Carbonatation des matériaux cimentaires : étude de la diffusion du CO2

Fabien Gendron

▶ **To cite this version:**

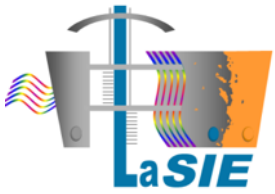
Fabien Gendron. Carbonatation des matériaux cimentaires : étude de la diffusion du CO2. Génie civil. Université de La Rochelle, 2019. Français. NNT : 2019LAROS020 . tel-02520206

HAL Id: tel-02520206
https://theses.hal.science/tel-02520206

Submitted on 26 Mar 2020

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.



La Rochelle Université

École Doctorale EUCLIDE

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LA ROCHELLE
Spécialité : Génie Civil

Présentée et soutenue par
Fabien GENDRON

SUJET DE THÈSE

Carbonatation des matériaux cimentaires
Étude de la diffusion du CO_2

Soutenue le 18 Juillet 2019

Composition du jury

Présidente	Mme Myriam CARCASSES	Professeure, Université de Toulouse III
Rapporteurs	M. Abdelhafid KHELIDJ	Professeur, Université de Nantes
	M. Jean Michel TORRENTI	Professeur à l'ENPC
Examinateur	M. Bruno HUET	Ingénieur R&D, LafargeHolcim
Directeur de thèse	M. Adbelkarim AÏT-MOKHTAR	Professeur, La Rochelle Université
Co-encadrant	M. Philippe TURCRY	Maître de conférences, La Rochelle Université

Remerciements

Mon jury de thèse :
Mme Myriam CARCASSES, Présidente du jury
M. Abdelhafid KHELIDJ, Rapporteur
M. Jean Michel TORRENTI, Rapporteur
M. Bruno HUET, Examinateur

Mes encadrants de thèse :
M. Adbelkarim AÏT-MOHKTAR, Directeur de Thèse
M. Philippe TURCRY, Co-encadrant et coach mental

Des chercheurs estimés à l'aide précieuse :
M. Jérôme LUX, Maître de la PNM
M. Pierre-Yves MAHIEUX, Relecteur et fan de DRX
M. Ahmad DEEB, Codeur exeptionnel

Mes collègues et amis du département Génie Civil et de l'IUT de La Rochelle,

Mes collègues du LAboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement,

M. Jean-François MEUSNIER, Technicien et producteur de cellules de diffusion,

Des chercheurs passionnés :
M. Massi YOUNSI
M. Ameur HAMAMI
M. Hakim HAMDOUN
Mme Mariane AUDO

De précieux stagiaires :
Mme Filsan ALI AHMED
Mme Léa LEFORT
Mme Lívia SPINARDI SILVA
M. Luiz EUZEBIO

Ma femme et mes enfants adorés,
Ma famille.

Résumé

La carbonatation est une réaction chimique entre la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone présent dans l'air qui va produire des carbonates de calcium et diminuer le pH de la solution interstitielle. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à ce phénomène par le biais de la diffusion du CO_2 qui a été relativement peu investiguée jusqu'à présent. Cependant, la maitrise de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires est à n'en pas douter une des clés dans la conception des modèles de carbonatation utilisés pour garantir la durabilité des ouvrages, mais aussi pour contrôler le « piégeage » du CO_2 dans le but de réduire le bilan carbone du cycle de vie des constructions en béton. Pour investiguer la diffusion et la carbonatation, nous nous sommes focalisés sur des pâtes de ciment et des mortiers, à différents rapports « eau sur liant », formulés avec un ciment Portland et avec un liant composé de laitier de haut fourneau complété par le ciment Portland. Pour mener à bien ces travaux, nous avons développé un dispositif expérimental pour mesurer le coefficient de diffusion du CO_2. Des essais de diffusion ont d'abord été menés sur des échantillons secs puis sur des échantillons partiellement saturés en eau. Pour interpréter ces derniers, nous avons conçu un modèle de carbonatation qui se voulait relativement simple, ce qui nous a permis d'observer la réponse du matériau vis-à-vis des paramètres du modèle. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la compétition entre la diffusion du CO_2 et les réactions chimiques au cours des essais.

Mots clés :
Matériaux cimentaires, carbonatation, diffusion gazeuse, CO_2, durabilité, laitier de haut-fourneau, séchage, modèle

Abstract

Carbonation is a chemical reaction between the cement matrix and the carbon dioxide in the air that will produce calcium carbonates and lower the pH of the interstitial solution. In this thesis, we are interested in this phenomenon through the diffusion of CO_2 that has been relatively little investigated so far. However, mastering the diffusion of CO_2 in cementitious materials is undoubtedly one of the keys in the design of carbonation models used to ensure the durability of structures, but also to control the "trapping" of CO_2 in the aim to reduce the life cycle carbon footprint of concrete constructions. To investigate diffusion and carbonation, we focused on cement pastes and mortars, with different "water-to-binder" ratios, formulated with Portland cement and with a binder composed of blast furnace slag plus Portland cement. To carry out this work, we have developed an experimental device to measure the diffusion coefficient of CO_2. Diffusion tests were first carried out on dry samples and then on partially saturated samples of water. To interpret these, we designed a model of carbonation that was meant to be relatively simple, which allowed us to observe the response of the material against the parameters of the model. We were able to highlight the competition between the diffusion of CO_2 and the chemical reactions during the tests.

Keywords:
Cementitious materials, carbonation, gaseous diffusion, CO_2, durability, blast furnace slag, drying, model

Sommaire général

Remerciements ..... *i*
Résumé ..... *iii*
Abstract ..... *iii*
Sommaire général ..... *v*
Notations ..... *xi*
Introduction générale ..... *xv*
CHAPITRE 1 : ETAT DES LIEUX *1*
1.1 Matériaux anhydres et hydratation **2**
1.1.1 Chimie des matériaux anhydres étudiés 2
1.1.1.1 Le ciment Portland 2
1.1.1.2 Les additions minérales 4
1.1.2 Hydratation des matériaux de l'étude 5
1.1.2.1 Processus d'hydratation du ciment Portland 5
1.1.2.2 Processus d'hydratation des laitiers 8
1.2 Transferts dans les matériaux cimentaires **12**
1.2.1 Microstructure des matériaux cimentaires 12
1.2.1.1 Porosité et taille de pores 12
1.2.1.2 Topologie de la microstructure 14
1.2.2 Généralités sur les transferts 15
1.2.2.1 Perméation 15
1.2.2.2 Diffusion macroscopique 15
1.2.2.3 Théorie cinétique des gaz 17
1.2.2.4 Cas de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires 19
1.2.2.5 Principaux paramètres influençant la diffusion gazeuse 20
1.2.3 Cas des transferts hydriques 23
1.2.3.1 État de l'eau dans un matériau cimentaire 23
1.2.3.2 Mécanismes de transferts hydriques 23
1.2.3.3 Isothermes de sorption de vapeur d'eau 24
1.2.3.4 Flux hydriques dans un matériau cimentaire 25
1.2.4 Bilan sur les phénomènes de transfert de notre étude 28
1.3 La carbonatation **29**
1.3.1 Processus de carbonatation 29
1.3.1.1 Pénétration et diffusion du CO_2 dans le matériau 29
1.3.1.2 Dissolution du CO_2 dans la phase liquide des pores 29
1.3.1.3 Réactions chimiques de carbonatation 30
1.3.2 Les paramètres influençant la carbonatation 31
1.3.2.1 Les paramètres liés à la microstructure 31
1.3.2.2 Les paramètres liés à la composition du matériau cimentaire 32
1.3.2.3 Les paramètres liés au process de fabrication 33
1.3.2.4 Les paramètres liés au milieu environnant 33
1.3.3 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires 34
1.3.3.1 La modification de pH 34
1.3.3.2 La formation de $CaCO_3$ et la diminution des hydrates 35
1.3.3.3 La modification de la microstructure 35
1.3.3.4 Augmentation locale de la teneur en eau 35

1.3.3.5 Le retrait de carbonatation 36
1.3.4 Caractérisation de la carbonatation 36
1.3.4.1 Les indicateurs du phénomène de carbonatation 36
1.3.4.2 Les méthodes de caractérisation de la carbonatation 36
1.4 Bilan de l'étude bibliographique 38
CHAPITRE 2 : PROGRAMME EXPERIMENTAL ET CARACTERISATION DES MATERIAUX SAINS 39
2.1 Programme expérimental 40
2.2 Matériaux de l'étude 42
2.2.1 Constituants des matériaux 42
2.2.2 Formulations 43
2.2.3 Confection des éprouvettes 43
2.2.3.1 Mélange et obtention des matériaux 43
2.2.3.2 Confection des éprouvettes 43
2.2.3.3 Dispositif anti-ségrégation 44
2.2.4 Conservation et stockage 44
2.3 Conditionnement des matériaux 45
2.3.1 Mise à l'équilibre hydrique d'échantillons à différentes HR 45
2.3.1.1 Préparation et destination des échantillons 45
2.3.1.2 Protocole de mise à l'équilibre hydrique 45
2.3.2 Carbonatation d'échantillons 46
2.3.2.1 Préparation et destination des échantillons 46
2.3.2.2 Prétraitement avant carbonatation 47
2.3.2.3 Conditions expérimentales de carbonatation 47
2.3.2.4 Suivi de carbonatation 48
2.4 Techniques de caractérisation 49
2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 49
2.4.1.1 Mode opératoire 50
2.4.1.2 Identification des composants 50
2.4.1.3 Quantification de la Portlandite et des carbonates de calcium 51
2.4.1.4 Détermination du degré d'hydratation 52
2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 54
2.4.3 Balance dynamique de sorption de vapeur (DVS) 55
2.4.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 56
2.4.5 Détermination de la porosité accessible à l'eau 56
2.4.5.1 Mode opératoire 56
2.4.5.2 Expression des résultats 57
2.4.6 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) 57
2.4.6.1 Mode opératoire 58
2.4.6.2 Résultats - Analyses 58
2.4.7 Détermination de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau 59
2.5 Caractérisation des matériaux non carbonatés 61
2.5.1 Degrés d'hydratation des pâtes 61
2.5.2 Minéralogie 63
2.5.3 Quantification de la teneur en Portlandite 64
2.5.4 Quantification des CSH 65
2.5.4.1 Quantification à partir des équations d'hydratation 66
2.5.4.2 Quantification à partir des isothermes de désorption 66
2.5.4.3 Comparaison avec la littérature 68
2.5.5 Porosité accessible à l'eau des matériaux sains 69
2.5.6 Distribution porale des matériaux sains 70
2.6 Ce qu'il faut retenir 72
CHAPITRE 3 : ETUDE ET MODELISATION DU SECHAGE 73
3.1 Mise en équation du séchage 75

3.1.1 Transport de l'eau dans les matériaux cimentaires 75
3.1.1.1 Conversation de l'eau 75
3.1.1.2 Constituant vapeur d'eau 76
3.1.1.3 Constituant eau liquide 76
3.1.1.4 Équation bilan de la conservation 76
3.1.2 Simplification du modèle de séchage 77
3.1.3 Évaluation du coefficient de diffusion hydrique 78
3.1.3.1 Forme générale 78
3.1.3.2 Relation entre degré de saturation et pression capillaire 78
3.1.2.3 Terme perméabilité relative 79
3.1.3.4 Terme perméabilité intrinsèque 80
3.2 Étude expérimentale du séchage 81
3.2.1 Cinétiques de perte de masse des échantillons de pâtes de ciment 81
3.2.2 Isothermes de désorption de vapeur d'eau 83
3.2.2.1 Classes d'isotherme 83
3.2.2.2 Influence de l'état sec de référence 84
3.2.2.3 Comparaison pâte/mortier 85
3.2.2.3 Influence du liant sur les isothermes 85
3.3 Calage des paramètres du modèle 87
3.3.1 Bilan des équations utilisées 87
3.3.2 Méthode classique en deux étapes 87
3.3.2.1 Détermination des paramètres de Van Genuchten 87
3.3.2.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque 89
3.3.3 Optimisation des 3 paramètres 94
3.3.4 Comparaison des deux méthodes 97
3.4 Bilan de l'étude du séchage 98
CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT D'UNE CELLULE DE DIFFUSION DU CO_2 GAZEUX 99
4.1 État des lieux des travaux sur la détermination du coefficient de diffusion du CO_2 100
4.1.1 Principes généraux de la détermination du coefficient de diffusion 100
4.1.2 Les cellules de type 1 100
4.1.2.1 Les travaux de Lawrence 100
4.1.2.2 Les travaux de Kobayashi et Shuttoh 101
4.1.2.3 Les travaux de Jung et al. 102
4.1.2.4 Les travaux de Villani et al. 103
4.1.3 Les cellules de type 2 104
4.1.3.1 Les travaux de Houst et Wittmann 104
4.1.3.2 Les travaux de Sercombe et al. 105
4.1.3.3 Les travaux de Boumaaza et al. 106
4.1.4 Comparaison des différentes cellules 107
4.2 Présentation du banc expérimental 108
4.2.1 Les cellules du LaSIE 108
4.2.1.1 Les travaux de Namoulniara 108
4.2.1.2 Évolution des cellules de diffusion du LaSIE 109
4.2.2 Présentation de l'essai 112
4.2.2.1 Présentation détaillée des cellules 112
4.2.2.2 Élaboration du protocole de mesure 113
4.2.2.3 Résultats des essais de diffusion du CO_2 114
4.3 Détermination du coefficient de diffusion par minimisation 115
4.3.1 Modélisation du test de diffusion sur matériau sec 115
4.3.2 Procédure d'identification du coefficient de diffusion effectif 115
4.3.3 Algorithme de détermination du coefficient de diffusion 118
4.4 Étude comparative avec les résultats de la littérature 119
4.4.1 Relation entre les coefficients de diffusion en fonction du gaz 119

4.4.2 Étude croisée avec les travaux de Boumaaza ... 120
4.4.3 Comparaison des coefficients de diffusion de la littérature ... 122
4.4.3.1 Coefficients de diffusion des pâtes ... 122
4.4.3.2 Coefficients de diffusion des mortiers ... 123
4.5 Conclusion ... 124
CHAPITRE 5 : INVESTIGATION DE LA DIFFUSION SUR MATERIAUX SECS ... 125
5.1 Influence du mode de séchage ... 126
5.1.1 Méthodes de séchage ... 126
5.1.2 Étude de la fissuration due au séchage ... 127
5.1.2.1 Fissuration des pâtes ... 127
5.1.2.2 Fissuration des mortiers ... 129
5.1.3. Détermination du coefficient de diffusion du CO_2 ... 130
6.1.4 Bilan ... 131
5.2 Étude sur matériaux non carbonatés ... 132
5.2.1 Influence de la microstructure ... 132
5.2.2 Relation entre le coefficient de diffusion et la porosité à l'eau ... 134
5.3 Étude sur matériaux carbonatés ... 137
5.3.1 Méthode de carbonatation ... 137
5.3.2 Caractérisation de la carbonatation ... 137
5.3.2.1 Résultats du préconditionnement ... 137
5.3.2.2 Suivi de masse en cours de carbonatation ... 138
5.3.2.3 Minéralogie ... 139
5.3.3 Fissuration due à la carbonatation ... 141
5.3.4 Coefficients de diffusion ... 143
5.3.5 Discussion ... 144
5.4 Comparaison avec un modèle de réseaux de pores ... 147
5.4.1 Démarche ... 147
5.4.2 Génération des réseaux de pores ... 147
5.4.3 Calcul du coefficient de diffusion ... 150
5.4.4 Résultats et discussion ... 152
5.5 Ce qu'il faut retenir ... 154
CHAPITRE 6 : CONCEPTION D'UN MODELE DE CARBONATATION ... 155
6.1 État des lieux sur les modèles de carbonatation ... 158
6.1.1 Modèles empiriques ... 158
6.1.2 Modèles analytiques ... 160
6.1.2.1 Le modèle de Ying-Yu et Qui-Dong ... 160
6.1.2.2 Le modèle de Papadakis, Vayenas et Fardis ... 160
6.1.2.3 Le modèle de Bakker ... 161
6.1.2.4 Le modèle de Miragliotta ... 162
6.1.2.5 Le modèle de Hyvert ... 162
6.1.3 Modèles numériques ... 163
6.1.3.1 Le modèle de Bary et Sellier ... 163
6.1.3.2 Le modèle de Delmi ... 164
6.1.3.3 Le modèle de Thiéry ... 165
6.1.4 Bilan des modèles de carbonatation ... 165
6.1.5 État des lieux sur les modèles de coefficient de diffusion ... 166
6.2 Mise en équations du processus de carbonatation ... 169
6.2.1 Cahier des charges et hypothèses simplificatrices ... 169
6.2.2 Conservation du CO_2 ... 169
6.2.3 Transport du CO_2 ... 171
6.2.4 Cinétiques chimiques ... 172
6.2.4.1 Vitesse de consommation du CO_2 ... 172
6.2.4.2 Cinétique de carbonatation de la Portlandite ... 172

6.2.4.3 Cinétique de carbonatation des CSH 174
6.2.4.4 Cinétique de production des carbonates de calcium 174
6.2.5 Conservation de la masse d'eau 174
6.2.6 Variation de la porosité 176
6.2.7 Bilan de la modélisation 177
6.2.8 Résolution numérique 179
6.3 Conclusion 181
CHAPITRE 7 : APPLICATIONS DU MODELE A LA CARBONATATION ET A LA DIFFUSION SUR MATERIAUX PARTIELLEMENT SATURES EN EAU 183
7.1 Application à la carbonatation accélérée 184
7.1.1 Contexte de l'étude 184
7.1.2 Calibration du modèle 185
7.2 Application à la carbonatation naturelle 187
7.2.1 Modes de carbonatation 187
7.2.2 Front de carbonatation 187
7.2.2.1 Obtenu par phénolphtaléine 187
7.2.2.2 Obtenu par ATG 188
7.2.3 Étude de sensibilité des paramètres 189
7.2.4 Détermination des paramètres 193
7.3 Application à la diffusion sur matériaux partiellement saturés en eau 196
7.3.1 Pré-conditionnement 196
7.3.2 Résultats des essais de diffusion sur pâte 197
7.3.3 Analyse de l'évolution de la concentration en aval 198
7.3.4 Modélisation de l'essai de diffusion 203
7.4 Conclusion 206
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES 207
BIBLIOGRAPHIE I
ANNEXES XV
Annexe 1 : Fiche technique du ciment CEM I XV
Annexe 2 : Fiche technique du laitier Ecocem XVI
Annexe 3 : Fiche technique du sable de Cadeuil XVII
Annexe 4 : Compositions détaillées des matériaux XVIII
Composition des pâtes de l'étude XVIII
Composition des mortiers de l'étude XVIII
Annexe 5 : Vérification homogénéité des éprouvettes XIX
Annexe 6 : Fiche technique Vaisala GMT220 XX
Annexe 7 : Plans des cellules de diffusion versions 2 et 3 XXI
Annexe 8 : Simulation des réseaux de pores XXII

Notations

ϕ	Porosité du matériau	-
τ	Tortuosité du matériau	-
δ	Constrictivité du matériau	-
V_v	Volume des vides du matériau	m^3
V	Volume du matériau	m^3
$\vec{U}$	Vitesse de la phase fluide (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$m.s^{-1}$
K	Perméabilité du matériau (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	m^2
η_i	Viscosité dynamique de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	Pa.s
P	Pression hydrostatique de la phase fluide (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	Pa
w_i	Flux molaire de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
φ_i	Flux molaire de perméation de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
ψ_i	Flux molaire de diffusion de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
D_i^0	Coefficient de diffusion libre de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$
$[i]_g$	Concentration de l'espèce i sous forme gazeuse	$mol.m^{-3}$
$[i]_l$	Concentration de l'espèce i sous forme dissoute	$mol.m^{-3}$
n_i	Quantité de matière de l'élément i (en moles par unité de volume de matériau cimentaire)	$mol.m^{-3}$
D_i^e	Coefficient de diffusion effectif l'espèce i (notamment dans un milieu poreux)	$m^2.s^{-1}$
S	Saturation en eau	-
HR	Humidité relative	%
P_c	Pression capillaire dans le matériau	Pa
P_{atm}	Pression atmosphérique = 1013 hPa	Pa
λ_i	Libre parcours moyen de l'espèce i	m
T	Température du milieu	K

k	Constante de Boltzmann = 1,38.10^{-23}	J.K^{-1}
k_n	Nombre de Knudsen	-
R_P	Rayon du pore	m
R	Constante des gaz parfaits	J.mol^{-1}.K^{-1}
D_{12}	Coefficient de diffusion mutuelle d'un gaz 1 vers un gaz 2	m^2.s^{-1}
D_{auto}	Coefficient d'auto diffusion	m^2.s^{-1}
D_k	Coefficient de diffusion de Knudsen	m^2.s^{-1}
$\sigma_{l/g}$	Tension interfaciale de l'eau liquide	N.m^{-1}
$\alpha(t)$	Degré d'hydratation à l'instant t	%
$\rho_{H_2O_l}$	Masse volumique de l'eau	kg.m^{-3}
M_i	Masse molaire de l'eau de l'espèce i	kg.mol^{-1}
$\sigma_{l/g}$	Tension interfaciale de l'eau liquide sur un ménisque sphérique dans un capillaire	N.m^{-1}
λ_i	Libre parcours moyen de l'espèce i	m
k_n	Nombre de Knudsen	-
α	Degré d'hydratation d'un liant hydraulique obtenu par la méthode de l'eau liée	-
α_{CH}	Degré d'hydratation d'un liant hydraulique obtenu par quantification de la Portlandite	-
α_{MEB}	Degré d'hydratation d'un liant hydraulique obtenu au MEB puis par analyse d'image	-
$\emptyset_w$	Porosité accessible à l'eau	-
ρ_{sat}	Masse volumique apparente saturée d'un échantillon	kg.m^{-3}
ρ_{sec}	Masse volumique apparente saturée d'un échantillon	kg.m^{-3}
$\mu_{H_2O}^{l\rightarrow g}$	Coefficient d'échange entre les phases liquide et gazeuse	-
ε_g	Fraction volumique de la phase gazeuse	-
ε_l	Fraction volumique de la phase liquide	$\varepsilon_l = \emptyset \cdot S$
K_{int}	Perméabilité à l'eau intrinsèque du matériau	m^2

K_{rl}	Perméabilité relative à l'eau du matériau (fonction de S)	-
P_0, m	Paramètres de Van Genuchten	Pa, -
A_s	Surface de l'échantillon cylindrique pour les essais de diffusion	m^2
X_s	Epaisseur de l'échantillon cylindrique pour les essais de diffusion	m
V_{down}	Volume du compartiment de la chambre aval de l'essai de diffusion	m^3
C_{up}	Concentration en CO_2 dans la chambre amont de l'essai de diffusion	-
C_{down}	Concentration en CO_2 dans la chambre aval de l'essai de diffusion	-
$D_{CO_2}^{eq}$	Coefficient de diffusion du CO_2 équivalent obtenu à partir d'un coefficient de diffusion d'une autre espèce	$m^2.s^{-1}$
X_C	Profondeur de carbonatation	m
n_i^0	Quantité de matière de l'élément i à l'instant $t = 0$	$mol.m^{-3}$
n_i^j	Quantité de matière de l'élément i provenant de l'élément j	$mol.m^{-3}$
H	Constante de Henry	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$
K_H	Constante de Henry sans dimension	$= R.T.H_0$
a et b	Coefficient de calage du modèle Millongton	-
R_{CH}^0	Rayon initial des cristaux de Portlandite dans les modèles de Bary et Thiery	m
R_p	Rayon des cristaux de Portlandite dans les modèles de Bary et Thiery	m
k_{sl}	Fonction décrivant l'influence du degré de saturation sur les processus de carbonatation de la Portlandite et des CSH	-
D_{CaCO_3}	Coefficient de diffusion de la couche de $CaCO_3$ autour des cristaux de Portlandite	$m^2.s^{-1}$
λ	Profondeur initiale de la couche de $CaCO_3$ autour des cristaux de Portlandite	m
$\bar{v}_{CH}$	Volume molaire de la Portlandite	$m^3.mol^{-1}$
$\bar{v}_{CaCO_3}$	Volume molaire des Carbonates de Calcium	$m^3.mol^{-1}$
τ_{CH}	Temps caractéristique de la réaction de carbonatation de la Portlandite	s
τ_{CSH}	Temps caractéristique de la réaction de carbonatation des CSH	s
r_{CH}	Cinétique de consommation du CO_2 par la Portlandite	$mol.m^{-3}.s^{-1}$

r_{CSH}	Cinétique de consommation du CO_2 par les CSH	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
α_{sl}	Coefficient limitant l'accessibilité de la Portlandite et des CSH par l'eau	-
α_{CSH}	Coefficient cinétique de carbonatation des CSH	-
C/S	Rapport Calcium sur Silice dans les CSH	
$\mu_{H_2O}^{C}$	Coefficient de production d'eau liée à la carbonatation	-
$\Delta\emptyset_{CSH}$	Variation de la porosité liée à la carbonatation des CSH	-
β	Coefficient de Morandeau estimant la variation du volume molaire des CSH en cours de carbonatation	-

Introduction générale

En 150 ans, le béton s'est imposé dans le secteur de la construction. Souple de mise en œuvre et économique, il est devenu le matériau le plus utilisé dans le monde. Son principal constituant est le ciment qui se compose lui-même en grande partie de clinker. Ce dernier est produit lors d'un processus industriel énergivore et très émetteur de gaz à effet de serre. En effet, pour sa production, on chauffe à 1450°C un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%) et lors de ce traitement thermique le calcaire se décarbonate, libérant ainsi du CO_2 dans l'atmosphère. Au moins 5% des émissions mondiales de gaz à effet de serre proviennent de la seule production du ciment, dont la moitié provient du phénomène de décarbonatation [XI *et al.*, 2016]. Actuellement, dans le monde, nous rejetons 0,8 tonnes en moyenne de CO_2 par tonne de clinker produit, et 4,6 milliards de tonnes de ciment ont été produites pendant l'année 2015.
Le contexte environnemental dans lequel nous nous trouvons exige de réduire ces émissions. En 2014, les dirigeants européens se sont engagés à réduire d'au moins 40% les émissions de gaz à effet de serre de l'UE d'ici 2030. Il est évident que l'industrie du béton doit changer son modèle pour mettre en œuvre une démarche de développement durable.
Il est maintenant techniquement possible de réduire de manière significative l'impact environnemental des bétons en réduisant la proportion de ciment Portland nécessaire à leur fabrication. Pour cela, on remplace une partie du clinker par des additions minérales, comme le laitier de haut fourneau qui est un coproduit de l'industrie sidérurgique. [COLLINS, 2010] a montré qu'une substitution à hauteur de 65% permettrait de réduire les émissions en CO_2 de 55% de ce liant.

Cependant, cette démarche environnementale ne doit pas se limiter uniquement à la réduction des émissions de CO_2. En effet, la durabilité et l'exigence du maintien de performances dans le temps sont aussi des facteurs à prendre en compte, participant ainsi à la notion de constructions durables. Ainsi, la substitution du clinker par des additions ne doit pas se faire au détriment de la durabilité des ouvrages.
L'approche performantielle dans les normes actuelles pour la composition des bétons laisse toute liberté sur leur formulation, en alternative à l'obligation de moyens utilisée par défaut, il convient de montrer une équivalence de performances avec un béton conforme aux exigences normatives. Les performances du matériau s'entendent du point de vue de la durabilité des structures en béton armé à travers des indicateurs de durabilité, comme la porosité ou la perméabilité au gaz, et des essais de vieillissement accélérés révélant des paramètres de diffusivité.
La durabilité des matériaux cimentaires est un vaste domaine de recherche étudiant les divers phénomènes physiques et chimiques qui, au cours du temps, vont solliciter et altérer les qualités du béton. C'est notamment l'objet du projet ANR MODEVIE sur la modélisation du vieillissement des ouvrages en béton, démarré en 2014, de concert avec le projet national PERFDUB sur la mise en œuvre de l'approche performantielle.
Parmi les causes de vieillissement des structures en béton armé, la carbonatation est sans aucun doute la plus courante. Ce phénomène est induit dès lors qu'un matériau cimentaire entre en contact avec du dioxyde de carbone. Le CO_2 réagit avec les hydrates du ciment pour donner des carbonates de calcium. Cette réaction entraine la baisse du pH de la solution interstitielle qui à son tour conduit à une dépassivation des aciers du béton armé. Les armatures laissées ainsi sans protection alcaline sont exposées à un risque de corrosion.

Toutefois, l'effet néfaste de la carbonatation sur le béton peut aussi devenir une piste pour lutter contre ce gaz à effet de serre qu'est le dioxyde de carbone. En effet, pendant la durée de vie de l'ouvrage, le béton va "piéger" du dioxyde de carbone à hauteur de 10 à 15 % du CO_2 [LAGERBLAD, 2005] émis lors de la décarbonatation du calcaire nécessaire à la

fabrication du ciment. De plus, le phénomène de carbonatation va aussi pouvoir être exploité pour fixer du CO_2 dans la pâte de ciment durcie d'un béton de démolition à la fin de la vie de l'ouvrage.
Des résultats récents [THIERY *et al.*, 2013] ont montré en laboratoire qu'il est alors possible de recapter jusqu'à 50 à 60 % de CO_2 supplémentaire. Par ailleurs, cette carbonatation est particulièrement favorable à une amélioration de la qualité du granulat recyclé issu du béton de démolition, facilitant ainsi sa réutilisation. C'est l'objet du projet national FastCarb, débuté en 2018, sur le stockage de CO_2 par carbonatation du béton recyclé.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce double contexte, de durabilité des ouvrages mais aussi de réduction du bilan carbone du cycle de vie des constructions en béton. Il s'est déroulé au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR CNRS à l'Université de La Rochelle, qui travaille depuis plusieurs années sur la carbonatation des bétons et notamment des bétons à faible teneur en clinker. Il s'inscrit dans la continuité de deux thèses réalisées au LaSIE : la thèse de A. Younsi [YOUNSI, 2011] sur la carbonatation des "éco-bétons", c'est-à-dire des bétons à fort taux de substitution par des additions minérales, et la thèse de K. Namoulniara [NAMOULNIARA, 2015] qui s'est intéressée à la diffusion du CO_2 dans des pâtes de ciment à faible dosage en clinker.
L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la carbonatation au travers de l'étude de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires.
Le phénomène de carbonatation est relativement lent et consiste en un transport réactif impliquant une diffusion de gaz, des réactions chimiques et des interactions complexes entre les deux. Pour pouvoir s'intéresser à la carbonatation pour la durabilité des ouvrages ou pour le piégeage du CO_2, il convient de construire des modèles qui se rapprochent au plus près de la réalité. Il existe de nombreux modèles de carbonatation dans la littérature, des modèles analytiques assez simples à utiliser que l'on appelle souvent "modèles ingénieurs" aux modèles physico-chimiques plus complexes nécessitant une résolution numérique.
Le coefficient de diffusion effectif du CO_2 gazeux est un paramètre clé de ces nombreux modèles et cette propriété de transfert est généralement déduite de relations empiriques, écrites en fonction de paramètres tels que le coefficient de diffusion du CO_2 en atmosphère libre et des paramètres de microstructure (porosité, degré de saturation en eau). La plupart de des modèles, analytiques ou numériques, s'appuient notamment sur un modèle de diffusivité du CO_2 proposé par [PAPADAKIS *et al.*, 1991]. Or, ce modèle empirique a été ajusté à partir de données provenant d'essais de diffusion effectués sur des matériaux « ordinaires » à base de ciment Portland (OPC pour Ordinary Portland Cement). Pourtant, nombre de bétons contiennent maintenant des additions minérales, notamment pour réduire leur impact carbone. Il est donc intéressant d'étudier le coefficient de diffusion de ces matériaux et de voir si la relation entre le coefficient de diffusion et les paramètres de microstructure est différente de celle déterminée pour les matériaux de type OPC.

La démarche de ce travail est de développer une cellule de diffusion afin d'étudier la diffusivité du CO_2 dans des matériaux cimentaires. Pour cela, nous nous nous sommes appuyés sur les travaux de K. Namoulniara [NAMOULNIARA, 2015] au LaSIE qui avait étudié la diffusion du CO_2 uniquement sur des pâtes de ciment, considérant que c'est le siège des phénomènes de transfert. Cependant, travailler sur des pâtes entraine des problèmes pratiques car les matériaux sont très sensibles à la fissuration, induite notamment par le retrait de carbonatation, mais aussi par le pré-conditionnement thermique. Nous avons donc choisi de travailler aussi sur des mortiers pour limiter l'impact de la fissuration. Par ailleurs, nous avons étudié les effets de trois modes de séchage sur la fissuration des échantillons et sur la diffusivité du CO_2.
La littérature montre que les additions minérales utilisées pour réduire la proportion de clinker jouent un rôle important sur la morphologie de la microstructure [YOUNSI *et al.*, 2013], avec des conséquences importantes sur la diffusion des gaz [SERCOMBE *et al.*, 2007]. Dans ce travail de thèse, nous avons décidé de ne nous intéresser qu'aux additions de type laitiers de hauts fourneaux (BFS pour Blast Furnace Slag).

Il est à noter que, comparée à la perméation de gaz ou à la diffusion de chlorures, la diffusion de gaz dans des matériaux à base de ciment a été relativement peu étudiée, en particulier dans le cas du CO_2. Pour des questions pratiques, les travaux qui existent s'appuient en général sur des gaz non réactifs comme du dihydrogène [SERCOMBE *et al.*, 2007] ou du dioxygène [BOUMAAZA *et al.*, 2018]. De fait, le coefficient de diffusion du CO_2 peut, en théorie, être calculé à partir d'un coefficient de diffusion d'un autre gaz. Or, certains auteurs montrent que la loi de passage imposée par la théorie cinétique des gaz n'est pas clairement respectée ([HOUST et WITTMANN, 1994], [LEEMANN *et al.*, 2017]). Ainsi, il nous a paru pertinent de travailler directement avec du CO2 pour étudier le coefficient de diffusion lié à la carbonatation. Pour mener à bien ce travail sur une durée raisonnable, nous avons eu recours à une carbonatation accélérée, dont le protocole a évolué ces dernières années face aux réserves existantes sur l'essai accélérée "français" à 50% de CO_2. Pour notre étude, nous avons décidé d'étudier 3 modes de carbonatation, à savoir la carbonatation accélérée à 50% de CO_2, la carbonatation accélérée à 3% de CO_2 et enfin la carbonatation naturelle pour caler notre modèle.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'état hydrique de nos échantillons sur le coefficient de diffusion. Il semble évident que la présence d'eau dans le réseau poreux des matériaux cimentaires a un rôle de frein à la diffusion du gaz comme la plupart des modèles le définissent. Cependant, dans le cas du CO_2, nous avons affaire à un gaz réactif, qui se dissout dans l'eau et provoque de la carbonatation au cours de l'essai. Un modèle de carbonatation est nécessaire pour interpréter ce type d'expérimentation.

Afin de rendre au mieux compte de ces aspects, ce manuscrit se décompose en sept chapitres.
Le premier chapitre est une synthèse bibliographique présentant la chimie du ciment Portland et des laitiers de haut-fourneau, les deux constituants essentiels des matériaux faisant l'objet de ce travail. Nous rappelons ensuite les caractéristiques de la microstructure des matériaux cimentaires et présentons les deux phénomènes de transfert qui nous intéressent : les transferts hydriques et la diffusion gazeuse du CO_2. Enfin, nous décrivons le processus de carbonatation, ainsi que ses conséquences sur les matériaux cimentaires.

Dans le chapitre deux, nous présentons l'ensemble du programme expérimental, les matériaux étudiés ainsi que les différentes techniques d'investigation que nous avons mises en place. Enfin, nous avons caractérisé l'hydratation de nos matériaux dans le but de quantifier les produits carbonatables et nous avons étudié la microstructure des matériaux sains.

Le troisième chapitre est une étude des transferts hydriques dans nos matériaux. Elle est déterminante pour l'étude de la carbonatation en milieu insaturé, laquelle ne pourra s'effectuer qu'avec une description fiable du séchage. Nous avons donc mis en équation les principaux phénomènes de transfert hydrique en nous servant des modèles de la littérature. Puis, après une longue campagne expérimentale pour équilibrer nos échantillons selon différentes ambiances, nous avons calé les principaux paramètres dont nous avons besoin pour modéliser la carbonatation.

Le chapitre quatre est consacré au développement du dispositif expérimental du LaSIE pour la mesure du coefficient de diffusion du CO_2 des pâtes de ciment et des mortiers. Ce dispositif s'appuie sur les travaux de K. Namoulniara qui a développé une première cellule au cours de sa thèse [NAMOULNIARA, 2015]. Nous expliquons de façon détaillée pourquoi et comment nous avons fait évoluer le dispositif expérimental et nous montrons comment à partir du résultat d'un essai de diffusion en régime non permanent, nous déduisons le coefficient de diffusion par une résolution numérique de la seconde loi de Fick. Puis, nous évaluons notre protocole en confrontant nos résultats à ceux de la littérature.

Dans le cinquième chapitre, nous présentons et analysons les résultats des campagnes expérimentales menées avec notre dispositif de mesure dans le cas d'échantillons séchés préalablement. Nous présentons les différentes influences du mode de séchage, du mode de carbonatation, de la nature du liant et de la microstructure sur ce coefficient de diffusion.

Pour pouvoir continuer notre travail sur des matériaux partiellement saturés, nous avons développé un modèle de carbonatation au chapitre six. Ce modèle va simuler l'évolution de la porosité, du degré de saturation, des teneurs en hydrates (Portlandite et CSH) et des carbonates de calcium. Mais en plus de ces cinq paramètres, nous allons aussi suivre l'évolution de la concentration en CO_2 car c'est ce paramètre qui pourra nous donner les indications nécessaires pour suivre un essai de diffusion en cours de carbonatation.

Enfin, dans le dernier chapitre nous utilisons l'ensemble des données et des méthodes présentées dans les chapitres précédents pour mettre en application le modèle de carbonatation développé. Après avoir confronté notre modèle à des essais de carbonatation accélérée et naturelle, nous l'avons testé sur des essais de diffusion avec des matériaux partiellement saturés donc en cours de carbonatation et nous discutons des résultats ainsi obtenus.

« Tous les modèles sont faux, mais certains sont utiles »
George Box
(Mathématicien Anglais, 1919-2013)

CHAPITRE 1 : ETAT DES LIEUX

Introduction

Dans ce chapitre, sont rappelées des généralités sur le ciment Portland et les laitiers de haut-fourneau, les deux constituants essentiels des pâtes de ciment et des mortiers faisant l'objet de ce travail. Nous présentons brièvement les principales données de la littérature concernant leur hydratation, sachant que nous n'étudions dans la suite les matériaux qu'une fois l'hydratation "achevée".
Nous rappelons ensuite les caractéristiques de la microstructure de ces matériaux cimentaires et présentons les deux phénomènes de transfert qui nous intéressent : les transferts hydriques et la diffusion gazeuse du CO_2. Enfin, nous décrivons le processus de carbonatation, à savoir le mécanisme de fixation du dioxyde de carbone dans un milieu cimentaire partiellement saturé, ainsi que ses conséquences sur les matériaux cimentaires.

Sommaire du Chapitre

1.1 Matériaux anhydres et hydratation 2
1.1.1 Chimie des matériaux anhydres étudiés 2
1.1.2 Hydratation des matériaux de l'étude 5
1.2 Transferts dans les matériaux cimentaires 12
1.2.1 Microstructure des matériaux cimentaires 12
1.2.2 Généralités sur les transferts 15
1.2.3 Cas des transferts hydriques 23
1.2.4 Bilan sur les phénomènes de transfert de notre étude 28
1.3 La carbonatation 29
1.3.1 Processus de carbonatation 29
1.3.2 Les paramètres influençant la carbonatation 31
1.3.3 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires 34
1.3.4 Caractérisation de la carbonatation 36
1.4 Bilan de l'étude bibliographique 38

1.1 Matériaux anhydres et hydratation

1.1.1 Chimie des matériaux anhydres étudiés

1.1.1.1 Le ciment Portland

Le ciment Portland, né il y a un peu plus de 200 ans, est obtenu après broyage d'un mélange de clinker et de gypse. C'est un liant hydraulique, qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit. La pâte de ciment est la matrice du béton. Elle est le liant qui amalgame les constituants rigides que sont les granulats.
La composition chimique du ciment Portland, constitué en majeure partie de clinker, est maintenant bien connue (Tableau 1 - 1). Pour alléger la dénomination des constituants, la chimie cimentière utilise la notation abrégée dite "notation shorthand".

Tableau 1 - 1 : Composition chimique de la matière première du clinker anhydre

Nom du constituant	Formulation chimique	Notation cimentière	Proportion massique (%)
Alumine	Al_2O_3	A	2 à 9
Oxyde de calcium	CaO	C	62 à 67
Oxyde ferrique	Fe_2O_3	F	1 à 5
Oxyde de Potassium	K_2O	K	0,6
Silice	SiO_2	S	19 à 25
Trioxyde de soufre	SO_3	$\overline{S}$	1 à 3
Oxyde de Magnésium	MgO	M	0 à 3
Oxyde de Sodium	Na_2O	N	0,2
Eau	H_2O	H	-
Dioxyde de Carbone	CO_2	$\overline{C}$	-

Ce mélange, après séchage et décarbonatation, subit une série de processus thermiques au sein des fours cimentiers. Les réactions chimiques qui ont lieu sont nombreuses pour créer les 4 principaux constituants du ciment Portland anhydre (Tableau 1 - 2 et Figure 1 - 1) :

- les oxydes de silicium et de calcium réagissent ensemble pour former le silicate bicalcique (C_2S) ;
- ce dernier se transforme ensuite en silicate tricalcique (C_3S) tant qu'il reste de l'oxyde de calcium non combiné ;
- l'oxyde de fer se combine à l'oxyde d'aluminium et à l'oxyde de calcium pour former l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) ;
- l'alumine restante réagit avec de l'oxyde de calcium pour former l'aluminate tricalcique (C_3A).

Du gypse est ajouté à hauteur de 5% de la masse du ciment comme régulateur de prise.

Tableau 1 - 2 : Les principaux constituants minéralogiques du ciment Portland anhydre

Nom du constituant		Formulation chimique	Notation cimentière
Silicate tricalcique	**Alite**	$3CaO, SiO_2$	C_3S
Silicate bicalcique	**Bélite**	$2CaO, SiO_2$	C_2S
Aluminate tricalcique	**Célite**	$3CaO, Al_2O_3$	C_3A
Aluminoferrite tétracalcique	**Ferrite**	$4CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$	C_4AF
Gypse		$CaSO_4, 2H_2O$	$C\overline{S}H_2$

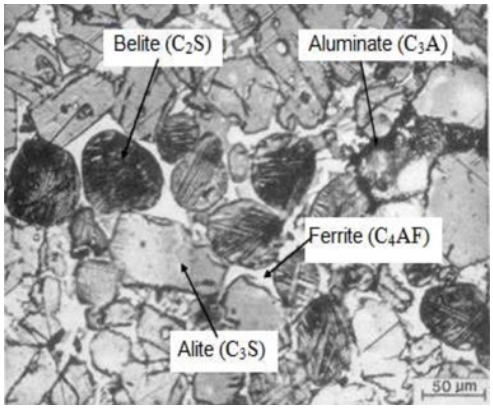


Figure 1 - 1 : Micrographie en lumière réfléchie d'une section polie de clinker d'un ciment Portland [TAYLOR, 1997]

Une variation des constituants principaux (oxydes de calcium, de silicium, de fer et d'aluminium) ou des éléments mineurs et secondaires (alcalis, sulfate, titane, phosphate, fluor...) modifie la quantité de chaque phase (Tableau 1 - 3).

Tableau 1 - 3 : Composition minéralogique de clinker

		Minimum (%)	Maximum (%)
Alite	C_3S	45.0	79.7
Bélite	C_2S	5.7	29.8
Célite	C_3A	1.1	14.9
Ferrite	C_4AF	2.0	16.5
Périclase	MgO	0	5.8
Chaux libre	CaO	0.6	2.8

La composition en phases du ciment s'obtient soit par des méthodes directes (analyse par diffractométrie des rayons X, microscopie optique électronique), soit à partir de la combinaison d'analyses chimiques et de relations mathématiques dont les plus largement utilisées restent celles écrites par [BOGUE, 1952].
Il faut noter que des corrections de ces relations ont été proposées notamment par [TAYLOR, 1989] et [WALLER, 2000] afin de prendre en compte les impuretés présentes dans les réseaux cristallins d'Alite et de Bélite.
Ce calcul fait l'hypothèse de la formation de réseaux cristallins bien définis, sans aucune inclusion étrangère, et ne tient pas compte des oxydes secondaires apportés par les matières premières. Pour un clinker ordinaire, la composition minéralogique est définie par les formules simplifiées de l'équation 1 - 1, et calculée à partir de sa composition chimique.

$$\begin{aligned} C_3S &= 4{,}071(CaO) - 7{,}600(SiO_2) - 6{,}718(Al_2O_3) - 1{,}430(Fe_2O_3) - 2{,}852(SO_3) \\ C_2S &= 2{,}867(SiO_2) - 0{,}7544(C_3S) \\ C_3A &= 2{,}650(Al_2O_3) - 1{,}692(Fe_2O_3) \\ C_4AF &= 3{,}043(Fe_2O_3) \end{aligned} \qquad 1 - 1$$

En Europe, les ciments sont classés dans le cadre d'une norme (NF EN 197-1 de juin 2000) par rapport à leurs constituants principaux et secondaires (Tableau 1 - 4) :

Tableau 1 - 4 : Pourcentage de clinker dans les ciments normalisés

Dosage en clinker en % massique		Minimum (%)	Maximum (%)
CEM I	Ciment Portland	95	100
CEM II	Ciment Portland composé	65	94
CEM III	Ciment de haut fourneau	5	64
CEM IV	Ciment pouzzolanique	45	89
CEM V	Ciment composé	20	64

1.1.1.2 Les additions minérales

Les additions minérales ou SCM (Supplementary Cementing Materials) regroupent un ensemble de matériaux souvent issus de sous-produits industriels. Les additions minérales sont des poudres utilisées dans le ciment ou directement dans le béton, en substitution partielle du ciment, ou en complément, afin d'améliorer certaines propriétés du béton ou pour lui conférer des propriétés particulières.
Les additions minérales peuvent être :

- des additions calcaires,
- des laitiers de haut-fourneau,
- des cendres volantes,
- des additions siliceuses,
- des métakaolins,
- des fumées de silice.

Ces additions minérales ne sont pas des matériaux inertes et certains ont une action :

- pouzzolanique : réaction avec la Portlandite pour former des CSH,
- hydraulique : formation des hydrates proches de ceux du ciment Portland (ou accélération de l'hydratation comme dans le cas des additions calcaires),
- ou pour certaines les deux en même temps.

Dans ce travail nous ne considérons que les laitiers de haut-fourneau, c'est-à-dire que nous nous plaçons dans le cas d'un ciment CEM III avec un fort taux de substitution. La norme EN 179-1 prévoit les dosages donnés dans le Tableau 1 - 5 :

Tableau 1 - 5 : Pourcentage de laitier dans les ciments normalisés de Haut-Fourneau

	Dosage en clinker en % massique		Dosage en laitier en % massique
	Minimum (%)	Maximum (%)	Minimum (%)
CEM III – A	35	64	36
CEM III – B	20	34	66
CEM III – C	5	19	81

Le laitier de haut fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Il est obtenu par la fusion du minerai de fer, du coke et éventuellement du fondant en vue de l'élaboration de la fonte. Le laitier est recueilli du haut fourneau à une température qui varie de 1300°C à 1600°C. Le Tableau 1 - 6 donne les proportions des principaux constituants des laitiers [MORANVILLE-REGOURD, 1988].
La composition d'un laitier de haut fourneau peut être rapprochée de celle du ciment Portland et schématisée dans le diagramme ternaire de Keil [MORANVILLE-REGOURD, 1988] (Figure 1 - 2).

La zone des laitiers est située entre les verres (seulement siliceux : ils ne sont pas hydrauliques) et les ciments Portland (leur forte teneur en chaux leur confère un pouvoir hydraulique important).
Lors de la fabrication du laitier, le mode de refroidissement, lent ou rapide, va influer sur la nature du laitier obtenu et sur son utilisation. La composition chimique du laitier varie en fonction de la nature des produits de base, des combustibles et du procédé de fabrication de la fonte. Elle peut aussi varier dans le temps avec l'altération des sources de minerais.

Tableau 1 - 6 : Composition chimique d'un laitier de haut fourneau

Composant		Minimum (%)	Maximum (%)
Chaux	CaO	30	50
Silice	SiO_2	28	38
Alumine	Al_2O_3	8	24
Magnésie	MgO	1	18
Oxyde de fer	Fe_2O_3	1	3
Oxyde de manganèse	Mn_2O_3	1	3
Sulfures	SO_3	1	2,5
Oxyde de Titane	TiO_2	0	4
Alcalins	Na_2O, K_3O	0	2

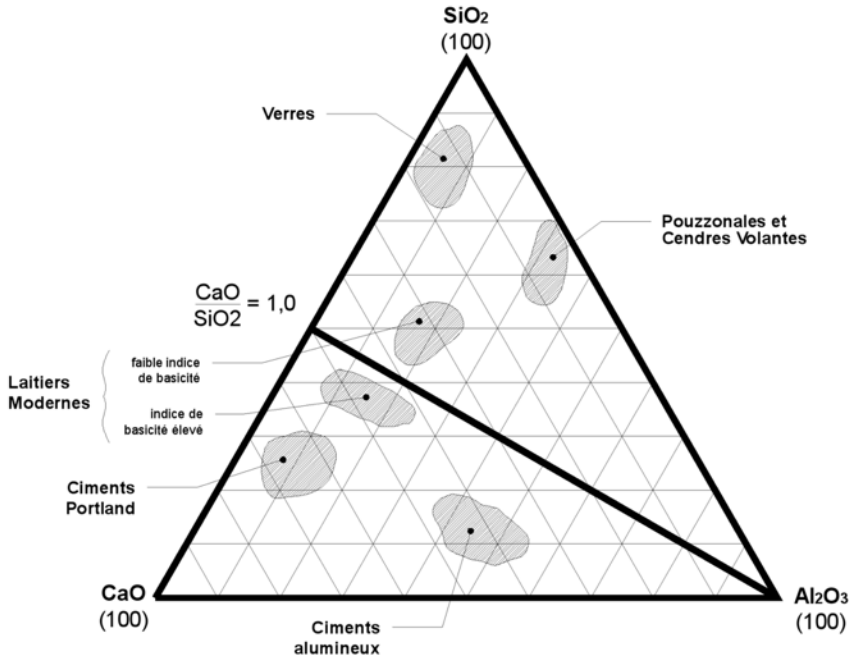


Figure 1 - 2 : Diagramme de Kiel (système $CaO+SiO_2+Al_2O_3 = 100$)

1.1.2 Hydratation des matériaux de l'étude

Même si nous considérons dans cette thèse que la carbonatation débute une fois l'hydratation stabilisée, il est important de comprendre le processus d'hydratation pour pouvoir évaluer la quantité de produits carbonatables.

