}$$

Avec :

- θ : angle de contact entre la surface solide et le mercure
- σ : tension superficielle du mercure



Figure 52 : Porosimètre à Mercure

Afin que la porosité de l'échantillon soit accessible au mercure, il faut dans un premier temps enlever l'eau sous forme liquide ou vapeur contenu dans celui-ci. Pour cela, les échantillons sont séchés par cryo-sublimation à une pression de 0,07 mbar durant 72 h avec une trempe dans l'azote liquide. L'emploi de cette technique est justifié dans la section II.3.2.7.

A partir de la distribution de taille de pores obtenue, le facteur de formation (cf équation 64) peut être calculé ainsi que la perméabilité à l'eau liquide selon le modèle de Katz & Thompson (section II.3.2.5). La première étape consiste à déterminer le diamètre de pore critique (d_c). Il correspond au diamètre du plus petit pore devant être rempli pour qu'il existe un chemin continu de liquide traversant l'échantillon (lorsqu'on remplit le réseau en commençant par les pores de diamètres les plus grands (Véronique Baroghel-Bouny 1994)). Il est déterminé à partir des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure. Il correspond au

point d'inflexion de la courbe de volume de mercure cumulé injecté en fonction du diamètre de pore investi (Figure 53a). Pour cela, le réseau poreux est séparé en deux classes de canaux suivant le principe suivant : soit d le diamètre de pore, si d est supérieur à d_c, alors les conductances hydrauliques et électriques sont nulles, tandis que si d est inférieur à d_c, leurs conductances sont celles d'un pore cylindrique de diamètre d. Les conductances hydrauliques $g_h(d)$ et électriques $g_e(d)$ sont calculées selon les équations 65 et 66.

$$F = \frac{\sigma_0}{\sigma} \tag{64}$$

$$g_h(d) = \varphi \frac{1}{89} \frac{L}{d_c} d^3 S(d) \tag{65}$$

$$g_e(d) = \sigma_0 \cdot \varphi \frac{L}{d_c} d \cdot S(d) \tag{66}$$

Où φ est la porosité, S(d) est la fraction volumique de pores interconnectés de diamètres inférieurs à d (si d \ge d_c, S(d) = 0 et S(0) = 1), L caractérise la taille de l'échantillon. Les fonctions g_e(d) et g_h(d) représentent les bornes inférieures des conductances réelles du matériau.

On retient la valeur d_h (respectivement d_e) qui maximise $d^3S(d)$ (respectivement. d.S(d)) (Figure 53b). La conductivité électrique σ et la perméabilité intrinsèque K sont obtenues à partir des équations 67 et 68

$$K = \frac{g_h(d_h)}{L} = \varphi \frac{1}{89} \frac{1}{d_c} d_h^{-3} S(d_h)$$
(67)

$$\sigma = \frac{g_e(d_e)}{L} = \sigma_0 \cdot \varphi \frac{d_e}{d_c} S(d)$$
⁽⁶⁸⁾



Figure 53 : Volume de mercure cumulé et distribution de taille de pores d'une pâte de CEM I curée 3 jours (a) et détermination de d_h et d_e par maximisation de d3S(d) et d.S(d) (b)

II.4. Conclusion sur les matériaux et les méthodes utilisées

Dans un premier temps, l'utilisation des différents matériaux a été justifiée. L'utilisation des pâtes de ciment a pour but de pouvoir caractériser de manière plus précise la microstructure afin de mieux comprendre les phénomènes observés. Enfin, des systèmes mimics sont utilisés

afin de pouvoir caractériser les propriétés de transport ainsi que les isothermes de sorption à la vapeur d'eau au jeune âge sans que l'hydratation ne modifie la microstructure du matériau.

Dans un second temps, les méthodes de caractérisation des propriétés de transport qui correspondent à la mesure d'une partie des indicateurs de durabilité, ainsi que de l'impact des couplages qui sont des essais de performance ont été exposées. Les propriétés de transport de transport mesurées ou estimées sont les perméabilités à l'eau liquide, aux gaz et à la vapeur d'eau ainsi que le coefficient de diffusion à la vapeur d'eau. A ces propriétés de transport, il faut ajouter la caractérisation des isothermes de sorption à la vapeur d'eau.

Enfin, dans un troisième temps les méthodes de caractérisation de la microstructure et du réseau poreux nécessaire à la compression des phénomènes étudiés sont présentées. Il s'agit de l'analyse thermogravimétrique, la diffraction aux rayons X ainsi que de la porosité accessible à l'eau et de la porosimétrie par intrusion de mercure.

Toutes ces méthodes et techniques vont permettre d'étudier dans un premier temps les différents phénomènes seuls avec leur impact sur les propriétés de transport et hydrique puis l'impact des phénomènes couplés d'hydratation-transfert hydriques-carbonatation sur les profils microstructuraux.

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains. Impact de l'hydratation sur ces propriétés

III.1. Introduction

Comme l'a montré le chapitre I, l'hydratation impacte la microstructure des matériaux cimentaires et lorsqu'elle est couplée au séchage, cela entraine des gradients de propriétés de transport et hydriques au sein du matériau. Mais les variations de ces propriétés sont-elles significatives ?

Les objectifs du présent chapitre sont d'une part, de quantifier l'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport et les isothermes de sorption à la vapeur d'eau et d'autre part, d'évaluer l'utilisation de système mimic afin de mesurer les propriétés de transport et hydriques au jeune âge de systèmes réels. Dans un premier temps, les matériaux sont caractérisés à l'aide de l'ATG et de la porosimétrie à intrusion de mercure afin de connaitre leurs assemblages de phases ainsi que leurs structures porales. Puis, dans un second temps, l'impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption et les propriétés de transport est quantifié.

III.2. Caractérisation des teneurs en portlandite et en CaCO₃, du degré d'hydratation et de la structure porale des matériaux utilisés

L'objectif de cette partie est de caractériser l'impact de l'hydratation sur l'assemblage de phases et la structure porale pour les deux types de pâte de ciment utilisés ainsi que leur système mimic équivalent, possédant le degré d'hydratation d'un échantillon conservé dans l'eau, âgé de 3 jours. La méthode de formulation des systèmes mimics est détaillée dans l'annexe A et leurs intérêts ainsi que leurs méthodes de fabrication sont détaillés dans la section II.2.4. Les nomenclatures ainsi que les préconditionnements des matériaux utilisés sont résumés dans le Tableau 21.

La Figure 54a présente les teneurs en portlandite $(Ca(OH)_2)$ et en carbonate de calcium $CaCO_3$ calculées à partir des résultats d'ATG, obtenus à l'issus du séchage ou à la sortie de la cure pour une pâte de CEM I curée 3 jours dans l'eau (PCM t3), une pâte de CEM I curée 28 jours dans l'eau (PCM t28), une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours (P6S t3) et une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 28 jours dans l'eau (P6S t28). Les matériaux ayant subi un séchage révèlent la présence de CaCO₃ à une teneur non négligeable, supérieure à 8 % par gramme de liant contrairement à la valeur des échantillons analysés en sortie de cure présentant eux une teneur inférieure à 6 % par gramme de liant. La valeur non nulle dans le cas des échantillons analysés en sortie de cure est due à la carbonatation atmosphérique lors de la préparation pour l'ATG. En effet, l'échantillon est broyé à une taille inférieure à 315 µm ce qui augmente de manière significative la surface de l'échantillon, facilitant l'accessibilité de l'échantillon au CO₂. Le seul moyen d'éviter cela est de travailler en boite à gant ce dont nous ne disposons pas et les contraintes engendrées par ce type de manipulation sont trop importantes compte tenu du nombre d'échantillons testés. De plus, la teneur initiale en CaCO₃

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

des liants n'est pas nulle. Elle est de 0,61 % par gramme de liant pour le CEM I et de 0,49 % par gramme de liant pour le CEM I + 60 % de laitier. En conséquence, ces échantillons ont subi une carbonatation naturelle durant la phase de séchage malgré l'utilisation de chaux sodée. Pour les deux types de liant, la teneur en portlandite augmente avec le temps de cure ce qui est due à l'hydratation comme le montre à ce propos la littérature (Lothenbach et Winnefeld 2006; Herterich 2017). Pour les pâtes de CEM I, les teneurs en portlandite sont supérieures à celles obtenues par Herterich (17,8 % par gramme de ciment pour 72 heure et 21,4 % par gramme de ciment pour 28 jours) mais pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier les teneurs sont plus faibles, cela est dû à la carbonatation de la portlandite. L'écart entre les teneurs obtenues dans cette étude avec celles obtenues par Heterich s'explique par la méthode de traitement des données ATG qui n'est pas la même. En effet, Heterich utilise la méthode tangentielle proposée par Kocaba (Kocaba 2009) alors que dans cette étude, la méthode dite « horizontale » a été utilisée (section II.3.3.2). Pour le cas des pâtes de CEM I, l'échantillon curé 3 jours dans l'eau et utilisé pour la caractérisation des propriétés de transport et hydriques possède une composition et un degré d'hydratation (Figure 54b) compris entre ceux d'un échantillon âgé de 3 et 28 jours. En conséquence, il possède une microstructure équivalente à un échantillon dont l'âge est compris entre 3 et 28 jours. Cette différence est due au temps nécessaire pour que son humidité relative interne descende en dessous de 80 % lors du séchage. En effet, comme le montre les travaux de Flatt (Flatt, Scherer, et Bullard 2011), l'hydratation s'arrête en dessous d'une humidité relative de 80 %. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, la même observation est faite. Cependant, les degrés d'hydratation calculés à partir de la teneur en eau liée pour une pâte de CEM I + 60 % de laitiers curée 3 jours, âgée de 2 mois et pour une pâte de CEM I +60 % de laitier curée dans l'eau et âgée de 3 jours sont très similaires. En conséquence, les matériaux utilisés pour les mesures des propriétés de transport au jeune âge possèdent un degré d'hydratation un peu plus élevé qu'un matériau âgé de 3 jours. Malgré tout, il peut être constaté que leurs degrés d'hydratation sont suffisamment faibles pour que ces matériaux soient considérés comme pertinents pour être utilisés afin de mesurer des propriétés de transport au jeune âge.

Le système mimic (PCQ) équivalent à une pâte de CEM I conservée dans l'eau pendant 3 jours possède un degré d'hydratation, une teneur en CaCO₃ ainsi qu'une teneur en portlandite similaires à ceux de la pâte de CEM I curée 3 jours dans l'eau utilisée pour les caractérisations des propriétés de transport et hydriques. En conséquence, sa microstructure est équivalente à une pâte de CEM I curée 3 jours avec un degré d'hydratation supérieur à 3 jours. Dans le cas du système équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitiers (PCQS), une teneur en portlandite de 3,9 % par gramme de liant et de 16,0 % par gramme de liant en CaCO₃ sont observées. Ceci est causé par la carbonatation atmosphérique d'une portion non négligeable de la portlandite, cela peut s'expliquer par le faible pouvoir tampon de ce matériau (faible teneur en portlandite) dû à la dilution du clinker. Son degré d'hydratation est de 39 % ce qui est similaire au degré d'hydratation pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 28 jours. Cependant, la carbonatation conduit à une surestimation du degré d'hydratation. En conséquence, ce système mimic parait être équivalent à une pâte de CEM I + 60% de laitier âgée de 3 jours est système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours.

surestimé, cela est dû à la technique utilisée par Herterich (Herterich 2017). En effet, elle se base sur l'analyse d'image or la limite minimale de taille de détection des anhydres est dépendante de la résolution d'image. Cela entraine donc une surestimation du degré d'hydratation des laitiers comme le montre Durdziński et al. (Durdziński et al. 2017). Il faut donc être particulièrement attentif à la méthode d'obtention de ces degrés d'hydratation quand on veut comparer des valeurs. En effet, d'autres méthodes comme la RMN ²⁹Si (Meducin 2001; Kocaba 2009; Poulsen 2010) par exemple peuvent donner des résultats en valeur absolue différents, les évolutions restant similaires.

Référence	Type de matériau	Liant	Temps de cure dans l'eau	Temps de séchage
PCM t3	Pâte de ciment	CEM I	3 jours	
PCM t28	Pâte de ciment	CEM I	28 jours	
PCMS-D	Pâte de ciment	CEM I	3 jours	2 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
PCM-D	Pâte de ciment	CEM I	6 mois	8 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
PCQ	Pâte de ciment	sytème mimic équivalent à PCM t3	3 mois	8 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]= 0%
P6S t3	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	
P6S t28	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	28 jours	
P6SS-D	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	2 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
P6S-D	Pâte de ciment	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	8 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
PCQS	Pâte de ciment	Système mimic équivalent à P6S t3	3 mois	8 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
CCM-D	Béton	CEM I	6 mois	1 mois T=45°C, HR=63 %, 6 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
C3P-D	Béton	CEM I + 30 % de cendres volantes	6 mois	1 mois T=45°C, HR=63 %, 6 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %
C6S-D	Béton	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	1 mois T=45°C, HR=63 %, 6 mois T=20°C, HR=63 %, [CO ₂]=0 %

 Tableau 21 : Nomenclatures et prétraitements des matériaux

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés



Figure 54: Teneurs en portlandite et CaCO₃ obtenues par ATG (a) et estimation du degré d'hydratation obtenu à partir de la teneur en eau liée par ATG (b)

Les résultats de porosité accessible à l'eau ou au mercure sont représentés sur la Figure 55. Dans le cas des pâtes de CEM I, la porosité capillaire obtenue d'après l'équation (69) du modèle de Powers (Powers 1960) a été calculée afin de le comparer avec les valeurs obtenues par la porosimétrie par intrusion de mercure.

$$V_{capillaire} = \frac{E/C - 0,36 \cdot DoH}{E/C + 0,32}$$
(69)

Où $V_{capillaire}$ est le volume de porosité capillaire, E/C est le rapport Eau / Ciment et DoH est le degré d'hydratation.

La porosité accessible à l'eau possède systématiquement une valeur supérieure à celle accessible au mercure. Cette différence est due au fait que le mercure est un liquide non mouillant et qu'il n'a pas accès à la porosité fine du gel des C-S-H. En effet, le rayon des pores de la porosité fine de ce gel est compris entre 2 et 8 nm (H. M. Jennings, Kumar, et Sant 2015) or la pression nécessaire pour y introduire le mercure est comprise entre 70 et 280 MPa. Cette pression est très élevée ce qui entraine une déformation et une détérioration de la microstructure de l'échantillon. L'hydratation induit une diminution de la porosité (Figure 55 b) pour les deux techniques utilisées comme observé dans la littérature (Powers 1960; H. M. Jennings et Tennis 1994; Saillio 2012; Termkhajornkit et al. 2014). L'explication de cette réduction de porosité en fonction du degré d'hydratation tient au fait que le volume molaire des hydrates étant supérieur à celui des anhydres, l'espace occupé par le solide augmente au fur et à mesure de l'hydratation et la porosité capillaire diminue. Cependant, le volume molaire des hydrates reste inférieur à la somme du volume molaire des anhydres et du volume d'eau nécessaire pour les former de sorte qu'il subsiste toujours une porosité capillaire résiduelle d'autant que le rapport E/L utilisé est de 1,81 en volumique (Powers et Brownyard 1946). La diminution de porosité est plus faible dans le cas des pâtes de CEM I (Φ_{eau} : 47,0 % \rightarrow 43,8 %) que des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (Φ_{eau} : 52,6 % \rightarrow 45,2 %) pour la porosité à l'eau ainsi que celle obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure. Cela peut s'expliquer par les réactions des laitiers qui vers une semaine d'hydratation entraine un changement drastique de la microstructure comme le montre Kocaba et al. (Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012), ainsi que plus récemment Berodier et Scrivener (Berodier et Scrivener 2015). De plus, les résultats de porosité obtenus par porosimétrie par intrusion de mercure dans le cas du CEM I sont très similaires aux valeurs de porosité capillaire obtenue avec le modèle de Powers (Powers 1960). Avec l'augmentation du degré d'hydratation, un accroissement de la différence entre les deux valeurs de porosité obtenues par les deux techniques est observé. Ceci s'explique par la diminution du volume des pores capillaires et l'augmentation du volume des pores du gel comme le montre Jennings (H. M. Jennings et Tennis 1994). Or, avec la porosimétrie par intrusion de mercure, seule la porosité capillaire est caractérisée.

Dans le cas des systèmes mimics, les valeurs de porosité obtenues par les deux techniques sont similaires pour le système mimics et le système réel dans le cas des pâtes de CEM I. En conséquence, la porosité du système mimic PCQ (équivalent CEM I) est similaire à celle d'une pâte de CEM I âgée de 3 jours et curée dans l'eau. A l'opposé, dans le cas du système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, la valeur de porosité à l'eau mesurée est supérieure à celles des pâtes de CEM I + 60 % de laitier et ce quel que soit leur degré d'hydratation. La formation de microfissures pourrait expliquer ce résultat. En effet, lors du séchage, il se produit un retrait ainsi qu'un retrait dû à la carbonatation car la teneur en CaCO₃ est non négligeable comme le montre la Figure 54a. La valeur de porosité obtenue par porosimétrie par intrusion de mercure est, quant à elle, comprise entre celle d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 28 jours. En conséquence, le système mimic aurait la porosité d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier, dont l'âge est compris entre 3 et 28 jours. Ce résultat semble être cohérent avec la valeur degré d'hydratation obtenue.



Figure 55 : Comparaison des porosités accessibles à l'eau et au mercure (a), évolution de la porosité en fonction du degré d'hydratation (b) – {PCQ : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM : pâte de CEM I, PCQS : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier, XXX t3 : pâte âgée de 3 jours, XXX t28 : pâte âgée de 28 jours, XXXS_D : pâte curée 3 jours et âgée de 2 mois, XXX_D : pâte curée 6 mois ,CEM I : pâte de CEM I et CEM III pâte de CEM I + 60 % de laitier}

Les distributions de taille de pores des échantillons sont présentées à la Figure 56 et à la Figure 57. Les tendances des résultats de la Figure 56 sont en accord avec les résultats de Bérodier (Berodier et Scrivener 2015). En effet, l'hydratation diminue la taille des pores et, après 28 jours d'hydratation, la porosité des pâtes de ciments au laitier est plus fine que la porosité des pâtes CEM I. Comme l'illustre la Figure 56, la pâte de CEM I curée 3 jours et âgée de 2 mois a une distribution de taille de pores similaire à celle d'une pâte de CEM I âgée

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

de 3 jours. De plus, la pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours et âgée de 2 mois possède une distribution de taille de pores qui se compose de deux modes poreux : un mode est proche du mode poreux d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours et l'autre d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 28 jours. Le système mimic PCQ (équivalent CEM I) (voir Figure 57 a) possède deux modes poreux : un équivalent à celui d'une pâte de CEM I curée 3 jours et âgée de 2 mois et un autre plus fin autour de 20 nm. Le système mimic PCQS (voir Figure 57 b) possède aussi deux modes poreux : un centré à 76 nm et autre à 11 nm. D'autre part, la distribution de taille de pores de PCQS (équivalent CEM I + 60 % de laitier) n'est pas équivalente à une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours et âgée de 2 mois (car plus fine) mais elle correspond à celle d'un échantillon dont le temps de cure est compris entre 3 et 28 jours ce qui est en accord avec les résultats de porosité et de degré d'hydratation.

Les pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours et âgées de 2 mois possèdent une microstructure proche des pâtes âgées de 3 jours mais sont équivalentes à des pâtes possédant un temps de cure légèrement supérieur à cette échéance. Ceci s'explique par le temps de séchage nécessaire pour que l'humidité relative de l'échantillon soit suffisamment faible (inférieure à 80 %) pour arrêter l'hydratation de l'échantillon. Cependant, ce choix d'historique hydrique a été fait afin que, dans la suite de l'étude, l'échantillon reste sur la branche principale de désorption et donc pour pouvoir comparer les isothermes de sorption et les propriétés de transport.

Pour conclure, le système mimic PCQ (équivalent CEM I) semble donc similaire autant d'un point de vu de l'assemblage de phases que de la structure porale par rapport à une pâte de CEM I âgée de 3 jours curée dans l'eau. Par conséquent, il pourra être utilisé pour évaluer les propriétés de transport et hydrique au jeune âge. Par contre, le système PCQS (équivalent CEM I + 60 % de laitier) possède une microstructure similaire à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de plus de 3 jours. En effet, les degrés d'hydratation utilisés pour formuler ce système ont été surestimés par la technique utilisée. Les propriétés de transport et hydriques mesurées ne seront donc pas celles d'un échantillon de pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours.



Figure 56 : Comparaison des distributions de tailles de pores obtenues par MIP pour l'échantillon curé 3 jours pour la mesure des propriétés de transport avec un échantillon dont l'hydratation a été stoppée à 3 jours et une autre à 28 jours pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)

{PCQ : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM : pâte de CEM I, PCQS : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier, XXX t3 : pâte âgée de 3 jours, XXX t28 : pâte âgée de 28 jours, XXXS-D : pâte curée 3 jours et âgée de 2 mois, XXX-D : pâte curée 6 mois}



Figure 57 : Comparaison des distributions de taille de pores obtenues par MIP entre le système mimic, un échantillon curé 3 jours et un autre curé 6 mois pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I +60% de laitier (b) {PCQ-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCMS-D : pâte de CEM I curée 3 jours âgée de 2 mois, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, PCQS-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours âgée de 2 mois, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}

III.3. Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption

L'isotherme de sorption décrit la relation entre la teneur en eau évaporable et l'humidité relative d'un matériau à l'équilibre. Ces données sont importantes notamment pour l'étude du séchage d'un matériau car elle peut être transformée en une expression qui relie la pression capillaire au degré de saturation en eau liquide comme, par exemple, l'équation 72 proposée par Fredlund et Xing (Fredlund et Xing 1994). En effet, cette relation est utilisée dans les modèles de séchage (Z. Zhang, Thiery, et Baroghel-Bouny 2015) et de carbonatation (Bary et Sellier 2004; Antoine Morandeau 2013). Il est donc nécessaire de connaitre l'impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption dans le cas d'un modèle couplant l'hydratation et le séchage.

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

L'impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption pour les matériaux étudiés est montré par la Figure 58. Dans le cas des pâtes de CEM I, les courbes obtenues sont similaires pour les deux temps de cure dans l'eau ainsi que le système mimic PCQ (équivalent CEM I). Le fort degré d'hydratation (supérieur à 60 %) ainsi que des surfaces spécifiques similaires (voir Figure 59a) (méthode de calcul Annexe B) peuvent expliquer ces résultats. Il semblerait donc qu'un temps de cure de 3 jours soit trop long pour voir l'impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption des pâtes de CEM I. A l'opposé, pour le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, les courbes sont significativement différentes pour les deux temps de cure. Cette différence peut s'expliquer par la différence de surface spécifique comme le montre la Figure 59a. En effet, pour un temps de cure de 3 jours la surface spécifique est de 98 m²/g alors qu'elle est de 262,9 m²/g pour un temps de cure de 6 mois. Cette différence de surface spécifique est due à une différence de teneur en C-S-H comme l'illustre la Figure 59b qui s'explique par une différence de degré d'hydratation qui est de 28 % pour une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours et âgée de 2 mois et 52 % pour une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois. En effet comme le montre Olson (Olson et Jennings 2001) et Baroghel-Bouny (Véronique Baroghel-Bouny 2007), il existe une corrélation entre la teneur en eau et le degré d'hydratation. L'accroissement du degré d'hydratation cause une hausse de la surface spécifique de part l'augmentation de la teneur en C-S-H. Or, cette hausse de la surface spécifique conduit à l'augmentation de la quantité d'eau que le solide peut adsorber. La forte augmentation de la teneur en C-S-H pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier s'explique par la fait qu'au jeune âge (environ 3 jours) le degré d'hydratation est majoritairement dû à l'hydratation du clinker. En effet, Herterich (Herterich 2017) obtient un degré d'hydratation du clinker d'environ 80 % par analyse d'image ainsi que par DRX et un degré d'hydratation du laitier de 30 % par analyse d'image. Ces résultats sont obtenus pour les mêmes matériaux que ceux utilisés dans la thèse. De plus, Kocaba (Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012) obtient des degrés d'hydratation de laitier par analyse d'image ainsi que par RMN ²⁹Sicompris entre 10 % et 30 % à 3 jours ce qui vient confirmer les résultats d'Herterich (Herterich 2017; Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012). De plus, le laitier continue de réagir même au long terme (Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012; Saillio 2012) et les réactions d'hydratation du laitier conduisent principalement à la formation de C-S-H et d'hydrotalcite (H. F. Taylor 1997; Richardson et Groves 1992) et en quantité moindre à de la strätlingite et des aluminates tétracalcique hydratés (C₄AH₁₃) (Narang et Chopra 1983). Les valeurs de degré d'hydratation sont plus faibles dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier que celles observées dans le cas des pâtes de CEM I. Cela s'explique par la dilution du clinker avec le laitier et une plus lente cinétique d'hydratation des laitiers comme le montre (Stephant 2015). De plus, la teneur en eau évaporable d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois est supérieure à celle d'une pâte de CEM I curée 6 mois due à une teneur en C-S-H plus importante pour une pâte de CEM I + 60 % de laitier qui est de 39 % alors que pour une pâte de CEM I curée 6 mois elle est de 29 %. Cette observation est en accord avec les résultats de Saeidpour (M. Saeidpour et Wadsö 2015). Elle explique ce résultat par la plus grande porosité du gel de C-S-H dans le cas des ciments mélangés par rapport au CEM I seul.

Dans le cas des systèmes mimics, la courbe d'adsorption est identique à celle du système réel correspondant. A l'opposé, pour la branche de désorption, les valeurs de teneurs en eau

diffèrent pour une humidité relative supérieure à 65 % pour le cas du système mimic équivalent à une pâte de CEM I curée 3 jours et supérieure à 55 % pour le système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours. Cette différence peut s'expliquer soit par une différence d'historique hydrique entre le système réel (préconditionnement : T = 23°C, HR = 75 %) et le système mimic (préconditionnement : T = 23° C, HR = 97 %), soit par une différence de microstructure du gel. Cependant comme les résultats de la section III.2 le montre, les systèmes mimics ne possèdent pas exactement le même degré d'hydratation et donc le même assemblage de phases ainsi que la même structure porale ce qui pourrait entrainer ces changements dans l'isotherme observée.



Figure 58 : Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption la vapeur d'eau à T=25°C pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)

Les valeurs obtenues pour la surface spécifique et la teneur en C-S-H (Figure 59) sont similaires à celles obtenues par Baroghel-Bouny (Véronique Baroghel-Bouny 2007) et Odler (Odler 2003) pour le cas de pâte de CEM I curée 6 mois et par Saeidpour (M. Saeidpour et Wadsö 2015) pour le cas de pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois. Comme le montre la Figure 59, les systèmes mimics possèdent une surface spécifique ainsi qu'une teneur en C-S-H toutes les deux supérieures à celles du matériau réel. Toutefois, dans le cas des pâtes de CEM I, l'écart n'est pas significatif. En revanche, l'écart est plus important dans le cas de la pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours et âgée de 2 mois. Cela peut être dû à une surestimation du degré d'hydratation comme expliqué précédemment. Dans le cas des pâtes de CEM I +60 % de laitier, un accroissement significatif de la teneur en C-S-H est observé avec l'hydratation entre l'échantillon curé 3 jours dans l'eau et celui curé 6 mois. En effet, la teneur en C-S-H est de 15 % par gramme de liant pour la pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours et âgée de 2 mois alors qu'elle est de 39 % par gramme de liant pour la pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois. Cette hausse significative de la teneur en C-S-H entraine une augmentation importante de la surface spécifique obtenue par la méthode BET passant de 98 m²/g à 263 m²/g. L'évolution de la teneur en C-S-H obtenue à partir de l'isotherme de sorption et la perte de masse entre 105°C et 300°C est linéaire. La perte de masse entre 105°C et 300°C est principalement due à la déshydratation des C-S-H, de l'ettringite et des phases de type AFm (H. F. Taylor 1997; Zhou et Glasser 2001;

[{]PCQ-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCMS-D : pâte de CEM I curée 3 jours âgée de 2 mois, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, PCQS-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6SS-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours âgée de 2 mois, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

Ramachandran et al. 2002). De plus, les échantillons ont subi une lyophilisation à P = 0,07 mbar, $T = -46^{\circ}C$ durant 3 jours et ce afin d'arrêter l'hydratation avant la mesure ATG. L'évolution linéaire signifie que les résultats obtenus par ces deux techniques sont cohérents. Cependant, un changement de pente est observé en fonction de la nature du liant causé par un changement d'assemblage de phases en fonction de la nature du liant.

Les distributions de tailles de pores obtenues par la méthode BJH (Barrett, Joyner, et Halenda 1951b) à partir des isothermes de sorption à la vapeur d'eau sont représentées sur la Figure 60. Dans le cas des pâtes de CEM I, les distributions de tailles de pores sont similaires pour les deux temps de cure. Elles sont monomodales avec un rayon à environ 2 nm qui correspond à l'espace inter feuillet des C-S-H (H. M. Jennings, Kumar, et Sant 2015). Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, le même mode poreux est observé. Enfin, pour les systèmes mimics, la distribution de taille de pores est également monomodale avec un mode poreux ayant pour rayon moyen environ 3 nm. Donc, le rayon moyen est relativement similaire au matériau réel. En conséquence, la structure porale du gel des C-S-H des systèmes mimics est un peu plus grossière. Toutefois, la structure porale du gel reste similaire. En conséquence, il semble que l'utilisation de systèmes mimics permet de réaliser la mesure d'isotherme de sorption de système équivalent au jeune âge avec une microstructure donnée.



Figure 59 : Impact de l'hydratation sur la surface spécifique obtenu avec la méthode BET (a), la teneur en C-S-H obtenue à partir de l'isotherme de sorption (b) et la comparaison entre la teneur en C-S-H obtenue à partir de l'isotherme de sorption et la perte de masse entre 105 et 300°C (c)

[{]PCQ-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCMS-D : pâte de CEM I curée 3 jours âgée de 2 mois, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, PCQS-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6SS-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours âgée de 2 mois, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}


Figure 60 : Impact de l'hydratation sur la distribution de taille de pores du gel des C-S-H pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)



La comparaison entre les points expérimentaux et les résultats obtenus en utilisant l'expression de l'équation 70, comme utilisé par Mualem (Mualem 1976), est présentée à la Figure 61 et au Tableau 22. Le choix de cette équation a été fait car elle est couramment utilisée dans les modèles de transfert hydrique (Mualem 1976), et qu'elle dispose de seulement deux paramètres à ajuster. De plus, Zhang (Z. Zhang 2014) a comparé les différentes équations utilisables et a montré que la différence entre les valeurs calculées par cette équation et les résultats expérimentaux était faible. L'utilisation de cette équation dans les modèles de transfert hydrique permet de fournir des expressions analytiques des perméabilités relatives au gaz et aux liquides.

$$S = \left[1 + \left(-a\ln hr\right)^{\frac{1}{1-b}}\right]^{-b}$$
(70)

Où S est le degré de saturation, hr l'humidité relative et a et b des paramètres d'ajustement.

Le modèle n'a pas une bonne concordance avec les points expérimentaux en désorption des pâtes de CEM I curées 6 mois et du système mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours. Il faudrait peut être envisagé d'utiliser une autre expression à trois paramètres, comme l'expression de Van Genuchten (van Genuchten 1980) (équation 71) ou l'équation proposée par Fredlund et Xing (Fredlund et Xing 1994)(équation 72). En effet, Zhang (Z. Zhang 2014) montre que les résultats obtenus avec des expression à trois paramètres sont meilleurs et plus particulièrement aux hautes humidités relatives.

$$S = \left[1 + \left(-a\ln hr\right)^{\gamma}\right]^{-b} \tag{71}$$

Où S est la saturation, hr l'humidité relative et a, b et γ trois paramètres définis par Genuchten.

$$S = \left[\ln \left[e + \left(\frac{P_c}{a_x} \right)^{n_x} \right] \right]^{-m_x}$$
(72)

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

Où S est la saturation, P_c la pression capillaire, e est le nombre d'Euler (une constante mathématique), a_X , n_X et m_X trois paramètres.

Cependant, la concordance est bonne dans le cas des branches d'adsorption ainsi que pour la désorption pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 6 mois et le système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours. Cette observation peut s'expliquer par le fait que la forme de l'isotherme obtenue dans le cas des pâtes de CEM I n'est pas adaptée à l'expression mathématique utilisée. Les valeurs du paramètre « a » diminuent quand le degré d'hydratation augmente alors que les valeurs du paramètre « b » sont similaires quel que soit le degré d'hydratation. Les résultats expérimentaux montrent que l'écart type du paramètre « b » est de l'ordre de 10 % de sa valeur ce qui reste acceptable alors que celui pour le paramètre « a » est plus important, et ce même dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier où le modèle donne les résultats les plus cohérents. L'écart type mesuré varie entre 3,7 % et 60 % de la valeur du paramètre.



Figure 61 : Impact de l'hydratation sur les isothermes de sorption pour les PCM (a) et pour les P6S (b) {PCQ-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, PCQS-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, exp : résultat expériemental, cal : résultat calculé}

Tableau 22 : Les valeurs de deux paramètres ajustés de la relation de l'équation 70 de sorption à la vapeur d'eau
{PCQ-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois,
PCQS-D : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6S-D : pâte de CEM I +
60 % de laitier curée 6 mois}

Dífírense	:	a	b		
Reference	Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type	
PCQ_des	3,5.10 ¹	1,6.10 ¹	3,3.10-1	4,2.10 ⁻²	
PCQ_ads	4,9.10 ¹	8,5	3,8.10-1	1,6.10 ⁻²	
PCM_D_des	$1,0.10^2$	9,6.10 ¹	2,6.10-1	5,0.10-2	
PCM_D_ads	7,3.10 ¹	2,3.10 ¹	3,3.10-1	2,3.10-2	
PCQS_des	6,1.10 ¹	3,7.10 ¹	3,2.10-1	4,7.10 ⁻²	
PCQS_ads	8,3.10 ¹	1,3.10 ¹	3,9.10-1	1,3.10-2	
P6S_D_des	1,3	4,8.10-2	7,2.10-1	2,2.10-2	
P6S_D_ads	6,7	7,2.10-1	4,7.10-1	2,0.10-2	

III.4. Impact de l'hydratation sur le transport en phase liquide. Estimation de la perméabilité à l'eau liquide par la méthode de Katz-Thompson

La perméabilité à l'eau liquide (K_l) est un indicateur de durabilité des béton (Baroghel-Bouny 2005). Elle permet de quantifier l'aptitude du matériau à se laisser traverser par l'eau liquide sous un gradient de pression. Elle dépend de la structure porale, de la fissuration du matériau ainsi que de sa connectivité et de son degré de saturation.

Les résultats de perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K_1) à l'état saturé obtenus par la méthode Katz-Thompson (Katz et Thompson 1986) ainsi que les diamètres critique (d_c) sont présentés dans le Tableau 23 et la Figure 62. Le diamètre critique est obtenu par la méthode décrite dans la section II.3.3.5. La méthode de calcul de K_1 utilisée est expliquée dans la section II.3.2.5. K_1 est calculée à partir des équations 73 et 74 (M. Thiery, Villain, et Jaafar 2003).

$$g_{h}(d) = \varphi \frac{1}{89} \frac{L}{d_{c}} d^{3}S(d)$$

$$K_{l} = \frac{g_{h}(d_{h})}{L} = \varphi \frac{1}{89} \frac{1}{d_{c}} d_{h}^{3}S(d_{h})$$
(73)
(74)

Où g_h la conductance hydraulique, φ est la porosité, S(d) est la fraction volumique de pores interconnectés de diamètre inférieur à d (si $d \ge d_c$, S(d)=0 et S(0)=1), L caractérise la taille de l'échantillon et d_h est la valeur qui maximise $d^3S(d)$

Pour chacun des deux liants, le diamètre critique ainsi que la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide décroissent avec l'augmentation du degré d'hydratation. La décroissance du diamètre critique est due à un raffinement de la structure porale du matériau causé par l'hydratation comme le montre Canut (Canut 2011) ou plus récemment Bérodier et Scrivener (Berodier et Scrivener 2015). Cependant, l'amplitude de variation des diamètres critiques n'est pas le même pour les deux liants (CEM I et CEM I + 60 % de laitier). En effet, au jeune âge, le diamètre critique de la pâte de CEM I (d_c = 262 nm) est inférieur à celui de la pâte de CEM I

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

+ 60 % de laitier (d_c = 715 nm). Alors qu'à long terme, le diamètre critique de la pâte de CEM I (d_c = 38 nm) est supérieur à celui de la pâte de CEM I + 60 % de laitier (d_c = 6 nm). Cette observation est confirmée par (H. F. Taylor 1997; Canut 2011; Berodier et Scrivener 2015). Par conséquent, au jeune âge, la structure porale des pâtes de CEM I + 60 % de laitier est plus grossière que les pâtes de CEM I ce qui rend le transport du liquide plus facile. La K₁ des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (K₁ = 1,9.10⁻¹⁶ m²) est donc supérieure à celle des pâtes de CEM I (K₁ = 1,8.10⁻¹⁷ m²). A l'opposé, à long terme, elle est plus fine ce qui rend plus difficile le transport de l'eau liquide. K₁ est donc plus faible pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (K₁ = 3,5.10⁻²⁰ m²) que pour les pâtes de CEM I (K₁ = 2,7.10⁻¹⁹ m²).

De plus, les K₁ estimées pour le système mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée 3 jours $(K_1 = 7, 3.10^{-18} \text{ m}^2)$ et pour une pâte de CEM I curée 3 jours et âgée de 2 mois $(K_1 = 6, 1.10^{-18} \text{ m}^2)$ sont similaires. Par conséquent, dans ce cas, le système mimic peut être utilisé. Cependant, dans le cas des pâtes de CEM I +60% de laitier, la K₁ estimée du système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée 3 jours $(K_1 = 2, 6.10^{-18} \text{ m}^2)$ est inférieure à celle d'une pâte de CEM I curée 3 jours et âgée de 2 mois $(K_1 = 1, 6.10^{-17} \text{ m}^2)$, le matériau dont il devrait être équivalent. Sa valeur de K₁ est proche de celle obtenue pour une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 28 jours $(K_1 = 2, 2.10^{-18} \text{ m}^2)$. Ceci s'explique par le fait que sa microstructure est plus proche d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 28 jours que d'une pâte âgée de 3 jours, comme le montre la section III.2.



Figure 62 : Comparaison entre les différents échantillons de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K₁) obtenue par Katz-Thompson et du diamètre critique (a) et évolution de K₁ avec le degré d'hydratation (b) {PCQ : système mimics équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM : pâte de CEM I, PCQS : système mimics équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier, XXX t3 : pâte âgée de 3 jours, XXX t28 : pâte âgée de 28 jours, XXXS_D : pâte curée 3 jours et âgée de 2 mois, XXX_D : pâte curée 6 mois}

	liant	Temps de cure	Age	d _c (nm)	$K_{l}\left(m^{2}\right)$
PCQ	Mimic CEM I	3 mois	3 mois	262	7,3.10 ⁻¹⁸
PCM t3	Mimic CEM I	3 jours	3 jours	262	1,6.10 ⁻¹⁷
PCMS_D	Mimic CEM I	3 jours	2 mois	146	6,1.10 ⁻¹⁸
PCM t28	Mimic CEM I	28 jours	28 jours	25,3	2,9.10 ⁻¹⁹
PCM_D	Mimic CEM I	6 mois	3 mois	38,1	2,7.10 ⁻¹⁹
PCQS	Mimic CEM I + 60 % de laitier	3 mois	3 mois	72,2	2,6.10 ⁻¹⁸
P6S t3	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	3 jours	715	1,9.10 ⁻¹⁶
P6SS_D	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	2 mois	313	1,6.10 ⁻¹⁷
P6S t28	CEM I + 60 % de laitier	28 jours	28 jours	196	2,2.10 ⁻¹⁸
P6S_D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	3 mois	5,50	3,5.10 ⁻²⁰

Tableau 23 : Impact de l'âge du matériau sur le diamètre critique ainsi que sur la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide calculée par Katz-Thompson

III.5. Impact de l'hydratation sur les propriétés de transport en phase gazeuse

III.5.1. Perméabilité intrinsèque aux gaz des bétons

La perméabilité intrinsèque aux gaz (K_g) est un indicateur de durabilité des bétons (Baroghel-Bouny 2005). Elle dépend de la structure porale et de la fissuration du matériau ainsi que de sa connectivité.

La perméabilité intrinsèque décroit quand le degré de saturation en eau augmente (Figure 63) comme attendu par les précédentes études (Abbas, Carcasses, et Ollivier 1999; Géraldine Villain et al. 2001). En effet, l'augmentation du degré de saturation conduit à la diminution du volume de porosité accessible au gaz (voir la discontinuité de la phase gazeuse) ce qui rend plus difficile l'écoulement du gaz à travers le matériau. Les résultats observés sur la Figure 63 sont conformes aux attentes par rapport aux types de matériaux testés. Les ordres de grandeurs obtenus sont les mêmes que ceux dans certaines études (Dellinghausen et al. 2012; Gui, Qin, et Li 2016) et les tendances sont les mêmes que celles observées dans d'autres études (Van den Heede, Gruyaert, et De Belie 2010) dans le cas des cendres volantes. En effet, comme le montre les résultats de Dellinghausen (Dellinghausen et al. 2012) ainsi que plus récemment (Gui, Qin, et Li 2016), l'utilisation d'un ciment au laitier entraine une augmentation de la perméabilité aux gaz par rapport à un CEM I alors qu'avec l'utilisation de cendres volantes la perméabilité aux gaz reste similaire à celle du CEM I. La plus grande perméabilité au gaz dans le cas des matériaux au laitier par rapport à celle d'un CEM I traduit une plus grande connectivité du réseau de « vide » (Wong et al. 2009). Il correspond aux pores du matériau mais aussi aux microfissures qui peuvent être dues au retrait de séchage ainsi qu'à la détérioration des C-S-H lors du séchage à 80°C. Or, la teneur en C-S-H des matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier est supérieure à celle des CEM I comme le montre les résultats de la section III.2. En effet, pour une pâte de CEM I curée dans l'eau pendant 6 mois, la teneur en C-S-H est de 28,8 % par gramme de liant alors que, pour une Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés

pâte de CEM I + 60 % de laitier, la teneur est de 38,7 % par gramme de liant. Par conséquent, leur détérioration causée par un séchage à 80° C engendre un changement de microstructure plus important dans le cas des liants à base de laitier.



Figure 63 : Evolution de la perméabilité intrinsèque aux gaz en fonction du degré de saturation pour trois liants : CEM I (CCM), CEM I + 30 % PFA (C3P), CEM I + 60 % GGBS (C6S) après 6 mois de cure sous eau

Enfin, un ajustement des résultats a été réalisé avec l'équation 75, extraite des travaux de Genuchten (van Genuchten 1980) pour la perméabilité relative au gaz k_{rg} . Afin de connaitre la perméabilité intrinsèque au gaz en fonction du degré de saturation.

$$k_{rg}(S) = (1 - S)^{\xi} \left(1 - S^{\frac{1}{m}}\right)^{2m}$$
(75)

Les valeurs obtenues de K_g(S=0), m et ξ sont résumées dans le Tableau 24. Les paramètres K_{int}(S=0) et ξ sont les plus sensibles à la nature du liant. Ce qui est intéressant, c'est que la valeur de ξ obtenue pour les liants contenants des additions minérales (ξ_{C3P} =2,91 et ξ_{C6S} =2,56) est inférieure à celle obtenue dans le cas du CEM I (ξ =4,74). Dans la littérature pour des CEM I, Monlouis-Bonnaire (Monlouis-Bonnaire, Verdier, et Perrin 2004) propose une valeur de 5,5 pour ξ et Mualem (Mualem 1976) porpose une valeur de 0,5. En conséquence, pour le CEM I, la valeur est proche de celle proposée par Monlouis-Bonnaire alors qu'elle n'est pas adaptée aux liants contenant des additions minérales. La diminution du facteur ξ entraine une augmentation de Kg pour un degré de saturation donné ce qui signifie que, pour un même degré de saturation, le gaz traverse plus facilement le matériau. Par conséquent, on peut supposer que le réseau, formé par les pores et les microfissures des liants avec additions minérales après séchage à 80°C, possède des chemins de diamètre plus large.

Référence	Kg(S=0) (10 ⁻¹⁸ m ²)	m	ξ	MSE
CCM_D	76,1	0,066	4,74	0,034
C3P_D	66,8	0,024	2,91	0,056
C6S_D	211,5	0,042	2,56	0,019

 Tableau 24: Résultats des trois paramètres ajustés

 {CCM_D : CEM I, C3P_D : CEM I + 30 % de PFA, C6S_D : CEM I + 60 % de laitier}

III.5.2. Diffusion de l'O₂ sur pâtes

Le coefficient de diffusion de l'O₂ (D_{O2}) est un indicateur de durabilité pour la carbonatation et ainsi une des donnée d'entrée pour les modèles de carbonatation (V. G. Papadakis, Fardis, et Vayenas 1992; M. Thiery, Villain, et Jaafar 2003; Antoine Morandeau 2013). Comme le montre la littérature, le D_{O2} est dépendant de l'humidité relative interne de l'échantillon (Yves F. Houst et Wittmann 1994; Sercombe et al. 2007). Par conséquent, la mesure de D_{O2} est réalisée à une température de 20 ± 1 °C HR = 65 ± 1 % et HR = 86 ± 1 % qui sont des HR rencontrées usuellement dans les conditions naturelles de carbonatation. La méthode est décrite dans la section II.3.2.3.1. Les résultats de diffusion de l'O₂ (D_{O2}) sont illustrés sur la Figure 64. Les ordres de grandeurs sont conformes à ceux obtenus par Ngala (Ngala et Page 1997) et Sercombe (Sercombe et al. 2007). Au vu des écarts types obtenus sur les résultats (Tableau 25), les résultats obtenus avec les systèmes mimics sont similaires à ceux des matériaux réels pour une humidité relative de 65 ± 1 %. Il semble donc possible d'utiliser des systèmes mimics pour mesurer les D_{O2} de matériaux réels équivalents. Cependant, il faudrait confirmer ce résultat sur un plus grand nombre de matériaux et d'humidités relatives.

Dans le cas des pâtes de CEM I, les coefficients de diffusion obtenus pour les deux temps de cure sont équivalents pour l'humidité relative de 65 ± 1 % cela peut s'expliquer par le fait que les teneurs en eau des matériaux à cette humidité sont similaires, ainsi que la structure porale du gel de C-S-H. L'augmentation de l'humidité relative à 86 ± 1 % entraine une diminution de 2 ordres de grandeur pour le coefficient de diffusion du matériau mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours ce qui est cohérent avec les résultats de Sercombe (Sercombe et al. 2007). En effet, ce dernier constate une diminution de 3 ordres de grandeur entre une humidité relative de 70 et 82 %. Cependant, dans le cas de la pâte de CEM I curée 6 mois, le coefficient de diffusion est seulement divisé par deux (voir Tableau 25). Cela est dû à la présence de bulles au sein des tranches testées qui créent des chemins préférentiels à travers l'échantillon mesuré. Cette présence de bulles est un biais pour la modélisation (section II.3.2.3.1) qui suppose que le matériau est homogène. Leurs présences conduisent donc à la détermination d'un D_{O2} erroné.

Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, le D_{O2} pour un temps de cure de 3 jours est 100 fois plus important que celui mesuré pour un temps de cure de 6 mois pour une humidité relative de 65 ± 1%. Cela s'explique par une structure porale plus fine après un temps de cure de 6 mois (Figure 57 b). Lorsque l'humidité relative est augmentée à 86 ± 1 %, le coefficient de diffusion diminue d'un ordre de grandeur pour les deux temps de cure. Une valeur de 4,57.10⁻¹¹ m²/s est obtenue pour la pâte de CEM I + 60 % laitier curée 6 mois. Cette valeur correspond aux limites de détection du dispositif, dont l'ordre de grandeur des fuites mesurées expérimentalement est évalué à 10⁻¹¹ m²/s.

De surcroit, les pâtes de CEM I + 60 % de laitiers présentent un D_{O2} plus important au jeune âge, ce qui est dû à une structure porale plus grossière. Cela s'inverse après 6 mois de cure. En effet, au long terme la pâte de CEM I + 60 % de laitier possède un coefficient de diffusion 100 fois plus petit que celui de la pâte de CEM I. Ce résultat s'explique par une structure porale plus fine (Figure 57) dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitiers (d_c = 6 nm) que les pâtes de CEM I (d_c = 38 nm) après 6 mois de cure. Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés



Figure 64 : Impact de l'hydratation sur la diffusion à l'O2

{PCMS-D : pâte de CEM I curée 3 jours, PCQ : système mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, PCQS : système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}

Référence	Liant	Temps de cure ou temps équivalent pour les systèmes mimics	Humidité relative (%)	D _{O2} (m²/s)	Ecart type
PCMS-D	CEM I	3 jours	65 ± 1 %	4,79.10 ⁻⁸	5,26.10 ⁻⁹
PCMS-D	CEM I	3 jours	86 ± 1 %	4,12.10 ⁻¹⁰	2,21.10 ⁻¹⁰
PCQ	Mimic équivalent au CEM I	3 jours	65 ± 1 %	7,12.10 ⁻⁸	6,67.10 ⁻⁹
PCM-D	CEM I	6 mois	65 ± 1 %	6,94.10 ⁻⁸	3,17.10 ⁻⁸
PCM-D	CEM I	6 mois	$86\pm1~\%$	3,38.10 ⁻⁸	1,77.10 ⁻⁹
P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	65 ± 1 %	1,26.10-7	5,62.10 ⁻⁸
P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	86 ± 1 %	2,94.10 ⁻⁸	1,35.10 ⁻⁸
PCQS	Mimic équivalent au CEM I + 60 % de laitier	3 jours	65 ± 1 %	4,88.10 ⁻⁸	6,30.10 ⁻⁹
P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	65 ± 1 %	6,21.10 ⁻¹⁰	4,16.10 ⁻¹⁰
P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	86 ± 1 %	4,57.10 ⁻¹¹	9,37.10 ⁻¹²

Tableau 25 : Impact de l'âge sur le coefficient de diffusion à l'O₂

III.5.3. Expériences d'essai à la coupelle sur des pâtes de ciment

La Figure 65 montre les résultats de perméabilité à la vapeur d'eau (π) à l'équilibre qui sont obtenus par l'essai à la coupelle défini par la norme (« NF EN 12086 » 2013) sur les pâtes de ciment. La perméabilité à la vapeur d'eau est mesurée avec le flux massique global traversant l'échantillon. Par conséquent, il prend en compte le transport de l'eau liquide (notamment l'évaporation – condensation) et la diffusion de la vapeur d'eau à travers le matériau.

Les valeurs de π sont similaires dans le cas d'une pâte de CEM I curée 3 jours (PCMS-D) (π =1,5.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) et du système mimic équivalent (PCQ-D) (π =1,3.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹). Il semblerait que ce système mimic puisse être utilisé pour déterminer la π pour les HR supérieures à 80 %. Cependant, il faudrait augmenter le nombre point de comparaison entre le système mimic et le system réel. Dans le cas de la pâte de CEM I curée 3 jours (PCM-D) et le système mimic équivalent à une pâte de CEM I curée 3 jours (PCQ-D), les valeurs de π sont constantes pour des humidités relatives comprises entre 64,3 % ($\pi_{PCM-D} = 1,9.10^{-12}$ kg.m⁻¹.s⁻¹

¹.Pa⁻¹ et $\pi_{PCQ-D} = 1,3.10^{-12} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) et 71,7 % puis croissent entre 71,7 % et 86 % ($\pi_{PCM-D} = 3,0.10^{-12} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ et $\pi_{PCQ-D} = 6,7.10^{-12} \text{ kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$). Cette observation est conforme aux résultats de Hedenblad (Hedenblad 1994) ou plus récemment de Saeidpour et Wadsö (Mahsa Saeidpour et Wadsö 2016a, 2016b). La faible variation de π entre HR = 64,3 % et HR = 71,7 % peut s'expliquer par le faible changement de teneur en eau de l'échantillon entre ces deux HR, conduisant à un faible changement du degré de saturation du matériau, entrainant la faible variation des propriétés de transport. Cette augmentation de la perméabilité pour une humidité relative de 86 % est due à l'accroissement du degré de saturation du matériau ce qui conduit à un accroissement des propriétés de transport liquide plus important que la diminution du coefficient de diffusion de la vapeur d'eau. Le fait que le système mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours possède une valeur de π supérieure pour une humidité relative de 86 % peut s'expliquer d'une part, par une teneur en eau plus élevée qu'une pâte de CEM I curée 6 mois (Figure 58a) et d'autre part, par un diamètre critique (d_c = 262 nm) plus élevé que celui de cette dernière (d_c= 38 nm) ce qui rend le matériau plus perméable.

Dans le cas de la pâte de CEM I + 60 % laitier curée 3 jours et son système mimic équivalent, π est similaire pour une HR de 64,3 %. Dans le cas de la pâte de CEM I + 60 % laitier curée 6 mois, π ne varie pas sur la plage d'humidité testée, alors que la système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, π croît avec l'augmentation de l'humidité. Ceci est dû à une faible variation du degré de saturation de la pâte curée 6 mois sur la plage testée avec une valeur supérieure à 95 % alors que pour le système mimic équivalent à une pâte âgée de 3 jours, le degré de saturation croît de 30 % à 43 %. Ceci se traduit par une augmentation de la part du transport liquide plus importante dans le cas du système mimic (PCQS-D) (π =2,4.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹) et le système réel équivalent (P6SS-D) (π =1,5.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹). Cet écart s'explique par une différence de microstructure comme cela a déjà été évoqué dans ce chapitre.

Pour conclure, l'hydratation ne semble pas impacter la perméabilité à la vapeur d'eau dans le cas des pâtes de CEM I curées dans l'eau pendant 3 jours et 6 mois. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, l'accroissement du degré d'hydratation semble diminuer légèrement la perméabilité à la vapeur d'eau. Cependant, seuls trois couples d'humidité relative ont été utilisés pour les systèmes mimics et les pâtes de ciment curées 6 mois et un seul couple, dans le cas des pâtes de ciment curées 3 jours. Il sera donc nécessaire à l'avenir d'augmenter le nombre de couple d'humidité relative afin de vérifier les tendances observées.

Chapitre III : Propriétés de transport et isothermes de sorption à la vapeur d'eau sur matériaux sains ; Impact de l'hydratation sur ces propriétés



Figure 65 : Evolution de la perméabilité hydrique (π hydrique) en fonction de l'humidité relative pour les systèmes à base de CEM I (a) et ceux à base de CEM I + 60 % de laitier (b)

{PCMS-D : pâte de CEM I curée 3 jours, PCQ : système mimic équivalent à une pâte de CEM I âgée de 3 jours, PCM-D : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, PCQS : système mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours, P6S-D : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}

III.6. Synthèse de l'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport

Dans le cas des pâtes de CEM I, la différence d'hydratation entre un échantillon curé dans l'eau pendant 3 jours et un autre curé pendant 6 mois conduit à une faible variation de structure porale ainsi que de l'assemblage de phases. Par conséquent, l'isotherme de sorption, le coefficient de diffusion à l'O₂ ainsi que la perméabilité à la vapeur d'eau sont semblables pour les deux degrés d'hydratation.

Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, l'allongement du temps de cure conduit à un accroissement significatif de la teneur en C-S-H, une réduction de porosité ainsi qu'un raffinement de la structure porale. La hausse de la surface spécifique, causée par cette forte augmentation de la teneur en C-S-H, entraine un accroissement de la teneur en eau de l'échantillon pour une HR donnée. Le raffinement de la structure porale conduit à la diminution de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide ainsi qu'au coefficient de diffusion à l'O₂.

Au jeune âge, la taille des pores des pâtes de CEM I + 60 % de laitier est plus large que celle des pâtes de CEM I ce qui amène à de plus mauvaises valeurs pour les indicateurs de durabilité testés dans cette étude. Cependant, à long terme, ces indicateurs de durabilité deviennent meilleurs dans le cas des pâtes de CEM I + 60% de laitier ce qui s'explique par une évolution vers une structure porale plus fine que celle des pâtes de CEM I. Cette évolution rend plus difficile le transport de liquide et de gaz à travers le matériau.

Enfin, le système mimic utilisé dans le cas des pâtes de CEM I a montré une microstructure et des propriétés de transport et hydriques similaires à celle du matériau réel. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, la microstructure du système mimic est différente de celle du matériau à l'âge visé suite à une surestimation du degré d'hydratation du laitier. Cependant, les résultats montrent que les propriétés de transport et hydriques sont cohérentes et que l'écart avec le matériau réel peut être en partie expliqué par un degré d'hydratation plus important.

Après la quantification de l'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport et hydriques, le prochain chapitre étudie les conséquences de la carbonatation sur ces propriétés pour les deux degrés d'hydratation testés.

Chapitre IV : Impact de la carbonatation au jeune âge et à long terme sur les propriétés de transport et les isothermes de sorption à la vapeur d'eau

IV.1. Introduction

L'impact de l'hydratation sur les propriétés de transport et de l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau a été défini dans le chapitre précédent. Le présent chapitre décrit l'impact de la carbonatation au jeune âge (3 jours) et à long terme (6 mois) sur ces dernières. En effet, la cinétique de carbonatation dépend de la teneur en eau et du coefficient de diffusion effectif du CO_2 du matériau carbonaté. Pour se faire, il est donc nécessaire de caractériser premièrement l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau afin de connaitre la teneur en eau de l'échantillon à l'équilibre et deuxièmement les propriétés de transport afin de déterminer les cinétique de séchage et de carbonatation du matériau. Il apparait donc important de quantifier l'impact de la carbonatation sur ces propriétés afin d'affiner les prédictions de durée de vie des structures en béton armé. Dans un premier temps, les matériaux sont caractérisés à l'aide de l'ATG et de la porosimétrie par intrusion de mercure afin de mieux appréhender leurs assemblages de phases ainsi que leurs structures porales. Puis dans un second temps, l'impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau et les propriétés de transport est quantifié.

IV.2. Caractérisation des teneurs en portlandite et CaCO₃ ainsi que de la structure porale des matériaux utilisés

L'objectif de cette partie est de caractériser l'impact de la carbonatation (T = 20 ± 1 °C, HR = 63 ± 1 %, [CO₂] = 3 ± 0.3 %) sur l'assemblage de phases et la structure porale pour les deux types de pâtes de ciment (CEM I et CEM I + 60 % de laitier) utilisés à deux âges (3 jours et 6 mois), ainsi que pour trois bétons (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier). Les nomenclatures des échantillons sont résumées dans le Tableau 26 et les prétraitements des matériaux utilisés sont résumés dans le Tableau 27.

_	Référence	Liant	Temps de cure dans l'eau	Etat
	PCMS-D	CEM I	3 jours	non carbonaté
nt	PCMS-C	CEM I	3 jours	carbonaté
me	PCM-D	CEM I	6 mois	non carbonaté
cii	PCM-C	CEM I	6 mois	carbonaté
s de	P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	non carbonaté
àtes	P6SS-C	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	carbonaté
P	P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	non carbonaté
	P6S-C	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	carbonaté
	CCM-D	CEM I	6 mois	non carbonaté
	CCM-C	CEM I	6 mois	Partiellement carbonaté
ons	C3P-D	CEM I + 30 % de cendres volantes	6 mois	non carbonaté
Béto	C3P-C	CEM I + 30 % de cendres volantes	6 mois	Partiellement carbonaté
	C6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	non carbonaté
	C6S-C	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	Partiellement carbonaté

Tableau 26 : Nomenclatures des matériaux

	Référence	Temps de séchage	Temps de carbonatation
	PCMS-D	2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
	PCMS-C		2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
iment	PCM-D	8 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
de ci	PCM-C	2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
ites	P6SS-D	2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
Ρâ	P6SS-C		2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
	P6S-D	8 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
	P6S-C	2 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
	CCM-D	1 mois T=45°C, HR=63%, 6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
	CCM-C	1 mois T=45°C, HR=63%,	6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
étons	C3P-D	1 mois T=45°C, HR=63%, 6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
Be	C3P-C	1 mois T=45°C, HR=63%,	6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%
	C6S-D	1 mois T=45°C, HR=63%, 6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=0%	
	C6S-C	1 mois T=45°C, HR=63%,	6 mois T=20°C, HR=63%, [CO ₂]=3%

Tableau 27 : Prétraitements des échantillons

IV.2.1.Les pâtes de ciment

La Figure 66a présente les teneurs en portlandite $(Ca(OH)_2)$ et en carbonate de calcium $(CaCO_3)$ calculées à partir des résultats d'ATG obtenus à l'issus de la phase de carbonatation ou après un séchage d'une durée équivalente à la durée de la carbonatation. Les matériaux n'ayant pas été placés en carbonatation révèlent la présence de CaCO₃ à une teneur non négligeable comprise entre 8 et 16 % par gramme de liant. En conséquence, ces échantillons ont subi une carbonatation naturelle durant la phase de séchage malgré l'utilisation de chaux sodée. De plus, la teneur en portlandite des pâtes de ciment carbonatées après une cure de 3 jours n'étant pas nulle, elles ne sont pas totalement carbonatées et ce malgré que la masse soit constante. Cette observation peut être due à la formation d'une gangue de CaCO₃ à la surface des cristaux de portlandite rendant leur dissolution impossible comme le montre Thiery

(Mickaël Thiery 2005), Castellote (M. Castellote et Andrade 2008) ou plus récemment Galan (Galan et al. 2015). Le degré de carbonatation (DoC) est calculé à l'aide de l'équation (76) d'après Ochiai (Ochiai 1993) et Matsushita (Matsushita, Aono, et Shibata 2000). Avec cette manière de calculer le DoC, il est supposé que les produits du processus de carbonatation sont un gel de silice sans calcium et du CaCO₃. Or, la carbonatation entraine une décalcification progressive des C-S-H (Sevelsted et Skibsted 2015b) mais avec les méthodes de caractérisations utilisées, nous ne pouvons pas quantifier avec exactitude l'état d'avancement de la décalcification des C-S-H. En effet, il faudrait utiliser la RMN par exemple comme Richardson et al (Richardson et al. 1994).

$$DoC = \frac{n_{Ca}^{C\overline{C}}}{n_{Ca}^{liant}} \cdot 100$$
⁽⁷⁶⁾

Où DoC est le degré de carbonatation, n_{Ca}^{liant} est le nombre total de mole de Ca dans le liant et $n_{Ca}^{C\overline{C}}$ est le nombre de mole de Ca contenu dans les CaCO₃.

Toutefois, comme le montre la Figure 66b, le DoC des pâtes de ciments non carbonatées ne dépasse pas 14 %, alors qu'il est au minimum quatre fois plus important dans le cas des échantillons carbonatés. La teneur de CaCO₃ est plus importante pour les pâtes de CEM I ce qui traduit une quantité de phases carbonatables plus importante et notamment de la portlandite (Figure 66a). L'augmentation du temps de cure entraine l'augmentation du DoC qui est due à l'augmentation des phases carbonatables par augmentation concomitante de la quantité d'hydrates. Cela suppose que les anhydres ne se carbonatent pas car ils sont relativement peu accessibles. Le rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) est supérieur à 1 ce qui signifie qu'en plus de la portlandite d'autres phases se carbonatent. La littérature montre très largement que les C-S-H (Bonen et Diamond 1992; Black et al. 2007; Sevelsted et Skibsted 2015b) et les phases aluminates (Sauman et Lach 1972; Nishikawa et al. 1992; Zhou et Glasser 2000; Herterich 2017) se carbonatent. Par conséquent, une partie du CaCO₃, observée dans les échantillons de la présente étude, provient de la carbonatation des C-S-H et des aluminates. De plus, ce rapport est plus important dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitiers que celui des pâtes de CEM I. En conséquence, les pâtes de CEM I + 60 % de laitiers sont plus sensibles à la carbonatation des C-S-H et des aluminates que les CEM I. Comme le montre Herterich (Herterich 2017), plus la teneur en portlandite est importante, plus le matériau résiste à la carbonatation. Cela s'observe avec la diminution du rapport $\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$ quand la teneur en portlandite augmente.



Figure 66 : Teneurs en portlandite et en CaCO₃ obtenues par ATG par rapport à la masse de liant (a) et évolution du degré de carbonatation (DoC) ainsi que du rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'échantillon non carbonaté et celui carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) (b)

{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, D : échantillon non carbonaté, C : échantillon carbonaté}

Les résultats de porosité sont illustrés dans la Figure 67. La carbonatation entraine une diminution de la porosité à l'eau (Tableau 28 et Figure 67) qui est due à la précipitation du CaCO₃ ainsi qu'à la décalcification des C-S-H (Mickaël Thiery 2005). Ceci s'explique par la différence de volume molaire entre la portlandite (33,2 cm³/mol) et les différents polymorphes du CaCO₃ (calcite : 35 cm³/mol, aragonite : 34 cm³/mol et vatérite : 38 cm³/mol). Cette diminution de porosité due à la carbonatation a été montrée par de nombreux auteurs sur tout type de matériau cimentaire avec ou sans additions minérales (Yves F. Houst et Wittmann 1994; Ngala et Page 1997; Mickaël Thiery et al. 2011; Antoine Morandeau 2013). La diminution de porosité est plus faible dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier que de celles à base de CEM I. Ceci est dû à un plus faible DoC (Figure 67b) ainsi qu'une plus faible quantité de CaCO₃ formée (Figure 66a). La diminution de la porosité après carbonatation obtenue par la technique de porosimétrie par intrusion de mercure est aussi observée, excepté pour la pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, où l'on observe une augmentation de cette dernière. Cela peut s'expliquer par un accroissement de la porosité capillaire due à la décalcification des C-S-H conduisant à une structure porale du gel plus grossière (Groves et al. 1991; Herterich 2017). Pour les autres matériaux, une baisse de l'écart entre les deux types de porosité est observée après carbonatation ce qui pourrait être due à la diminution de la porosité capillaire. Pour les deux liants, l'accroissement du temps de cure entraine une diminution de porosité plus importante après carbonatation ce qui est la conséquence d'une plus grande quantité de CaCO₃ formée (Figure 66a).

Φ (%)	PCMS	PCM	P6SS	P6S
non carbonatée	45,8	43,8	48,0	45,2
carbonatée	33,81	27,4	47,3	39,3
Variation (%)	26,2	37,4	1,4	13,0

Tableau 28 : Impact de la carbonatation sur la porosité accessible à l'eau



Figure 67 : Comparaison de la porosité accessible à l'eau (Φ eau) et la porosité au mercure (Φ Hg) sur pâtes de ciment saines et carbonatées (a) et évolution de la porosité à l'eau en fonction du DoC (b)
{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, D : échantillon non carbonaté, C : échantillon carbonaté}

L'impact de la carbonatation au jeune âge et au long terme sur l'évolution de la distribution de taille de pores est illustré par la Figure 68. Dans le cas des pâtes de CEM I, au jeune âge, la carbonatation a pour conséquence une diminution du volume des deux modes poreux centrés à 25 et 145 nm, ainsi que la disparition du pic correspondant au diamètre de pore inférieur à 10 nm. Cette diminution est imputable à la précipitation de CaCO₃ dans cette gamme de pores. A long terme, la carbonatation entraine la disparition du pic correspondant au diamètre inférieur à 10 nm, la diminution de celui à 25 nm et l'augmentation du pic à 150 nm. Cette création de macroporosité peut s'expliquer par la dissolution des cristaux de portlandite comme évoqué par Chaussadent et al. (Chaussadent et al. 2000) ainsi que par la décalcification des C-S-H qui conduit à une structure porale du gel plus grossière (Groves et al. 1991; Herterich 2017). La différence de comportement entre le jeune âge et le long terme est probablement imputable à un plus faible degré d'hydratation ce qui a pour conséquence une porosité plus grossière, ainsi qu'une teneur en portlandite et en C-S-H plus faible (comme vu à la section III.2).

Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitiers, la carbonatation conduit à la diminution du volume de pore correspondant à un diamètre inférieur à 10 nm et à la création d'une macroporosité avec l'augmentation du diamètre du mode poreux (cas non carbonaté : 370 nm, cas carbonaté : 715 nm). La diminution de la porosité fine est due à la précipitation de cristaux de CaCO₃ et la création de la marcoporosité est due à la décalcification des C-S-H. En effet, d'après Groves (Groves et al. 1991) et plus récemment Herterich (Herterich 2017), la structure porale devient plus grossière lorsque les C-S-H se carbonatent et des microcristaux de CaCO₃ précipitent dans la porosité du gel. A long terme, la carbonatation conduit aussi à une structure porale plus grossière avec l'augmentation du diamètre des pores de 6 à 450 nm.

Enfin, la carbonatation mène le matériau à une structure porale plus grossière, excepté au jeune âge, pour les pâtes de CEM I.



Figure 68 : Impact de la carbonatation sur la distribution de taille de pores obtenue par MIP pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)

{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, D : échantillon non carbonaté, C : échantillon carbonaté}

IV.2.2.Les bétons

Les résultats de porosité accessible à l'eau obtenus sur éprouvettes non carbonatées et partiellement carbonatées (Figure 69b) sont présentés sur la Figure 69a. La porosité de la zone carbonatée a été calculée à partir de la porosité apparente des échantillons partiellement carbonatés et en considérant que le matériau est composé de deux parties : une zone entièrement carbonatée et une zone non carbonatée. Comme dans le cas des pâtes de ciment, la carbonatation diminue la porosité du matériau par la précipitation de CaCO₃. Cependant, cette diminution de la porosité n'est pas la même en fonction du liant. En effet, elle est plus importante pour le CEM I (variation de 50 %) qu'avec les liants contenant des additions (les variations sont de 22 % pour le CEM I + 30 % de cendres volantes et 37 % pour le CEM I + 60 % de laitier), cela s'explique en partie par la teneur plus importante en portlandite du CEM I qui permet de produire une quantité plus importante de CaCO₃.

Les profondeurs de carbonatation mesurées après 6 mois sont présentées dans la Figure 69b. La profondeur de carbonatation augmente avec le taux de substitution ce qui est en adéquation avec les résultats de Pollet et al. (Pollet, Dooms, et Mosselmans 2007). En effet, la carbonatation diminue le pH de la solution interstitielle. Or, le pH est maintenu par le pouvoir tampon de la portlandite tant qu'elle est présente. Comme le montre les résultats d'ATG (Figure 66a) sur pâtes de ciment ainsi que la littérature (Escalante-García et Sharp 1998; F. Glasser, Tyrer, et Quillin 1999; Hanehara et al. 2001; R. Taylor, Richardson, et Brydson 2010; Lothenbach, Scrivener, et Hooton 2011; Saillio 2012), plus le taux de substitution augmente, plus la teneur en portlandite diminue. Cette diminution est due d'une part à la dilution du clinker et d'autre part à la consommation de cette dernière par les réactions pouzzolaniques (cendres volantes) (équation 77).

$$SiO_2 + x \cdot Ca(OH)_2 + y \cdot H_2O \rightarrow C_xSH_y$$
 (77)

Par conséquent, la résistance à la carbonatation diminue quand la teneur en portlandite diminue.



Figure 69 : Impact de la carbonatation sur la porosité accessible à l'eau (a) et profondeur de carbonatation après 6 mois (b) {CCM : béton de CEM I, C3P : béton de CEM I + 30 % de cendres volantes, C6S : béton de CEM I + 60 % de laitier}

IV.3. Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption

Les conditions d'obtention des isothermes de sorption à la vapeur d'eau sont détaillées dans la section II.3.2.1. L'impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption pour un temps de cure de 3 jours est présenté dans la Figure 70 et à long terme (6 mois) dans la Figure 71. Afin de s'abstenir de la variation du degré d'hydratation ou du degré de carbonatation, la masse d'eau est rapportée à la masse mesurée à une température de 1100°C par ATG. Cette dernière est proportionnelle à la teneur en liant contenu dans l'échantillon. La carbonatation entraine une diminution de la teneur en eau du matériau pour les deux pâtes de ciment aussi bien au jeune âge qu'à long terme. Ce résultat est en accord avec les résultats de la littérature (Parrott 1992b; Yves F. Houst et Wittmann 1994; Auroy et al. 2015). Cette diminution de teneur en eau est due à la réduction de la surface spécifique après carbonatation (Figure 72). La diminution de la surface spécifique causée par la carbonatation a été observée par Thomas (Thomas, Hsieh, et Jennings 1996) dans le cas de pâte de CEM I par adsorption de N₂. Elle s'explique majoritairement par le changement de structure des C-S-H quand ils se décalcifient comme le montre Auroy (Auroy 2014). En effet, d'après Groves (Groves et al. 1991) et plus récemment Herterich (Herterich 2017), la structure porale du gel devient plus grossière lorsque les C-S-H se carbonatent et des microcristaux de CaCO₃ précipitent dans la porosité du gel. De plus, la carbonatation amène à une diminution de l'hystérésis. Cette dernière est imputable à l'effet « bouteille d'encre » (McBain 1935; Brunauer, Mikhail, et Bodor 1967; Ranaivomanana et al. 2011). Il est le fait que lors de la présence d'un goulot d'étranglement, la pression à laquelle se vide le pore est différente de celle à laquelle il se remplit. Ceci est dû au fait que pour vider le pore, il faut dans un premier temps que l'eau au niveau du goulot d'étranglement soit évacuée car le ménisque empêche le départ d'eau ce qui a lieu à des pressions plus faibles que celle nécessaire à la section de diamètre plus important. A l'opposé, lors du remplissage tout le volume est accessible car il n'y a pas de ménisque. En conséquence, l'hypothèse que les goulots d'étranglement au sein des pores du gel de C-S-H sont moins nombreux après carbonatation est faite ce qui serait dû à la structure porale plus grossière de gel après carbonatation.



Figure 70 : Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau à $T = 25^{\circ}C$ pour les pâtes de CEM I (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées (b) curées 3 jours {D : non carbonaté, C : carbonaté}



Figure 71 : Impact de la carbonatation sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau à T = 25°C pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois {D : non carbonaté, C : carbonaté}



Figure 72 : Impact de la carbonatation au jeune âge et sur matériaux matures sur la surface spécifique obtenue par la méthode BET

{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois}

Les distributions de taille des pores des matériaux matures carbonatés et non carbonatés obtenues par la méthode BJH (Barrett, Joyner, et Halenda 1951b) sont présentées dans la Figure 73. La carbonatation entraine une diminution du volume poreux entre 1 et 3 nm qui correspond à l'espace inter-feuillet des C-S-H, ainsi qu'une augmentation du volume poreux

pour les pores compris entre 3 et 8 nm, ce qui correspond à la porosité du gel de C-S-H de basse densité (H. M. Jennings, Kumar, et Sant 2015). La carbonatation conduit donc à une structure porale du gel plus grossière comme ce qui a été dit précédemment. Ce changement est essentiellement la conséquence de la décalcification des C-S-H ce qui est en accord avec les observation faites par d'autres techniques comme le microscope électronique à transmission (Groves et al. 1991; Herterich 2017) et comme mentionné dans la section IV.2.



Figure 73 : Impact de la carbonatation sur la structure por le obtenue par la méthode BJH pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) {D : non carbonaté, C : carbonaté}

La comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus en utilisant l'expression utilisée par Mualem (Mualem 1976) (section III.3 équation 70) est présentée avec la Figure 74 et le Tableau 29 expliqué dans la section III.3, l'équation de Van Genuchten à deux paramètres est utilisée. Les paramètres « a » et « b » n'ont pas de signification physique. Dans l'ensemble, le modèle concorde bien dans tous les cas sauf pour l'isotherme de désorption de la pâte de CEM I curée 6 mois non carbonatée. Les incertitudes sont inférieures à 5 % pour le paramètre « b », ce qui est l'incertitude relative usuelle en science, excepté pour la branche de sorption de la pâte de CEM I curée 6 mois non carbonatée (6,7 %) et la pâte de CEM I + 60% de laitier curée 6 mois carbonatée (9,5 %). Cependant pour le paramètre « a », les incertitudes sont comprises entre 4 % et 25 % dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier et entre 18 % et 93 % dans le cas des pâtes de CEM I ce qui est très élevé. Les valeurs du paramètres « b » sont similaires pour les matériaux carbonatés et non carbonatés alors que le paramètre « a » diminue lorsque la pâte de CEM I se carbonate et, à l'opposé, augmente lorsque la pâte de CEM I + 60 % de laitier est carbonaté. L'augmentation du paramètre « a », lorsque la variation du paramètre « b » est faible, conduit à une diminution du degré de saturation pour une humidité relative donnée et inversement. Par conséquent, les variations des paramètres « a » et « b » sont en accord avec les résultats expérimentaux.