1.1.2.1 Processus d'hydratation du ciment Portland

1.1.2.1.1 Déroulement global

L'hydratation du ciment est un processus complexe de réactions chimiques, exothermiques et thermoactivées, entre un matériau pulvérulent aux grains polyphasiques (le ciment Portland) et un milieu de dispersion liquide (l'eau de gâchage). D'un point de vue général, l'hydratation

peut être définie comme un double processus de dissolution du ciment anhydre et de précipitation d'hydrates à la cinétique variable au cours du temps. Si cette cinétique réactionnelle est maintenant décrite de façon satisfaisante (notamment grâce à la microcalorimétrie), les mécanismes qui la déterminent restent l'objet de discussions.

1.1.2.1.2 Les composés d'hydratation

Les bilans réactionnels et la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment ne sont pas faciles à établir. Un des principaux freins à la résolution de ces bilans est l'hétérogénéité minéralogique et chimique des grains de ciment.
Les quatre phases majoritaires du ciment Portland sont divisées, comme nous l'avons vu précédemment en deux familles : les silicates (C_3S et C_2S) et les aluminates (C_3A et C_4AF). Dans une même famille, l'hydratation des constituants conduit à des produits identiques. Seules les cinétiques des réactions diffèrent. Ce sont ces différentes cinétiques qui sont à l'origine de l'évolution des propriétés mécaniques d'une pâte de ciment à l'échelle macroscopique.

Hydratation du C_3S

La réaction du constituant principal du ciment anhydre peut être décomposée comme suit :

- une phase de dissolution

$$3\ CaO.SiO_2 + 3\ H_2O \rightarrow 3\ Ca^{2+} + 4\ OH^- + SiO_4H_2^{2-} \qquad 1 - 2$$

- une phase de précipitation

$$2\ Ca^{2+} + SiO_4H_2^{2-} + 2\ OH^- \rightarrow \underbrace{(CaO)_2(SiO_2)(H_2O)_2}_{\substack{silicate\ de\ calcium\ hydraté \\ CSH}} \qquad 1 - 3$$

$$Ca^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow \underbrace{Ca(OH)_2}_{\substack{Portlandite \\ CH}} \qquad 1 - 4$$

L'excès de calcium se retrouve sous forme de $Ca(OH)_2$, appelé Portlandite ou CH en notation cimentaire, qui cristallise en plaquettes hexagonales empilées entre les grains de ciment partiellement hydratés (Figure 1 - 3).
Les précipitations des CSH et de la Portlandite apparaissent dès que la solution est sursaturée vis-à-vis de ces espèces : en quelques secondes pour les CSH et en quelques heures pour la Portlandite. [MOUNANGA *et al.*, 2004] ont montré par exemple que la Portlandite précipite pour un degré d'hydratation supérieur à 0,07 pour un ciment à faible teneur en C_3A.
La stœchiométrie de l'équation 1 - 3 n'est pas exacte, car le silicate de calcium hydraté, noté ici C_2SH_2 n'a pas une composition bien définie. Il s'agit d'un produit amorphe que l'on nomme fréquemment CSH par simplification alors que l'on devrait écrire $C_nS_2H_m$ avec n et m non exactement définis mais représentant respectivement les rapport C/S et H/S des silicates de calcium hydraté. En utilisant les notations cimentaires (Tableau 1 - 1), les équations 1 - 2 à 1 - 4 peuvent alors se mettre sous la forme :

$$C_3S + \left(3 + \frac{m}{2} - \frac{n}{2}\right) H \rightarrow \frac{1}{2} C_nS_2H_m + \left(3 - \frac{n}{2}\right) CH \qquad 1 - 5$$

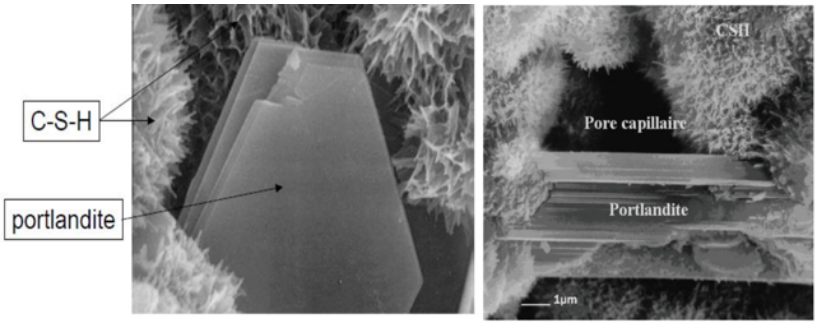


Figure 1 - 3 : Images MEB d'hydrates de ciment (agrandissement 500x) [REGOURD et HORNAIN, 1975]

Hydratation du C_2S

Le C_2S s'hydrate en donnant les mêmes produits que ceux obtenus avec le C_3S. La quantité de Portlandite est plus faible et la cinétique d'hydratation plus lente. L'équation 1 - 5 devient :

$$C_2S + \left(2 + \frac{m}{2} - \frac{n}{2}\right) H \rightarrow \frac{1}{2} C_n S_2 H_m + \left(2 - \frac{n}{2}\right) CH \qquad 1 - 6$$

Hydratation du C_3A

L'hydratation des aluminates est très rapide et exothermique. Par conséquent, elle intervient dans les premiers instants de l'hydratation. La précipitation précoce des aluminates hydratés bloque l'hydratation des silicates. C'est là qu'intervient le rôle régulateur du gypse qui va former avec les C_3A des hydrates sulfo-aluminates de calcium.
Le premier de ces hydrates est le trisulfoaluminate de calcium hydraté (phase AFt) plus communément appelé ettringite.

$$C_3A + 3\underbrace{C\bar{S}H_2}_{gypse} + 26\,H \rightarrow \underbrace{C_6A\bar{S}_3H_{32}}_{\substack{ettringite \\ AFt}} \qquad 1 - 7$$

L'ettringite recouvre le C_3A d'une couche finement cristallisée qui permet de limiter la dissolution du C_3A. L'ettringite continue de se former tant que les sulfates sont présents.
Une fois les sulfates épuisés, par combinaison avec le C_3A excédentaire, l'ettringite est consommée pour donner du monosulfoaluminate de calcium (phase AFm).

$$C_6A\bar{S}_3H_{32} + 2C_3A + 4\,H \rightarrow \underbrace{3C_4A\bar{S}H_{12}}_{AFm} \qquad 1 - 8$$

Enfin, lorsqu'il n'y a plus suffisamment d'ions sulfates provenant du gypse, le C_3A s'hydrate pour former des hydrogénats (C_3AH_6) :

$$C_3A + 6\,H \rightarrow \underbrace{C_3AH_6}_{hydrogénats} \qquad 1 - 9$$

Hydratation du C_4AF

Les C_4AF donnent les mêmes produits que les C_3A en remplaçant les aluminates (A) par les alumino-ferrites (A, F). Par rapport aux C-S-H et à CH, les aluminates et les alumino-ferrites de calcium hydratés ont un rôle moins important dans le développement de la microstructure. L'hydratation de la phase C_4AF est très lente et dure plusieurs années contrairement au C_3A.

$$C_4AF + \underbrace{C\bar{S}H_2}_{gypse} + 30\,H \rightarrow \underbrace{C_6A\bar{S}_3H_{32}}_{\substack{ettringite \\ AFt}} + CH + FH_3 \qquad 1 - 10$$

1.1.2.1.3 Stœchiométrie des CSH

Les CSH sont des éléments non stœchiométriques constitués d'un assemblage nanométrique de molécules de Ca, Si, O et H_2O. [LECOQ, 1993] propose de classer les $C_nS_2H_m$ selon trois phases (Tableau 1 - 7).

Tableau 1 - 7 : Stœchiométrie des C-S-H du clinker [LECOQ, 1993]

Phases	Valeurs du rapport C/S	Présence
CSH α	entre 0,66 et 1	Présent dans les matrices carbonatées. Dépend du type d'additions.
CSH β	entre 1 et 1,5	Présent dans les matrices carbonatées. Dépend du type d'additions.
CSH γ	1,7	Correspond à la concentration à l'équilibre en présence de Portlandite solide. C'est la forme principale de CSH dans une pâte de ciment « saine ».

Pour la suite des travaux, nous prendrons une valeur moyenne de 1,7 pour le rapport C/S dans les matériaux cimentaires à base de CEM I. C'est souvent cette valeur qui est utilisée dans la littérature [NAMOULNIARA, 2015].

La valeur de rapport H/S peut varier sur une plage assez large en fonction de l'état de saturation des CSH. Par exemple, le rapport H/S des CSH peut varier de 1 pour un CSH séché sous vide à -79°C à 4 pour un CSH saturé en eau. Par exemple, [JENNINGS, 2000] montre que le rapport m est égal à 2 pour des CSH mis en séchage à une humidité relative de 11%. C'est cette valeur que l'on prendra comme référence pour la suite.

1.1.2.1.4 Le degré d'hydratation

En dépit de son caractère fortement hétérogène et complexe, il est utile de définir une variable macroscopique pour suivre l'hydratation du ciment de façon globale. Ainsi, l'équation 1 - 11 propose la définition, usuellement utilisée pour le degré d'hydratation $\alpha(t)$, en fonction de la masse de ciment n'ayant pas encore réagi à l'instant t, $m_C(t)$, et de la quantité de ciment initialement présente $m_C(t_0)$.

$$\alpha(t) = \frac{m_C(t_0) - m_C(t)}{m_C(t_0)} \qquad 1 - 11$$

Un degré d'hydratation égal à 1 n'est jamais atteint, notamment pour les bétons ayant un faible rapport massique eau sur ciment (E/C), dans lesquels le ciment a été introduit en excès. En outre, la réduction d'accessibilité des grains de ciment anhydres en cours d'hydratation rend leur hydratation complète impossible, même en présence d'un excès d'eau.

1.1.2.2 Processus d'hydratation des laitiers

1.1.2.2.1 Activation des laitiers

Depuis 1862, date où l'allemand Emil Langen découvre la propriété hydraulique latente du laitier granulé, à savoir la réaction du laitier en présence d'eau et d'un activant basique, l'activation des laitiers est un domaine de recherche pour lequel de nombreux travaux ont été réalisés, e.g. [ALEXANDRE et SEBILEAU, 1988].

L'activation du laitier est obtenue par un agent basique qui peut être soit un agent alcalin (soude, carbonate de sodium, silicate de soude, chaux) ou un agent sulfatique (gypse, hémi hydrate, anhydrite, phosphogypse), soit enfin une combinaison des deux types d'agent : gypse et soude ou gypse et chaux [ALEXANDRE et SEBILEAU, 1988]. L'activation du laitier peut aussi être obtenue en mélangeant le laitier avec du clinker Portland car ce dernier contient un activateur sulfatique avec le gypse et un activateur alcalin, à savoir la chaux libérée lors de l'hydratation de l'alite et de la bélite.
Le ciment Portland au laitier est devenu le moyen le plus courant pour utiliser le laitier granulé de haut-fourneau [DAIMON, 1980]. Le développement de ce liant sur le marché est dû aux nombreux avantages qu'il procure : une faible chaleur d'hydratation et une résistance aux sulfates et autres agents chimiques agressifs. Mais il existe un inconvénient majeur : une résistance au jeune âge plus faible que celle d'un ciment Portland ordinaire et une durabilité plus faible sous certaines agressions.

1.1.2.2.2 Hydratation des laitiers en présence de Clinker

La cinétique de prise et de durcissement des ciments au laitier est plus lente que celle d'un ciment Portland ordinaire au jeune âge. En revanche, au-delà de 28 jours, la cinétique de montée en résistance des ciments au laitier est plus rapide : les résistances à long terme sont souvent meilleures (Figure 1 - 4).

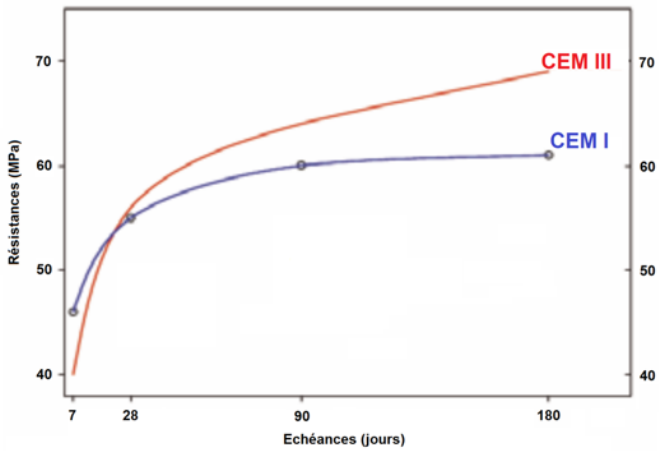


Figure 1 - 4 : Évolution de la résistance à la compression de bétons au ciment CEM III ou CEM I au cours du temps [ROMPAEY, 2006]

La réactivité du laitier a fait l'objet de beaucoup de travaux ([ESCALANTE *et al.*, 2001], [CHEN, 2007], [KOLANI, 2012]). D'après ces auteurs, plusieurs facteurs contribuent à la réactivité du laitier tels que sa composition chimique, sa finesse, son taux de vitrification, la température, le taux d'alcalinisation de la solution interstitielle, etc.

Chen [CHEN, 2007] propose la réaction d'hydratation du laitier suivante (volontairement non équilibrée d'un point de vue stœchiométrique) suivante :

$$CSAM\bar{S}F + n_{CH}^{C}CH + H \rightarrow C_{C/S}SA_{A/S}H + \underbrace{M_5AH_{13}}_{hydrotalcite} + \underbrace{C_6AFS_2H_8}_{ettringite} + \underbrace{C_6A\bar{S}_3H_{32}}_{hydrogrenat} + \underbrace{C_4AH_{13}}_{AFm} \qquad 1 - 12$$

Cette équation montre la présence dans les réactifs d'un terme prenant en compte le nombre de moles de Portlandite n_{CH}^{C} consommée par l'hydratation du clinker.

L'équation 1 - 12 fait apparaître plusieurs produits d'hydratation.

- Le CSAH :

C'est le produit d'hydratation le plus abondamment observé au cours des essais expérimentaux sur le laitier. D'après [WANG et SCRIVENER, 1995], le rapport C/S de ce CSH est plus faible que celui d'un CSH produit par un ciment portland. Le CSAH produit par le laitier est très amorphe et contient une de l'alumine [GRUSKOVJAK *et al.*, 2008]. Par simplification, on note souvent les CSAH produits par les laitiers, comme les CSH produits par le clinker.

- L'hydrotalcite (M_5AH_{13}) :

C'est un produit riche en magnésie et en alumine, qui est intimement mélangé avec le CSH dans les pâtes à base de laitier. Le rapport M/A de l'hydrotalcite peut varier entre 3,8 et 8,7 [SONG *et* JENNING, 1999].

- Les AFm (C_4AH_{13})

L'analyse DRX sur une pâte à base de liant contenant du laitier met en évidence la présence des AFm. Ils sont souvent identifiés comme étant de l'aluminate tétracalcique hydraté qui se forme plutôt dans les laitiers pauvres en alumine et riches en chaux.

- L'ettringite ($C_6AS_3H_{32}$)

[GRUSKOVJAK *et al.*, 2008] a mis en évidence la présence d'ettringite comme produit d'hydratation d'un ciment fortement dosé en sulfate (Figure 1 - 5).

- L'hydrogrenat ($C_6AFS_2H_8$)

Une faible quantité de particules cristallines riches en fer et en aluminium se retrouve également dans les pâtes à base de laitier. Elles sont identifiées comme étant de l'hydrogrenat [CHEN, 2007].

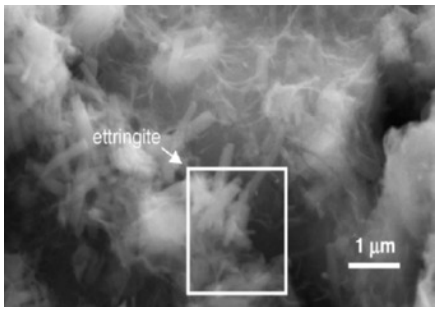


Figure 1 - 5 : Observation en mode électron secondaire d'ettringite dans un laitier activé à l'anhydrite [GRUSKOVJAK et al., 2008]

1.1.2.2.3 Caractéristiques des hydrates formés en présence de clinker

Plusieurs travaux ([KOKUBU *et al.*, 1989], [ESCALANTE, 2001], [MARUYAWA *et al.*, 2005], WANG et LEE, 2010]) ont montré que la quantité de Portlandite contenue dans les pâtes de ciment à base de laitier diminue avec l'augmentation de la proportion de laitier dans le liant. Pour des taux de substitution très élevés, on ne retrouve aucune quantité de Portlandite disponible dans la pâte et cela indique une consommation totale de la Portlandite pour l'hydratation du laitier. Des mesures de rapports C/S et A/S des CSAH formés par l'hydratation du laitier sont consignées dans le Tableau 1 - 8. Ces mesures ont été réalisées par [RICHARDSON et GROVES, 1992] sur des pâtes de ciment conservées à 20°C jusqu'à une échéance de 14 mois.

Les résultats obtenus par [RICHARDSON et GROVES, 1992] indiquent clairement un appauvrissement en calcium des CSH formés par le laitier en présence du clinker provenant incontestablement de la consommation de la Portlandite produite par le clinker. La prise en compte de la consommation de la Portlandite produite par le clinker, par l'hydratation du laitier est par conséquent déterminante dans la modélisation de ciments composés à base de laitier.

Tableau 1 - 8 : Stœchiométrie des C-S-A-H formés par l'hydratation du laitier [RICHARDSON et GROVES, 1992]

% de laitier dans le liant	C/S	A/S
0	1,76	0,027
10	1,89	0,020
25	1,78	0,032
50	1,55	0,050
67	1,43	0,065
75	1,37	0,065
83	1,38	0,075
90	1,28	0,075
100	1,14	0,095

Les travaux de Kolani [KOLANI, 2012] proposent un modèle pour prédire le rapport molaire C/S des CSH formés par l'hydratation des ciments au laitier en fonction du taux de substitution du clinker par le laitier et les compare aux mesures expérimentales de Richardson [RICHARDSON et GROVES, 1992] (Figure 1 - 6).

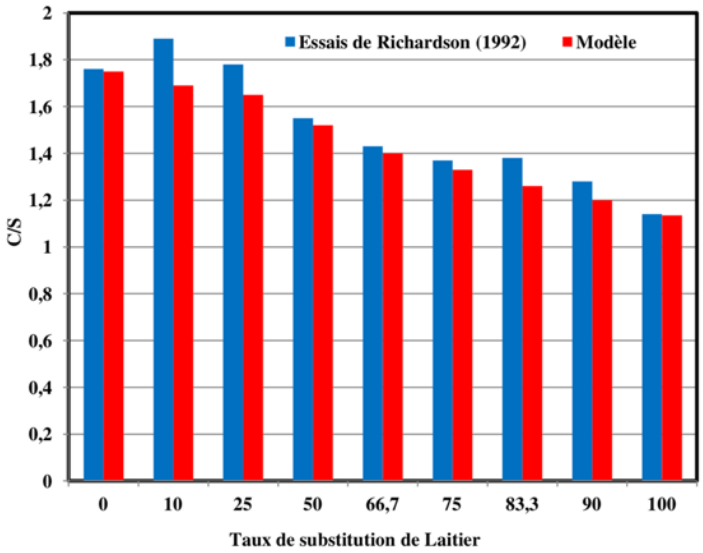


Figure 1 - 6 : Modèle de Kolani pour prédire le rapport C/S des CSH formés l'hydratation du laitier [KOLANI, 2012]

1.2 Transferts dans les matériaux cimentaires

1.2.1 Microstructure des matériaux cimentaires

1.2.1.1 Porosité et taille de pores

Les matériaux cimentaires sont des matériaux poreux et la connaissance de la structure porale est une donnée essentielle pour comprendre les phénomènes de transfert.
Dans un milieu poreux, schématisé comme sur la Figure 1 - 7, on peut distinguer deux phases : la phase solide minérale et l'espace constitué des vides.

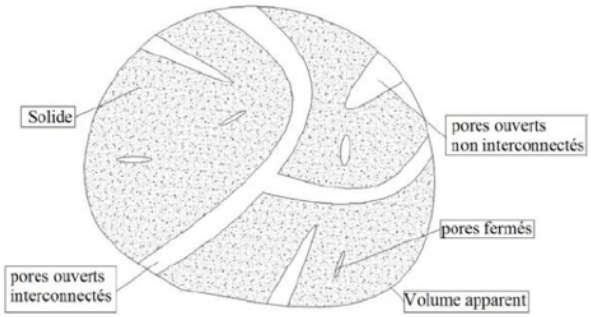


Figure 1 - 7 : Vue schématique d'un matériau poreux

Quelle que soit la taille des pores, la porosité ϕ d'un matériau est définie comme le rapport du volume de ses pores V_v et de son volume apparent V :

$$\phi = \frac{V_v}{V} \qquad 1 - 13$$

La taille des pores des matériaux cimentaires est très variable (Figure 1 - 8).

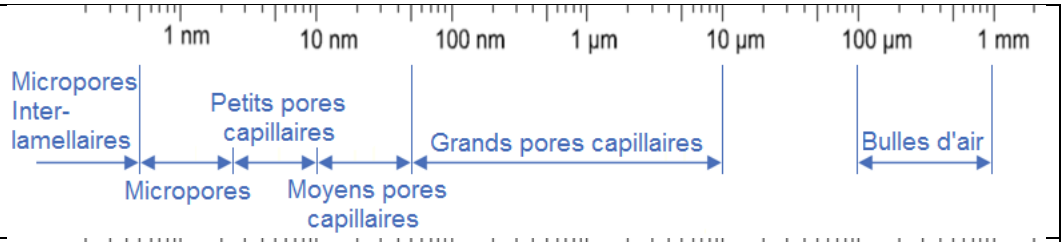
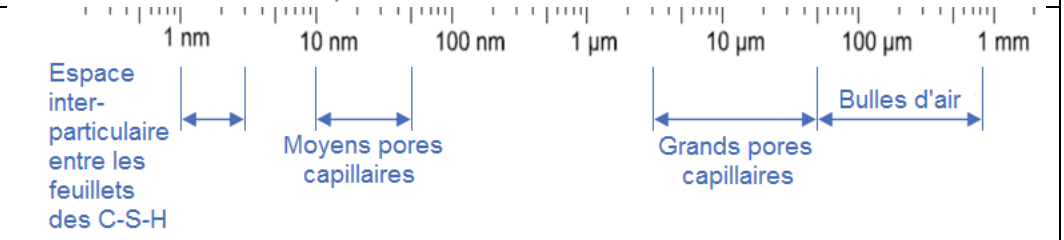
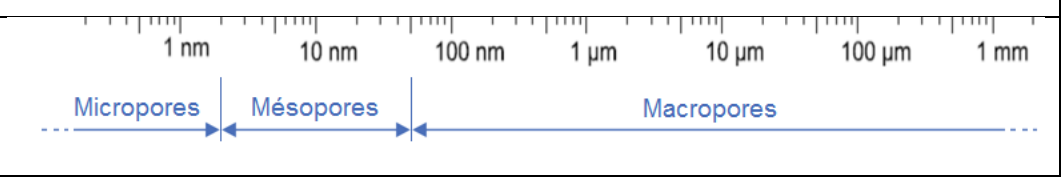
[MINDESS et al., 2002]	
[MEHTA, 1986]	
IUPAC	

Figure 1 - 8 : Définition des différentes classes de pores [RICHET et al., 2004]

1.2.1.1.1 La porosité des pâtes de ciment

Pour décrire le réseau poreux d'un matériau cimentaire, il est courant de regrouper les types de pores sous deux appellations :

- Les pores « capillaires », qui sont des pores de grand diamètre (supérieur à 10-30 nm selon les classifications) [POWERS, 1958], définis comme l'espace non comblé entre les grains de ciment par les hydrates. La porosité capillaire forme un réseau continu de pores interconnectés dans la pâte fraiche, qui devient discontinu au fur et à mesure de l'hydratation. La taille et le volume de ces pores décroit avec l'avancement de l'hydratation. De plus, à un âge donné, la taille et le volume des pores capillaires diminuent également avec le rapport E/C.
- Les pores des hydrates, qui correspondent à la porosité induite par la structure très fines des CSH. Elle est en proportion plus faible par rapport à la porosité capillaire et présente des diamètres inférieurs à quelques nanomètres. La porosité des hydrates est une caractéristique intrinsèque aux CSH et ne dépend pratiquement pas du rapport E/C, ni de l'état d'avancement de l'hydratation [BARON et SAUTEREY, 1981]. Elle est égale à 28% du volume des CSH [POWERS et BROWNYARD, 1947], valeur vérifiée expérimentalement par [BAROGHEL-BOUNY, 1994] par l'exploitation des isothermes de sorption d'eau d'une pâte de ciment Portland.

1.2.1.1.2 L'interface pâte-granulat

En plus de la porosité de la matrice cimentaire, un autre type de porosité apparait lors de l'ajout de granulats à une pâte de ciment : l'auréole de transition. Cette zone à l'interface granulat / pâte, appelée aussi ITZ « Interfacial Transition Zone », est souvent attribuée à l'effet de paroi exercé localement par les surfaces des granulats sur les grains de ciment ([MONTEIRO *et al.*, 1985], [SCRIVENER et PRATT, 1996], [CARCASSES *et al.*, 1998]). En effet, ces auteurs considèrent que, lors du gâchage, les espaces entre les grains de ciment anhydre, à proximité de la surface du granulat, deviennent plus grands, ce qui engendre une accumulation d'eau qui vient combler ce vide et donc créer un gradient du rapport E/C local. Lors de l'hydratation et du durcissement de la pâte, l'eau disparait et laisse une porosité plus élevée autour des granulats.

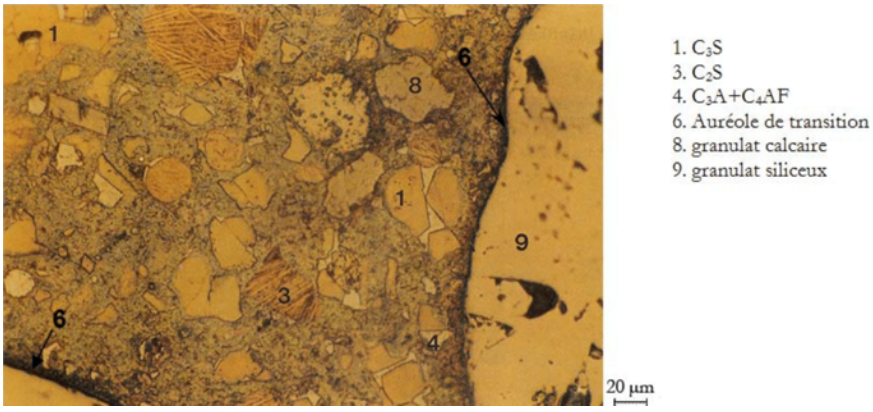


Figure 1 - 9 : Microstructure d'un béton ordinaire mettant en évidence l'ITZ obtenue par microscopie [BAROGHEL-BOUNY, 1994]

Diamond et d'autres auteurs remettent en cause les effets systématiquement néfastes de l'ITZ ([DIAMOND, 2003], [RANGARAJU *et al.*, 2010]) et considèrent que cet effet est plutôt lié au rapport E/C et à la distribution granulaire et pas simplement à la présence de granulats. [[BAJA, 2016] a quantifié l'influence de l'ITZ sur les propriétés de transport et a montré que l'effet de la dilution induit par l'ajout de granulats non poreux est dominant devant l'interconnexion des couches d'ITZ.

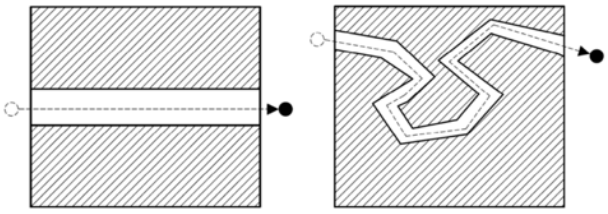
1.2.1.1.3 La microstructure des ciments au laitier

La microstructure de la pâte de ciment Portland mélangé à un laitier est plus fine, en raison de la structure dense provoquée par la quantité relativement importante de CSH formée pendant l'hydratation. Les quantités de Portlandite sont évidemment plus réduites du fait de sa dilution et de sa consommation pour activer le laitier [REGOURD, 1980]. La morphologie des CSH dans les pâtes au laitier se caractérise plus sous la forme de feuillets alors que celle des CSH des pâtes au ciment Portland seul sera plus fibreuse [CHEN, 2007].
La porosité et la distribution de taille des pores de la pâte de ciment au laitier durcie seront donc différentes de celles de la pâte de ciment Portland. Cependant, au jeune âge, les structures poreuses sont assez semblables pour les deux familles de liant. Aux âges plus avancés, lorsque les laitiers ont réagi, le volume des pores dans la gamme de taille 3-5 nm devient plus important [UCHIKAWA et UCHIDA, 1986]. De plus, [FELDMAN, 1986] constate que les pores de la pâte de ciment au laitier sont moins connectés que les pâtes au CEM I.

1.2.1.2 Topologie de la microstructure

Pour décrire la structure poreuse des matériaux cimentaires, le paramètre de porosité n'est pas suffisant, notamment lorsqu'on s'intéresse aux phénomènes de transfert. En effet, l'accessibilité de la matrice cimentaire va dépendre d'autres paramètres plus difficilement quantifiables. Les modèles mathématiques pour décrire les milieux poreux vont introduire des coefficients d'ignorance, comme la connectivité et la tortuosité, ou facteurs de formation.

Tableau 1 - 9 : Paramètres décrivant la topologie de la microstructure

Paramètres	Principe	Références
Connectivité (C)	Caractérise le degré avec lequel une structure poreuse est connectée et correspond au plus grand nombre de branches du réseau poreux pouvant être coupées sans déconnecter de nœuds du reste du réseau.	[DULLIEN, 1979]
Tortuosité (τ)	Caractérise l'augmentation du chemin à parcourir pour traverser le réseau poreux. Les valeurs de tortuosité peuvent varier fortement selon la méthode employée.  [AUROY, 2015] montre une augmentation de la tortuosité pour des matériaux avec laitier et lie cette augmentation à la finesse du réseau poreux.	[DAïAN, 1986], [KATZ et THOMPSON, 1987], [BOHER, 2012], [AUROY, 2015]
Constrictivité (δ)	Caractérise la variation de section des pores. Plusieurs modèles utilisent ce paramètre pour s'adapter aux résultats de porosimétrie au mercure.	[PHILIP, 1958], [AÏT-MOKHTAR *et al.*, 2002], [AMIRI *et al.*, 2005]

Ces paramètres topologiques vont permettre de caractériser l'accessibilité de la structure poreuse et vont influencer les phénomènes de transfert dans nos matériaux cimentaires. [SCRIVENER, 2001] résume cela par la Figure 1 - 10.

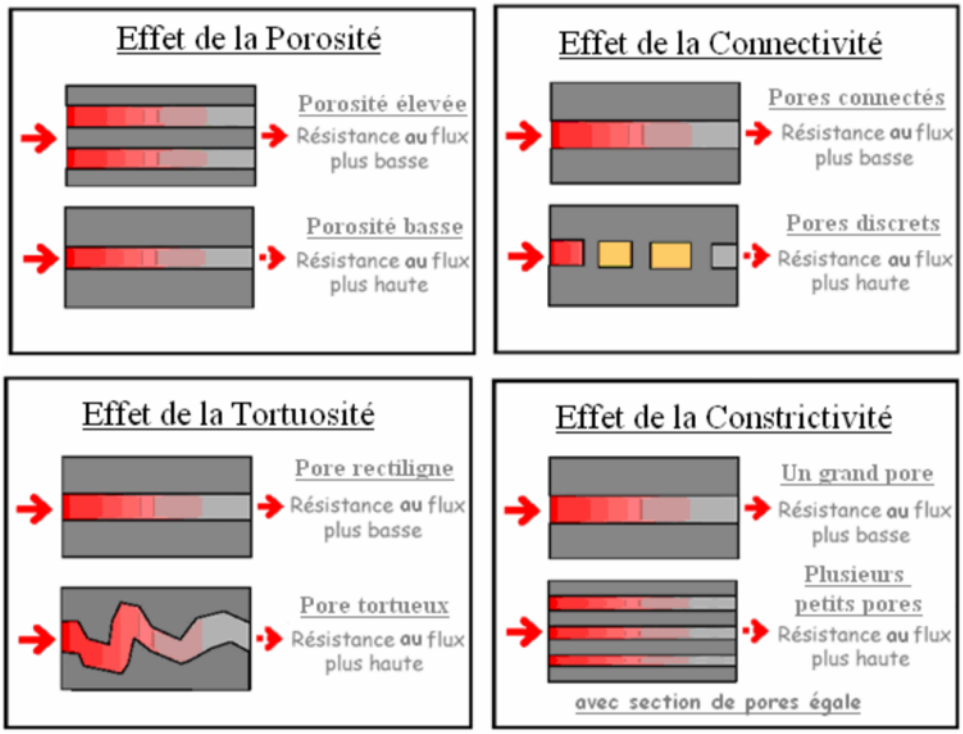


Figure 1 - 10 : Effet des paramètres décrivant la structure poreuse sur les phénomènes de transfert de masse [SCRIVENER, 2001]

1.2.2 Généralités sur les transferts

Les transferts de matière dans les milieux poreux comme les matériaux cimentaires peuvent se faire selon deux processus moteurs :

- un gradient de pression qui engendre un transfert par perméation,
- un gradient de concentration qui engendre un transfert par diffusion.

1.2.2.1 Perméation

À l'échelle macroscopique, le transfert d'un fluide à travers le matériau sous l'effet d'un gradient de pression absolue, appelé perméation, est mis en équation par la loi de Darcy.

$$\vec{U} = -\frac{K}{\eta}\overrightarrow{grad}P \qquad 1 - 14$$

Où :

- $\vec{U}$ est la vitesse de la phase fluide,
- K est la perméabilité du matériau,
- η est la viscosité dynamique du fluide,
- P est la pression hydrostatique dans la phase fluide.

Pour les matériaux cimentaires, on distingue deux principales grandeurs associées à ce mode de transfert, en fonction du type de fluide : la perméabilité au gaz et la perméabilité à l'eau.

1.2.2.2 Diffusion macroscopique

Le transport d'éléments sous l'effet d'un gradient de concentration appelé diffusion est mis en équations par les lois de Fick. Dans le cas de la carbonatation, par exemple, la vapeur d'eau et les molécules de CO_2 vont se déplacer en raison de mouvements aléatoires de la zone la plus concentrée vers la moins concentrée. Le paramètre associé à la diffusion est le coefficient de diffusion de l'espère diffusante.

1.2.2.2.1 Rappels fondamentaux sur la diffusion

Si plusieurs espèces chimiques sont présentes dans un volume donné, la concentration de chacune de ces espèces tend à s'homogénéiser au sein de ce volume, selon un mode de transport dit « diffusif ». Le seul élément moteur à cette homogénéisation est la différence de concentration des espèces chimiques présentes dans un système.
La Figure 1 - 11 représente la diffusion mutuelle d'une espèce A dans une espèce B (et vice-versa) :

- à t = 0, les deux espèces sont séparées par une barrière, et le gradient de pression totale est nul,
- à t > 0, la barrière est enlevée, et les deux espèces sont en contact,
- à t = 0+Δt, les espèces ont donc commencé à se mélanger par diffusion.

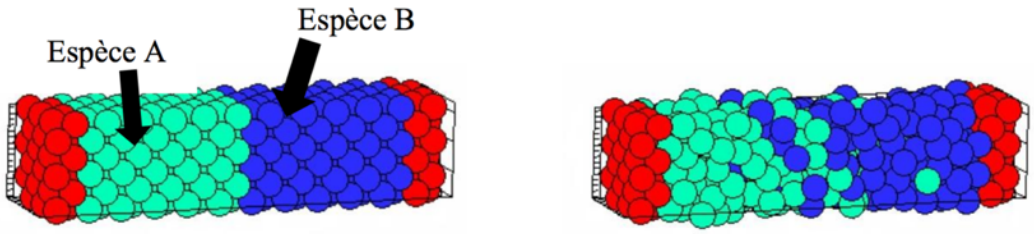


Figure 1 - 11 : Diffusion mutuelle de deux espèces A et B [ZHIGILEI , 2011]

1.2.2.2.2 Équations de Fick

A l'échelle macroscopique, le flux molaire lié à la diffusion d'une espèce gazeuse a été décrit par Fick (1855). Ce flux est décrit dans l'équation 1 - 15, appelée première loi de Fick.

$$\overrightarrow{\psi_i} = -D_i^0 \, \overrightarrow{grad}\,[i]_g \qquad 1 - 15$$

Avec :

$\overrightarrow{\psi_i}$	flux molaire de l'espèce i,
D_i^0	coefficient de diffusion l'espèce i,
$[i]_g$	concentration de l'espèce i sous forme gazeuse.

En combinant la première loi de Fick à l'équation de continuité écrite comme suit :

$$\frac{\partial [i]_g}{\partial t} + div\,\overrightarrow{\psi_i} = 0 \qquad 1 - 16$$

on obtient la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial [i]_g}{\partial t} = div\left(D_i^0 \cdot \overrightarrow{grad}\,[i]_g\right) \qquad 1 - 17$$

1.2.2.2.3 Diffusion à travers un matériau poreux

Dans les deux équations de Fick, la constante de proportionnalité est le coefficient de diffusion D_i^0 d'une molécule dans un fluide libre.
Dans un milieu poreux, la diffusion va être gênée, ce qui va avoir pour conséquence une baisse du coefficient de diffusion. On introduit alors le coefficient de diffusion effectif d'une espèce chimique à travers un matériau poreux, que l'on notera D_i^e ($m^2.s^{-1}$) pour lesquels la relation entre le flux diffusé et le coefficient de diffusion effectif est toujours exprimée sous la forme d'une équation Fickienne du type :

$$\overrightarrow{\psi_i} = -D_i^e \overrightarrow{grad}[i]_g \qquad 1 - 18$$

Suivant le type de matériau étudié (sols, bétons, etc.), plusieurs modèles semi-empiriques ont été introduits afin de lier le coefficient de diffusion d'un fluide libre au coefficient de diffusion effectif.
Ces modèles se basent sur différentes définitions d'un facteur de forme, que certains appelle directement la tortuosité (τ), qui prend en compte différents facteurs tels que le taux de saturation en eau (S) ou la porosité (ϕ). Définissons la tortuosité comme un coefficient inférieur à 1 qui va donc réduire le coefficient de diffusion dans l'air sous la forme :

$$D_i^e = \tau \cdot D_i^0 \qquad 1 - 19$$

Recensons quelques modèles dans le Tableau 1 - 10 selon notre définition :

Tableau 1 - 10 : Présentation de différents modèles de tortuosités

Modèle	Définition de la Tortuosité	Définition du Coefficient de diffusion effective
[CURRIE, 1960]	$\tau = \phi^{3/2}\,(1-S)^4$	$D_i^e = D_i^0 \cdot \tau$
[MILLINGTON et QUIRK, 1961]	$\tau = \phi^2\,(1-S)^{10/3}$	$D_i^e = D_i^0 \cdot \tau$
[HOUST et WITTMANN, 1994]	$\tau = \frac{L_{matériau}}{L_{gaz}}$	$D_i^e = \phi \cdot \tau \cdot D_i^0$
[SCANLON et NICOT, 2002]	$\tau = \frac{L_{matériau}}{L_{gaz}}$	$D_i^e = (1-S) \cdot \tau \cdot D_i^0$

Avec :
- L_{gaz} la longueur du parcours du gaz dans l'échantillon,
- $L_{matériau}$ la longueur de l'échantillon.

1.2.2.3 Théorie cinétique des gaz

La théorie cinétique des gaz a été introduite afin de lier les propriétés physiques des gaz (température, pression…) aux propriétés moléculaires (libre parcours moyen, diffusion…).
Les deux hypothèses sur lesquelles repose la théorie cinétique des gaz sont les suivantes :
- Les lois de conservation de quantité de mouvement et de conservation de l'énergie s'appliquent pour considérer les collisions de type molécule/molécule et molécule/paroi.
- À pression atmosphérique, et à 20°C, un volume de l'ordre du micromètre cube est suffisant pour avoir une quantité de molécules de gaz permettant de définir un comportement moyen des molécules.

En réalité, les processus de diffusion dans les capillaires sont complexes et il est possible de distinguer au moins trois mécanismes de transport différents.

1.2.2.3.1 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen d'une molécule de gaz est défini comme la distance parcourue par une molécule entre deux collisions successives. Les travaux de [MAXWELL, 1860] et de [PRESENT, 1958] ont permis ainsi de définir le libre parcours moyen comme :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\, n\, \pi\, d^2} = \frac{k\, T}{\sqrt{2}\, P\, \pi\, d^2} \qquad 1 - 20$$

Avec :

- λ le libre parcours moyen,
- n le nombre de molécules par unité de volume (densité moléculaire) de diamètre d,
- k la constante de Boltzmann,
- Tet P respectivement la température et la pression.

1.2.2.3.2 Régimes de diffusion

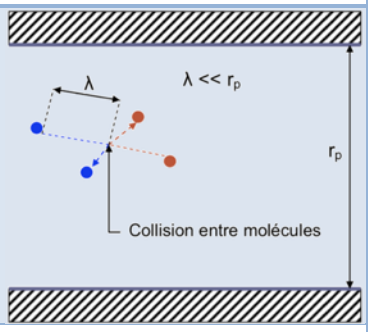
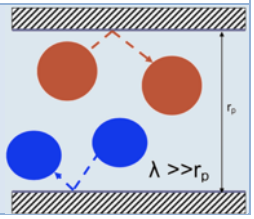
En diffusion libre, sans obstacle, le déplacement des molécules de gaz est dû à leur mouvement brownien. Dans ce type de diffusion, seules sont prises en compte les collisions de type molécule/molécule et le gaz est considéré comme un milieu continu.
Si l'on se place dans le cas où le rayon d'un pore est suffisamment petit pour que les collisions de type molécule/paroi soient prépondérantes, les hypothèses précédentes ne sont plus valables. Le nombre de Knudsen, k_n, est introduit afin de vérifier la validité de l'hypothèse de continuité du milieu gazeux. Il est défini par :

$$k_n = \frac{\lambda}{2\, r_p} \qquad 1 - 21$$

avec r_p le rayon du pore considéré (m).

[SHAAF et CHAMBER , 1961] ont proposé la classer le type de diffusion en fonction du nombre de Knudsen.

Tableau 1 - 11 : Représentation des régimes de diffusion [BOHER, 2012]

Régime de diffusion	Nombre de Knudsen	Description
Diffusion libre	$k_n < 10^{-2}$	L'hypothèse de continuité de l'écoulement gazeux est valide. Les collisions de type molécules/molécules sont majoritaires. 
Diffusion mixte	$10^{-2} < k_n < 10$	Les collisions de types molécules/molécules et molécules/paroi sont du même ordre de grandeur.
Diffusion de Knudsen	$k_n > 10$	L'hypothèse de continuité n'est pas valide : les collisions de type molécule/paroi sont majoritaires. 

1.2.2.3.3 Coefficients de diffusion D_0 en fonction des régimes de diffusion

Diffusion libre

En diffusion libre, on peut définir le coefficient de diffusion mutuelle d'un composé binaire, noté D_{12} dans lequel les molécules du gaz 1 n'ont de collisions qu'avec les molécules du gaz 2 ([PRESENT, 1958], [SCHÜTH *et al.*, 2002]) :

$$D_{12} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{m_1 m_2\ \pi k T}{m_1 + m_2}}\ \lambda \qquad 1 - 22$$

avec m_1 et m_2 respectivement les masses des molécules des gaz 1 et 2 (g).
Dans le cas où les gaz 1 et 2 sont identiques, le coefficient de diffusion mutuelle devient le coefficient d'auto-diffusion défini par :

$$D_{auto} = \frac{3}{8}\sqrt{\frac{\pi m k T}{2}}\ \lambda \qquad 1 - 23$$

Diffusion de Knudsen

Lorsque les dimensions des pores sont faibles vis-à-vis du libre parcours moyen des molécules de gaz, la diffusion dite de Knudsen prédomine. Les collisions entre molécules sont alors négligeables par rapport à celles des molécules avec les parois.
Pour des pores cylindriques, le coefficient de diffusion de Knudsen D_k s'écrit [PRESENT, 1958] :

$$D_k = \frac{2}{3}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\cdot R_P \qquad 1 - 24$$

Diffusion mixte

En régime mixte, la diffusion libre (D_{auto}) coexiste avec la diffusion de Knudsen (D_k).
[SCOTT et DULLIEN, 1962] ont défini le coefficient de diffusion mixte par la formule :

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_{auto}} \qquad 1 - 25$$

Pour prendre en compte les deux types de collisions du régime mixte, certains auteurs [SCHÜTH *et al.*, 2002] introduisent la notion de libre parcours équivalent :

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{R_P} \qquad 1 - 26$$

1.2.2.4 Cas de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires

En se servant de la définition du libre parcours moyen, défini grâce à la théorie cinétique des gaz (Équation 1 - 20), celui de la molécule de CO_2 peut être calculé en prenant à 20°C et sous pression atmosphérique en prenant un diamètre pour la molécule de CO_2 de 0,407nm :

$$\lambda_{CO_2} = 54\ nm \qquad 1 - 27$$

En utilisant la classification de [SHAAF et CHAMBER , 1961], on peut en déduire le type de régime en fonction de la gamme de pores que l'on peut schématiser sur la Figure 1 - 12 :

- $2R_P < 5{,}4nm$ Diffusion de Knudsen
- $5{,}4nm < 2R_P < 5{,}4\mu m$ Diffusion mixte
- $2R_P > 5{,}4\mu m$ Diffusion libre

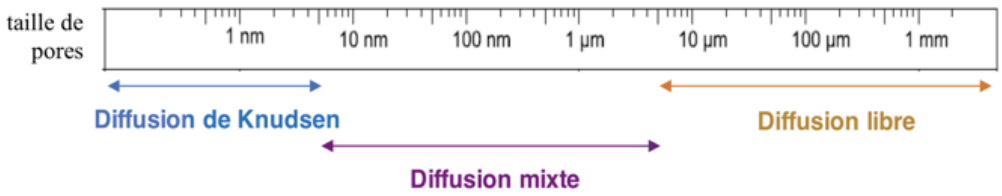


Figure 1 - 12 : Régime de diffusion du CO_2 en fonction de la gamme de pores considérée

Ainsi, dans les matériaux cimentaires et suffisamment hydratés, nous serons surtout dans un régime de diffusion mixte (Figure 1 - 8).

1.2.2.5 Principaux paramètres influençant la diffusion gazeuse

Les paramètres affectant la diffusion de gaz dans le réseau poral des matériaux cimentaires peuvent être groupés en deux classes : des paramètres intrinsèques, qui correspondent aux caractéristiques et propriétés physico-chimiques des matériaux, et des paramètres extrinsèques relatifs à l'environnement entourant ces matériaux.

1.2.2.5.1 Paramètres intrinsèques

Rapport eau/liant

Plusieurs auteurs ([PAPADAKIS *et al.*, 1991], [HOUST et WITTMANN, 1994] et [JUNG *et al.*, 2010]) ont constaté que les coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et de l'O_2 dans les matériaux cimentaires augmentaient avec leur rapport eau/liant. [KLINK *et al.*, 1999] arrivent à la même conclusion en étudiant la diffusion du radon 222.
Cela peut être expliqué par le fait qu'un rapport E/L élevé conduit à des matériaux cimentaires contenant une importante quantité d'eau évaporable. En s'évaporant, cette eau laisse une forte porosité qui favorise ainsi la diffusion des gaz dans le réseau poral.
Plus récemment, les travaux de [NAMOULNIARA, 2015] montrent un effet notable du rapport E/L sur le coefficient de diffusion du CO_2 en testant des pâtes de ciment C3, C4 et C5 avec un rapport E/L respectivement de 0.3, 0.4 et 0.5 (Figure 1 - 13).

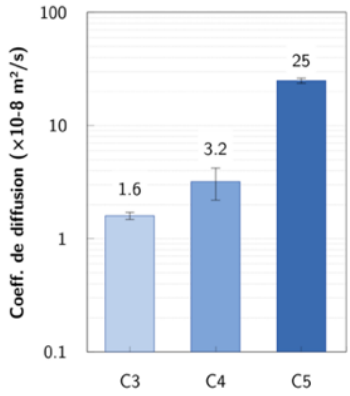


Figure 1 - 13 : Coefficient de diffusion effectif du CO_2 en fonction du rapport E/C (0,3, 0,4 et 0,5) de pâtes de ciment étuvées à 105°C [NAMOULNIARA, 2015]

Cependant, d'autres travaux de la littérature ([SERCOMBE *et al.*, 2007], [VU, 2009] et [BOHER, 2012]) ne montrent pas de lien significatif entre le rapport E/L et le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène H_2. Pour ces auteurs, le coefficient de diffusion gazeuse est surtout influencé par le degré de saturation en eau du matériau.

Type de liant et son dosage

Les travaux de [KLINK *et al.*, 1999] montrent que le coefficient de diffusion effectif du radon 222 de bétons et mortiers à base du ciment au laitier CEM III est plus faible que celui des matériaux au ciment Portland.
Par ailleurs, [SERCOMBE *et al.*, 2007] trouvent que le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène H_2 de pâtes au ciment Portland est plus élevé que celui de pâtes au ciment composé CEM V (ciment contenant du laitier de haut-fourneau et des cendres volantes). En effet, la présence des additions affine la microstructure des matériaux, ce qui ralentit la diffusion du gaz dans leur réseau poral.

Les travaux de [NAMOULNIARA, 2015] vont dans le sens de [KLINK *et al.*, 1999]. Comme montré sur la Figure 1 - 14, pour un même rapport E/L, les coefficients de diffusion de pâtes avec 75% de substitution du CEMI par un laitier (notées L3 et L5 en fonction du rapport E/L) sont moins élevés que ceux de pâtes au ciment Portland (notées C3 et C5).

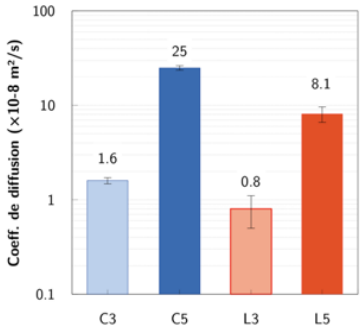


Figure 1 - 14 : Coefficient de diffusion effectif du CO_2 en fonction de la nature du liant (C : 100% CEMI et L : 25% CEMI + 75% laitier) de pâtes de ciment étuvées à 105°C [NAMOULNIARA, 2015]

Il est à noter aussi qu'un fort dosage en liant réduit la porosité et ralentit par conséquent la diffusion du CO_2 dans le réseau poral des matériaux cimentaires ([VENUAT et ALEXANDRE, 1968], [PARROTT, 1987], [DUVAL, 1992]).

Granulats

Les travaux de [WONG *et al.*, 2009] montrent une sensibilité notable du volume de granulats sur le coefficient de diffusion de l'oxygène. Cette sensibilité provient de trois phénomènes :

- la dilution du volume de pâte où peut circuler le gaz,
- l'augmentation de la tortuosité du réseau poreux,
- l'apparition d'auréoles de transition entre les grains et la pâte dont les propriétés de transport seront différentes de celles de la pâte « pure ».

Les travaux de [BAJA, 2016] sur la diffusion liquide en milieu saturé par de l'eau tritiée montre que l'effet de la dilution induit par l'ajout de granulats non poreux est dominant devant l'interconnexion des couches d'ITZ, qui l'emporte à son tour sur la tortuosité de la pâte due à la présence du sable.
De plus, [BAJA, 2016] constate que l'utilisation d'une granulométrie fine augmente le nombre de granulats introduits dans le mélange de mortier et permet d'améliorer la dispersion des additions éventuelles des mortiers. Cependant à fortes teneurs en granulats, l'ajout de sable fin provoque l'apparition d'air occlus (bulles d'air de grand diamètre) dans le matériau et une interconnexion « précoce » des couches d'ITZ.

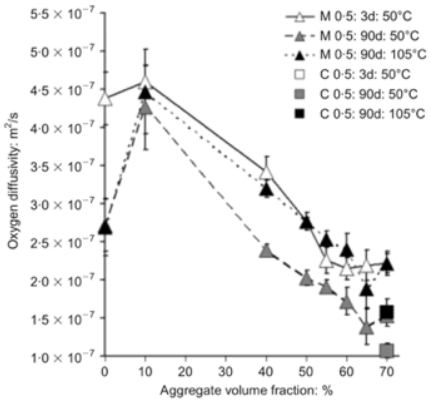


Figure 1 - 15 : Effet de la fraction volumique d'agrégat sur le coefficient de diffusion de l'oxygène sur des mortiers (M) et sur des béton (C)

Saturation des pores

L'eau liquide présente dans les pores va limiter la diffusion gazeuse [TUUTTI, 1982]. Ainsi, plusieurs auteurs ont mesuré une chute du coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène H_2 lorsque le degré de saturation en eau liquide dépasse environ 50% ([SERCOMBE *et al.*, 2007], [VU, 2009] et [BOHER, 2012]). Cela est expliqué par le fait que le H_2 diffuse plus vite dans un réseau poral sec (diffusion dans l'air) ou faiblement saturé que dans une porosité remplie d'eau (Figure 1 - 16).

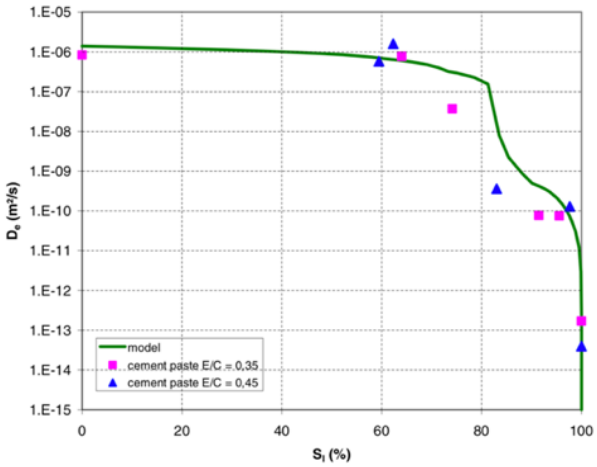


Figure 1 - 16 : Coefficient de diffusion de H_2 en fonction du degré de saturation en eau de pâtes ciment [VU et al., 2009]

1.2.2.5.2 Paramètres extrinsèques

Cure des matériaux

Une conservation sous eau des bétons diminue le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène [KOBAYASHI et SHUTTOH, 1991] et cet effet sera d'autant plus marqué que la durée de cure sera grande. De la même manière, [KLINK *et al.*, 1999] trouvent que le coefficient de diffusion effectif du radon 222 baisse sur des bétons et des mortiers conservés dans l'eau.
Ainsi, en favorisant l'hydratation, la conservation dans l'eau réduit et affine la porosité des matériaux cimentaires et ralentit ainsi la diffusion des gaz dans leur réseau poral.

Humidité relative

Le coefficient de diffusion effectif du dihydrogène chute lorsque l'humidité relative de l'ambiance de conservation dépasse 50% ([SERCOMBE *et al.*, 2007], [BOHER, 2012]). [KOBAYASHI et SHUTTOH, 1991] montrent aussi qu'augmenter l'humidité relative ambiante diminue le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène O_2. [JUNG *et al.*, 2010]. [PAPADAKIS *et al.*, 1991] arrivent au même résultat quant à la diffusion du CO_2. L'explication est la même que pour l'influence du degré de saturation.

Type de gaz

Le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène est supérieur à celui du CO_2 [HOUST et WITTMANN, 1994]. De même, le coefficient de diffusion effectif du dihydrogène H_2 est plus élevé que celui du xénon Xe [SERCOMBE, *et al.*, 2007]. L'explication réside dans la différence de taille du rayon atomique. Un plus grand rayon limite la diffusion du gaz dans le réseau poral des matériaux cimentaires.

1.2.3 Cas des transferts hydriques

L'eau de gâchage est à la fois consommée pour l'hydratation des grains de ciment mais aussi évacuée vers l'extérieur pendant le séchage de l'élément. Cette perte d'eau va désaturer le réseau poreux.

1.2.3.1 État de l'eau dans un matériau cimentaire

La coexistence de l'eau avec la partie solide est l'objet de nombreuses classifications (Figure 1 - 17). La méthode de classification qui consiste à diviser l'eau en deux parties, l'eau évaporable et l'eau non évaporable, suffit en général à l'étude des transferts hydriques.

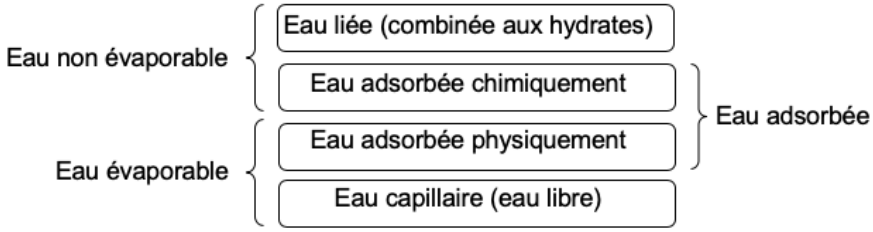


Figure 1 - 17 : Les différentes formes d'eau dans un matériau cimentaire [DELMI, 2004]

L'eau non évaporable est définie comme l'eau qui reste dans le matériau après un séchage à 105°C dans une étuve. Cette eau comprend :

- L'eau adsorbée : elle correspond à l'eau fixée entre les feuillets des hydrates.
- L'eau chimiquement liée : elle correspond à l'eau qui a été consommée au cours des réactions d'hydratation du ciment et qui est donc combinée avec d'autres composants à l'intérieur des hydrates, par exemple dans la Portlandite ou l'Ettringite.

L'eau évaporable est l'eau extraite de la pâte de ciment par le séchage. Elle englobe l'eau physiquement adsorbée (la moins liée) par les forces de Van Der Waals et l'eau capillaire [BARON et OLLIVIER, 1992] :

- L'eau physiquement adsorbée : c'est l'eau liée par liaison d'hydrogène aux hydroxydes des hydrates situés sur les phases internes et externes du feuillet. Cette quantité d'eau augmente avec l'humidité relative [PEDERSEN, 1990].
- L'eau capillaire : c'est l'eau libre qui se trouve dans les pores capillaires, non liée aux hydrates. Cette eau est séparée de la phase gazeuse par des ménisques et obéit aux lois de capillarité (lois de Jurin et Kelvin) [CHATTERJI, 2004].

1.2.3.2 Mécanismes de transferts hydriques

Dans la microstructure des matériaux cimentaires, l'eau est présente sous différentes formes. Liquide, elle est librement dispersée dans la porosité où elle coexiste avec sa forme gazeuse, formant des ménisques responsables des tensions capillaires. Lorsqu'un échantillon est soumis à la dessiccation, l'eau, sous toutes ses formes, « diffuse » à travers le matériau, afin d'assurer un équilibre hydrique avec le milieu extérieur où règne généralement une humidité relative plus faible. Ces transferts s'opèrent différemment selon la forme sous laquelle se trouve l'eau. Par conséquent, ils sont fortement dépendants de l'humidité relative.
L'écoulement de l'eau s'effectue sous formes liquide et/ou gazeuse (Figure 1 - 18). Le transfert de l'eau liquide résulte d'un gradient de pression, qui est classiquement représenté par la loi de Darcy (équation 1 - 14). Sous forme vapeur, le transfert dépend d'un gradient de concentration qui est pris en compte dans la loi de Fick (équation 1 - 17).

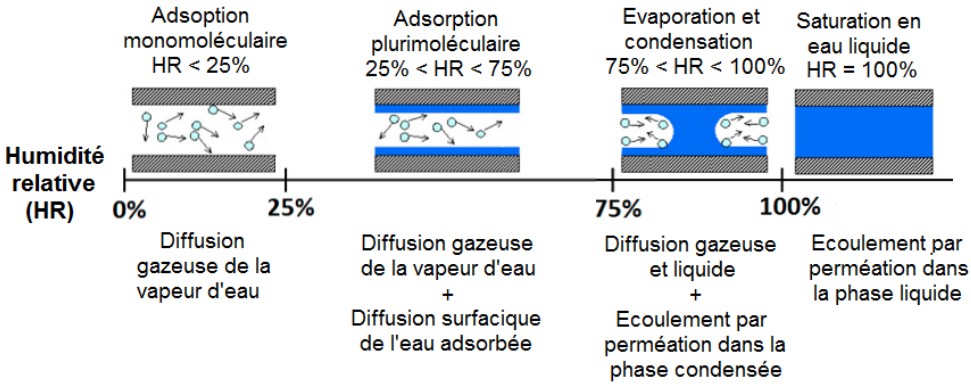


Figure 1 - 18 : Différentes formes de transfert d'humidité

La Figure 1 - 18 indique différents modes d'adsorption, car les matériaux cimentaires sont des matériaux hygroscopiques qui ont donc la capacité d'adsorber, de retenir et désorber de l'eau. En fonction de l'humidité relative dans les pores, ces mécanismes peuvent se produire soit par adsorption moléculaire surfacique ou par condensation capillaire [QUENARD et SALLEE, 1991]. L'adsorption surfacique (monomoléculaire ou plurimoléculaire) est le résultat d'interactions entre le gaz (vapeur d'eau) et la surface solide en contact avec lui (parois des pores) [HAGYMASSY *et al.*, 1969]. L'adsorption se poursuit jusqu'à ce que la couche de molécules d'eau soit en équilibre thermodynamique avec la phase gazeuse (molécules de vapeur d'eau).

Du fait de leurs caractéristiques microstructurales (faible porosité), les matériaux cimentaires sont considérés comme fortement hygroscopiques sur tout le domaine des valeurs de l'humidité relative. Dans des conditions isothermes, le nombre de couches de molécules adsorbées sur les parois des pores est fonction de l'humidité relative. [HAGYMASSY *et al.*, 1969] et [BADMANN *et al.*, 1981] ont respectivement proposé des formules empiriques pour estimer l'épaisseur moyenne de la couche adsorbée en fonction de la taille des pores et de l'humidité relative.
Cependant, au-delà d'un certain seuil d'humidité, l'accroissement de l'épaisseur de la couche adsorbée conduit à une condensation de l'eau dans les pores appelée condensation capillaire. D'après la loi de Kelvin-Laplace, les pores les plus fins ($R_P < 100nm$) sont les plus sujets à ce phénomène car leur rapport « surface/volume » est plus élevé [QUENARD et SALLEE, 1991].

1.2.3.3 Isothermes de sorption de vapeur d'eau

Si l'on place un matériau poreux sec dans une enceinte à une humidité relative contrôlée et à une température maintenue constante, on observe une augmentation de la masse du matériau, jusqu'à stabilisation traduisant un équilibre hydrique. En procédant par paliers d'humidité relative croissants, on peut obtenir l'isotherme d'adsorption.
À l'inverse, si le matériau est initialement saturé en eau, sa masse diminue lorsqu'il est soumis à une humidité relative inférieure à 100%. On obtient l'isotherme de désorption en procédant par paliers d'humidité décroissants. Les variations de masse traduisent la fixation d'une certaine quantité de vapeur d'eau par le matériau par adsorption et l'arrachement dans le cas de la désorption.

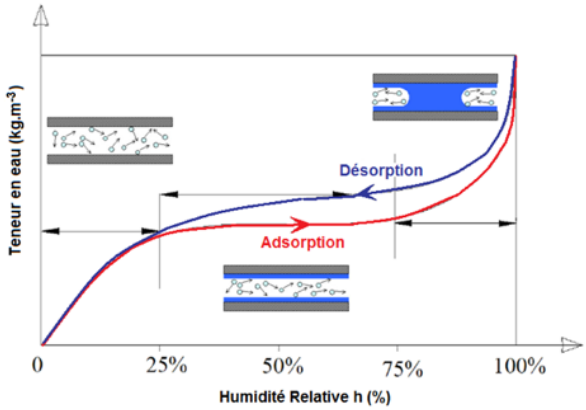


Figure 1 - 19 : Allure des isothermes d'adsorption et de désorption pour un matériau poreux

Une isotherme de sorption présente en général trois zones. Chaque zone correspond à un mode de fixation particulier de l'eau (adsorption monomoléculaire, multimoléculaire et condensation capillaire).
L'expérience fait généralement apparaître deux courbes différentes en sorption et en désorption par effet d'hystérésis. Cette hystérésis apparaît plus dans la zone où se produit la condensation capillaire. Deux causes sont généralement utilisées pour expliquer ce phénomène d'hystérésis [NILSSON, 2004] :

- la première est la différence de mouillabilité entre les deux processus (angles de contact différents pour l'eau dans les pores).
- la seconde cause est l'interconnexion de pores de sections différentes. Cette hypothèse est connue sous le nom d'effet « bouteille - d'encre ».

1.2.3.4 Flux hydriques dans un matériau cimentaire

Selon l'état hydrique du matériau poreux, le transfert de l'humidité peut se faire :

- soit par perméation : écoulement liquide dont le flux sera noté φ et qui provient d'un gradient de pression de l'eau liquide,
- soit par diffusion :
  - diffusion liquide que l'on notera ψ_l,
  - ou diffusion gazeuse dont le flux sera noté ψ_g.

Si le matériau est saturé, l'écoulement est conditionné seulement par l'existence d'un gradient de pression hydrostatique.
En état insaturé, il y a une cohabitation d'une phase gazeuse et d'une phase liquide et les deux modes de transport d'humidité (écoulement et diffusion) peuvent se superposer ([DAïAN, 1986] [MOYNE, 1987] [THIERY, 2005]).

1.2.3.4.1 Flux d'humidité dans un matériau cimentaire saturé

Lorsque le matériau est saturé en eau, le réseau des pores connectés forme une phase « capillaire » continue. Dans ce cas, c'est la pression hydrostatique dans la phase liquide qui gouverne le transport liquide. Si nous admettons l'incompressibilité de cette phase, il n'y aura qu'un transport de type Darcéen, quantifié par le flux molaire d'eau liquide comme suit :

$$\overrightarrow{\varphi_{H_2O_l}} = [H_2O]_l \ \overrightarrow{U_l} \qquad 1 - 28$$

Avec :

- $\overrightarrow{\varphi_{H_2O_l}}$ est le flux molaire d'eau liquide dû à la perméation,
- $[H_2O]_l$ est la concentration molaire de l'eau liquide durant l'écoulement,
- $\overrightarrow{U_l}$ est la vitesse de la phase liquide.

Les matériaux cimentaires ont une faible porosité, donc les vitesses des fluides dans ces milieux sont faibles, ce qui permet de considérer que les écoulements sont laminaires. La loi de Darcy peut alors être appliquée.

$$\overrightarrow{U_l} = -\frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \overrightarrow{grad}\, P_l \qquad 1 - 29$$

Avec :

- K_l est la perméabilité du matériau à l'eau liquide,
- $\eta_{H_2O_l}$ est la viscosité dynamique de la solution interstitielle,
- P_l est la pression hydrostatique dans la phase liquide.

Le flux molaire de la phase liquide transporté par perméation s'écrit alors :

$$\overrightarrow{\varphi_{H_2O_l}} = -[H_2O]_l \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \overrightarrow{grad}\, P_l \qquad 1 - 30$$

1.2.3.4.2 Flux d'humidité en état d'insaturation

Dès son exposition à l'air libre, le matériau cimentaire voit sa teneur en eau décroître, à cause de l'hydratation et du séchage. Le matériau va se trouver en état d'insaturation et il y aura un transport simultané d'eau liquide et de vapeur, par perméation et par diffusion. Néanmoins, cette simultanéité ne se présente que si les pores sont partiellement condensés, formant des « îlots » liquides en contact avec la phase gazeuse [DAïAN, 1986] [MOYNE, 1987]. En fonction du degré de saturation du matériau, on peut rencontrer trois cas :

Adsorption mono moléculaire

Si la teneur en eau dans le matériau est très faible (correspondant à une humidité relative d'équilibre matériau-ambiance avoisinant les 25%), on n'assiste qu'à une diffusion gazeuse de la vapeur d'eau. Comme la pression dans la phase gazeuse est considérée constante, le transport d'humidité se résume au transfert diffusif de la vapeur d'eau, dont l'expression du flux molaire s'écrit :

$$\overrightarrow{\psi_{H_2O_g}} = -D_{H_2O_g} \overrightarrow{grad}\, [H_2O]_g \qquad 1 - 31$$

Avec :

- $\overrightarrow{\psi_{H_2O_g}}$ est le flux de vapeur d'eau transportée par diffusion,
- $[H_2O]_g$ est la concentration molaire de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse,
- $D_{H_2O_g}$ est le coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau dans le matériau.

Adsorption pluri moléculaire

Si la teneur en eau dans le matériau est assez élevée (correspondant à une humidité relative d'équilibre matériau-ambiance variant entre 25% et 75%), les molécules d'eau sont adsorbées en plusieurs couches sur les parois des pores, formant un film d'eau liquide. Ce film d'eau n'étant pas assez épais pour occuper toute la section du pore, il ne peut pas être soumis à un gradient de pression capillaire. Par conséquent, il ne provoque qu'un transfert par diffusion. On assiste alors à la « diffusion surfacique » de cette eau adsorbée et à la diffusion de la vapeur puisque la quantité de ces deux phases dans les pores n'est pas homogène dans le matériau. Le flux molaire de transport de la vapeur d'eau par diffusion est donné par l'équation 1 - 31, tandis que le flux de la diffusion surfacique sera exprimé comme suit :

$$\overrightarrow{\psi_{H_2O_l}} = -D_{H_2O_l} \overrightarrow{grad}[H_2O]_l \qquad 1 - 32$$

Avec :

- $\overrightarrow{\psi_{H_2O_l}}$ est le flux de diffusion surfacique,
- $D_{H_2O_l}$ est le coefficient de diffusion effectif de l'eau liquide dans le matériau.

Condensation-évaporation

Avec l'accroissement du degré de saturation des pores, l'épaisseur de la couche adsorbée augmente et la vapeur d'eau se condense de manière importante. L'eau condensée ne sera pas soumise à la pression hydrostatique, mais à la différence de pression entre les phases liquide et gazeuse. Cette différence de pression, appelée pression capillaire, va engendrer un transport de la phase liquide par perméation parce que les intensités des forces capillaires varient avec les dimensions des pores. Tant que le matériau n'est pas saturé, la diffusion surfacique liquide subsistera et la vapeur d'eau sera transportée également par diffusion dans l'espace poreux vide restant. Le flux de transport d'eau liquide par perméation s'écrit comme suit ([BAROGHEL-BOUNY, 1994], [PEL, 1995]) :

$$\overrightarrow{\varphi_{H_2O_l}} = -[H_2O]_l \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \overrightarrow{grad}\, P_c \qquad 1 - 33$$

Avec : P_c est la pression capillaire dans le matériau.

À l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée, la pression capillaire, P_c, est définie en fonction de l'humidité relative ambiante par la loi de Kelvin :

$$P_c = P_{atm} - P_l = -R\,T\,[H_2O]_l\,ln(HR) \qquad 1 - 34$$

Avec :

- P_{atm} est la pression atmosphérique correspondant à la pression de la phase gazeuse,
- HR est l'humidité relative d'équilibre ambiance-matériau.

La pression capillaire peut également être obtenue moyennant la loi de Laplace qui prend en considération les forces interfaciales entre les phases liquide et gazeuse (Figure 1 - 20) :

$$P_c = P_{atm} - P_l = \frac{2\sigma_{l/g}}{r} \qquad 1 - 35$$

Avec :

- $\sigma_{l/g}$ est la tension interfaciale de l'eau liquide,
- r est le rayon du ménisque sphérique formé dans le pore.

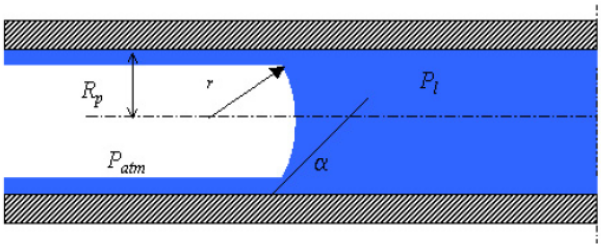


Figure 1 - 20 : Illustration du ménisque sphérique dans un capillaire [DELMI, 2004]

1.2.4 Bilan sur les phénomènes de transfert de notre étude

La Figure 1 - 21 résume la dépendance de la diffusion du CO_2 gazeux à la microstructure et au degré de saturation en eau de la matrice cimentaire Nous pouvons retenir aussi que la diffusion est étroitement liée aux transferts d'humidité.

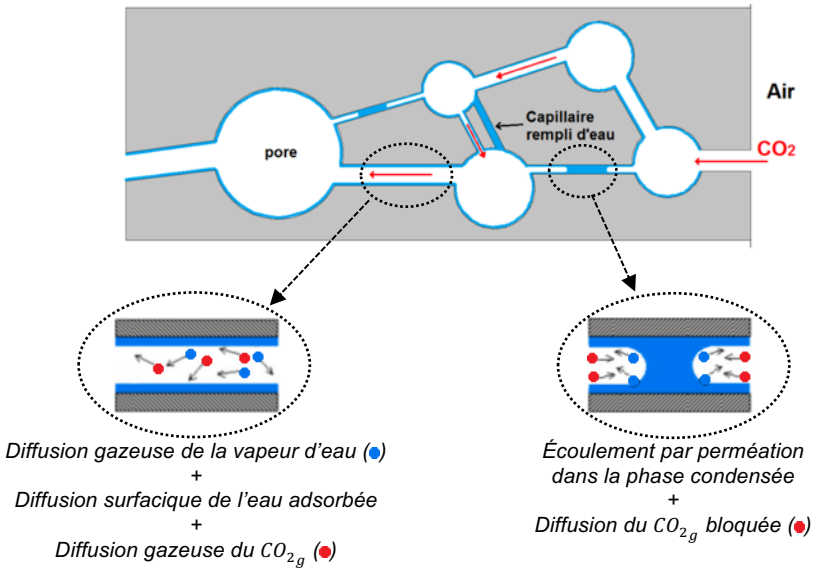


Figure 1 - 21 : Représentation schématique de la diffusion du CO_2 dans une matrice cimentaire insaturée

1.3 La carbonatation

Un grand nombre de pathologies sur les ouvrages en béton armé provient de mécanismes physico-chimiques provoquant la corrosion des armatures. Parmi ces mécanismes, on peut citer la pénétration d'ions chlorures, les attaques de sulfates et la carbonatation.
La carbonatation est le résultat de la pénétration du dioxyde de carbone atmosphérique dans la porosité du béton et sa fixation par réaction chimique avec les composés hydratés.
On peut résumer le processus de carbonatation par les étapes suivantes :

- pénétration et diffusion du CO_2 dans les pores accessibles de la matrice cimentaire,
- dissolution d'une partie du CO_2 gazeux dans l'eau présente dans la matrice cimentaire,
- réaction avec les produits d'hydratation,
- précipitation de carbonate de calcium dans les pores.

À l'état sain, les armatures du béton armé sont protégées par une couche protectrice qui empêche leur corrosion. Ces armatures « baignent » dans une solution interstitielle très basique liée principalement à la composition du ciment.
Cependant l'ensemble du processus de carbonatation va faire baisser le pH de la solution interstitielle de 13 à 9. Cette chute de pH va entraîner la destruction de la couche protectrice et induire des risques de corrosion.
L'objectif de cette partie est de présenter le processus de carbonatation et l'état actuel des recherches sur le phénomène et ses conséquences sur les matériaux cimentaires.

1.3.1 Processus de carbonatation

1.3.1.1 Pénétration et diffusion du CO_2 dans le matériau

La pénétration du CO_2 va intervenir dès l'exposition à l'air libre, c'est-à-dire dès le décoffrage des éléments en béton. La peau du matériau va perdre une partie de son eau libre au contact de l'air et cela va entraîner la formation de pores ouverts plus ou moins remplis d'eau.
L'apparition de ces pores ouverts non saturés va permettre à l'air de circuler dans le béton et de pénétrer plus profondément.
Dans de l'air extérieur non pollué, il est courant de considérer que la concentration du CO_2 se situe entre 300 et 400ppm. La pénétration du CO_2 va dépendre des propriétés de transferts du matériau au gaz évoquées en §1.2.

1.3.1.2 Dissolution du CO_2 dans la phase liquide des pores

Les molécules de CO_2 en pénétrant dans le matériau vont être en contact avec la solution interstitielle et une partie va s'y dissoudre.
Le CO_2 dans le matériau sera à la fois sous forme gazeuse et sous forme liquide.

Sous forme liquide, le CO_2 se présentera sous plusieurs formes en fonction du pH de la solution interstitielle (Figure 1 - 22).

- pH < 4 $$CO_2 + H_2O \leftrightarrow \underbrace{H_2CO_3}_{acide\ carbonique}$$ *1 - 36*
- 6 < pH < 4 $$H_2CO_3 + OH^- \leftrightarrow \underbrace{HCO_3^-}_{ion\ bicarbonate} + H_2O$$ *1 - 37*
- pH > 10,5 $$HCO_3^- + OH^- \leftrightarrow \underbrace{CO_3^{2-}}_{ion\ carbonate} + H_2O$$ *1 - 38*

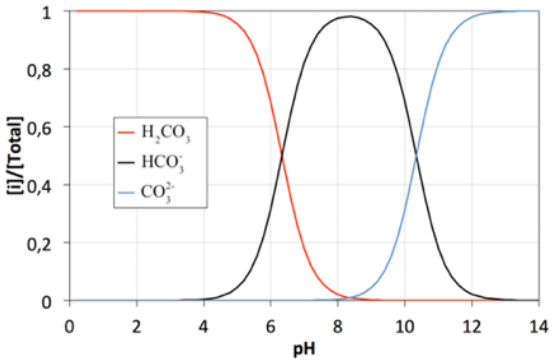


Figure 1 - 22 : Domaine de prédominance des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en fonction du pH (calculs à l'équilibre)

Dans les matériaux cimentaires, dont la solution interstitielle est fortement basique avant carbonatation, la Portlandite (CH) joue un rôle très important. La dissolution de la Portlandite se fait en deux étapes [SHAKHASHIRI, 1989] :

$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaOH^+ + OH^- \qquad 1 - 39$$

$$CaOH^+ \rightarrow Ca^{2+} + OH^- \qquad 1 - 40$$

1.3.1.3 Réactions chimiques de carbonatation

1.3.1.3.1 Avec la Portlandite

Dans le cas des solutions interstitielles de pH > 12, les ions carbonates réagissent avec le calcium pour former du carbonate de calcium [HOYLE, 1951] :

$$CO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow \underbrace{CaCO_3}_{carbonate\ de\ calcium} \qquad 1 - 41$$

En combinant les équations 1 - 36 à 1 - 41, on obtient la réaction bilan suivante :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \qquad 1 - 42$$

On note que la carbonatation de la Portlandite va produire de l'eau.

1.3.1.3.2 Avec les silicates de calcium (CSH)

Les CSH sont moins solubles que la Portlandite. C'est donc l'eau liée des silicates de calcium hydratés qui va jouer le rôle de catalyseur ([ISHIBA et MAEKAWA, 2000] [MARCHAND, *et al.*, 2001]). Contrairement à la Portlandite, la carbonatation des CSH ne produit pas d'eau libre, comme l'a montré Morandeau [MORANDEAU, 2013], mais va produire des carbonates de calcium et un gel de silice. L'équation bilan s'écrit comme suit :

$$(CaO)_n(SiO_2)_2(H_2O)_m + n\ CO_2 \rightarrow \underbrace{n\ CaCO_3}_{\substack{carbonate \\ de\ calcium}} + 2\ \underbrace{(SiO_2).(H_2O)_{m/2}}_{gel\ de\ silice} \qquad 1 - 43$$

1.3.1.3.3 Avec les autres constituants

En plus de la Portlandite et des CSH, le CO_2 peut agir sur les constituants anhydres du clinker en présence d'eau. [PAPADAKIS, *et al.*, 1989] ont proposé les réactions pour la carbonatation des silicates :

$$3CaO.SiO_2 + 3CO_2 + \nu H_2O \rightarrow SiO_2.\nu H_2O + 3CaCO_3 \qquad 1 - 44$$

$$2CaO.SiO_2 + 2CO_2 + \nu H_2O \rightarrow SiO_2.\nu H_2O + 2CaCO_3 \qquad 1 - 45$$

De plus, d'autres composés hydratés (ettringite et sulfoaluminates de calcium) peuvent aussi être sensibles au CO_2. Par exemple, l'ettringite se décompose par carbonatation en formant carbonate de calcium, gypse et gel d'alumine :

$$3CaO.Al_2O_3.3CaCO_4.32H_2O + 3CO_2 \rightarrow 3CaCO_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + Al_2O_3.vH_2O + (26 - v)H_2O \quad \textit{1 - 46}$$

Cependant, l'ensemble de ces réactions de carbonatation représentent une part négligeable vis-à-vis de la carbonatation de la Portlandite et des CSH et ces réactions seront négligées dans le cadre de ce travail.

1.3.2 Les paramètres influençant la carbonatation

1.3.2.1 Les paramètres liés à la microstructure

La progression de la carbonatation fait suite à celle du CO_2. Il y a donc une relation évidente entre la microstructure et les cinétiques de carbonatation. La littérature permet de distinguer quatre paramètres pour qualifier la microstructure des matériaux cimentaires à savoir sa porosité, sa distribution porale, sa perméabilité et sa diffusivité. Ces paramètres sont intimement liés et ils sont souvent cités comme des indicateurs de l'aptitude des matériaux cimentaires à se protéger face aux agressions extérieures gazeuses ou liquides.

- La porosité

Pour un même liant, plus la porosité est élevée plus le CO_2 va pénétrer dans le réseau poral et plus la surface d'échange entre le CO_2 dissous et les matériaux carbonatables sera grande. Il est donc bien évident qu'un matériau cimentaire poreux se carbonatera plus rapidement qu'un matériau cimentaire peu poreux.

- La distribution porale

En fonction de la taille de l'échelle de porosité, la progression de la carbonatation ne sera pas liée aux mêmes phénomènes. Comme nous l'avons vu précédemment en §1.2, dans le domaine de la microporosité (diamètre des pores inférieurs à 10nm) nous aurons une diffusion de type de Knudsen [DAïAN , 1986]. Dans cette gamme de pores, le diamètre des pores est largement inférieur au libre parcours moyen des molécules de vapeur d'eau ou de CO_2. Cela a pour conséquence d'augmenter les chocs sur les parois des pores et à proximité de la surface interne des pores, les molécules de gaz carbonique et d'eau peuvent créer un écran quasi statique qui freine leur progression dans la texture [PHILIP, 1958].
Dans un domaine de pores de taille de l'ordre de 10nm à 1µm, la progression du couple gaz carbonique/eau est plus aisée [DAïAN, 1986]. On se place alors dans le domaine de l'effusion où l'écoulement est de type visqueux [MOYNE, 1987]. Dans ce cas, c'est la texture du béton, qui conduit à une forte tortuosité, qui va contraindre l'écoulement visqueux. La progression de la carbonatation est alors liée à la surface interne des pores plutôt qu'à leur diamètre [GRANDET, 1975].

- Les propriétés de transfert : perméabilité et diffusivité

La perméabilité est un indicateur de l'aptitude des matériaux cimentaires à se protéger face aux agressions extérieures gazeuses ou liquides. La cinétique de l'avancée du front de carbonatation dépend de la vitesse de propagation du CO_2 dans le matériau et [SCHÖLINK et HILSDORF, 1989] montre que la profondeur de carbonatation va baisser lorsque la perméabilité baisse. Cependant, ces résultats sont à nuancer en fonction de la nature du liant.

- L'état de fissuration de la microstructure

Dans les paramètres microstructurels, il convient de rajouter l'état de fissuration du matériau. En effet, même si les microfissures diffuses (d'origine thermique, mécanique ou hydrique) peuvent être prises en compte indirectement à travers les propriétés du matériau (porosité,

coefficient de diffusion, etc.), la présence de macrofissures va largement contribuer à accélérer la diffusion du CO_2. Les travaux de [ISGOR et RAZAQPUR, 2004] sur des structures fissurées montrent l'impact notable de la présence de macrofissures sur la pénétration de la carbonatation dont la profondeur peut être localement triplée.

1.3.2.2 Les paramètres liés à la composition du matériau cimentaire

La composition des matériaux cimentaires a un rôle important sur leur carbonatation. Beaucoup de travaux ont montré l'impact de différents paramètres de formulation sur la carbonatation, comme le dosage en liant, le rapport Eau/Liant, la nature du liant et les granulats (Tableau 1 - 12).
Analysons plus particulièrement l'impact des laitiers de haut fourneau sur la carbonatation des matériaux cimentaires. La littérature montre que l'incorporation de laitier en substitution partielle du ciment Portland, ou du clinker, accentue les cinétiques de carbonatation. Par exemple, [LITVAN et MAYER, 1986] trouvent qu'après dix-huit ans de carbonatation naturelle, la résistance à la carbonatation de bétons au laitier (type CEM III) chute d'environ 70% par rapport à celle de bétons au ciment Portland. D'autres auteurs ([OSBORNE, 1986], [BOUIKNI *et al.*, 2009]) montrent aussi une chute de résistance à la carbonatation naturelle dans le cas de bétons dont le ciment Portand a été substituée à plus de 65% par un laitier. [GRUYAERT *et al.*, 2013] trouvent aussi une baisse de résistance à la carbonatation accélérée de bétons avec un liant contenant plus de 50% de laitier.
Cette chute se produit aussi bien en conditions naturelles qu'en conditions accélérées [SISOMPHON et FRANKE, 2007]. [YOUNSI, 2011] montre cependant que si la cure des bétons avec un fort dosage en laitiers est prolongée, alors leur résistance à la carbonatation devient proche de celles des bétons au ciment Portland dans la même gamme de résistance à la compression. L'accélération de la cinétique de carbonatation de bétons au laitier de haut-fourneau est souvent expliquée par le fait que ces bétons ont une faible teneur en clinker, donc une faible quantité de Portlandite qui joue un rôle de tampon lors de la carbonatation ([YOUNSI, 2011], [YOUNSI *et al.*, 2013]).

Tableau 1 - 12 : Paramètres liés à la composition influençant la carbonatation

Paramètres	Principe	Références
Dosage en liant	La profondeur de carbonatation est d'autant plus faible que le dosage en liant est élevé. Lorsque le dosage en ciment augmente, la quantité d'éléments carbonatables par unité de volume de matériau augmente aussi.	[VENUAT et ALEXANDRE, 1968], [PARROTT, 1987], [DUVAL, 1992]
Le rapport Eau/Liant	Pour un liant donné, la résistance à la carbonatation diminue lorsque le rapport E/L augmente. En effet, la pénétration du CO_2 dépend de la porosité ouverte qui est fonction directement du rapport E/L.	[SKJOLSVOLD, 1986], PAPADAKIS, et al., 1992], [SONG, et al., 2006], [NAMOULNIARA, 2015]
La nature du liant	La substitution d'une partie du clinker par des additions minérales avec des propriétés pouzzolaniques et hydrauliques latentes (laitiers de haut fourneau, fumée de silice ou cendres volantes) va fixer une partie de la Portlandite et les alcalins. Cela entrainera une chute de l'alcalinité et favorisera les réactions de neutralisation entre CO_2 dissous et hydrates.	[MORANDEAU, 2013] [NAMOULNIARA, 2015]
Les granulats	Les granulats sont souvent sans effet sur les réactions chimiques de carbonatation. Leur principal effet est une modification de la structure poreuse (tortuosité, ITZ) et donc du coefficient de diffusion du CO_2.	[HOUST, et al., 1992], [YSSORCHE, 1995], [HAMADA, 1968], [PAPADAKIS et al., 1992], [WONG et al., 2009]

1.3.2.3 Les paramètres liés au process de fabrication

- La mise en œuvre

La vibration du béton lors de sa mise en œuvre entraîne un desserrement local de l'empilement granulaire proche d'une paroi, appelé aussi "effet de paroi". Cela conditionne en partie la microstructure du béton de peau. À la surface, il y a une plus grande quantité de particules fines. [SADOUKI, 1987] a montré par exemple une augmentation de la porosité de 21% en surface.
Par ailleurs, les travaux de [MIRAGLIOTTA, 2000] ont montré que les effets de paroi sont à l'origine de cinétiques de carbonatation plus rapide pour des faces de bétons arasées et des faces de bétons moulées.

- La durée et le type de cure

La cure d'un matériau cimentaire est le fait de maintenir au jeune âge des conditions de température et d'humidité propices à une bonne hydratation du ciment, qui permet d'obtenir un béton bien compact donc moins perméable en peau à la pénétration du CO_2. Plus la durée de cure est importante, plus le volume de macroporosité diminue [SICKERT, 1997].
Ainsi, [FATTUHI, 1988] montre que la profondeur de carbonatation à une échéance donnée diminue lorsque la durée de cure augmente. [TURCRY *et al.*, 2012] ont étudié la carbonatation naturelle d'échantillons de béton conservés selon deux modes de cure : un décoffrage à 24 heures suivi d'une conservation à l'air libre ou une conservation dans l'eau pendant 27 jours. La Figure 1 – 24 montre la moindre résistance à la carbonatation étudiée sur environ 4 ans des bétons soumis à une cure « sèche » par comparaison aux bétons conservés dans l'eau.

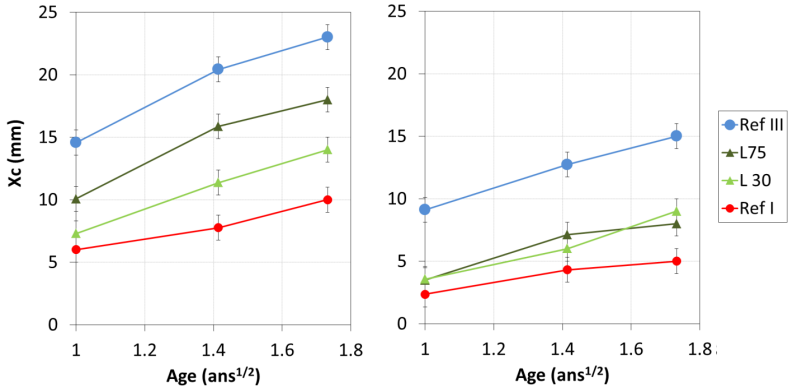


Figure 1 - 23 : Profondeur de carbonatation naturelle de bétons conservés à environ 20°C et 50% RH dès le décoffrage à 24h (à gauche) ou après une cure sous eau de 27 jours (à droite) : Ref.I et Ref.III bétons de E/C=0,6 au CEMI et CEMIII/C respectivement, L30 et L75 bétons de E/L « optimisés » formulés avec un liant contenant 30 et 75% (en masse) de laitier respectivement [TURCRY et al, 2012]

De plus, lors d'un séchage trop rapide au jeune âge, le retrait provoque un fort risque de fissuration précoce. Les fissures engendrées formeront un chemin préférentiel pour la pénétration du CO_2 [BIER, 1987] ce qui réduira la résistance à la carbonatation.

1.3.2.4 Les paramètres liés au milieu environnant

- La température

Selon [VAN BALEN et VAN GEMERT, 1994], la température active les réactions chimiques de carbonatation et donc augmente les cinétiques de carbonatation. Cette affirmation est en opposition avec les expériences de [DHEILLY *et al.*, 2002], qui montrent que la carbonatation est d'autant plus rapide que la température diminue et cela quel que soit l'humidité relative ambiante et la concentration en CO_2. Les travaux de [CHAUSSADENT, 1997] vont dans ce sens et montrent que la solubilité du CO_2 diminue lorsque la température augmente.

Dans les climats chauds, la température risque d'évaporer l'eau contenue dans les pores donc la solubilité du CO_2 va diminuer et la quantité de CO_2 dissous va aussi baisser.
[DROUET, 2010] montre l'existence d'une température optimale, intrinsèque au matériau, favorable à une carbontation maximale.

- L'humidité relative de l'air ambiant

La vitesse de carbonatation est très sensible à l'hygrométrie de l'air, d'autant que cette hygrométrie est soumise à des cycles de durée variable.
L'inertie des processus d'humidification / dessiccation est telle qu'à 2 ou 3 cm de profondeur, le béton n'est pas sensible à la carbonatation sur quelques jours [BAKKER, 1988]. Les cycles induisent des variations de vitesse de carbonatation.
Il est important de noter qu'aux faibles hygrométries, la fixation du CO_2 est ralentie par le fait que le CO_2 gazeux a besoin d'eau pour se dissoudre et que les réactions de carbonatation se font en solution. Aux fortes hygrométries, l'eau condensée dans les pores d'entrée empêche la pénétration du CO_2.
Les travaux de Wierig montrent que dans un béton intérieur, la vitesse de carbonatation est beaucoup plus importante que pour un béton exposé à la pluie [WIERIG, 1984].
[NAMOULNIARA, 2015] a déterminé un taux de carbonatation d'échantillons de pâte de ciment mis à l'équilibre à différentes humidités relatives puis carbonatés à 50% de CO_2 dans la même ambiance (Figure 1 - 24). Nous observons un optimum de carbonatation pour une ambiance entrez 50 et 60% de HR et une absence de carbonatation pour des humidités relartives inférieures à 12% et supérieures à 90%.

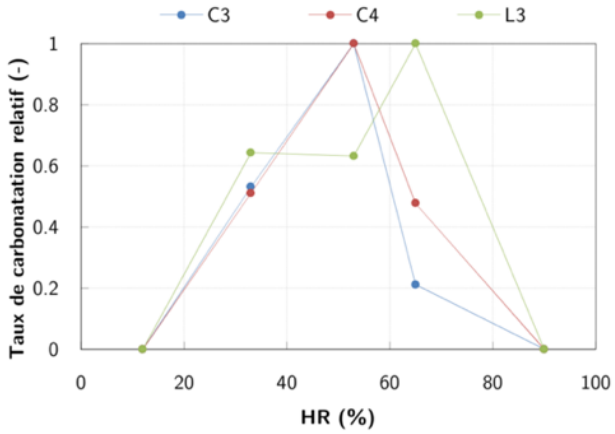


Figure 1 - 24 : Influence de l'humidité relative sur le taux de carbonatation relatif pour des pâtes au CEM I (C3 et C4) et au laitier (L3) après 40 jours de carbonatation accélérée [NAMOULNIARA, 2015]

- La concentration en CO_2

La littérature mentionne généralement l'étroite corrélation entre la concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère environnant du matériau et la carbonatation de celui-ci [NISCHER, 1984]. Les épaisseurs carbonatées mesurées sont plus élevées dans les ambiances les plus riches en CO_2, avec cependant une forte dispersion. Ce comportement est d'autant plus marqué que les résistances mécaniques des bétons sont faibles (inférieures à 30 MPa).

1.3.3 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

1.3.3.1 La modification de pH

Comme nous l'avons dit dans l'introduction de cet état des lieux sur la carbonatation, la première conséquence de la carbonatation est la chute du pH qui résulte de la dissolution de la Portlandite dans la solution interstitielle et sa réaction avec le CO_2 dissout. Cette baisse de pH augmente considérablement le risque d'amorçage et de propagation de la corrosion des armatures après une phase d'incubation [TUUTTI, 1982].

1.3.3.2 La formation de $CaCO_3$ et la diminution des hydrates

Lors de la carbonatation, des carbonates de calcium ($CaCO_3$) sont formés et peuvent se présenter sous la forme de trois polymorphes : la calcite, l'aragonite et la vatérite.
La calcite est néanmoins la phase la plus rencontrée, car la plus stable ([SLEGERS et ROUXHET, 1976], [ANSTICE *et al.*, 2005], [THIERY, 2005], [AUROY, 2014]). L'aragonite et la vatérite sont deux formes rares qui tendent à se transformer en calcite [OGINO *et al.*, 1987]. Plusieurs auteurs montrent que la calcite provient essentiellement de la carbonatation de la Portlandite, tandis que l'aragonite et la vatérite résulteraient de la carbonatation des CSH et des phases sulfatées ([SLEGERS et ROUXHET, 1976], [DROUET, 2010]). [MORANDEAU, 2013] résume, dans le Tableau 1 - 13, les observations sur le polymorphisme des $CaCO_3$.

Tableau 1 - 13 : Polymorphes des $CaCO_3$: Calcite, Aragonite et Vatérite [MORANDEAU, 2013]

	Calcite	Aragonite	Vatérite
Réseau cristallin	Rhomboédrique	Orthorhombique	Hexagonal
Volume molaire ($cm^3.mol^{-1}$)	35	34	38
Origine la plus probable	CH	CSH de faible C/S, phases sulfatées	CSH de C/S élevé, phases sulfatées
Effet de la température (T) et de l'humidité relative (HR)	Majoritaire à 20°C, fortes HR	Majoritaire à 50°C, faible HR	Majoritaire à 50°C, faible HR

1.3.3.3 La modification de la microstructure

Les auteurs s'accordent sur le fait que la précipitation du $CaCO_3$, issue de la carbonatation des différents hydrates, augmente le volume de la phase solide et diminue ainsi la porosité ([PIHLAJAVAARA, 1968], [HOUST, 1992], [NGALA et PAGE, 1997], [MIRAGLIOTTA, 2000], [DELMI, 2004], [THIERY, 2005], [OMIKRINE-METALSSI, 2006], [OMIKRINE-METALSSI et AÏT-MOKHTAR, 2009], [YOUNSI, 2011], [AUROY, 2014] et [NAMOULNIARA, 2015]).
La carbonatation a aussi un rôle important sur modification de la distribution de la taille des pores, et donc sur la morphologie des isothermes de sorption/désorption. Beaucoup d'auteurs ([NGALA *et* PAGE, 1997], [MIRAGLIOTTA, 2000], [HYVERT, 2009], [YOUNSI, 2011]) observent qu'après carbonatation, la microporosité diminue au profit de pores plus grossiers, notamment à forte concentration en CO_2 [ANSTICE *et al.*, 2005]. Ce phénomène se retrouve aussi dans le cas de bétons contenant des additions minérales comme les cendres volantes ou le laitier de haut-fourneau ([THIERY, 2005], [AUROY, 2014], [NAMOULNIARA, 2015]).

1.3.3.4 Augmentation locale de la teneur en eau

La réaction de carbonatation de la Portlandite entraîne la production d'eau libre (équation 1 - 42) ce qui conduit à l'accumulation d'humidité dans les pores. Plusieurs auteurs ont mesuré une augmentation de la teneur en eau évaporable par séchage à 105°C sur matériaux carbonatés ([PIHLAJAVAARA, 1968], [SWENSON et SEREDA, 1968]). D'autres auteurs ont montré aussi l'évolution de teneur en eau locale en cours de carbonatation avec différentes techniques ([THIERY, 2005], [TURCRY *et al.*, 2014]). L'eau relarguée va modifier le degré de saturation en eau du matériau, ce qui aura pour effet de limiter la diffusion du CO_2 gazeux. Inversement, cette augmentation de teneur en eau pourra aussi favoriser la carbonatation en offrant plus d'eau disponible pour la dissolution du CO_2.

1.3.3.5 Le retrait de carbonatation

En cours de carbonatation, les matériaux cimentaires vont connaître une contraction volumique [OMIKRINE-METALSSI, 2006]. Les travaux de [POWERS, 1962] ont été les premiers à tenter d'expliquer ce retrait, qui serait la conséquence d'une augmentation de la compressibilité de la pâte due à la dissolution de la Portlandite cristallisée dans des régions comprimées.
Cette hypothèse a été remise en question par [SWENSON et SEREDA, 1968] dont les résultats montrent que le retrait de carbonatation augmente même si l'on diminue la quantité de chaux libre dans un échantillon de pâte de ciment. Ils concluent donc que le retrait de carbonatation devrait être aussi bien la cause de la carbonatation de la Portlandite, que de la carbonatation de la chaux combinée dans les CSH.
Plus récemment, certains auteurs [CHEN *et al.*, 2006] préfèrent le terme de retrait de décalcification à celui de carbonatation car le deuxième ne serait qu'un cas particulier du premier. En effet, la décalcification et la modification des CSH par la carbonatation (diminution du rapport C/S passant de 1,7 à 1,3 environ) produirait un retrait de "polymérisation". La couche d'ions Ca^{2+} de l'interfeuillet étant partiellement dissoute, un excès de charge négative subsisterait et serait compensé par la formation de groupements de Si-OH et de Si-O-Si. Ces regroupements auraient tendance à rapprocher les chaînes et à créer un retrait. La disparition de la couche de calcium entre les feuillets pourrait également expliquer la réorganisation structurale des CSH [MAUROUX, 2007].
Par ailleurs, un troisième mécanisme pourrait être aussi à l'origine d'un retrait de la pâte ([OMIKRINE-METALSSI, 2006], [MAUROUX, 2007]). La réaction de carbonatation provoque un relargage d'eau dans la porosité, entrainant une augmentation locale de l'humidité relative. Or, l'hystérésis entre la sorption de cette eau et sa désorption par séchage, devrait conduire à un retrait par effet de cycle. Cette hypothèse n'a jamais été clairement exposée, bien qu'elle puisse probablement en partie expliquer certains constats expérimentaux. Il semble donc bien possible que le retrait de carbonatation soit aussi un retrait de séchage dû au fait que l'isotherme soit modifiée et que sa capacité de rétention d'eau diminue.
D'une manière générale, les auteurs s'accordent sur le fait que ce retrait est maximal pour des humidités relatives situées dans la plage 50% à 65%.
De plus, [MONGE, 2007] montre dans ses travaux que la concentration en CO_2 pendant les essais de carbonatation accélérés joue aussi un rôle prépondérant dans le retrait de carbonatation.
La conséquence directe du retrait observé en cours de carbonatation va être un risque de fissuration du matériau, notamment en surface ([MONGE, 2007], [MAUROUX, 2007]).

1.3.4 Caractérisation de la carbonatation

1.3.4.1 Les indicateurs du phénomène de carbonatation

Pour caractériser la carbonatation d'un matériau cimentaire, il est possible d'étudier l'évolution de plusieurs paramètres :

- **la profondeur de carbonatation** est actuellement le paramètre le plus utilisé. Il s'agit de définir un front de carbonatation délimitant une zone carbonatée d'une zone saine.
- **le degré de carbonatation** qui est le rapport entre la quantité de carbonates de calcium produite sur la quantité finale lorsque les produits carbonatables sont totalement épuisés ([MÖLLER, 1994] et [SAETTA *et al.*, 1993]),
- **la concentration en ions hydroxydes (OH-)** qui consiste à déduire le pH à partir de la concentration ionique ([AL-AKCHAR, 1999] et [ISHIBA et MAEKAWA, 2000]). Ce paramètre de quantification est cependant peu utilisé.

1.3.4.2 Les méthodes de caractérisation de la carbonatation

Le tableau de synthèse suivant présente la plupart des méthodes pour étudier expérimentalement la carbonatation et sa cinétique.