Figure 74 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois

{D : non carbonaté, C : carbonaté, exp : résultat expérimental, cal : résultat calculé}

Liont	Etat	Dronoho	а		b	
Liant	Elal	Branche	Valeur	Ecart type	Valeur	Ecart type
	non	désorption	1,0.10 ²	9,6.10 ¹	2,6.10-1	5,0.10-2
CEMI	carbonaté	adsorption	7,3.10 ¹	2,3.10 ¹	3,3.10-1	2,3.10-2
CEMI	carbonaté	désorption	7,3.10 ¹	3,3.10 ¹	3,2.10-1	3,3.10 ⁻²
		adsorption	5,6.10 ¹	9,8	3,7.10-1	1,6.10-2
CEM I + 60 % de laitier	non carbonaté	désorption	1,3	4,8.10 ⁻²	7,2.10-1	2,2.10-2
		adsorption	6,7	7,2.10-1	4,7.10-1	1,9.10-2
	carbonaté	désorption	$1,1.10^{1}$	2,9	4,0.10-1	3,8.10-2
		adsorption	1,7.10 ¹	1,6	4,2.10-1	1,3.10 ⁻²

Tableau 29 : Valeurs obtenues pour les deux paramètres du modèle utilisé pour les isothermes de sorption

IV.4. Impact de la carbonatation sur le transport liquide : perméabilité à l'eau liquide

Les valeurs de perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K1) calculées avec la méthode Katz-Thompson ainsi que le diamètre critique (d_c) (voir section II.3.3.5) sont représentées dans la Figure 75. Pour les pâtes à base de CEM I, avec un temps de cure de 3 jours, la K1 diminue après carbonatation. En effet, la porosité (voir Figure 67) et le diamètre critique diminuent après carbonatation ce qui rend l'écoulement du liquide plus difficile à travers le matériau. A l'opposé pour les autres cas, après carbonatation, la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide augmente d'un facteur dix pour les pâtes de CEM I curées 6 mois et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours et d'un facteur 100 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 6 mois (voir Tableau 30). En effet, la carbonatation crée une macroporosité ce qui augmente le diamètre critique, facilitant le transport d'eau au sein du matériau (section IV.2). De plus, Auroy (Auroy 2014) explique l'augmentation de la perméabilité par la microfissuration de l'échantillon due au retrait de carbonatation dans le cas du CEM III. En effet, le retrait de carbonatation est essentiellement dû à la décalcification des C-S-H (J. J. Chen, Thomas, et Jennings 2006). Or, la teneur en C-S-H est plus importante dans le cas du liant avec laitier que dans les deux autres liants (Figure 72) (Lothenbach, Scrivener, et Hooton 2011). Par conséquent, le retrait de carbonatation est plus important dans le cas des pâtes de

CEM I + 60 % de laitier (Bertin et al. 2017) ce qui augmente la probabilité d'observer des microfissures. Les différentes tendances de la présente étude sont en accord avec les observations de Villain (Villain et Thiery 2005) et de Auroy (Auroy 2014) pour les matériaux matures. L'augmentation est plus importante dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier car l'augmentation du diamètre critique est cent fois plus important après carbonatation (passage de 6 à 419 nm).



Figure 75 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide (K₁) obtenue avec le modèle de Katz-Thompson ainsi que sur le diamètre critique (d_c)

{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, D : non carbonaté, C : carbonaté}

	Liant	Temps de cure	Etat	d _c (nm)	K_{l} (m ²)
PCMS-D	CEM I	3 jours	Non carbonaté	146	6,1.10 ⁻¹⁸
PCMS-C	CEM I	3 jours	Carbonate	130	$2,3.10^{-18}$
PCM-D	CEM I	6 mois	Non carbonaté	38,1	2,7.10 ⁻¹⁹
PCM-C	CEM I	6 mois	Carbonate	174	$4,7.10^{-18}$
P6SS-D	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	Non carbonaté	313	1,6.10 ⁻¹⁷
P6SS-C	CEM I + 60 % de laitier	3 jours	Carbonate	715	1,9.10 ⁻¹⁶
P6S-D	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	Non carbonaté	5,5	3,5.10 ⁻²⁰
P6S-C	CEM I + 60 % de laitier	6 mois	Carbonate	419	3,1.10 ⁻¹⁷

Tableau 30: Impact de la carbonatation sur le diamètre critique et sur la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide

IV.5. Impact de la carbonatation sur le transport en phase gazeuse

IV.5.1.Perméabilité intrinsèque aux gaz sur bétons

Les résultats de perméabilité intrinsèque aux gaz (K_g) obtenus par la méthode de Klinkenberg (voir section II.3.2.2) sont présentés dans les Figure 76 et la Figure 77. Pour les trois liants, la carbonatation partielle de l'échantillon entraine une augmentation de la perméabilité. En effet, la carbonatation entraine une porosité plus grossière pour le CEM I et le CEM I + 60 % de laitier (Figure 68) ce qui facilite le transport du gaz au sein du matériau. De plus, la carbonatation provoque un retrait appelé « retrait de carbonatation » (Powers 1962; Swenson et Sereda 1968) qui, lorsqu'il est gêné, conduit à la formation de microfissures qui augmentent la perméabilité au gaz du matériau (Picandet, Khelidj, et Bellegou 2009). Comme le montre la Figure 77b et le Tableau 31, les valeurs de perméabilité intrinsèque sur matériau sain et carbonaté sont similaires dans le cas du CEM I et du CEM I + 30 % de cendres volantes, alors que le CEM I + 60 % de laitiers a une perméabilité plus importante. La plus forte hausse de la perméabilité, après carbonatation dans le cas des laitiers, peut s'expliquer par une plus importante connectivité de son réseau de « vide » (pores + microfissures). Les microfissures peuvent être dues au retrait de carbonatation qui est gêné. Or, une des causes du retrait de carbonatation est la décalcification des C-S-H comme le montre la littérature (Swenson et Sereda 1968; Matsushita, Aono, et Shibata 2004; J. J. Chen, Thomas, et Jennings 2006). Par conséquent, le retrait de carbonatation est plus important dans le cas du CEM I + 60 % de laitier (Bertin et al. 2017) car sa teneur en C-S-H est supérieure aux deux autres liants (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes) ce qui peut amener à davantage de microfissures dans le cas de ce liant si le retrait est gêné que dans le cas des deux autres.



Figure 76: Impact de la carbonatation et du degré de saturation sur la perméabilité intrinsèque au gaz pour le CEM I (a) et le CEM I + 30 % de cendres volantes (b) {D : non carbonaté, C : carbonaté, xp : expérimental, cal : calculé}



Figure 77 : Impact de la carbonatation et du degré de saturation sur la perméabilité intrinsèque au gaz pour les CEM I + 60 % de laitier (a) et sur les trois bétons étudiés (b)

{CCM : béton de CEM I, C3P : béton de CEM I + 30 % de cendres volantes, C6S : béton de CEM I + 60 % de laitier, D : non carbonaté, C : carbonaté, xp : expérimental, cal : calculé}

Afin d'évaluer la perméabilité intrinsèque au gaz en fonction du degré de saturation du matériau, l'équation 75 section III.5.1 est utilisée. La carbonatation conduit à un accroissement du paramètre m pour les trois liants. Pour les bétons partiellement carbonatés,

la valeur de ξ est comprise entre 1,45 et 2,92 (voir Tableau 31). Le paramètre ξ joue sur le degré de saturation à partir duquel la perméabilité au gaz devient nulle. Quand ξ augmente, le degré de saturation à partir duquel la perméabilité devient nulle diminue. Pour les trois liants, ce paramètre est réduit après carbonatation entrainant un accroissement de la valeur seuil pour laquelle la perméabilité devient nulle. Ceci signifie que la continuité de la phase gazeuse est maintenue pour des degrés de saturation plus élevés ce qui peut s'expliquer par une porosité plus grossière (Figure 68) après carbonatation ainsi qu'une plus grande connectivité du réseau poreux.

Référence	Liant	Etat	Kg(S=0) [10 ⁻¹⁸ m ²]	m	ξ	MSE
CCM-D	CEM I	Non carbonaté	76,2	0,066	4,74	0,034
CCM-C	CEM I	Carbonaté	191	0,210	2,41	0,018
C3P-D	CEM I + 30 % de cendres volantes	Non carbonaté	66,9	0,024	2,91	0,056
C3P-C	CEM I + 30 % de cendres volantes	Carbonaté	161	0,747	1,46	0,039
C6S-D	CEM I + 60 % de laitier	Non carbonaté	212	0,042	2,56	0,019
C6S-C	CEM I + 60 % de laitier	Carbonaté	500	0,185	2,32	0,015

Tableau 31: Valeurs des paramètres après ajustement

MSE : erreur quadratique moyenne

IV.5.2. Diffusion de l'O2 sur pâtes de ciment et bétons

Le coefficient de diffusion de l'O₂ (D_{O2}) est un indicateur de durabilité pour la carbonatation et ainsi une des donnée d'entrée pour les modèles de carbonatation (Papadakis, Fardis, et Vayenas 1992; Thiery, Villain, et Jaafar 2003; Morandeau 2013). Il a été mesuré sur des pâtes de ciment à base de CEM I ou de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours et 6 mois dans l'eau avant carbonatation et sur trois bétons (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier). Les préconditionnements et les méthodes de mesures sont présentés dans la section II.3.2.3.1.

IV.5.2.1. Les pâtes de ciment

Le D_{O2} est dépendant de l'humidité relative interne de l'échantillon (Houst et Wittmann 1994; Sercombe et al. 2007). Par conséquent, la mesure de D_{O2} est réalisée à HR = 65 ± 1 % et HR = 86 ± 1 % qui sont deux HR rencontrées usuellement dans les conditions naturelles de carbonatation. Les résultats de diffusion de l'O₂ (D_{O2}) pour les pâtes saines et carbonatées sont présentés dans la Figure 78 et le Tableau 32. Le protocole et le traitement des données permettant d'obtenir le D_{O2} sont décrits dans la section II.3.2.3.1. Dans le cas des pâtes à base de CEM I à une humidité relative de 65 %, la carbonatation entraine une baisse du D_{O2} comme l'observe Papadakis (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991) ou plus récemment Turcry et al. (Turcry, Gendron, et Aït-Mokhtar 2017). A l'opposé, à une humidité relative de 86 %, la carbonatation semble augmenter le D_{O2}. Cependant, les résultats sur les pâtes de CEM I carbonatées curées 6 mois à HR = 86 % semblent aberrants. En effet, comme le montre Houst (Yves F. Houst et Wittmann 1994) et Sercombe (Sercombe et al. 2007), le coefficient de diffusion décroît quand l'humidité relative augmente. Cette diminution de D_{O2} après carbonatation pour les pâtes de CEM I peut s'expliquer par la réduction de la porosité (Figure 67) due à la précipitation de CaCO₃.

Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, la carbonatation a pour conséquence l'augmentation de D_{O2} . Cette augmentation peut être la conséquence de l'élargissement des diamètres de pores après carbonatation (Figure 68b). Cette hypothèse semble être vérifiée car l'élargissement de la taille des pores est plus important pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 6 mois que 3 jours (Figure 68b et Tableau 30) et que pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 6 mois dans l'eau, le D_{O2} augmente de 2 ordres de grandeur à HR = 65 % après carbonatation alors que pour un temps de cure de 3 jours à HR = 65 % le D_{O2} est seulement multiplié par 2. L'humidité relative semble avoir un faible effet dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois carbonatées. En effet, les coefficients de diffusion sont similaires à 65 et à 86 % d'humidité relative ce qui peut s'expliquer par la faible variation de degré de saturation (voir Figure 74) et a été observé par Houst (Yves F. Houst et Wittmann 1994) dans le cas des CEM I. Cependant, les mesures de D_{O2} ont été réalisées à seulement deux HR. Afin de confirmer les tendances, il est recommandé de réaliser cette mesure à au moins trois HR pour pouvoir supprimer les points aberrants (si nécessaire).

La carbonatation entraine donc des tendances différentes pour les deux liants. En effet, pour les pâtes de CEM I le D_{O2} diminue après carbonatation ce qui s'explique par la diminution de la porosité. A l'opposé, il augmente pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier ce qui est dû à un élargissement de la taille des pores après carbonatation.



Figure 78: Impact de l'humidité relative et de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à l'O₂ pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b)

{PCMS : pâte de CEM I curée 3 jours, PCM : pâte de CEM I curée 6 mois, P6SS, pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 3 jours, P6S : pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 6 mois, D : non carbonatée, C : carbonatée}

Référence	Temps de cure	Etat	Humidité relative (%)	D _{O2} (m ² /s)	Ecart type
PCMS-D	3 jours	non carbonaté	65	4,79.10 ⁻⁸	5,26.10-9
PCMS-D	3 jours	non carbonaté	86	4,12.10 ⁻¹⁰	2,21.10 ⁻¹⁰
PCMS-C	3 jours	carbonaté	65	3,84.10 ⁻⁸	2,07.10 ⁻⁸
PCM-D	6 mois	non carbonaté	65	6,94.10 ⁻⁸	3,17.10 ⁻⁸
PCM-D	6 mois	non carbonaté	86	3,38.10 ⁻⁸	1,77.10 ⁻⁹
PCM-C	6 mois	carbonaté	65	1,41.10 ⁻⁸	2,47.10-9
PCM-C	6 mois	carbonaté	86	1,36.10 ⁻⁷	2,26.10-8
P6SS-D	3 jours	non carbonaté	65	1,26.10-7	5,62.10-8
P6SS-D	3 jours	non carbonaté	86	2,94.10 ⁻⁸	1,35.10 ⁻⁸
P6SS-C	3 jours	carbonaté	65	2,85.10-7	3,44.10-8
P6S-D	6 mois	non carbonaté	65	6,21.10 ⁻¹⁰	4,16.10 ⁻¹⁰
P6S-D	6 mois	non carbonaté	86	4,57.10-11	9,37.10 ⁻¹²
P6S-C	6 mois	carbonaté	65	3,07.10 ⁻⁸	1,35.10 ⁻⁸
P6S-C	6 mois	carbonaté	86	6,22.10-8	2,42.10-8

Tableau 32 : Impact de l'humidité relative et de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à l'O₂ pour les pâtes de CEM I et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier

IV.5.2.2. Les bétons

Dans le cas des bétons, les résultats de D_{O2} à l'état sec sont présentés dans la Figure 79 et le Tableau 33. La carbonatation a pour conséquence une baisse de D_{O2} pour les bétons à base de CEM I et de CEM I + 30 % de cendres volantes ce qui est en accord avec les observations de Papadakis (Vagelis G. Papadakis 2000) alors que ce coefficient croît pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier après carbonatation. Les tendances sur béton sont cohérentes avec celles observés sur pâte de ciment. Cependant les valeurs de deux types de matériau ne peuvent être comparées car le degré de saturation n'est pas le même et comme le montre Wong (Wong et al. 2009) l'ajout de granulat modifie le D_{O2} . Comme vu précédemment, la diminution de D_{O2} peut s'expliquer par la diminution de la porosité alors que l'augmentation de D_{O2} peut s'expliquer par le fait que la structure porale devient plus grossière et sa connectivité augmente après carbonatation à cause de la décalcification des C-S-H.



Figure 79 : Impact de la carbonatation sur le coefficient de diffusion à l'O₂ pour les bétons à base de CEM I {CCM}, CEM I + 30 % de cendres volantes {C3P} et CEM I + 60 % de laitier {C6S} après un séchage à T = 45°C, HR = 3 % sous vide jusqu'à masse constante (variation de masse < 0,05 % / 24 h).

	non carbonaté		Carbonaté	
	D _{O2} (m²/s)	Ecart type	D _{O2} (m ² /s)	Ecart type
CEM I	6,6.10 ⁻⁸	4,6.10 ⁻⁹	3,5.10 ⁻⁸	$2,8.10^{-10}$
CEM I + 30 % de cendres volantes	5,2.10 ⁻⁸	5,4.10 ⁻¹⁰	3,6.10 ⁻⁸	1,2.10-9
CEM I + 60 % de laitier	2,4.10-8	$2,5.10^{-10}$	2,9.10-8	$7,5.10^{-10}$

Tableau 33: Impact de la carbonatation sur le coefficient de diffusion des bétons à base de CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier

IV.5.3.Expériences d'essai à la coupelle sur des pâtes de ciment

La Figure 80 montre les résultats de perméabilité à la vapeur d'eau (π) à l'équilibre qui sont obtenus par l'essai à la coupelle défini par la norme (« NF EN 12086 » 2013) sur les pâtes de ciment. La méthode est expliquée dans la section II.3.2.4. La perméabilité à la vapeur d'eau est calculée à partir du flux massique global traversant l'échantillon. Par conséquent, il prend en compte le transport de l'eau liquide (notamment l'évaporation – condensation) et la diffusion de la vapeur d'eau à travers le matériau.

Dans le cas des pâtes de ciment carbonatées, la hausse de l'humidité relative a pour conséquence l'accroissement de π comme dans le cas des pâtes de ciment non carbonatées. Cette augmentation peut s'expliquer par l'augmentation du degré de saturation (Figure 74) qui conduit à un accroissement non négligeable des propriétés de transport en phase liquide. En effet, le degré de saturation croît de 23 % à 37 % entre HR = 64,1 % et HR = 86 % dans le cas des pâtes de CEM I curées 6 mois carbonatées et de 38 % à 60 % dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 6 mois carbonatées. De plus, la carbonatation amène à une augmentation de π . Cela s'explique par la structure porale plus grossière après carbonatation causée par la décalcification des C-S-H (voir section IV.2.1 et Figure 68). Cette observation est en accord avec les résultats de Villain (Villain et Thiery 2005). Cette accroissement de π est plus important pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. En effet pour HR = 86 %, π augmente de 3,0.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ à 5,7.10⁻¹² kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ pour les pâtes de CEM I alors que, pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, elle croît de $2,3.10^{-12}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹ à $8,7.10^{-12}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. Cette augmentation, plus importante dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, s'explique par un élargissement des pores plus important après carbonatation pour ces pâtes de ciment. En effet, comme le montre le Tableau 30, le diamètre critique passe de 6 nm à l'état non carbonaté à 419 nm à l'état carbonaté pour les pâtes de CEM I +60% de laitier alors que pour les pâtes de CEM I, il augmente de 38 nm à 174 nm. Toutefois, les valeurs de perméabilité sont similaires dans le cas des pâtes de CEM I à HR = 64,1 % avec $\pi = 1,8.10^{-12}$ kg.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹. Il est donc nécessaire d'augmenter le nombre de couple d'humidité relative utilisé afin de confirmer les tendances et ainsi voir si la valeur obtenue pour les pâtes de CEM I à HR = 64,1 % est aberrante ou non.



Figure 80 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité à la vapeur d'eau (π) pour les pâtes de CEM I (a) et les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (b) curées 6 mois dans l'eau {D : non carbonatée, C : carbonatée}

IV.6. Synthèse de l'impact de la carbonatation sur les propriétés de transports

La carbonatation cause des changements de microstructure tel que la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H ce qui entraine une diminution de la porosité et une structure porale plus grossière. Ces changements impacte visiblement les propriétés de transport ainsi que les isothermes de sorption à la vapeur d'eau. Il est donc nécessaire de caractériser les propriétés de transport et hydriques du matériau carbonaté afin de pouvoir prédire la durée de vie des structures en béton armé.

La carbonatation conduit à une évolution différente du coefficient de diffusion à l'O₂ après carbonatation pour le CEM I + 60 % de laitier que de ceux du CEM I et du CEM I + 30 % de cendres volantes. En effet, ce coefficient augmente dans le cas du CEM I + 60 % de laitier alors qu'il diminue pour les deux autres liants. Cette différence peut s'expliquer par un élargissement de la taille des pores plus important dans le cas du CEM I + 60 % de laitier que pour les deux autres liants. En tant qu'indicateur de durabilité vis-à-vis du risque de dégradation par carbonatation, il est important de le mesurer sur matériau carbonaté.

Pour les autres propriétés mesurées, la carbonatation conduit aux mêmes tendances pour les trois liants. En effet, elle amène à la diminution du degré de saturation du matériau pour une humidité relative donnée, causée par la décalcification des C-S-H. De plus, la carbonatation entraine l'augmentation des perméabilités à la vapeur d'eau, intrinsèque au gaz et intrinsèque à l'eau liquide.

Après la quantification de l'impact de l'hydratation ainsi que de la carbonatation sur les propriétés de transport et hydriques, le prochain chapitre s'intéresse à l'impact du couplage hydratation-séchage sur les profils de microstructure et de structure porale.

Chapitre V : Impact du couplage hydratation-séchage sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

V.1. Introduction

Depuis quelques années, de plus en plus de ciments avec des additions minérales sont utilisés, or ces additions ont une cinétique de réaction plus lente que celle du clinker. Il est donc primordial de quantifier l'impact du couplage hydratation-séchage sur les profils d'assemblages de phases et de la structure porale afin de pouvoir adapter le temps de cure de ces bétons si nécessaire.

Dans ce chapitre, l'impact du couplage hydratation-séchage est étudié sur trois liants (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier) pour des pâtes de ciment ainsi que pour des bétons. Dans un premier temps, l'impact sur les profils d'assemblages de phases sera présenté avec l'étude des profils de saturation en eau liquide, de teneur en portlandite et de CaCO₃ et de degré d'hydratation. Puis, dans une seconde partie, l'impact de ce couplage sur les cinétiques de perte de masse sera étudié. Enfin, nous verrons l'effet du couplage sur la structure porale par des mesures de porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).

V.2. Impact du liant et du temps de cure sur l'assemblage de phases pour les pâtes et les bétons

V.2.1. Profils du degré de saturation

Au cours du séchage des matériaux cimentaires, le taux de saturation en eau liquide S, à une profondeur donnée, tend à diminuer. Cette évolution est due au départ d'eau du matériau ainsi qu'à la consommation d'eau par les réactions d'hydratation. De plus, ce séchage a pour conséquence un gradient de degré de saturation en eau liquide. Dans cette partie, l'évolution du profil de saturation en eau liquide est étudiée dans un premier temps sur des pâtes de ciment, puis sur des bétons. Le séchage est effectué sur des éprouvettes cylindriques emballées par de l'aluminium sur la face latérale et inférieure afin d'assurer un transfert unidirectionnel (section II.3.2.7), à une température de 20 ± 1 °C et une humidité relative de 63 ± 1 %.

V.2.1.1. Pâtes de ciments

La Figure 81a représente l'évolution du profil de saturation en eau liquide pour les pâtes de CEM I curées 3 jours dans l'eau. Les tendances observées sont celles attendues c'est-à-dire un gradient de degré de saturation avec une valeur diminuant quand on se rapproche de la surface. Le voisinage de la surface semble être en équilibre avec l'environnement extérieur à partir de 28 jours ce qui est en accord avec les résultats précédents (V. Baroghel-Bouny et al. 1999; Nguyen 2009). La valeur du degré de saturation dans ce cas est d'environ 51 % ce qui correspond à une humidité relative de 63,2 % d'après l'isotherme de sorption de la pâte de CEM I. (Section III.3 Figure 58a) Cela correspond aussi à l'humidité relative de l'environnement. La profondeur impactée par le séchage augmente avec le temps. A 56 jours, le degré de saturation du cœur du matériau est inférieur à S = 90 % donc l'ensemble de

Chapitre V : Impact du couplage hydratation – séchage sur les profils d'assemblages de phase et la structure porale

l'éprouvette semble être impacté par le séchage à partir de cette échéance. La Figure 81b illustre l'impact du temps de cure sur l'évolution du profil de saturation en eau liquide. Lorsque la pâte est curée 28 jours, le temps nécessaire à la stabilisation de la surface augmente. Par contre, les profils après 365 jours de séchage sont similaires pour les deux temps de cure ce qui est cohérent avec le fait que l'hydratation ne semble pas impacter les isothermes de sorption des pâtes de CEM I (Section III.3 Figure 58a).



Figure 81 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les pâtes de CEM I curées 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b) – Conditions de séchage : RH = 63,2 %, T = 20°C et [CO₂] = 0 %- la ligne pointillée correspond à une humidité relative de 80 % pour un temps de cure de 6 mois en dessous de cette humidité relative, l'hydratation des C₃S est stoppée (Flatt, Scherer, et Bullard 2011)

La Figure 82a représente l'évolution du profil de saturation en eau liquide pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau. Le degré de saturation de la surface se stabilise à partir de 56 jours avec une valeur de 47,4 %. Les profils entre 118 jours et 365 jours de séchage sont très similaires. En effet, il se pourrait donc que l'équilibre soit atteint. En conséquence, le gradient de degré de saturation en eau serait dû au gradient de degré d'hydratation au sein du matériau. En effet comme l'illustre les résultats de la Figure 58b (section III.3) le degré d'hydratation impacte de manière significative l'isotherme de sorption des pâtes de CEM I + 60 % de laitier. La Figure 81b illustre l'impact du temps de cure sur l'évolution du profil de saturation en eau liquide. En effet, l'allongement de la durée de cure a pour conséquence une augmentation du degré de saturation à une profondeur donnée. Cette observation peut s'expliquer par l'augmentation de la teneur en eau à l'équilibre et une diminution de la porosité due à l'hydratation.



Figure 82 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ces profils (b)) – Conditions de séchage : RH = 63,2 %, T = 20°C et [CO₂] = 0 %- la ligne pointillée correspond à une humidité relative de 80 % pour un temps de cure de 6 mois, en dessous de cette humidité relative, l'hydratation des C₃S est stoppée (Flatt, Scherer, et Bullard 2011)

Les pâtes de CEM I possèdent un temps de stabilisation du degré de saturation en eau liquide plus court (28 jours) que les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (56 jours). Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, le degré d'hydratation impacte le degré de saturation en eau liquide à une profondeur donnée de façon significative ce qui n'est pas le cas pour les pâtes de CEM I. En effet, la cinétique de réaction du clinker est plus rapide que celle du laitier comme le montre les travaux de Stephant (Stephant 2015) et de Kocaba et al. (Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012), ce qui fait que le temps de cure de 3 jours est trop long pour voir l'impact de l'hydratation pour les pâtes de CEM I (section III.3 Figure 58a). De plus, pour une profondeur supérieure à 2 cm et un temps supérieur à 56 jours, le degré de saturation en eau liquide des pâtes de CEM I ce qui s'explique par la teneur en eau plus importante de ces dernières à partir d'un certain degré d'hydratation.

Aux temps de cure considérés, l'allongement du temps de cure impacte de façon significative les profils de saturation des pâtes de CEM I + 60 % de laitier or ce n'est pas le cas des pâtes de CEM I.

V.2.1.2. **Bétons**

La Figure 813a représente l'évolution du profil de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I curées 3 jours dans l'eau. A la sortie de cette cure, le degré de saturation en eau liquide est d'environ 97 %, ce qui peut être dû à un séchage superficiel des tranches de béton avant de les peser. Le degré de saturation en eau proche de la surface ne semble pas se stabiliser. Cependant, après 1 an de séchage, le degré de saturation vaut 52 % ce qui correspond au degré de saturation en équilibre avec l'humidité relative de 63,2 % d'après les résultats de l'isotherme de sorption (section III.3 Figure 58a). Après un an, la surface devrait donc être à l'équilibre avec l'environnement extérieur. L'ordre de grandeur obtenu du temps nécessaire pour que la surface atteigne l'équilibre avec l'environnement semble en accord avec les résultats de Baroghel-Bouny et al (Baroghel-Bouny et al. 1999). Dès 7 jours, l'ensemble de l'éprouvette semble être impacté par le séchage. En effet, le degré de saturation est inférieur à sa valeur à la sortie du temps de cure. La Figure 83b illustre l'impact du temps

Chapitre V : Impact du couplage hydratation – séchage sur les profils d'assemblages de phase et la structure porale

de cure sur l'évolution du profil de saturation en eau liquide. L'augmentation de ce dernier entraine un accroissement du degré de saturation pour une échéance et une profondeur donnée. Ce qui n'est pas le cas des pâtes de CEM I. L'accroissement de la fraction volumique en granulat cause une diminution des valeurs de propriétés de transport comme le montre Delagrave et al. (Delagrave, Marchand, et Pigeon 1998) ou plus récemment Wong (Wong et al. 2009). Cela entraine un ralentissement de la cinétique de séchage. Ceci s'explique par une augmentation de la tortuosité de la structure porale du matériau dans le cas d'une zone interfaciale de transition entre les granulats et la pâte de bonne qualité.



Figure 83 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les bétons à base de CEM I curés 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b)

D'autre part, la Figure 84a représente l'évolution du profil de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes curées 3 jours dans l'eau. Après 365 jours de séchage, la surface de l'échantillon n'est pas en équilibre avec l'environnement. Dès 7 jours, l'ensemble de l'éprouvette est impacté par le séchage. La Figure 84b illustre l'impact du temps de cure sur l'évolution du profil de saturation en eau liquide. L'augmentation du temps de cure entraine une hausse du degré de saturation pour une échéance et une profondeur données comme dans le cas des bétons à base de CEM I. Cet accroissement est dû à une diminution de la porosité, conséquence de la précipitation d'hydrates entrainée par les réactions d'hydratation et pouzzolaniques.



Figure 84 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes curés 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b)

La Figure 85a représente l'évolution du profil de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier curés 3 jours dans l'eau. Les degrés de saturation sont très similaires entre 118 et 365 jours de séchage. En conséquence, l'équilibre semble atteint à proximité de la surface, après 118 jours de séchage pour ce matériau. La Figure 85b illustre l'impact du temps de cure sur l'évolution du profil de saturation en eau liquide, comme pour les bétons précédents, l'augmentation du temps de cure conduit à une augmentation du degré de saturation pour un temps de séchage et une profondeur donnée. Les tendances observées sont les mêmes que celles des pâtes de CEM I + 60 % de laitier cependant les cinétique sont plus lentes dans le cas des bétons ce qui s'explique par la diminution des valeurs des propriétés de transport comme le montre Delagrave et al. (Delagrave, Marchand, et Pigeon 1998) ou plus récemment Wong (Wong et al. 2009).



Figure 85 : Profils de saturation en eau liquide au cours du séchage pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier curés 3 jours dans l'eau (a) ainsi que l'impact du temps de cure sur ses profils (b)

Pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier curés 3 jours dans l'eau, un équilibre semble être atteint après 118 jours de séchage à RH = 63,2 %, ce qui n'est pas le cas pour les deux autres types de bétons testés. Cela peut s'expliquer par de plus hautes valeurs de perméabilité au gaz pour les laitiers comme le montre les résultats de la Figure 63 ainsi que les résultats de Qin et Li (Gui, Qin, et Li 2016) et ceux de Dellinghausen (Dellinghausen et al. 2012).

Le degré de saturation de la surface après 1 an de séchage est équivalent pour les pâtes de CEM I (S = 51 %) et les bétons à base de CEM I (S = 52 %) curés 3 jours ce qui semble cohérent car le degré de saturation ainsi que l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau dépend seulement de la pâte et non des granulats. Par contre dans les autres cas, ce degré de saturation des bétons est systématiquement supérieur à celui des pâtes de ciment équivalentes. Par exemple, le degré de saturation à la surface après un an de séchage est de 47,4 % pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours alors que pour les bétons, il est de 57,8 %. Cette observation peut être généralisée aux autres profondeurs, elle est due à la diminution des propriétés de transports lorsque la teneur en granulats augmente. En effet, Wong et al. (Wong et al. 2009) montre que le coefficient de diffusion à l'O₂, la perméabilité à l'O₂ et la sorptivité diminuent quand la teneur en granulat croît ce qui s'explique par l'augmentation de la tortuosité du matériau.

Chapitre V : Impact du couplage hydratation – séchage sur les profils d'assemblages de phase et la structure porale

V.2.2. Profils de teneur en Portlandite et CaCO₃ pour les pâtes de ciment

Dans cette partie, les résultats de profils de teneur en Portlandite $(Ca(OH)_2)$ et en carbonate de calcium $(CaCO_3)$ obtenus par ATG (section II.3.3.2) sont présentés sur des pâtes de ciment pour les deux liants (CEM I, CEM I + 60 % de laitier) au cours du séchage.

Les résultats obtenus pour les pâtes de CEM I curées 3 jours sont présentés dans la Figure 86a. A une profondeur donnée, la teneur en portlandite augmente avec le temps, ce qui est la conséquence de l'hydratation du liant. A la sortie de cure (t_0) , la teneur en portlandite est de 23.2 ± 0.2 % par gramme de ciment. Pour un temps de séchage supérieur à 7 jours, un gradient de teneur en portlandite est observé. Il est la conséquence du séchage qui entraine un gradient de degré de saturation dans l'échantillon. Or, la cinétique d'hydratation diminue quand le degré de saturation décroît. En effet, comme le montre Flatt (Flatt, Scherer, et Bullard 2011) l'hydratation de l'Alite est stoppée pour une humidité relative inférieure à 80 %. A partir de 7 jours, la teneur en portlandite, au voisinage de la surface est constante avec une valeur de $25,5 \pm 0,5$ %. En revanche, à partir de 28 jours pour une profondeur comprise entre 1,5 et 2,0 cm, cette teneur en portlandite atteint 28,5 \pm 0,5 % mais continue de croître avec le temps. En conséquence la profondeur impactée par le séchage est supérieure à 1,5 cm et inférieure à 6,5 cm après 28 jours de séchage. Ces résultats semblent donc être cohérents avec les résultats de saturation. En effet, la ligne pointillée de la Figure 81a correspond à une humidité relative de 80 % pour une pâte de CEM I ce qui équivaut à un degré de saturation de 56 % pour une pâte curée 6 mois mais, comme nous l'avons montré dans le chapitre III (section III.3), l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau ainsi que la porosité à l'eau varient peu entre 3 jours et 6 mois.

La comparaison des profils de portlandite obtenus avec un temps de cure de 3 jours et de 28 jours pour les pâtes de CEM I est illustrée sur la Figure 86b. L'augmentation du temps de cure permet l'accroissement de la teneur en portlandite à une profondeur donnée. A la fin de la cure dans l'eau, pour un temps de 3 jours, la teneur en portlandite est de $23,2 \pm 0,2 \%$ par gramme de liant et pour un temps de cure de 28 jours, elle est de 26 % par gramme de liant, excepté en surface (27,4 % par gramme de liant). Cette hausse est due à l'hydratation. Les ordres de grandeur sont en accord avec les résultats de Saillio (Saillio 2012) et Di Bella et al (C. Di Bella et al. 2015). La valeur de la teneur en portlandite au voisinage de la surface en sortie de cure semble aberrante car elle est supérieure aux teneurs dans le reste de l'échantillon. Elle peut être due à la précipitation de portlandite à la surface de l'éprouvette, lors de cure, qui est une conséquence de la lixiviation. La teneur en portlandite à la surface est plus ou moins constante pour toutes les échéances. Pour les autres profondeurs, la teneur en portlandite croît avec le temps. Par conséquent, la profondeur impactée par le séchage est inférieure à 1,0 cm à 28 jours.

D'autre part, les profils de teneur en $CaCO_3$ sont illustrés avec la Figure 87a pour les pâtes de CEM I curées 3 jours. La valeur de cette teneur est non nulle ce qui est due à deux effets : une carbonatation atmosphérique des échantillons durant leur broyage avant la mesure par ATG ainsi qu'une teneur initiale en CaCO₃ dans le liant (0,61 % par g de liant pour le CEM I et 0,49 % pour le CEM I + 60 % de laitier). De plus, à une échéance donnée, les valeurs en surface sont systématiquement supérieures à celles des autres profondeurs ce qui est la

conséquence d'une carbonatation atmosphérique lors du séchage confirmée par la projection de phénolphtaléine. Cependant, la profondeur impactée par la carbonatation est faible. En effet avec la projection de phénolphtaléine, la surface de l'éprouvette est blanche donc carbonatée mais le front de carbonatation n'est pas mesurable car non visible à l'œil nu. La chaux sodée permet de diminuer la concentration en CO_2 dans les enceintes sans pouvoir l'annuler complètement, ce qui se traduit par une lente carbonatation des échantillons *in fine*.

La comparaison des profils de CaCO₃ pour les deux temps de cure (3 jours et 28 jours) est montrée sur la Figure 87b. On constate que les profils de teneurs en CaCO₃ sont similaires, excepté pour les échantillons curés 28 jours et séchés pendante 1 an à HR = 63 ± 1 % et T = 20 ± 1 °C. Cette différence est due à une carbonatation atmosphérique plus importante de l'échantillon durant cette période de séchage. En effet, la teneur en surface est de 13,5 % alors que dans les autres cas, elle est comprise entre 6 et 8 %. Cette différence est due à un oubli de renouvellement de la chaux sodée ce qui a entrainé malheureusement une augmentation de la concentration de CO₂ dans l'enceinte et donc une profondeur plus marquée par la carbonatation.



Figure 86 : Evolution du profil de teneur en portlandite obtenu par ATG pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)



Figure 87 : Evolution du profil de teneur en CaCO₃ obtenu par ATG pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)

Les profils de teneur en portlandite pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours sont montrés sur la Figure 88 a). Le résultat obtenu pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm à 118 jours de séchage pour un temps de cure de 3 jours est aberrant. En effet, à cette

Chapitre V : Impact du couplage hydratation – séchage sur les profils d'assemblages de phase et la structure porale

échéance la teneur en portlandite est inférieure à l'échéance précédente et à la suivante. A la sortie de la cure, la surface des échantillons possède une teneur en portlandite de 8,1 % par gramme de liant alors que les autres profondeurs possèdent une teneur de 8,4 % par gramme de liant. Cette différence est due à une carbonatation plus importante lors de la préparation des échantillons pour les mesures d'ATG comme le montre la Figure 89a. En effet, la teneur en CaCO₃ passe de 4,9 % par gramme de liant en surface à 2,8 % par gramme de liant pour les autres profondeurs. A partir de 7 jours, la teneur en portlandite proche de la surface et celle pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm sont presque constantes (surface : 9,3 % par gramme de liant et profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm : 10,5 % par gramme de liant), ce qui est due à un degré de saturation trop faible pour que les réactions d'hydratation aient lieu. Cela signifie que la profondeur impactée par le séchage est supérieure à 1,5 cm à 7 jours. Au cœur de l'échantillon, la teneur en portlandite augmente jusqu'à 56 jours. Cet arrêt n'est pas dû au séchage de l'échantillon à cette profondeur. Comme le montre la Figure 81a, le degré de saturation permet aux réactions d'hydratation d'avoir lieu avec un ralentissement de la cinétique de réaction avec le temps.