Tableau 1 - 14 : Méthodes de caractérisation de la carbonatation

Méthode	Principe et précautions	Références
Indicateur coloré	Révèle la ligne d'équi-pH aux alentours de 9 après pulvérisation d'un indicateur comme la phénolphtaléine. Méthode directe et économique présentant l'inconvénient de ne pas marquer précisément la zone de carbonatation car la dépassivation peut se produire à des pH supérieurs à 9 [PARROTT, 1987].	[RILEM, 1994], [AFPC-AFREM, 1997]
Microscopie optique	En observant des lames très minces avec de la lumière polarisée, il est possible de repérer les microcristaux de calcite. Cette méthode quantifie de manière plus précise l'avancée du front carbonatation que la méthode à la phénolphtaléine, mais se fait à une échelle réduite.	[CURTIL *et al.*, 1993]
Analyse des rapports isotopiques	Mesure les isotopes de carbone ($^{13}C/^{12}C$) et d'oxygène ($^{18}O/^{16}O$) des carbonates présents dans le matériau cimentaire. Permet de quantifier le CO_2 fixé à une profondeur donnée du béton et de déterminer le gradient de concentration en carbonate, alors que la phénolphtaléine ne le permet pas.	[RAFAÏ, 1994]
Analyse thermo-gravimétrique (ATG)	Permet de quantifier la déshydroxylation de la Portlandite et la décarbonatation des carbonates de calcium. Cette méthode quantitative est très utilisée, notamment pour déterminer des profils, mais elle peut amener des difficultés d'interprétation quant à la perte de H_2O et de CO_2 durant l'analyse.	[FUMIAKI et al. , 2000], [RAMACHANDRAN et al., 2002], [THIERY, 2005], [KOCABA, 2009]
Gamma-densimétrie	Méthode non destructive de mesure l'absorption par la matière des rayons γ émis par une source de ^{137}Cs. Il est possible de suivre la variation de masse volumique reliée à la quantité de CO_2 fixée et de déterminer des profils révélant la carbonatation	[THIERY, 2005]
Microscopie électronique à balayage (MEB)	Permet de caractériser la formation des carbonates de calcium et de visualiser localement l'évolution de la Portlandite et des CSH.	[KOCABA, 2009], [MORANDEAU, 2013]
La diffraction au rayon X (DRX)	C'est une méthode semi-quantitative qui permet de distinguer les 3 formes de carbonate de calcium : calcite, vatérite et aragonite. Cette méthode doit s'utiliser en complément d'une autre méthode de quantification mais elle est très pratique pour voir l'état cristallin des carbonates de calcium.	[AUROY, 2014], DROUET, 2014]
Calcimétrie	Cette méthode se base sur la mesure des variations en température et en pression du CO_2 dissous lors de la réaction d'un échantillon de béton carbonaté dans une solution d'acide fort. La réaction conduit à la dissolution totale de la calcite et permet de calculer un degré de carbonatation.	[MÖLLER, 1994]
La résonance magnétique nucléaire (RMN)	C'est une méthode très élaborée car elle permet de suivre les modifications structurelles des silicates Il est donc possible de suivre la formation des silicates de calcium hydratées (CSH) et leur carbonatation. La RMN informe sur le degré de polymérisation du SiO_2.	[VALLS et VASQUEZ , 2001], [AUROY, 2014]

1.4 Bilan de l'étude bibliographique

Dans le cadre de ce travail et suite à l'étude bibliographique, nous nous proposons d'étudier le phénomène de diffusion du CO_2 dans des matériaux cimentaires en le couplant aux transferts hydriques et à la carbonatation. Ces phénomènes ont été peu étudié de manière couplés.
Au titre de synthèse de l'étude bibliographique, le schéma suivant permet de résumer les phénomènes mis en jeu, à différentes échelles, durant la carbonatation des matériaux cimentaires et la diffusion du CO_2 gazeux.

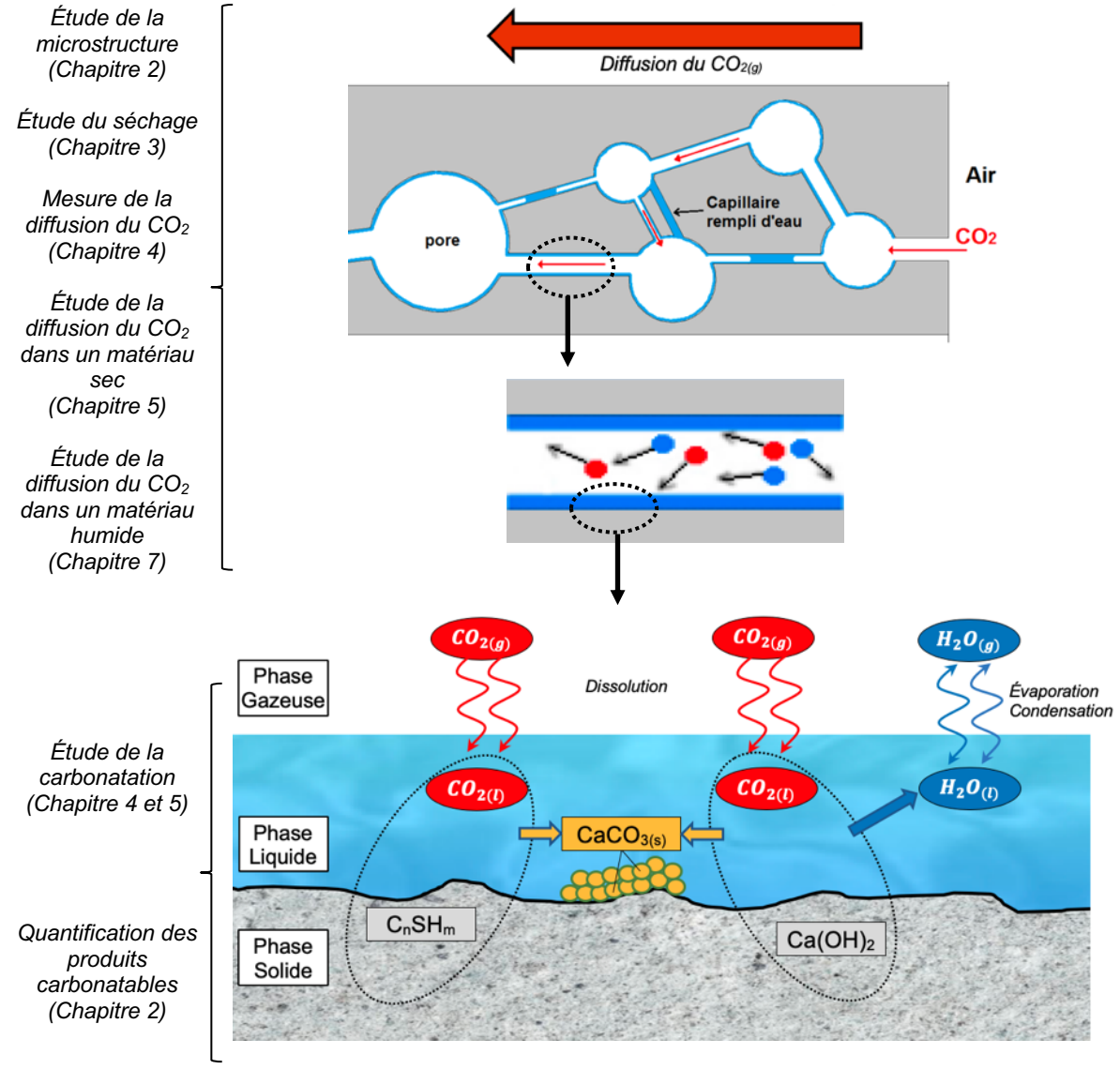


Figure 1 - 25 : Mécanismes mis en jeu durant le processus de carbonatation et les études associées durant ce travail.

Dans ce schéma, nous avons également indiqué sur la gauche les chapitres dans lesqueles ces phénomènes sont abordés.
D'un point de vue opérationnel, un vaste programme expérimental associé à des méthodes de caractérisation a été mis en œuvre. C'est l'objet du Chapitre 2 de cette thèse.

2

CHAPITRE 2 : PROGRAMME EXPERIMENTAL ET CARACTERISATION DES MATERIAUX SAINS

Introduction

L'objectif de cette thèse est l'étude de la diffusion du CO_2 gazeux dans des matériaux cimentaires. Pour cela, il faut bien connaître les propriétés microstructurales des matériaux étudiés. Dans ce chapitre, nous présentons d'abord l'ensemble de notre programme expérimental, puis nous détaillons les compositions étudiées, leurs différents conditionnements ainsi que les différentes techniques de caractérisation. Enfin, nous présentons les résultats de la caractérisation de chaque matériau sain, c'est-à-dire à maturité avancée et non carbonaté, abordée du point de vue de l'hydratation et de la microstructure.

Sommaire du Chapitre

2.1 Programme expérimental 40
2.2 Matériaux de l'étude 42
2.2.1 Constituants des matériaux 42
2.2.2 Formulations 43
2.2.3 Confection des éprouvettes 43
2.2.4 Conservation et stockage 44
2.3 Conditionnement des matériaux 45
2.3.1 Mise à l'équilibre hydrique d'échantillons à différentes HR 45
2.3.2 Carbonatation d'échantillons 46
2.4 Techniques de caractérisation 49
2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG) 49
2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) 54
2.4.3 Balance dynamique de sorption de vapeur (DVS) 55
2.4.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) 56
2.4.5 Détermination de la porosité accessible à l'eau 56
2.4.6 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM) 57
2.4.7 Détermination de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau 59
2.5 Caractérisation des matériaux non carbonatés 61
2.5.1 Degrés d'hydratation des pâtes 61
2.5.2 Minéralogie 63
2.5.3 Quantification de la teneur en Portlandite 64
2.5.4 Quantification des CSH 65
2.5.5 Porosité accessible à l'eau des matériaux sains 69
2.5.6 Distribution porale des matériaux sains 70
2.6 Ce qu'il faut retenir 72

2.1 Programme expérimental

La finalité du programme expérimental est l'étude de la diffusion du CO_2 gazeux dans des matériaux cimentaires (pâtes et mortiers), formulés avec différents liants et rapports eau sur liant, et dans différents états (carbonatés ou non, secs ou partiellement saturés). Le programme est résumé sur la Figure 2 - 1 sous la forme d'un organigramme indiquant aussi les différents chapitres de la thèse.

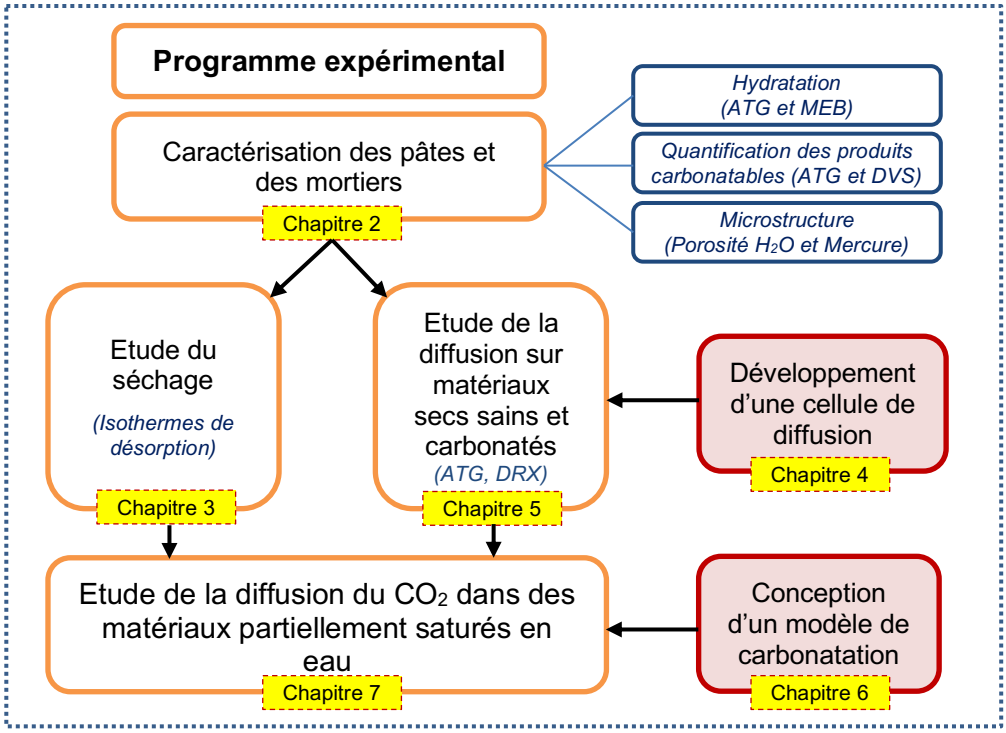


Figure 2 - 1 : Synopsis du programme expérimental

Pour mener à bien ce programme, nous avons fabriqué 9 éprouvettes cylindriques, de 7cm de diamètre par 14cm de hauteur, par composition (12 au total) dans lesquelles ont été prélevés des échantillons (cubes, poudres, disques) destinés principalement aux 3 opérations suivantes :

- caractérisation des matériaux avant carbonatation,
- caractérisation des matériaux après carbonatation naturelle ou accélérée,
- détermination du coefficient de diffusion de matériaux, non carbonatés secs ou partiellement saturés (après mise à l'équilibre à différentes HR), ou carbonatés et secs.

En dehors du suivi de l'hydratation du liant au cours des premières semaines suivant la fabrication, toutes les investigations ont été faites sur des matériaux à maturité avancée après conservation en conditions endogènes. L'âge minimal à partir duquel nous considèrons que le matériau n'évolue plus du point de vue microstructurel est de 3 mois et 6 mois, respectivement pour les matériaux au ciment CEM I et pour les matériaux contenant un laitier.

Le Tableau 2 - 1 récapitule l'ensemble du programme en présentant, pour chacune des 9 éprouvettes cylindriques fabriqués pour un matériau donné, les échantillons qui y sont prélevés et leur destination.

Dans la suite de ce chapitre, le programme est décrit en détail.

Tableau 2 - 1 : Synthèse du programme expérimental

Flacons en cure endogène à 20°C	Découpage et pré-conditionnement		Essais	Études	Chapitre de la thèse
①	*Cylindre* *ϕ7cm x 5cm ht*	*Poudre*	ATG	Étude de l'hydratation	***2.***
②	*Cube de 1cm³* / *Poudre*		Porosimétrie Hg Porosimétrie H_2O DVS	Caractérisation de la microstructure des matériaux sains Isotherme	***2.*** ***3.***
③	*Cylindre* *ϕ7cm x 5cm ht*	***Carbonatation naturelle radiale (20°C, HR 60%)***	Phénol	Étude de la carbonatation	***7.***
④	*Cylindre* *ϕ7cm x 5cm ht* ***Carbonatation naturelle axiale (20°C, HR 60%)***	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht* / *Poudre*	Diffusion du CO_2 ATG DVS	Détermination du coefficient de diffusion du CO_2 Étude de la carbonatation	***7.***
⑤	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht* / *Cube de 1cm³*	***Carbonatation accélérée à 50% CO_2 (20°C, HR 65%)***	Diffusion du CO_2 Microscopie optique Imprégnation	Détermination du coefficient de diffusion du CO_2 Étude de la carbonatation Étude de la fissuration	***2.*** ***5.***
⑥	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht*	***Carbonatation accélérée à 3% CO_2 (20°C, HR 65%)***	Diffusion du CO_2	Détermination du coefficient de diffusion du CO_2	***4.*** ***5.***
⑦	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht*	***Séchage à l'étuve à 105°C***	Diffusion du CO_2	Détermination du coefficient de diffusion du CO_2	***5.***
⑧	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht*	***Séchage à l'étuve à 80°C***	Diffusion du CO_2	Détermination du coefficient de diffusion du CO_2	***5.***
⑨	*Disques* *ϕ7cm x 1cm ht*	***Equilibrage à 20°C et différentes HR (12%, 33%, 55% ou 75%)***	Suivi de masses Diffusion du CO_2	Isothermes de désorption Détermination du coefficient de diffusion du CO_2	***3.*** ***7.***

2.2 Matériaux de l'étude

2.2.1 Constituants des matériaux

Les pâtes de ciment étudiées ont été fabriquées avec un ciment Portland CEM I 52,5 N de l'usine LafargeHolcim de Saint Pierre La Cour et un laitier de haut fourneau moulu produit par ECOCEM à Fos sur Mer.
Les mortiers ont été fabriqués à partir des mêmes liants ainsi qu'un sable (0/2 mm) produit par Kleber-Moreau à la sablière de Cadeuil. Ce sable contient une très forte quantité de silice.
Les compositions chimiques des liants ont été fournies par les fabricants (Tableau 2 - 2).

Tableau 2 - 2 : Compositions chimiques du ciment et du laitier

Constituants		Ciment (%)	Laitier (%)
Oxyde de calcium	CaO	64.53	43.6
Silice Soluble	SiO2	20.12	37.3
Oxyde d'aluminium	Al_2O_3	5.03	10.9
Oxyde ferrique	Fe2O3	3.12	0.7
Anhydre sulfurique	SO_3	3.34	0.1
Oxyde de magnésium	MgO	0.98	6.6
Oxyde de potassium	K_2O	0.98	0.24
Oxyde de sodium	Na_2O	0.16	0.34
Oxyde de titane	TiO_2	0.23	0.5
P2O5	P_2O_5	0.31	-
Chlore	Cl^-	0.1	0.01
Soufre	S	0.01	0.8
CaO libre		1.46	-
Perte au feu		0.93	-

On complète ces valeurs par la composition minéralogique du ciment Portland d'après la fiche technique (Tableau 2 - 3).

Tableau 2 - 3 : Composition minéralogique du ciment CEMI selon Bogue

Composants		Teneur massique (%)
Alite	C_3S	63.49
Bélite	C_2S	12.60
Aluminate tricalcique	C_3A	8.09
Aluminoferrite tétracalcique	C_4AF	9.80
Gypse	$C\bar{S}H_2$	4.50
Total		98.48

Les fiches du ciment, du laitier et du sable sont données respectivement en Annexes 1, 2 et 3.

2.2.2 Formulations

Pâtes de ciment

Deux types de pâte ont été fabriqués : des pâtes avec pour liant le ciment CEMI (nommées OPC, comme Ordinary Portland Cement) et des pâtes avec un mélange de CEMI et de laitier (nommées BFS comme Blast Furnace Slag).
Pour les pâtes avec laitier, un taux de substitution massique a été choisi à hauteur de 75% (soit un taux de 77 % de substitution volumique). Ce choix nous situe bien au-dessus des limites de la norme NF EN 206-1. Ce taux de substitution élevé a déjà fait l'objet d'autres études au LaSIE, au cours du projet ANR Ecobéton et des travaux de thèse de [YOUNSI, 2011] et [NALMOUNIARA, 2015]. Une telle substitution peut se justifier dans le cadre d'une approche performantielle de la formulation des bétons.
Trois rapports volumiques eau sur ciment (E/C) ou eau sur liant (E/(C+L)) ont été utilisés. Cela nous donne un total de 6 compositions de pâte, désignées comme suit :

- Pâte OPC4 avec un rapport E/C massique de 0,40 et volumique de 1,27
- Pâte OPC5 avec un rapport E/C massique de 0,50 et volumique de 1,56
- Pâte OPC6 avec un rapport E/C massique de 0,60 et volumique de 1,86
- Pâte BFS4 avec un rapport E/(C+L) massique de 0,43 et volumique de 1,27
- Pâte BFS5 avec un rapport E/(C+L) massique de 0,53 et volumique de 1,56
- Pâte BFS6 avec un rapport E/(C+L) massique de 0,64 et volumique de 1,86

Mortiers

La formulation des mortiers se fait en fixant leur proportion volumique de pâte à 50%. Les pâtes des mortiers ont des compositions identiques à celles présentées précédemment. Nous adopterons les mêmes désignations pour les pâtes et les mortiers. Par exemple, le mortier OPC4 est formulé avec le ciment CEMI pour E/C de 0,4.

Les compositions des pâtes et mortiers sont détaillées pour 1 litre de matériau en Annexe 4.

2.2.3 Confection des éprouvettes

2.2.3.1 Mélange et obtention des matériaux

Le protocole de fabrication des matériaux est donnée Tableau 2 - 4.

Tableau 2 - 4 : Protocole de fabrication des pâtes de ciment

Temps cumulé	Actions
0 min	Mettre les liants (et le sable) dans le malaxeur
0,5 min	Mélanger pendant 2 minutes à vitesse lente (400 tr/min)
2,5 min	Incorporer l'eau
3 min	Mélanger pendant 2 minutes à vitesse lente (400 tr/min)
5 min	Arrêter le malaxeur et racler méticuleusement les bords
6 min	Homogénéisation du mélange pendant 3min à vitesse moyenne (600 tr/min)
9 min	Début du coulage

2.2.3.2 Confection des éprouvettes

Des flacons à col large en PEHD (polyéthylène haute densité) avec bouchon à vis en polypropylène font office de moules. Leurs dimensions sont les suivantes :

- Diamètre extérieur = 7 cm
- Diamètre intérieur = 6,8 cm
- Hauteur = 14 cm

Ces flacons ont l'avantage d'être parfaitement étanches et d'éliminer tout risque de dessiccation pendant l'hydratation. Les flacons sont remplis en 3 fois. Chaque couche est compactée avec une tige métallique puis légèrement vibrée à la main pendant 30 secondes. Le bouchon permet de sceller la bouteille. Pour une meilleure étanchéité, un film plastique est ajouté au niveau du goulot (Figure 2 - 2).

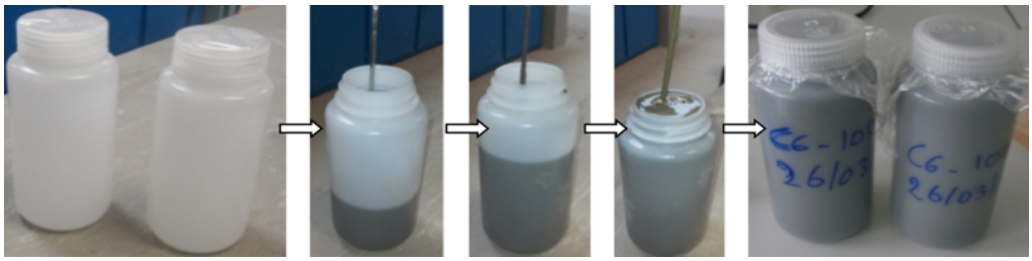


Figure 2 - 2 : Confection des éprouvettes

2.2.3.3 Dispositif anti-ségrégation

Afin d'éviter toute sédimentation du liant et assurer une bonne homogénéité des éprouvettes, on place les flacons tout juste remplis dans un dispositif « anti-ségrégation » (Figure 2 - 3). Les flacons tournent au rythme lent d'un tour par minute jusqu'à ce que la prise ait lieu.

Figure 2 - 3 : Dispositif anti-ségrégation

L'homogénéité des éprouvettes à l'issue de 24 heures de rotation a été vérifiée par une détermination de la porosité de tranches d'environ 8mm. Les résultats de cette vérification sont présentés en Annexe 5.

2.2.4 Conservation et stockage

Une cure endogène est choisie pour nos éprouvettes : après 24 heures de rotation, on retire les flacons du dispositif rotatif et on les conserve à la verticale dans un local à 20°C ± 2°C. Bien que l'humidité relative ne soit pas un facteur influent du fait du choix de la cure, nous avons placé les flacons dans un caisson avec au fond de l'eau pour garder une humidité relative supérieure à 95%.
Les flacons contenant les OPC sont les premiers à être étudiés après 3 mois minimum de stockage. Ceux contenant les BFS le sont au minimum à 6 mois de cure endogène pour que la réaction pouzzolanique entre les laitiers et la Portlandite soit la plus avancée possible au moment des essais.

2.3 Conditionnement des matériaux

2.3.1 Mise à l'équilibre hydrique d'échantillons à différentes HR

2.3.1.1 Préparation et destination des échantillons

Par chaque matériau, une éprouvette cylindrique (flacon n°9) a été sciée en disques d'environ 8mm d'épaisseur, après la conservation en conditions endogènes. Au total, 10 à 11 disques ont pu être obtenus par matériau. Ces disques ont été utilisés pour une mise à l'équilibre hydrique à différentes humidités relatives avec deux objectifs :

- la détermination de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau (§2.4.7 et Chapitre 3),
- la réalisation d'essais de diffusion du CO_2 sur matériau partiellement saturé (Chapitre 7).

2.3.1.2 Protocole de mise à l'équilibre hydrique

Les disques sont placés dans des dessiccateurs où l'humidité relative est contrôlée par une solution saline. La température ambiante est de 20±2°C. Pour nos travaux, nous nous sommes limitées à 4 humidités relatives maintenues avec différents sels (Tableau 2 - 5).

Tableau 2 - 5 : Solutions salines utilisées pour les isothermes de désorption

Sels	Composition	Humidité relative (%)
Chlorure de Lithium	LiCl	12
Chlorure de Magnésium	$MgCl_2$	33
Nitrate de Magnésium	$Mg(NO_3)_2$	53,5
Chlorure de Sodium	NaCl	75,5

Le contour des éprouvettes est protégé des transferts hydriques par un adhésif en PVC. Il est supposé que les transferts de masse ne s'effectuent que dans la direction de l'axe de l'échantillon (i.e. le séchage est unidirectionnel). Afin d'éviter toute carbonatation « naturelle » des échantillons lors de cette phase de mise à l'équilibre hydrique, de la chaux sodée en granules est rajoutée dans chaque dessiccateur.

Figure 2 - 4 : Stockage dans les dessiccateurs des échantillons à humidité relative contrôlée

Des pesées ont été réalisées à différents temps afin de caractériser l'état hydrique des matériaux à ces instants. Ces données sont utilisées comme points de comparaison avec la modélisation du séchage (Chapitre 3).

Un échantillon est considéré en équilibre avec son ambiance de stockage s'il respecte le critère d'équilibre sur 1 mois [VU, 2009] défini par la relation suivante :

$$\left(\frac{m_{t+\Delta t}}{m_t}\right)\left(\frac{30}{\Delta t}\right) \leq 0{,}1\% \qquad 2 - 1$$

Avec :

- $m_{t+\Delta t}$ la masse de l'échantillon à l'instant t+Δt (mg),
- m_t la masse de l'échantillon à l'instant t (mg),
- Δt l'intervalle de temps entre 2 pesées (j).

La perte de masse à l'équilibre permet de calculer la teneur en eau de l'échantillon. La masse sèche est obtenue sur d'autres échantillons étuvée à 105°C qui ont servi pour les essais de porosité l'eau.

2.3.2 Carbonatation d'échantillons

2.3.2.1 Préparation et destination des échantillons

Pour l'étude de la carbonatation, nous avons utilisé 4 flacons par composition (Figure 2 - 5).

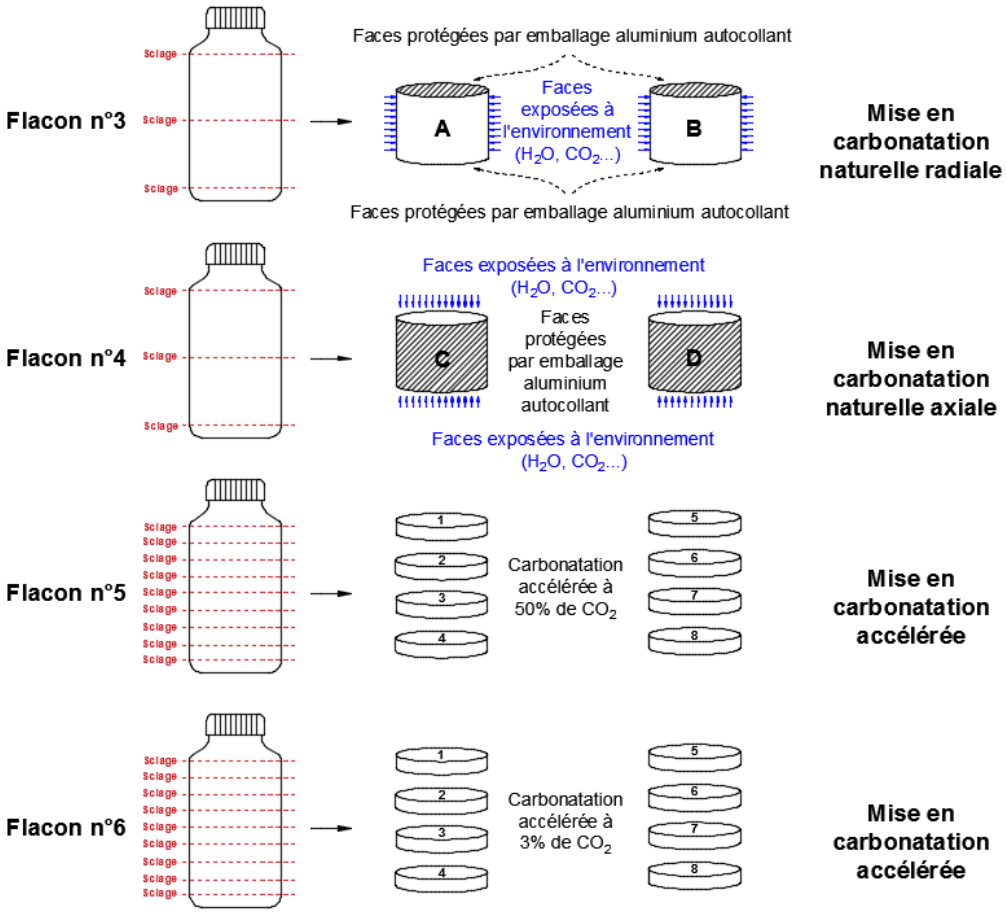


Figure 2 - 5 : Schéma récapitulatif des échantillons préparés pour les campagnes de carbonatation

Après la conservation endogène, 2 flacons de chaque composition ont été sciés à 3 endroits (Figure 2 - 5) pour fournir 4 échantillons cylindriques de 68 mm de diamètre par 50±5 mm de hauteur. Les échantillons ont été emballées avec de l'aluminium autocollant en fonction de flux de CO_2 souhaité :

- 2 cylindres avec face latérale étanche pour obtenir une carbonatation radiale,

- 2 cylindres avec les faces supérieures et inférieures étanches pour obtenir une carbonatation axiale.

On fait légèrement chevaucher le papier autocollant sur la face exposée pour éviter toute pénétration du CO_2 sur les bords des faces étanches.
Dans les 2 autres flacons, nous avons scié 8 disques (Figure 2 - 5) de 68 mm de diamètre et de 10±2 mm de hauteur. Pour ces disques destinés à une carbonatation accélérée, nous avons laissé toutes les faces en contact avec l'air chargé en CO_2.

2.3.2.2 Prétraitement avant carbonatation

Pour les cylindres placés en carbonatation naturelle, aucun prétraitement n'a été effectué. En revanche, pour les disques destinés à une carbonatation accélérée, un prétraitement est nécessaire. En effet, suite à la cure endogène, nos éprouvettes sont quasiment saturées en eau, ce qui empêche quasiment la diffusion du CO_2, et enlève tout intérêt à une carbonatation accélérée.
De nombreux auteurs se sont intéressés aux divers prétraitements, e.g. [THIERY, 2005]. L'idéal serait d'attendre que l'équilibre hydrique s'opère au sein du matériau, par exemple à une humidité ambiante de 65% HR (souvent considérée comme « optimale »), mais cela prendrait des mois sur des échantillons de grande taille comme nos disques. Nous avons donc opté pour un prétraitement par étuvage avant mise en carbonatation accélérée. Tous les disques destinés à la carbonatation accélérée ont donc été passés en étuve ventilée à 45±2°C pendant 48 heures.

2.3.2.3 Conditions expérimentales de carbonatation

Dans le cas de la carbonatation naturelle, les éprouvettes ont été placées pendant 2 ans dans une salle climatisée, où l'on contrôle l'humidité relative à HR = 60±10 % et la température à 20±2 °C. La concentration en CO_2 n'est évidemment pas imposée. Quelques mesures ponctuelles avec une sonde nous ont montré que la concentration en CO_2 de cette salle varie entre 0,04 et 0,05% (car avec peu de passage).
Après ces 2 ans, les éprouvettes ont été placées dans une autre salle où l'humidité relative et la température varient sur les mêmes plages que dans la première salle. En revanche, la concentration en CO_2 est plus élevée, d'après une sonde de contrôle : elle varie entre 0,05 et 0,07% (avec des pics ponctuels lorsque le nombre de personnes dans la salle est important).

Dans le cas de la carbonatation accélérée, les disques ont été placés, après le prétraitement en étuve, dans des enceintes de carbonatation fabriquées au LaSIE (Figure 2 - 6).
La concentration en CO_2 est régulée par un analyseur de CO_2 relié à une électrovanne qui contrôle l'ouverture d'une bouteille de gaz (100% de CO_2) alimentant l'enceinte. La température de la salle contenant l'enceinte est d'environ 20±3 °C.
L'humidité relative dans l'enceinte est maintenue à 65±5 % grâce à une solution saline saturée en NH_4NO_3. Deux ventilateurs intégrés à l'enceinte assurent une répartition homogène du CO_2 et de l'humidité relative autour des disques.
Deux campagnes d'essais en carbonatation accélérée sont réalisées :

- Campagne à 50% de CO_2 (P_{CO2} = 50kPa) : Cette concentration très élevée permet de carbonater rapidement les éprouvettes. Elle est utilisée en France depuis plus de 20 ans pour les essais accélérés. Cependant, une concentration en CO_2 aussi élevée induit des modifications minéralogiques, notamment des CSH [CASTELLOTE *et al.,* 2009], et donc rend la carbonatation accélérée peu représentative de la carbonatation naturelle.
- Campagne à 3% de CO_2 (P_{CO2} = 3kPa) : Cette campagne, plus lente, offre un bon compromis entre représentativité de la carbonatation atmosphérique et durée de carbonatation. En effet, [AUROY *et al.*, 2017] ont montré récemment qu'une carbonatation à 3% produisait les mêmes effets qu'une carbonatation à concentration en CO_2 « naturelle » (minéralogie, structure poreuse).

Figure 2 - 6 : Enceinte de carbonatation du LaSIE

2.3.2.4 Suivi de carbonatation

L'état de carbonatation des échantillons est évalué au moyen de différentes méthodes :

- Un suivi massique, permettant d'évaluer la variation de masse liée à la précipitation de carbonate de calcium. Pour la carbonatation accélérée, des lots de 3 échantillons par formulation sont pesés à échéances régulières de carbonatation accélérée (0, 7, 14, 28, 60, 90, 120, 180 jours). Pour la carbonatation naturelle, les cylindres sont pesés avec des échéances assez espacées (0, 60, 120, 180, 360, 540, 720 et 900 jours).
- La pulvérisation de phénolphtaléine, permettant d'évaluer la profondeur de carbonatation depuis la surface exposée au CO_2. L'indicateur de pH vire au violet dans la zone où le pH est d'environ 9. Conventionellement, cela délimite ainsi la zone non-carbonatée (pH> 9-10) de la zone carbonatée (pH ≤ 9). La technique est simple à mettre en œuvre mais sous-estime la profondeur de carbonatation (Figure 2 - 7). Étant donné qu'elle repère la profondeur de carbonatation à un pH de 9 et que le milieu cimentaire est tamponné par la Portlandite à un pH de l'ordre de 12,5, il subsiste une zone correspondant à cet intervalle de pH, compris entre 10 et 12,5, non détectée. L'épaisseur de cette zone dépend de la pente du front de carbonatation.

Figure 2 - 7 : Pulvérisation de phénolphtaléine sur un échantillon de mortier BFS6 en carbonatation naturelle pendant 2 ans

- L'analyse thermogravimétrique, utilisée pour la caractérisation minéralogique et l'évaluation des quantités de carbonate de calcium formé et de Portlandite consommée.
- La DRX, pour caractériser la minéralogie du $CaCO_3$ (aragonite, vatérite ou calcite).

2.4 Techniques de caractérisation

Les techniques de caractérisation présentées ci-après nous ont servi à déterminer la composition minéralogique des matériaux suite à l'hydratation des liants et leurs propriétés microstructurales.

2.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

La thermogravimétrie permet de déterminer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la variation de sa température. La méthode consiste à chauffer à vitesse constante un échantillon de la température ambiante à une température finale suffisamment élevée pour provoquer sa déshydratation et sa décarbonatation complète.

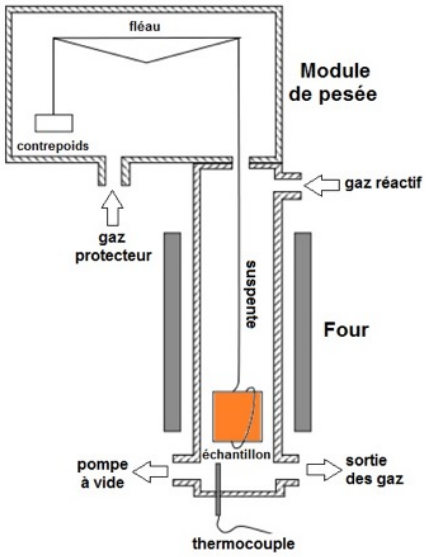


Figure 2 - 8 : Représentation schématique de la thermobalance d'ATG [HAMAMI, 2009]

La décomposition des produits d'hydratation va se manifester par des sauts sur la courbe d'évolution de la masse enregistrée par l'appareil de mesure. La Figure 2 - 9 donne un exemple d'un tel thermogramme (TG) :

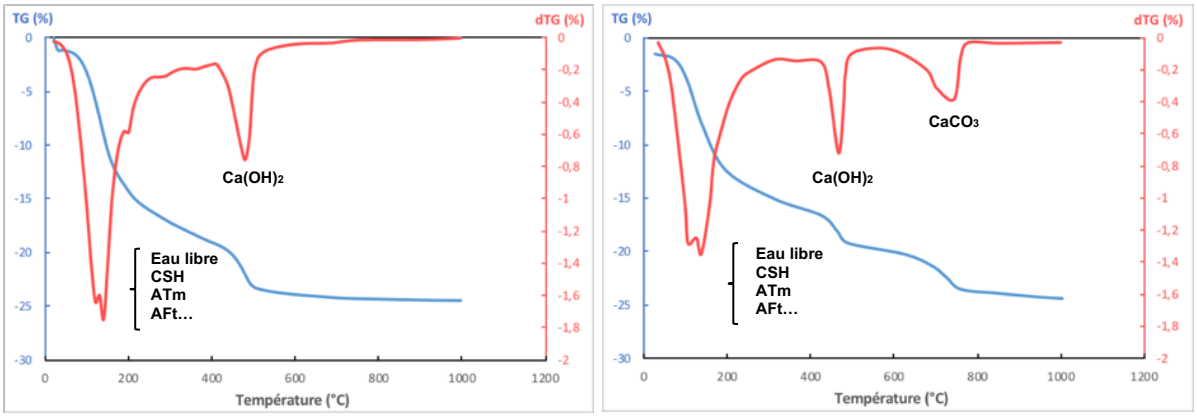


Figure 2 - 9 : Exemple d'un thermogramme d'une pâte de OPC4 non carbonaté (à gauche) et carbonaté (à droite)

2.4.1.1 Mode opératoire

L'appareil de thermogravimétrie utilisé est le SETSYS Evolution 16/18 de SETARAM.

Tableau 2 - 6 : Paramètres d'essai de l'ATG

Paramètres d'essai	Valeurs appliquées
Plage de température d'essai	20°C – 1100°C
Vitesse de chauffe	10°C/min
Nature du porte-échantillon	Creuset en alumine de 100µl
Gaz de protection et porteur	Argon
Masse de l'échantillon	100 à 200mg
Traitement des données	Logiciel Setsoft

On procède de la manière suivante :

- on place un échantillon de matériau d'environ 100 mg, que l'on a préalablement broyé finement avec un pilon en agate, dans le creuset de l'appareil ;
- on applique un balayage à l'argon de 20 minutes (à 120 ml/min) pour purger la chambre d'analyse ;
- on augmente la température de la chambre à une vitesse de 10°C/min, avec un balayage à l'argon de 5 ml/min, jusqu'à 1000°C
- l'appareil enregistre en continu la température et la masse de l'échantillon.

2.4.1.2 Identification des composants

La littérature identifie les phases décomposées lors d'une ATG sur des matériaux cimentaires. Cependant, il existe encore des discussions concernant certaines phases. Le Tableau 2 - 7 présente les plages de températures de décomposition couramment utilisées. Le thermogramme ne va pas nous permettre de séparer correctement les phases sur la plage 25°C - 400°C car vont se superposer la décomposition de l'eau libre, des CSH, des AFt, des AFm, etc. En revanche,à partir de 400°C, il est plus facile d'identifier la décomposition des éléments.

Tableau 2 - 7 : Températures de décomposition des minéraux d'un matériau cimentaire selon la littérature

Température de décomposition	Composants	Remarques et références
25°C – 145°C	Eau libre	[MOUNANGA *et al.*, 2004] [HAMAMI, 2009] D'autres auteurs proposent une plage de 25°C à 105°C [OMIKRINE-METALSSI, 2006].
80°C – 300°C	AFt et CSH	D'après [TAYLOR, 1997], l'eau liée des CSH est évacuée de 80°C à 550°C. Selon [BORGES et al., 2010] la quantité d'eau libérée par les CSH est négligeable dès 300°C.
175 – 190°C	AFm	[ZHOU et GLASSER, 2001]
140 – 170°C	Gypse	[RAMACHANDRAN *et al.*, 2002]
300 – 450°C	Katoite	[RIVAS-MERCURY *et al.*, 2008]
390 – 400°C	Brucite	[COLLIER et MILESTONE, 2010] élargissent cette plage de température à 350-450°C
400 – 600°C	Portlandite	[RAMACHANDRAN *et al.*, 2002] [THIERY, 2005]
600 – 900°C	$CaCO_3$	[RAMACHANDRAN *et al.*, 2002] [THIERY, 2005]
750 – 1000°C	Dolomite	[RAMACHANDRAN *et al.*, 2002] Une plage de 710°C à 910°C est proposée par [MAITRA *et al.*, 2005].

2.4.1.3 Quantification de la Portlandite et des carbonates de calcium

On s'intéresse à la déshydroxylation de la Portlandite ($Ca(OH)_2$) entre 400°C et 600°C. Puis à partir de 600°C, on associe la perte de masse jusqu'à 900°C à la décarbonatation des carbonates de calcium ($CaCO_3$).
On peut ainsi en déduire les concentrations en [mol/l] de la Portlandite ($Ca(OH)_2$) et des carbonates de Calcium ($CaCO_3$) par les relations suivantes :

$$[Ca(OH)_2] = \frac{|\Delta m_{400°C \to 600°C}|}{M_{H_2O} \cdot V_{éch.}} \qquad 2 - 2$$

$$[CaCO_3] = \frac{|\Delta m_{600°C \to 900°C}|}{M_{CO_2} \cdot V_{éch.}} \qquad 2 - 3$$

Avec :

- $|\Delta m_{400°C \to 600°C}|$ la perte de masse entre 400°C et 600°C (g)
- $|\Delta m_{600°C \to 900°C}|$ la perte de masse entre 600°C et 900°C (g)
- M_{H_2O} la masse molaire du H_2O (g/mol)
- M_{CO_2} la masse molaire du CO_2 (g/mol)
- $V_{éch.}$ le volume apparent de l'échantillon (dm^3) déterminé par pesée hydrostatique

Pour chacune des mesures, un essai à vide est réalisé pour prendre en compte la dérive de l'appareil.
Toutes ces plages de température sont données à titre indicatif car on va plutôt se servir des courbes dTG (dérivée du signal TG) pour fixer valeurs limites des températures.
Ensuite, il existe deux méthodes pour quantifier les pertes de masse (Figure 2 - 10) :

- La méthode « horizontale » calcule la perte de masse directe entre les températures limites par simple soustraction,
- La méthode « tangentielle » calcule la perte de masse à partir des tangentes entre les températures limites.

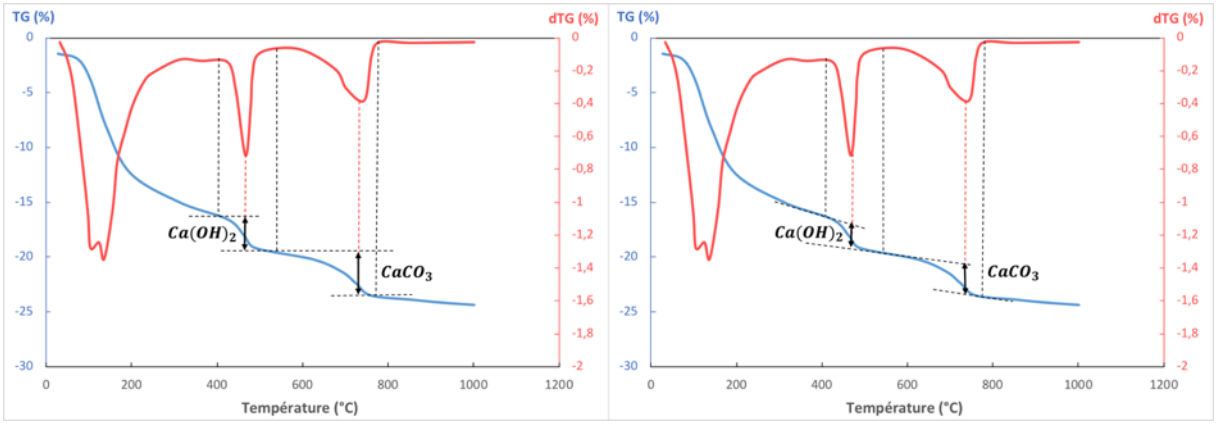


Figure 2 - 10 : Détermination des plages associées à la quantification de la Portlandite et des carbonates de calcium par la méthode « horizontale » (à gauche) et par la méthode « tangentielle » (à droite)

Plusieurs auteurs ([KOCABA, 2009], [NAMOULNIARA, 2015]) ont montré que la méthode « horizontale » aura tendance à surestimer la quantité de $Ca(OH)_2$ dans l'échantillon. Ces auteurs montrent que la méthode « tangentielle » permet de prendre en compte le fait que la pente du signal TG n'est pas nulle au début de la perte de masse associée à la Portlandite. En effet, des hydrates comme les CSH évacuent encore de l'eau sur cette plage de température. C'est deux méthodes seront utilisés par la suite.

2.4.1.4 Détermination du degré d'hydratation

À partir de la quantité d'eau liée

Le degré d'hydratation d'un liant hydraulique est défini classiquement comme le rapport entre la quantité de liant hydraté et la quantité de liant initial. Si nous supposons que le ratio massique entre l'eau liée et le liant hydraté (noté ci-après W) est constant, nous pouvons aussi obtenir le degré d'hydratation comme suit :

$$\alpha = \frac{m_{el}(t)}{m_{el}(\infty)} \qquad 2 - 4$$

Avec :

- $m_{el}(t)$ la masse d'eau liée à l'instant t (g)
- $m_{el}(\infty)$ la masse d'eau nécessaire à une hydratation complète (g)

Il n'est pas aisé de déterminer la masse $m_{el}(t)$ à partir d'un essai d'ATG. En effet, comme nous l'avons vu dans Tableau 2 - 7, la plage de décomposition de l'eau libre et celle de l'eau liée des CSH se superposent partiellement.
Le choix de la température frontière séparant la décomposition de l'eau libre et de l'eau liée est primordiale. Nous noterons $T°_{el}$ cette température seuil qui varie selon les auteurs de 105°C [OMIKRINE-METALSSI, 2006] à 145°C [NAMOULNIARA, 2015]. Si nous prenons une $T°_{el}$ trop basse nous prenons le risque de compter de l'eau libre dans le calcul de l'eau liée et si $T°_{el}$ est trop élevée nous aurons l'effet inverse.
De plus, comme nous cherchons à calculer la masse d'eau liée, nous soustrairons la perte de masse générée à la décarbonatation du matériaux. Nous exprimons alors la masse d'eau liée par la formule suivante en fonction de $T°_{el}$:

$$m_{el}(t) = \left|\Delta m_{T°_{el} \rightarrow 1100°C}\right| - \left|\Delta m_{décarbonatation}\right| - m_{liant} \cdot PaF \qquad 2 - 5$$

Avec :

- $\left|\Delta m_{T°_{el} \rightarrow 1100°C}\right|$ la perte de masse entre $T°_{el}$ et 1100°C
- $\left|\Delta m_{décarbonatation}\right|$ la perte de masse liée à la décarbonatation comprise en 600°C et 900°C d'après la littérature
- m_{liant} la masse de liant
- PaF la perte au feu

Pour le calcul de la masse d'eau liée nécessaire à l'hydratation complète du liant $m_{el}(\infty)$, on additionnera les masses d'eau nécessaire à l'hydratation de chaque composant :

$$m_{el}(\infty) = W_C \cdot m_{ciment} + W_L \cdot m_{laitier} \qquad 2 - 6$$

Avec :

- W_C la masse d'eau nécessaire à une hydratation complète du ciment, ramenée à la masse de ciment anhydre.
  C'est la somme des quantités d'eau nécessaires à l'hydratation des différents constituants déterminés sur la base de la composition chimique du ciment anhydre proposé par [BOGUE, 1952] (Tableau 2 - 8).

Le Tableau 2 - 9 donne la proportion W_C calculée dans le cas de notre ciment CEM I de Saint Pierre La Cour.

Tableau 2 - 8 : Composition minéralogique du ciment de Saint Pierre La Cour

Composants		Teneur massique de Bogue (%)
Alite	C_3S	63.49
Bélite	C_2S	12.60
Aluminate tricalcique	C_3A	8.09
Aluminoferrite tétracalcique	C_4AF	9.80
Gypse	$C\bar{S}H_2$	4.50
Total		98.48

Tableau 2 - 9 : Quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète de 1g de ciment CEM I de Saint Pierre La Cour

Composants	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Teneur massique de Bogue (%)	Masse d'eau nécessaire à l'hydratation complète de chaque composant en g	
			Par gramme de composant	Par gramme de ciment anhydre
C_3S	228,30	63,49	0,24	$15{,}24.10^{-2}$
C_2S	172,22	12,60	0,21	$2{,}65.10^{-2}$
C_3A	270,18	8,09	0,40	$3{,}24.10^{-2}$
C_4AF	485,96	9,80	0,37	$3{,}63.10^{-2}$
			$W_{el,C}(\infty)$	$24{,}75.10^{-2}$

- W_L est le ratio entre la masse d'eau nécessaire pour hydrater totalement le laitier et la masse de laitier anhydre. Selon les travaux de [CHEN, 2007], W_L est très proche de W_C. Nous prendrons donc :

$$W_L = W_C = 0{,}2475 \qquad 2\text{ - }7$$

- la masse de ciment dans l'échantillon :

$$m_{ciment} = \frac{m_{ech.}}{\left(1 + \frac{E}{C} + \frac{A}{C}\right)(1 + PaF)} \qquad 2\text{ - }8$$

- La masse de laitier dans l'échantillon :

$$m_{laitier} = \frac{A}{C} m_{ciment} \qquad 2\text{ - }9$$

- $m_{ech.}$ la masse de l'échantillon,
- E/C le rapport eau sur ciment,
- A/C le rapport addition sur ciment.

La masse $m_{el}(\infty)$ est entâchée d'erreur. Au-delà de l'incertitude sur W_L et W_C, le calcul de la masse de ciment avec l'équation 2-10 suppose que l'échantillon passé en ATG est absolument représentatif de la composition de la pâte (E/C et A/C). Ce calcul suppose aussi qu'aucun séchage n'a eu lieu lors de la préparation de l'échantillon (broyage au pilon). Il serait préférable de déterminer expérimentalement la masse de ciment et de laitier dans l'échantillon par analyse chimique par exemple [NELFIA, 2015]. Dans cette étude nous avons cependant choisi de simplifier la démarche et de déterminer par calcul les masse de ciment et de laitier.

À partir de la teneur en Portlandite

La Portlandite peut aussi être utilisée (dans le cas d'un ciment Portland) comme traceur de l'hydratation comme l'a décrit par exemple [PAPADAKIS, 2000]. On considère alors que le degré d'hydratation croît linéairement avec la production de Portlandite.

$$\alpha_{CH} = \frac{m_{CH}}{\gamma_0 \cdot m_{ciment}} \qquad 2\text{ - }10$$

Avec :

- m_{CH} la masse de Portlandite contenue dans l'échantillon, que l'on obtient à partir de la perte de masse liée à la décarbonatation de l'échantillon et du rapport des masses molaires du CO_2 et de l'eau :

$$m_{CH} = \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \left|\Delta m_{400°C \to 600°C}\right| \qquad 2\text{ - }11$$

- M_{CH} et M_{H_2O} sont respectivement les masses molaires de la Portlandite et de l'eau,
- γ_0 représente la masse de Portlandite libérée par unité de masse de ciment réagi et dépend de la composition chimique du ciment étudié. Cette valeur est égale à 0,295 pour un ciment Portland [PAPADAKIS, 2000] et est peu influencée par la température et le rapport E/C.

Cependant, il n'est pas possible d'utiliser cette définition du degré d'hydratation dans le cas des pâtes contenant du laitier dans la mesure où celui-ci consomme de la Portlandite.

2.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour compléter les calculs de degré d'hydratation menés avec l'ATG, nous avons mené une campagne d'analyse d'images par Microscopie Électronique à Balayage ([DELMI *et al.*, 2006], [NAMOULNIARA, 2015], [NELFIA, 2015]).
Pour cela, nous avons utilisé un microscope électronique QUANTA 200 FEI Philips à effet de champ (ESM/FEG), avec une tension de 20 kV et un grossissement maximum de 1000X.

Des échantillons de pâte d'une surface de 10cm^2 ont été polis avec une taille décroissante de papier abrasif de carbure de silicium (grains de 800, 2500 et 4000) sous eau.
Toutes les pâtes testées avaient plus de 6 mois d'hydratation, supposées donc à hydratation stabilisée.

Les images ont été obtenues sur les sections polies en mode « électrons rétrodiffusés » à un grossissement de 150X. Elles sont définies en 256 niveaux de gris. L'intensité du niveau de gris augmente de manière linéaire avec le nombre atomique moyen.
Une analyse d'images sert à quantifier la proportion de phase anhydre résiduelle contenue dans les pâtes.
La Figure 2 - 11 donne un exemple de traitement d'image. Le ciment anhydre apparait clairement :

- les phases anhydres, les plus denses, sont en blanc,
- la porosité apparait en noir (niveau de gris égal à 0),
- les phases hydratées apparaissent en différentes nuances de gris.

Le traitement des images a été réalisé à l'aide d'un code de calcul developpé Jeôme Lux, maître de conférence au LaSIE. L'algorithme comprend les étapes suivantes :

- filtrage médian pour éliminer les bruits de l'image origine (Figure 2 - 11 gauche),
- seuillage dans le but d'obtenir une image binaire correspondant à la phase anhydre (Figure 2 - 11 centre),
- suppression des particules de petite taille puis fermeture de « trous » dans la phase anhydre (Figure 2 - 11 droite).

Suite à l'utilisation des différents outils de seuillage/reconstruction disponibles dans le code, nous avons estimé que l'erreur commise sur la surface des anhydres est assez faible et n'engendre pas plus de 1% d'erreur sur le degré d'hydratation calculé pour une image.

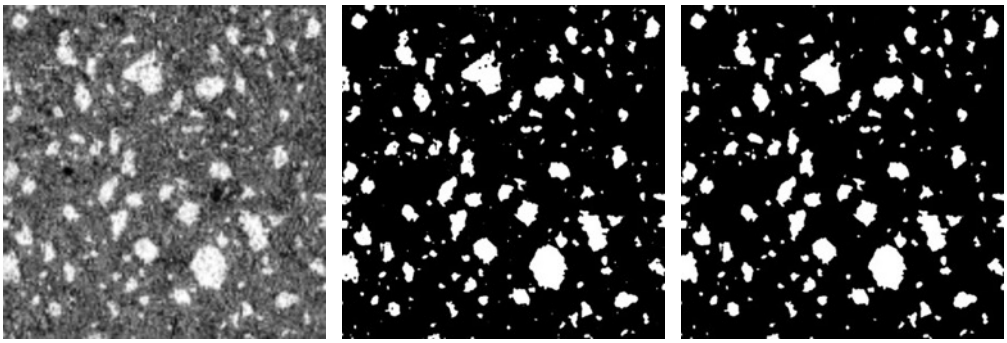


Figure 2 - 11 : Exemple de traitement d'image MEB pour la détermination du taux d'anydres, donc du taux d'hydratation d'un OPC5 après 6 mois de cure endogène

Connaissant la surface de la phase anhydre (S_c) et la surface des vides correspondant au niveau de gris 0 (S_v), on calcule ensuite la fraction surfacique de liant (p_c) dans la phase hors vides :

$$p_c = \frac{S_c}{S_{total} - S_v} \qquad 2 - 12$$

Afin de quantifier la fraction volumique de liant anhydre dans la pâte, on suppose que les fractions surfaciques obtenues à partir du traitement d'image sont équivalentes à des fractions volumiques. C'est bien sûr l'hypothèse la plus forte de la méthode.
Le degré d'hydratation est enfin calculé de la manière suivante, selon sa définition "classique" :

$$\alpha_{MEB} = \frac{p_c^0 - p_c}{p_c^0} \qquad 2 - 13$$

Avec p_c^0 la fraction initiale de liant anhydre dans l'image qui se calcule à partir de la composition de la pâte :

$$p_c^0 = \frac{S_{total} - S_v}{1 + \frac{\rho_C}{\rho_E}\frac{E}{C} + \frac{\rho_C}{\rho_A}\frac{E}{C}} \qquad 2 - 14$$

2.4.3 Balance dynamique de sorption de vapeur (DVS)

Le système DVS (Dynamic Vapor System) permet de mesurer en continu la masse d'un échantillon à l'aide d'une microbalance avec une précision de $0{,}1 \times 10^{-6}$ g. Cette balance est placée dans un incubateur où l'humidité relative et la température sont régulées avec une précision respectivement de 0,1% et 0,1°C.
L'échantillon utilisé pour cet essai (placé dans une micro-coupelle en aluminium de diamètre 4 mm, panier de gauche sur la Figure 2 - 12) est une poudre de faible quantité (quelques dizaines de mg). Le panier de droite, qui ne contient pas l'échantillon, est le panier de référence. A noter que l'ambiance thermo-hydrique des deux chambres est la même.

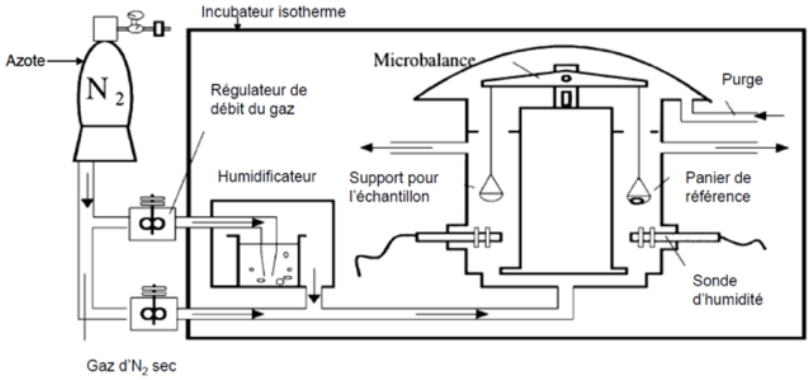


Figure 2 - 12 : Principe du DVS [TRABELSI, 2010]

Dans nos travaux, nous avons utilisé ce disposition pour évaluer la teneur en CSH des matériaux. Par calibration de la quantité d'eau adsorbée à HR = 20%, sur des pâtes pures de C_3S en fonction du taux d'hydratation, Olson et Jennings [OLSON et JENNINGS, 2001] ont évalué à 50 mg la quantité d'eau adsorbée par gramme de CSH (de stœchiométrie $C_{1,7}S_1H_{1,5}$). Dans le cas des ciments composés, la stœchiométrie des CSH peut différer de celle d'un ciment Portland. Le rapport C/S résultant peut alors tendre vers des valeurs proches de 1 (cas d'un ciment composé à forte teneur en laitier par exemple [RICHARDSON et GROVES, 1993]. Dans ce cadre, Olson et Jennings font l'hypothèse que la surface spécifique des CSH est constante quelle que soit leur stœchiométrie (i.e. leur capacité d'adsorption est invariable).
L'application de cette méthode nécessite la connaissance de plusieurs propriétés physiques :

- $W_{20\%}$ la teneur en eau à l'équilibre pour HR = 20%,
- ρ_d la masse volumique apparente de la pâte sèche (étuvée à 105°C), propriété obtenue suite à la détermination de la porosité accessible à l'eau,
- M_{CSH} la masse molaire des CSH.

La concentration en CSH peut alors se calculer comme suit :

$$[CSH] = \frac{W_{20\%}\,\rho_d}{0{,}05\,M_{CSH}} \qquad 2\text{ - }15$$

2.4.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'appareil utilisé pour effectuer les analyses par diffraction de rayons X est un diffractomètre de type BRUKER D8 équipé d'un monochromateur arrière de type SOLLER et d'une anticathode au Cuivre (Cu). La tension de l'anode est de 40 kV et l'intensité du courant est de 40 mA. Les analyses ont été effectuées sur une plage angulaire de 5° à 70° (2°θ) avec une durée de 2 secondes pour un pas de 0,04 2°θ soit 20 minutes pour cette analyse de routine.
Ces diffractogrammes vont nous permettre d'identifier la minarologie de nos échantillons avant et après carbonatation.

2.4.5 Détermination de la porosité accessible à l'eau

2.4.5.1 Mode opératoire

Nous appliquons le mode opératoire défini dans la norme (NF P 18-459, 2010) pour la détermination de la masse volumique et de la porosité accessible à l'eau de corps d'épreuves de béton durcis de granulats courants naturels ou artificiels.
On procède de la manière suivante :

- Imbibition du corps d'épreuve dans un récipient étanche (dessiccateur) sous vide à une pression constante d'environ 25mbars ; on maintient ce vide pendant au moins 48 heures.

- Pesée hydrostatique pour déterminer le volume du coprs d'épreuv : V_e (cm^3)
- Détermination de la masse du corps d'épreuve imbibé pesé dans l'air : M_{sat} (g)
- Détermination de la masse du corps d'épreuve séché à 105±5°C jusqu'à masse constante, c'est-à-dire jusqu'à ce que deux pesées successives, avant et après un séjour de 24 heures à l'étuve, ne différent pas de plus de 0,05% : M_{sec} (g).

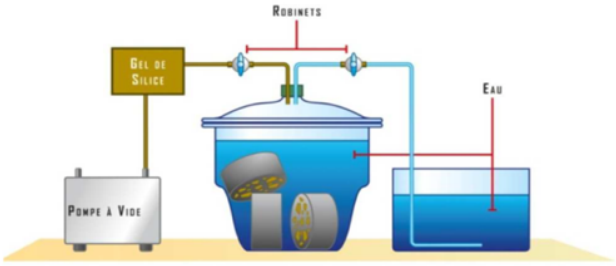


Figure 2 - 13 : Dispositif de mesure de la porosité accessible à l'eau [NF P 18-459, 2010]

2.4.5.2 Expression des résultats

La porosité accessible à l'eau, $\emptyset_w$, exprimée en pourcentage, est donnée par la relation :

$$\emptyset_w = \frac{M_{sat} - M_{sec}}{\rho_w \cdot V_e} \cdot 100 \qquad 2 - 16$$

La masse volumique apparente saturée ρ_{sat}, exprimée en g/cm^3, est donnée par la relation :

$$\rho_{sat} = \frac{M_{sat}}{V_e} \qquad 2 - 17$$

La masse volumique apparente sèche ρ_{sec}, exprimée en g/cm^3, est donnée par la relation :

$$\rho_{sec} = \frac{M_{sec}}{V_e} \qquad 2 - 18$$

Dans les relations précédentes, ρ_w est la masse volumique de l'eau à 20°C.
Les valeurs de la porosité seront données à 0,1% près et les masses volumiques à 0,02g/cm^3.

Une campagne de validation du mode de fabrication a été réalisée sur les flacons avec l'objectif de s'assurer de la bonne homogénéisation du matériau grâce au dispositif anti-ségrégation. L'idée était de mesurer les variations de porosité entre les différents disques d'un même flacon. Le résultat montre qu'à part la partie haute (goulot) et le fond des flacons, les disques avaient des porosités très proche (écart-type inférieur à 1%). Le détail de la campagne est présenté en Annexe 5.
Dans la suite du programme, nous nous sommes donc concentrés sur les parties centrales des disques.

2.4.6 Porosimétrie par intrusion de mercure (PIM)

La porosimétrie au mercure consiste à injecter, dans un échantillon de matériau préalablement séché, du mercure sous pression. Comme le mercure est un liquide non mouillant, la pression d'injection P_{inj} (en MPa) est proportionnelle au diamètre des pores D (en µm), selon la loi de Laplace :

$$D = \frac{4\,\gamma\,cos\varphi}{P_{inj}} \qquad 2 - 19$$

Avec :

- γ la tension superficielle (4,85. 10^{-4} N/cm)
- φ l'angle de mouillage (130°)

Cette méthode permet de déterminer la porosité globale du matériau. Cette dernière est néanmoins sous-estimée car le mercure ne peut pas pénétrer l'ensemble de la porosité (due à la taille de la molécule de mercure et le prosimètre a nécessairement une pression de fonctionnement maximale).

2.4.6.1 Mode opératoire

Au LaSIE, les mesures ont été réalisées avec un porosimètre Micromeritics AutoPore III 9420, couvrant une gamme de pores allant de 0,003µm à 360µm, et pouvant aller jusqu'à une pression supérieure à 400 MPa.

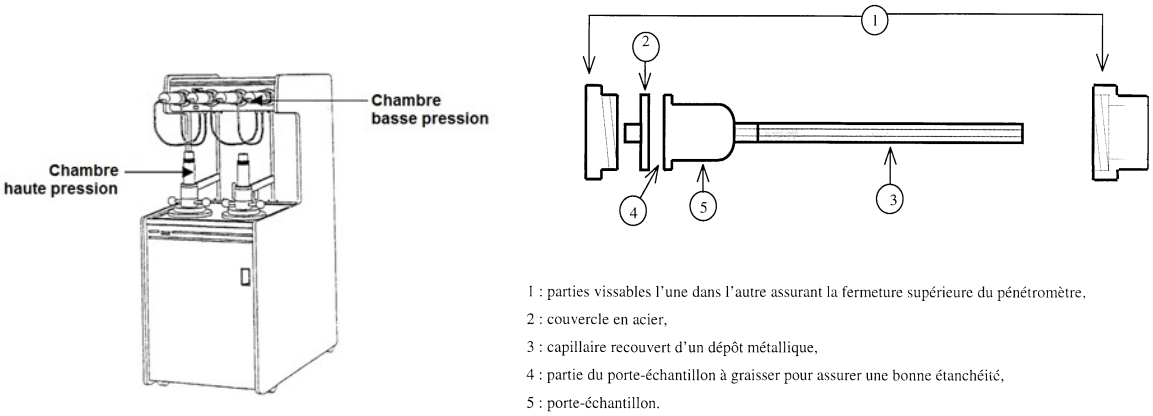


Figure 2 - 14 : Porosimètre de type AutoPore III 9420 de Micromeritics (à gauche) et Schéma de principe d'un pénétromètre (à droite) [AMIRI, 1998]

Présentons le mode opératoire :

- Les échantillons sont découpés pour faire des formes cubiques d'environ 15 mm de côté, avec une masse variant de 7 à 10g.
- Ils sont ensuite séchés dans une étuve à vide à 45°C pendant au moins 24h.
- Puis nous les plaçons dans un pénétromètre qui est vissé dans la chambre basse pression dans laquelle il est préalablement dégazé afin d'optimiser le volume poral (cela permet de compléter le séchage de l'échantillon).
- Nous démarrons l'étape « basse pression » pour faire pénétrer le mercure. La baisse du niveau de mercure dans le capillaire du pénétromètre est une conséquence de sa pénétration dans l'échantillon. Ce mouvement est enregistré par le système capacitif de l'appareil.
- Nous terminons enfin l'essai en plaçant le pénétromètre dans la chambre haute pression afin d'atteindre la pression maximale imposée par palliers choisis.

2.4.6.2 Résultats - Analyses

Différentes courbes peuvent être obtenues lors d'un essai de porosimétrie mais dans nos travaux, nous ne nous intéresserons qu'à la courbe d'intrusion log-différentielle en fonction des diamètres des pores.
La porosimétrie par injection de mercure est surtout intéressante pour connaître la distribution de la taille des pores supérieurs à 2nm. Moyennant une représentation simplifiée, on considère que la structure poreuse est un réseau de pores cylindriques.
Il est possible, au final, de tracer une courbe donnant pour un diamètre donné le volume occupé par les pores de ce diamètre. La Figure 2 - 15 donne un exemple de distribution porale pour les trois pâtes de ciment étudiées dans cette thèse.

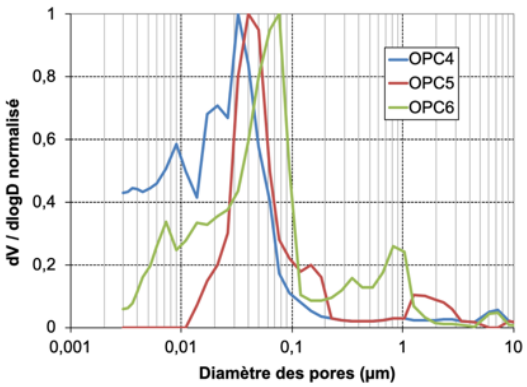


Figure 2 - 15 : Distributions porales obtenues par injection de mercure pour les pâtes de ciment non carbonatés

Il existe un certain nombre de critiques de cette méthode de caractérisation. En dehors de la représentation schématique de la microstructure sous la forme d'un réseau de pores cylindriques, le principal défaut réside dans le fait que les diamètres de pores sont en fait les diamètres d'entrée des pores. La distribution porale est donc assez loin de la structure poreuse réelle.
La porosimétrie est cependant une méthode très courante d'analyse, très utile pour la comparaison de différents matériaux. Certains modèles de perméabilité des matériaux cimentaires sont aussi basés sur les distributions porales issues d'injection de mercure [AÏT-MOKHTAR *et al.*, 2002].

2.4.7 Détermination de l'isotherme de désorption de vapeur d'eau

L'isotherme de désorption de vapeur d'eau est la fonction qui relie l'humidité relative ambiante à la teneur en eau d'un matériau en équilibre hydrique avec cet environnement. Elle est obtenue en partant d'un échantillon saturé que nous alllons sécher progressivement.
L'isotherme de désorption est une donnée nécessaire à la modélisation de phénomènes comme le séchage. Elle donne aussi une information sur la structure poreuse du matériau. A l'instar de la porosimétrie de mercure, on peut en effet déduire de l'isotherme une distribution de la taille des pores. La relation de Kelvin Laplace donne le diamètre des pores mouillés par l'eau interstitielle (D) en fonction de l'humidité relative (HR).

$$D = -\frac{4\,\gamma_{H_2O}\,M_{H_2O}}{RT\,\rho_{H_2O}\ln(HR)} \qquad 2\text{ - }20$$

Avec :

- R constante des gaz parfaits,
- T la température,
- ρ_{H_2O} la masse volumique de l'eau,
- M_{H_2O} la masse molaire de l'eau,
- γ_{H_2O} la tension superficielle entre l'eau et la paroi du pore.

Il existe une classification des isothermes de sorption/désorption proposée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [IUPAC, 1985], reproduite sur la Figure 2 - 16. Les matériaux cimentaires présentent généralement une isotherme de type II ou de type IV (avec une hystérésis entre sorption et désorption observée pour les HR entre 50 et 100%).

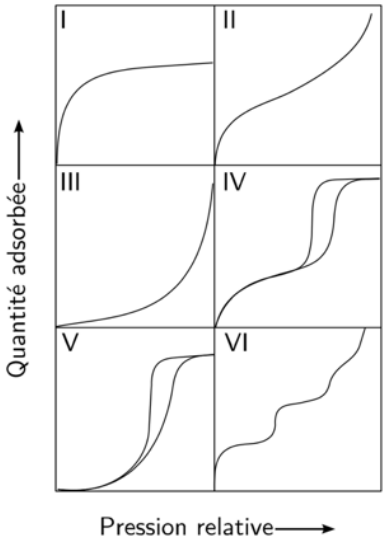


Figure 2 - 16 : Classification donnée par l'UPAC des isothermes de sorption/désorption

Dans nos travaux, les isothermes de désorption des pâtes et des mortiers ont été déterminées à l'aide de la méthode dite des solutions salines [BAROGHEL-BOUNY, 2007]. Le protocole de mise à l'équilibre hydrique est présenté dans la section §2.3.

2.5 Caractérisation des matériaux non carbonatés

2.5.1 Degrés d'hydratation des pâtes

À titre d'exemple, la Figure 2 - 17 nous donne l'évolution dans le temps des courbes dTG obtenues par ATG sur les pâtes OPC4 et BFS4. Nous constatons que la Portlandite est produite rapidement pour évoluer assez lentement après 14 jours. Par contre, les CSH évoluent plus lentement et continuent encore à être produits même après 1 mois d'hydratation. Après 2 mois, l'hydratation de la pâte OPC4 est quasiment terminée car nous n'observons presque aucune évolution entre cet âge et 6 mois. Pour la pâte BFS, nous notons une baisse du pic de la Portlandite entre 2 et 6 mois alors que les CSH continuent de croitre. Cela traduit la consommation de la Portlandite par le laitier par réaction pouzzolanique.

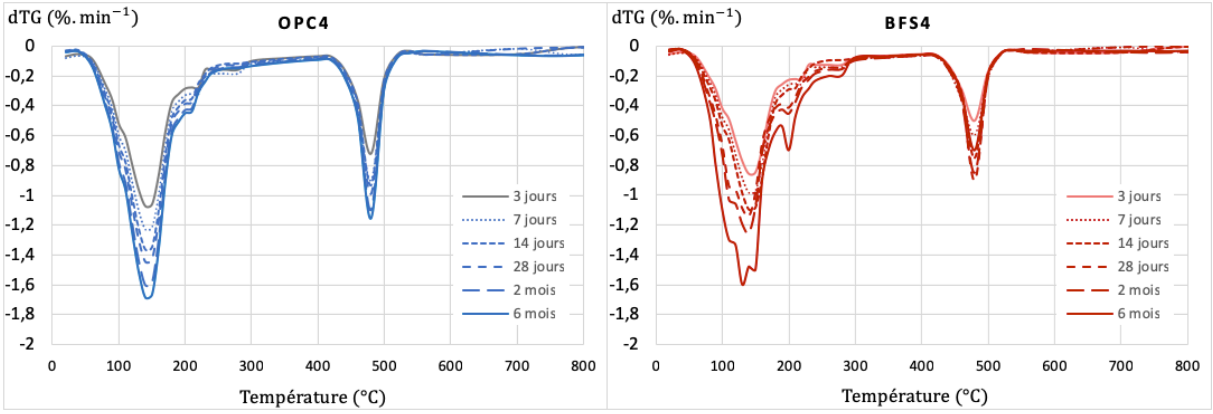


Figure 2 - 17 : Évolution des dTG pour une pâte OPC4 (gauche) et une pâte BFS4 (droite) à différents âges d'hydratation

Pour analyser l'avancement de l'hydratation, nous allons utiliser le degré d'hydratation (α), défini au §2.4.1.4, calculé à différents âges : 3, 7, 14, 28, 60 et 6 mois. La Figure 2 - 18 présente l'évolution des degrés d'hydratation pour les pâtes OPC calculés selon les 3 méthodes présentées à la section 2.4.1.3 :

- α par la méthode de l'eau liée,
- α_{CH}^{H} par la méthode de la Portlandite déduite de manière horizontale,
- α_{CH}^{T} par la méthode de la Portlandite déduite de manière tangentielle.

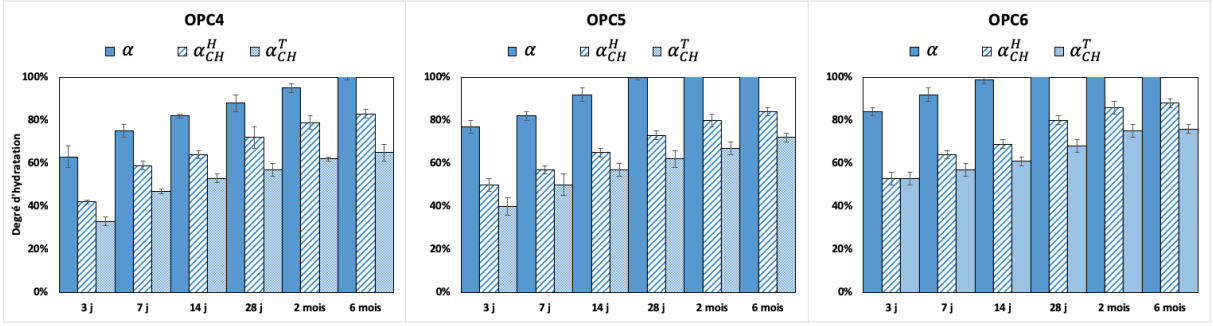


Figure 2 - 18 : Évolution des degrés d'hydratation des pâtes de ciment de type OPC selon les 3 méthodes de calcul

Comme dans les travaux de [KOCABA, 2009], nous constatons de forts écarts entre les degrés d'hydratation selon les 3 méthodes utilisées.

- La méthode dite « α_{CH}^{T} » donne systématiquement des degrés d'hydratation inférieurs et la méthode « α » des degrés systématiquement supérieurs aux deux autres.
- À long terme, la méthode de l'eau liée « α » donne même des valeurs de degrés d'hydratation supérieures à 1. Ces erreurs viennent probablement de la manière de préparer les échantillons en poudre. En effet, le broyage au pilon pour obtenir les poudres passées en ATG va assécher les échantillons : il y a alors une sous-estimation de la quantité de ciment dans l'échantillon (équation 2 - 8). De plus, les plages de températures prises en compte pour évaluer la quantité d'eau liée sont discutables.

Il apparait que la détermination du degré d'hydratation par ATG peut préter à discussion comme l'avait déjà montré [NAMOULNIARA, 2015]. Malgré cela, nous notons pour les 3 méthodes l'évolution des cinétiques de production de la Portlandite. Nous retrouvons aussi l'influence du rapport E/C habituellement observée : le degré d'hydratation des liants augmente avec la teneur en eau initiale des pâtes.

Concernant les pâtes BFS, il n'est pas possible de déterminer le degré d'hydratation par la quantification de la Portlandite. En effet, le laitier de haut fourneau consomme la Portlandite pour s'activer. Dans la Figure 2 - 19, nous donnons donc uniquement le degré d'hydratation obtenu par la méthode de l'eau liée et nous rappelons les degrés d'hydratation obtenus sur OPC pour comparaison.

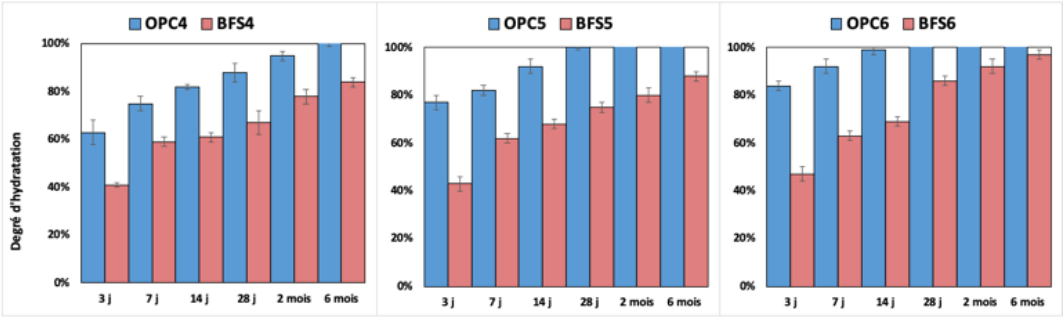


Figure 2 - 19 : Évolution des degrés d'hydratation des pâtes OPC et BFS obtenus par ATG

Nous constatons des cinétiques moins rapides pour les pâtes BFS que pour les pâtes OPC, ce qui est en accord avec la littérature. Nous notons aussi, pour les BFS, le même effet du rapport E/L que celui observé sur les pâtes OPC.

Pour compléter les résultats, nous avons déterminé les degrés d'hydratation à partir des images MEB (α_{MEB}) en utilisant la méthode décrite au paragraphe 2.4.2 uniquement sur des échantillons ayant 6 mois de cure. La Figure 2 - 20 compare les résultats des différentes méthodes pour les 6 compositions de pâte.

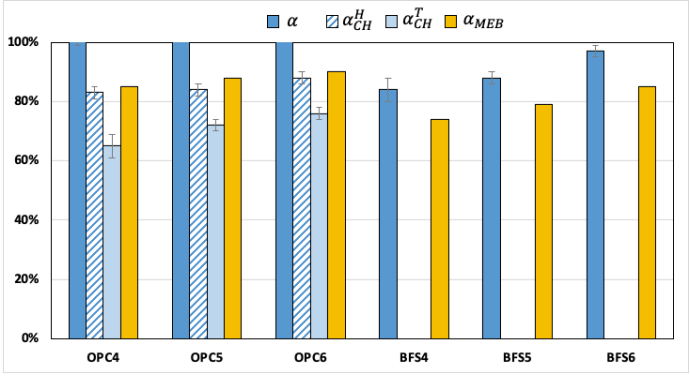


Figure 2 - 20 : Comparaison des degrés d'hydratation à 6 mois des pâtes

Pour les pâtes OPC, les résultats obtenus par la méthode « Portlandite horizontale » donne des résultats assez proche que ceux obtenus au MEB. Par contre, la méthode utilisant la quantité d'eau liée semble systématiquement surestimer le degré d'hydratation, cela s'expliquant par l'incertitude sur les plages de température. La méthode « Portlandite tangentielle » a, quant à elle, tendance à sous-estimer le degré d'hydratation.

Pour la suite de nos travaux, et devant la dispersion des résultats des degrés d'hydratation, nous faisons le choix de prendre les degrés d'hydratation obtenus par analyse d'images (Tableau 2 - 10).

Tableau 2 - 10 : Degré d'hydratation déduits du MEB obtenus à 6 mois

	OPC4	OPC5	OPC6	BFS4	BFS5	BFS6
Degré d'hydratation α_{MEB}	85%	88%	90%	74%	79%	85%

2.5.2 Minéralogie

Nous présentons sur la Figure 2 - 21 les diffractogrammes des pâtes de OPC5 et BFS5 acquises à l'issue de la période d'une période d'hydratation de 2 ans. Les prévélements pour la DRX ont été au cœur des échantillons, c'est-à-dire hors de la zone carbonatée naturellement. Nous regroupons sous le terme AFt l'ettringite et nous utilisons la notation AFm pour les monocarboaluminate de calcium, hémicarboaluminate de calcium et monosulfoaluminate de calcium.

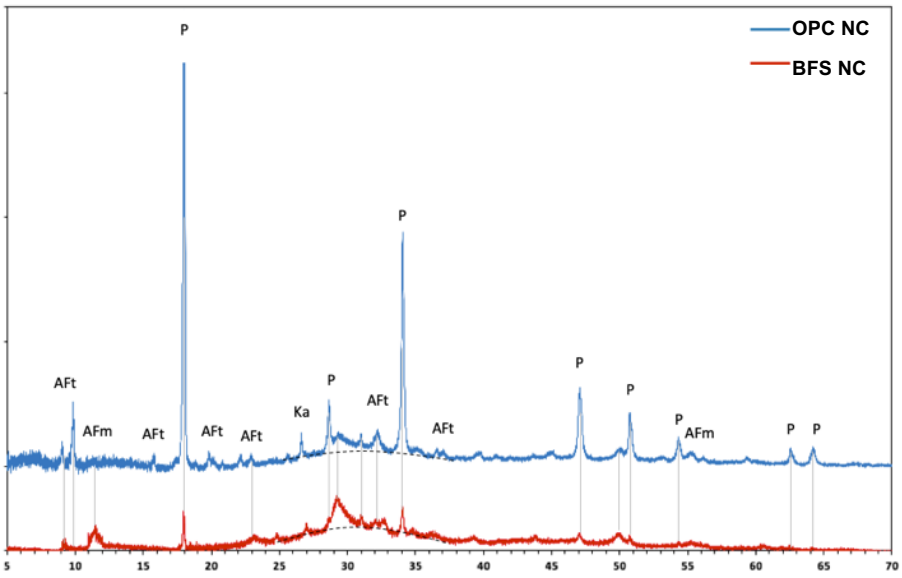


Figure 2 - 21 : Diffractogrammes des matériaux sains OPC5 et BFS5 après 2 ans dd'hydratation

Pour la pâte OPC, le diffractogramme fait apparaître de la Portlandite, des phases AFt et AFm ainsi que de la Kaotite (un aluminate de calcium). Le halo vitreux symbolisé par la zone en pointillée aux alentours de 30° 2θ représente les CSH.
Le diffractogramme de la pâte BFS est proche de celui de la pâte OPC à la différence près que le signal DRX est moins fort pour la Portlandite et plus marquée pour les phases AFm. De plus, le halo vitreux des CSH est plus prononcé dans le cas des laitiers.

2.5.3 Quantification de la teneur en Portlandite

Avec les résultats d'ATG, nous pouvons suivre l'évolution de la masse de Portlandite ramenée à la masse de l'échantillon pour nos différentes pâtes de ciment, selon la méthode décrite en section 2.4.1.3. Les courbes données sur la Figure 2 - 22 montrent bien les différences entre les pâtes OPC et BFS. Les teneurs en Portlandite des pâtes BFS sont plus faibles que dans le cas des OPC, ce qui s'explique évidemment par le taux de substituion élevé du CEMI par le laitier dans les BFS. Le laitier ne produit pas de Portlandite, mais en consomme, comme nous l'observons à partir de 60 jours avec une baisse de la teneur en Portlandite.

Regardons maintenant la concentration en Portlandite à long terme et tentons de la comparer à une valeur estimée. La concentration en Portlandite des pâtes OPC peut être estimée à partir des teneurs en anhydres (C_3S, C_2S et C_4AF), de la stœchiométrie des réactions d'hydratation et du degré d'hydratation global.

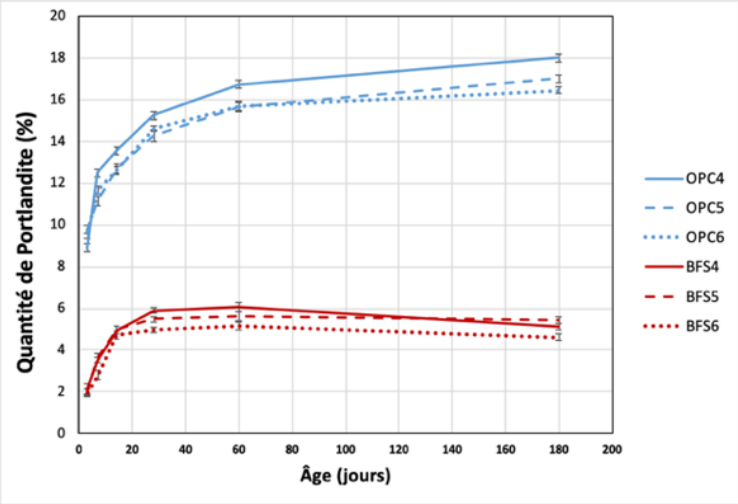


Figure 2 - 22 : Evolution de la masse de Portlandite relative dans les pâtes en fonction de l'âge

Le Chapitre 1 nous a permis d'écrire les réactions chimiques des composés du clinker. Nous les résumons ci-dessous en ne prenant que les réactions produisant de la Portlandite. De plus, nous décidons de prendre une stœchiométrie pour les CSH du type $C_{3,4}S_2H_3$

$$C_3S + 2{,}85\ H \rightarrow \frac{1}{2}C_{3,4}S_2H_3 + 1{,}35\ CH \qquad 2 - 21$$

$$C_2S + 1{,}85\ H \rightarrow \frac{1}{2}C_{3,4}S_2H_3 + 0{,}35\ CH \qquad 2 - 22$$

$$C_4AF + 3\ C\bar{S}H_2 + 30\ H \rightarrow 6\ C_6A\bar{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \qquad 2 - 23$$

Nous pouvons faire le bilan stœchiométrique des 3 équations pour en déduire la concentration de Portlandite produite connaissant le degré d'hydratation (α_{MEB}) :

$$[CH] = \alpha_{MEB}\ (1{,}35[C_3S] + 0{,}35[C_2S] + [C_4AF]) \qquad 2 - 24$$

Les concentrations en C_3S, C_2S et C_4AF sont déduites des formules de Bogue et avec la relation :

$$[i] = \frac{\%\ i \cdot m_{ciment}}{M_i} \qquad 2 - 25$$

Avec :

$\%\ i$ la fraction massique du constituant i (C_3S, C_2S ou C_4AF) dans le ciment issue des formules de Bogue

m_{ciment} la masse de ciment dans 1 litre de pâte

M_i la masse molaire du constituant i

Il faut signaler que le résultat du calcul est très influencé par la stœchiométrie choisie pour les équations d'hydratation et qu'il n'est pas possible de calculer par cette méthode les quantités de Portlandite dans les matériaux avec du laitier.
La Figure 2 - 23 compare les concentrations de Portlandite selon les différentes méthodes (ATG, calcul). Nous remarquons que les concentrations obtenues par le calcul se trouvent entre les concentrations obtenues par les méthodes « horizontale » et « tangentielle ». Cependant la méthode « tangentielle » semble sous-estimer systématiquement la quantité de Portlandite.
Les teneurs en Portlandite obtenues par la méthode « horizontale » et le MEB sont assez proches et cela s'explique par la méthodologie adoptée sachant que les degrés d'hydratation obtenus par ces deux méthodes (Figure 2 - 20) étaient déjà proches.
De plus, ces résultats semblent cohérents avec le fait qu'avec la méthode « horizontale » nous prenons en compte un peu l'eau des CSH tandis que la méthode « tangentielle » corrige sans doute trop la perte de masse.
Il y a toutefois une réserve possible concernant les résultats sur la pâte OPC6 où le résultat obtenus par la méthode « horizontale » est relativement haut.

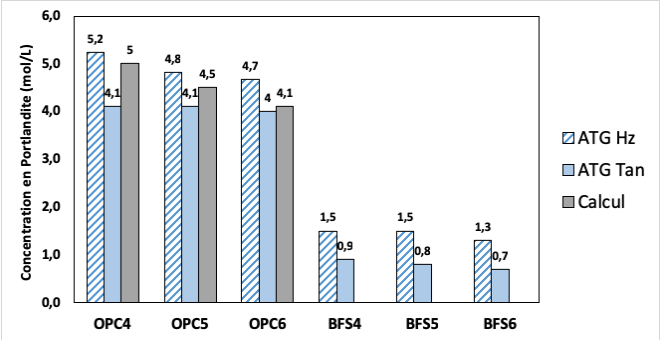


Figure 2 - 23 : Concentration en Portlandite à 6 mois estimées par ATG et par calcul

Nous pouvons aussi comparer nos résultats à des données de la littérature pour une pâte de rapport E/C égal à 0,4 (OPC4).

Tableau 2 - 11 : Comparaison de la concentration en Portlandite déterminée pour la pâte OPC4 et des résultats de la littérature pour une même pâte de ciment (E/C=0,4 et CEM I)

	Concentration en Portlandite ($mol.L^{-1}$)		
	ATG Hz	ATG Tan	Calcul
[DROUET, 2010]	5,6	-	-
[AUROY, 2014]	5,4	-	-
[NAMOULNIARA, 2015]	5,4	3,5	5,9
OPC4	5,2	4,1	5

Nos résultats sont plutôt en accord avec les résulats de la littérature. Pour pouvoir par la suite comparer nos données avec celles de [DROUET, 2010] et [AUROY, 2014], nous décidons donc de prendre les teneurs en Portlandite obtenues par la méthode horizontale.

2.5.4 Quantification des CSH

Il est difficile d'obtenir la quantité des CSH à partir des ATG. En effet, sur les thermogrammes, les pics associés à la décomposition des CSH se distinguent très difficilement de ceux de l'eau libre, de l'ettringite et des monosulfoaluminates de calcium.
Nous allons donc, comme nous l'avons fait pour la Portlandite, les évaluer à partir des bilans stoechiométriques des équations d'hydratation et du degré d'hydratation global. Nous les évaluerons ensuite à partir d'isothermes de sorption de vapeur d'eau.

2.5.4.1 Quantification à partir des équations d'hydratation

En considérant la stoechiométrie des équations 2 - 21 et 2 - 22, nous pouvons déduire l'expression de la concentration en CSH dans l'équation 2 - 26, dont l'application donne les résultats du Tableau 2 - 12.

$$[CSH] = \frac{1}{2}\,\alpha_{MEB}\,([C_3S] + [C_2S]) \qquad 2 - 26$$

Tableau 2 - 12 : Concentration en CSH à partir des bilans stoechiométriques pour les pâtes OPC à 6 mois

	Concentration en mol.L^{-1}		
	[C3S]	[C2S]	[CSH]
OPC4	3,9	1,0	2,1
OPC5	3,4	0,9	1,9
OPC6	3,0	0,8	1,7

Pour les pâtes avec du laitier, les réactions d'hydratation sont plus complexes et ont des stoechiométries qui évoluent avec l'hydratation. Le propos de cette thèse n'est pas de travailler sur un modèle d'hydratation des laitiers. Nous allons donc faire certaines hypothèses simplificatrices proposées par [CHEN, 2007] pour traiter les CSAH, qui sont les principaux hydrates formés par l'hydratation du laitier:

- nous choisissons d'estimer les concentrations en CSH à partir des teneurs en SiO_2 ;
- nous négligeons la présence de l'alumine au sein des silicates produits par le laitier ;
- nous faisons l'hypothèse d'une stoechiométrie pour les CSH de type $C_{3,4}S_2H_3$.

À partir de ces hypothèses, nous pouvons en déduire que 2 moles de SiO_2 produiront une mole de CSH pour les pâtes avec du laitier.
Pour le ciment CEM I, nous conservons la stoechiométrie de l'équation 2 - 26.
Le nombre total de CSH des pâtes BFS ainsi obtenu est corrigé du degré d'hydratation déterminé à partir des images MEB (Tableau 2 - 13).

Tableau 2 - 13 : Teneur en SiO_2 et en CSH à partir des bilans stoechiométriques pour les pâtes BFS

	Concentration en mol.L^{-1}				
	Ciment CEM I		Laitier		Total CSH (25% de ciment + 75% de laitier).α_{MEB}
	[SiO_2]	[CSH]	[SiO_2]	[CSH]	
BFS4	1,1	0,5	6,1	3,0	2,7
BFS5	1	0,5	5,4	2,7	2,5
BFS6	0,9	0,43	4,8	2,4	2,4

2.5.4.2 Quantification à partir des isothermes de désorption

Olson et Jennings [OLSON et JENNINGS, 2001] ont proposé une méthode d'estimation de la teneur en CSH connaissant l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau de la pâte. Les auteurs supposent que la teneur en eau mesurée à l'équilibre à une humidité relative de 20% à 20°C correspond à la quantité d'eau maximale que peuvent adsorber les CSH. Ils évaluent à 0,1 g la masse d'eau adsorbée à la surface de 1 g de CSH. Cette méthode a été utilisée à la fois pour des ciments Portland mais aussi pour des ciments composés avec différentes stœchiométries de CSH dans les travaux de [DROUET, 2010] et de [AUROY, 2014].

La concentration en CSH se calcule comme suit :

$$[CSH] = \frac{W_{20\%}\ \rho_d}{0{,}1\ M_{CSH}} \qquad 2\text{ - }27$$

Avec :

- $W_{20\%}$ la teneur en eau à l'équilibre pour HR = 20%
- ρ_d la masse volumique apparente de la pâte sèche (étuvée à 105°C), propriété obtenue suite à la détermination de la porosité accessible à l'eau
- M_{CSH} la masse molaire des CSH. Nous considerons que la stoechiomètrie des CSH est $C_{3,4}S_2H_3$ et la masse molaire est donc égale à 365 g.mol^{-1}.

Dans nos travaux, nous avons déterminé les isothermes de désorption de vapeur d'eau des pâtes et des mortiers par la méthode des solutions salines. Pour utiliser la méthode de [OLSON et JENNINGS, 2001] et ces isothermes de désorption, nous faisons l'hypothèse que ces dernières sont confondues avec celle d'adsorption (effet d'hystérésis négligé). Cependant, d'après les résultats de [BAROGHEL-BOUNY, 2007], même pour les faibles humidités relatives, la différence entre isotherme de sorption et celle de désorption est significative (entre 1 et 2 points de teneur en eau). L'utilisation de l'isotherme de désorption ne peut donc fournir qu'une surestimation de la concentration en CSH.
Dans le cas des pâtes, nous avons également déterminé avec le DVS la teneur en eau à l'équilibre à HR=20% suite à une adsorption de vapeur d'eau d'échantillons préalablement broyés (Dmax<0,5mm) puis séchés sous vide à 45°C pendant 3 semaines. La teneur en eau a été calculée en prenant pour référence la masse initiale, c'est-à-dire après séchage sous vide et avant adsorption. La mise à l'équilibre à 20% HR prend généralement plus d'une semaine. Les échantillons équilibrés à cette HR ont ensuite été séchés sous flux d'argon à 80°C puis à 105°C avec l'appareil d'ATG. Les masses à l'équilibre à ces deux températures nous permettent de définir d'autres masses « sèches » de référence et ainsi de calculer d'autres valeurs de teneurs en eau pour comparaison.

La teneur en eau à 20% de HR ($W_{20\%}$) à partir des isothermes de sorption obtenues d'après 4 protocoles (nous présentons plus en détails la détermination les isothermes de désorption dans le chapitre 3 dédié au séchage) :

- DVS masse sèche = masse après séchage sous vide à 45°C ;
- DVS masse sèche = masse après séchage à 80°C sous flux d'argon ;
- DVS masse sèche = masse après séchage à 105°C sous flux d'argon ;
- Solutions salines (masse sèche obtenue à 105°C)

Tableau 2 - 14 : Concentrations en CSH déterminées avec la méthode de [OLSON et JENNINGS, 2001] selon différents protocoles

	ρ_d (kg/m^3)	Concentration en CSH (mol.L^{-1})			
		DVS Séchage sous vide	DVS Séchage 80°C	DVS Séchage 105°C	Solutions salines
OPC4	1670	0,9	2,7	3,0	2,7
OPC5	1440	1,1	2,6	3,4	2,4
OPC6	1320	0,6	2,6	3,4	2,4
BFS4	1620	0,9	2,0	2,8	2,8
BFS5	1330	0,9	1,5	2,3	2,7
BFS6	1280	1,1	1,7	2,4	2,8

La méthode DVS avec un simple séchage sous vide à 45°C ne semble pas donner de résultats satisfaisants : les concentrations en CSH sont très faibles, notamment comparées aux valeurs théoriques estimées avec la stoechiométrie. Le séchage sous vide à cette température (45°C) n'est sans aucun doute pas assez efficace pour éliminer toute l'eau libre de l'échantillon de pâte. La méthode DVS associée à un séchage plus poussé à 80°C ou 105°C donne des résultats plus proches de ceux obtenus avec la méthode des solutions salines. Nous écarterons donc les résultats obtenus au DVS avec séchage à 45°C sous vide.

2.5.4.3 Comparaison avec la littérature

De la même manière qu'avec la Portlandite, nous pouvons comparer nos résutats avec ceux de la littérature, et notamment les travaux de [DROUET, 2010], [AUROY, 2014] et [NAMOULNIARA, 2015]. Drouet et Auroy ont travaillé avec des pâtes composées uniquement de CEM I et avec un rapport E/C = 0,4 et des pâtes au CEM III avec un rapport E/L de 0,4. Ces 2 pâtes sont respectivement assez proches de nos pâtes OPC4 et BFS4, même si nos matériaux BFS ont un taux de substitution par le laitier plus élevé que celui du CEM III (75% contre 61%).
Namoulniara, quant à lui, a travailllé avec les mêmes matériaux que ceux de notre étude.

Les Tableau 2 - 15 et
Tableau 2 - 16 présentent la comparaison de nos résultats avec la littérature respectivement pour les matériaux OPC et BFS.

Tableau 2 - 15 : Comparaison de la concentration (en mol.L^{-1}) en CSH avec la littérature pour la pâte OPC4

Pâtes CEMI avec E/C = 0,4	DVS Séchage 80°C	DVS Séchage 105°C	Solutions salines	Calcul
[DROUET, 2010]	-	-	2,55	-
[AUROY, 2014]	-	-	2,6	-
[NAMOULNIARA, 2015]	-	-	3	2,2
OPC 4	2,7	3,0	2,7	2,1

Tableau 2 - 16 : Comparaison de la concentration (en mol.L^{-1}) en CSH obtenue pour les pâtes BFS avec des données de la littérature

	E/L	Taux de substitution	DVS + Séchage 80°C	DVS + Séchage 105°C	Solutions salines	Calcul
[AUROY, 2014]	0,4	61%	-	-	3,25	-
[NAMOULNIARA, 2015]	0,3	75%	-	-	2,8	2,8
[NAMOULNIARA, 2015]	0,5	75%	-	-	-	2,7
BFS 4	0,4	75%	2	2,8	2,8	2,7
BFS 5	0,5	75%	1,5	2,3	2,7	2,5

Nos résultats obtenus par DVS et les solutions salines sont en accord avec la littérature. Par contre, les résultats obtenus avec le calcul sont plus faibles, dans le cas de la pâte OPC4. Au final, nous faisons le choix de retenir les concentrations de CSH obtenues avec la méthode de [OLSON et JENNINGS, 2001], malgré nos réserves sur l'utilisation d'une isotherme de désorption plutôt qu'une isotherme de sorption.

2.5.5 Porosité accessible à l'eau des matériaux sains

Nous avons procédé à la détermination des porosités accessibles à l'eau, après 6 mois d'hydratation en conditions endogènes, donc pour une hydratation bien avancée. La Figure 2 - 24 donne les porosités de nos matériaux obtenues à 105°C.