La comparaison des profils de portlandite pour les deux temps de cure (3 jours et 28 jours) est montrée sur la Figure 89b. Les teneurs en portlandite augmentent avec l'accroissement du temps de cure, comme pour le cas des pâtes de CEM I, ce qui est dû aux réactions d'hydratation. Elle est de 8,3 % à 3 jours et de 10,0 % à 28 jours. Si la teneur en portlandite est ramenée à la teneur en clinker, elle est de 20,9 % à 3 jour et 25,0% à 28 jours. Ces valeurs sont similaires à celle obtenues pour les pâtes de CEM I. En conséquence, la baisse de la teneur en portlandite dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier est majoritairement due à la dilution du clinker par les laitiers. Ces résultats sont en accords avec ceux de Herterich (Herterich 2017), cependant elle note une diminution de la teneur en portlandite à 28 jours (CEM I: 21 %, CEM I + 60 % de laitier : 18 %) qui reste peu importante qui est due à l'activation des réactions d'hydratation du laitier. Pour un temps de cure de 28 jours dans l'eau, la teneur en portlandite augmente en surface jusqu'à 28 jours et 1 an pour les autres profondeurs ce qui signifie que l'hydratation se poursuit. Cela peut s'expliquer par la réduction du coefficient de diffusion avec l'hydratation, ralentissant la cinétique de séchage. La teneur en portlandite en surface diminue entre 28 jours (10,4 % par gramme de liant) et 1 an (10,0 % par gramme de liant) pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 28 jours. Elle est due à la carbonatation atmosphérique en surface comme le montre la Figure 89b. En surface, après 1 an de séchage, la teneur en CaCO₃ est de 9,6 % alors que pour les autres échéances, elle est comprise entre 2,3 et 4,9 %. Les raisons de cette carbonatation de surface sont les mêmes que pour les pâtes de CEM I curées 28 jours et séchées pendant 1 an car elles étaient dans la même enceinte.

Les teneurs en $CaCO_3$ dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier illustrées par la Figure 89 sont inférieures à celles obtenues dans le cas des pâtes de CEM I (voir la Figure 87) ce qui peut s'expliquer par la plus faible teneur en phases carbonatables contenant du calcium pour les pâtes au laitier.


Figure 88 : Evolution du profil de teneur en portlandite obtenu par ATG pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)



Figure 89 : Evolution du profil de teneur en CaCO₃ obtenu par ATG pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)

V.2.3. Evolution du degré d'hydratation

Les résultats d'estimation du degré d'hydratation à partir de la teneur en eau liée (section II.3.3.2) pour les pâtes de CEM I curées 3 jours dans l'eau sont représentés sur la Figure 90a. Le calcul est détaillé dans la section II.3.3.2. Les tendances sont les mêmes que pour les teneurs en portlandite. Le degré d'hydratation est constant à partir de 7 jours de séchage avec une valeur de 68 ± 5 %. Il est aussi constant pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm à partir de 28 jours. Enfin, il augmente jusqu'à l'échéance d'un an de séchage avec une valeur de 87 ± 5 %. En conséquence, la profondeur impactée par le séchage à 7 jours est supérieure à 0,5 cm, elle est supérieure à 1,5 cm à 28 jours et inférieure à 6,5 cm à 1 an. Le degré d'hydratation en surface est supérieur à ceux des autres profondeurs en sortie de cure à cause de la carbonatation de la surface (voir Figure 87a). En effet, on suppose que les CaCO₃ proviennent seulement de la carbonatation de la portlandite or cela est faux comme le montre les résultats du chapitre VI ainsi que les travaux de Groves (Groves et al. 1991) ainsi que plus récemment ceux de Herterich (Herterich 2017). De plus, la carbonatation de la portlandite libère une mole d'eau donc le nombre de moles de CaCO3 est ajouté à l'eau liée mesurée afin d'avoir la teneur réelle en eau liée ce qui a pour conséquence de surestimer la teneur en eau liée et donc le degré d'hydratation. Cependant, comme le mécanisme réactionnel de carbonatation des C-S-H n'est pas connu avec précision ainsi que la quantité produite de

CaCO₃ provenant de la carbonatation des C-S-H, cette hypothèse est faite afin de pouvoir calculer la teneur en eau liée de l'échantillon. L'impact du temps de cure sur les profils de degré d'hydratation est montré sur la Figure 90b pour les pâtes de CEM I. Les tendances sont les mêmes que celles pour l'impact de l'hydratation sur les profils de teneurs en portlandite. Les degrés d'hydratation estimés pour les pâtes de CEM I curés 28 jours dans l'eau après 1 an de séchage sont surestimés à cause de la carbonatation (voir Figure 87 b) ce qui explique pourquoi ceux qui sont obtenus proche de la surface et pour une profondeur entre 1,0 et 1,5 cm sont supérieurs à celui obtenu au cœur du matériau. Dans ses travaux, Stéphant (Stephant 2015) obtient une valeur d'environ 60 % à 3 jours et d'environ 80 % à 28 jours, ce qui est similaire avec les valeurs obtenues dans la présente étude (50 % à 3 jours et 75 % à 28 jours). On note cependant une valeur un peu plus faible à 3 jours ce qui peut être due à une différence de réactivité entre les clinkers utilisés.



Figure 90 : Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps de séchage et de la profondeur pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)

Concernant les pâtes au laitier, les résultats d'estimation du degré d'hydratation à partir de la teneur en eau liée pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau sont représentés sur la Figure 91a. A la sortie de cure, le degré d'hydratation à la surface (23 %) est supérieur à ceux des autres profondeurs (20 %). Cette observation est due à la carbonatation qui entraine une surestimation du degré d'hydratation comme dans le cas des pâtes de CEM I. Cette valeur est plus faible que celle obtenue pour un CEM III/A (30 %) par Stéphant (Stephant 2015) et Herterich (Herterich 2017) obtient un degré d'hydratation bien supérieur de 61 % mais par analyse d'image. Or, Durdziński (Durdziński et al. 2017) montre que cette technique surestime le degré d'hydratation au jeune âge. La valeur obtenue pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm à 118 jours de séchage est aberrante. En effet, elle est inférieure à la valeur précédente et à la suivante Le séchage impacte la surface dès 7 jours car le profil n'est pas linéaire et l'hydratation est stoppée à partir de 28 jours en surface avec un degré d'hydratation de 32 ± 5 %. C'est la conséquence d'une teneur en eau trop faible pour permettre aux réactions d'hydratation d'avoir lieu. Pour les autres profondeurs, l'hydratation semble se poursuivre jusqu'à 1 an. Cependant, le degré d'hydratation obtenu pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm (46 %) est inférieur à celui au cœur du matériau (54 %). Cela est attribuable à une plus faible teneur en eau (voir Figure 82a) qui ralentit la cinétique d'hydratation. En conséquence, la profondeur impactée par le séchage est comprise entre 1,5 et 6,5 cm à 1 an.

L'impact du temps de cure sur les profils de degré d'hydratation est illustré par la Figure 91 b). L'augmentation du temps de cure permet la hausse du degré d'hydratation à la sortie de cure ce qui est due aux réactions d'hydratation. Pour un temps de cure de 3 jours, le degré d'hydratation est de 20 % et pour un temps de cure de 28 jours il vaut 38 %. La valeur obtenue à 28 jours (38 %) est aussi inférieure à celles de Saillio (63 %) (Saillio 2012), de Herterich (61 %) (Herterich 2017) et de Stéphant (55 %) (Stephant 2015). Cela peut être la conséquence du choix de la valeur d'eau liée par l'hydratation du laitier et du fait que l'on suppose que les cinétique d'hydratation du clinker et du laitier sont identiques, or ce n'est pas le cas comme le montre les résultats de nombreux auteurs (Poulsen 2010; Kocaba, Gallucci, et Scrivener 2012; Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015; Herterich 2017). Nous avons fait cette hypothèse car avec les seuls résultats de l'ATG il n'est malheureusement pas possible de découpler les degrés d'hydratation des laitiers et du clinker. Comme les résultats obtenus sont très différents de la littérature, il semble donc nécessaire de découpler les degrés d'hydratation du clinker et du laitier. C'est pourquoi, dans la suite les résultats d'ATG ont été croisés avec les résultats de DRX avec la méthode Rietveld afin de séparer les deux degrés d'hydratation. L'augmentation du temps de cure diminue l'impact du séchage sur le degré d'hydratation. En effet, après 1 an, pour un temps de cure de 3 jours, la différence du degré d'hydratation entre une profondeur comprise entre 1,0 et 1, 5 cm et le cœur du matériau est de 8 % alors que pour un temps de cure de 28 jours, elle est de 2 %. Cette observation est en accord avec l'observation de l'impact du temps de cure sur le profil de saturation des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (Figure 82b).



Figure 91 : Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps de séchage et de la profondeur pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure de 3 jours et 28 jours (b)

Afin donc de pouvoir séparer le degré d'hydratation du laitier et du clinker, la méthode Rietveld a été utilisée sur les diffractogrammes de DRX obtenus dans cette étude, pour quantifier les phases anhydres résiduelles du clinker. La teneur en laitier est difficilement quantifiable avec la méthode Rietveld même en utilisant la méthode PONCKS (Scarlett et Madsen 2006) car, comme le montre Durdziński (Durdziński et al. 2017), les amorphes du laitier et les C-S-H ressortent dans la même zone angulaire ce qui augmente significativement l'incertitude. Une fois les anhydres du clinker quantifiés, le degré d'hydratation du clinker est obtenu puis la teneur en eau liée est utilisée afin d'obtenir le degré d'hydratation du laitier.

L'évolution des teneurs en C_3S et C_2S est illustrée sur la Figure 92. Les tendances observées sont que les teneurs en C_3S et C_2S décroissent avec le temps de cure ce qui est dû à

l'hydratation. En effet, entre 3 jours et 28 jours de cure, la teneur en C₃S passe de 1,6 % à 0,8 % et de 4,8 % à 1,9 % pour le C₂S. Pour les C₃S, pour un temps de cure de 3 jours, la teneur diminue jusqu'à 28 jours puis se stabilise. Les valeurs obtenues à 7 jours de séchage sont considérées comme aberrantes car elles sont inférieures à celles de l'échéance précédente et celle de l'échéance suivante. Pour un temps de cure de 28 jours, la teneur en C₃S semble constante aux incertitudes de mesures près. Pour les C₂S aux échéances considérées, la tendance de diminution de la teneur avec le temps à une profondeur donnée est plus marquée. En effet, sa cinétique de réaction est plus lente que celle du C₃S comme le montre les travaux de Escalante et Sharp (Escalante-García et Sharp 1998). Les teneurs en C₃A et C₄AF ont aussi été quantifiées mais ne sont pas montrées ici. Les teneurs en C₃A sont nulles ce qui était attendu car il réagit dans les premières heures du processus d'hydratation. Les valeurs de C₄AF sont constantes pour toutes les échéances.

A partir de ces teneurs en phases anhydres, le degré d'hydratation du clinker a pu être calculé. Les profils d'hydratation du clinker sont illustrés sur la Figure 93a. Après 3 jours de cure, le degré d'hydratation du clinker est de 78 % ce qui est en accord avec les résultats de Herterich (80 %) (Herterich 2017). Après 28 jours de cure, il est de 90 % ce qui est aussi en accord avec les résultats de Herterich (91 %). Pour un temps de cure de 3 jours, l'hydratation du clinker est stoppée en surface après 7 jours de séchage. Elle est très ralentie à partir de 7 jours pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm et, en revanche, peu impactée au cœur du matériau. Les résultats obtenus pour le degré d'hydratation du laitier sont montrés sur la Figure 93b. Comme pour le cas du clinker, ce degré d'hydratation augmente avec le temps de cure, il est de 20 % après une cure de 3 jours et de 50 % après une cure de 28 jours. La valeur de 50 % est supérieure à celles obtenues par Herterich (42 %) et Saillio (41 %), mais cela peut être dû au fait que les méthodes employées pour quantifier l'hydratation ne sont pas les mêmes ce qui implique des biais différents. A une profondeur donnée, le degré d'hydratation croît avec le temps et la durée de cure limite l'impact du séchage sur le profil d'hydratation. Cependant, le degré d'hydratation continue d'augmenter. En conséquence, on peut supposer que la teneur en eau pour laquelle s'arrête l'hydratation du laitier est inférieure à celle du C₃S.



Figure 92 : Evolution de la teneur en C₃S et C₂S en fonction du temps de séchage et de la profondeur pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier - temps de cure de 3 jours dans l'eau (tc=3j) et temps de cure de 28 jours dans l'eau (tc=28j)



Figure 93 : Estimation du degré d'hydratation de clinker (a) et du laitier (b) en fonction du temps de séchage et de la profondeur - temps de cure de 3 jours dans l'eau (tc=3j) et temps de cure de 28 jours dans l'eau (tc=28j)

La comparaison entre les degrés d'hydratation obtenus seulement par ATG et ceux obtenus par ATG et DRX est illustrée avec la Figure 94. Comme nous l'avons vu dans cette partie, le fait d'utiliser seulement l'ATG pour quantifier le degré d'hydratation du liant au laitier entraine une sous-estimation de ce dernier car nous faisons les hypothèses suivantes :

- Le clinker et le laitier possèdent la même cinétique de réaction.
- La masse d'eau chimiquement liée par la réaction du laitier est de 37,5 % (Villagrán-Zaccardi, Gruyaert, et De Belie 2016) par gramme de laitier et pour le clinker, elle est de 24,6 % par gramme de clinker (section II.3.3.2 Tableau 19).

Or, en utilisant la DRX il est possible de déterminer le degré d'hydratation du clinker. Puis, avec les données ATG, le degré d'hydratation du laitier est obtenu à partir de la teneur en eau liée. La combinaison de ces deux techniques permet d'obtenir un degré d'hydratation qui est similaire aux données de la littérature.



Figure 94 : Comparaison entre l'estimation du degré d'hydratation (DoH) en couplant l'ATG avec la DRX avec celui estimé seulement par la teneur en eau liée déterminée par ATG

V.3. Impact du liant et du temps de cure sur la cinétique de perte de masse pour les pâtes et les bétons au cours du séchage

Dans cette partie, l'impact du temps de cure sur la cinétique de perte de masse est étudié pour trois liant CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier. Les conditions de séchage sont les suivantes : une humidité relative de $63,2 \pm 1$ % régulée avec

une solution saturée de NH_4NO_3 , une température de $20^{\circ}C \pm 1^{\circ}C$. La concentration de CO_2 est maintenue la plus faible possible à l'aide de chaux sodée. Un transfert unidirectionnel est obtenu par un emballage de la face latérale et du dessous de l'éprouvette (voir section II.3.2.7).

Les résultats de cinétique de perte de masse obtenus sur les pâtes et les bétons à base de CEM I pour les deux temps de cure sont montrés sur la Figure 95. Pour les pâtes de CEM I, l'évolution du flux cumulé en fonction de la racine carré du temps est linéaire ce qui correspond au régime diffusif de séchage (Nguyen 2009). De plus, la pente de la droite ne change pas au cours de l'essai ce qui signifie que le séchage n'a pas atteint l'ensemble de l'échantillon. Le régime convectif (évolution linéaire de la variation de masse en fonction du temps) du jeune âge n'est pas détecté. Il correspond au cas où le phénomène limitant la cinétique de perte de masse est l'évaporation à la surface de l'échantillon. Les résultats montrent que durant les 28 premiers jours, les cinétiques sont les mêmes pour les deux temps de cure. Cependant, après cette période, les résultats obtenus pour les deux temps de cure divergent. La pente la plus importante est obtenue pour le temps de cure de 28 jours avec une valeur de - 494 g.m⁻².j^{-0,5} ce qui est 17 % supérieure à la valeur obtenue pour un temps de cure de 3 jours (- 422 g.m⁻².j^{-0,5}). Cette observation est contradictoire avec les résultats de Nguyen (Nguyen 2009) qui montrent que le temps de cure diminue légèrement la pente (variation de 5 % entre un temps de cure de 4 jours et de 28 jours) ainsi que la quantité d'eau perdue. Ce résultat pourrait s'expliquer par la carbonatation de la surface de l'échantillon curé 28 jours comme le montre la Figure 87b qui aurait pu conduire à des micro-fissures et donc rendre le matériau plus perméable (Wu, Wong, et Buenfeld 2017). Cependant, la différence entre les deux pentes reste faible. Pour les bétons à base de CEM I (voir Figure 95b), le régime convectif est observé pour le temps de cure de 3 jours durant les neuf premiers jours. En effet, l'évolution de la perte de masse est linéaire avec le temps pour cette période, mais en revanche, pas pour celui de 28 jours. Cette observation est cohérente avec les résultats de Nguyen (Nguyen 2009). En effet, avec la hausse du temps de cure, les propriétés de transport de transport du matériau réduisent le temps durant lequel le régime convectif est observable. L'augmentation du temps de cure de 3 jours à 28 jours conduit à l'accroissement de la pente d'environ 8 % et une diminution de la quantité d'eau perdue pour une échéance donnée. Après 1 an de séchage, le flux cumulé est de -10 884 g.m⁻² pour un temps de cure de 3 jours et de -10 076 g.m⁻² pour un temps de cure de 28 jours. Par conséquent, le temps de cure impacte peu les valeurs des pentes et les valeurs des flux cumulés.



Figure 95 : Cinétiques de séchage des pâtes de CEM I (a) et des bétons à base de CEM I (b) curées 3 jours et 28 jours dans l'eau à HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C et [CO₂] = 0 %

Les résultats de cinétique de perte de masse obtenus sur les pâtes et les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes pour les deux temps de cure sont illustrés par la Figure 96. Dans le cas des pâtes, la cinétique de séchage se compose de deux phases : la première est le régime diffusif lorsque l'évolution du flux cumulée est linéaire en fonction de la racine carrée du temps et la seconde lorsque l'évolution n'est plus linéaire, ce qui est dû à un ralentissement de la cinétique. Le passage d'une phase à l'autre s'effectue à 42 jours pour le temps de cure de 3 jours et 56 jours pour le second. Le ralentissement est attribuable au fait que le séchage impacte l'ensemble de l'échantillon. L'augmentation du temps nécessaire pour que l'ensemble de l'échantillon soit impacté par le séchage avec le temps de cure, est due à une amélioration des propriétés de transport grâce à l'hydratation.

Dans le cas des bétons, pour un temps de cure de 3 jours, le régime convectif est observable durant la première semaine car l'évolution de la perte de masse est linéaire en fonction du temps, puis il y a deux régimes diffusifs, le premier de 7 jours à 63 jours avec une pente de -1009 g.m⁻².j^{0,5} et le second à partir de 63 jours de séchage avec une pente de -432 g.m⁻².j^{0,5}. La différence de pente entre ces deux régimes peut s'expliquer par le changement des propriétés de transport de la zone impactée par le séchage. Dans un premier temps, la zone impactée par le séchage est celle où les cendres volantes n'ont pas réagi. Puis, dans le second régime, il s'agit de la zone où les cendres volantes ont réagi ce qui diminue les propriétés de transport ainsi que la pente, à cause d'un changement drastique de microstructure. Pour un temps de cure de 28 jours, seuls les deux régimes diffusifs sont observables. Le premier a une pente de -924 g.m⁻².j^{0,5} et le second a une pente de -429 g.m⁻².j^{0,5}. Le passage du premier au second régime diffusif a lieu après 42 jours de séchage. L'augmentation du temps de cure impacte peu les valeurs des pentes des deux régimes diffusifs ce qui est la conséquence de la lente cinétique des cendres volantes. Cependant, une diminution de temps nécessaire pour passer du premier au second régime est observée. De plus, l'augmentation du temps de cure réduit à une échéance donnée la valeur du flux cumulé. Après 1 an de séchage, il est de $-13.9.10^3$ g.m⁻² pour un temps de cure de 3 jours et de $-11,6.10^3$ g.m⁻² pour un temps de cure de 28 jours. Cette différence peut s'expliquer par un degré d'hydratation plus important avec l'allongement du temps de cure ce qui accroît la teneur en eau liée et donc réduit la teneur en eau libre.



Figure 96 : Cinétiques de séchage des pâtes (a) et des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (b) curées 3 jours et 28 jours dans l'eau à HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C et [CO₂] = 0 %

Concernant les matériaux à base de laitier, les résultats de cinétique de perte de masse obtenus sur les pâtes et les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier pour les deux temps de cure sont montrés sur la Figure 97. Pour les pâtes curées 3 jours, deux cinétiques de perte de masse se dégagent selon les différentes fabrications ce qui peut s'expliquer par la sensibilité au jeune âge des échantillons. En conséquence, le temps entre le sciage de l'échantillon, les pesées et l'emballage a un fort impact sur l'état hydrique initial ce qui modifie la cinétique de perte de masse. Cette explication semble plausible car, dans le cas de la tendance où la perte de masse est la moins importante, un ralentissement de cette dernière est observable pour les dernières échéances. Cela signifie que le séchage a impacté l'échantillon sur toute son épaisseur. Pour les deux temps de cure, deux régimes diffusifs sont observés. Pour un temps de cure de 3 jours, la pente du premier régime diffusif est de 1,35.10³ g.m⁻².j^{0,5} et de -1,13.10³ g.m⁻².j^{0,5} pour la seconde tendance. La pente pour le second régime diffusif est de -221 g.m⁻².j^{0,5} et -135 g.m⁻².i^{0,5}. Cette différence de pente est due à un changement drastique de microstructure au moment où les réactions d'hydratation du laitier ont lieu. Or, comme le montre la Figure 93b, le laitier commence à réagir à partir de 7 jours ce qui est du même ordre de grandeur que le moment du changement de pente. De même, deux régimes diffusifs sont observés pour le temps de cure de 28 jours. Le premier avec une pente de -368 g.m⁻².j^{0,5} et le second avec une pente de -134 g.m⁻².j^{0,5}. Le changement de pente a lieu à environ 18 jours. Le temps de cure réduit les valeurs de pente des deux régimes diffusifs. De plus, il diminue pour une échéance donnée le flux cumulé. Après 1 an de séchage, le flux cumulé est de $-5.25.10^3$ g.m⁻² pour un temps de cure de 3 jours et de $-3,42.10^3$ g.m⁻² pour un temps de cure de 28 jours. Dans le cas des bétons, les tendances sont les mêmes que pour les pâtes. Pour un temps de cure de 3 jours, la pente du premier régime diffusif est de $-1,11.10^3$ g.m⁻².j^{0,5} et du second est de -148 g.m⁻².j^{0,5}. Pour un temps de cure de 28 jours, la pente du premier régime diffusif est de -321 g.m⁻².j^{0,5} et du second est de -159 g.m⁻².j^{0,5}.



Figure 97 : Cinétiques de séchage des pâtes (a) et des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier (b) curés 3 jours et 28 jours dans l'eau à HR=63,2 ± 1 %, T=20 ± 1 °C et [CO₂]=0 %

Le Tableau 34 résume les valeurs des pentes pour les trois liants, les deux types de matériau et les deux temps de cure. Pour un temps de cure de 3 jours, au jeune âge le CEM I + 30 % de cendres volantes et le CEM I + 60 % de laitier sont similaires et possèdent une pente 2 à 3 fois plus importante que le CEM I. Cependant, à long terme, la pente du CEM I + 60 % de laitier est fortement diminuée ce qui fait de lui le liant avec la plus lente cinétique de perte de masse suivi par le CEM I puis le CEM I + 30 % de cendres volantes dans le cas des pâtes et des bétons. De plus, si on s'intéresse au flux cumulé après 1 an de séchage, le classement par ordre croissant est le suivant : CEM I + 60 % de laitier, CEM I et CEM I + 30 % de cendres volantes. Pour un temps de cure de 28 jours, le classement par ordre croissant de pente ou de flux cumulé est le même que celui au long terme pour un temps de cure de 3 jours. Lorsque le liant utilisé est un CEM I ou un CEM I + 30 % de cendres volantes, l'impact du temps de cure est faible. Cependant, si le liant est un CEM I + 60 % de laitier, le temps de cure impacte significativement la valeur des pentes des modes diffusifs. En effet, la valeur de la pente est divisée par 3 en passant d'un temps de cure de 3 jours à 28 jours.

	Pente des régimes diffusifs (g.m ⁻² .j ^{-0,5})				
_	Pâte de ciment		Béton		
Liant	3 jours	28 jours	3 jours	28 jours	
CEM I	-422	-494	-485	-525	
CEM I + 30 %	$1.02.10^{3}$	$1.09.10^{3}$	$-1,01.10^3$	-924	
cendres volantes	-1,08.10	-432	-429		
CEM I + 60 %	$-1,13.10^3$	-368	$-1,11.10^3$	-321	
Laitier	-135	-134	-148	-159	

Tableau 34 : Les valeurs des pentes des régimes diffusifs pour les pâtes de ciment et les bétons

V.4. Impact du liant et du temps de cure sur la structure porale pour les pâtes et bétons au cours du séchage

V.4.1. Les pâtes de ciments

Les résultats de MIP des distributions de taille de pore pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm des pâtes de CEM I curées 3 jours sont illustrés par la Figure 98a. Une diminution de la taille des pores est observée entre la sortie de cure (d = 247 nm) et après 7

jours de séchage (d = 68 nm). Elle est attribuable à l'hydratation comme le montre la Figure 90a. Puis, entre 7 jours (d = 68 nm) et 56 jours (d = 174 nm) de séchage, une augmentation de la taille des pores est observée. Elle est en accord avec les résultats de Bager et Sellevold (Bager et Sellevold 1986) et Soja et al. (Soja et al. 2017). Cet élargissement de la taille des pores est dû à l'endommagement de la microstructure lors du séchage pour une humidité relative inférieure à 83 %, il pourrait être la conséquence du retrait de séchage ou d'une modification de la structure ou de l'organisation des C-S-H faibles densités (LD) comme le suppose Jennings et al. (H. M. Jennings et al. 2007) qui entrainerait l'augmentation de la porosité capillaire et réduirait la porosité du gel des C-S-H LD. Lorsque l'échantillon est curé 28 jours dans l'eau (voir Figure 98b), à la sortie de cure, la taille des pores est plus petite avec un mode poral centré en 23 nm alors qu'il est centré à 247 nm avec un temps de cure de 3 jours. Cette diminution de la taille de pore est due à l'hydratation comme le montre la Figure 90b. En effet, le degré d'hydratation passe de 50 % à 75 %. De plus, l'élargissement de la taille des pores lors du séchage est aussi observé entre t₀ et 365 jours avec l'augmentation de la taille du mode poral de 23 nm à 96 nm. Cependant, l'accroissement de la taille des pores est plus limité avec la hausse du temps de cure.

Pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm des pâtes de CEM I curées 3 jours, les résultats des distributions de tailles de pore sont illustrés par la Figure 99a. Une diminution de la taille des pores est observée entre la fin de cure (d = 261 nm) et 28 jours (d = 22 nm) de séchage attribuable à l'hydratation. Cette observation est confirmée avec la hausse du degré d'hydratation qui passe de 50 % en fin de cure à 75 % après 28 jours de séchage. Puis, la taille de pores s'élargit entre 56 jours (d = 22 nm) et 365 jours (d = 195 nm) de séchage dû à l'endommagent par le séchage. En effet, le degré de saturation passe de 70 % à 56 jours à 66 % après 365 jours de séchage. Pour un temps de cure de 28 jours (Figure 99b), seule l'augmentation de la taille des pores, conséquence du séchage, est observée comme pour la surface. La hausse du temps de cure réduit l'accroissement de la taille des pores. La diminution de la taille des pores par l'hydratation est cohérente avec la faible évolution du degré d'hydratation après une cure de 28 jours (voir Figure 90b).



Figure 98 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)



Figure 99 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Pour le cas du cœur du matériau (profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm), les résultats des distributions de taille de pore des pâtes de CEM I curées 3 jours sont montrés sur la Figure 100a. Cette taille de pores diminue entre la sortie de cure (d = 220 nm) et 28 jours de séchage (d = 20 nm). Cela est dû à l'hydratation, en accord avec les résultats de degré d'hydratation (voir Figure 90a). Puis, une légère augmentation de la taille des pores est observée entre 28 jours (d = 22 nm) et 118 jours de séchage (d = 31 nm) qui peut s'expliquer soit par le séchage de cette partie ou soit plutôt par le fait que ces échantillons ne proviennent pas de la même fabrication. Pour un temps de cure de 28 jours (voir Figure 100b), une très faible augmentation de la taille des pores est observée entre 1 an de séchage (d = 30 nm).



Figure 100 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Pour les pâtes au laitier, les résultats des distributions de taille de pore pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours sont illustrés par la Figure 101a. La distribution de taille de pores est bimodale : un mode poral avec des diamètres de pore inférieurs à 15 nm et l'autre mode poral avec des diamètres d'environ 635 nm. Entre la sortie de cure et 28 jours de séchage, une réduction de la taille des deux modes porales est observée, attribuable à l'hydratation. Pour le premier mode, une diminution de la taille des pores de 15 à inférieur à 10 nm est obtenue et pour le second mode une évolution de 635 nm à 370 nm est observée. De plus, le volume poreux du plus grand mode poral diminue alors que celui de plus petit diamètre augmente. Ces changements de

structure porale sont dus à l'hydratation du clinker et du laitier et sont en accord avec les résultats de la Figure 93, ainsi qu'avec les observations de Saillio (Saillio 2012) et de Berodier et Scrivener (Berodier et Scrivener 2015). En effet, l'hydratation du laitier conduit à un raffinement de la structure porale. A partir de 56 jours de séchage, le mode poral des pores de diamètres inférieurs à 10 nm n'est pas modifié ce qui est en accord avec le fait qu'à la surface, le degré d'hydratation n'évolue plus à partir de 28 jours. Puis, entre 28 et 118 jours de séchage, la taille des pores du second mode poral augmente de 370 nm à 635 nm, attribuable au séchage.

L'impact du temps de cure sur la distribution de taille de pore est illustré avec la Figure 101b. Un temps de cure de 28 jours conduit à un seul mode poral qui est dû au comblement des pores les plus larges par les produits d'hydratation du laitier. Une augmentation du volume des pores est constatée avec un diamètre inférieur à 15 nm, entre la fin de cure et 28 jours de séchage, qui est la conséquence de l'hydratation des laitiers puis la création d'un second mode poral à environ 33 nm due au séchage.



Figure 101 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre la surface et 0,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

L'impact du séchage sur la structure porale des pâtes de CEM I + 60 % de laitier à une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm est illustré par la Figure 102. Les tendances sont les même que pour la zone proche de la surface. Cependant, l'impact du séchage est moins important pour les deux temps de cure, cela est attribuable à un degré d'hydratation plus élevé (voir Figure 93).

Dans le cœur du matériau (à une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm), l'impact du séchage sur la structure porale des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 est montré sur la Figure 103a. Comme le montre la Figure 82a, cette zone est peu impactée par le séchage. De la sortie de la cure jusqu'à 7 jours de séchage, deux modes poraux sont observables. Toutefois, le diamètre des deux modes poraux diminue avec le temps dû à l'hydratation. Puis, à partir de 28 jours, un seul mode poral est visible. Le diamètre de ce mode poral passe de 15 nm à la sortie de cure à un diamètre inférieur à 10 nm à partir de 118 jours. De plus, la réduction du volume du mode poral, correspondant aux diamètres les plus larges, ainsi que l'augmentation de volume du mode poral, correspondant aux diamètres les plus petits, sont observables au cours du temps dues à l'hydratation. Pour un temps de cure de 28 jours, la diminution de la taille des pores, conséquence de l'hydratation, est visible.



Figure 102 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)



Figure 103 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm curées 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Les changements de distribution de taille de pores liés à l'hydratation sont plus importants dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (passage de d = 635 nm en sortie de cure à d < 10 nm après 365 jours) que dans le cas des pâtes de CEM I (passage de d = 220 nm en sortie de cure à d = 30 nm après 365 jours de séchage). Ce raffinement, plus important de la structure porale dans le cas des laitiers, est dû à leur hydratation qui entraine la formation de produits dans le réseau porale (déjà existant) conduisant à des pores de plus petites tailles. Cette observation est en accord avec les résultats de Saillio (Saillio 2012) et de Bérodier et Scrivener (Berodier et Scrivener 2015). Dans le cas des pâtes au laitier un changement drastique de la distribution de la taille de pores a lieu entre 7 et 28 jours, il est attribuable à l'hydratation du laitier comme le montre la Figure 93b. Ceci explique l'impact important du temps de cure entre 3 et 28 jours dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier. En effet, lorsque le temps de cure est de 28 jours, le changement drastique de microstructure a déjà eu lieu. Par conséquent, la microstructure est plus fine, ce qui conduit à ralentir la cinétique de séchage et donc la diminution du degré de saturation au sein du matériau permettant ainsi à l'hydratation de se poursuivre plus longtemps. A l'opposé, dans le cas des CEM I, l'augmentation du temps de cure à un effet limité, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'après 3 jours de cure, le degré d'hydratation est déjà de 50 % et la structure porale ne change pas de manière drastique.

Les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide estimées par la méthode Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I curées 3 jours dans l'eau sont montrées sur la Figure 104a. L'hydratation par le raffinement de la structure porale entraine une baisse de la perméabilité alors que l'endommagement (dû au séchage) conduit à une augmentation de cette dernière. La perméabilité varie d'un ordre de grandeur avec l'hydratation. Les perméabilités des pâtes de CEM I curées 28 jours sont similaires aussi bien dans le temps que l'espace (voir Figure 104b) ce qui est cohérent avec les faibles variations du degré d'hydratation ainsi que de la distribution de taille de pores. De plus, l'ordre de grandeur obtenu est similaire à celui de Auroy (Auroy 2014). Le fait que les pentes des cinétiques de perte de masse varient peu avec le temps de cure est en accord avec la faible variation de la perméabilité avec ce dernier.

Les perméabilités intrinsèques à l'eau liquide estimées par la méthode Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours dans l'eau sont illustrées par la Figure 105a. Comme dans le cas des pâtes de CEM I, l'hydratation entraine une diminution de la perméabilité intrinsèque à l'eau liquide et l'endommagement attribuable au séchage conduit à augmenter cette dernière. Cependant, contrairement aux pâtes de CEM I, l'hydratation permet de réduire de trois ordres de grandeurs la perméabilité au cœur du matériau. Cette forte variation de perméabilité est en accord avec le changement de pente important observé lors de la cinétique des pâtes et des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier curés 3 jours. Pour un temps de cure de 28 jours, la variation de la perméabilité entre la sortie de cure et après 28 jours de séchage est d'un ordre de grandeur ce qui explique l'évolution linéaire et le faible changement de pente lors de la cinétique de perte de masse.



Figure 104 : Evolution de la perméabilité au liquide (K_int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)



Figure 105 : Evolution de la perméabilité au liquide (K_int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)

Les volumes de mercure piégé à la fin des essais de porosimétrie par intrusion de mercure, notés « Alpha » sont montrés sur les Figure 106 et Figure 107. Les ordres de grandeur sont les mêmes que ceux obtenus par Auroy (Auroy 2014). L'hydratation conduit à l'augmentation du volume de mercure piégé ce qui signifie une diminution de la connectivité du réseau poreux. Cependant, l'impact de l'hydratation sur la connectivité du réseau poreux est plus important dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier. En effet, Alpha augmente de 40 % à 78 % entre la sortie de cure et 365 jours alors que pour les pâtes de CEM I, Alpha augmente de 45 % à 51 %. Cette observation est en accord avec le changement plus important de la distribution de la taille de pores dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier que des pâtes de CEM I avec l'hydratation. De plus, la connectivité du réseau poreux est plus importante dans le cas des pâtes de CEM I que des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, excepté pour la sortie de cure où Alpha est de 40 % pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier alors qu'il vaut 45 % dans le cas des pâtes de CEM I. L'augmentation du temps de cure impacte de manière significative la connectivité de réseau poreux des pâtes de CEM I + 60 % de laitier ce qui n'est pas le cas de pâtes de CEM I. Ces résultats sont en accord avec les tendances de la perméabilité au liquide.



Figure 106 : Evolution de Alpha (volume de mercure piégé obtenu par MIP) pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)



Figure 107 : Evolution de Alpha (volume de mercure piégé obtenu par MIP) pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)

V.4.2. Les bétons

Les distributions de taille de pores des bétons à base de CEM I sont illustrées par la Figure 108 pour la surface et sur la Figure 109 pour le cœur du matériau. Pour un temps de cure de 3 jours à la surface, une légère diminution de la taille des pores est observable entre la sortie de cure et 28 jours de séchage due à l'hydratation. Puis, une augmentation de ces derniers est visible avec une taille de 33 nm après 28 jours à 154 nm après 365 jours de séchage. Contrairement au cœur du matériau, seule la diminution de la taille des pores, conséquence de l'hydratation, est observée. Pour un temps de cure de 28 jours, en surface seule l'augmentation de la taille des pores est visible entre 28 jours de séchage avec une augmentation de 31 nm à 91 nm. Au cœur du matériau, la distribution de taille de pore ne change pas au cours du temps. Ceci peut s'expliquer par le fort degré d'hydratation (80 %) atteint après 28 jours de cure. Ces observations sont similaires à celles faites sur les pâtes de CEM I.



Figure 108 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)



Figure 109 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Pour les bétons au laitier, les distributions de taille de pores sont montrées sur la Figure 110 pour la surface et sur la Figure 111 pour le cœur du matériau. Pour un temps de cure de 3 jours, à la sortie de cure, un seul mode poral centré en 498 nm est présent. Puis, à 7 jours de séchage avec l'hydratation, un second mode poral est créé à environ 33 nm. Ensuite, l'hydratation conduit à la diminution de la taille des pores les plus petits jusqu'à 28 jours de séchage alors que celui-ci conduit à l'augmentation de la taille du mode poral le plus large. Au cœur du matériau, seul le raffinement de la structure porale est observé ce qui est cohérent avec les profils de degré de saturation de la Figure 85a. Pour un temps de cure de 28 jours, les distributions de taille de pores sont similaires au cours du temps aussi bien en surface qu'au cœur du matériau.



Figure 110 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)



Figure 111 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Enfin, concernant les bétons à base de cendres volantes, les distributions de taille de pores sont montrées sur la Figure 112 pour la surface et sur la Figure 113 pour le cœur du matériau. Pour un temps de cure de 3 jours dans l'eau, à la surface, une diminution de la taille des pores est observée entre la sortie de cure (d = 261 nm) à 28 jours (d = 137 nm). Cette diminution est due à l'hydratation du liant. Cependant, le séchage ne semble pas augmenter la taille des pores comme avec les deux autres liants ce qui pourrait s'expliquer par la structure plus grossière des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes. Au cœur du matériau, la structure porale se raffine par le biais de l'hydratation du liant. En effet, la taille de pores décroit de 350 nm en sortie de cure à 38 nm après 365 jours. Avec un temps de cure de 28 jours, une augmentation de la taille des pores est visible entre 28 jours (d = 45 nm) et 365 jours de séchage (d = 154 nm) ce qui est due au séchage. Au cœur du matériau, la structure porale se raffine, en passant d'un diamètre de 350 nm en sortie de cure à 31 nm après 365 jours. En conséquence, malgré le temps de cure de 28 jours, le séchage impacte de manière significative la structure porale du matériau. Ceci s'explique par la lente cinétique de réaction des cendres volantes.