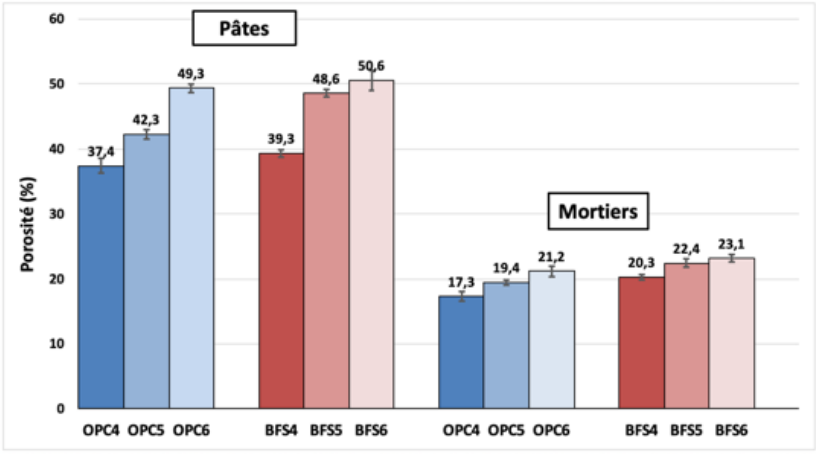


Figure 2 - 24 : Porosités accessibles à l'eau à 6 mois obtenues à 105°C

Les Tableau 2 - 17 et
Tableau 2 - 18 récapitulent les données obtenues pour un séchage à 105°C mais aussi à 80°C. Ces dernières sont utiles dans certaines parties de travail.

Tableau 2 - 17 : Porosités et masses volumiques apparentes des compositions OPC à 6 mois

		Pâtes			Mortiers		
		OPC4	OPC5	OPC6	OPC4	OPC5	OPC6
Masse volumique saturée	($g.cm^{-3}$)	2,04	1,91	1,81	2,24	2,18	2,15
Porosité à 105°C	(%)	37,4±1,1	42,3±0,8	49,3±0,6	17,3±0,7	19,4±0,4	21,2±0,8
Masse volumique sèche à 105°C	($g.cm^{-3}$)	1,67	1,49	1,32	2,07	1,99	1,94
Porosité à 80°C	(%)	34,2±1,1	40,1±0,5	45,9±0,4	15,1±0,3	17,4±0,4	19,3±0,5
Masse volumique sèche à 80°C	($g.cm^{-3}$)	1,70	1,51	1,35	2,09	2,01	1,96

Tableau 2 - 18 : Porosités et masses volumiques apparentes des compositions BFS à 6 mois

		Pâtes			Mortiers		
		BFS4	BFS5	BFS6	BFS4	BFS5	BFS6
Masse volumique saturée	($g.cm^{-3}$)	2,06	1,82	1,79	2,16	2,12	2,05
Porosité à 105°C	(%)	39,3±0,6	48,6±0,6	50,6±1,5	20,3±0,4	22,4±0,7	23,1±0,6
Masse volumique sèche à 105°C	($g.cm^{-3}$)	1,67	1,33	1,28	1,96	1,90	1,82
Porosité à 80°C	(%)	36,7±0,8	45,6±0,7	47,5±1,0	18,0±0,2	20,5±0,5	21,5±0,8
Masse volumique sèche à 80°C	($g.cm^{-3}$)	1,64	1,36	1,32	1,98	1,92	1,84

Comme attendu, la porosité à l'eau est influencée par 4 paramètres :

- La température de séchage : à 105°C le séchage de l'eau libre est quasiment totale mais ce séchage agressif va aussi détériorer la microstructure (notamment les CSH cf. Tableau 2 - 7). Par contre un séchage à 80°C est moins agressif vis-à-vis de la microstructure mais va laisser une partie de l'eau libre dans la porosité et donc on obtiendra une porosité à l'eau plus faible.
- le rapport E/L : pour un liant donné, l'augmentation du rapport volumique E/L provoque une augmentation de la porosité. En effet, l'eau de gâchage a laissé plus d'espace lors de l'hydratation.
- la présence de granulats : l'augmentation de la proportion de granulats diminue la quantité de pâte et diminue donc la porosité liée à l'hydratation. Il y a donc un effet de dillution mais alors que nous divisons le volume de pâte par 2, nous pourrions nous attendre à diviser aussi par 2 la porosité. La différence peut s'expliquer par la présence d'auréoles de transition autour des grains de sable qui vont modifier la microstructure locale.
- la nature du liant : pour un même rapport volumique E/L et donc une porosité du matériau frais identique, les pâtes au laitier présentent une porosité à l'eau plus élevée que leurs homologues au ciment CEM I. Cela s'explique par le fait que la chimie des hydrates produits par le laitier présente une structure plus poreuse que les hydrates produits par le clinker [CHEN, 2007].

2.5.6 Distribution porale des matériaux sains

La Figure 2 - 25 présente les distributions porales obtenues par intrusion de mercure sur les pâtes (les mortiers n'ont pas été testés en porosimétrie au mercure). Les structures poreuses des pâtes sont plutôt « monomodales », avec une majorité de pores centrés sur un diamètre donné (dans la gamme de pores pénétrés par le mercure).

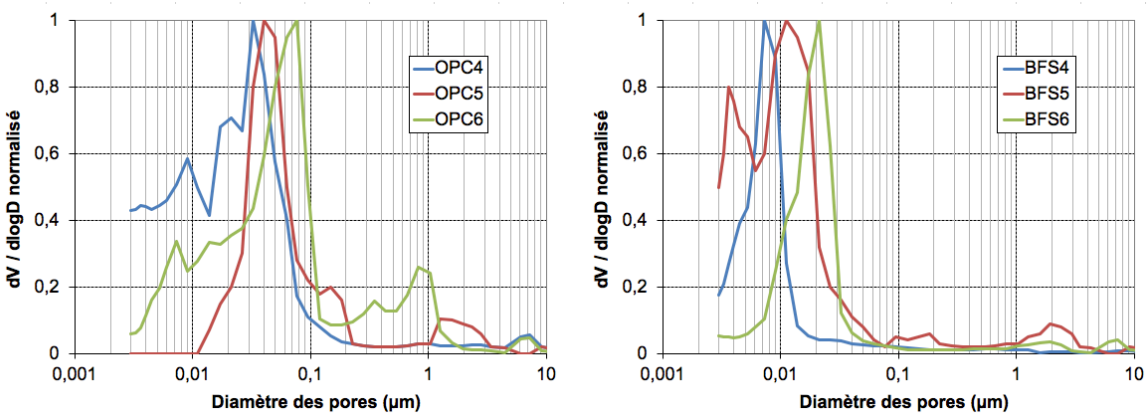


Figure 2 - 25 : Distributions de la taille de pores des pâtes déterminées par PIM

La structure poreuse est influencée par deux paramètres :

- le rapport E/L : pour un liant donné, l'augmentation du rapport volumique E/L provoque un décalage du principal mode poreux vers des diamètres plus grands, voire l'apparition d'autres modes poreux plus grossiers (comme observé pour la pâte OPC6 entre 0,1 et 1 µm).
- la nature du liant : pour un même rapport volumique E/L, les pâtes au laitier présentent une structure poreuse plus fine que leurs homologues au ciment CEM I.

Ces observations sont en accord avec la littérature, e.g. [ROY et IDORN, 1982], [XI *et al.*, 1997], [YOUNSI, 2011].

Le Tableau 2 - 19 présente la valeur des pics des différentes distributions porales obtenues par calage d'une gaussienne mono-modale sur les résultats de la PIM. Nous constatons un effet notable du liant car, pour les trois rapports E/L, le fait de substituer une partie du clinker par du laitier va affiner la porosité.

Tableau 2 - 19 : Valeurs des pics principaux pour les essais de porosimétrie au mercure

E/L	OPC	BFS
0/4	32,4 nm	7,3 nm
0/5	40,4 nm	11,1 nm
0/6	76,5 nm	21,0 nm

2.6 Ce qu'il faut retenir

Après la présentation des matériaux de notre étude et des différentes méthodes de caractérisation, nous avons pu déterminer les propriétés de chacune des compositions.
Nous avons mis en évidence les limites de certaines méthodes, pourtant couramment utilisées. Ainsi, nous aurons un regard critique sur les résultats obtenus en fonction des méthodes utilisées.
La caractérisation des matériaux a permis de valider les process de fabrication et le choix d'étudier nos matériaux après 6 mois de cure endogène, car pour les 6 compositions, nous avons pu constater une hydratation stabilisée à cette échéance.
Enfin, nous avons mis en évidence les différences importantes, concernant l'hydratation ou la microstructure, induites par la forte substitution du ciment par du laitier de haut fourneau. Cela justifie que nous allions plus loin pour comprendre l'impact que cela va avoir sur le séchage, la carbonatation et la diffusion du CO_2.
Les propriétés des matériaux, que l'on regroupe dans le Tableau 2 - 20, seront utilisés comme données d'entrée dans les différents modèles présentés dans la suite : au Chapitre 3 pour caractériser et modéliser le séchage, au Chapitre 6 pour modéliser la carbonatation, et aux Chapitres 4 et 7 pour étudier la diffusion du CO_2.

Tableau 2 - 20 : Bilan des principaux paramètres des matériaux étudiés

		Pâtes					
		OPC4	**OPC5**	**OPC6**	**BFS4**	**BFS5**	**BFS6**
Masse volumique saturée	($g.cm^{-3}$)	2,04	1,91	1,81	2,06	1,82	1,79
Porosité à 105°C	(%)	37,4±1,1	42,3±0,8	49,3±0,6	39,3±0,6	48,6±0,6	50,6±1,5
Masse volumique sèche à 105°C	($g.cm^{-3}$)	1,67	1,49	1,32	1,67	1,33	1,28
Porosité à 80°C	(%)	36,7±0,8	45,6±0,7	47,5±1,0	36,7±0,8	45,6±0,7	47,5±1,0
Masse volumique sèche à 80°C	($g.cm^{-3}$)	1,70	1,51	1,35	1,64	1,36	1,32
Principal pic de la distribution porale	(nm)	32,4	40,4	76,5	7,3	11,1	21,0
Degré d'hydratation α_{MEB}	(%)	85	88	90	74	79	85
Teneur en Portlandite	($mol.L^{-1}$)	5,4	5,0	4,8	1,5	1,5	1,3
Teneur en CSH	($mol.L^{-1}$)	2,7	2,4	2,4	2,8	2,7	2,8

		Mortiers					
		OPC4	**OPC5**	**OPC6**	**BFS4**	**BFS5**	**BFS6**
Masse volumique saturée à 105°C	($g.cm^{-3}$)	2,24	2,18	2,15	2,16	2,12	2,05
Porosité à 105°C	(%)	17,3±0,7	19,4±0,4	21,1±0,8	20,3±0,4	22,4±0,7	23,1±0,6
Masse volumique sèche à 105°C	($g.cm^{-3}$)	2,07	1,99	1,94	1,96	1,90	1,82
Porosité à 80°C	(%)	15,1±0,3	17,4±0,4	19,3±0,5	18,0±0,2	20,5±0,5	21,5±0,8
Masse volumique sèche à 80°C	($g.cm^{-3}$)	2,09	2,01	1,96	1,98	1,92	1,84

CHAPITRE 3 : ETUDE ET MODELISATION DU SECHAGE

Introduction

Une bonne prédiction des transferts de l'humidité est déterminante pour l'étude de la carbonatation en milieu partiellement saturé. Elle ne pourra s'effectuer qu'avec une description fiable du séchage. Pour cela, nous mettons en équations les principaux phénomènes de transferts hydriques dans nos matériaux en nous servant des modèles de la littérature.
Puis, à partir des résultats d'une campagne de mise à l'équilibre hydrique de nos échantillons dans différentes ambiances, nous calons les principaux paramètres de notre modèle dont nous aurons besoin dans la suite de cette thèse pour modéliser la carbonatation. De plus, nous proposons une méthode originale d'identification de ces paramètres pour tenter de réduire l'approche expérimentale relativement longue.

Sommaire du Chapitre

3.1 Mise en équation du séchage 75
3.1.1 Transport de l'eau dans les matériaux cimentaires 75
3.1.2 Simplification du modèle de séchage 77
3.1.3 Évaluation du coefficient de diffusion hydrique 78
3.2 Étude expérimentale du séchage 81
3.2.1 Cinétiques de perte de masse des échantillons de pâtes de ciment 81
3.2.2 Isothermes de désorption de vapeur d'eau 83
3.3 Calage des paramètres du modèle 87
3.3.1 Bilan des équations utilisées 87
3.3.2 Méthode classique en deux étapes 87
3.3.3 Optimisation des 3 paramètres 94
3.3.4 Comparaison des deux méthodes 97
3.4 Bilan de l'étude du séchage 98

Notations du Chapitre

K	Perméabilité du matériau (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	m^2
η_i	Viscosité dynamique de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	Pa.s
P	Pression hydrostatique de la phase fluide (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	Pa
$[i]_g$	Concentration de l'espèce i sous forme gazeuse	$mol.m^{-3}$
$[i]_l$	Concentration de l'espèce i sous forme dissoute	$mol.m^{-3}$
w_i	Flux molaire de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
φ_i	Flux molaire de perméation de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
ψ_i	Flux molaire de diffusion de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
D_i^0	Coefficient de diffusion l'espèce i	$m^2.s^{-1}$
D_i^e	Coefficient de diffusion effectif l'espèce i (notamment dans un milieu poreux)	$m^2.s^{-1}$
S	Saturation en eau	%
HR	Humidité relative	%
P_c	Pression capillaire dans le matériau	Pa
n_i	Quantité de matière de l'élément i (en moles par unité de volume de matériau cimentaire)	$mol.m^{-3}$
$\mu_{H_2O}^{l\to g}$	Coefficient d'échange entre les phases liquide et gazeuse	-
ε_g	Fraction volumique de la phase gazeuse	-
ε_l	Fraction volumique de la phase liquide	-
K_{int}	Perméabilité à l'eau intrinsèque du matériau	m^2
K_{rl}	Perméabilité relative à l'eau du matériau (fonction de S)	-
P_0, m	Paramètres de Van Genuchten	Pa, -

3.1 Mise en équation du séchage

Nous allons utiliser dans ce paragraphe les équations régissant les flux de transport de l'eau présentées au Chapitre 1 pour arriver à un modèle de séchage que nous simplifierons.

3.1.1 Transport de l'eau dans les matériaux cimentaires

Dans le Chapitre 1, nous avons présenté les différentes équations qui décrivent les modes de transferts hydriques dans les matériaux poreux :

- Flux de perméation : $$\overrightarrow{\varphi_{H_20_l}} = -[H_20]_l \frac{K_l}{\eta_{H_20_l}} \overrightarrow{grad}\, P_l \qquad 3\text{-}1$$
- Flux de diffusion gazeuse : $$\overrightarrow{\psi_{H_20_g}} = -D_{H_20_g} \overrightarrow{grad}\, [H_20]_g \qquad 3\text{-}2$$
- Flux de diffusion liquide : $$\overrightarrow{\psi_{H_20_l}} = -D_{H_20_l} \overrightarrow{grad}[H_20]_l \qquad 3\text{-}3$$

Avec :

- K_l(m^2) la perméabilité du matériau
- $\eta_{H_20_l}$(Pa.s) la viscosité dynamique de la solution interstitielle
- P_l (Pa) la pression hydrostatique dans la phase liquide
- $[H_20]_g$ ($mol.m^{-3}$) la concentration molaire de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse
- $D_{H_20_g}$ ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif de la vapeur d'eau dans le matériau
- $D_{H_20_l}$ ($m^2.s^{-1}$) le coefficient de diffusion effectif de l'eau liquide dans le matériau

3.1.1.1 Conversation de l'eau

On se place dans le cas d'un matériau insaturé. De plus, en conditions normales de température et de pression, on suppose que les constituants de la phase gazeuse seront considérés comme des gaz parfaits.
Les équations de conservation de la masse de chaque constituant gazeux et liquide peuvent s'écrire à l'échelle macroscopique dans un volume représentatif V. Dans ce volume, la conservation des masses de vapeur d'eau (indice g) et d'eau liquide (indice l) s'écrit respectivement :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n^g_{H_2O}\right) = -div\left(w^g_{H_2O}\right) + \mu^{l\to g}_{H_2O} \qquad 3\text{-}4$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(n^l_{H_2O}\right) = -div\left(w^l_{H_2O}\right) - \mu^{l\to g}_{H_2O} \qquad 3\text{-}5$$

Avec :

- n^g_i la concentration molaire (ou teneur) de l'élément i (quantité de matière en moles par unité de volume de matériau cimentaire)
- w^g_i et w^l_i les flux molaires de l'élément i respectivement dans la phase gazeuse et liquide
- $\mu^{l\to g}_{H_2O}$ le coefficient d'échange entre les phases liquide et gazeuse :

$\mu^{l\to g}_{H_2O} > 0$	évaporation
$\mu^{l\to g}_{H_2O} < 0$	condensation
$\mu^{l\to g}_{H_2O} = 0$	équilibre

3.1.1.2 Constituant vapeur d'eau

Dans les matériaux cimentaires étudiés, le flux molaire de vapeur d'eau est le flux diffusif :

$$w_{H_2O}^{g} = \psi_{H_2O_g} \qquad 3 - 6$$

L'équation de conservation de masse de la vapeur d'eau (3 - 4) s'écrit alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_g [H_2O]_g\right) = div\left(D_{H_2O}^{g}\,[H_2O]_{g,sat}\left(\frac{\partial HR}{\partial \varepsilon_l}\right) grad\ \varepsilon_l\right) + \mu_{H_2O}^{l\to g} \qquad 3 - 7$$

Avec :

- ε_g la fraction volumique de la phase gazeuse
- $[H_2O]_g$ la concentration en vapeur d'eau dans la phase gazeuse (mol.m^{-3})
- $D_{H_2O}^{g}$ le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans le matériau (m^2.s^{-1})
- $\mu_{H_2O}^{l\to g}$ la vitesse de condensation de la vapeur d'eau (mol.m^{-3}.s^{-1})

3.1.1.3 Constituant eau liquide

On se placera dans le cas de matériaux totalement hydratés, on supposera donc qu'il n'y a plus de consommation d'eau liée à l'hydratation. Pour ces matériaux, le flux molaire d'eau liquide est le flux de perméation de l'équation 3 - 1 :

$$w_{H_2O}^{l} = \varphi_{H_2O_l} \qquad 3 - 8$$

L'équation de conservation (3 - 5) devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l [H_2O]_l) = div\left([H_2O]_l \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \cdot grad P_l\right) - \mu_{H_2O}^{l\to g} \qquad 3 - 9$$

Que nous pouvons mettre sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l [H_2O]_l) = div\left([H_2O]_l \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}}\left(\frac{\partial P_l}{\partial \varepsilon_l}\right)_T grad\ \varepsilon_l\right) - \mu_{H_2O}^{l\to g} \qquad 3 - 10$$

Avec :

- ε_l la fraction volumique de la phase liquide
- $[H_2O]_l$ (mol.m^{-3}) la concentration en eau pure dans la phase liquide
- $D_{H_2O}^{l}$ (m^2.s^{-1}) le coefficient de diffusion de l'eau liquide dans le matériau
- $\mu_{H_2O}^{l\to g}$ (mol.m^{-3}.s^{-1}) la vitesse d'évaporation de l'eau

3.1.1.4 Équation bilan de la conservation

Dans les équations de conservation de masse (3 - 7) et (3 - 10) les quantités $[H_2O]_l$ et $[H_2O]_g$ représentent respectivement les concentrations molaires de l'eau liquide et de vapeur respectivement dans les phases liquide et gazeuse. Ces concentrations peuvent être exprimées en fonction des masses volumiques des deux formes d'eau liquide et vapeur dans le matériau :

$$[H_2O]_l = \frac{\rho_{H_2O}^{l}}{M_{H_2O}} \qquad [H_2O]_g = \frac{\rho_{H_2O}^{g}}{M_{H_2O}} \qquad [H_2O]_{g,sat} = \frac{\rho_{H_2O}^{g,sat}}{M_{H_2O}} \qquad 3 - 11$$

Avec :

- $\rho_{H_2O}^{l}$, $\rho_{H_2O}^{g}$, $\rho_{H_2O}^{g,sat}$ (kg.m^{-3}) respectivement les masses volumiques d'eau liquide, de vapeur d'eau et de vapeur d'eau à saturation,
- M_{H_2O} la masse molaire de l'eau

[PHILIP et DE VRIES, 1957] admettent que le flux d'eau liquide et de vapeur peuvent s'ajouter pour exprimer un flux global de transport d'humidité.
Donc en additionnant les équations (3 - 7) et (3 - 9) et en introduisant les masses volumiques des équations (3 - 11) on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_l \frac{\rho^l_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \varepsilon_g \frac{\rho^g_{H_2O}}{M_{H_2O}}\right) = div\left(D^g_{H_2O} \frac{\rho^{g,sat}_{H_2O}}{M_{H_2O}} \left(\frac{\partial HR}{\partial \varepsilon_l}\right) grad\ \varepsilon_l + \frac{\rho^l_{H_2O}}{M_{H_2O}} \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_l}{\partial \varepsilon_l}\right)_T grad\ \varepsilon_l\right) \quad 3 - 12$$

On peut considérer que la masse volumique de la phase liquide (solution interstitielle) reste constante et approximativement égale à la masse volumique de l'eau pure.
Par ailleurs, pour une température ambiante, la masse volumique de la vapeur d'eau est négligeable comparée à celle de l'eau liquide ($\rho^l_{H_2O} \approx 10^5 \rho^g_{H_2O}$).

On va donc négliger le terme $\varepsilon_g \frac{\rho^g_{H_2O}}{M_{H_2O}}$.

En tenant compte de ces considérations et en multipliant la précédente équation par $\frac{M_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}}$, l'équation de conservation de l'humidité lors du couplage de la carbonatation et des échanges hydriques s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_l) = div\left(D^g_{H_2O} \cdot \frac{\rho^{g,sat}_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}} \left(\frac{\partial HR}{\partial \varepsilon_l}\right) grad\ \varepsilon_l + \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_l}{\partial \varepsilon_l}\right)_T grad\ \varepsilon_l\right) \quad 3 - 13$$

Or la fraction volumique d'eau liquide est le produit de la porosité et du degré de saturation : $\varepsilon_l = \emptyset \cdot S$

On en déduit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = div\left(\underbrace{\left(D^g_{H_2O} \cdot \frac{\rho^{g,sat}_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}} \left(\frac{\partial HR}{\partial S}\right) + \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_l}{\partial S}\right)_T\right)}_{coefficient\ de\ diffusion\ hydrique\ global} . gradS\right) \quad 3 - 14$$

Il est courant dans la modélisation des transports d'humidité dans les matériaux cimentaires d'utiliser la notion de coefficient de diffusion hydrique global D_S ([BAROGHEL-BOUNY, 1994], [PEL, 1995], [MAINGUY *et al.*, 1999], [TRABELSI *et al.*, 2011]). Ce coefficient est égal à la somme des deux coefficients de diffusion liquide et gazeux, dont les sources sont les gradients de pression capillaire et d'humidité relative :

$$D_S = \underbrace{D^g_{H_2O} \frac{\rho^{g,sat}_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}} \left(\frac{\partial HR}{\partial S}\right)_T}_{\substack{\text{terme diffusif} \\ \text{sous l'effet de} \\ \text{la variation} \\ \text{d'humidité relative}}} + \underbrace{\frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_l}{\partial S}\right)_T}_{\substack{\text{terme diffusif} \\ \text{sous l'effet de} \\ \text{la variation de} \\ \text{pression liquide}}} \quad 3 - 15$$

L'équation du transport d'humidité dans nos matériaux cimentaires devient :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = div(D_S \cdot gradS) \quad 3 - 16$$

3.1.2 Simplification du modèle de séchage

La simplification du modèle de séchage décrit par l'équation (3 - 14) repose sur 2 hypothèses.

- la diffusion liée à la vapeur d'eau est négligeable devant la perméation,
- le gradient de pression n'est dû qu'à un gradient de pression capillaire.

La première hypothèse est confirmée par les travaux de [MAINGUY *et al.*, 1999], qui montrent que lors du séchage de matériaux cimentaires peu perméables, la diffusion de la vapeur d'eau joue un rôle très faible devant le transport de l'eau par perméation.
De plus [THIERY *et al.*, 2007], en modélisant l'évolution du rapport du flux d'eau liquide sur le flux d'eau total sur 3 bétons différents, montrent que ce rapport tend très rapidement vers 1.

Cela nous permet de faire l'hypothèse que l'on va néglier la diffusion de vapeur d'eau devant le transport par perméation, c'est à dire :

$$D_{H_2O}^{g} \frac{\rho_{H_2O}^{g,sat}}{\rho_{H_2O}^{l}} \left(\frac{\partial HR}{\partial S}\right)_T \ll \frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_l}{\partial S}\right)_T \qquad 3 - 17$$

La deuxième hypothèse repose sur l'idée d'une pression de gaz constante et uniforme dans le matériau et égale à la pression atmosphérique [DAïAN, 1986]. Dans les gammes de porosité des matériaux cimentaires (de 20 à 50%), toute variation de pression du gaz au sein du matériau (air sec + vapeur) se dissipe donc quasiment instantanément, c'est-à-dire que la pression du gaz est égale à la pression atmosphérique, le gradient de pression résultant ne sera donc qu'induit par le gradient de pression capillaire (P_c),

$$P_c = P_{atm} - P_l \Rightarrow grad(P_c) = -grad(P_l) \qquad 3 - 18$$

Cette deuxième hypothèses n'est plus valable pour des pores
Ces 2 hypothèses, nous permettent d'obtenir l'équation dite de Richards :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = -div\left(\frac{K_l}{\eta_{H_2O_l}} \left(\frac{\partial P_c}{\partial S}\right)_T \cdot gradS\right) \qquad 3 - 19$$

3.1.3 Évaluation du coefficient de diffusion hydrique

3.1.3.1 Forme générale

Dans les matériaux cimentaires, la perméabilité (K_l) de l'expression (3 - 19) va être très sensible à la variation du degré de saturation S, il est donc courant de la présenter sous cette forme :

$$K_l = K_{int} \,.\, K_{rl}(S) \qquad 3 - 20$$

Avec :

- K_{int} la perméabilité à l'eau intrinsèque du matériau,
- $K_{rl}(S)$ la perméabilité relative influencée par les variations de S

Le terme K_{rl} vient corriger K_{int} des variations du degré de saturation S.
Pour S = 1, K_{rl} = 1, puis K_{rl} diminue et tend vers 0 lorsque le taux de saturation diminue et tend aussi vers 0 [SLEIMAN *et al.*, 2012]. Physiquement, cela traduit la déconnexion progressive de la phase liquide, qui entraîne un blocage de l'écoulement lorsque le milieu a une teneur en eau insuffisante.
L'expression finale du coefficient de diffusion hydrique se présentera sous cette forme :

$$D_S = K_{int} \,.\, K_{rl}(S).\left(\frac{\partial P_c}{\partial S}\right)_T \qquad 3 - 21$$

Cette expression présente 3 termes que nous allons expliciter : $\frac{\partial P_c}{\partial S}$, K_{int} et K_{rl}.

3.1.3.2 Relation entre degré de saturation et pression capillaire

On cherche à calculer la valeur du gradient de pression capillaire. Pour cela, des lois de comportement permettant d'exprimer P_c en fonction du degré de saturation en eau liquide S

sont nécessaires. On considère les matériaux cimentaires comme des milieux isotropes, à matrice indéformable et en condition isotherme, on peut montrer que la pression capillaire est fonction de la saturation en eau liquide S. La fonction S → $P_c(S)$ dépend du matériau étudié et de la température.
De plus, un phénomène d'hystérésis induit un comportement différent selon que l'on sèche ou que l'on humidifie notre matériau (différence entre sorption et désorption). Généralement, les courbes isothermes (sorption ou désorption) sont connues et de nombreux auteurs ont proposé différentes méthodes pour les modéliser à partir de valeurs expérimentales ou de paramètres matériaux.

Un des modèles les plus utilisés pour lier le degré de saturation et la pression capillaire est le modèle de Van Genuchten [VAN GENUTCHEN, 1980], nommé ici le modèle VG, avec 3 paramètres. Il d'une fonction mathématique dont l'expression est la suivante :

$$S = \left(1 + \left(\frac{P_c}{P_0}\right)^n\right)^{-m} \qquad 3 - 22$$

P_0 (Pa), n (-) et m (-) sont les 3 paramètres qui sont à ajuster pour caler la courbe sur les données expérimentales.
Il est courant de simplifier ce modèle pour le transformer en un modèle de VG avec 2 paramètres par la relation [MAINGUY *et al.*, 1999] :

$$n = \frac{1}{1-m} \qquad 3 - 23$$

Le degré de saturation peut se mettre alors sous la forme :

$$S = \left(1 + \left(\frac{P_c}{P_0}\right)^{\frac{1}{1-m}}\right)^{-m} \qquad 3 - 24$$

Ce modèle présente un problème de continuité car pour les degrés de saturation proches de 0, la pression capillaire va tendre vers l'infini.
[ZHOU, 2014] tente de remédier à ce problème en définissant une autre fonction sous la forme :

$$S = \left(1 + \alpha + \alpha . e^{\beta . P_c}\right)^{-1} \qquad 3 - 25$$

α (-) et β (-) sont les 2 paramètres de calage.

Cependant pour pouvoir comparer nos valeurs avec celles de la littérature, nous avons utilisé le modèle VG à 2 paramètres car il est majoritairement utilisé dans la littérature ([THIERY, 2005], [DE LARRARD *et al.*, 2013]).

Si on cherche à exprimer maintenant la pression capillaire en fonction de S, on obtient :

$$P_c = P_0\left(S^{-1/m} - 1\right)^{1-m} \qquad 3 - 26$$

Puis nous pouvons exprimer la dérivée de P_c par rapport à S :

$$\frac{\partial P_c}{\partial S} = P_0 \frac{(m-1)}{m} \frac{\left(S^{-1/m} - 1\right)^{-m}}{S^{1+1/m}} \qquad 3 - 27$$

3.1.2.3 Terme perméabilité relative

La perméabilité relative décrit la baisse de perméabilité induite par la désaturation et la percolation du réseau poreux.
[MUALEM, 1976] définit un modèle pour relier la courbe de pression capillaire (obtenue pas les isothermes de sorption) et la perméabilité relative. Ce modèle, qui s'appuie sur un réseau

virtuel de pores cylindriques interconnectés, décrit à partir de lois de puissance, la perméabilité relative sous forme intégrale :

$$K_{rl}(S) = \sqrt{S}\left(\frac{\int_0^S \frac{du}{P_c(u)}}{\int_0^1 \frac{du}{P_c(u)}}\right)^2 \qquad 3 - 28$$

En introduisant dans cette équation, le modèle Van Genuchten à 2 paramètres nous obtenons une relation analytique simple entre K_{rl} et S :

$$K_{rl}(S) = \sqrt{S}\left(1 - \left(1 - S^{1/m}\right)^m\right)^2 \qquad 3 - 29$$

3.1.3.4 Terme perméabilité intrinsèque

La mesure de la perméabilité intrinsèque à l'eau est très difficile à mettre en œuvre car nos matériaux sont très peu perméables et il faudrait des pressions d'entrée difficilement accessibles [COUSSY *et al.*, 2001]. La perméabilité intrinsèque pourrait être déterminée avec un essai de perméation au gaz mais beaucoup d'auteurs ont montré que la perméabilité à l'eau et au gaz avaient un ou plusieurs ordres de grandeurs de différences.
C'est pour cela que la perméabilité intrinsèque va plutôt s'obtenir de manière indirecte à partir de la cinétique des pertes de masse observée au cours d'un essai de séchage ([MAINGUY *et al.*, 1999], [COUSSY *et al.*, 2001]). Cette mesure nécessite le recours à la modélisation des phénomènes mis en jeu, afin de rendre compte de la cinétique de perte de masse observée, à partir de l'équation de Richards.
La Figure 3 - 1 nous montre un exemple de calage de la perméabilité intrinsèque à partir de la modélisation des phénomènes de séchage obtenue par l'équation de Richards (3 - 19) et d'un essai de séchage.

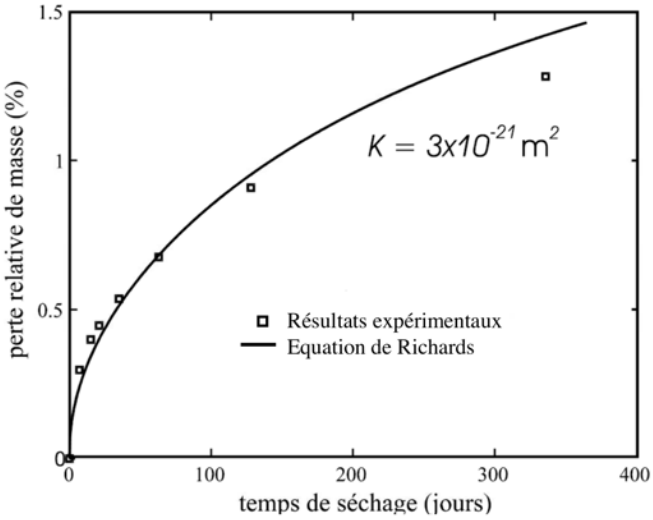


Figure 3 - 1 : Cinétique de pertes de masse obtenue pour un béton ordinaire et par l'équation de Richards [MAINGUY et al., 1999]

Cette méthode est surtout adaptée pour les matériaux faiblement perméables et tant que les humidités relatives imposées ne sont pas trop faibles, inférieures à 25% d'après [THIERY *et al.*, 2007].

3.2 Étude expérimentale du séchage

3.2.1 Cinétiques de perte de masse des échantillons de pâtes de ciment

Les figures 3 - 2 à 3 - 5 présentent les variations moyennes de masse des disques de pâtes de ciment et de mortiers au cours de leur désorptions pour 4 humidités relatives à 20°C (12%, 33%, 53% et 75%) pendant 24 mois dont le protocole est détaillé en §2.4. Chaque point des courbes est la moyenne des valeurs obtenues sur deux à trois éprouvettes, afin de minimiser l'erreur due aux hétérogénéités du matériau. L'amplitude des barres d'erreur met en évidence une bonne homogénéité du matériau et une bonne reproductibilité des mesures.

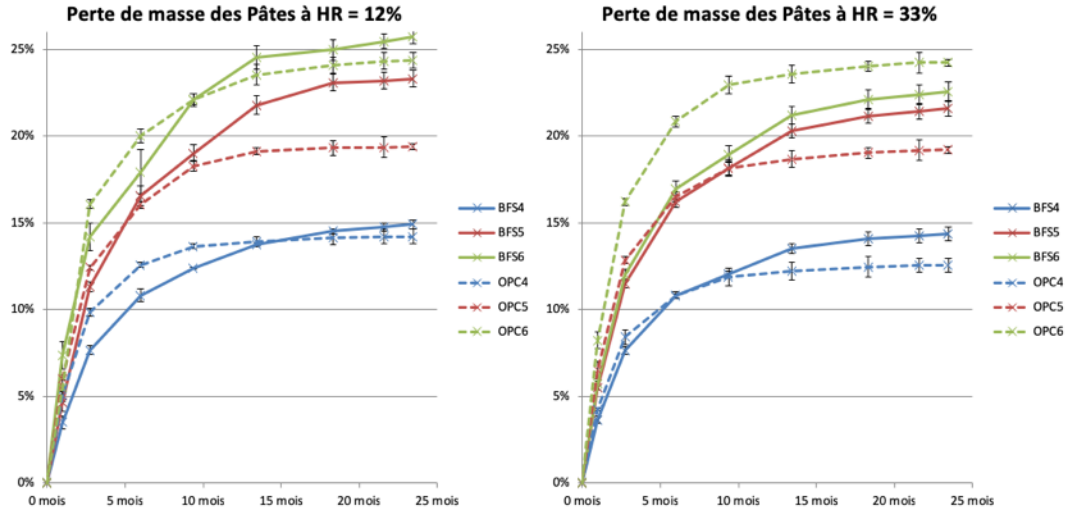


Figure 3 - 2 : Cinétiques de pertes de masse obtenues par équilibrage à 12% HR (à gauche) et à 33% HR (à droite) pour les pâtes initialement saturées

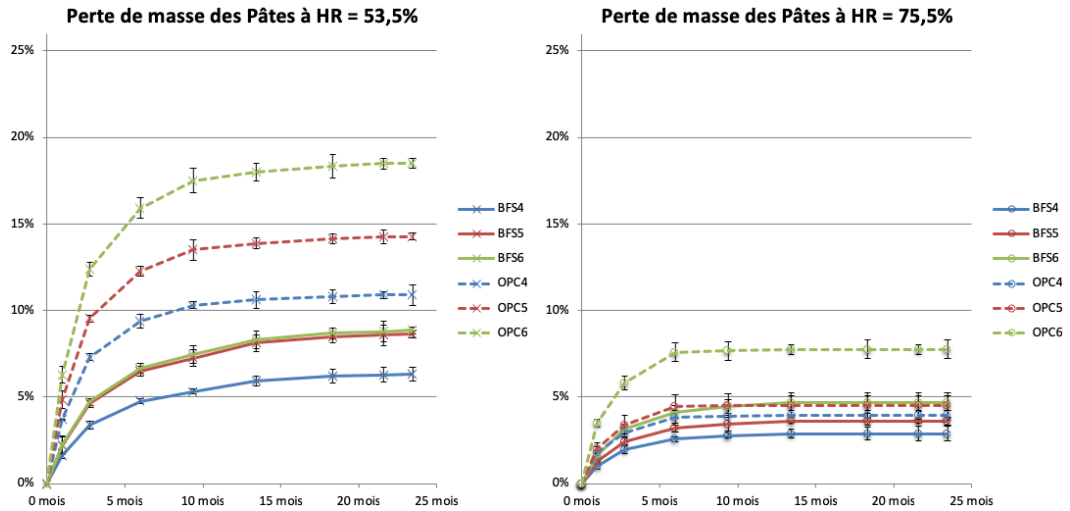


Figure 3 - 3 : Cinétiques de pertes de masse obtenues par équilibrage à 53,5% HR (à gauche) et à 75,5% HR (à droite) pour les pâtes initialement saturées

Le suivi de la cinétique de séchage montre une bonne hiérarchisation des courbes de perte de masse, à savoir que les pertes de masse augmentent lorsque l'hygrométrie ambiante baisse ce qui s'explique par l'intervalle de séchage de plus en plus grand.

De plus, dans tous les essais, il y a aussi une bonne hiérarchisation des pertes de masse en fonction du dosage en eau. Ainsi, plus le rapport E/L augmente et plus la perte relative de masse est importante, ce qui est cohérent avec le fait que la porosité augmente aussi avec le rapport E/L.

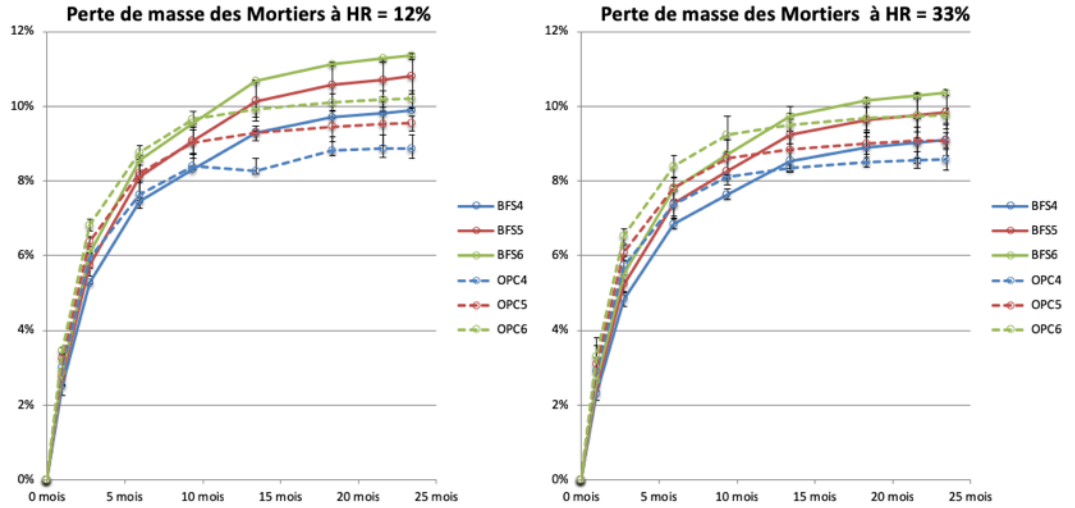


Figure 3 - 4 : Cinétiques de pertes de masse obtenues par équilibrage à 12% (à gauche) et à 33% (à droite) pour les mortiers initialement saturés

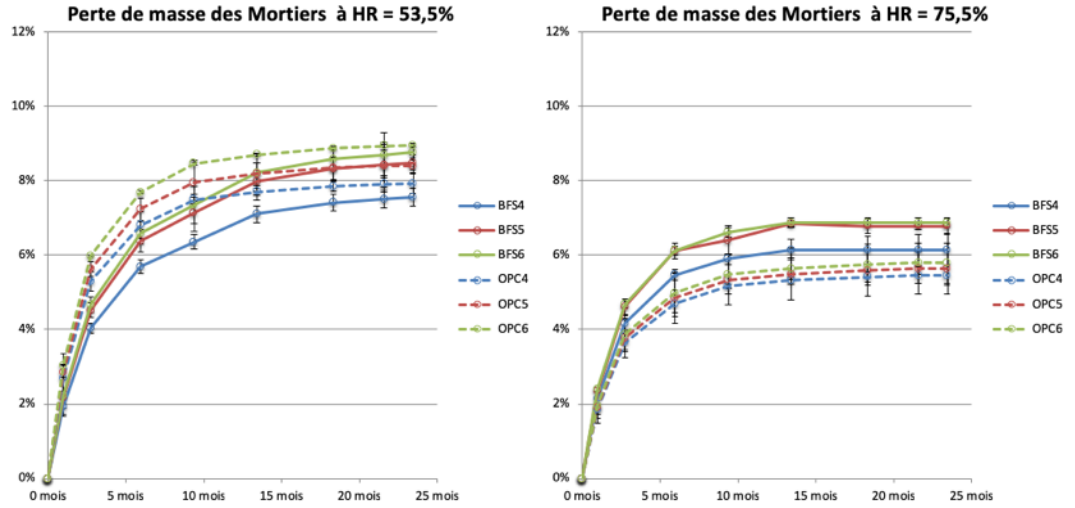


Figure 3 - 5 : Cinétiques de pertes de masse obtenues par équilibrage à 53,5% (à gauche) et à 75,5% (à droite) pour les mortiers initialement saturés

Aux faibles HR (HR=12,5%), la cinétique de désorption des OPC apparait plus rapide que celle des BFS : il faut 15 mois pour atteindre le critère d'équilibre des OPC contre 18 mois pour les BFS. Cela peut s'expliquer par le fait d'une distribution porale plus fine des BFS liées aux CSH. En effet, la microporosité est telle qu'aux faibles HR, de l'eau capillaire subsiste dans les pores les plus fins.
Aux HR intermédiaires (33% et 53,5%), où la phase vapeur et la phase liquide coexistent, les cinétiques de perte de masse sont du même ordre. Pourtant, on pourrait s'attendre à des cinétiques plus rapides pour l'équilibrage des éprouvettes du fait de la plus grande quantité d'eau à évaporer (du fait d'un intervalle plus grand à franchir pour passer d'un echantillon saturé à une ambiance à 53% ou 33%). Cependant l'augmentation de la cinétique de séchage en augmentant l'humidité relative est freinée par un gradient de pression moins important et par le fait que la diffusion en phase gazeuse va être encombrée par des îlots capillaires.

Pour des HR importantes (HR = 75,5%), le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est plus rapide. Le critère d'équilibre est atteint en 6 mois quelle que soit la formulation. Dans ce cas, les transferts hydriques ont principalement lieu en phase liquide et beaucoup de pores sont remplis d'eau capillaire.

On peut donc considérer que plus l'humidité relative baisse et plus le transport hydrique va ralentir. Cela s'explique par le fait que le transport liquide va se restreindre et que le flux capillaire va s'interrompre par les pores déjà vidés. Ainsi en baissant l'humidité relative, seule la migration des couches d'eau adsorbées contribuera au transport d'humidité.

3.2.2 Isothermes de désorption de vapeur d'eau

3.2.2.1 Classes d'isotherme

Les isothermes de désorption sont déduites à partir des humidités ambiantes après 24 mois d'équilibrage pour chaque disque.
Elles ont été classifiées par [BRUNAUER *et al.* , 1938] et, plus récemment par l'International Union of Pure and Applied Chemistry [IUPAC, 1985] selon 6 formes distinctes. Même si les isothermes réelles, obtenues expérimentalement, ne sont généralement pas directement attribuables à une seule classe, on considère que dans le cas des matériaux cimentaires, on se place souvent dans le cas des classes II et IV (Figure 3 - 6) ([MAINGUY *et al.*, 1999], [DELMI, 2004]).

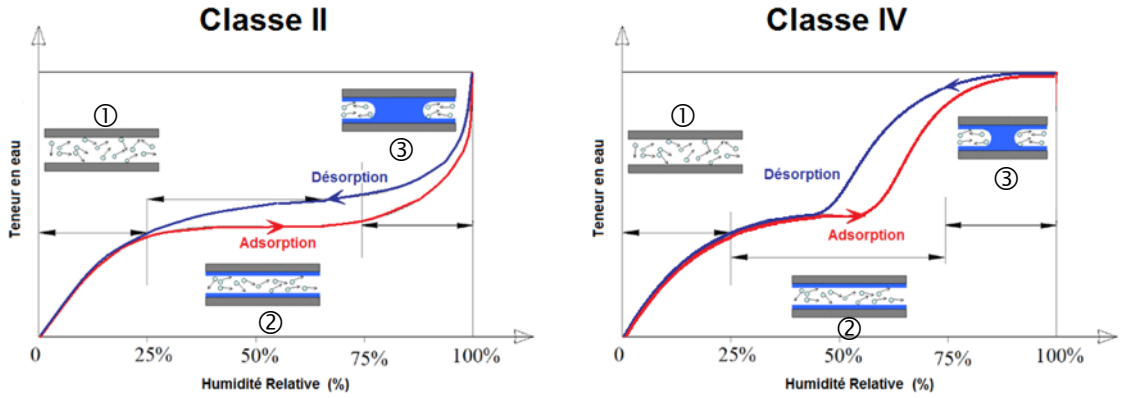


Figure 3 - 6 : Allures des isothermes selon le classement IUPAC pour les matériaux cimentaires

Ces isothermes peuvent être dissociées selon trois zones distinctes qui s'apparentent aux modes d'adsorption de l'eau.

- Zone 1 (HR < 25%) : formation d'une couche mono-moléculaire à la surface des pores,
- Zone 2 (25% < HR < 75%) : formation d'une couche multimoléculaire,
- Zone 3 (HR > 75%) : présence d'eau sous forme liquide dans les capillaires.

Dans les isothermes de classe IV, l'aplatissement visible aux fortes humidités relatives s'appelle « palier de saturation » et correspond à des phénomènes de condensation capillaire [DROUET, 2010].
Pour les isothermes de classe II, l'absence du « palier de saturation » caractéristique des matériaux méso à macroporeux.
Ainsi, à partir des valeurs à l'équilibre des différentes pertes de masse, nous avons pu construire les isothermes des pâtes (Figure 3 - 7) obtenues après 24 mois de pré conditionnement.

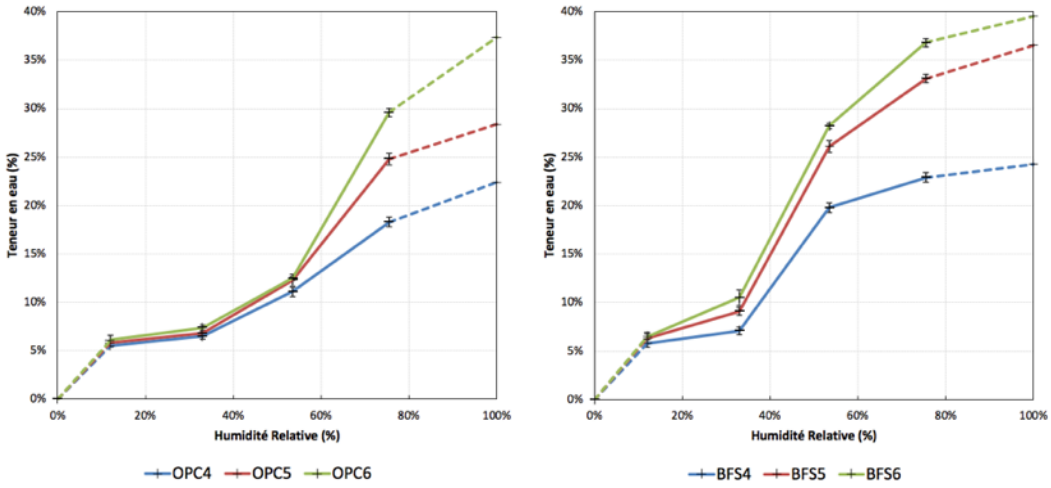


Figure 3 - 7 : Isotherme de désorption des pâtes – Teneur en eau en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

Les sections des courbes entre 75,5% et 100% de HR ont été tracées en pointillés car la teneur en eau à l'équilibre à HR = 100% a été déduite de la teneur en eau obtenue à saturation (sous vide lors de la mesure de la porosité).

3.2.2.2 Influence de l'état sec de référence

Il est important de noter que la teneur en eau à 100% d'humidité relative de l'ambiance n'est pas nécessairement égale à la teneur en eau calculée à partir de la masse sèche en particulier si le matériau contient des pores de grandes dimensions (comme des bulles d'air occlus) qui ne sont pas saturés par condensation capillaire. En fait, il est important de considérer qu'il n'existe pas d'état sec de référence absolu. On considère en général qu'un séchage à 105°C va permettre de retirer l'eau libre de la porosité bien que pour les essais d'ATG, la littérature propose une valeur oscillant entre 105°C et 145°C ([MOUNANGA *et al.*, 2004], [HAMAMI, 2009] et [OMIKRINE-METALSSI, 2006]).
Or sur cette plage de valeur, le séchage va induire des modifications sur la microstructure. Par exemple, la décomposition de l'ettringite commence à 60°C, à 80°C le gypse se déshydrate et les AFm et AFt commencent aussi à se décomposer ([BAROGHEL-BOUNY, 1994], [ZHOU et GLASSER, 2001]). Il n'existe pas encore de consensus clair concernant la température de décomposition des CSH mais la littérature montre qu'elle commence vers 60°C et atteint un pic à 125°C ([VILLAIN et PLATRET, 2006], [BORGES *et al.*, 2010]).
Pour tenter de voir l'influence de l'état sec de référence sur les isothermes, nous avons aussi séché des éprouvettes à 80°C pour en déduire la masse sèche de ce nouvel état sec de référence.
La Figure 3 - 8 présente les nouvelles isothermes ainsi obtenues. Nous constatons que la forme des isothermes ne change globalement pas si ce n'est que la zone 3 des isothermes, qui présente un « palier de saturation », est plus marquée.