Figure 112 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes pour une profondeur comprise entre la surface et 1,1 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)



Figure 113 : Distributions obtenues par MIP de la taille de pore pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes pour une profondeur comprise entre 6,4 et 10,0 cm curés 3 jours (a) et impact du temps de cure (b)

Avec les temps de cure choisis pour cette étude, l'impact du couplage séchage-hydratation est faible sur la distribution de taille de pore des bétons à base de CEM I ce qui s'explique pas la cinétique rapide de réaction du clinker. Dans le cas des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes, l'augmentation du temps de cure n'est pas suffisante pour permettre aux cendres volantes de réagir et provoquer un changement drastique de la structure porale. Alors que pour les béton à base de CEM I + 60 % de laitier, un raffinement non négligeable de la structure porale est observé avec l'augmentation du temps de cure qui s'explique par la réaction des laitiers qui s'effectue entre 3 et 28 jours. Le classement réalisé avec les cinétiques de perte de masse est le même que celui effectué avec les distributions de taille de pores. En effet, pour un temps de cure de 3 jours au jeune âge, les structures porales des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et de CEM I + 60 % de laitier sont similaires et plus grossières que celles des bétons à base de CEM I. Alors qu'à long terme celles des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes restent plus grossières que celles des bétons à base de CEM I qui le sont davantage que celle des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier. Pour un temps de cure de 28 jours, le classement de structures porales par finesse croissante est : CEM I + 30 % de cendres volantes < CEM I < CEM I + 60 % de laitier.

V.5. Synthèse de l'impact du couplage hydratation-séchage sur les profils d'assemblage de phases et la structure porale

Le séchage conduit à un gradient de saturation au sein des échantillons. Le temps de cure ne semble pas avoir d'impact sur les pâtes de CEM I pour les temps considérés. Cependant pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du temps de cure conduit à l'augmentation du degré de saturation à une profondeur et une échéance données. De plus, le temps où la surface est en équilibre avec l'environnement, augmente. Pour les pâtes de CEM I, le temps nécessaire pour que la surface soit en équilibre, est de 28 jours pour les deux temps de cure alors que pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, il est de 7 jours pour un temps de cure de 3 jours et de 28 jours pour un temps de cure de 28 jours. Dans le cas des bétons, la hausse du temps de cure conduit à l'accroissement du degré de saturation pour une échéance et une profondeur données. Excepté pour les bétons au laitier curés 3 jours, la surface n'est pas à l'équilibre avec l'environnement après un an de séchage.

La teneur en portlandite est inférieure dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier ce qui est attribuable principalement à la dilution du clinker. L'augmentation du temps de cure conduit à la hausse de cette dernière pour les deux liants grâce à l'hydratation du clinker. Pour un temps de cure compris entre 3 et 28 jours, ce dernier n'a pas d'impact sur le profil de degré d'hydratation des pâtes de CEM I, excepté à la sortie de cure ce qui s'explique par l'arrêt de l'hydratation à la surface après 28 jours de séchage. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, le temps de cure augmente le degré d'hydratation à la surface ce qui s'explique par l'arrêt de l'hydratation du clinker à la surface après 7 jours séchage pour un temps de cure de 3 jours. Cependant, quelque soit le temps de cure, l'hydratation du laitier est continue à la surface après un an de séchage. Le degré d'hydratation apparent des pâtes de CEM I est supérieur aux pâtes de CEM I + 60 % de laitier.

La cinétique de perte de masse est linéaire dans le cas des pâtes et bétons de CEM I et l'impact du temps de cure est limité. Pour les pâtes et les bétons de CEM I + 30 % de cendres volantes, le temps de cure semble avoir un impact limité aux échéances considérées ce qui est la conséquence de la lente cinétique de réaction des cendres volantes. Dans le cas des pâtes et des bétons de CEM I + 60% de laitier, pour un temps de cure de 3 jours un changement de pente est observé vers une semaine, il est dû à un drastique changement de structure porale au moment où les réactions du laitier ont lieu, comme prouvé par les distributions de taille de pores obtenues par MIP. Alors que pour un temps de cure de 28 jours, ce changement de pente n'est pas observable ; le classement par cinétique de séchage croissante pour un temps de cure de 3 jours au jeune âge est CEM I + 60 % de laitier \approx CEM I + 30 % de cendres volantes > CEM I. Mais au long terme avec un temps de cure de 3 jours ou pour un temps de cure de 28 jours, le classement est le suivant : CEM I \approx CEM I + 30 % de cendres volantes > CEM I + 60 % de laitier ce qui s'explique par un structure porale plus fine des matériaux à base CEM I + 60 % de laitier que ceux à base de CEM I ou de CEM I + 30 % de cendres volantes.

Enfin, l'hydratation diminue le diamètre des pores mais le séchage au jeune âge amène à élargir leur taille excepté dans le cas des bétons de CEM I +30 % de cendres volantes curés 3 jours. Cela pourrait être dû à leur structure porale déjà grossière. Le temps de cure diminue l'augmentation de la taille des pores attribuable au séchage. Le séchage impacte une profondeur supérieure à 1,5 cm dans le cas des pâtes et 1,0 cm dans le cas des bétons. Aux échéances considérés, le temps de cure n'a qu'une faible influence sur la distribution de taille de pores des pâtes et bétons de CEM I, ce qui conduit à une faible variation de la perméabilité à intrinsèque à l'eau liquide et donc à la pente de la cinétique de perte de masse. Le temps de cure a un fort impact sur les pâtes et bétons de CEM I + 60 % de laitier. En effet, pour un temps de cure de 3 jours, un changement drastique de structure porale est observé vers 7 jours avec l'évolution d'une taille de pore de plusieurs centaines de nanomètre à un diamètre inférieur à 10 nm. Ce changement drastique entraine une diminution de trois ordres de grandeur de la perméabilité au liquide ce qui explique le changement de pente important lors de la cinétique de perte de masse. Dans le cas d'un temps de cure de 28 jours, le changement drastique de structure porale, dû à l'hydratation des laitiers, a eu lieu durant la cure ce qui explique la faible variation de la pente lors de la cinétique de séchage. Dans le cas des bétons

de CEM I +30 % de cendres volantes, l'impact du temps de cure est limité. En effet, après un an de séchage, les distributions de taille de pores en surface et au cœur sont similaires.

Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchagecarbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

VI.1. Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, si la durée de cure n'est pas appropriée, cela conduit à un séchage précoce de matériau qui peut impacter sa microstructure. Or, les questions suivantes se posent : est-ce que ces changements impactent la résistance du matériau contre la carbonatation et le cas échéant jusqu'à quelle épaisseur ?

Dans ce chapitre, l'impact du couplage hydratation-séchage-carbonatation est étudié sur trois liants avec des pâtes de ciment ainsi que des bétons. Dans un premier temps, l'impact sur les cinétiques de pertes de masse ainsi que sur celles de progression du front de carbonatation est étudié. Puis dans une seconde partie, l'effet du couplage sur les profils de portlandite et de CaCO₃ ainsi que sur ceux de saturation est examiné. Enfin, l'impact de ce couplage sur la structure porale est caractérisé par porosimétrie par intrusion de mercure (MIP).

VI.2. Impact du liant et du temps de cure sur les cinétiques

VI.2.1.Cinétiques de perte de masse

Dans cette partie, l'impact du temps de cure sur la cinétique de perte de masse est étudié pour le cas séchage seul et le cas couplage séchage - carbonatation pour les trois liants (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier) sur des pâtes de ciment et des bétons. Dans le cas du couplage, la variation de masse correspond à la perte d'eau due au séchage et au gain de masse attribuable à la pénétration du CO₂. Cependant, comme le montre le chapitre IV, les propriétés de transport et les isothermes de sorption à la vapeur d'eau sont modifiées par la carbonatation. De plus, comme présenté par le chapitre V, après 28 jours de séchage, l'équilibre n'est pas atteint. En conséquence, la différence de perte de masse entre le cas séchage seul et le cas couplage ne correspond pas à la masse de CO₂ fixé chimiquement par le matériau.

Les résultats de cinétiques de perte de masse obtenus dans le cas des pâtes de CEM I (PCM) et des bétons à base de CEM I (CCM) pour les deux temps de cure sont illustrés par la Figure 114. Dans le cas des pâtes de CEM I curées 3 jours, la différence entre la perte de masse lors du séchage seul et celle lors du couplage sont similaires. Au contraire, dans le cas des pâtes de CEM I curées 28 jours, dès que la concentration en CO₂ passe de 0 à 3 %, la cinétique est modifiée. En effet, la perte de masse est plus faible dans le cas du couplage. Cette différence est due en partie à la diffusion du CO₂ au sein du milieu poreux ainsi qu'à la fixation chimique du CO₂ lors de la carbonatation. Cependant, après ce régime transitoire, un régime permanent s'établit avec une évolution de perte de masse linéaire suivant une loi en racine carrée du temps, c'est le régime diffusif. Les valeurs de pente sont similaires pour le deux temps de cure, elle est de -340 g.m⁻².j^{-0.5} pour un temps de cure de 3 jours et de -390 g.m⁻².j^{-0.5}

perte de masse sont similaires pour les deux temps de cure et les mêmes conditions d'exposition. Dans les conditions du séchage seul, les pentes sont d'environ -500 g.m⁻².j^{-0,5} pour les deux temps de cure. Dans le cas du couplage séchage – carbonatation, la cinétique ralentit à partir de la mise en contact avec le CO₂. Puis, un régime permanent est atteint après un certain temps. Dans ces conditions, la pente est de -405 g.m⁻².j^{-0,5}. Par conséquent, la carbonatation ralentit la cinétique de perte de masse, ce qui semble cohérent avec les résultats de Song et kwon (Song et Kwon 2007) et d'Auroy (Auroy 2014) qui montrent une diminution de la perméabilité à l'eau liquide lorsque le matériau est carbonaté. Le fait que le temps de cure n'ait pas d'impact sur la cinétique de perte de masse est attribuable aux microstructures équivalentes pour les deux temps de cure considérés comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent. De plus, aucun gain de masse est observé au cours de l'essai ce qui signifie que l'équilibre hydrique du matériau avec l'environnement n'est pas atteint sur la durée de l'essai.



Figure 114 : Cinétiques de perte de masse pour les pâtes de CEM I (a) et les bétons à base de CEM I (b) - D : conditions de séchage (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 0 %), C : couplage séchage-carbonatation (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ±1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en pointillée correspond au passage de [CO₂] = 0 % à 3 % après 28 jours de séchage

Les résultats de cinétique de perte de masse obtenus dans le cas des pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes (P3P) et des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (C3P) pour les deux temps de cure sont illustrés par la Figure 115. Dans le cas des pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes pour les deux temps de cure, après l'introduction du CO₂ dans l'enceinte, la pente de la cinétique de perte de masse diminue. Cette diminution de pente est due en partie à la diffusion et à la fixation chimique du CO₂ au sein du matériau. La diminution de pente est plus importante pour le temps de cure de 3 jours. En effet, la pente est divisée par un facteur de 3,4 pour un temps de cure de 3 jours alors qu'elle n'est divisée que d'un facteur 1,8 pour un temps de cure de 28 jours. Cette différence peut s'expliquer par une cinétique de carbonatation plus rapide. En effet, avec un temps de cure plus court, le degré d'hydratation est plus faible comme le montre Ben Haha (Haha, De Weerdt, et Lothenbach 2010) et Herterich (Herterich 2017). Cela a pour conséquence la diminution de la quantité de phases carbonatables. De plus, comme nous l'avons vu dans le chapitre V, en réduisant le temps de cure, le matériau possède une microstructure plus grossière ce qui amène à un coefficient de diffusion du CO₂ plus élevé. L'ensemble de ces deux faits conduit à une cinétique de carbonatation plus rapide. Dans le cas des bétons, le même constat est fait même si les différences sont moins marquées. Cela peut s'expliquer par des cinétiques de séchage

plus lentes ainsi que par la fraction volumique des phases carbonatables plus faible sur bétons que sur pâtes à cause de la dilution par les granulats. En conséquence, la prise de masse due à la fixation du CO_2 par carbonatation est plus faible.



Figure 115 : Cinétique de perte de masse pour les pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes (a) et les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (b) - D : conditions de séchage (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1°C, [CO₂] = 0 %), C : couplage séchage-carbonatation (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en pointillée correspond au passage de [CO₂] = 0 % à 3 % après 28 jours de séchage

Pour les matériaux au laitier, les résultats de cinétiques de perte de masse obtenus dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (P6S) et des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier (C6S) pour les deux temps de cure sont illustrés par la Figure 116. Pour le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours, seules les pentes après 28 jours d'exposition seront comparées car les différences au jeune âge sont attribuables à la très grande sensibilité du matériau au séchage et donc il est probable que le degré de saturation à ce jeune âge ne soit pas le même. Cette différence est la conséquence du séchage des différentes tranches constituant l'échantillon avant qu'il soit recomposé et emballé. Pour un temps de cure de 3 jours, la carbonatation entraine une diminution de la pente qui devient nulle après environ 3 mois et même un gain de masse au long terme. A l'opposé, dans le cas de séchage seul, la cinétique de perte de masse possède une pente négative. Le gain de masse signifie que la masse de CO₂ incorporée au sein du matériau est supérieure à la masse d'eau qui en est sortie dans le même temps par séchage. Pour un temps de cure de 28 jours, les cinétiques de perte de masse sont très similaires ce qui pourraient être dues à une lente cinétique de carbonatation. Ceci s'expliquerait par les degrés de saturation en eau liquide élevés (> 80 %) observés dans la section V.2.1 qui conduisent à une diminution du coefficient de diffusion des espèces gazeuse comme le montre Sercombe (Sercombe et al. 2007). Dans le cas des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier pour un temps de cure de 3 jours, une réduction de la pente en condition de couplage est observée alors que pour un temps de cure de 28 jours, les cinétiques de perte de masse sont similaires dans les deux conditions. Les observations faites à propos de l'impact du couplage sur la cinétique sont donc les mêmes pour les deux types de matériau.



Figure 116 : Cinétiques de perte de masse pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier (a) et les bétons à base de CEM I +60% de laitier (b) - D : condition de séchage (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 0 %), C : couplage séchagecarbonatation (HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %), tc3 : curés dans l'eau pendant 3 jours, tc28 : curés dans l'eau pendant 28 jours, la ligne en pointillée correspond au passage de [CO₂] = 0 % à 3 % après 28 jours de séchage

VI.2.2.Cinétiques de carbonatation dans des conditions naturelles et accélérées

Les résultats des cinétiques de carbonatation pour les trois pâtes de ciments (CEM I, CEM I + 30 % de cendres colantes et CEM I + 60 % de laitier) dans les conditions de carbonatation accélérées (RH = $63,2 \pm 1$ %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = $3 \pm 0,3\%$) sont illustrés par la Figure 117. Comme le montre les résultats, le classement des liants, du plus résistant au moins résistant, est le suivant : CEM I, CEM I + 60 % de laitier, CEM I + 30 % de cendres volantes. De plus, le temps de cure ne semble pas avoir d'impact pour les pâtes de CEM I ce qui semble cohérent. En effet, après 28 jours de séchage les degrés d'hydratation (Figure 90b) ainsi que les profils de saturation (Figure 81b) sont similaire pour les deux temps de cure. Pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du temps de cure entraine une diminution de la profondeur de carbonatation comme le montre les profondeurs de carbonatation mesurées après 11 mois, elles sont de 17 mm pour un temps de cure de 3 jours et de 12 mm pour un temps de cure de 28 jours. Cette diminution s'explique par :

- L'augmentation du degré d'hydratation (Figure 93) ce qui accroit la quantité de phases carbonatatbles et ainsi ralentit la cinétique de progression du front de carbonatation.
- L'augmentation de degré de saturation à une profondeur donnée par le ralentissement de la cinétique de séchage (Figure 82b) ce qui entraine une diminution du coefficient de diffusion.

Le fait que l'augmentation du temps de cure ralentit la cinétique est en accord avec les résultats de Saillio (Saillio 2012) ainsi que ceux de Gruyaert et al. (Gruyaert, Van den Heede, et De Belie 2013). Dans le cas des pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes, on observe une augmentation de la profondeur de carbonatation avec le temps de cure après 11 mois de carbonatation. La profondeur carbonatée est de 30,2 mm pour un temps de cure de 3 jours et elle est de 37,6 mm pour un temps de cure de 28 jours. Cette tendance est contraire au résultats de la littérature (Saillio 2012; Ekolu 2016) qui montrent une diminution de la profondeur carbonatée avec l'augmentation du temps de cure. Malheureusement, seule la

cinétique de perte de masse et les profondeurs de carbonatation ont été obtenues sur ces pâtes ce qui ne permet pas de définir si les résultats sont aberrants ou non.



Figure 117 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation accélérée mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les trois pâtes de ciments – HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Les cinétiques de carbonatation des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitier sont comparées avec les résultats du modèle de Papadakis (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991) en utilisant les caractéristiques obtenues après 3 jours et 6 mois de cures présentées dans le chapitre IV (Figure 118). Pour les deux liants, la cinétique de carbonatation est plus lente que celles estimées par le modèles de Papadakis (Tableau 35). Cette différence peut s'expliquer par le fait que le prétraitement ne conduit pas à un profil de saturation homogène et à l'équilibre avec l'environnement extérieur comme le montre les Figures 81b et 82b. En effet, la profondeur impactée par le séchage est inférieure à 2 cm. Or, le fait que le matériau soit en équilibre avec l'environnement extérieur et que l'hydratation soit arrêtée sont deux des hypothèses de base du modèle de Papadakis. En conséquence, il apparait que ce modèle n'est pas le modèle le plus adapté pour les essais réalisés. Il serait intéressant d'utiliser un modèle prenant en compte le séchage comme par exemple Bakker (Bakker 1993) (voir section I.4.2.3.2) ou au minimum un gradient hydrique au sein du matériau.



Figure 118 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation accélérée mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les pâtes de CEM I {PCM} (a) et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier {P6S} (b) – HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Tableau 35 : Comparaison des pentes des pâtes o	de CEM I et de CEM	I + 60 % de laitier obtenues avec les don	nées
expérimentales ainsi que par le mo	dèle dePapadakis pou	ır un âge de 3 jours et de 6 mois	
	Pâtes de CEM I	Pâtes de CEM I + 60 % de laitier	1

	Pâtes de CEM I	Pâtes de CEM I + 60 % de laitier
Résultats expérimentaux (mm/jours ^{0,5})	0,38	1,24
Papadakis 3 jours (mm/jours ^{0,5})	0,98	2,13
Papadakis 6 mois (mm/jours ^{0,5})	0,71	1,43

Les résultats de cinétiques de carbonatation mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les trois bétons, en conditions de carbonatation accélérée sont montrés sur la Figure 119a. Pour le béton à base de CEM I, le temps de cure ne semble pas impacter significativement la cinétique de carbonatation ce qui est aussi le cas des pâtes de CEM I et est cohérent avec les résultats de propriétés de transport du Chapitre IV. Au contraire, pour les bétons dont le liant contient des additions, le temps de cure semble avoir un effet sur la cinétique de carbonatation. Cette observation a aussi été faite pour les pâtes de ciment. Dans le cas des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes, l'augmentation du temps de cure conduit à une diminution de la profondeur de carbonatation à 28 jours avec une valeur de 5,2 mm pour un temps de cure de 3 jours et une de 2,7 mm pour un temps de cure de 28 jours. Ceci s'explique par l'augmentation du degré d'hydratation. Puis, à long terme, une augmentation de la profondeur de carbonatation est visible avec le temps de cure, passant de 12,6 mm pour un temps de cure de 3 jours à 16 mm pour un temps de cure de 28 jours. Ce résultat est en contradiction avec les résultats de la littérature (Saillio 2012; Ekolu 2016). En effet, comme il a été dit, leurs résultats montrent que l'augmentation du temps de cure diminue la profondeur de la carbonatation des bétons contenant des cendres volantes. Cependant, la même observation a été faite sur les pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes. Dans le cas des bétons de CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du temps de cure entraine une diminution de la profondeur de carbonatation. Cela peut être expliqué par les mêmes raisons que celles évoquées pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. L'écart est marqué au jeune âge mais diminue avec le temps, ce qui peut être dû au fait que le front de carbonatation atteint une profondeur ou le degré de saturation est élevé et donc la cinétique de diffusion du CO₂ est ralentie (Figure 137). La cinétique de carbonatation serait donc limitée par celle du séchage à long terme ce qui ne semble pas aberrant car seule la cinétique de carbonatation est accélérée. Les bétons à base de CEM I possèdent la plus importante résistance à la carbonatation avec une pente de 0,26 mm/jours^{0,5}, suivis des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (0,60 mm/jours^{0,5}), puis des bétons de CEM I + 60 % de laitier (0,64 mm/jours^{0,5}) ce qui est en accord avec le classement établi par Younsi (Younsi 2011) et par Saillio (Saillio 2012) ainsi que le classement du coefficient de diffusion à l'O2 obtenu dans le chapitre IV (Figure 79).

Lorsque les résultats donnés par le modèle de Papadakis (Vagelis G. Papadakis, Vayenas, et Fardis 1991; V. G. Papadakis, Fardis, et Vayenas 1992) sont comparés avec les résultats expérimentaux, on constate que le modèle surestime la profondeur de carbonatation des bétons à base de CEM I (Figure 119a) et de CEM I + 60 % de laitier (Figure 120b) comme pour les pâtes de ciment. Dans le cas des bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (Figure 120a), les ordres de grandeur sont similaires ce qui signifie que la cinétique de carbonatation serait moins impactée par le séchage aux échéances considérées que les deux autres liants (CEM I, CEM I + 60 % de laitier). Cette hypothèse semble en accord avec les

cinétiques observées sur la Figure 115. En effet, la cinétique de perte de masse est plus rapide pour les matériaux à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et le temps de cure a un impact limité sur cette dernière.



Figure 119 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation accélérée mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les trois bétons (a) et pour les bétons à base de CEM I (b) – HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3%

{CCM : bétons à base de CEM I, C3P : bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes, C6S : bétons à base de CEM I + 60 % de laitier}



Figure 120 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation accélérée mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes {C3P} (a) et pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier {C6S} (b) – HR = 63,2 ± 1 %, T = 20 ± 1 °C, [CO₂] = 3 ± 0,3%

Les résultats de cinétique de carbonatation sur deux ans obtenus pour une concentration de CO_2 , correspondant à celle de l'atmosphère pour les trois liants (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes et CEM I + 60 % de laitier), sont montrés sur la Figure 121a. L'évolution du front de carbonatation n'est pas linéaire en fonction de la racine carrée du temps. Cette observation s'explique par le couplage hydratation-séchage-carbonatation. En effet, ce couplage a pour conséquence un gradient de saturation ainsi que de porosité ce qui entraine une variation du coefficient de diffusion effectif du CO_2 . De plus, ce couplage amène à un gradient de teneur en portlandite et en C-S-H au sein du matériau. Ces deux observations conduisent à une évolution du coefficient de diffusion apparent du front de carbonatation en fonction de la profondeur. Le classement de résistance à la carbonatation en conditions naturelles est le même que celui obtenu en conditions accélérées ce qui est cohérent sur les conditions du modèle de Papadakis sont comparées avec les résultats expérimentaux (Figure

121b et Figure 122), les valeurs obtenues sont assez similaires. Cependant, pour les liants CEM I et CEM I + 60 % de laitier, les paramètres de matériau obtenus à 6 mois peuvent être utilisés alors que pour le liant CEM I + 30 % de cendres volantes, il faut utiliser les paramètres obtenus à 28 jours. Cette différence s'explique par la lente cinétique de réaction des cendres volantes combinée au séchage rapide de ce type de matériau pour les temps de cure étudiés. Cela entraine un faible degré de réaction des cendres, donc un faible changement des paramètres du matériau entre 28 jours et la zone impactée par la carbonatation sur la plage de temps mesurée.



Figure 121 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation naturelle mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les trois bétons (a) et pour les bétons à base de CEM I (b) – HR = 72,5 ± 1 %, T = 20 ± 0,5°C, [CO₂] = 0,04 %

{CCM : bétons à base ce CEM I, C3P : bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes, C6S : bétons à base de CEM I + 60% de laitier}



Figure 122 : Cinétiques de carbonatation dans les conditions de carbonatation naturelle mesurées par pulvérisation de phénolphtaléine pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes {C3P} (a) et pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier {C6S} (b) – HR = 72,5 ± 1 %, T = 20 ± 0,5°C, [CO₂] = 0,04 %

La comparaison des coefficients de carbonatation obtenus en conditions accélérés et naturelles est illustrée par la Figure 123. La relation entre les coefficients de carbonatation est linéaire comme le montre les résultats de Leemann et Moro (Leemann et Moro 2017). Cependant dans notre cas, la pente n'est pas égale à la racine carrée du quotient des concentrations en CO_2 qui vaut 8,7. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la carbonatation en condition accélérée semble plus impactée par la cinétique de séchage que celle en conditions naturelles.



Figure 123 : Comparaison des coefficients de carbonatation (K) entre les essais en conditions accélérées et ceux en conditions naturelles

VI.3. Impact du liant et du temps de cure sur l'assemblage de phases pour les pâtes et les bétons

VI.3.1.Profil de teneur en Portlandite et CaCO₃ pour les pâtes de ciment

Dans ce paragraphe, les résultats de profils de teneur en Portlandite et $CaCO_3$ ainsi que le degré de carbonatation sur les deux types de pâtes dans les conditions de séchage seul et de couplage séchage – carbonatation sont présentés.

Les profils de portlandite obtenus dans les conditions de séchage et de couplage séchagecarbonatation pour les pâtes de CEM I curées 3 jours sont montrés sur la Figure 124a. Les deux lignes pointillées verticales sur la figure correspondent aux profondeurs de carbonatation mesurées par la pulvérisation de phénolphtaléine à 118 jours (marron) et 365 jours (rouge). A 118 jours, la diminution de la teneur en portlandite est seulement observée pour la première tranche d'une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm. La valeur est non nulle ce qui est en accord avec la mesure du front de carbonatation qui est de 0,23 cm à 118 jours. Puis, à 365 jours, la diminution de la portlandite est visible jusqu'à une profondeur de 1,5 cm. Cependant la valeur est nulle seulement pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm. Cette observation est en accord avec la profondeur du front de carbonatation mesurée avec la phénolphtaléine. En effet, elle est de 0,58 cm à 365 jours et la présence de portlandite n'est pas détectée pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm. Les profils de portlandite obtenus après 365 jours avec les deux temps de cure sont similaires (Figure 124b). Ce résultat est en accord avec les résultats de fronts de carbonatation mesurés par pulvérisation de phénolphtaléine.

Les profils de CaCO₃, obtenus dans les conditions de séchage et de couplage séchagecarbonatation pour les pâtes de CEM I curées 3 jours, sont illustrés par la Figure 125a. La carbonatation conduit à une augmentation de la teneur en CaCO₃ au cours du temps. Cette augmentation est en accord avec les résultats de mesure du front de carbonatation obtenus par pulvérisation de phénolphtaléine ainsi que ceux de diminution de la portlandite. Comme pour les profils de portlandite, le temps de cure n'a pas d'impact sur les profils de CaCO₃ des pâtes de CEM I. Le front de carbonatation obtenu à partir des profils possède une certaine pente ce qui signifie qu'il faut prendre en compte les cinétiques de réaction chimiques et de dissolution. Cependant, avec la résolution spatiale, la pente ne peut pas être caractérisée de manière précise afin d'estimer l'écart entre les deux cas. Cette observation est en accord avec les observations de Villain et al (Géraldine Villain, Thiery, et Platret 2007b) ou plus récemment de Morandeau (Antoine Morandeau 2013). Comme le montre le Tableau 36, le rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté est supérieur à 1 ce qui signifie que le calcium des CaCO₃ ne provient pas seulement de la carbonatation de la portlandite mais aussi de la décalcification des C-S-H et des phases aluminates comme le montre la littérature (Parrott 1987; Saillio 2012; Antoine Morandeau 2013; Herterich 2017). Le temps de carbonatation ainsi que le temps de cure ne semblent pas impacter le rapport. Comme l'a relevé Morandeau (Antoine Morandeau 2013), les observations sont contraires aux équilibres thermodynamiques (Lothenbach et Winnefeld 2006; Kulik et Kersten 2001). En effet, ceux-ci indiquent que toute la portlandite devrait se dissoudre avant la décalcification des autres phases. Or, le rapport semble constant au cours du temps donc la décalcification des C-S-H et celle des aluminates seraient concomitantes pour la résolution temporelle de l'étude avec la dissolution de la portlandite.



Figure 124 : Evolution du profil de teneur en portlandite pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %



Figure 125 : Evolution du profil de teneur en CaCO₃ pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %

Tableau 36 : Evolution du rapport de variation molaire de CaCO3 entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la
variation molaire de portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) au cours du temps et en
fonction du temps de cure pour les pâtes de CEM I

Temps de cure (jours)		3		28
Temps de carbonatation (jours)	28	91	337	337
$\Delta n_{C\overline{C}} / \Delta n_{CH}$	2,0	2,2	2,2	2,1

Les profils de portlandite obtenus dans les conditions séchage et de couplage séchagecarbonatation pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours sont montrés sur la Figure 126a. La teneur en portlandite diminue avec la progression du front de carbonatation. En effet, si la profondeur est inférieure à celle du front de carbonatation mesuré par pulvérisation de phénolphtaléine (ligne verticale marron pour 118 jours et rouge pour 365 jours), la teneur en portlandite est nulle. Lorsque les résultats obtenus pour les deux temps de cure (3 jours et 28 jours) (Figure 126b) sont comparés, l'augmentation du temps de cure entraine une diminution de la profondeur impactée par la réduction de la teneur en portlandite ce qui est cohérent avec les résultats précédents.



Figure 126 : Evolution du profil de teneur en portlandite pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %

Les profils de CaCO₃ pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier obtenus dans les conditions de séchage seul et de couplage séchage – carbonatation sont illustrés par la Figure 127. Comme dans le cas des pâtes de CEM I, la teneur en CaCO₃ augmente avec la progression du front de carbonatation mesuré par pulvérisation de phénolphtaléine pour les deux temps de cure. Le front obtenu à partir du profil possède une certaine pente comme le montre Villain et al (Géraldine Villain, Thiery, et Platret 2007b) ou plus récemment Morandeau (Antoine Morandeau 2013) ce qui signifie que les cinétiques des réaction de carbonatation sont à prendre en compte dans la modélisation, même si la pente semble faible. Cependant, il aurait été intéressant d'augmenter la résolution spatiale au niveau du front pour mieux caractériser la forme de ce dernier. Après 365 jours, pour un temps de cure de 3 jours, la teneur en CaCO₃, pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5, est inférieure à celle pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm. Ceci n'est pas observé pour un temps de cure de 28 jours. Comme le montre les profils de saturation à 365 jours pour les deux temps de cure (Figure 134b), le degré de saturation au voisinage de la surface est de 5 % pour un temps de cure de 3

jours et de 37 % pour un temps de cure de 28 jours. En conséquence, une explication possible est que dans le cas de pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours le degré de saturation proche de la surface est trop faible pour permettre aux réactions de carbonatation d'avoir lieu ce qui ne semble pas être le cas pour un temps de cure de 28 jours. Cette observation a déjà été relevée notamment par Thiery (Mickaël Thiery 2005) ou plus récemment par Morandeau (Antoine Morandeau 2013). Le rapport de variation molaire de CaCO₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) est supérieur à 1, ce qui est dû à la carbonatation des C-S-H et des phases aluminates comme dans le cas des pâtes de CEM I. Cependant, dans ce cas, le rapport est d'environ 3,3 (2,9 pour (Herterich 2017)) ce qui est au-dessus de celui des pâtes de CEM I. De plus, comme pour les pâtes de CEM I, le rapport varie peu avec l'échéance de carbonatation et le temps de cure. En conséquence, le liant de CEM I + 60 % de laitier semble plus sensible à la carbonatation de ces derniers et leur décalcification est concomitante avec la dissolution de la portlandite. Cette observation a déjà été faite dans la littérature (Saillio 2012; Antoine Morandeau 2013; Herterich 2017). Même si Herterich montre que le temps de cure ne modifie pas le rapport $\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$, ce dernier varie avec le degré de carbonatation durant la première semaine de carbonatation. Cette différence peutêtre attribuable aux différences de résolution spatiale et temporelle des deux études.



Figure 127 : Evolution du profil de teneur en CaCO₃ pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Tableau 37 : Evolution du rapport de variation molaire de CaCO₃ entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté sur la variation molaire de portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté ($\Delta n_{CC}/\Delta n_{CH}$) pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm au cours du temps et en fonction du temps de cure pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier

Temps de cure (jours)	3			28
Temps de carbonatation (jours)	28	91	337	337
$\Delta n_{CC} / \Delta n_{CH}$	3,4	2,8	3,3	3,2

L'évolution du degré de carbonatation pour les deux conditions est montrée pour les pâtes de CEM I sur la Figure 128 et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier sur la Figure 129. Le degré de carbonatation est calculé à l'aide de l'équation (78) d'après Ochiai (Ochiai 1993) et Matsushita (Matsushita, Aono, et Shibata 2000).

$$DoC = \frac{n_{Ca}^{C\overline{C}}}{n_{Ca}^{tot}} \cdot 100$$
⁽⁷⁸⁾

Où DoC est le degré de carbonatation, n_{Ca}^{tot} est le nombre total de mole de Ca dans le liant et $n_{Ca}^{C\overline{C}}$ est le nombre de mole de Ca dans les CaCO₃.

Le degré de carbonatation augmente avec la progression de la carbonatation comme attendu. Dans le cas des pâtes de CEM I, sa valeur maximale est de 74 % pour le temps de cure de 3 jours et 80 % pour un temps de cure de 28 jours. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, sa valeur maximale est de 58 % pour les deux temps de cure. L'ordre de grandeur est similaire à celui de Matsushita (Matsushita, Aono, et Shibata 2000). La différence de degré de carbonatation entre les pâtes de CEM I et CEM I + 60 % de laitier pourrait être due à la teneur plus élevée en C-S-H des pâtes de CEM I + 60 % de laitier (chapitre III). Or, comme le montre la littérature (Suzuki, Nishikawa, et Ito 1985; Kobayashi, Suzuki, et Uno 1994; Sevelsted et Skibsted 2015b), la carbonatation des C-S-H conduit à la formation de gel de silice enrichi en calcium. Une partie des calciums resterait donc piégée dans ce gel et ne participerait pas à la formation de CaCO₃.



Figure 128 : Evolution du profil de degré de carbonatation pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) – D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %



Figure 129 : Evolution du profil de degré de carbonatation pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les temps de cure 3 jours et 28 jours (b) - D : $T = 20 \pm 1$ °C, $HR = 63,2 \pm 1$ % et $[CO_2] = 0$ %, C : $T = 20 \pm 1$ °C, $HR = 63,2 \pm 1$ % et $[CO_2] = 3 \pm 0,3$ %

VI.3.2.Profils de porosité à l'eau

L'impact de la carbonatation sur le profil de porosité à l'eau pour les deux temps de cure (3 jours et 28 jours) est illustré par la Figure 130 pour les pâtes et bétons à base de CEM I, par la Figure 131 pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et par la Figure 132 pour les pâtes et bétons à base de CEM I + 60 % de laitier. Dans les conditions de séchage seul, la diminution de la porosité avec la profondeur est plus marquée avec un temps de cure de 3 jours que pour celle de 28 jours dans le cas des bétons. Cette diminution est due à une augmentation du degré d'hydratation quand la profondeur augmente ce qui accroit le volume de solide par la précipitation de phases hydratées car leurs masses volumiques sont supérieures à celles des anhydres. Pour un temps de cure de 3 jours, les gradients de porosité les plus forts sont observés pour les liants contenant des additions minérales, une variation de porosité de 39 % pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et 32 % pour les bétons de CEM I + 60 % de laitier entre la surface et le cœur du matériau. Ce gradient, plus important dans le cas des additions, s'explique par leurs plus lentes cinétiques de réaction que le clinker et qu'au jeune âge, leur séchage est plus rapide que celui des bétons de CEM I. Lorsque le temps de cure augmente, le gradient de porosité diminue pour les trois liants ce qui s'explique par un plus faible gradient de degré d'hydratation au sein du matériau. Pour les gradients sur les pâtes de ciment, l'interprétation est plus compliquée du fait de leur incertitude plus élevée ainsi que la fissuration plus importante des échantillons après saturation.

Comme le relate de nombreux auteurs dans la littérature (Yves F. Houst et Wittmann 1994; Ngala et Page 1997; Mickaël Thiery 2005; Antoine Morandeau 2013), la carbonatation entraine une diminution de la porosité accessible à l'eau attribuable à la précipitation de CaCO₃ dans le volume poreux du matériau. La profondeur impactée par la diminution de la porosité est supérieure à celle du front mesuré par phénolphtaléine. Ce résultat est cohérent avec les observations des profils de CaCO₃ (Figure 125 et Figure 127). En effet, la profondeur impactée par la carbonatation de CaCO₃ est supérieure à celle du front. Dans notre cas, pour les pâtes de CEM I, cette dernière est d'environ 1,5 cm et pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, elle est comprise entre 2,0 et 2,5 cm, ce qui correspond à la zone où une diminution de la porosité est observable pour les pâtes. De plus, pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours, la porosité minimale est observée pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm et non en surface ce qui correspond à la zone où la teneur en CaCO₃ est maximale (Figure 127). Cette observation tend à renforcer le fait que la diminution de porosité observée est majoritairement due à la carbonatation. La variation de la porosité comme conséquence de la carbonatation en fonction du temps de cure pour les différents matériaux est montrée dans le Tableau 38. La valeur obtenue pour le cas des bétons à base de CEM I curés 28 jours est jugée aberrante. L'augmentation du temps de cure a tendance à réduire plus fortement la porosité.



Figure 130 : Impact du temps de cure et de la carbonatation à 365 jours pour les pâtes (a) et les bétons à base de CEM I (b)





Figure 131 : Impact du temps de cure et de la carbonatation à 365 jours pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes



Figure 132 : Impact du temps de cure et de la carbonatation à 365 jours pour les pâtes (a) et les bétons à base de CEMI + 60 % de laitier (b)D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %
Matériau	Liant	$\frac{\phi_D^{tc3} - \phi_C^{tc3}}{\phi_C^{tc3}} $ (%)	$\frac{\phi_D^{tc28} - \phi_C^{tc28}}{\phi_C^{tc28}} $ (%)			
Béton	CEM I	11	0			
	CEM I + 30 % de cendres volantes	40	13			
	CEM I + 60 % de laitier	17	17			
Dâta	CEM I	19	34			
rate	CEM I + 60 % de laitier	7	28			

Tableau 38 : Variation de la porosité de surface entre le cas non carbonaté et le cas carbonaté en fonction du temps de cure

VI.3.3.Profils de degré de saturation

Les profils de saturation des pâtes de CEM I sont illustrés par la Figure 133 et par la Figure 134 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. La carbonatation entraine une diminution du degré de saturation pour les deux liants. La zone impactée par la diminution du degré de saturation correspond à la zone impactée par la carbonatation d'après les profils de CaCO₃ obtenus par ATG. Deux des effets de la carbonatation sont :

- La diminution de la teneur en eau évaporable en équilibre avec l'environnement. Cette diminution est due à la réduction de la surface spécifique BET, conséquence de la carbonatation des C-S-H dont le produit possède une structure porale plus grossière (section IV.3 Figure 72). Il en résulte une diminution de la surface spécifique BET par 3 pour le CEM I et par 4 pour le CEM I + 60 % de laitier.
- La diminution de la porosité attribuable à la précipitation de CaCO₃ (Tableau 38).

Cependant, la diminution de la teneur en eau évaporable à l'équilibre est plus importante que la réduction de la porosité ce qui explique l'observation de la diminution du degré de saturation dans la zone carbonatée. Dans le cas des pâtes de CEM I, le temps de cure ne semble pas impacter le profil de saturation ce qui semble cohérent avec les résultats précédents. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du temps de cure conduit à une diminution de l'impact de la carbonatation. Ceci peut s'expliquer par une porosité plus réduite, conséquence de la carbonatation augmentant avec le temps de cure (Tableau 38). Cela est dû à l'augmentation de la quantité d'hydrates carbonatables ainsi qu'à l'accroissement de la surface spécifique même après carbonatation (section IV.3 Figure 72).

Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale



Figure 133 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les pâtes de CEM I entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours (a) et les deux temps de cure (b) - D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %



Figure 134 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours (a) et les deux temps de cure (b) - D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Pour les bétons à base de CEM I (Figure 135), les profils de degré de saturation sont similaires entre les conditions : séchage seul et le couplage séchage – carbonatation. Ceci peut s'expliquer par la faible profondeur du front de carbonatation mesurée par pulvérisation de phénolphtaléine (droites verticales) et la plus faible résolution spatiale dans le cas des bétons. Pour les deux bétons contenants des additions minérales (Figure 136 et Figure 137), la zone impactée par la carbonatation possède un degré de saturation plus faible que la zone équivalente dans les conditions de séchage seul. Pour un temps de cure de 3 jours, l'augmentation de la profondeur atteinte de la diminution du degré de saturation avec le temps de carbonatation est visible. Après 365 jours, la profondeur impactée est d'environ 3 cm et le degré de saturation proche de la surface est d'environ 30 % pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et ceux à base de CEM I + 60 % de laitier. Cependant, la forme du profil n'est pas la même pour les deux liants. En effet, la pente de la courbe du degré de saturation est d'environ 20 %/cm dans la zone carbonatée du béton à base de CEM I + 60 % de laitier alors qu'elle n'est que d'environ 14 %/cm pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes dans cette zone. Cette différence peut être due à un plus fort gradient de diamètre critique dans le cas des liants contenant des laitiers. L'augmentation du temps de cure conduit au même degré de saturation en surface dans le cas des bétons de CEM I + 30 %

de cendres volantes, ce qui peut être attribuable à des degrés d'hydratation similaires entre les deux temps de cure. Dans la littérature, il est montré que la cinétique de réaction des cendres volantes est lente ; au maximum 25 % des cendres volantes auraient réagi à 28 jours selon les travaux de Ben Haha et al. (Haha, De Weerdt, et Lothenbach 2010). Selon d'autres travaux (Fraay, Bijen, et de Haan 1989; Vagelis G. Papadakis 1999; Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015), la réaction des cendres ne commence pas avant 3 - 4 semaines. La lenteur de leurs cinétiques laisse supposer que le degré d'hydratation varie peu entre 3 jours et 28 jours, résultats confirmés par Herterich (Herterich 2017) qui constate une augmentation du degré d'hydratation du clinker de 78 % à 90 % entre 3 jours et 28 jours de cure pour cette formule. Par conséquent, si une valeur similaire est observée pour le degré de saturation en surface pour les deux temps de cure, cela serait dû à une microstructure similaire en surface. Ensuite, avec l'augmentation du temps de cure, la cinétique de perte de masse diminue (Figure 115b) ce qui conduirait à un degré d'hydratation plus élevé et donc à une teneur en eau évaporable elle aussi plus élevée ainsi qu'à une réduction de la porosité. Ces phénomènes conduiraient à l'accroissement du degré de saturation pour une profondeur donnée avec l'augmentation du temps de cure ce que l'on constate d'ailleurs expérimentalement.



Figure 135 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours (a) et les deux temps de cure (b) - D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 3 \pm 0,3 %



Figure 136 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours (a) et les deux temps de cure (b) - D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 3 $\pm 0,3$ %

Chapitre VI: Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

Pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du degré d'hydratation conduit à l'accroissement du degré de saturation à une profondeur donnée. Ce résultat est le même que pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier or il est moins marqué sur les bétons que sur pâtes. Ceci peut s'expliquer par la cinétique de séchage plus lente des bétons.



Figure 137 : Comparaison des profils de saturation en eau liquide pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier entre le séchage seul et le couplage séchage – carbonatation pour un temps de cure de 3 jours (a) et les deux temps de cure (b) - D : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = $63,2 \pm 1$ % et [CO₂] = $3 \pm 0,3$ %

VI.4. Impact du liant et du temps de cure sur la structure porale pour les pâtes et les bétons

VI.4.1.Les pâtes de ciment

L'impact de la carbonatation sur la distribution de la taille des pores (observé par MIP) des pâtes de CEM I pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm et 1,0 et 1,5 cm est illustré par les Figure 138 et Figure 139. Pour un temps de cure de 3 jours et une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm, une diminution du diamètre du mode poreux est observée dans les conditions de couplage. Cette diminution est très faible à 118 jours, le diamètre critique passe de 174 nm à 137 nm alors qu'à 365 jours il passe de 174 nm dans les conditions de séchage seul à 81 nm dans les conditions de couplage. Cette différence entre 118 et 365 jours s'explique par la différence de profondeur de carbonatation et de degré de carbonatation. En effet, le front est à 2,3 mm et 5,8 mm à 365 jours. Cependant, pour réaliser la mesure de MIP, nous utilisons une épaisseur de 5 mm. De ce fait, à 118 jours, la totalité de l'échantillon n'est pas carbonatée ce qui conduit à avoir une distribution apparente qui est le barycentre de la distribution de la partie saine et de la partie carbonatée. Au contraire, à 365 jours, la totalité de l'échantillon utilisé pour la caractérisation est carbonatée. Cette diminution du diamètre poreux ainsi que celle de la porosité (Figure 130) sont dues au comblement de la porosité par la précipitation de CaCO₃. Cette observation vient confirmer les observations de Auroy (Pihlajavaara 1968; Auroy et al. 2015). Avec l'augmentation du temps de cure à 28 jours, les mêmes tendances sont observées mais la structure porale, obtenue après carbonatation, possède un mode poreux avec un diamètre centré à 60 nm ce qui est plus faible que pour un temps de cure de 3 jours. Cependant, la structure porale, après un temps de cure de 28 jours, est plus fine à l'état sain. En conséquence, les résultats semblent cohérents.



Figure 138 : Impact de la carbonatation sur la distribution de taille de pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm des pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison des deux temps de cure (b) D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm, à une même échéance, la carbonatation entraine une diminution du diamètre du mode poral le plus large. Cependant, pour un temps de cure de 3 jours, un élargissement du diamètre du plus large pore est observé pour les deux types d'exposition. Dans le chapitre précédent, cette augmentation était déjà observée et attribuée au séchage. En conséquence, à cette profondeur, l'échantillon est exposé à deux effets antagonistes : un raffinement de la structure porale dû à la précipitation de CaCO₃ et l'élargissement du diamètre du pore le plus large comme conséquence du séchage. Ce couplage n'est pas observable en surface car le séchage ne modifie plus la structure porale au delà de 118 jours (section V.4.1 Figure 99). L'allongement du temps de cure, à cette profondeur conduit aux mêmes observations que pour la profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm.



Figure 139 : Impact de la carbonatation sur la distribution de taille de pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm des pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison des deux temps de cure (b)
D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

L'impact de la carbonatation sur la distribution de la taille des pores des pâtes de CEM I + 60 % de laitier pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm et 1,0 et 1,5 est illustré par les Figure 140 et Figure 141. Pour un temps de cure de 3 jours et une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm, la carbonatation conduit à la disparition du mode poral avec un diamètre inférieur à 10 nm et l'apparition du mode poral avec un diamètre d'environ 20 nm à 118 et 365 jours. Le mode poral avec le diamètre le plus large est peu impacté par la carbonatation.

Chapitre VI: Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

L'apparition des pores avec un diamètre de 20 nm pourrait être due à la dissolution des cristaux de portlandite. Cependant, comme l'évoque Villain (Géraldine Villain et Thiery 2005) ou encore Omikrine Metalssi (Omikrine Metalssi et al. 2012) avec les valeurs de E/L utilisées, la taille des cristaux serait davantage de l'ordre de 100 nm. Il existe une autre explication permettant d'expliquer le déplacement du mode poreux d'un diamètre inférieur à 10 nm à un diamètre d'environ 20 nm : le comblement des pores de faibles diamètres par la précipitation de CaCO₃ et l'apparition du nouveau mode porale par la carbonatation des C-S-H qui entraine un réarrangement du gel vers une porosité plus grossière comme le montre Groves (Groves et al. 1991) ou plus récemment Herterich (Herterich 2017) ainsi que les résultats de chapitre IV. Les distributions de tailles de pore sont similaires après carbonatation pour les deux temps de cure. Pour un temps de cure 28 jours, le mode poral avec un diamètre d'environ 20 nm peut s'expliquer par les modifications morphologiques des C-S-H, causées par leur décalcification et celui d'environ 600 nm par la dissolution des cristaux de portlandite.

A une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm et un temps de cure de 3 jours, les distributions de taille de pores à 118 jours sont similaires pour les deux conditions d'exposition ce qui s'explique par le fait que cette profondeur n'est pas ou peu impactée par la carbonatation. En effet, le front de carbonatation est de 5,4 mm à cette échéance. A 365 jours, la carbonatation conduit à une diminution de la porosité (Figure 132 a). De plus, le volume du mode poral avec un diamètre inférieur à 10 nm est réduit ce qui peut s'expliquer par la précipitation de CaCO₃ au sein du volume poreux. Enfin, une diminution du diamètre critique est observée. Ce diamètre est de 418 nm en condition de séchage seul et de 313 nm dans le cas du couplage. L'augmentation du temps de cure conduit aux mêmes observations que pour la surface, excepté que le mode poral avec un diamètre d'environ 20 nm n'est pas présent et que le volume du mode poral avec un diamètre de 500 nm est plus faible qu'en surface. Cette observation peut être attribuable à un degré de carbonatation plus faible qu'en surface.



Figure 140 : Impact de la carbonatation sur la distribution de taille de pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison des deux temps de cure (b) D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %



Figure 141 : Impact de la carbonatation sur la distribution de taille de pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison des deux temps de cure (b)

D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et $[CO_2] = 0$ %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et $[CO_2] = 3 \pm 0,3$ %

Les pourcentages de mercure piégés lors des essais de MIP sont montrés dans la Figure 142 pour les pâtes de CEM I et dans la Figure 143 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. Dans le cas des pâtes de CEM I, pour une profondeur et une échéance données, une augmentation de ce pourcentage est observée lorsque le matériau est carbonaté et ceci pour les deux temps de cure. Cette augmentation signifie une diminution de la connectivité du matériau une fois carbonaté qui peut s'expliquer par le colmatage de la porosité du fait de la précipitation d'une quantité importante de CaCO₃. Dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours, les variations dues à la carbonatation sont trop faibles pour en conclure une tendance. Ce résultat est attribuable au fait que la structure porale est grossière (Figure 140) et que la quantité de CaCO₃ qui précipite ne permet pas de modifier suffisamment cette dernière. Cependant, pour un temps de cure de 28 jours, la carbonatation entraine une diminution du pourcentage de mercure piégé. En conséquence, la connectivité augmente après carbonatation. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la carbonatation cause la formation d'une porosité plus grossière (Figure 142 b). Les tendances observées pour un temps de cure de 28 jours sont les mêmes que celles observées par Auroy (Auroy 2014) même si ce dernier attribue ces résultats à la microfissuration de l'échantillon.



Figure 142 : Impact de la carbonatation sur Alpha (pourcentage de mercure piégé) obtenu par MIP pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)
D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale



Figure 143 : Impact de la carbonatation sur Alpha (pourcentage de mercure piégé) obtenu par MIP pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)
D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

D'autre part, les estimations de la perméabilité au liquide par Katz-Thompson sont illustrées par la Figure 144 pour les pâtes de CEM I et la Figure 145 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. Dans le cas des pâtes de CEM I, la carbonatation conduit à la diminution de la perméabilité. Or, cette dernière dépend de la connectivité du réseau poreux. Une diminution de la perméabilité signifie une réduction de la connectivité, ce qui est observée sur la Figure 142. Dans le cas des CEM I, les observation sont les mêmes que celles de Song et Kwon (Song et Kwon 2007). Dans les cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours, les valeurs de perméabilité dans le cas carbonaté et celui non carbonaté sont similaires. Cependant, pour un temps de cure de 28 jours, la carbonatation conduit à l'augmentation de la perméabilité. Ces observations sont en accord avec celles faites sur la connectivité ainsi que celles d'Auroy (Auroy 2014).



Figure 144 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité au liquide (K int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b)
D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %



Figure 145 : Impact de la carbonatation sur la perméabilité au liquide (K int) déterminée par Katz-Thompson pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier curées 3 jours (a) et comparaison entre les deux temps de cure (b) D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

VI.4.2.Les bétons

Pour cette partie, seules les distributions de taille de pores pour une profondeur comprise entre 0,0 et 1,1 cm seront présentées car les autres profondeurs ne sont pas ou trop peu impactées par la carbonatation. Pour les trois bétons étudiés, les distributions de taille de pores obtenues à 118 jours sont très similaires pour les deux conditions d'exposition. Cette observation s'explique par des profondeurs de front de carbonatation de 2,2 mm pour les bétons à base de CEM I ; 5,7 pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes et 7,1 pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier ce qui est faible par rapport à l'épaisseur de l'échantillon utilisé pour la caractérisation de cette dernière. En effet, l'échantillon utilisé pour les caractérisation de taille de pore obtenue est le barycentre de la structure porale du matériau non carbonaté et de celle du matériau carbonaté. De ce fait, plus le front de carbonatation est faible et plus la distribution de taille des pores obtenue est proche de celle du matériau sain.

Pour les bétons à base de CEM I curés 3 jours (Figure 146a), à 365 jours, la carbonatation entraine une diminution de porosité (Figure 130b) ainsi qu'une diminution du diamètre du mode poral qui passe de 137 à 81 nm. Dans le cas d'un temps de cure de 28 jours, à 365 jours la carbonatation semble conduire à une réduction du volume du mode poral centré en 80 nm. Les observations sont similaires à celles faites dans le cas des pâtes de CEM I. Cependant, les changements de structure porale dus à la carbonatation sont moins marqués. Cela s'explique par des fronts de carbonatation d'environ 4 mm or l'échantillon utilisé pour les caractérisations possède une épaisseur de 11 m, comme indiqué précédemment. A 365 jours, pour les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (Figure 146b), la même observation est faite pour les deux temps de cure. La carbonatation entraine la disparition du mode poral avec un diamètre inférieur à 10 nm et l'apparition d'un mode poral centré à environ 30 nm. La disparition peut s'expliquer par le colmatage des porosités fines par les microcristaux de CaCO₃, comme le montre (Groves et al. 1991; Herterich 2017). A l'opposé, l'apparition du mode poral peut s'expliquer par la carbonatation des C-S-H qui conduit à la formation d'un gel à la structure poreuse plus grossière que celle des C-S-H. Le volume du mode poral augmente avec le temps de cure ce qui pourrait être dû à l'accroissement de la

Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

quantité de C-S-H carbonatés, comme le degré d'hydratation augmente logiquement avec le temps de cure (Feldman et Sereda 1968; Haha, De Weerdt, et Lothenbach 2010; Saillio 2012; Herterich 2017). A 365 jours pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier (Figure 146c), pour un temps de cure de 3 jours, la carbonatation conduit à la disparition du mode poral des diamètres inférieurs à 10 nm, la création d'un mode poral pour les diamètres d'environ 30 nm et la diminution du volume du mode poral des pores les plus larges. La diminution et la disparition des modes poraux sont attribuables au colmatage de la porosité par la précipitation de CaCO₃. Le nouveau mode poral est dû à la décalcification des C-S-H, comme expliqué précédemment pour les bétons à base de CEM I + 30% de cendres volantes. Pour un temps de cure de 28 jours, la carbonatation cause la disparition du mode poral le plus fin ainsi que l'apparition d'un mode poral dont le diamètre des pores est d'environ 20 nm. Par conséquent, la carbonatation amène à l'élargissement des pores du matériau.

Les évolutions de distribution de taille de pores pour les matériaux à base de CEM I et de CEM I + 60 % de laitiers sont similaires pour les bétons et les pâtes et ce même si les cinétiques ne sont pas les mêmes. Les changements ne sont donc pas observables aux mêmes échéances.



Figure 146 : Impact de la carbonatation sur la distribution de la taille des pores obtenue par MIP pour une profondeur comprise entre 0,0 et 1,1 cm avec un temps de cure de 3 jours ou 28 jours dans l'eau pour les bétons à base de CEM I (a), ceux à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (b) et ceux à base de CEM I + 60 % de laitier (c) D : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 0 %, C : T = 20 ± 1 °C, HR = 63,2 ± 1 % et [CO₂] = 3 ± 0,3 %

VI.5. Synthèse de l'impact du couplage hydratation-séchagecarbonatation sur les profils d'assemblage de phases et la structure porale

Lors du couplage séchage – carbonatation, la cinétique de perte de masse est ralentie pour les deux temps de cure pour les matériaux à base de CEM I et de CEM I + 30 % de cendres volantes, ainsi que pour les matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier curés 3 jours. Dans le cas des matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier curés 28 jours, les cinétiques sont similaires pour les deux types de conditions d'exposition.

Le temps de cure n'influe pas sur la cinétique de propagation du front de carbonatation des matériaux à base de CEM I. Le temps de cure réduit la profondeur carbonatée dans le cas des pâtes de CEM I + 60 % de laitier. Dans le cas des bétons à base de CEM I + 60 % de laitier, l'allongement du temps de cure diminue la profondeur de front au jeune âge mais, à un an, la profondeur du front est similaire. Ce résultat est certainement dû à la limitation par la cinétique de séchage. Le classement des pâtes de ciment par ordre croissant de résistance à la carbonatation est : pâtes de CEM I + 30 % de cendres volantes < pâtes de CEM I + 60 % de laitier < pâtes de CEM I. Pour les bétons, le classement est le suivant les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier < CEM I + 30 % de cendres volantes < CEM I. Ce classement est le même pour les conditions de carbonatation accélérée que pour celles de carbonatation naturelle, justifiant du bien fondé de nos conditions utilisées pour la méthode accélérée. De plus, la relation entre les coefficients de carbonatation entre la carbonatation accélérée et la carbonatation naturelle est linéaire. Cependant, la pente est inférieure à la racine carrée du rapport de concentration en CO₂. Cela est dû à l'impact de la cinétique de séchage pour les conditions de carbonatation accélérée.

D'autre part, les profils de portlandite et de $CaCO_3$ montrent que la profondeur impactée par la carbonatation est supérieure à celle obtenue par pulvérisation de phénolphtaléine montrant que le front de carbonatation n'est pas droit. De plus, le rapport de la variation molaire de $CaCO_3$ sur la variation molaire de portlandite est supérieur à 1 pour les deux liants et varie peu en fonction du temps d'exposition et du temps de cure. En conséquence, la décalcification des C-S-H et celle des phases aluminates semblent concomitantes avec la dissolution de la portlandite dans les conditions étudiées. Cependant, ce rapport est de 3,3 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier et de 2,1 pour les pâtes de CEM I ce qui montre que le liant CEM I + 60 % de laitier est plus sensible à la carbonatation des C-S-H et des aluminates que le CEM I.

Enfin, la carbonatation a pour conséquence la réduction du degré de saturation par rapport à un matériau sain. De plus, le temps de carbonatation n'a pas d'impact sur le degré de saturation pour les matériaux à base de CEM I et de CEM I + 30 % de cendres volantes alors que pour le CEM I + 60 % de laitier, son allongement conduit à une hausse du degré de saturation de la zone carbonatée.

Enfin, la carbonatation conduit à une diminution de la porosité du matériau par la précipitation de $CaCO_3$. Cependant, l'évolution provoquée de la structure porale n'est pas la même en fonction des liants. En effet, pour les CEM I, la carbonatation conduit à une réduction du diamètre critique ainsi que de la connectivité du réseau poreux ce qui induit une diminution de la perméabilité à l'eau liquide. Pour les liants contenants des additions

Chapitre VI : Impact du couplage Hydratation-séchage-carbonatation sur les profils d'assemblages de phases et la structure porale

minérales, la carbonatation conduit à l'apparition d'un mode poral à environ 20 nm et la disparition du mode poral avec un diamètre inférieur à 10 nm. Ceci est dû à la précipitation de CaCO₃ et la carbonatation des C-S-H. Pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier, avec un temps de cure de 3 jours après carbonatation, la connectivité et la perméabilité à l'eau liquide sont similaires à celles avant carbonatation. Cela peut s'expliquer par la structure porale grossière à cet âge. Par contre, pour un temps de cure de 28 jours, la carbonatation entraine l'apparition d'un mode poral vers 500 nm, attribuable à la dissolution de la portlandite, entrainant l'augmentation de la connectivité du réseau ainsi que de la perméabilité à l'eau liquide.

Les résultats présentés dans ce recueil sont nombreux, la chapitre suivant en propose une synthèse.

Chapitre VII : Synthèse des résultats en fonction du liant et du type d'exposition

VII.1. Introduction

Etant donné le grand nombre d'expériences de cette étude, il semble nécessaire de réaliser une synthèse des principaux résultats obtenus. Le choix a été ici d'effectuer cette synthèse en fonction de la nature du liant testé, afin de pouvoir faire le lien entre les évolutions des propriétés de transport, les isothermes de sorption à la vapeur d'eau et la microstructure avec les évolutions des profils d'assemblage de phases ainsi que de structure porale. De plus, les comparaisons entre les différents liants ont déjà été détaillées dans les précédents chapitres pour chaque expérience. Les résultats sur les pâtes et les bétons sont résumés dans les tableaux 39 à 42.

VII.2. CEM I

La cinétique d'hydratation du clinker (pâtes de CEM I, DoH = 63 % à 3 jours) est plus rapide que celles des pâtes avec les autres liants (exemple : pâtes de CEM I + 60 % de laitier DoH = 28 % à 3 jours). Cette hydratation conduit à l'augmentation de la teneur en portlandite (temps de cure 3 jours, teneur en portlandite = 20.8 % / masse de liant ; temps de cure = 6 mois, teneur en portlandite = 25.7 %/ masse de liant) ainsi que la teneur en C-S-H (temps de cure 3 jours, teneur en C-S-H = 20,4 % / masse de liant ; temps de cure = 6 mois, teneur en C-S-H = 28,8 %/ masse de liant). Cette augmentation de teneur en C-S-H conduit à un faible accroissement de la surface spécifique (3 jours, $S_{BET} = 105 \text{ cm}^2/\text{g}$; 6 mois, $S_{BET} = 120 \text{ cm}^2/\text{g}$) mais n'impacte pas la teneur en eau à une humidité relative de 63 % avec une valeur de 14,8 % par masse de liant. Cette hydratation rapide entraine une porosité accessible à l'eau similaire pour les matériaux curés 3 jours (pâtes : 46 %) et 6 mois (pâtes : 44 %, bétons : 14,4 %) sous eau. Cependant, on note une différence de diamètre critique. En effet, l'hydratation amène à une diminution de ce dernier (temps de cure = 3 jours, $d_c = 262 \text{ nm}$; temps de cure = 28 jours, $d_c = 57$ nm ; temps de cure = 6 mois, $d_c = 38$ nm). La structure porale des matériaux varie donc entre 3 et 28 jours puis se stabilise à partir de 28 jours. Cependant, ces changements microstructuraux ne sont pas suffisants pour impacter significativement les propriétés de transports (D₀₂, perméabilité à l'eau liquide) qui restent du même ordre de grandeur. Ce faible changement des propriétés de transport est cohérent avec la faible variation de la pente du régime diffusif avec le temps de cure lors de l'essai de séchage à T = 20°C, HR = 63 % pour les pâtes de CEM I (temps de cure = 3 jours, pente = -422 g/m⁻².j^{-0,5}; temps de cure = 28 jours, pente = -44 g/m⁻².j^{-0,5}) et pour les bétons à base de CEM I (temps de cure = 3 jours, pente = -485 g/m⁻².j^{-0,5}; temps de cure = 28 jours, pente = -525 g/m⁻².j^{-0,5}). Cependant, il est à noter que dans le cas des pâtes de CEM I, le temps de cure n'a pas d'effet sur la profondeur impactée par le séchage qui est de 35 mm à 1 an pour les deux temps de cure testés, alors que pour les bétons à base de CEM I, cette profondeur diminue avec l'augmentation du temps de cure (temps de cure = 3 jours, profondeur saturation < 80 % est égale à 44 mm ; temps de cure = 28 jours, profondeur saturation < 80 % égale à 33 mm). Cette différence de comportement peut s'expliquer par la différence de valeur de retrait de séchage entre une pâte de ciment et un béton. En effet, une pâte de ciment possède une valeur de retrait de séchage plus élevée que celle d'un béton ce qui peut conduire à davantage de microfissures si ce retrait est gêné. Or, les microfissures peuvent faciliter les phénomènes de transfert. De plus, il a été observé que le séchage des pâtes de CEM I amène à une augmentation du diamètre critique, ceci pourrait s'expliquer par un changement de morphologie des C-S-H basse densité au cours du séchage.

Les matériaux à base de CEM I sont les matériaux de l'étude les plus résistants à la progression du front de carbonatation. Au même taux de CO₂ et durée d'expérience, les profondeurs mesurées sont les plus faibles des pâtes et des bétons testés. Ceci s'explique d'une part, par une composante chimique et d'autre part, par une composante physique. En effet, les matériaux à base de CEM I sont ceux qui ont la teneur en portlandite la plus élevée à chaque échéance (20,8 % à 3 jours et 25,7 % à 6 mois). De plus, les pâtes et les bétons à base de CEM I possèdent le plus petit coefficient de diffusion à l'O₂ sur matériau carbonaté. La carbonatation impacte la microstructure du matériau, les résultats montrent que la carbonatation de la portlandite, celle des C-S-H et celle des phases aluminates sont concomitantes ($\frac{\Delta n_{CC}}{\Delta n_{CH}}$ = 2,2 pour les pâtes de CEM I curées 6 mois). Cette carbonatation des C-S-H conduit à la diminution par deux de la surface spécifique ce qui entraine une diminution par 3 de la teneur en eau à HR = 63 % au jeûne âge et une diminution par 2 au long terme. Ces changements d'assemblage de phase conduisent à un changement de structure porale. En effet, une diminution de porosité accessible à l'eau est constatée avec un affinement de celle-ci (pâtes non carbonatées à 1 an, curées 3 jours, d_c= 196 nm; pâtes carbonatées à 1 an curées 3 jours, $d_c = 81$ nm) qui s'explique par le comblement de la porosité par CaCO₃. Ceci cause la diminution des coefficients de diffusion à l'O₂, de perméabilité à l'eau liquide ainsi qu'à la vapeur d'eau après carbonatation. Cependant, après carbonatation, l'augmentation de la perméabilité au gaz (béton non carbonaté, perméabilité intrinsèque aux $gaz = 7.6.10^{-17} m^2$; béton carbonaté, perméabilité intrinsèque au $gaz = 1.8.10^{-16} m^2$) est constaté ce qui signifie que la carbonatation entraine une augmentation de la connectivité du réseau poreux du matériau. Enfin, sur pâtes et sur bétons, la carbonatation amène à une diminution du degré de saturation en eau liquide, ceci s'explique par la diminution de la teneur en eau évaporable due à la diminution de la surface spécifique (pâte non carbonatée : 120 cm²/g, pâte carbonatée : 54,7 cm²/g), causée par la décalcification des C-S-H. Cette diminution du degré de saturation est observée seulement sur les pâtes de CEM I. Ce résultat s'explique par la faible profondeur de carbonatation obtenue sur bétons (temps de cure = 3 jours, $X_c = 3,6$ mm; temps de cure = 28 jours, $X_c = 4,3$ mm) par rapport à la résolution spatiale qui est de 11 mm.

Au vu des résultats, les pâtes et les bétons à base de CEM I sont donc peu sensibles au temps de cure pour les temps testés et sont les plus résistants à la carbonatation comme attendu.

VII.3. CEM I + 30 % de cendres volantes

Les cendres volantes ont une cinétique de réaction plus lente que celle du clinker. Ce fait entraine au jeune âge une structuration du matériau due à l'hydratation du clinker puis la formation de C-S-H dus à la réaction des cendres volantes au sein de la porosité du matériau. Cette lente cinétique entraine tout particulièrement une sensibilité du matériau vis-à-vis du séchage. En effet, l'augmentation du temps de cure amène à une diminution de la porosité accessible à l'eau mais aussi à un changement de pente au cours du séchage. Au jeune âge, nos résultats montrent que la pente est plus élevée (temps de cure = 3 jours, pente = -1010 g.m⁻².j^{-0,5}; temps de cure = 28 jours, pente = -924 g.m⁻².j^{-0,5}) qu'au long terme (temps de cure = 3 jours, pente = -432 g.m⁻².j^{-0,5}; temps de cure = 28 jours, pente = -429 g.m⁻².j^{-0,5}). Le temps de cure impacte donc surtout le jeune âge. Cela est dû à une différence de porosité (temps de cure = 3 jours, porosité en surface en sortie de cure = 17,3 % ; temps de cure = 28 jours, porosité en surface en sortie de cure = 16,5 %). Le temps de cure joue un rôle plus grand au jeune âge pour la profondeur impactée par le séchage car elle est divisée par deux à 28 jours et par 1,33 à 1 an entre un temps de cure de 3 jours et un de 28 jours.

Les bétons à base de CEM I + 30 % de cendres volantes (temps de cure de 3 jours, profondeur de carbonatation à 1 an = 12,7 mm) sont plus sensibles à la carbonatation que ceux à base de CEM I (temps de cure = 3 jours, profondeur de carbonatation = 3,6 mm). Ceci s'explique par une plus faible teneur en portlandite due à la dilution du clinker (visible à jeune âge) et aux réactions pouzzolaniques (visible à plus longue échéance). La carbonatation conduit à une diminution de porosité, du coefficient de diffusion à l'O₂ ainsi qu'à l'accroissement de la perméabilité intrinsèque aux gaz comme dans le cas des matériaux à base de CEM I. De plus, après 1 an, la carbonatation mène à une réduction du degré de saturation du matériau pour les deux temps de cure (temps de cure = 3 jours, non carbonaté, degré de saturation = 47 % ; carbonaté, degré de saturation = 30 %). Comme dans le cas des CEM I, la diminution de la surface spécifique du matériau due à la décalcification des C-S-H explique ce résultat. Cependant, il serait intéressant de le vérifier en réalisant des expériences complémentaires d'isothermes de sorption à la vapeur d'eau.

Au vu des résultats, le temps de cure impacte peu les profils microstructuraux obtenus à cause de la trop lente cinétique de réaction des cendres volantes pour les temps de cure choisis dans cette étude. De plus, les matériaux avec cendres volantes pour un même rapport Eau/Liant sont plus sensibles à la carbonatation que les matériaux avec juste comme liant le CEM I. Ce liant avec cendres volantes n'est donc pas à utiliser dans des endroits soumis fortement à la carbonatation.

VII.4. CEM I + 60 % de laitier

La cinétique d'hydratation des laitiers est plus lente que celle du clinker. Ceci entraine donc une augmentation significative de la teneur en C-S-H entre 3 jours (14,8 % / masse de liant) et 6 mois (38,7 % / masse de liant) de cure. Cette augmentation significative de la teneur en C-S-H conduit à une augmentation de la surface spécifique (temps de cure = 3 jours, S_{BET} = 98 cm²/g ; temps de cure = 6 mois, S_{BET} = 263 cm²/g) qui cause un accroissement de la teneur en eau évaporable de l'échantillon (temps de cure = 3 jours, teneur en eau évaporable à RH = 63 %/ masse de liant = 13,8 % ; temps de cure = 6 mois, teneur en eau évaporable à RH = 63 % / masse de liant = 34,9 %). Ce résultat explique l'accroissement du degré de saturation en surface après 1 an de séchage avec l'allongement du temps de cure pour les pâtes (temps de cure = 3 jours, degré de saturation à la surface = 47 % ; temps de cure = 6 mois, degré de saturation à la surface = 53 %) et pour les bétons à base de CEM I + 60 % de laitier (temps de cure = 3 jours, degré de saturation à la surface = 53 % ; temps de cure = 6 mois, degré de saturation à la surface = 73%). De plus, l'hydratation cause une réduction de la porosité accessible à l'eau (temps de cure = 3 jours, porosité à l'eau = 48 %; temps de cure = 6 mois, porosité à l'eau = 45 %) ainsi qu'un affinement de la structure porale (temps de cure = 3 jours, $d_c = 313$ nm ; temps de cure = 6 mois, $d_c = 6$ nm). Ces changements de structure porale conduisent à une diminution du coefficient de diffusion à l'O₂ (temps de cure = 3 jours, D_{O2} = $1,26.10^{-7}$ m²/s; temps de cure = 6 mois, $D_{O2} = 6,21.10^{-10}$ m²/s) ainsi que de la perméabilité à l'eau liquide (temps de cure = 3 jours, perméabilité à l'eau liquide = $1,61.10^{-17}$ m²; temps de cure = 6 mois, $D_{02} = 3,50.10^{-20}$ m²). Ce changement drastique des propriétés de transport permet d'expliquer le changement brutal de la pente de la courbe de perte de masse lors du séchage. En effet, pour un temps de cure de 3 jours (au jeune âge), la pente a une valeur de -1130 g.m⁻².j^{-0,5} pour les pâtes et une valeur de -1110 g.m⁻².j^{-0,5} pour les bétons puis, ces pentes changent brusquement vers une semaine pour une valeur de -135 g.m⁻².j^{-0,5} pour les pâtes et -148 g.m⁻².j^{-0,5} pour les bétons. Ces changements sont dus à un drastique changement de microstructure du matériau causé par l'hydratation des laitiers. Cette hydratation entraine en effet un changement drastique des propriétés de transport. Cet important changement de pente n'a pas lieu pour les matériaux curés 28 jours car les changements microstructuraux se sont produits durant la cure. On observe donc pour les matériaux curés 3 jours un séchage rapide au jeune âge (avant 28 jours) avec une profondeur avant un degré de saturation inférieur à 80 % de 15 mm pour les pâtes et de 11 mm pour les bétons. Puis, la cinétique ralentit car cette profondeur est de 30 mm pour les pâtes et de 22 mm pour les bétons après 1 an de séchage. Le séchage impacte donc une profondeur plus faible pour les matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier que pour ceux à base de CEM I (35 mm pour les pâtes et 44 mm pour les bétons). L'augmentation du temps de cure conduit à une diminution de la profondeur impactée par le séchage pour les pâtes (temps de cure = 3 jours, profondeur avant un degré de saturation inférieur à 80 % = 30 mm ; temps de cure = 6 mois, profondeur ayant un degré de saturation inférieur à 80 % = 10 mm) et pour les bétons (temps de cure = 3 jours, profondeur ayant un degré de saturation inférieur à 80 % = 22 mm; temps de cure = 6 mois, profondeur ayant un degré de saturation inférieur à 80 % = 11 mm). De plus, comme dans le cas des CEM I, le séchage semble rendre la porosité plus grossière ce qui se traduit par un élargissement du diamètre critique. Cette observation est d'autant plus vraie pour le temps de cure de 3 jours avec l'évolution du diamètre critique de 262 nm après 28 jours de séchage à 446 nm après 1 an de séchage. Cette observation est moins marquée dans le cas du temps de cure de 28 jours où le diamètre critique évolue de 13 nm après 28 jours de séchage à 43 nm après 1 an de séchage. Ceci peut s'expliquer par le fait que le séchage impacte moins l'échantillon avec l'allongement du temps de cure.

Les matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier ont la résistance à la carbonatation la plus faible parmi les liants étudiés. Les causes sont d'une part la faible teneur en portlandite (temps de cure = 3 jours, teneur en portlandite / masse de liant = 7,4 % ; temps de cure = 6 mois, teneur en portlandite / masse de liant = 9,7 %) ce qui fait que le liant possède un pouvoir tampon plus faible et d'autre part le coefficient le plus élevé de diffusion à l'O₂ sur matériaux carbonatés (pâte de CEM I + 60 % de laitier, $D_{O2} = 3,1.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; béton à base de CEM I + 60 % de laitier, $D_{O2} = 3,1.10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$; béton à l'O₂ s'explique par un élargissement du diamètre critique après carbonatation au jeune âge (pâte non

carbonatée, $d_c = 313$ nm; pâte carbonatée, $d_c = 715$ nm) et sur matériau mature (non carbonatée, $d_c = 6$ nm; carbonatée, $d_c = 419$ nm). Une autre raison est la hausse de la connectivité du réseau poreux du matériau comme le montre l'accroissement de la perméabilité intrinsèque au gaz après carbonatation. De plus comme dans le cas du CEM I, la carbonatation de la portlandite, celle des C-S-H et celle des phases aluminates sont concomitantes. Cependant, le rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'état carbonataté et l'état non carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'état non carbonaté et l'état carbonaté est de 4,1 pour les pâtes de CEM I + 60 % de laitier. Ce rapport est donc plus élevé par rapport à celui des pâtes de CEM I avec une valeur de 2,2. La plus faible teneur en Portlandite est responsable de ce résultat ce qui provoque un pouvoir tampon plus faible de la solution interstitielle. La teneur en eau évaporable à HR = 63 % après carbonatation décroît après carbonatation comme dans le cas des matériaux CEM I ce qui s'explique par une diminution de la surface spécifique causée par la carbonatation des C-S-H. Cependant, cette diminution est plus importante dans le cas du CEM I + 60 % de laitier. En effet, pour un temps de cure de 3 jours, cette teneur est divisée par 4 et pour un temps de cure de 6 mois elle est divisée par environ 3,5 ce qui s'explique par une teneur en C-S-H plus importante et certainement par une décalcification des C-S-H plus avancée que dans le cas des matériaux CEM I. Cette diminution de teneur en eau évaporable à HR = 63 % amène à une réduction du degré de saturation en surface pour les pâtes et les bétons après 1 an de carbonatation.