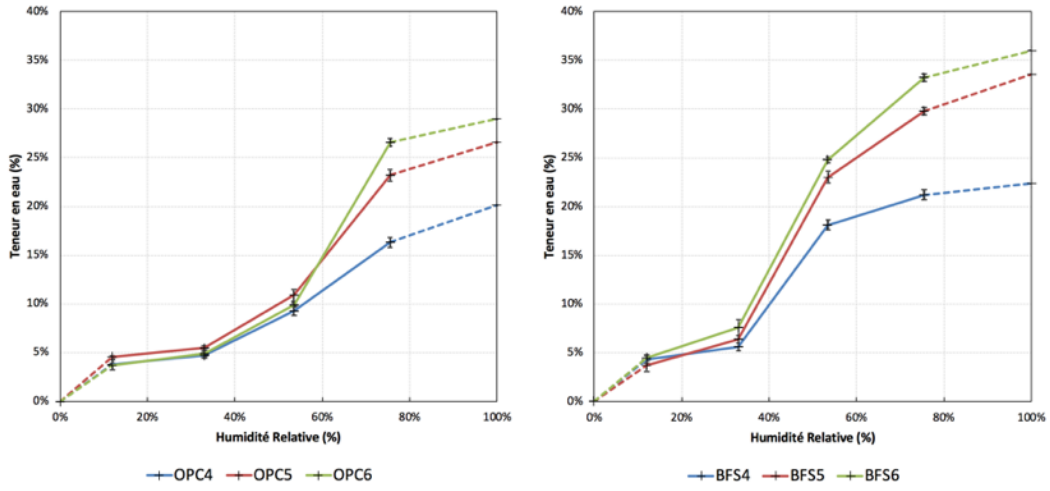


Figure 3 - 8 : Isotherme de désorption des pâtes – Teneur en eau en fonction du HR (masse sèche obtenue à 80°C)

3.2.2.3 Comparaison pâte/mortier

Dans les cas des mortiers (Figure 3 - 9), on constate une chute significative de la teneur en eau pour les fortes HR alors que cette chute est moins marquée pour les pâtes. Ainsi les isothermes des mortiers s'apparentent plus à des isothermes de classe II.

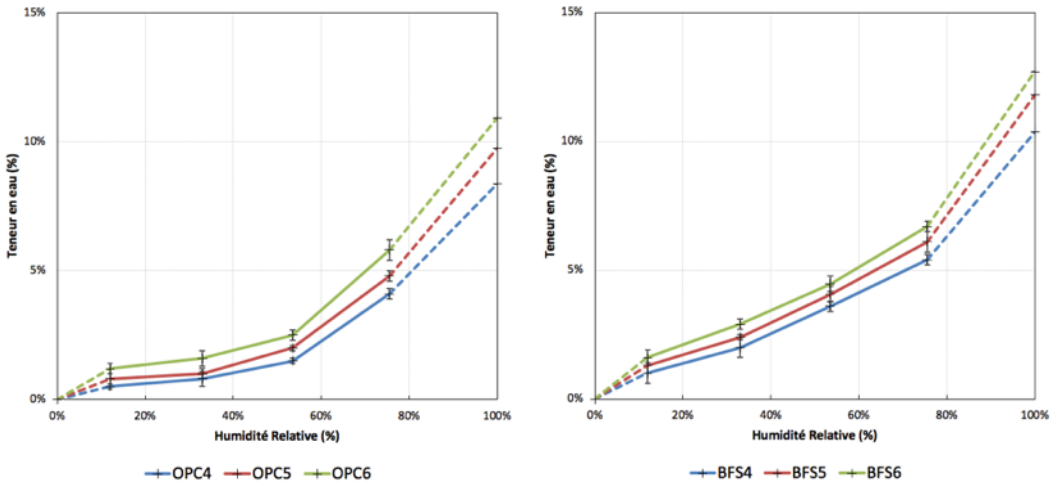


Figure 3 - 9 : Isotherme de désorption des mortiers – Teneur en eau en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

Ce type de comportement a été aussi observé par [BRUE *et al.*, 2012] et [CHEN *et al.*, 2012]. Il est possible d'expliquer ce comportement par :

- la présence de pores plus grossiers due à l'introduction de bulles d'air lors du gâchage avec le sable,
- et l'existence d'une possible microfissuration à l'interface granulats/pâte.

Cependant [DROUET, 2014] n'observe pas ce résultat en comparant les morphologies de pâte et de béton pour une même formulation.

3.2.2.3 Influence du liant sur les isothermes

Les figures 3-7 et 3-8 montrent, comme pour les figures de pertes de masses, une bonne hiérarchie entre les courbes en fonction de la quantité de liant. Cela est évidemment lié à la porosité de chaque formulation.

Pour tenter de « normaliser » l'influence de la porosité sur la teneur en eau, on peut tracer les isothermes selon le degré de saturation (Figure 3 - 10 et Figure 3 - 11) en faisant l'hypothèse que le matériau est censé être totalement saturé pour HR = 100%.

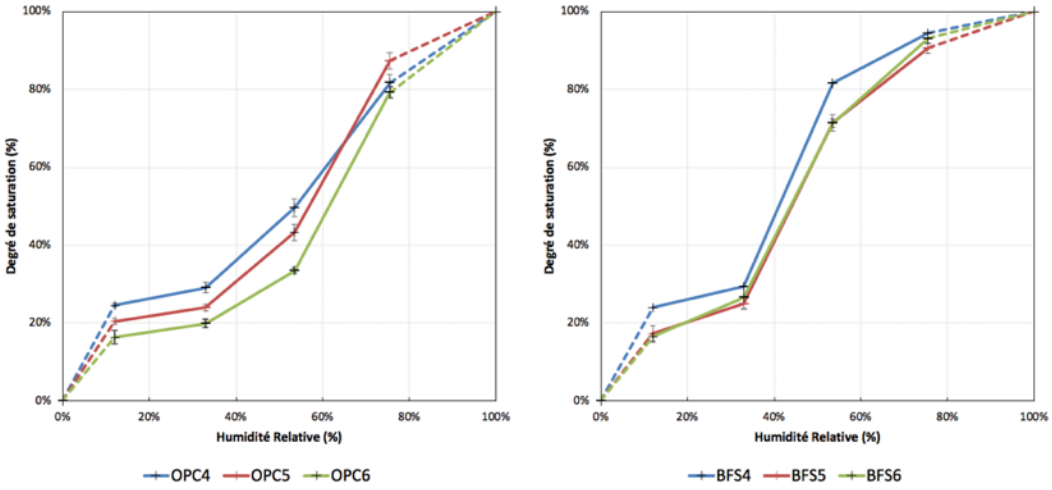


Figure 3 - 10 : Isotherme de désorption des pâtes – Degré de saturation en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

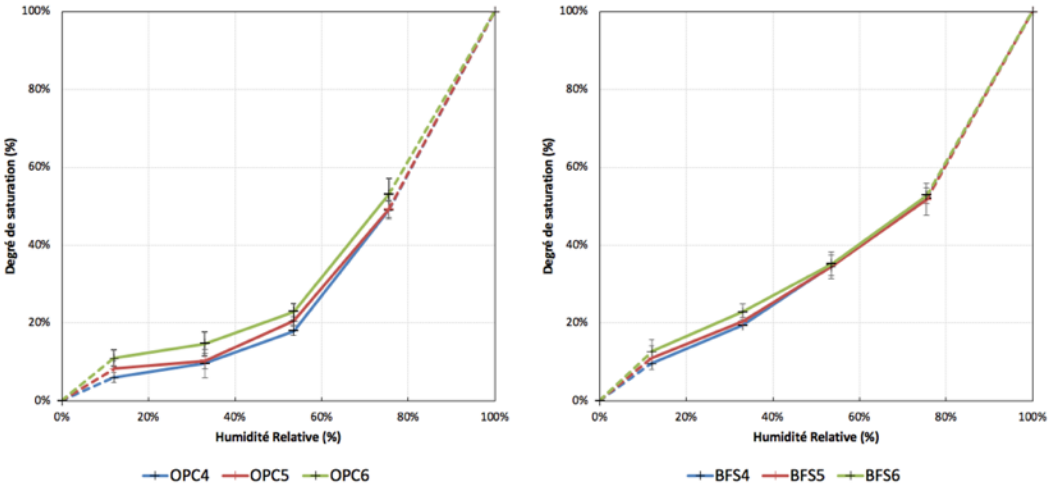


Figure 3 - 11 : Isotherme de désorption des mortiers – Degré de saturation en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

Ce mode de représentation des isothermes est intéressant pour comparer les différences de morphologie de la structure poreuse. Nous constatons donc que les isothermes des six formulations de type OPC (pâtes et mortiers) sont relativement semblables. Il en est de même pour les six formulations de type BFS. Par contre, il y a bien une différence importante en ce qui concerne la morphologie des isothermes des ciments ordinaires et des ciments au laitier.
La différence s'observe surtout sur la plage d'humidité relative comprise entre 33% et 75,5% c'est-à-dire aux HR intermédiaires. Dans cette plage, les isothermes des ciments ordinaires présentent une forte linéarité alors que celles des ciments au laitier sont fortement incurvées.
Nous observons aussi un « palier de saturation » relativement moins étendu pour les OPC contrairement aux BFS certainement dû à la présence d'un réseau de pores moins fin.
La littérature confirme nos observations ([AUROY, 1014], [DROUET, 2010]), et précise que dans les matériaux macroporeux, la condensation capillaire n'a lieu qu'au voisinage de 100% d'humidité relative. Ainsi, tant que la saturation n'est pas atteinte, une partie importante du réseau poreux reste non remplie d'eau.
Dans le Chapitre 2, nous avons montré que nos matériaux de type BFS avaient une structure poreuse plus fine, ce qui explique donc la présence d'un « palier de saturation » plus important.

3.3 Calage des paramètres du modèle

3.3.1 Bilan des équations utilisées

Si nous reprenons les équations présentées en 3.1, nous devons déterminer trois paramètres pour modéliser le séchage de nos matériaux à partir de l'équation de Richards (3 - 19) que l'on peut écrire à porosité constante sous la forme :

$$\begin{cases} \emptyset \dfrac{\partial S}{\partial t} = div\left(\dfrac{K_{int}\,.\,K_{rl}(S)}{\eta_{H_2O_l}}\left(\dfrac{\partial P_c}{\partial S}\right)_T \cdot gradS\right) \\ K_{rl}(S) = \sqrt{S}\left(1-\left(1-S^{1/m}\right)^m\right)^2 \\ \left(\dfrac{\partial P_c}{\partial S}\right)_T = P_0 \dfrac{(m-1)}{m}\dfrac{\left(S^{-1/m}-1\right)^{-m}}{S^{1+1/m}} \end{cases} \qquad 3 - 30$$

Les trois paramètres à identifier sont :

- m et P_0 les deux paramètres de Van Genuchten,
- K_{int} la perméabilité intrinsèque du matériau.

3.3.2 Méthode classique en deux étapes

La méthode classique d'identification des trois paramètres précédents se fait en deux étapes :

- Étape 1 : détermination des paramètres de Van Genuchten par ajustement des isothermes obtenues expérimentalement,
- Étape 2 : détermination de la perméabilité intrinsèque par analyse inverse à partir des cinétiques de pertes de masse.

3.3.2.1 Détermination des paramètres de Van Genuchten

On détermine les paramètres de Van Genuchten par ajustement de la courbe $S(HR)$ en comparant pour chaque degré de saturation l'humidité relative obtenue expérimentalement à l'humidité relative obtenue par le calcul (fig. 3-12).

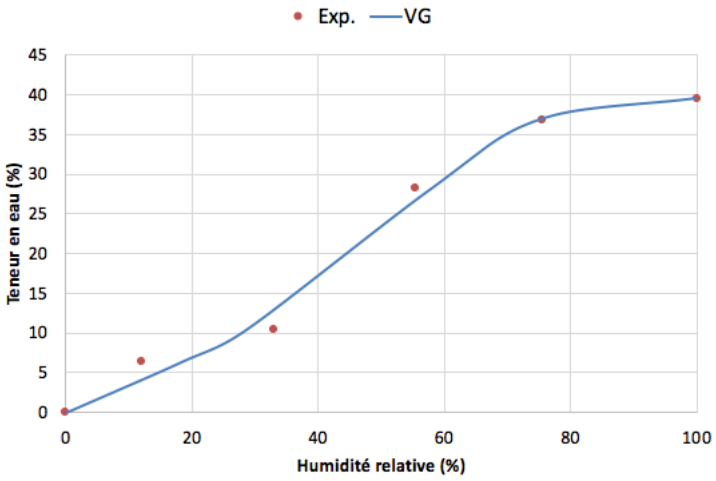


Figure 3 - 12 : Exemple de calage de l'isotherme de Van Genuchten à partir des résultats expérimentaux pour une pâte BFS6

En minimisant l'erreur, on peut identifier les deux paramètres de Van Genuchten et l'on obtient pour nos différentes formulations le tableau 3-1 :

Tableau 3 - 1 : Paramètres de Van Genuchten obtenus pour les pâtes par ajustement de l'isotherme à 20°C pour un état de référence sec obtenu à 105°C

Formulation	P_0 (MPa)	m
OPC4	49	0,47
OPC5	43	0,49
OPC6	36	0,51
BFS4	93	0,60
BFS5	86	0,63
BFS6	84	0,64

Cependant, nous avons vu en 3.2 que l'état sec de référence avait un effet notable sur l'allure de l'isotherme. Ainsi, il est possible de déterminer d'autres valeurs pour les paramètres de Van Genuchten si on se sert des isothermes de la Figure 3 - 8 obtenues à partir d'un état sec à 80°C. Le Tableau 3 - 2 présente de nouvelles valeurs pour les paramètres de Van Genuchten, sensiblement différentes de celles du Tableau 3 - 1.

Tableau 3 - 2 : Paramètres de Van Genuchten obtenus pour les pâtes par ajustement de l'isotherme à 20°C pour un état de référence sec obtenu à 80°C

Formulation	P_0 (MPa)	m
OPC4	52	0,53
OPC5	52	0,56
OPC6	52	0,59
BFS4	93	0,64
BFS5	83	0,66
BFS6	82	0,66

Pour la suite, nous prendrons les résultats obtenus pour un état sec de référence à 105°C pour pouvoir les comparer avec ceux de la littérature.

Nous pouvons comparer nos résultats avec ceux de la littérature [DROUET, 2010], [AUROY, 2014]. Ces auteurs ont travaillé avec des pâtes PI et PIII proches des nôtres. Nous récapitulons les compositions et les résultats des paramètres de Van Genuchten dans le Tableau 3 - 3. Nous sommes très proches concernant les pâtes au ciment Portland et le léger décalage pour les pâtes au laitier s'explique par le taux de substitution supérieur dans notre cas par rapport à celui de la littérature de notre comparaison.

Formulation	Auteurs	CEM I	Laitiers	E/L	P_0 (MPa)	m
OPC4	GENDRON	100%	-	0,4	49	0,47
PI	[AUROY, 2014]	100%	-	0,4	51,4	0,465
BFS4	GENDRON	25%	75%	0,4	93	0,60
PIII	[AUROY, 2014]	39%	61%	0,4	86,5	0,556

Tableau 3 - 3 : Comparaison des paramètres de Van Genuchten avec la littérature

En appliquant la même méthode, on peut aussi identifier les paramètres dans le cas de nos mortiers (Figure 3 - 13).

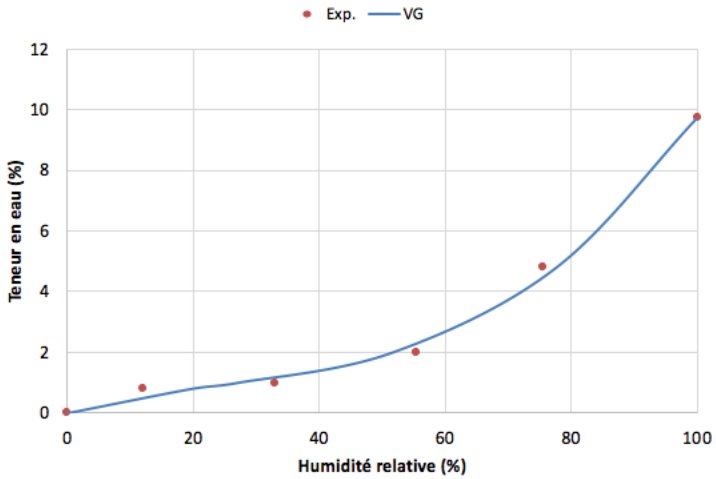


Figure 3 - 13 : Exemple de calage de l'isotherme de Van Genuchten à partir des résultats expérimentaux pour un mortier OPC5

On obtient les valeurs suivantes pour les paramètres de Van Genuchten :

Tableau 3 - 4 : Paramètres de Van Genuchten obtenus pour les mortiers par ajustement de l'isotherme à 20°C pour un état sec de référence à 105°C

Formulation	P_0 (MPa)	m
OPC4	22	0,54
OPC5	21	0,51
OPC6	20	0,47
BFS4	33	0,53
BFS5	29	0,49
BFS6	28	0,48

3.3.2.2 Détermination de la perméabilité intrinsèque

A partir des deux paramètres de Van Genuchten, m et P_0, déterminés précédemment, nous allons pouvoir déterminer la perméabilité intrinsèque par identification. Pour cela, nous simulons l'évolution temporelle de l'humidité relative à travers l'échantillon en 1D pour en déduire ensuite la perte de masse.
Les paramètres d'entrée sont :

- $\emptyset$ la porosité du matériau,
- ρ_{sat} la masse volumique de l'échantillon saturé,
- m et P_0 les paramètres de Van Genuchten,
- une courbe de perte de masse dm en fonction du temps.

Les problèmes de continuité sur la face de l'échantillon nous imposent de travailler en humidité relative plutôt qu'en degré de saturation lorsque l'on va vouloir mailler en éléments finis.
Pour cela, dans l'équation 3 - 30, nous utilisons la loi de Kelvin pour relier la pression capillaire à l'humidité relative HR. En effet, à l'équilibre thermodynamique, pour une température donnée, la pression capillaire dans le matériau, P_c, est définie en fonction de l'humidité relative d'équilibre ambiance-matériau par :

$$P_c = P_{atm} - P_l = -R\,T\,\frac{\rho^l_{H_2O}}{M_{H_2O}}\,ln(HR) \qquad 3 - 31$$

Avec :

- HR est l'humidité relative d'équilibre ambiance-matériau
- R est la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1})
- T est la température du milieu (K)
- $\rho^l_{H_2O}$ est la masse volumique de l'eau (kg.m^{-3})

- M_{H_2O} est la masse molaire de l'eau (kg.mol^{-1})

En utilisant la formule de Van Genuchten, nous pouvons alors écrire HR comme une fonction f du degré de saturation :

$$HR = exp\left(-\frac{M_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}}\frac{P_0}{R\,T}\left(S^{-1/m}-1\right)^{m-1}\right) = f(S,m,P_0) \qquad 3\text{ - }32$$

Le problème de séchage s'écrit alors en 1D comme suit :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}\left(\rho \emptyset S(x,t)\right) = \dfrac{\partial}{\partial x}\left(D(K_{int})\dfrac{\partial HR(x,t)}{\partial x}\right) \quad \forall\, x \in \Omega = [O,\, X_s], t \in [O,T] \\ HR(x,0) = f(S(x,0),m,P_0) \quad \forall\, x \in \Omega \\ D(K_{int})\dfrac{\partial HR(x,t)}{\partial x} = H_{conv}(HR_\infty - HR) \quad \forall\, x \in \Omega = [O,\, X_s], t \in [O,T] \\ D(K_{int}) = \dfrac{{\rho^l_{H_2O}}^2 RT}{M_{H_2O}\cdot \eta_{H_2O_l}\cdot HR} K_{int}(\emptyset, K_{int})\cdot K_{rl}(S,m) \end{cases} \qquad 3\text{ - }33$$

Avec : $S(x,t)$ le degré de saturation à l'emplacement x et au temps t,
$HR(x,t)$ l'humidité relative à l'emplacement x et au temps t,
$\emptyset$ la porosité du matériau,
D le coefficient de diffusion hydrique,
X_s la largeur de l'échantillon,
T la durée de l'essai.

La 2ème équation est la condition initiale pour trouver $HR(x,0)$en fc de $S(x,0)$.
La 3ème équation est la condition aux limites de type Newmann en humidité relative. On fait appel à un coefficient d'échange H_{conv} calé expérimentalement pour traduire l'échange hydrique à l'interface échantillon/ambiance. Nous trouvons une valeur pour H_{conv} de 10^{-4} qui est assez proche des valeurs de la littérature [DROUET, 2010].

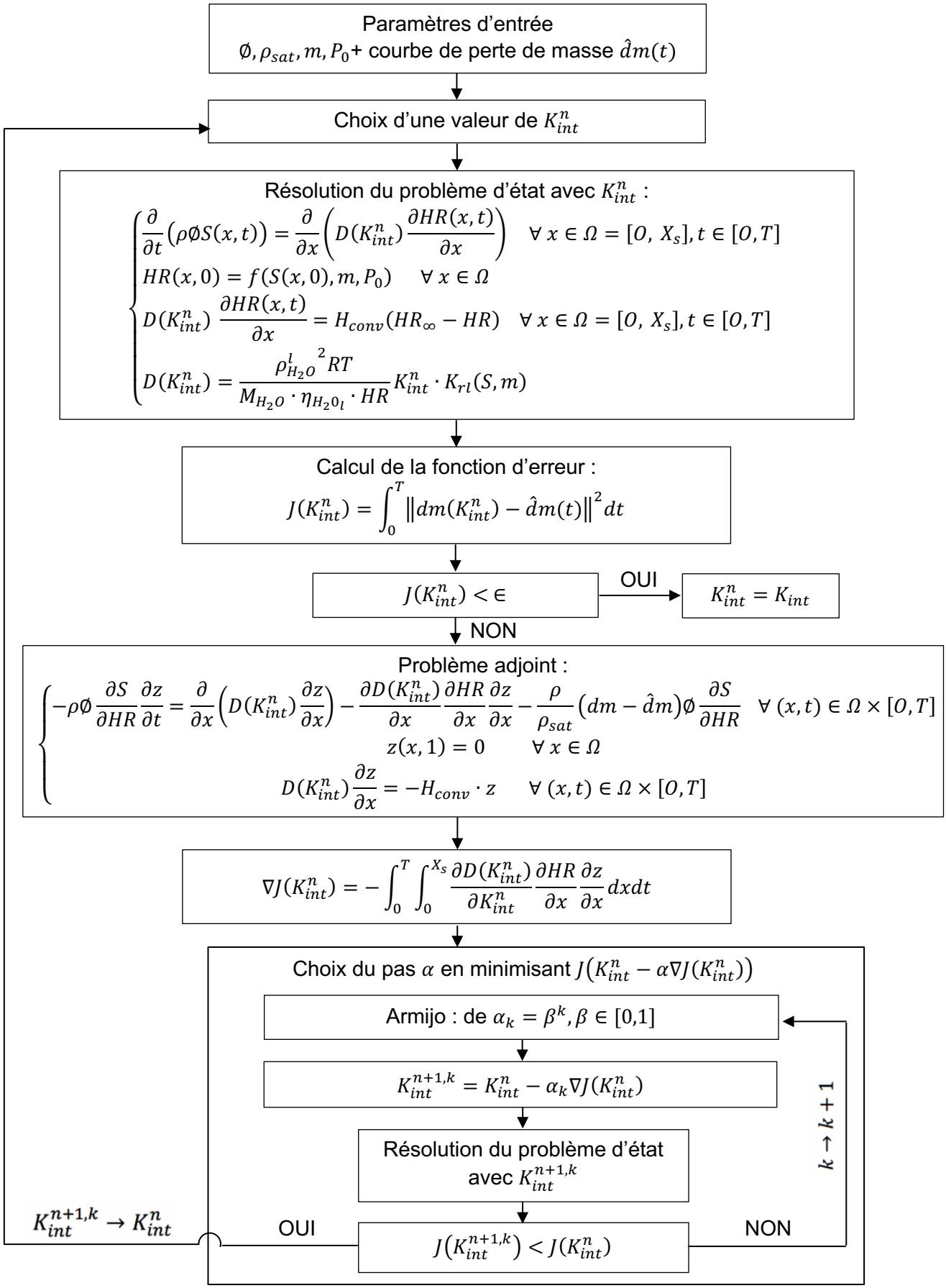


Figure 3 - 14 : Algorithme de détermination de la perméabilité intrinsèque

Le système d'équations est ensuite résolu numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis pour l'intégration spatiale et du schéma implicite d'Euler pour l'intégration temporelle au moyen de la plateforme FEniCS open-source [FEniCS Project, 2015].
Le schéma temporel utilisé pour la simulation du problème de séchage est un schéma adaptatif. En effet, pour diminuer le coût de calcul, nous prenons en considération le changement de régime tout au long du processus (à savoir le passage du régime transitoire au régime permanent).
Dans la préparation d'une identification multi-paramètres, nous avons établi le problème adjoint dans le but de réduire le coût de la simulation. Le schéma numérique spacio-temporel du problème adjoint est le même que celui du problème d'état.

La Figure 3 - 14 présente l'organigramme de résolution à un paramètre. En introduisant les paramètres de Van Genuchten comme données d'entrées, on calcule la fonction d'erreur entre la perte de masse expérimentale et la perte de masse déduite en résolvant le problème défini dans les équations 3 - 33. Si cette fonction d'erreur est supérieure à une tolérance ∈ fixée, on résoudra alors un problème adjoint pour optimiser la recherche d'une nouvelle valeur de K_{int}.

La Figure 3 - 15 donne un exemple de la procédure d'identification, avec l'évolution de la fonctionnelle d'optimisation par rapport à $Kint$ et la comparaison de la courbe de perte de masse calculée et de la courbe expérimentale pour le $Kint$ optimal.

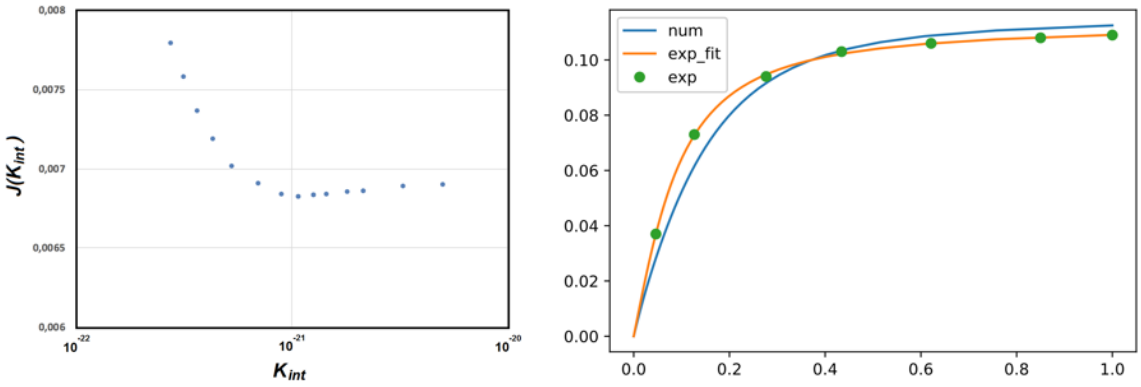


Figure 3 - 15 : Exemple d'évolution de la fonction d'erreur J en fonction de $Kint$ (à gauche). Comparaison entre les évolutions numériques et expérimentales normalisées de dm(t) pour le cas d'une pâte BFS5 équilibrée avec une humidité relative de 53,5% (à droite)

Sur la partie droite de la Figure 3 - 15, nous faisons apparaître les points expérimentaux (notés exp), puis nous simulons une courbe continue qui passe par ces points (notée exp_fit) pour enfin la comparer à la courbe numérique obtenue en résolvant le problème d'état 3 - 33 (notée num).

En principe, la perméabilité intrinsèque ne dépend pas de l'humidité relative, nous avons donc, à partir des 4 courbes de pertes de masse obtenues avec nos 4 solutions salines, cherché à calculer la perméabilité intrinsèque :

Tableau 3 - 5 : Valeurs de la perméabilité intrinsèque pour les pâtes et les mortiers selon le mode de mise à l'équilibre

Compositions		K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$			
		12%	33%	53,5%	75,5%
Pâtes	OPC4	2,8	3,4	3,2	3
	OPC5	7,9	7,5	8,1	7,7
	OPC6	20,5	22,9	21,6	22,2
	BFS4	0,7	0,3	0,6	0,4
	BFS5	1,5	1,9	2	1,4
	BFS6	4,6	5	4,1	3,5
Mortiers	OPC4	10,6	11,3	11,7	10,8
	OPC5	25,9	24,1	21,9	28,9
	OPC6	67,1	62,5	65,4	61,8
	BFS4	2	2,5	3,3	1,8
	BFS5	5,1	6,1	5,8	5,4
	BFS6	9	8,6	8,2	8,6

Nous remarquons donc que les valeurs des perméabilités intrinsèques varient légèrement en fonction de l'humidité relative de mise à l'équilibre. Il y a plusieurs explications à cette variation. D'abord, l'hétérogénéité des échantillons qui ne garantit pas une structure porale identique. Puis le fait de n'avoir fait que 7 ou 8 pesées pour le suivi des pertes des masses pendant la mise à l'équilibre des échantillons. Le peu de pesées était voulu pour ne pas perturber les dessiccateurs mais cela a eu un impact sur l'allure des courbes de perte de masse.

On peut donc en déduire les valeurs de la perméabilité intrinsèque moyenne pour nos 12 compositions :

Tableau 3 - 6 : Valeurs de la perméabilité intrinsèque moyenne pour les pâtes et les mortiers obtenus par identification à un paramètre

Pâtes	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	3,1 ± 0,3
OPC5	7,8 ± 0,3
OPC6	21,8 ± 1
BFS4	0,5 ± 0,2
BFS5	1,7 ± 0,3
BFS6	4,3 ± 0,6

Mortiers	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	11,1 ± 0,5
OPC5	25,2 ± 3
OPC6	64,2 ± 2,5
BFS4	2,4 ± 0,7
BFS5	5,6 ± 0,4
BFS6	8,6 ± 0,3

Le Tableau 3 - 6 met en évidence des valeurs de perméabilité intrinsèque des ciments Portland relativement proches. Par contre, une baisse notable de la perméabilité intrinsèque apparait pour les formulations avec des laitiers d'un ordre de grandeur. La baisse des propriétés de transport avec nos matériaux BFS s'explique une fois de plus par l'affinement de la microstructure et est en concordance avec les résultats sur la caractérisation de nos matériaux du chapitre 2 (porosimétrie au mercure).
Comme précédemment, nous pouvons comparer quelques-uns de nos matériaux avec ceux de la littérature ([DROUET, 2010], [AUROY, 2014]) pour constater que nos résultats sont assez proches (Tableau 3 - 7).

Tableau 3 - 7 : Comparaison des valeurs de perméabilité intrinsèque avec la littérature

Formulations	Auteurs	CEM I	Laitiers	E/L	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
Pâte OPC4	GENDRON	100%	-	0,4	3,1
PI	[DROUET, 2010]	100%	-	0,4	2,0
PI	[AUROY, 2014]	100%	-	0,4	2,7
Pâte BFS4	GENDRON	25%	75%	0,4	0,5
PIII	[AUROY, 2014]	39%	61%	0,4	0,26

La faible dispersion des résultats peut s'expliquer par les faibles différences entre les isothermes d'une étude à l'autre et par l'utilisation d'une température de réalisation de l'isotherme variable entre les études (25°C pour Auroy et 20°C pour Drouet).
Nous pouvons donc classer sous forme d'histogramme nos résultats pour voir les tendances entre compositions.

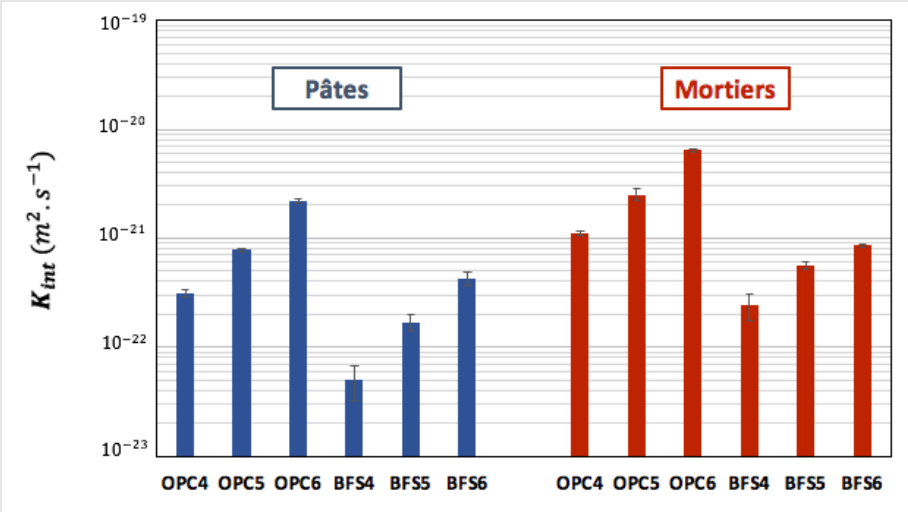


Figure 3 - 16 : Classement des perméabilités intrinsèques en fonction des compositions

3.3.3 Optimisation des 3 paramètres

En utilisant l'outil de minimisation développé au LaSIE par Ahmad Deeb, nous pouvons déterminer les trois paramètres qui nous intéressent (m et P_0 les deux paramètres de Van Genuchten, et K_{int} la perméabilité intrinsèque du matériau) directement à partir des courbes de pertes de masse.
Comme nous l'avons vu en §3.3.2, la méthode classique de détermination des paramètres de séchage présente plusieurs problèmes. Le principal problème vient de sa sensibilité aux isothermes qui sont-elles mêmes sensibles à l'état sec de référence que l'on prend.
De plus, nos isothermes ne sont pas très précises car déduites simplement à partir de 4 teneurs en eau (12%, 33%, 53% et 75%), or les paramètres de Van Genuchten sont très sensibles à la précision de l'isotherme.

L'idée est donc de considérer directement les 4 courbes de pertes de masse pour optimiser la détermination de la perméabilité intrinsèque mais aussi les paramètres de Van Genuchten.
Cette méthode d'identification à trois paramètres peut donc nous permettre de gagner en précision et de moyenner nos résultats directement sur les trois paramètres. La procédure de minimisation relativement lourde pour identifier un seul paramètre va prendre tout son sens pour l'identification à trois paramètres. L'algorithme de la Figure 3 - 17 présente donc la méthode de résolution à partir des 4 courbes de perte de masse pour déterminer les 3 paramètres qui nous intéressent.

Les temps de calcul étant sensiblement longs et parce que nous avons déjà une idée des résultats à obtenir, nous prendrons des valeurs de départ relativement proches de celles données en section §3.3.2.
Nous présentons dans les tableaux suivants les résultats obtenus par la méthode d'indentification à 3 paramètres.

Tableau 3 - 8 : Paramètres du modèle de séchage obtenus par identification directe des 3 paramètres pour les pâtes

Formulations	P_0 (MPa)	m	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	49	0,47	3,5
OPC5	43	0,49	8,2
OPC6	36	0,51	22,4
BFS4	93	0,60	0,7
BFS5	86	0,63	1,8
BFS6	84	0,64	4,5

Tableau 3 - 9 : Paramètres du modèle de séchage obtenus par identification directe des 3 paramètres pour les mortiers

Formulations	P_0 (MPa)	m	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	21	0,55	11,8
OPC5	20	0,52	25,6
OPC6	18	0,48	65,5
BFS4	34	0,54	2,8
BFS5	30	0,50	5,9
BFS6	27	0,49	9,1

Globalement les résultats sont très proches de ceux obtenus par la méthode d'identification classique.

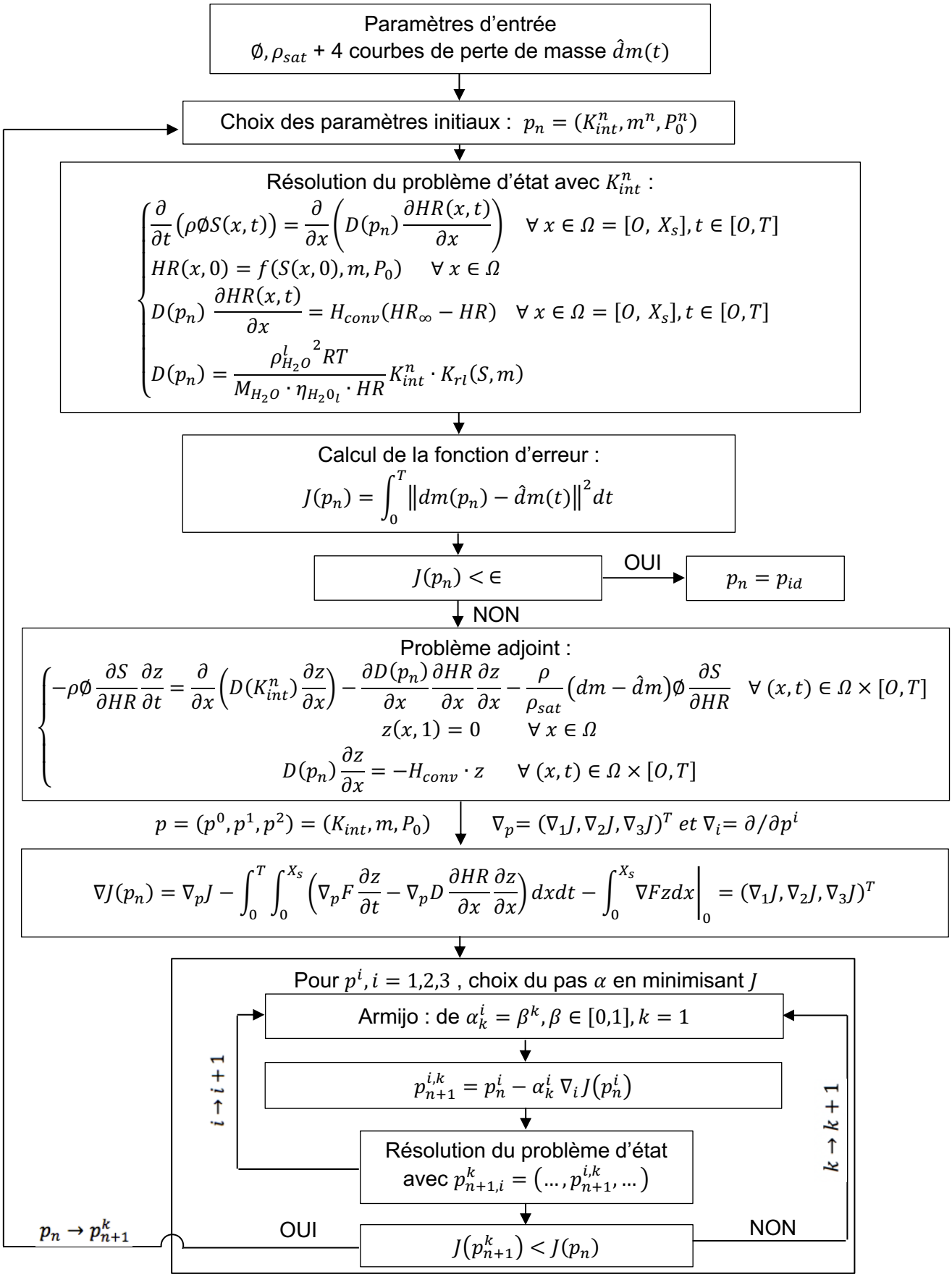


Figure 3 - 17 : Algorithme de détermination à trois paramètres

3.3.4 Comparaison des deux méthodes

Analysons les deux méthodes selon les quatre paramètres suivants :

- Sensibilité à la détermination de l'isotherme

La méthode classique présente deux inconvénients majeurs que nous avons identifiés précédemment. D'abord elle est sensible à l'isotherme obtenue par les solutions salines. Or dans notre étude, nous n'avons construit l'isotherme qu'à partir de quatre humidités relatives, ce qui introduit une incertitude importante sur le tracé de l'isotherme de désorption. Le deuxième point est le fait que pour « finir » le tracé des isothermes, nous avons besoin de définir l'état sec de référence de notre matériau. Or cet état sec de référence va dépendre du mode de séchage comme nous l'avons montré dans la section 3.2.3.2.
La méthode d'identification à trois paramètres permet d'éviter l'étape de la détermination de l'isotherme et nous gommons les deux problèmes de la méthode classique. Cependant, même si en théorie une seule courbe de perte de masse permet de trouver les deux paramètres de Van Genuchten (m et P_0) et la perméabilité intrinsèque K_{int}, cette méthode sera d'autant plus précise que l'on aura plusieurs courbes de perte de masse.
Ainsi, alors que pour que l'isotherme soit représentative pour la méthode classique, il faudra au moins quatre courbes de perte de masse, nous pouvons nous contenter de seulement deux courbes pour la méthode à trois paramètres.

- Précision des résultats

La méthode d'identification à trois paramètres permet de répartir l'incertitude sur les trois paramètres identifiés contrairement à la méthode classique. En effet, dans cette dernière, comme nous travaillons en deux étapes nous allons amplifier l'erreur commise sur la détermination de m et P_0 à partir de l'isotherme pour ensuite identifier la perméabilité intrinsèque.

- Durée de calcul

La méthode classique est beaucoup plus rapide en temps de calcul. En effet, il faut quelques minutes pour obtenir les résultats par la méthode classique alors que plusieurs heures sont nécessaire pour la méthode à trois paramètres (ces temps de calcul sont obtenus avec un ordinateur basique).

- Problème de convexité

Le principal problème de la méthode d'identification à trois paramètres est le problème de convexité de la solution obtenue. En effet, après avoir fait tourner le code de nombreuses fois, nous nous apercevons qu'il est très sensible aux données d'entrées du modèle. En effet, c'est parce que nous avons une idée de la solution que l'on va pouvoir l'affiner par cette méthode. Si la plage de détermination des trois paramètres est trop grande, le code pourrait donc proposer plusieurs solutions ! Un moyen de circonscrire ce problème est d'avoir plusieurs courbes de perte de masse à étudier.

3.4 Bilan de l'étude du séchage

Ce chapitre nous a permis de faire une étude sur le séchage des matériaux étudiés dans cette thèse. Le séchage ne peut être découplé du phénomène de carbonatation, comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 1. Ainsi, les paramètres du modèle étudiés et calés dans ce chapitre serviront pour le développement du modèle de carbonatation.
Pour la suite de nos travaux, nous prendrons les valeurs des paramètres du Tableau 3 - 10 pour les 12 compositions étudiées.

Tableau 3 - 10 : Paramètres retenus pour notre modèle de séchage

Pâtes	P_0 (MPa)	m	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	49	0,47	3,5
OPC5	43	0,49	8,2
OPC6	36	0,51	22,4
BFS4	93	0,60	0,7
BFS5	86	0,63	1,8
BFS6	84	0,64	4,5

Mortiers	P_0 (MPa)	m	K_{int} $(10^{-22}\ m^2)$
OPC4	21	0,55	11,8
OPC5	20	0,52	25,6
OPC6	18	0,48	65,5
BFS4	34	0,54	2,8
BFS5	30	0,50	5,9
BFS6	27	0,49	9,1

Avant de concevoir notre modèle de carbonatation, nous avons besoin d'étudier la diffusion du CO_2. A cet effet, une cellule de diffusion du CO_2 au sein de matériaux cimentaire est développée. C'est ce qui sera décrit dans le chapitre suivant.

CHAPITRE 4 : DEVELOPPEMENT D'UNE CELLULE DE DIFFUSION DU CO_2 GAZEUX

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter la mise au point d'un dispositif expérimental de détermination du coefficient de diffusion du CO_2 au sein de matériaux cimentaires. Ce dispositif s'appuie sur les travaux de K. Namoulniara qui a développé une première cellule au LaSIE au cours de sa thèse [NAMOULNIARA, 2015].
Nous faisons d'abord un état des lieux des différents dispositifs existants dans la littérature, puis nous expliquons de façon détaillée pourquoi et comment nous avons fait évoluer le dispositif expérimental du LaSIE. Nous présentons également comment, à partir du résultat d'un essai de diffusion en régime non permanent, nous déterminons le coefficient de diffusion par la résolution numérique de la seconde loi de Fick.
Enfin, nous validons notre méthode en confrontant nos résultats à ceux de la littérature.

Sommaire du Chapitre

4.1 État des lieux des travaux sur la détermination du coefficient de diffusion du CO_2 100
4.1.1 Principes généraux de la détermination du coefficient de diffusion 100
4.1.2 Les cellules de type 1 100
4.1.3 Les cellules de type 2 104
4.1.4 Comparaison des différentes cellules 107
4.2 Présentation du banc expérimental 108
4.2.1 Les cellules du LaSIE 108
4.2.2 Présentation de l'essai 112
4.3 Détermination du coefficient de diffusion par minimisation 115
4.3.1 Modélisation du test de diffusion sur matériau sec 115
4.3.2 Procédure d'identification du coefficient de diffusion effectif 115
4.3.3 Algorithme de détermination du coefficient de diffusion 118
4.4 Étude comparative avec les résultats de la littérature 119
4.4.1 Relation entre les coefficients de diffusion en fonction du gaz 119
4.4.2 Étude croisée avec les travaux de Boumaaza 120
4.4.3 Comparaison des coefficients de diffusion de la littérature 122
4.5 Conclusion 124

4.1 État des lieux des travaux sur la détermination du coefficient de diffusion du CO_2

4.1.1 Principes généraux de la détermination du coefficient de diffusion

La Figure 4 - 1 illustre les procédures des principaux tests de diffusion de gaz tirées de la littérature.
La procédure de type 1, développée par Lawrence [LAWRENCE, 1984], bien que Tuuti en parle déjà dans ses travaux [TUUTTI, 1982], consiste à exposer les deux faces opposées de l'échantillon à des flux de gaz différents. Alors que ces flux de gaz sont maintenus constants, la concentration croissante du gaz A dans le gaz B de sortie de la chambre inférieure est déterminée par un analyseur. Lorsque l'état stable est atteint, la concentration du gaz A devient constante et sa valeur peut être utilisée pour calculer le coefficient de diffusion en connaissant le débit de gaz et en utilisant la première loi de Fick.

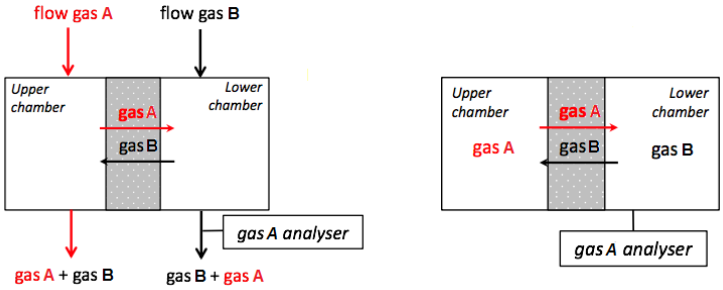


Figure 4 - 1 : Procédures classiques pour caractériser la diffusion à travers un échantillon de matériau cimentaire : type 1 (gauche) et type 2 (droite) [NAMOULNIARA et al, 2016]

Dans la procédure de type 2, l'échantillon, placé entre deux chambres, est exposé à deux gaz purs ou des mélanges de gaz. L'évolution temporelle de la concentration en gaz A dans la chambre inférieure est mesurée, tandis que sa concentration est maintenue constante dans la chambre supérieure. À partir de ces données, les lois de Fick sont utilisées pour calculer le coefficient de diffusion effectif. Ce type de procédure est exploité soit en régime transitoire, soit en régime permanent. Dans ce dernier cas, le gradient de concentration du gaz 1 est maintenu presque constant en renouvelant le gaz dans la chambre inférieure après chaque mesure. Comme la concentration en gaz A reste faible, un analyseur de gaz en faibles concentrations doit être utilisé, e.g. [SERCOMBE *et al.*, 2007].

4.1.2 Les cellules de type 1

4.1.2.1 Les travaux de Lawrence

Les travaux de Lawrence [LAWRENCE, 1984], ont permis de définir une méthode de détermination du coefficient de diffusion en utilisant une procédure du type 1.
Dans cette méthode, on injecte de l'oxygène pur et de l'azote pur à la même pression et à la même température dans chaque cellule au contact de l'échantillon. Les mesures démarrent lorsque le régime stationnaire est atteint.
En régime stationnaire et sous pression constante, il est alors possible d'écrire le flux d'oxygène de la cellule amont (upper) vers la cellule aval (down) sous la forme :

$$Q_{O_2} = \frac{S}{L} D_{O_2} \left(C_{O_2}^{up} - C_{O_2}^{down} \right) \qquad 4 - 1$$

Avec : Q_{O_2} le flux d'oxygène ($m^3.s^{-1}$)
L l'épaisseur de l'échantillon (m)
S la section de l'échantillon (m^2)
D_{O_2} le coefficient de diffusion mixte de l'oxygène ($m^2.s^{-1}$)
$C_{O_2}^{up}$ et $C_{O_2}^{down}$ respectivement les fractions molaires d'oxygène dans les chambres amont et aval.

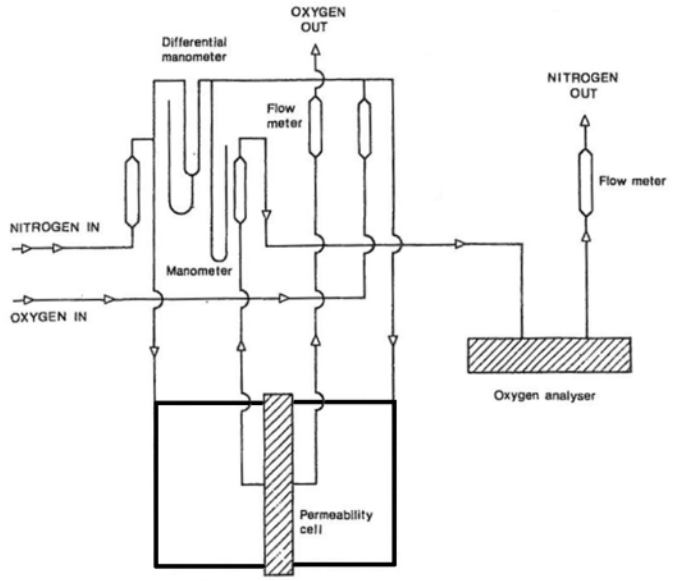


Figure 4 - 2 : Cellule de Lawrence [LAWRENCE, 1984]

4.1.2.2 Les travaux de Kobayashi et Shuttoh

[KOBAYASHI et SHUTTOH, 1991] ont repris les travaux de Lawrence pour développer une cellule (Figure 4 - 3) permettant de mesurer le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène O_2 selon la procédure de type 1. L'O_2 diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval et le N_2 vers l'amont. Une fois que la concentration en O_2 dans le flux en aval est mesurée constante (Figure 4 - 4), à l'aide de l'analyseur relié au compartiment aval, le régime stationnaire est considéré atteint.