Au vu des résultats obtenus au cours de cette étude, même si les matériaux à base de CEM I + 60 % de laitier sont sensibles au séchage au jeune âge, une fois que les réactions d'hydratation des laitiers prennent place les matériaux deviennent moins sensibles au séchage que les matériaux à base de CEM I. Cependant, ces matériaux au laitier sont très sensibles à la carbonatation de par le faible pouvoir tampon de ce liant mais aussi par le fait que la carbonatation conduit à une structure porale plus grossière ce qui facilite les transferts au sein du matériau carbonaté.

VII.5. Conclusion

Le chapitre 7 a rappelé les résultats obtenus dans cette étude selon la nature du liant. Il a ainsi souligné les principales différences entre les liants et leur possible évolution. L'ensemble des résultats a ainsi défini l'impact du séchage et de la carbonatation sur les différents matériaux cimentaires ainsi que les conséquences de leur utilisation dans le cas de la carbonatation ce qui permet de faire certaines recommandations quant à l'utilisation de ces liants en fonction des conditions environnementales. Enfin ces résultats permettront d'alimenter aussi les futurs modèles en données brutes.

Liant		СЕ	MI		CEM I + 60 % de laitier					
Temps de cure	3 jour	rs	6 mo	is	3 jour	rs	6 mois			
Etat	Non carbonaté	Carbonaté	Non carbonaté	Carbonaté	Non carbonaté	Carbonaté	Non carbonaté	Carbonaté		
Porosité accessible à l'eau (%)	46	34	44	27	48	47	45	39		
Diamètre critique (nm)	146	130	38	174	313	715	6	419		
Surface spécifique BET (m²/g)	104,9	49,6	120,3	54,7	98,2	45,1	262,9	76,4		
Degré d'hydratation (DoH) (%)	63		84		28		52			
Masse de portlandite/masse de liant (%)	20,8	10,9	25,7	0,0	7,4	3,4	9,7	0		
Masse de C-S-H/masse de liant (%)	20,4		28,8		14,8		38,7			
Degré de carbonatation (DoC) (%)	14	71	13	81	11	39	8	55		
Δn_CC/Δn_CH		4,9		2,2		5,7		4,1		
Masse d'eau/masse de liant à HR = 63 % (%)	14,8	5,0	14,6	7,2	13,8	3,5	34,9	10,9		
Coefficient de diffusion à l'O ₂ à RH = 65 % (m^2/s)	4,79E-08	3,84E-08	6,94E-08	1,41E-08	1,26E-07	2,85E-07	6,21E-10	3,07E-08		
Perméabilité à l'eau liquide (m ²)	6,13E-18	2,26E-18	2,74E-19	4,73E-18	1,61E-17	1,88E-16	3,50E-20	3,14E-17		
Perméabilité à la vapeur d'eau à HR = 86 %			2,99E-12	5,66E-12			2,35E-12	8,74E-12		
Perméabilité à la vapeur d'eau à HR = 64 %	1,46E-12		1,91E-12	1,80E-12	1,54E-12		2,02E-12	3,62E-12		

Tableau 39 : Impact du temps de cure et de la carbonatation sur la microstructure et les propriétés de transport des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitier – Δn_CC/Δn_CH : le rapport de la variation molaire de CaCO₃ entre l'état carbonatáté et l'état non carbonaté sur la variation molaire de la portlandite entre l'état non carbonaté

Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions cimentaires

Liant		CEM I		CEM I +	30 % de cendre	s volantes	CEM I + 60 % de laitier			
Etat	Non carbonaté	Partiellement carbonaté	Carbonaté	Non carbonaté	Partiellement carbonaté	Carbonaté	Non carbonaté	Partiellement carbonaté	Carbonaté	
Porosité accessible à l'eau (%)	14,4	11,7	7,1	13,8	12,1	10,8	15,7	12,1	9,9	
Profondeur de carbonatation après 6 mois de carbonatation à T= 20 °C, RH = 63 % et [CO ₂] = 3 % (mm)		9,5			14,2			15,9		
Coefficient de diffusion à l'O ₂	6,6E-08	3,52E-08	2,0E-08	5,2E-08	3,56E-08	2,9E-08	2,4E-08	2,91E-08	3,4E-08	
Perméabilité intrinsèque aux gaz pour S=0 (m ²)	7,6E-17	1,8E-16		8,8E-17	1,6E-16		2,1E-16	5,0E-16		

Tableau 40 : Impact de la carbonatation sur la porosité, le coeffidcient de diffusion à l'O₂ et la perméabilité au gaz des trois bétons – Partiellement carbonaté correspond au matériau non totalement carbonaté, Carbonaté : correspond aux résultats obtenus par calcul du volume carbonaté

Liant		CEM I							CEM I + 60 % de laitier					
Temp	s de cure	3 jours				28 jou	ırs	3 jours			28 jours			
Profond	Profondeur (mm)		10-15	65-100	0-5	10-15	65-100	0-5	10-15	65-100	0-5	10-15	65-100	
	28 jours	54,0	83,3	98,9	67,4	88,1	99,4	54,4	76,2	98,5	74,1	94,4	98,2	
Saturation (%)	365 jours	50,1	66,6	87,8	53,9	65,9	92,5	48,2	66,8	93,6	64,0	85,2	98,4	
	365 jours C	36,4	60,6	91,2	41,0	60,7	92,7	5,1	51,5	94,6	37,0	48,0	98,5	
	t0	56	50	51	76	79	75	23	21	20	38	38	38	
	7 jours	68	67	67				28	31	30				
D0H (%)	28 jours	72	77	78	79	79	78	33	39	40	42	43	42	
	365 jours	76	81	87	86	87	81	36	46	54	46	50	52	
Diamètre critique (nm)	t0	262	313	247	57	57	57	597	597	597	196	196	196	
	28 jours	109	24	20	91	72	28	262	196	14	13	14	13	
	365 jours	196	220	38	91	72	28	446	418	7	43	9	6	
	365 jours C	81	103	30	61	57	32	531	313	7	598	531	7	
	t0	47,2	46,4	47,2	48,1	47,9	46,7	52,4	52,6	52,1	48,0	48,0	50,7	
Donositó à l'aqu (9/)	28 jours	38,9	39,0	42,1	42,3	42,8	44,9	45,0	43,0	45,1	46,8	45,0	49,5	
r or osite a r eau (70)	365 jours	43,9	43,5	45,7	47,3	47,4	45,2	47,4	47,4	49,1	53,1	52,7	49,1	
	365 jours C	37,0	45,5	45,6	35,2	45,5	45,7	44,0	47,2	49,7	41,6	42,4	48,8	
Pente du régime ((g.n	diffusif au jeune âge 1 ⁻² .j ^{-0,5})	-422			-494			-1130			-368			
Pente du régime diffusif au long terme (g.m ⁻² ,j ^{-0,5})		-422		-494		-135			-134					
Profondeur de carbonatation après 1 an à T=20°C, RH=60% et [CO ₂]=3% (mm)		5,8		6,3		16,9			12,0					
Profondeur pour S<80% après 7 jours (mm)			5					15						
Profondeur pour S<80% après 28 jours (mm)		10		10		15			5					
Profondeur pour S<80% après 1 an (mm)		35			35		30			10				

Tableau 41 : Impact du séchage et de la carbonatation sur les profils microstructuraux des pâtes de CEM I et de CEM I + 60 % de laitiers – DoH : degré d'hydratation, C : carbonatation à T = 20 °C, HR = 63 % et [CO₂] = 3 %

Liant			CE	MI		CEM I	+ 30 % de	cendres	volantes	CEM I + 60 % de laitiers				
Temps	Temps de cure		ours	28 jours		3 jours		28 jours		3 jours		28 jours		
Profonde	eur (mm)	0-11	66-100	0-11	66-100	0-11	66-100	0-11	66-100	0-11	66-100	0-11 66-100		
Saturation (%)	t0	96	97	99	99	97	99	99	100	100	100	99	99	
	28 jours	71	97	99	99	62	98	71	97	66	94	85	96	
	365 jours	52	85	61	87	47	91	54	95	55	93	73	97	
	365 jours C	55	85	62	89	31	87	30	94	28	93	35	96	
	t0	16,7	15,2	15,6	16,0	17,3	16,3	16,5	15,9	18,0	17,0	17,8	15,8	
Porosité à l'eau	28 jours	15,1	15,0	15,6	16,0	15,8	14,1	19,4	15,6	17,2	15,3	17,7	16,8	
(%)	365 jours	17,0	14,5	15,9	14,3	21,0	15,5	16,9	16,4	19,6	14,8	17,2	15,3	
	365 jours C	15,2	14,4	15,6	15,5	14,6	14,6	15,0	15,1	15,2	16,1	14,6	15,4	
Pente du régime diffusif au jeune âge (g.m ⁻² .j ^{-0,5})		-4	-485		-525		-1010		-924		-1110		-321	
Pente du régime diffusif au long terme (g.m ⁻² , i ^{-0,5})		-4	85	-5	25	-432		-429		-148		-1	59	
Profondeur de carbonatation après 1 an à T=20°C, RH=60% et [CO ₂]=3% (mm)		3	,6	4,3		12,7		16,0		14,1		13,2		
Profondeur de carbonatation après 2 ans à T=20°C, RH=72,5% et [CO ₂]=ambiant (mm)		1	,7			4,0				5,1				
Profondeur pour S<80% après 28 jours (mm)		1	1	9		22		11		11			0	
Profondeur pour S<80% après 1 an (mm)		4	.4	33		44		33		22		11		

Tableau 42 : Impact du séchage et de la carbonatation sur les profils microstructuraux des trois bétons (CEM I, CEM I + 30 % de cendres volantes, CEM I + 60 % de laitier) –C : carbonatation à T = 20 °C, HR = 63% et [CO₂] = 3 % ; les valeurs en rouge sont les valeurs aberrantes

Chapitre VII : Synthèse des résultats en fonction du liant et du type d'exposition

Conclusion et perspectives

Conclusion

Comme expliqué dans le contexte général de cette thèse, l'industrie cimentaire par la production de clinker et de bétons a un impact important sur l'environnement. En effet, elle est le plus grand consommateur de ressources naturelles et est responsable d'une quantité importante de gaz à effet de serre. La solution actuelle est de faire évoluer le matériau « béton » pour améliorer son éco-efficacité, avec une moindre quantité de clinker dans sa composition, le remplaçant notamment par de plus ou moins fortes quantités d'additions minérales, en particulier des laitiers et des cendres volantes. Néanmoins, la technologie actuelle peut ne pas permettre à ce type de béton d'être très performant, car sa durabilité à long terme peut être compromise. En effet, avec un taux de substitution croissant du clinker par des additions minérales, la teneur en portlandite diminue, ce qui le rend vulnérable à la carbonatation du béton, en compromettant la couche de passivation nécessaire pour la protection des armatures en acier contre la corrosion. De plus, le comportement du matériau à très jeune âge est peu étudié, étant donné la grande influence de l'environnement externe sur la durabilité globale. On parle ici notamment de l'effet du séchage après fabrication sur l'évolution de la profondeur de carbonatation pour le cas de ces matériaux à faibles teneurs en clinker.

Ainsi, cette thèse avait pour objectif d'étudier l'impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation de matériaux cimentaires avec des additions minérales. L'étude bibliographique a montré, en effet, qu'il y avait un manque de données sur ce genre de couplage alors qu'il existe dans les conditions d'exposition de structures réelles. Pour se faire, une campagne expérimentale divisée en deux parties a été réalisée. Dans un premier temps, l'étude de l'hydratation, puis celle de la carbonatation sur les propriétés de transport (perméabilité à l'eau liquide, au gaz et à la vapeur d'eau ainsi que le coefficient de diffusion à l'O₂) ainsi que celle sur les isothermes de sorption à la vapeur d'eau ont été réalisées. Dans un second temps, les conséquences des couplages hydratation-séchage puis celles des couplages hydratation-séchage puis celles des couplages hydratation-séchage puis celles. Les protocoles employés ont été choisis afin de se rapprocher le plus des conditions réelles.

L'une des originalités de cette thèse est l'utilisation de systèmes « mimics » afin de caractériser les propriétés de transport ainsi que les isothermes de sorption à la vapeur d'eau au jeune âge sans que l'hydratation vienne modifier la microstructure du matériau pour les fortes humidités relatives. En effet, la détermination de ces propriétés est longue environ 2 semaines dans le cas des isothermes de sorption à la vapeur d'eau avec le DVS ou encore 4 à 6 mois pour la perméabilité à la vapeur d'eau avec l'essai à la coupelle. Par conséquent, si la microstructure n'est pas figée, elle va évoluer au cours de l'essai, ce qui engendre un biais dans la détermination de ses propriétés. Les résultats obtenus avec les systèmes « mimics » sont similaires à ceux obtenus avec les matériaux réels au jeune âge pour des humidités relatives inférieures à 75 % qui correspond à une plage d'humidité où les réactions d'hydratation n'ont pas lieu. Cependant, seuls deux systèmes « mimics » ont été étudiés ; un premier système équivalent à une pâte de CEM I possédant un degré d'hydratation de 76 % et

un second système équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier avec une degré d'hydratation du clinker de 80 % et un degré d'hydratation du laitier de 32 %. En conséquence, pour confirmer ces résultats prometteurs, il semble nécessaire à l'avenir d'effectuer des essais complémentaires sur d'autres systèmes à différents degrés d'hydratation.

De plus, l'étude du couplage hydratation-séchage montre que la durée de cure aux échéances considérées (3 et 28 jours) n'impacte pas significativement la cinétique de perte de masse ainsi que le profil de saturation des matériaux à base de CEM I seul. Ce résultat peut s'expliquer par la faible évolution de la microstructure (degré d'hydratation, teneur en portlandite ...) ainsi que des propriétés de transport et de l'isotherme de sorption, avec l'allongement de la durée de cure. Cependant, avec l'allongement de cette durée de cure, les cinétiques de séchage sont ralenties pour les liants contenant des additions minérales. Cet impact s'explique par une cinétique des réactions pouzzolaniques des cendres volantes ainsi que des réactions d'hydratation des laitiers plus lentes que celles du clinker. Dans le cas du CEM I + 60 % de laitier, l'augmentation du temps de cure conduit à un fort ralentissement de la cinétique de perte de masse qui est dû à un changement drastique de la microstructure du matériau, suite à la réaction du laitier. En effet, à l'échéance d'environ une semaine, l'hydratation du laitier entraine un affinement important de la structure porale avec le rétrécissement du diamètre de pore critique, d'environ 700 nm à un diamètre inférieur à 10 nm dans cette étude. De plus, une diminution de la connectivité du réseau poreux est observée. Ce changement de microstructure et de structure porale conduit à une diminution du coefficient de diffusion à l'O₂ passant de $1,3.10^{-7}$ m²/s à $6,2.10^{-10}$ m²/s ainsi que de la perméabilité à l'eau liquide passant de 6,1.10⁻¹⁸ m² à 2,7.10⁻¹⁹ m². Enfin l'hydratation du laitier entraine un fort accroissement de la teneur en C-S-H passant de 14,8 % par gramme de liant à 38,7 % par gramme de liant, ce qui mène à l'augmentation significative de la surface spécifique qui passe de 98 m²/g à 263 m²/g et de la teneur en eau à l'équilibre pour une humidité relative donnée. Par conséquent, au jeune âge, les liants contenant des additions minérales sont plus sensibles au séchage que le CEM I. A long terme, le liant contenant des cendres volantes est toujours plus sensible au séchage que ceux contenant du CEM I seul. Le faible impact de la durée de cure (entre 3 jours et 28 jours), sur sa sensibilité au séchage des liants avec cendres volantes, peut donc s'expliquer par leurs lentes cinétiques de réaction qui commencent à 28 jours. A long terme, les matériaux cimentaires contenant du laitier deviennent moins sensibles au séchage que les CEM I. Pour les bétons, les tendances sont similaires, excepté que l'allongement de la durée de cure conduit à un ralentissement de la cinétique de séchage pour les trois liants ce qui peut s'expliquer par des propriétés de transports différentes de par l'ajout de granulat.

L'étude du couplage hydratation-séchage-carbonatation montre que dans le cas du CEM I, le temps de cure n'impacte pas la cinétique de carbonatation et pas non plus celle de la perte de masse. Ceci peut s'expliquer par des degrés d'hydratation similaires après un temps de séchage de 28 jours qui correspond au début de la carbonatation. En effet, avec des degrés d'hydratation similaires, la microstructure est aussi la même. Cependant, dans le cas matériaux cimentaires à base de CEM I + 60 % de laitier, l'allongement de la durée de cure conduit à un ralentissement de la cinétique de carbonatation. Ce ralentissement est dû à

l'affinement de la structure porale et à la baisse de connectivité du réseau poreux, déjà mentionnée, ralentissant la pénétration du CO₂ dans le matériau. Cependant, la cinétique de carbonatation des liants contenant des additions minérales est plus rapide que celle du CEM I. Ceci peut s'expliquer par des propriétés de transport plus importantes (la perméabilité au gaz, à l'eau liquide et le coefficient de diffusion à l' O_2) à l'état carbonaté dans le cas du CEM I + 60 % de laitier par rapport à celle du CEM I, ainsi que par une plus faible teneur en portlandite. Comme nous l'avons montré, même si à l'état sain le coefficient de diffusion du CEM I + 60 % de laitier est bien inférieur à celui du CEM I, une fois ce matériau carbonaté, le coefficient de diffusion à l'O₂ devient supérieur avec une valeur de $6,2.10^{-8}$ m²/s à celui du CEM I qui à une valeur de $1,4.10^{-8}$ m²/s. En conséquence, pour une étude comparative de la carbonatation de deux matériaux différents, il semble important de caractériser les propriétés de transport de chacun des matériaux carbonatés et non des matériaux sains afin de prédire la cinétique de carbonatation des bétons. De plus, la carbonatation entraine des changements de microstructure et du réseau poreux. En effet, la portlandite (volume molaire : 32 cm³/mol) se dissout et du carbonate de calcium (volume molaire compris entre 34 et 38 cm³/mol en fonction du polymorphe obtenu) précipite dans les vides ce qui diminue la porosité du matériau. Cependant, la décalcification des C-S-H entraine la formation d'un gel ayant une structure plus grossière ce qui cause une forte diminution de la surface spécifique comme montrée dans cette étude. Cette forte réduction de surface spécifique provoque une diminution de la teneur en eau adsorbée pour une humidité relative donnée ainsi que du degré de saturation de la zone carbonatée car la réduction de porosité n'est pas suffisante pour réduire le degré de saturation. De plus, cette décalcification des C-S-H entraine un élargissement des pores dans le cas des CEM I + 60 % de laitier ce qui facilite potentiellement la pénétration des espèces en augmentant les valeurs obtenues pour les différentes propriétés de transport.

Durant cette thèse, de nombreux résultats expérimentaux ont été générés aussi bien sur les propriétés de transport et hydriques ainsi que sur l'évolution de la microstructure et de la structure porale lors du séchage et de la carbonatation ce qui a permis de créer un banque de donnée. Elle pourra être utilisée afin d'alimenter les modèles de prédiction de durée de vie des structures en bétons armés notamment ceux du laboratoire FM²D.

Perspectives

Afin de compléter cette étude sur le couplage hydratation-transferts hydriques-carbonatation, certains aspects devront être traités :

- Premièrement, dans cette étude, il convient de rappeler que les propriétés de transport et les isothermes de sorption à la vapeur d'eau ont été caractérisées pour seulement deux liants, un seul rapport eau/liant, deux temps de cure pour les matériaux sains et carbonatés. Il serait donc intéressant d'étendre cette étude, notamment en déterminant l'impact de l'hydratation et de la carbonatation pour des liants avec d'autres additions minérales (cendres volantes, fumées de silices, métakaolin, laitiers alternatifs tel que les laitiers d'aciérie...) avec aussi plus de temps de cure comme par exemple 1, 3, 7 et 28 jours afin de mieux appréhender l'évolution du matériau. Cela permettrait de mieux comprendre les conséquences de la carbonatation de ces liant ainsi que de confirmer les observations faites dans cette étude afin d'optimiser la durée de la cure et d'améliorer la prédiction de la durée de vie des structure en béton armé.

- De plus, les résultats obtenus avec les systèmes mimics semblent prometteurs. Cependant, seuls deux systèmes ont été utilisés au cours de cette thèse. Il faudrait étendre l'étude avec des systèmes équivalents à davantage de degrés d'hydratation différents (correspondant à des âges de 1, 7, 14 et 28 jours par exemple) ainsi qu'à plus de types de liants, notamment ceux à base de cendres volantes. Cette étude permettrait de réellement conclure sur la pertinence de l'utilisation de système mimics afin de caractériser les propriétés de transport et l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau. Si leur pertinence est faite, ce serait d'une grande utilité pour les modèles de transferts hydriques couplés à l'hydratation car ils permettraient d'établir des lois de comportement des propriétés de transport et hydriques en fonction de l'âge du matériau.

- Le processus de carbonatation des matériaux cimentaires engendre un retrait. Ce dernier, s'il n'est pas libre, peut engendrer des microfissures qui présentent des chemins préférentiels pouvant accélérer la pénétration d'espèces agressives et les transferts hydriques. Il serait donc intéressant d'étudier et de quantifier ce retrait ainsi que le nombre et les caractéristiques de ces microfissures (ouverture, profondeur...) en fonction du liant. Cela permettrait de déterminer leur influence sur les propriétés de transport et donc sur les profils microstructuraux. Des outils, tels que le microscope optique ainsi que le microscope électronique à balayage couplés à l'analyse d'image, semblent être les techniques les mieux adaptées pour ce type d'étude car elles permettent de caractériser la morphologie des fissures. Pour cette étude, il faut aussi avoir une réflexion face au type de matériau utilisé. En effet, le béton ne subira pas forcément les mêmes conséquences observables que les pâtes de ciment car la présence de granulat va diminuer le volume de pâte et donc le retrait ainsi que limiter la propagation des fissures en les déviants.

- La concentration en CO_2 pour les essais de carbonatation accélérée est très discutée dans la littérature notamment la limite à partir de laquelle les changements microstructuraux ne sont plus représentatifs de la carbonatation naturelle. Cependant, peu d'auteur discute de l'impact du prétraitement et de l'humidité relative à laquelle la carbonatation est faite ainsi que de l'âge du matériau. Or, l'utilisation d'aditions minérales provoque des changements de

microstructures qui conduisent à des modifications de l'isotherme de sorption à la vapeur d'eau. De plus, les cinétiques de réaction des additions minérales sont plus lentes que celles du clinker. Il serait intéressant d'étudier l'impact de la nature du liant sur l'optimum d'humidité relative pour le test de carbonatation accélérée ainsi que de faire varier le temps de cure avant les essais de carbonatation accélérée et de les comparer à des résultats *in situ* afin de définir un temps de cure pour avoir des résultats représentatifs.

- Enfin, il semble important, dans le cas des liants contenant des additions minérales, d'utiliser les données de cette étude afin de réaliser un modèle de couplage hydratation-transferts hydriques-carbonatation pour mieux prédire la durée de vie des structures en béton armé. Certains modèles de couplage existent déjà, notamment au sein du laboratoire FM2D (Nguyen 2009; Antoine Morandeau 2013; Pradelle 2017) et pourraient être ainsi améliorés grâce aux données issues de ce manuscrit.

Bibliographie

Abbas, A., M. Carcasses, et J.-P. Ollivier. 1999. « Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation ». Materials and structures 32 (1):3-8.

Alexandre, J, et J.L Sebileau. 1998. Le laitier de haut fourneau. Livre C.T.P.L.

Arliguie, G., et H. Hornain. 2007. Grandeur associées à la durabilité des bétons. Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Aruhan, B., Yaodong Jia, et Peiyu Yan. 2012. « Natural and Accelerated Carbonation of Concrete Containing Fly Ash and GGBS after Different Initial Curing Period ». Magazine of Concrete Research 64 (2): 143-50.

Auroy, M. 2014. « Impact de la carbonation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires ». Thèse, Université Paris Est.

Auroy, M., S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, et X. Bourbon. 2015. « Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials ». Cement and Concrete Research 74: 44-58.

Bager, Dirch H., et Erik J. Sellevold. 1986. « Ice Formation in Hardened Cement Paste, Part II — Drying and Resaturation on Room Temperature Cured Pastes ». Cement and Concrete Research 16 (6): 835-44.

Bakker, R. F. M. 1993. « Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions ». Rapport du CEMIJ by Laboratorium, Ijmuidn (Paysbas).

Balayssac, J.P., Ch.H. Détriché, et J. Grandet. 1995. « Effects of Curing upon Carbonation of Concrete ». Construction and Building Materials 9 (2): 91-95.

Baquerizo, L. G., T. Matschei, K. L. Scrivener, M. Saeidpour, et L. Wadsö. 2015. « Hydration states of AFm cement phases ». Cement and Concrete Research 73 (0): 143-57.

Baroghel-Bouny, V. 1994. « Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons-Méthodes, analyse, interprétations ».

Baroghel-Bouny, V., M. Mainguy, T. Lassabatere, et O. Coussy. 1999. « Characterization and Identification of Equilibrium and Transfer Moisture Properties for Ordinary and High-Performance Cementitious Materials ». Cement and Concrete Research 29 (8): 1225-38.

Baroghel-Bouny, V. 2005. Nouvelle approche de la durabilité du béton. Indicateurs et méthodes. Ed. Techniques Ingénieur.

Baroghel-Bouny, V. 2007. « Water Vapour Sorption Experiments on Hardened Cementitious Materials ». Cement and Concrete Research 37 (3): 414-37.

Baroghel-Bouny, V. 2008. « Développement d'une approche globale, performantielle et prédictive de la durabilité des structures en béton (armé) sur la base d'indicateurs de durabilité: Bilan et perspectives... ». LCPC.

Baroghel-Bouny, V., T. Chaussadent, G. Croquette, L. Divet, J. Gawsewitch, J. Godin, D. Henry, G. Platret, et G. Villain. 2002. «Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons(méthodes de mesure et d'essai de laboratoire) ». Techniques et méthodes des Laboratoires des ponts et chaussées. Méthode.

Baron, J., et J.-P. Ollivier. 2008. La Durabilité des bétons. Paris: Presses de l'Ecole nationale des Ponts et Chaussées.

Barrett, Elliott P., Leslie G. Joyner, et Paul P. Halenda. 1951. « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms ». Journal of the American Chemical Society 73 (1): 373-80.

Bary, B., et A. Sellier. 2004. « Coupled Moisture—carbon Dioxide–calcium Transfer Model for Carbonation of Concrete ». Cement and Concrete Research 34 (10):1859-72.

Bazant, Zdenek P., et Folker H. Wittmann. 1982. « Creep and shrinkage in concrete structures ». 36

Benezet, J. C, et A Benhassaine. 1999. «Grinding and pozzolanic reactivity of quartz powders ». Powder Technology 105 (1): 167-71.

Berodier, E., et K. Scrivener. 2015. « Evolution of Pore Structure in Blended Systems ». Cement and Concrete Research 73 (juillet): 25-35.

Bertin, Matthieu, Othman Omikrine Metalssi, Véronique Baroghel-Bouny, et Baba Issa OURO KOURA. 2017. « Impact of drying and carbonation on microstructure and dimensional changes for supplementary cementitious materials (SCMs) ». 14 th International Conference on Durability of Building Materials and Components (XIV DBMC). Ghent , Belgium.

Bhatty, Javed I. 1986. «Hydration versus Strength in a Portland Cement Developed from Domestic Mineral Wastes — a Comparative Study ». Thermochimica Acta 106 (septembre):93-103.

Bier, Th A. 1986. « Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes ». MRS Online Proceedings Library Archive 85.

Black, Leon, Chris Breen, Jack Yarwood, Krassimir Garbev, Peter Stemmermann, et Biliana Gasharova. 2007. « Structural Features of C-S-H(I) and Its Carbonation in Air? A Raman Spectroscopic Study. Part II: Carbonated Phases ». Journal of the American Ceramic Society 90 (3): 908-17.

Bonen, David, et Sidney Diamond. 1992. « Occurrence of Large Silica Fume-Derived Paticles in Hydrated Cement Paste ». Cement and Concrete Research 22 (6): 1059-66.

Borges, Paulo H.R., Juliana O. Costa, Neil B. Milestone, Cyril J. Lynsdale, et Roger E. Streatfield. 2010. « Carbonation of CH and C–S–H in Composite Cement Pastes Containing High Amounts of BFS ». Cement and Concrete Research 40 (2): 284-92.

Bošnjak, Josipa, Joško Ožbolt, et Rolf Hahn. 2013. «Permeability Measurement on High Strength Concrete without and with Polypropylene Fibers at Elevated Temperatures Using a New Test Setup ». Cement and Concrete Research 53 (novembre):104-11.

Brunauer, Stephen, P. H. Emmett, et Edward Teller. 1938. « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ». Journal of the American Chemical Society 60 (2): 309-19.

Brunauer, Stephen, R.Sh Mikhail, et E.E Bodor. 1967. «Some Remarks about Capillary Condensation and Pore Structure Analysis ». Journal of Colloid and Interface Science 25 (3):353-58.

Bullard, Jeffrey W., Hamlin M. Jennings, Richard A. Livingston, Andre Nonat, George W. Scherer, Jeffrey S. Schweitzer, Karen L. Scrivener, et Jeffrey J. Thomas. 2011. « Mechanisms of Cement Hydration ». Cement and Concrete Research 41 (12): 1208-23.

Calgaro, J.A., et R. Lacroix. 1997. « Maintenance et réparation des ponts ». Presse de l'Ecole des ponts et chaussées.

Canut, Mariana Moreira Cavalcanti. 2011. « Pore structure in blended cement pastes ». PhD thesis, Technical University of Denmark, Department of Civil Engineering.

Castellote, M., et C. Andrade. 2008. « Modelling the carbonation of cementitious matrixes by means of the unreacted-core model, UR-CORE ». Cement and concrete research 38 (12):1374-84.

Castellote, Marta, Lorenzo Fernandez, Carmen Andrade, et Cruz Alonso. 2009. « Chemical Changes and Phase Analysis of OPC Pastes Carbonated at Different CO2 Concentrations ». Materials and Structures 42 (4): 515-25.

Chaussadent, T., V. Baroghel-Bouny, H. Hornain, N. Rafaï, et A. Ammouche. 2000. « Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonation process ». Proc of 5th CANMET/ACI Int. Conf. on Durability of Concrete, Barcelone 192:523-38.

Chen, Jeffrey J., Jeffrey J. Thomas, et Hamlin M. Jennings. 2006. « Decalcification Shrinkage of Cement Paste ». Cement and Concrete Research 36 (5): 801-9.

Collier, N. C., et N. B. Milestone. 2010. « The encapsulation of Mg (OH) 2 sludge in composite cement ». Cement and Concrete Research 40 (3):452-59.

Collier, N.C., J.H. Sharp, N.B. Milestone, J. Hill, et I.H. Godfrey. 2008. « The Influence of Water Removal Techniques on the Composition and Microstructure of Hardened Cement Pastes ». Cement and Concrete Research 38 (6):737-44.

Cook, Raymond A., et Kenneth C. Hover. 1999. « Mercury Porosimetry of Hardened Cement Pastes ». Cement and Concrete Research 29 (6):933-43

Daly, A.F. 1999. « Modelling of deterioration in bridges ». Rapport technique. transport Research Laboratory European Commission under transport.

De Schutter, Geert. 1999. « Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement ». Cement and Concrete Research 29 (1): 143-49.

De Weerdt, Klaartje, M. Ben Haha, G. Le Saout, Knut O. Kjellsen, Harald Justnes, et B. Lothenbach. 2011. « Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash ». Cement and Concrete Research 41 (3): 279-91.

Delagrave, Anik, Jacques Marchand, et Michel Pigeon. 1998. « Influence of microstructure on the tritiated water diffusivity of mortars ». Advanced Cement Based Materials 7 (2):60-65.

Dellinghausen, L.M., A.L.G. Gastaldini, F.J. Vanzin, et K.K. Veiga. 2012. « Total Shrinkage, Oxygen Permeability, and Chloride Ion Penetration in Concrete Made with White Portland Cement and Blast-Furnace Slag ». Construction and Building Materials 37 (décembre):652-59.

Deschner, Florian, Frank Winnefeld, Barbara Lothenbach, Sebastian Seufert, Peter Schwesig, Sebastian Dittrich, Friedlinde Goetz-Neunhoeffer, et Jürgen Neubauer. 2012. « Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash ». Cement and Concrete Research 42 (10): 1389-1400.

Di Bella, C., M. Wyrzykowski, M. Griffa, P. Termkhajornkit, G. Chanvillard, H. Stang, A. Eberhardt, et P. Lura. 2015. « Application of Microstructurally-Designed Mortars for Studying Early-Age Properties: Microstructure and Mechanical Properties ». Cement and Concrete Research, septembre.

Di Bella, Carmelo, Mateusz Wyrzykowski, et Pietro Lura. 2017. « Evaluation of the ultimate drying shrinkage of cement-based mortars with poroelastic models ». Materials and Structures 50 (1): 52.

DINH, Thi Thanh Xuan. 2012. « Etude expérimentale et numérique de l'approche physicochimique pour le matériau hétérogène : Application au matériau cimentaire soumis au dioxyde de carbone (CO2) ». Thèse, Evry Val d'Essonne.

Divet, Loïc, Robert Le Roy, et Gilles Van Rompaey. 2006. « L'hydratation des laitiers de haut fourneau ». Rapport LCPC.

Drouet, Emeline. 2012. « Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques ». ENS Cachan. 37.

Dubina, E., L. Korat, L. Black, J. Strupi-Šuput, et J. Plank. 2013. « Influence of Water Vapour and Carbon Dioxide on Free Lime during Storage at 80°C, Studied by Raman Spectroscopy ». Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 111 (juillet): 299-303.

Durdziński, Paweł T., Mohsen Ben Haha, Susan A. Bernal, Nele De Belie, Elke Gruyaert, Barbara Lothenbach, Esperanza Menéndez Méndez, John L. Provis, Axel Schöler, et Christopher Stabler. 2017. « Outcomes of the RILEM round robin on degree of reaction of slag and fly ash in blended cements ». Materials and Structures 50 (2):135.

Durdziński, Paweł T., Mohsen Ben Haha, Susan A. Bernal, Nele De Belie, Elke Gruyaert, Barbara Lothenbach, Esperanza Menéndez Méndez, John L. Provis, Axel Schöler, et Christopher Stabler. 2017. « Outcomes of the RILEM round robin on degree of reaction of slag and fly ash in blended cements ». Materials and Structures 50 (2):135.

Ekolu, S.O. 2016. « A Review on Effects of Curing, Sheltering, and CO2 Concentration upon Natural Carbonation of Concrete ». Construction and Building Materials 127 (novembre):306-20.

El-Jazairi, B., et J.M. Illston. 1980. « The Hydration of Cement Paste Using the Semi-Isothermal Method of Derivative Thermogravimetry ». Cement and Concrete Research 10 (3):361-66.

Escalante-García, J.I, et J.H Sharp. 1998. « Effect of Temperature on the Hydration of the Main Clinker Phases in Portland Cements: Part I, Neat Cements ». Cement and Concrete Research 28 (9):1245-57.

Escalante-Garcia, J.-I., et J.H. Sharp. 2004. « The Chemical Composition and Microstructure of Hydration Products in Blended Cements ». Cement and Concrete Composites 26 (8): 967-76.

Espinosa, Rosa Maria, et Lutz Franke. 2006. « Influence of the Age and Drying Process on Pore Structure and Sorption Isotherms of Hardened Cement Paste ». Cement and Concrete Research 36 (10): 1969-84.

« Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci ». 2011. Norme XP P 18-463. Afnor.

Fang, Yanfeng, et Jun Chang. 2017. « Rapid hardening β -C2S mineral and microstructure changes activated by accelerated carbonation curing ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1-9.

Fattuhi, N. I. 1986. « Carbonation of Concrete as Affected by Mix Constituents and Initial Water Curing Period ». Materials and Structures 19 (2): 131-36.

Fattuhi, N. 1988. « Concrete carbonation as influenced by curing regime ». Cement and Concrete Research 18 (3): 426-30.

Feldman, Rolf F., et Peter J. Sereda. 1968. « A model for hydrated Portland cement paste as deduced from sorption-length change and mechanical properties ». Materials and structures 1 (6):509-20.

Flatt, Robert J., George W. Scherer, et Jeffrey W. Bullard. 2011. « Why alite stops hydrating below 80% relative humidity ». Cement and Concrete Research 41 (9): 987-92.

Fraay, A.L.A., J.M. Bijen, et Y.M. de Haan. 1989. « The Reaction of Fly Ash in Concrete a Critical Examination ». Cement and Concrete Research 19 (2): 235-46.

Fredlund, Delwyn G., et Anqing Xing. 1994. « Equations for the soil-water characteristic curve ». Canadian geotechnical journal 31 (4):521-32.

Galan, I., F.P. Glasser, D. Baza, et C. Andrade. 2015. « Assessment of the Protective Effect of Carbonation on Portlandite Crystals ». Cement and Concrete Research 74 (août):68-77.

Gallé, C. 2001. « Effect of Drying on Cement-Based Materials Pore Structure as Identified by Mercury Intrusion Porosimetry ». Cement and Concrete Research 31 (10):1467-77.

Garboczi, Edward J. 1990. « Permeability, Diffusivity, and Microstructural Parameters: A Critical Review ». Cement and Concrete Research 20 (4):591-601.

Gastaldini, F.J. Vanzin, et K.K. Veiga. 2012. « Total Shrinkage, Oxygen Permeability, and Chloride Ion Penetration in Concrete Made with White Portland Cement and Blast-Furnace Slag ». Construction and Building Materials 37 (décembre): 652-59.

Genuchten, M. Th. van. 1980. « A Closed-Form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils1 ». Soil Science Society of America Journal 44 (5): 892.

Girão, A.V., I.G. Richardson, R. Taylor, et R.M.D. Brydson. 2010. « Composition, Morphology and Nanostructure of C–S–H in 70% White Portland Cement–30% Fly Ash Blends Hydrated at 55° C. » Cement and Concrete Research 40 (9): 1350-59.

Glasser, F.P., A. Kindness, et S.A. Stronach. 1999. « Stability and Solubility Relationships in AFm Phases ». Cement and Concrete Research 29 (6): 861-66.

Glasser, F., M. Tyrer, et K. Quillin. 1999. « The chemistry of blended cements and backfills intended for use in radioactive waste disposal ». Environment Agency.

Grandet, J. 1975. « Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux ». Thèse, Toulouse: Université Paul Sabatier.

Godin, J. 2000. « Détermination de la perméabilité et de la diffusivité à la vapeur d'eau d'un béton par la méthode à la coupelle ». Actes des Journées Techniques des LPC, 65-71. Bordeaux.

Granju, J.L., et J. Grandet. 1988. « Characterization of the Hydration State of Portland Cement Pastes ». Cement and Concrete Research 18 (6): 886-94.