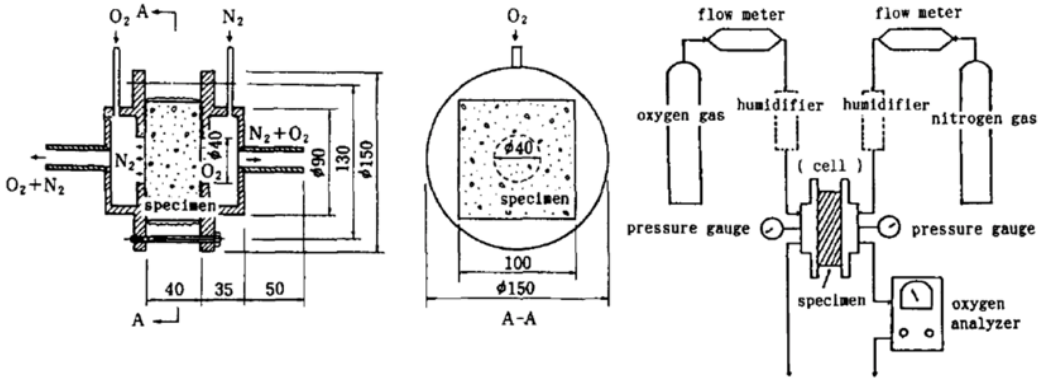


Figure 4 - 3 : Schéma de principe de la cellule de Kobayashi et Shuttoh

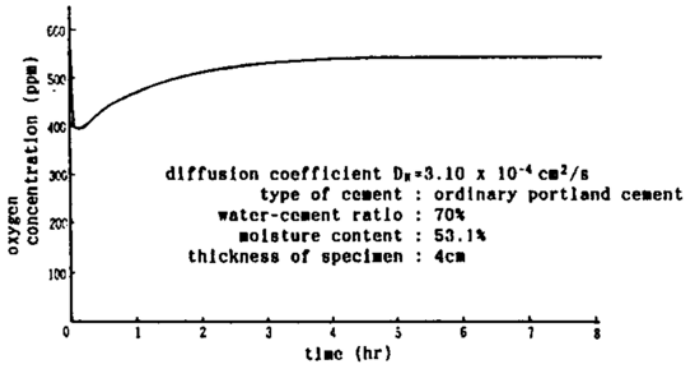


Figure 4 - 4 : Exemple d'évolution de la concentration de O_2 pour un béton de type OPC

Dès que l'on a atteint le régime stationnaire il est possible de déterminer le coefficient de diffusion effectif de l'O_2 en supposant que l'oxygène est transporté dans le béton par diffusion libre et par diffusion de Knudsen et en utilisant la 1ère loi de Fick.
Les auteurs évaluent un coefficient de diffusion moyen (D_N) à partir de l'équation 4 - 2 :

$$D_N = \frac{Q_{O_2}}{\Delta C}\frac{L}{S} \qquad 4 - 2$$

Avec : Q_{O_2} le flux d'oxygène dans le compartiment de droite
ΔC le gradient de concentration en oxygène entre les 2 faces de l'échantillon
L l'épaisseur de l'échantillon
S la section de l'échantillon

4.1.2.3 Les travaux de Jung et al.

[JUNG *et al.*, 2010] ont mis en place un dispositif (Figure 4 - 5) permettant de déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 toujours selon la procédure de type 2. La cellule de mesure est séparée en deux compartiments par l'échantillon de 10 cm de diamètre et de 0,5 à 5 cm d'épaisseur. Après avoir mis en place l'échantillon, du CO_2 est injecté dans le compartiment amont et de l'azote N_2 dans l'aval, et ce à la même pression et à la même humidité relative. Le CO_2 diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval.

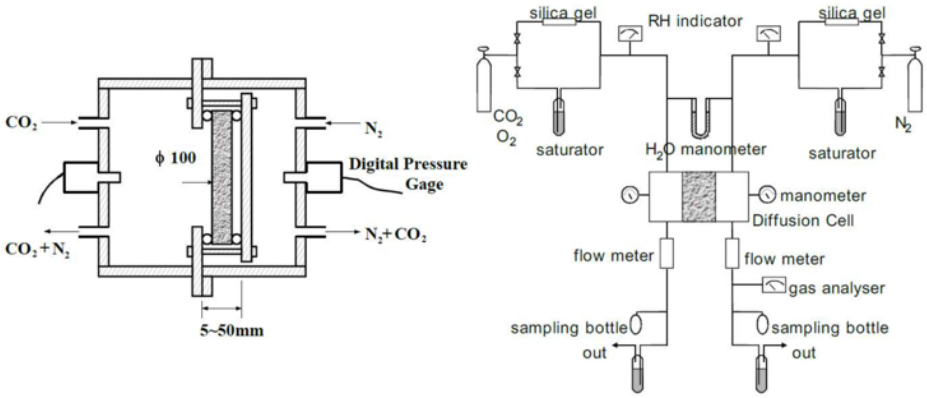


Figure 4 - 5 : Schéma de principe de la cellule de [JUNG et al., 2010]

La concentration en CO_2 dans le flux en sortie de ce compartiment est mesurée en continu à l'aide d'un analyseur de gaz (Figure 4 - 6) en veillant à maintenir des pressions et des débits équivalents des deux côtés. Le régime stationnaire est considéré atteint lorsque cette concentration en CO_2 devient constante. Le coefficient de diffusion est alors calculé avec la formule de Lawrence mais cette fois, c'est le débit d'azote qui est utilisé et qui est pondéré par un coefficient prenant en compte le rapport de masse molaires des gaz :

$$D_{CO_2} = \frac{Q_{N_2} f}{(1-f)} \frac{L}{S} \qquad 4\text{ - }3$$

Avec : Q_{N_2} le flux d'azote dans le compartiment de droite
f le rapport des masses molaires du CO_2 et de N_2

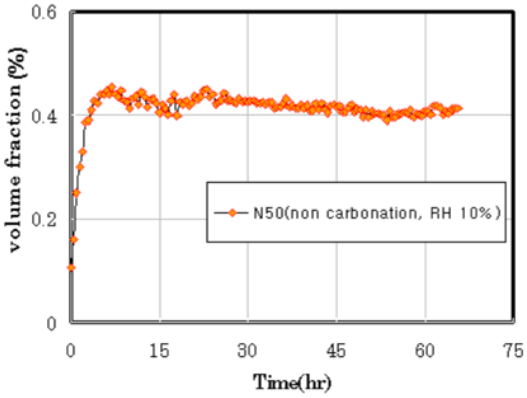


Figure 4 - 6 : Exemple de l'évolution de la fraction volumique du CO_2 traversant l'échantillon en fonction du temps pour un béton OPC non carbonaté avec un E/C de 0,5 et une humidité relative de 10% [JUNG et al., 2010]

4.1.2.4 Les travaux de Villani et al.

[VILLANI et al., 2014] ont aussi développé une cellule de diffusion de O_2 selon la méthode de type 1 (Figure 4 - 7).
Pour effectuer le test de diffusion de l'oxygène, les échantillons sont placés dans un anneau en caoutchouc de silicium qui est comprimé longitudinalement de sorte qu'il se dilate dans la direction radiale pour assurer une prise étanche sur l'échantillon et assurer un flux de gaz unidirectionnel.

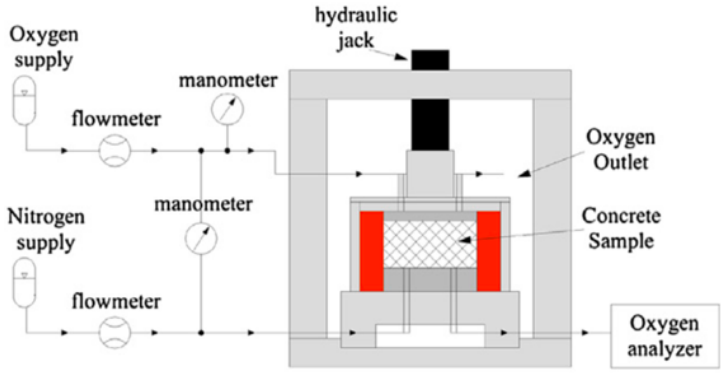


Figure 4 - 7 : Schéma de principe de la cellule de Villani et Loser

Toujours selon la même méthode que celle utilisée par [LAWRENCE, 1984] il est possible d'évaluer le coefficient de diffusion moyen mais ici, on exprime le gradient de concentration passant dans l'échantillon en fonction des masses molaires des gaz échangés et de la concentration d'azote. Dans le cas où la pression d'azote et la pression d'oxygène sont maintenues égales, on a :

$$\Delta C = \left[100 - \left(\frac{Q_{N_2}}{Q_{O_2}} \frac{[\%N_2]_1 - [\%N_2]_0}{2} \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{N_2}}}\right)\right] \qquad 4\text{ - }4$$

Avec : Q_{N_2} et Q_{O_2} respectivement les flux d'azote et d'oxygène dans chaque compartiment
M_{N_2} et M_{O_2} respectivement les masses molaires de l'azote et de l'oxygène

$[\%N_2]_0$ et $[\%N_2]_1$ respectivement le pourcentage d'azote dans la chambre basse au début et à la fin de l'essai

Plus récemment [LEEMANN *et al.*, 2017] ont utilisé cette cellule pour déterminer des coefficients de diffusion sur des mortiers de ciment en fonction de l'humidité relative.

4.1.3 Les cellules de type 2

4.1.3.1 Les travaux de Houst et Wittmann

Houst et Wittmann ([HOUST et WITTMANN, 1986], [HOUST, 1992], [HOUST et WITTMANN, 1994]) ont développé un appareillage de mesure permettant de déterminer simultanément les coefficients de diffusion effectifs du dioxyde de carbone CO_2 et de l'oxygène O_2, selon une procédure de type 2 (Figure 4 - 8) en régime transitoire.
Au début de chaque essai, le système est purgé à l'azote. Puis un mélange de gaz (2% de CO_2, 20% de O_2 et 78% de N_2) est introduit dans la chambre amont. Le CO_2 ainsi que l'O_2 diffusent alors à travers l'échantillon (disque de quelques millimètres d'épaisseur) dans la chambre aval où leurs concentrations sont mesurées en continu à l'aide d'analyseurs de gaz jusqu'à l'équilibre (Figure 4 - 9). L'azote quant à lui va diffuser dans l'autre sens.

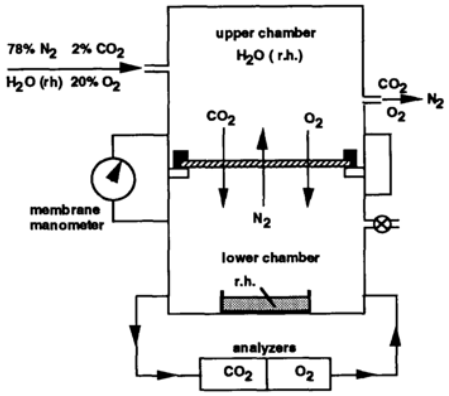


Figure 4 - 8 : Schéma de principe de la cellule de Houst et Wittmann

Le calage des lois de Fick permet par analyse inverse la détermination des coefficients de diffusion de l'oxygène et du CO_2.

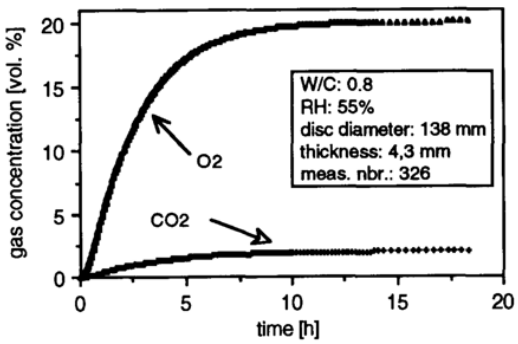


Figure 4 - 9 : Exemple d'évolution de concentration en CO_2 et O_2 pendant un essai de Houst et Wittmann

4.1.3.2 Les travaux de Sercombe et al.

[SERCOMBE *et al.*, 2007] ont utilisé le dispositif expérimental de Figure 4 - 10 pour déterminer le coefficient de diffusion effectif de l'hydrogène H_2 de matériaux cimentaires, selon la procédure de type 2.
La cellule de mesure est constituée de deux compartiments séparés par l'échantillon dont le diamètre de la surface de diffusion est de 2 cm. Au début de l'essai, tout le système est purgé sous vide avant l'injection de H_2 dans le compartiment amont et de N_2 dans le compartiment aval. Le H_2 diffuse alors, à travers l'échantillon, vers le compartiment aval et le N_2 vers l'amont. De manière régulière, un petit volume de gaz est prélevé en aval et sa concentration en H_2 est déterminée par chromatographie (méthode de mesure sensible aux faibles concentrations). Le volume prélevé est remplacé en aval par un même volume de N_2 pour rétablir la pression du gaz juste avant prélèvement.

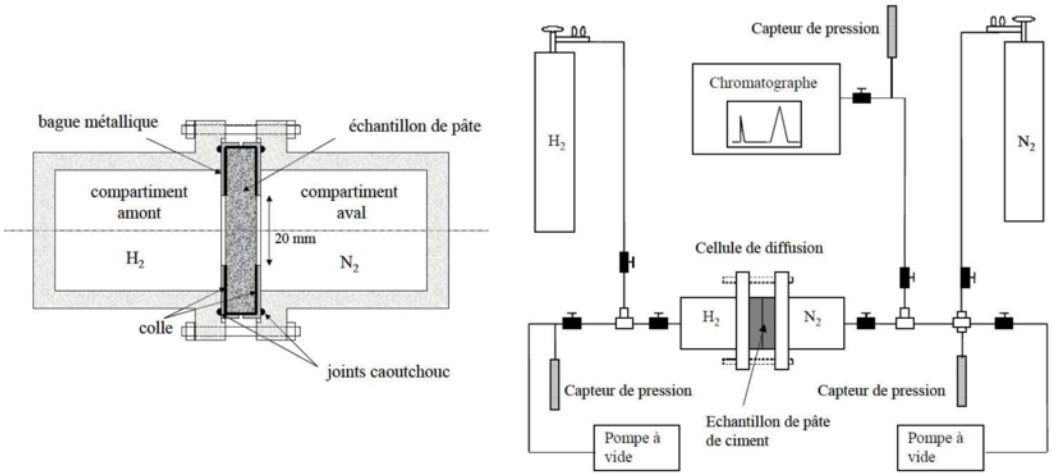


Figure 4 - 10 : Schéma de principe de la cellule de Sercombe et al.

Les concentrations mesurées en aval permettent de calculer la quantité de H_2 cumulée ayant traversé l'échantillon. Les analyses de gaz dans le compartiment d'azote sont effectuées régulièrement jusqu'à ce qu'un flux de diffusion stable soit obtenu. En considérant la diffusion unidimensionnelle à travers un échantillon de pâte de ciment d'épaisseur L et en utilisant l'hypothèse de l'état d'équilibre, le flux diffusif total d'hydrogène s'écrit :

$$J_{H_2} = -D_{H_2} \frac{C^u_{H_2}(t) - C^d_{H_2}(t)}{L} \qquad 4 - 5$$

Avec : $C^u_{H_2}(t)$ et $C^d_{H_2}(t)$ respectivement la concentration de H_2 dans les compartiments amont (up) et aval (down) de la cellule de diffusion.

Au début du test de diffusion, le compartiment amont est rempli de H_2 tel que $C^u_{H_2}(0) = C^0_{H_2}$ et le compartiment en aval est rempli d'azote donc $C^d_{H_2}(0) = 0$.
Le test est ensuite effectué jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint. Ceci est généralement réalisé pour de petites concentrations d'hydrogène dans le compartiment aval de la cellule de diffusion. Par conséquent, la variation du gradient de concentration au cours du test peut être négligée :

$$C^u_{H_2}(t) - C^d_{H_2}(t) \approx C^0_{H_2} \qquad 4 - 6$$

L'ntégration dans le temps de l'équation 4 - 5 avec la condition 4 - 6 conduit à l'expression suivante pour la quantité de H_2 ayant traversé l'échantillon de pâte de ciment de section S :

$$Q_{H_2}(t) = \frac{S\, C^0_{H_2}}{L} D_{H_2}\, t \qquad 4 - 7$$

En traçant $Q_{H_2} \times L/(S\, C^0_{H_2})$ en fonction du temps obtenu à partir des analyses de gaz, il est alors possible d'estimer le coefficient de diffusion mixte (libre et Knudsen) D_{H_2} par régression linéaire, comme le montre la Figure 4 - 11.

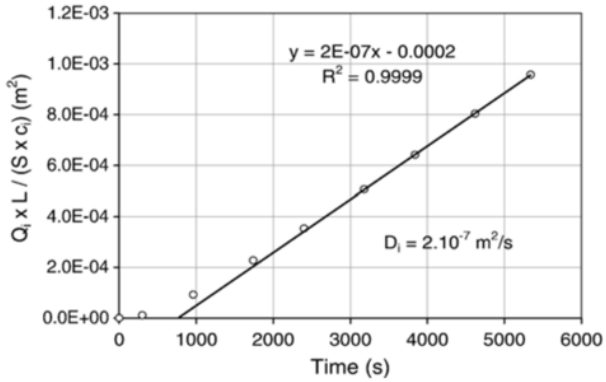


Figure 4 - 11 : Exemple de détermination du coefficient de diffusion d'après [SERCOMBE et al., 2007]

Cette cellule et cette méthode ont été utilisées également dans les travaux de [VU, 2009] et [BOHER, 2012].

4.1.3.3 Les travaux de Boumaaza et al.

M. Boumaaza a développé une cellule originale au centre de recherche de LafargeHolcim pour déterminer le coefficient de diffusion de l'oxygène O_2, selon la procédure de type 2 [BOUMAAZA *et al.*, 2018]. À notre connaissance, il s'agit du seul dispositif de diffusion de la littérature qui ne possède qu'une chambre et qui se sert du dioxygène contenu dans l'air ambiant comme moteur de la diffusion (Figure 4 - 12).

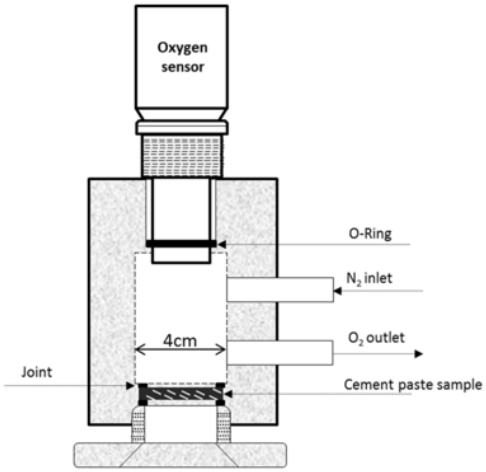


Figure 4 - 12 : Schéma de principe de la cellule de Boumaaza et al. [BOUMAAZA et al., 2018]

Ainsi, après avoir purgé pendant quelques secondes la chambre par du N_2, on mesure l'évolution de la concentration en O_2 avec une sonde jusqu'à ce que l'état d'équilibre soit atteint (Figure 4 - 13). À partir de cette évolution temporelle, le coefficient de diffusion est déterminé par résolution numérique de la seconde loi de Fick. Cette méthode de mesure est très économique et ne présente pas de contrainte de sécurité. La cellule présentée sur la Figure 4 - 12 est conçue pour des échantillons de pâte de ciment (voire mortier). Une version du dispositif est également adaptée aux échantillons de béton [BOUMAAZA *et al.*, 2018].

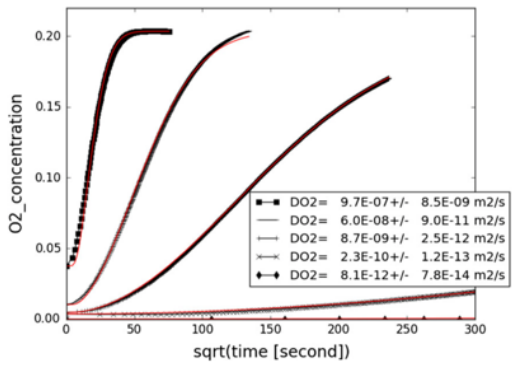


Figure 4 - 13 : Exemple de calage de concentrations de O_2 mesurées d'après la cellule de Boumaaza [BOUMAAZA et al., 2018]

4.1.4 Comparaison des différentes cellules

Le Tableau 4 - 1 présente les principales caractéristiques des cellules vues précédemment. Nous pouvons ainsi voir leurs principales différences qui se caractérisent notamment par le choix du régime étudié (stationnaire ou transitoire) et par la taille des échantillons testés.

Tableau 4 - 1 : Paramètres des cellules de la littérature

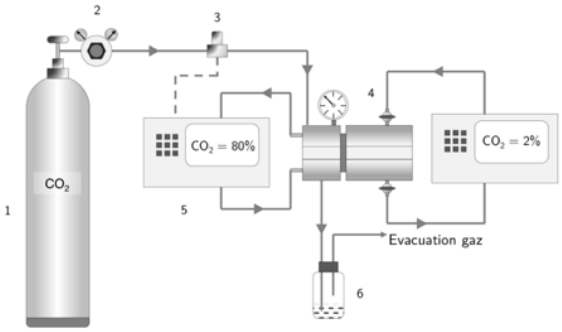
		Lawrence	Houst et Wittmann	Kobayashi et Shuttoh	Sercombe et al.	Jung et al.	Villani et Looser	Boumaaza et al.
Gaz étudié		O_2	CO_2 et O_2 en même temps	O_2	H_2	CO_2	O_2	O_2
Cellule	**Nombre de Chambre**	2	2	2	2	2	2	1
	Analyseur de gaz	X	X	X	X	X		
	Sonde						X	X
	Purge au N_2 avant essai	X	X	X	X	X	X	X
	Mesure de la pression	X	X	X	X	X	X	
	Contrôle de HR		X	X		X		X
Échantillon	**Épaisseur échantillon**	1 à 5 cm	0,1 à 3 cm	1 à 4 cm	0,5 à 5 cm	0,5 à 5 cm	3 cm	0,3 cm
	Diamètre de l'échantillon	15 cm	16 cm	Carré 10cm	2 cm	10 cm	10 cm	4 cm
	Diamètre de diffusion	15 cm	16 cm	4 cm	2 cm	9 cm	10 cm	3 cm
Méthode	**Type de méthode utilisée**	1	2	1	2	1	1	2
	Régime de diffusion stationnaire	X		X	X	X	X	
	Régime transitoire		X					X
	Méthode de calcul	Loi de Fick régime perman-ent	Loi de Fick Analyse inverse	Loi de Fick régime perman-ent	Régress ion linéaire	Loi de Fick régime perma-nent	Loi de Fick régime perma-nent	Loi de Fick Analyse inverse

4.2 Présentation du banc expérimental

4.2.1 Les cellules du LaSIE

4.2.1.1 Les travaux de Namoulniara

Les travaux de thèse de [NAMOULNIARA, 2015] ont permis de développer un banc expérimental au sein du LaSIE, schématisé sur la Figure 4 - 14 afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans des matériaux cimentaires en régime non stationnaire, selon la procédure de type 1.
La cellule est composée de 2 compartiments (amont et aval) en téflon séparés par un échantillon cylindrique. Une bouteille d'alimentation en dioxyde de carbone munie d'un manomètre/détendeur réglable suivi d'une électrovanne permet de remplir le compartiment amont. Chacun des compartiments, amont et aval, est relié à un analyseur de CO_2.



1. Bouteille d'alimentation en CO_2
2. Détendeur
3. Electrovanne
4. Cellule de diffusion
5. Analyseur de CO_2
6. Bulleur

Figure 4 - 14 : Schéma de principe de la cellule de Namoulniara [NAMOULNIARA, 2015]

La cellule permet de tester des échantillons de 30mm de diamètre et d'une épaisseur variable de 2mm à 50mm compte tenu du système de vissage entre les deux chambres. Un anneau de résine à prise rapide est appliqué sur le pourtour des échantillons pour garantir une diffusion unidirectionnelle. Le système de vissage permet d'appliquer une pression uniforme sur les anneaux en caoutchouc placés de part et d'autre de la résine.

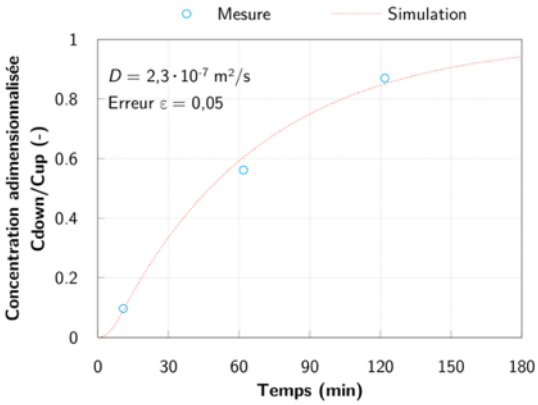


Figure 4 - 15 : Évolution de la concentration en CO_2 adimensionnalisé en aval obtenue expérimentalement et par simulation par analyse inverse sur une pâte de ciment [NAMOULNIARA, 2015]

Un analyseur de gaz mesure les concentrations de CO_2 de manière ponctuelle au cours du temps. En utilisant la seconde loi de Fick, il est possible de déterminer le coefficient de diffusion en minimisant la différence entre la solution du modèle donnant l'évolution de la concentration de CO_2 et les valeurs mesurées expérimentalement (Figure 4 - 15).

4.2.1.2 Évolution des cellules de diffusion du LaSIE

Le banc expérimental de cette thèse a été développé afin de déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la continuité des travaux de [NAMOULNIARA, 2015]. Comme beaucoup de cellules de la littérature, nous avons décidé de travailler sur un modèle bi-cellule (Figure 4 - 16) avec une procédure de type 2, c'est-à-dire en n'injectant qu'un gaz dans la cellule amont. Le flux en surface de l'échantillon dans une procédure de type 1 a pour inconvénient de générer un phénomène non purement diffusif puisqu'une advection doit se produire en surface.

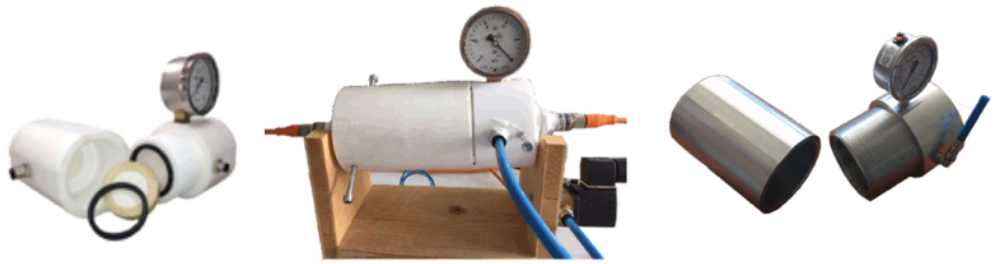


Figure 4 - 16 : Cellules de diffusion du LaSIE : version 1 développée par [NAMOULNIARA, 2015] (à gauche), version 2 développée en début de thèse (au milieu) et version 3 développée en milieu de thèse (à droite)

Le Tableau 4 - 2 présente les principales différences entre les cellules :

	Cellule Version 1	Cellule Version 2	Cellule Version 3
Matériau de la cellule	Téflon	Téflon	Aluminium
Mesure du gaz	Analyseurs de gaz	Sondes	Sondes
Épaisseur échantillon	0,2 à 5 cm	0,5 à 5 cm	0,5 à 5 cm
Diamètre de l'échantillon	3 cm	6,8 cm	6,8 cm
Diamètre de diffusion	3 cm	6,8 cm	6,8 cm

Tableau 4 - 2 : Caractéristiques des cellules de diffusion du LaSIE

La cellule version 1 de la thèse de K. Namoulniara présentait plusieurs problèmes et avait des limites :

- Problème du système de mesure,
- Problème d'étanchéité de l'analyseur et de la cellule elle-même,
- Limite de représentativité de l'échantillon testé.

4.2.1.2.1 Changement du système de mesure

Les analyseurs de CO_2 de type SIEMENS Ultramat 23 utilisés pour la cellule version 1, provoquaient une légère dépression dans la chambre aval lors de l'activation de la pompe pour le prélèvement de gaz et la mesure de concentration en CO_2. Cette légère dépression pouvait provoquer l'apparition d'un phénomène de perméation en plus de la diffusion dans l'échantillon.
Comme décrit précédemment la détermination de l'évolution au cours du temps de la concentration en CO_2 se faisait de manière ponctuelle : un essai permet d'obtenir un point de

la courbe. Cela rend évidemment la méthode assez fastidieuse. Nous nous sommes donc tournés vers un outil de mesure nous permettant un suivi en continu de la concentration, à savoir des sondes de CO_2. Nous nous sommes tournés vers les sondes Vaisala GMP221 avec les boitiers de transmission GMT220 (fiche technique en Annexe 6). Cette sonde utilise la technologie infrarouge à double faisceau et longueur d'onde unique pour mesurer la concentration en CO_2 de 0 à 20% avec une précision de 0,05%. Dans la version 2, ces sondes sont directement installées dans les chambres amont et aval.

Figure 4 - 17 : Sonde Vaisala GMP221 et transmetteur GMT220

De plus, le circuit de prélèvement pour l'analyse de gaz en aval nécessitait le percement de 2 trous dans la cellule alors que, pour une sonde, cela ne nécessite qu'un seul percement. On limite donc les éventuelles fuites.
Enfin, K. Namoulniara a montré que les analyseurs n'étaient pas totalement étanches. Pour des matériaux peu diffusifs, le risque de perturbation des mesures dues aux fuites était important sur les essais qui durent plusieurs jours.
Nous avons mené une campagne de comparaison en remplissant les cellules à 10% de CO_2 sans échantillon et en les fermant complètement. Nous avons ensuite suivi l'évolution de la concentration du dioxyde de carbone. La Figure 4 - 18 permet de visualiser les débits de fuite de la cellule avec analyseurs de gaz (version 1) et de la cellule avec sondes (version 2).

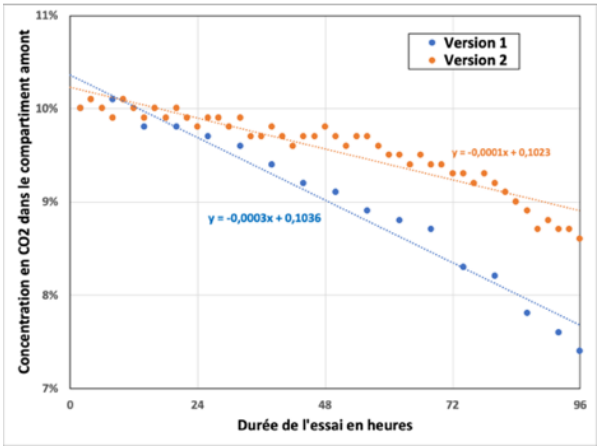


Figure 4 - 18 : Perte de concentration en CO_2 à l'amont entre les cellules version 1 et 2

Nous constatons un débit de fuite 3 fois plus élevé avec l'analyseur de gaz. Cela justifie pleinement l'utilisation des sondes. Bien évidemment il est à noter que sur une période courte de 24h, il n'y a quasiment pas de différence et que les fuites n'impactent pas les résultats. Cela ne remet donc pas en cause les résultats de K. Namoulniara dont les essais sur matériaux préalablement séchés ne duraient que quelques heures.

4.2.1.2.2 Augmentation de la taille de la cellule

Alors que K. Namoulniara n'a travaillé que sur des pâtes de ciment, nous avons décidé dans ce travail de thèse de travailler aussi sur des mortiers en envisageant de tester des bétons par la suite. En effet, les échantillons de pâtes de ciment sont plus fragiles et sensibles à la fissuration (voir Chapitre 5), il nous a donc semblé important de rendre la cellule plus polyvalente pour tester des matériaux avec des squelettes granulaires plus importants.
Nous avons décidé d'augmenter sensiblement le diamètre des échantillons et donc de la cellule pour la passer de 30mm à 68mm en diamètre intérieur (Figure 4 - 19) dans le but d'améliorer la représentativité de nos mesures.
De plus, l'augmentation de la surface de passage du CO_2 nous permet d'augmenter le flux sortant de l'échantillon. Cela a donc une influence sur la durée de l'essai car la concentration en CO_2 dans la chambre aval peut augmenter plus vite. Il faut bien évidemment veiller à ne pas trop augmenter le volume de la chambre aval en même temps que l'on augmente la surface de diffusion.

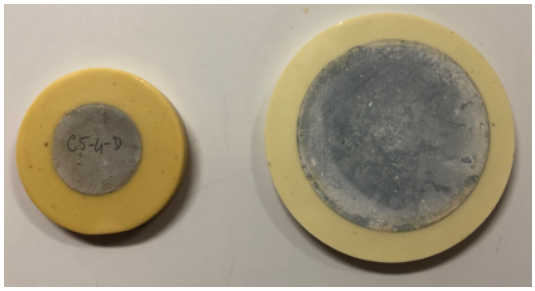


Figure 4 - 19 : Comparaison de la taille des échantillons pour la cellule version 1 (à gauche) et les cellules versions 2 et 3 (à droite)

4.2.1.2.3 Changement du matériau de la cellule

Entre les cellules 2 et 3, la seule différence est celle du matériau. Alors que les cellules des versions 1 et 2 sont en téflon, nous avons décidé de fabriquer une cellule version 3 en aluminium. Le téflon est un très bon matériau pour la réalisation de nos cellules car il est facile à usiner et à percer. Cependant cette facilité de fabrication va se payer par une fragilité et surtout par une fatigue à moyen et à long terme des filetages.
Pour montrer cela, nous avons mené une autre campagne de comparaison comme précédemment en remplissant les cellules à 10% sans échantillon. La Figure 4 - 20 permet de visualiser les chutes de concentration mesurées entre la cellule version 2 dite « neuve » (1 semaine après sa fabrication), la cellule version 2 dite « fatiguée » (après 10 mois d'utilisation) et la cellule version 3 en aluminium après 1 an d'utilisation.

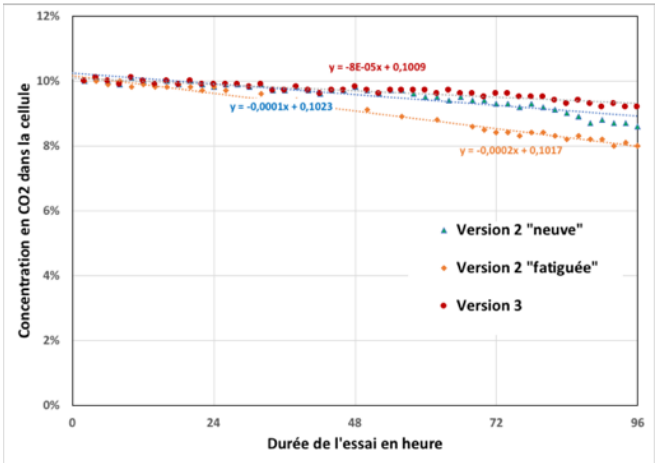


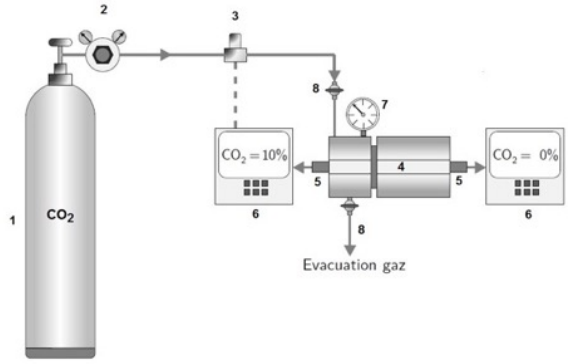
Figure 4 - 20 : Mise en évidence des fuites entre les cellules Versions 2 et 3

Nous constatons que l'endommagement du téflon après 10 mois d'utilisation va doubler le débit de fuite. En revanche, le pourcentage de chute de la concentration de la cellule en aluminium reste le même, même après une année d'utilisation.

4.2.2 Présentation de l'essai

4.2.2.1 Présentation détaillée des cellules

Les cellules 2 et 3 ne différent que par leur matériau. Nous les présentons ici en détails.



1. Bouteille d'alimentation en CO_2
2. Détendeur
3. Electrovanne
4. Cellule de diffusion
5. Sondes Vaisala GMP221
6. Afficheur Vaisala GMT220
7. Manomètre de précision
8. Micro-vannes réglable

Figure 4 - 21 : Dispositif de mesure du coefficient de diffusion

Chacun des bancs expérimentaux est composé d'une bouteille d'alimentation en dioxyde de carbone (1) munie d'un manomètre-détendeur réglable à 100kPa (2), lui-même suivi d'une électrovanne (3) pour un réglage fin et une régulation en faible débit du CO_2, d'une cellule de diffusion bi-compartiment (4) dans laquelle nous avons inséré, en amont et aval, des sondes de mesure de la concentration en CO_2 (5). Les plans détaillés de la cellule sont donnés en Annexe 7.
La cellule de diffusion, cœur du dispositif, est composée de deux compartiments (Figure 4 - 22), en téflon pour la version 2 et en aluminium pour la version 3, qui sont respectivement pourvus d'un filetage et d'un taraudage permettant leur assemblage par vissage. Ce type de montage présente un avantage pour l'étanchéité du système par le fait qu'il permet d'appliquer une pression uniformément repartie sur deux anneaux en caoutchouc de 5 mm d'épaisseur placés de part et d'autre de l'échantillon testé. Les deux cellules ont un diamètre intérieur de 70mm.

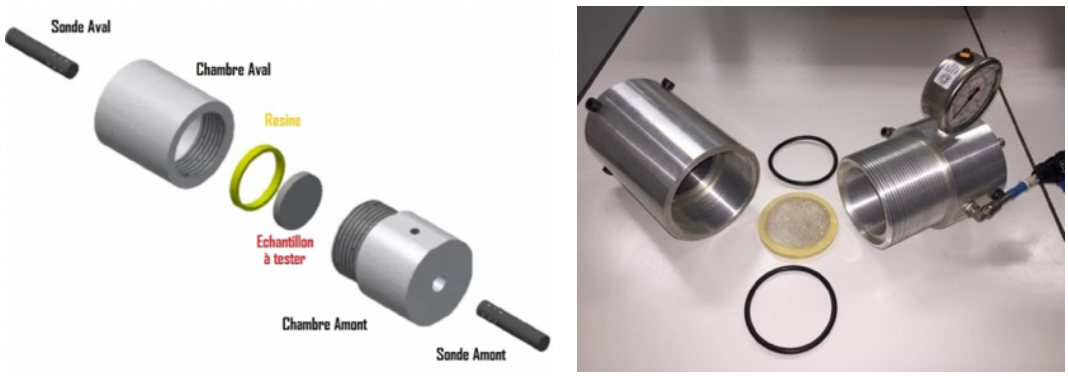


Figure 4 - 22 : Éléments constituant la cellule de diffusion version 3, schéma éclatée (à gauche) et vue non assemblée (à droite)

L'échantillon inséré dans la cellule sépare les deux compartiments. Il s'agit d'un disque de 68mm de diamètre et d'une épaisseur comprise entre 5 mm et 50 mm (l'épaisseur du disque pouvant varier compte-tenu du système d'assemblage par vissage des deux compartiments). Pour une diffusion unidimensionnelle, un anneau de résine à prise rapide de 11 mm de large est moulé sur la paroi cylindrique de l'échantillon (Figure 4 - 19) laissant libres les faces planes à la diffusion. Le diamètre de l'échantillon ainsi résiné est de 90 mm au total. Afin d'éviter toute surpression due à l'injection du CO_2, le compartiment amont est laissé ouvert avec un débit de fuite maitrisé par une micro-vanne réglable (8). De plus, il est muni d'un manomètre de faibles pressions (7) pour le contrôle de celles-ci car il est important d'éviter toute surpression qui pourrait générer un transport par perméation en plus du flux diffusif recherché.
Une sonde de CO_2 (Vaisala CARBOCAP Carbon Dioxide GMT220) régule la concentration en CO_2 dans le compartiment amont grâce à l'électrovanne faisant la liaison avec la bouteille de CO_2. Pour éviter les à-coups lors de l'ouverture de l'électrovanne, nous plaçons une micro-vanne juste après pour limiter au maximum le débit en entrée du compartiment.
Une autre sonde identique est placée dans le compartiment aval pour mesurer l'évolution de la concentration du CO_2.
Les sondes sont capables de déterminer les concentrations en CO_2 sur deux plages de mesure : 0-10% et 0-20%. Nous choisirons de travailler sur la plage 0-10% dont l'incertitude de mesure est de 2% de la valeur de la pleine échelle (i.e. 2% pour la plage 0-100%).

4.2.2.2 Élaboration du protocole de mesure

Les sondes Vaisala nous permettent d'avoir une mesure en continu de la concentration sans perturber les concentrations des cellules amont et aval.
Au début de l'essai, le dioxyde de carbone est injecté à faible débit dans le compartiment amont. Cette injection est régulée au moyen de l'électrovanne. Le remplissage requiert en moyenne entre 2 et 4 min pour obtenir la concentration en gaz de consigne (par exemple 10%).
Le compartiment amont est laissé ouvert grâce à une micro-vanne de sortie (Figure 4 - 21) pour éviter tout surpression. Ce débit de purge est maitrisé et il permet d'y maintenir la pression à la valeur atmosphérique. Nous n'avons pas voulu placer un bulleur comme ce fut le cas sur la cellule version 1 car cela entrainait une très légère surpression en fonction de la hauteur d'eau du bulleur (comme montré par K. Namoulniara).
Plusieurs essais préliminaires ont été menés pour dimensionner le débit de fuite en fonction des cycles d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne. En fonction de l'ouverture des micro-vannes, on constate des oscillations plus ou moins prononcées (Figure 4 - 23). Après cette campagne de réglage, nous avons décidé de limiter les oscillations à 10% ± 0.3%.

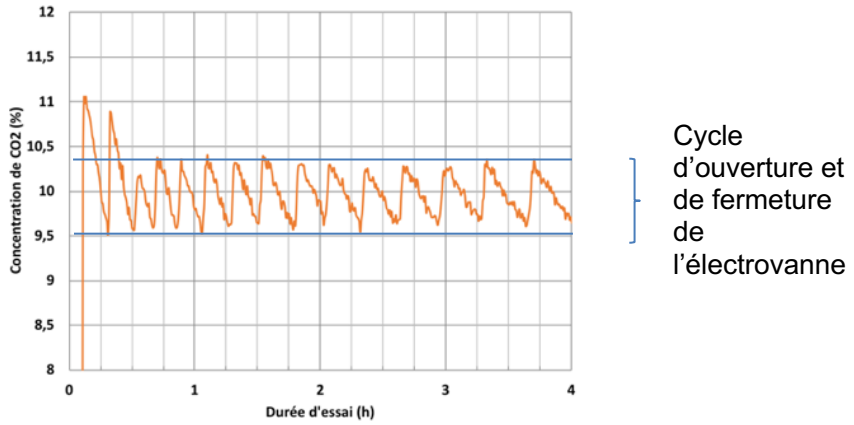


Figure 4 - 23 : Exemple des oscillations de la concentration en amont autour de la valeur de consigne égale à 10%.

4.2.2.3 Résultats des essais de diffusion du CO_2

L'acquisition se faisant en continu, on peut tracer l'évolution au cours du temps des concentrations à l'amont (C_{up}) et à l'aval (C_{down}) (Figure 4 - 24). Sur la figure ci-dessous, on voit que l'équilibre entre les 2 chambres est atteint en environ 6 heures dans le cas d'un mortier OPC6 séché à 105°C.

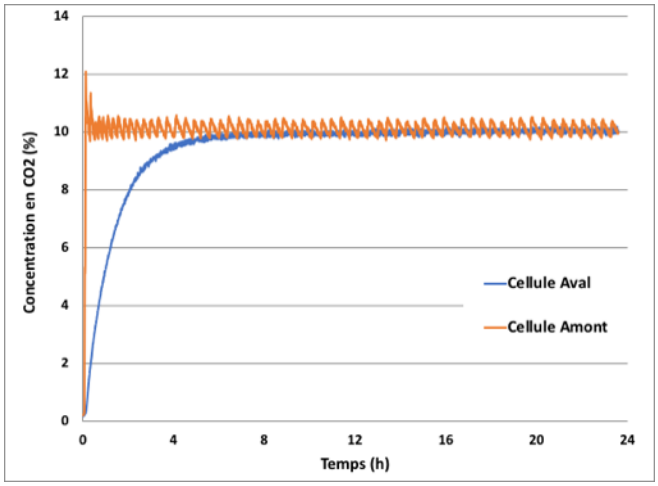


Figure 4 - 24 : Exemple de courbes de concentrations amont et aval pour un mortier OPC6 séché à 105°C

Les courbes de concentrations de la cellule aval vont varier en fonction des différents paramètres de nos matériaux. Pour pouvoir comparer les différentes courbes, nous allons les normaliser et exprimer les résultats en termes du rapport C_{down}/C_{up} (C_{up} étant maitenu constant à 10% pendant tous les essais). On peut donc tracer par exemple l'évolution des concentrations des 6 mortiers de notre étude (Figure 4 - 25).

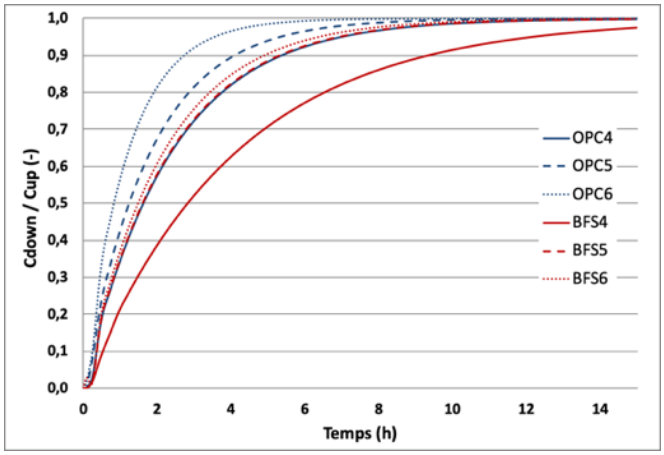


Figure 4 - 25 : Courbes lissées des rapports Cdown/Cup pour les mortiers séchés à 105°C

4.3 Détermination du coefficient de diffusion par minimisation

4.3.1 Modélisation du test de diffusion sur matériau sec

Nous présentons ici la méthode d'obtention du coefficient de diffusion effectif dans le cas où l'échantillon est entièrement séché avant l'essai. Aucune carbonatation de l'échantillon par le CO_2 diffusant ne peut donc se produire.
Pour déterminer le coefficient de diffusion effectif, nous simulons l'évolution temporelle de la concentration de CO_2 dans la chambre aval en supposant que le flux de gaz diffuse en 1D à travers l'échantillon et est régi par la deuxième loi de Fick. Le problème de diffusion s'écrit alors comme suit :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial t}(\emptyset C) = \dfrac{\partial}{\partial x}\left(D\dfrac{\partial C}{\partial x}\right) & \forall\, x \in \Omega = [O,\, X_s], t \in [O,T] \\ C(x,0) = 0 \quad x \in \Omega & \\ C(0,t) = C_{up} \quad t > 0 & \\ \dfrac{\partial}{\partial t}C(X_s,t) = -D\dfrac{\partial}{\partial x}C(X_s,t)\left(\dfrac{A_s}{V_{down}}\right) & t > 0 \end{cases} \qquad 4\text{ - }8$$

Avec : $C(x,t)$ la concentration en CO_2 de la phase gazeuse à l'emplacement x et au temps t,
$\emptyset$ la porosité du matériau,
D le coefficient de diffusion effectif,
X_s la largeur de l'échantillon,
T la durée du test,
C_{up} la concentration en CO_2 en amont
A_s la surface de l'échantillon
V_{down} le volume du compartiment aval.

La dernière équation du système (4 - 8) exprime la condition aux limites de l'interface entre l'échantillon et le compartiment aval ($x = X_s$). Considérant que la diffusion du CO_2 dans l'air est beaucoup plus rapide que dans le matériau, nous supposons que le flux à travers l'interface (A_s) est instantanément distribué dans la chambre (V_{down}) où la concentration en CO_2 reste homogène. L'évolution temporelle de la concentration à l'aval est ainsi calculée avec la première loi de Fick et le gradient de concentration en $x = X_s$.

Le système d'équations (4 - 8) est résolu numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis pour l'intégration spatiale et du schéma implicite d'Euler pour l'intégration temporelle au moyen de la plateforme FEniCS open-source [FEniCS Project, 2015].

4.3.2 Procédure d'identification du coefficient de diffusion effectif

Nous présentons ici la formulation mathématique du problème d'identification lié au coefficient de diffusion. Définissons la fonction J qui représente l'erreur entre les concentrations mesurées, dans la cellule aval, et celles calculées pour un coefficient de diffusion donné D :

$$J\begin{cases} \mathbb{R} \to \mathbb{R} \\ D \to \sum_i |C(t_i, X_s, D) - C_i|^2 \end{cases} \qquad 4\text{ - }9$$

Avec : $C(t_i, X_s, D)$ la concentration calculée,
C_i la concentration mesurée au temps t_i dans la chambre aval.

Notre objectif est de déterminer la valeur (D_{id}) qui minimise $J(D)$ tenant compte des contraintes (4 - 8), tel que :

$$\left.\frac{dJ}{dD}\right|_{D_{id}} = 0 \qquad 4 - 10$$

J est convexe pour tout D positif (la convexité est fortement liée à la continuité de la solution vis-à-vis du paramètre recherché), elle admet donc une solution optimale sous contrainte de l'équation 4 - 9.
Il existe de nombreux algorithmes pour résoudre ce type de problème, le plus commun étant l'algorithme de descente de gradient. Il consiste d'abord à évaluer la dérivée de J par rapport à D pour un D_n donné (à l'itération n) puis à utiliser cette dérivée pour calculer D_{n+1} afin de converger vers le D_{id} optimal. La dérivée de J par rapport à D est calculée comme suit :

$$\frac{dJ}{dD}(D) = \sum_i 2\,\langle (C(t_i, X_s, D) - C_i), \frac{dC}{dD}(t_i, X_s, D)\rangle \qquad 4 - 11$$

Avec : $\langle , \rangle$ le produit scalaire dans l'espace réel,
$\frac{dC}{dD}(t_i, X_s, D)$ la solution du problème de sensibilité.

Le problème de sensibilité exprime la variation de la solution des contraintes par rapport à D. Pour le formuler, chaque équation du système (4 - 8) est différenciée par D :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(\emptyset \delta \mathrm{C}) = \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{x}}\left(\mathrm{D}\dfrac{\partial}{\partial \mathrm{x}}(\delta \mathrm{C}) + \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{x}}(\mathrm{C})\right) & \forall \mathrm{x} \in \Omega = [0,\ \mathrm{X_s}], \mathrm{t} \in [0, \mathrm{T}] \\ \delta \mathrm{C}(\mathrm{x}, 0) = 0 \quad \mathrm{x} \in \Omega & \\ \delta \mathrm{C}(0, \mathrm{t}) = 0 \quad \mathrm{t} > 0 & \\ \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{t}}(\delta \mathrm{C}) = -\left[\mathrm{D}\dfrac{\partial}{\partial \mathrm{x}}(\delta \mathrm{C}) + \dfrac{\partial}{\partial \mathrm{x}}(\mathrm{C})\right]\left(\dfrac{\mathrm{A_s}}{\mathrm{V_{down}}}\right) & \mathrm{x} = \mathrm{X_s}, \mathrm{t} > 0 \end{cases} \qquad 4 - 12$$

Par souci de clarté, $\frac{dC}{dD}$ est écrite $\delta \mathrm{C}$ dans le système ainsi obtenu (4 - 12). La variation spatiale de la concentration apparaît comme un terme source dans la première équation (deuxième loi de Fick) et dans la dernière (condition aux limites). La résolution du système d'équations (4 - 12) est réalisée en utilisant la même méthode numérique que pour le système (4 - 8), puis insérée dans le calcul de la dérivée de J (4 - 11). Dans le cas de la détermination du coefficient de diffusion, il n'y a qu'une équation de sensibilité à résoudre. En revanche, lorsque l'on aura plusieurs paramètres à identifier, il y aura autant d'équations de sensibilité que de paramètres à déterminer et le coût du calcul deviendra conséquent. Nous présenterons dans le chapitre 7 une alternative par la résolution d'un état adjoint bien plus économe lors de la résolution de problèmes d'identification multi-paramètres.

Une fois la dérivée (4 - 11) calculée à l'itération n, l'algorithme de descente en gradient consiste à mettre à jour le paramètre D en utilisant cette dérivée comme suit :

$$D_{n+1} = D_n - \alpha_n \left.\frac{dJ}{dD}\right|_{D_n} \qquad 4 - 13$$

Avec : α_n un scalaire choisi tel que : $J(D_{n+1}) < J(D_n)$.
On dit que le coefficient de diffusion effectif D est identifié lorsque la valeur absolue de la dérivée (4 - 11) est inférieure à une précision