Groves, Geoffrey W., Adrian Brough, Ian G. Richardson, et Christopher M. Dobson. 1991. « Progressive Changes in the Structure of Hardened C3S Cement Pastes Due to Carbonation ». Journal of the American Ceramic Society 74 (11): 2891-96.

Gruyaert, Elke, Philip Van den Heede, et Nele De Belie. 2013. « Carbonation of Slag Concrete: Effect of the Cement Replacement Level and Curing on the Carbonation Coefficient – Effect of Carbonation on the Pore Structure ». Cement and Concrete Composites 35 (1): 39-48.

Gui, Qiang, Minfeng Qin, et Kefei Li. 2016. « Gas Permeability and Electrical Conductivity of Structural Concretes: Impact of Pore Structure and Pore Saturation ». Cement and Concrete Research 89 (novembre):109-19.

Guirado, F, S Galí, et S Chinchón. 2000. « Quantitative Rietveld Analysis of Aluminous Cement Clinker Phases ». Cement and Concrete Research 30 (7):1023-29.

Hadj-sadok, Ahmed, Said Kenai, Luc Courard, et Anne Darimont. 2011. « Microstructure and Durability of Mortars Modified with Medium Active Blast Furnace Slag ». Construction and Building Materials 25 (2): 1018-25.

Haha, M. Ben, K. De Weerdt, et B. Lothenbach. 2010. « Quantification of the Degree of Reaction of Fly Ash ». Cement and Concrete Research 40 (11): 1620-29.

Halamickova, Pavla, Rachel J. Detwiler, Dale P. Bentz, et Edward J. Garboczi. 1995. « Water permeability and chloride ion diffusion in Portland cement mortars: relationship to sand content and critical pore diameter ». Cement and concrete research 25 (4): 790-802.

Hanehara, Shunsuke, Fuminori Tomosawa, Makoto Kobayakawa, et KwangRyul Hwang. 2001. « Effects of water/powder ratio, mixing ratio of fly ash, and curing temperature on pozzolanic reaction of fly ash in cement paste ». Cement and Concrete Research 31 (1):31-39.

Hedenblad, Göran. 1994. «Moisture Permeability of mature concrete and cement paste ». MRS Online Proceedings Library Archive 370.

Herterich, Julia. 2017. « Microstructure and phase assemblage of low-clinker cements during early stages of carbonation ». Thèse, University of Leeds.

Houst, Y. F. 1997. « Carbonation shrinkage of hydrated cement paste ». Proc. 4th CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete, 481-91. CANMET, Ottawa, Canada.

Houst, Yves F., et Folker H. Wittmann. 1994. « Influence of Porosity and Water Content on the Diffusivity of CO2 and O2 through Hydrated Cement Paste ». Cement and Concrete Research 24 (6): 1165-76.

Huet, Bruno. 2015. « Comportement à la corrosion des armatures dans un béton carbonaté. Influence de la chimie de la solution interstitielle et d'une barrière de transport ». Thèse, Institut national des sciences appliquées de Lyon.

Ishida, Tetsuya, Koichi Maekawa, et Masoud Soltani. 2004. « Theoretically identified strong coupling of carbonation rate and thermodynamic moisture states in micropores of concrete ». Journal of Advanced Concrete Technology 2 (2):213-22.

Jennings, Hamlin M., et Paul D. Tennis. 1994. « Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes ». Journal of the American Ceramic Society 77 (12): 3161-72.

Jennings, S.G. 1988. « The Mean Free Path in Air ». Journal of Aerosol Science 19 (2): 159-66.

Jennings, Hamlin M., Jeffrey J. Thomas, Julia S. Gevrenov, Georgios Constantinides, et Franz-Josef Ulm. 2007. « A Multi-Technique Investigation of the Nanoporosity of Cement Paste ». Cement and Concrete Research 37 (3): 329-36.

Jennings, Hamlin M., Aditya Kumar, et Gaurav Sant. 2015. « Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms ». Cement and Concrete Research 76:27-36.

Jensen, O.Mejlhede, P.Freiesleben Hansen, E.E. Lachowski, et F.P. Glasser. 1999. « Clinker Mineral Hydration at Reduced Relative Humidities ». Cement and Concrete Research 29 (9): 1505-12.

Kamimura, Katsuro, Peter J. Sereda, et Edwin George Swenson. 1965. « Changes in weight and dimensions in the drying and carbonation of Portland cement mortars ». Magazine of Concrete Research 17 (50): 5-14.

Katz, A. J., et A. H. Thompson. 1986. « Quantitative prediction of permeability in porous rock ». Physical review B 34 (11):8179.

Khatri, R.P., V. Sirivivatnanon, et W. Gross. 1995. « Effect of Different Supplementary Cementitious Materials on Mechanical Properties of High Performance Concrete ». Cement and Concrete Research 25 (1): 209-20.

Khunthongkeaw, J., S. Tangtermsirikul, et T. Leelawat. 2006. « A Study on Carbonation Depth Prediction for Fly Ash Concrete ». Construction and Building Materials 20 (9): 744-53.

Kobayashi, K., K. Suzuki, et Y. Uno. 1994. «Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H ». Cement and Concrete Research 24 (1):55-61.

Kocaba, Vanessa. 2009. « Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags ». Thèse, Ecole Polytechnique Férérale de Lausane.

Kocaba, Vanessa, Emmanuel Gallucci, et Karen L. Scrivener. 2012. « Methods for Determination of Degree of Reaction of Slag in Blended Cement Pastes ». Cement and Concrete Research 42 (3): 511-25.

Kollek, J. J. 1989. «The determination of the permeability of concrete to oxygen by the Cembureau method—a recommendation ». Materials and structures 22 (3):225-30.

Kulik, Dmitrii A., et Michael Kersten. 2001. « Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems: II, end-member stoichiometries of ideal calcium silicate hydrate solid solutions ». Journal of the American Ceramic Society 84 (12):3017-26.

Lachowski, E.E., et Sidney Diamond. 1983. « Investigation of the Composition and Morphology of Individual Particles of Portland Cement Paste: 1. CSH Gel and Calcium Hydroxide Particles ». Cement and Concrete Research 13 (2): 177-85.

Larrard, François de, et Véronique Baroghel-Bouny. 2000. « Vieillissement des bétons en milieu naturel: une expérimentation pour le XXIe siècle ».

Leemann, Andreas, et Fabrizio Moro. 2017. « Carbonation of concrete: the role of CO2 concentration, relative humidity and CO2 buffer capacity ». Materials and Structures 50 (1): 30.

Lo, Y., et H.M. Lee. 2002. « Curing Effects on Carbonation of Concrete Using a Phenolphthalein Indicator and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy ». Building and Environment 37 (5): 507-14.

Lothenbach, Barbara, et Frank Winnefeld. 2006. «Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement ». Cement and Concrete Research 36 (2):209-26.

Lothenbach, Barbara, Karen Scrivener, et R.D. Hooton. 2011. « Supplementary Cementitious Materials ». Cement and Concrete Research 41 (12): 1244-56.

Luke K. et E. Lachowski. 2008. « Internal Composition of 20-Year-Old Fly Ash and Slag-Blended Ordinary Portland Cement Pastes ». Journal of the American Ceramic Society 91 (12): 4084-92.

Mainguy, Marc, Olivier Coussy, et Robert Eymard. 1999. Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux. application au séchage des matériaux à base de ciment.

Matschei, Thomas, Barbara Lothenbach, et Fredrik P. Glasser. 2007. « Thermodynamic Properties of Portland Cement Hydrates in the System CaO–Al2O3–SiO2–CaSO4–CaCO3–H2O ». Cement and Concrete Research 37 (10): 1379-1410.

Matsushita, Fumiaki, Yoshimichi Aono, et Sumio Shibata. 2000. «Carbonation degree of autoclaved aerated concrete ». Cement and concrete research 30 (11):1741-45.

Matsushita, Fumiaki, Yoshimichi Aono, et Sumio Shibata. 2004. « Calcium Silicate Structure and Carbonation Shrinkage of a Tobermorite-Based Material ». Cement and Concrete Research 34 (7):1251-57.

McBain, James W. 1935. « An Explanation of Hysteresis in the Hydration and Dehydration of Gels ». Journal of the American Chemical Society 57 (4): 699-700.

Meducin, F. 2001. « Etudes des phases silicatées du ciment hydraté sous haute pression et haute température ». Thèse, Paris: Université Paris 6.

Meller, Nicola, Konstantinos Kyritsis, et Christopher Hall. 2009. «The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β -anhydrite: An in-situ synchrotron X-ray diffraction study ». Journal of Solid State Chemistry 182 (10):2743-47.

Monlouis-Bonnaire, J.P., J. Verdier, et B. Perrin. 2004. « Prediction of the Relative Permeability to Gas Flow of Cement-Based Materials ». Cement and Concrete Research 34 (5): 737-44.

Monteagudo, S.M., A. Moragues, J.C. Gálvez, M.J. Casati, et E. Reyes. 2014. « The Degree of Hydration Assessment of Blended Cement Pastes by Differential Thermal and Thermogravimetric Analysis. Morphological Evolution of the Solid Phases ». Thermochimica Acta 592 (septembre):37-51.

Morandeau, A., M. Thiéry, et P. Dangla. 2015. « Impact of Accelerated Carbonation on OPC Cement Paste Blended with Fly Ash ». Cement and Concrete Research 67 (janvier): 226-36.

Morandeau, Antoine. 2013. « Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite ». Thèse, Université Paris Est.

Mualem, Yechezkel. 1976. « A New Model for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Porous Media ». Water Resources Research 12 (3): 513-22.

Namoulniara, Kevin Diatto. 2015. « Etude expérimentale de la diffusion du CO2 et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker ». Thèse, Université de La Rochelle.

Narang, K. C., et S. K. Chopra. 1983. « Studies on alkaline activation of BF, steel and alloy slags ». Silicates industriels 48 (9):175-82.

« NF EN ISO 12572 ». 2016. Norme, Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment-Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau-Méthode de la coupelle.

« NF P18-459 ». 2010. Norme, Béton-Essai pour béton durci-Essai de porosité et de masse volumique.

Ngala, V.T., et C.L. Page. 1997. « Effects of Carbonation on Pore Structure and Diffusional Properties Properties of Hydrated Cement Pastes ». Cement and Concrete Research 27 (7): 995-1007.

Nguyen, Manh Dat. 2009. « Modélisation des couplages entres hydratation et dessication des matériaux cimentaires à l'issue de décoffrage. Etude de la dégradation des propriétés de transfert ». Thèse, Paris, Ecole Nationale des ponts et chaussées.

Nishikawa, T., K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, et T. Takebe. 1992. « Decomposition of Synthesized Ettringite by Carbonation ». Cement and Concrete Research 22 (1): 6-14.

Nonat, André. 2004. « The Structure and Stoichiometry of C-S-H ». Cement and Concrete Research 34 (9): 1521-28.

Ochiai, T. 1993. «Carbonation of autoclaved light-weight concretes ». Gypsum and Lime 242:22-31.

Odler, Ivan. 2003. « The BET-Specific Surface Area of Hydrated Portland Cement and Related Materials ». Cement and Concrete Research 33 (12):2049-56.

Ollivier, J. P., A. Vichot, et ATILH. 2008. La durabilité des bétons. Presses de l'école nationals des ponts et chaussées.

Ollivier, Jean-Pierre, Jean-Michel Torrenti, et Myriam Carcasses. 2013. « The Fundamentals of Diffusion ». Physical Properties of Concrete and Concrete Constituents, 195-277.

Olson, R.A., et H.M. Jennings. 2001. « Estimation of C-S-H Content in a Blended Cement Paste Using Water Adsorption ». Cement and Concrete Research 31 (3): 351-56.

Omikrine Metalssi, Othman. 2006. « Etude des couplages hydratation-échanges hydriquescarbonatation dans les mortiers modifiés polymères ». Thèse, Université de La Rochelle.

Omikrine Metalssi, Othman, Abdelkarim Aït-Mokhtar, Philippe Turcry, et Bertrand Ruot. 2012. « Consequences of Carbonation on Microstructure and Drying Shrinkage of a Mortar with Cellulose Ether ». Construction and Building Materials 34 (septembre):218-25.

Pacheco Torgal, F., S. Miraldo, J.A. Labrincha, et J. De Brito. 2012. « An Overview on Concrete Carbonation in the Context of Eco-Efficient Construction: Evaluation, Use of SCMs and/or RAC ». Construction and Building Materials 36 (novembre): 141-50.

Pane, Ivindra, et Will Hansen. 2005. « Investigation of Blended Cement Hydration by Isothermal Calorimetry and Thermal Analysis ». Cement and Concrete Research 35 (6):1155-64.

Papadakis, Vagelis G., Costas G. Vayenas, et Michael N. Fardis. 1991. « Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem ». Chemical Engineering Science 46 (5-6): 1333-38.

Papadakis, V. G., M. N. Fardis, et C. G. Vayenas. 1992. « Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation ». Materials and Structures 25 (5): 293-304.

Papadakis, Vagelis G. 1999. « Effect of Fly Ash on Portland Cement Systems ». Cement and Concrete Research 29 (11): 1727-36.
Papadakis, Vagelis G. 2000. «Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress ». Cement and concrete research 30 (2):291-99.

Parrott, L. J. 1987. A review of carbonation in reinforced concrete.

Parrott, L. J. 1992. « Carbonation, moisture and empty pores ». Advances in Cement Research 4 (15): 111-18.

Parrott, L. J. 1996. « Some Effects of Cement and Curing upon Carbonation and Reinforcement Corrosion in Concrete ». Materials and Structures 29 (3): 164-73.

Patel, R. G., D. C. Killoh, L. J. Parrott, et W. A. Gutteridge. 1988. « Influence of Curing at Different Relative Humidities upon Compound Reactions and Porosity in Portland Cement Paste ». Materials and Structures 21 (3): 192-97.

Peter, M. A., Adrian Muntean, S. A. Meier, et M. Böhm. 2008. « Competition of several carbonation reactions in concrete: A parametric study ». Cement and Concrete Research 38 (12):1385-93.

Picandet, Vincent, Abdelhafid Khelidj, et Hervé Bellegou. 2009. « Crack effects on gas and water permeability of concretes ». Cement and Concrete Research 39 (6):537-47.

Pihlajavaara, S. E. 1968. « Some Results of the Effect of Carbonation on the Porosity and Pore Size Distribution of Cement Paste ». Matériaux et Constructions 1 (6): 521-27.

Pollet, V., J.C. Dooms, et P. Mosselmans. 2007. « Revention de la corrosion des armatures par carbonatation du béton », CSTC contact, 15 (mars).

Poulsen, Søren Lundsted. 2010. « Methodologies for measuring the degree of reaction in Portland cement blends with supplementary cementitious materials by 29Si and 27A1 MAS NMR spectroscopy ». Thèse, Aarhus Universitetsforlag.

Powers, Treval Clifford. 1960. « Physical Properties of Cement Paste ». Proceedings of 4th International Conference on the Chemistry of Cement, 43, Vol. 2:577-613. Washington: U.S. National Bureau of Standards Monograph.

Powers, Treval Clifford, et Theodore Lucius Brownyard. 1946. « Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste ». In Journal Proceedings, 43:101-32.

Powers, Treval Clifford. 1962. « A hypothesis on carbonation shrinkage ». J Res Dev Labs Portland Cement Ass.

Pradelle, Sylvain. 2017. « Evaluation de la durée de vie du béton armé : approche numérique globale vis-à-vis de la pénétration d'agents aggressifs ». Thèse, Université Paris Est.

Ramachandran, Vangipuram Seshachar, Ralph M. Paroli, James J. Beaudoin, et Ana H. Delgado. 2002. Handbook of thermal analysis of construction materials. William Andrew.

Ranaivomanana, H., J. Verdier, A. Sellier, et X. Bourbon. 2011. « Toward a Better Comprehension and Modeling of Hysteresis Cycles in the Water Sorption–desorption Process for Cement Based Materials ». Cement and Concrete Research 41 (8):817-27.

Richardson, I. G., et G. W. Groves. 1992. « Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag ». Journal of Materials Science 27 (22):6204-12.

Richardson, I. G., A. R. Brough, G. W. Groves, et C. M. Dobson. 1994. « The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (CSH) phase ». Cement and Concrete Research 24 (5):813-29.

Richardson, I.G. 2008. « The Calcium Silicate Hydrates ». Cement and Concrete Research 38 (2): 137-58.

Rivas-Mercury, J. M., P. Pena, A. H. De Aza, et X. Turrillas. 2008. « Dehydration of Ca 3 Al 2 (SiO 4) y (OH) 4 $(3-y)(0 \le y \le 0.176)$ studied by neutron thermodiffractometry ». Journal of the European Ceramic Society 28 (9):1737-48.

Saeidpour, M., et L. Wadsö. 2015. « Moisture Equilibrium of Cement Based Materials Containing Slag or Silica Fume and Exposed to Repeated Sorption Cycles ». Cement and Concrete Research 69 (mars):88-95.

Saeidpour, M., et L. Wadsö. 2016a. « Moisture diffusion coefficients of mortars in absorption and desorption ». Cement and Concrete Research 83:179-87.

Saeidpour, M., et L. Wadsö. 2016b. « The influence of sorption hysteresis on diffusion coefficients represented with different moisture potentials ». Cement and Concrete Research 90:1-5.

Saetta, Anna V., Bernhard A. Schrefler, et Renato V. Vitaliani. 1995. « 2D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials ». Cement and Concrete research 25 (8):1703-12.

Saillio, Mickaël. 2012. « Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique ». Thèse, Université Paris Est.

Sauman, Zdenek, et Vladimír Lach. 1972. « Long-Term Carbonization of the Phases 3CaO.Al2O3.6H2O and 3CaO.Al2O3.SiO2.4H2 ». Cement and Concrete Research 2 (4): 435-46.

Scarlett, Nicola VY, et Ian C. Madsen. 2006. « Quantification of phases with partial or no known crystal structures ». Powder Diffraction 21 (4):278-84.

Scrivener, Karen L., Barbara Lothenbach, Nele De Belie, Elke Gruyaert, Jørgen Skibsted, Ruben Snellings, et Anya Vollpracht. 2015. « TC 238-SCM: Hydration and Microstructure of Concrete with SCMs: State of the Art on Methods to Determine Degree of Reaction of SCMs ». Materials and Structures 48 (4):835-62.

Scrivener, K.L., T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, et E. Bermejo. 2004. « Quantitative Study of Portland Cement Hydration by X-Ray Diffraction/Rietveld Analysis and Independent Methods ». Cement and Concrete Research 34 (9):1541-47.

Sercombe, J., R. Vidal, C. Gallé, et F. Adenot. 2007. « Experimental Study of Gas Diffusion in Cement Paste ». Cement and Concrete Research 37 (4): 579-88.

Sevelsted, Tine F., et Jørgen Skibsted. 2015. « Carbonation of C–S–H and C–A–S–H Samples Studied by 13C, 27Al and 29Si MAS NMR Spectroscopy ». Cement and Concrete Research 71 (mai): 56-65.

Sing, K. S. W. 1985. « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) ». Pure and Applied Chemistry 57 (4).

Sisomphon, Kritsada, et Lutz Franke. 2007. « Carbonation Rates of Concretes Containing High Volume of Pozzolanic Materials ». Cement and Concrete Research 37 (12): 1647-53.

Soja, Wioletta, Hamed Maraghechi, Pawel Durdziński, et Karen Scrivener. 2017. « Evolution of microstructure and phase assemblage in blended cement pastes exposed to natural carbonation ». 14 th International Conference on Durability of Building Materials and Components(XIV DBMC), 389-95. Gent, Belgium.

Song, Ha-Won, et Seung-Jun Kwon. 2007. «Permeability Characteristics of Carbonated Concrete Considering Capillary Pore Structure ». Cement and Concrete Research 37 (6):909-15.

Stephant, Sylvain. 2015. « Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires ». Thèse, Université de Bourgogne.

Stepkowska, Ewa T., J. L. Pérez-Rodriguez, M. J. Sayagués, et J. M. Martinez-Blanes. 2003. « Calcite, Vaterite and Aragonite Forming on Cement Hydration from Liquid and Gaseous Phase ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 73 (1): 247-69.

Sulapha, P., S. F. Wong, T. H. Wee, et S. Swaddiwudhipong. 2003. « Carbonation of Concrete Containing Mineral Admixtures ». Journal of Materials in Civil Engineering 15 (2): 134-43.

Suzuki, Kazutaka, Tadahiro Nishikawa, et Suketoshi Ito. 1985. « Formation and Carbonation of C-S-H in Water ». Cement and Concrete Research 15 (2):213-24.

Swenson, Edwin George, et Peter J. Sereda. 1968. «Mechanism of the carbonatation shrinkage of lime and hydrated cement ». Journal of Applied Chemistry 18 (4):111-17.

Tada, Shinsaku, et Kazumasa Watanabe. 2005. « Dynamic determination of sorption isotherm of cement based materials ». Cement and concrete research 35 (12):2271-77.

Tai, Clifford Y., et F.-B. Chen. 1998. « Polymorphism of CaCO3, Precipitated in a Constant-Composition Environment ». AIChE Journal 44 (8): 1790-98.

Tänzer, Ricarda, Anja Buchwald, et Dietmar Stephan. 2015. « Effect of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag ». Materials and Structures 48 (3): 629-41.

Taylor, Harry FW. 1997. Cement chemistry. Thomas Telford.

Taylor, R., I. G. Richardson, et R. M. D. Brydson. 2010. « Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag ». Cement and Concrete Research 40 (7):971-83.

Termkhajornkit, Pipat, Quoc Huy Vu, Rémi Barbarulo, Sophie Daronnat, et Gilles Chanvillard. 2014. « Dependence of Compressive Strength on Phase Assemblage in Cement Pastes: Beyond Gel–space Ratio — Experimental Evidence and Micromechanical Modeling ». Cement and Concrete Research 56 (février):1-11.

Termkhajornkit, Pipat, Rémi Barbarulo, et Gilles Chanvillard. 2015. « Microstructurally-Designed Cement Pastes: A Mimic Strategy to Determine the Relationships between Microstructure and Properties at Any Hydration Degree ». Cement and Concrete Research 71 (mai): 66-77.

Thiery, M., G. Villain, et W. Jaafar. 2003. « Estimation de la perméabilité des matériaux cimentaires par porosimétrie au mercure ». Bulletin du groupe francophone d'humidimétrie et transferts en milieux poreux (GFHN) 49:139-44.

Thiery, Mickaël. 2005. « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires ». Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.

Thiery, Mickaël, Véronique Baroghel-Bouny, Nicolas Bourneton, Géraldine Villain, et Christian Stéfani. 2007. « Modélisation du séchage des bétons : Analyse des différents modes de transfert hydrique », Revue européenne de génie civil, 11 (5): 541-77.

Thiery, Mickaël, Véronique Baroghel-Bouny, Antoine Morandeau, et Patrick Dangla. 2012. « Impact of Carbonation on the Microstructure and Transfert Properties of Cement-Based Materials ». Transfert. Ecole centrale de Lille.

Thiery, Mickael, Christian Cremona, et Véronique Baroghel-Bouny. 2012. « Application of the reliability theory to the assessment of carbonation-induced corrosion risk of rebars ». European Journal of Environmental and Civil Engineering 16 (3-4): 273-87.

Thiery, Mickaël, Paméla Faure, Antoine Morandeau, Gérard Platret, Jean-François Bouteloup, Patrick Dangla, et Véronique Baroghel-Bouny. 2011. « Effect of Carbonation on the Microstructure and Moisture Properties of Cement-Based Materials ». Proc. XIIth International Conference on Durability of Building Materials and Components. Porto -Portugal.

Thomas, Jeffrey J., John Hsieh, et Hamlin M. Jennings. 1996. « Effect of carbonation on the nitrogen BET surface area of hardened Portland cement paste ». Advanced Cement Based Materials 3 (2):76-80.

Turcry, Ph., F. Gendron, et A. Aït-Mokhtar. 2017. « CO2 diffusion in cementitious materials made with blast furnace slag - influence of an accelerated carbonation ». Proc. 2nd International RILEM/COST Conference on Early Age Cracking and Serviceability in Cement-based Materials and Structures, 883-87. Brussels, Belgium.

Tuutti, Kyösti. 1982. « Corrosion of steel in concrete ». Thèse, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.

Uchikawa, Hiroshi, Kenji Ogawa, et Shunichiro Uchida. 1985. « Influence of Character of Clinker on the Early Hydration Process and Rheological Property of Cement Paste ». Cement and Concrete Research 15 (4): 561-72.

Van den Heede, P., E. Gruyaert, et N. De Belie. 2010. « Transport Properties of High-Volume Fly Ash Concrete: Capillary Water Sorption, Water Sorption under Vacuum and Gas Permeability ». Cement and Concrete Composites 32 (10):749-56.

Vénuat, M. 1978. « Relations entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton ». Annales de l'ITBTP, 364:42-47.

Villagrán-Zaccardi, Yury, Elke Gruyaert, et Nele De Belie. 2016. « Comparison of reaction degrees of slag and fly ash obtained by thermogravimetry and selactive dissolution ». , Concrete with Supplementary Cementitious Materials:51-60. Lyngby, Denmark: Ole M. Jensen, Konstantin Kovler and Nele De Belie.

Villain, Géraldine, Véronique Baroghel-Bouny, Carmen Kounkou, et Chongyué Hua. 2001. « Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons ». Revue française de génie civil 5 (2-3):251-68.

Villain, Géraldine, et Mickaël Thiery. 2005. « Impact of Carbonation on Microstructure and Transport Properties of Concrete ». Proc. Xth International Conférence On Durability of Building Materials and Components . Lyon, France.

Villain, Geraldine, et Gerard Platret. 2006. « Two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete ». ACI materials journal 103 (4):265-71.

Villain, Géraldine, Mickaël Thiery, et Gérard Platret. 2007. « Measurement Methods of Carbonation Profiles in Concrete: Thermogravimetry, Chemical Analysis and Gammadensimetry ». Cement and Concrete Research 37 (8): 1182-92.

Wang, Qiang, Peiyu Yan, Jianwei Yang, et Bo Zhang. 2013. « Influence of Steel Slag on Mechanical Properties and Durability of Concrete ». Construction and Building Materials 47 (octobre): 1414-20.

Wong, H. S., N. R. Buenfeld, J. Hill, et A. W. Harris. 2007. « Mass transport properties of mature wasteform grouts ». Advances in cement research 19 (1):35.

Wong, H. S., M. Zobel, N. R. Buenfeld, et R. W. Zimmerman. 2009. « Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying ». Mag. Concr. Res 61 (8):571-89.

Wu, Z., H. S. Wong, et N. R. Buenfeld. 2017. « Transport properties of concrete after dryingwetting regimes to elucidate the effects of moisture content, hysteresis and microcracking ». Cement and Concrete Research 98:136-54.

« XP P18-463 ». 2011. Norme, Bétons-Essai de perméabilité aux gaz sur béton durci.

Yalçınkaya, Çağlar, et Halit Yazıcı. 2017. « Effects of Ambient Temperature and Relative Humidity on Early-Age Shrinkage of UHPC with High-Volume Mineral Admixtures ». Construction and Building Materials 144 (juillet): 252-59.

Younsi, Akli. 2011. « Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales ». Thèse, Université de La Rochelle.

Zhang, Jie, et George W. Scherer. 2011. « Comparison of Methods for Arresting Hydration of Cement ». Cement and Concrete Research 41 (10):1024-36.

Zhang, Zhidong. 2014. « Modelisation de l'hystérésis hydrique dans les matériaux cimentaires et de son effet sur les tranferts d'humidité ». Thèse, IFSTTAR: Université Paris Est.

Zhang, Zhidong, Mickaël Thiery, et Véronique Baroghel-Bouny. 2015. «Numerical Modelling of Moisture Transfers with Hysteresis within Cementitious Materials: Verification and Investigation of the Effects of Repeated Wetting–drying Boundary Conditions ». Cement and Concrete Research 68 (février):10-23.

Zeng, Qiang, Kefei Li, Teddy Fen-chong, et Patrick Dangla. 2012. « Pore Structure Characterization of Cement Pastes Blended with High-Volume Fly-Ash ». Cement and Concrete Research 42 (1): 194-204.

Zhou, Q., et F. P. Glasser. 2000. « Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite ». Advances in cement research 12 (3):131-36.

Zhou, Q., et F. P. Glasser. 2001. « Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 C ». Cement and Concrete Research 31 (9):1333-39.

Annexe A : calcul de formulation d'un système mimics pour une pâte de ciment contenant un liant binaire

Annexe A : Calcul de formulation d'un système mimics pour une pâte de ciment contenant un liant binaire

L'objectif du système mimic est d'obtenir un matériau avec une microstructure figée équivalente à celle d'un matériau réel pour un degré d'hydratation donné. Par la suite, ce système mimic peut être utilisé pour réaliser des mesures de propriétés du matériau qui prennent un temps trop long par rapport à la cinétique d'évolution de la microstructure comme les isothermes de sorption ou le retrait (C. Di Bella et al. 2015; Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015).

Glossaire utilisé dans cette annexe :

 m_{OPC}^{R} : masse d'OPC dans le système réel

 m_{OPC}^{M} : masse d'OPC dans le système mimic

 m_{add}^{R} : masse de l'addition minérale dans le système réel

 m_{add}^{M} : masse de l'addition minérale dans le système mimic

 m_{Q1}^{M} : masse de quartz remplaçant la partie de l'OPC ne s'étant pas hydratée dans le système mimic

 m_{Q2}^{M} : masse de quartz remplaçant la partie de l'addition minérale ne s'étant pas hydratée dans le système mimic

 V_{OPC}^{R} : volume d'OPC dans le système réel

 $V_{OPC_nr}^R$: volume d'OPC n'ayant pas réagi pour le degré d'hydratation voulu dans le système réel

 V_{OPC}^{M} : volume d'OPC dans le système mimic

 V_{add}^{R} : volume de l'addition minérale dans le système réel

 $V_{add_nr}^R$: volume de l'addition minérale n'ayant pas réagi pour le degré d'hydratation voulu dans le système réel

 V_{add}^{M} : volume de l'addition minérale dans le système mimic

 V_{Q1}^{M} : volume de quartz remplaçant la partie de l'OPC ne s'étant pas hydraté dans le système mimic

 V_{Q2}^{M} : volume de quartz remplaçant la partie de l'addition minérale ne s'étant pas hydraté dans le système mimic

 ρ_{OPC} : masse volumique de l'OPC

 ρ_{add} : masse volumique de l'addition minérale

 ρ_0 : masse volumique du quartz

 α_{OPC} : degré d'hydratation du clinker

 α_{add} : degré d'hydratation de l'addition

1. Cas général

Pour figer la microstructure, le volume de clinker et celui de l'addition minérale n'ayant pas réagi sont remplacés par le même volume d'un matériau inerte possédant une distribution de taille de particules similaires (voir Figure 38), dans notre cas nous utilisons du quartz.



Figure 147: Principe des systèmes mimics (Termkhajornkit, Barbarulo, et Chanvillard 2015) Calcul de la quantité d'OPC ou d'addition :

$$V_i^M = \alpha_i \cdot V_i^R \tag{79}$$

$$m_i^M = V_i^M \cdot \rho_i = \alpha_i \cdot V_i^R \cdot \rho_i \tag{80}$$

Avec i= OPC ou add

Calcul de la quantité de quartz :

$$V_i^M = V_{j_nr}^R = (1 - \alpha_j) \cdot V_j^R \tag{81}$$

$$m_i^M = V_i^M \cdot \rho_i = (1 - \alpha_j) \cdot \frac{m_j^R}{\rho_j} \cdot \rho_i$$
(82)

Avec i= Q1 et j=OPC ou i=Q2 et j=add

2. Cas pratique avec le calcul pour le système mimic de la pâte de CEM I + 60 % de laitier (GGBS)

Pour que le calcul puisse être effectué, la formulation du matériau réel (Tableau 43), les masses volumiques des différents solides (Tableau 44) ainsi que les degrés d'hydratation de l'OPC et du laitier sont nécessaires. Après 3 jours de cure, le degré d'hydratation est de 80% pour le clinker et 32% pour le laitier. Dans ce cas, deux quartz sont utilisés car les distributions de tailles de particules ne sont pas les même entre l'OPC et le laitier. Le quartz C400 sert à substituer l'OPC et le quartz C480 pour le laitier.

Tableau 43 : Formulation de	e la pâte d	le CEM I + 60	% de laitier (P68	5)
-----------------------------	-------------	---------------	-------------------	----

Pâte de ciment	P6S
CEM I (kg/m ³)	442,3
Laitier (GGBS) (kg/m ³)	616,3
Cendres volantes (kg/m ³)	0
Eau (L/m ³)	630

Annexe A : calcul de formulation d'un système mimics pour une pâte de ciment contenant un liant binaire

Matière première	Masse volumique (kg/m ³)
CEM I	3175
Quartz C400	2650
Laitier	2945
Quartz C480	2650

Tableau 44 : Masse volumique des solides utilisés

Calcul pour la fraction OPC et C400 :

$$m_{OPC}^{M} = V_{OPC}^{M} \cdot \rho_{OPC} = \alpha_{OPC} \cdot V_{OPC}^{R} \cdot \rho_{OPC} = \alpha_{OPC} \cdot m_{OPC}^{R}$$
(83)

$$m_{OPC}^{M} = 0.80 \cdot 442.3 = 353.84 \tag{84}$$

$$m_{C400}^{M} = V_{C400}^{M} \cdot \rho_{C400} = (1 - \alpha_{OPC}) \cdot \frac{m_{OPC}^{R}}{\rho_{OPC}} \cdot \rho_{C400}$$
(85)

$$m_{C400}^{M} = (1 - 0.80) \cdot \frac{442.3}{3175} \cdot 2650 = 73.84$$
(86)

Calcul pour la fraction de laitier et C480 :

$$m_{Laitier}^{M} = \alpha_{Laitier} \cdot m_{laitier}^{R}$$
(87)

$$m_{Laitier}^{M} = 0,32 \cdot 616,3 = 197,2 \tag{88}$$

$$m_{C480}^{M} = V_{C480}^{M} \cdot \rho_{C480} = (1 - \alpha_{Laitier}) \cdot \frac{m_{Laitier}^{R}}{\rho_{Laitier}} \cdot \rho_{C480}$$
(89)

$$m_{C480}^{M} = (1 - 0.32) \cdot \frac{616.3}{2945} \cdot 2650 = 377.1 \tag{90}$$

La formulation obtenue pour le matériau mimic se trouve dans le Tableau 45:

Tableau 45: Formulation dusystème mimic équivalent à une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours

Liant	P6S mimic
Notation	PCQS
CEM I (kg/m ³)	353,8
Quartz C400 (kg/m ³)	73,8
GGBS (kg/m ³)	197,2
Quartz C480 (kg/m ³)	377,1
Eau (L/m ³)	630

Annexe B : Calcul de la surface spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett, et Teller 1938)

Pour obtenir le surface spécifique, 1/(W(1/RH-1)) est tracé en fonction de l'humidité relative (Figure 148). Une droite est obtenue entre RH = 20 % à RH = 45 %. Cette droite a pour expression l'équation 91 qui permet de déterminer la masse d'eau nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'absorbant. Puis l'équation 96 est utilisée pour obtenir la surface spécifique du matériau.



Figure 148 : Evolution de 1/(W(1/RH-1)) en fonction de RH – W teneur en eau par rapport à la masse sèche à T = 25° C et RH = 3 %

$$\frac{1}{W\left(\frac{1}{RH}-1\right)} = \frac{C-1}{C \cdot W_m} \cdot RH + \frac{1}{C \cdot W_m}$$
(91)

Avec W : masse d'eau adsorbée à l'équilibre à l'humidité relative RH, W_m : la masse d'eau nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire la surface de l'absorbant et C : la constante BET.

$$A = \frac{C - 1}{C \cdot W} \tag{92}$$

$$B = \frac{1}{C \cdot W_m} \tag{93}$$

$$C = 1 + \frac{A}{B} \tag{94}$$

$$W_m = \frac{1}{B \cdot C} \tag{95}$$

$$S_{BET} = \frac{W_m \cdot A_w \cdot Na}{\rho_w \cdot V_w}$$
(96)

Avec S_{BET} : la surface spécifique du matériau (m²/g), A_w : la section d'une molécule d'eau qui est prise égale à 1,14.10⁻¹⁹ m² (Odler 2003), Na le nombre d'Avogadro, ρ_w : la masse volumique de l'eau liquide à 25°C et V_w : le volume molaire de l'eau.

Annexe C : Exemples de diffractogramme obtenus par DRX

Après avoir broyé et mélangé l'échantillon avec le corindon qui sert de traceur afin de pouvoir déterminer la quantité des différentes phases, un diffractogramme est obtenu, tel que celui présenté à la Figure 149. Les principales phases recherchées dans notre étude sont : C₂S, C₃S, C₄AF, C₃A, ettringite, monosulfoaluminates, monocarboaluminates, hémicarboaluminates, calicite, aragonite et vatérite. Le diffractogramme calculé par la méthode Rielveld est proche de celui obtenu expérimentalement. Toutefois, un écart est à noter au voisinage de $2\theta = 10^{\circ}$ qui correspond au pic du monocarboaluminate et de l'hémicarboaluminate ainsi que de la zone comprise entre 28° et 34°. Cette zone correspond aux C-S-H amorphes ainsi qu'au laitier amorphe. Cette bosse, due aux amorphes, rend difficile le bon ajustement de Rietveld et augmente donc l'incertitude sur les phases comme les C₃S et les C₂S.



Figure 149 : Diffractogramme obtenu par DRX d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée de 3 jours conservée dans l'eau. Ligne rouge : difractogramme expérimental, ligne bleue : ajutement du diffractogramme obtenue par la méthode Rietveld – Co : corindon, Ms : monosulfoaluminate, P : portlandite



Figure 150 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 0,0 et 0,5 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau -t₀ : sortie de cure, C : calcite, Co : corindon, E : ettringite, Ms : monosulfoaluminate, P : portlandite



Figure 151 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 1,0 et 1,5 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau -t₀ : sortie de cure, C : calcite, Co : corindon, E : ettringite, Ms : monosulfoaluminate, P : portlandite



Figure 152 : Diffractogrammes obtenus par DRX pour une profondeur comprise entre 6,5 et 10,0 cm d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier âgée curée 3 jours conservée dans l'eau -t₀ : sortie de cure, C : calcite, Co : corindon, E : ettringite, Ms : monosulfoaluminate, P : portlandite



Figure 153 : Diffractogrammes obtenus par DRX à différentes profondeurs d'une pâte de CEM I + 60 % de laitier curée 28 jours conservée dans l'eau $-t_0$: sortie de cure, C : calcite, Co : corindon, E : ettringite, Ms : monosulfoaluminate, P : portlandite, V : Vatérite

Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales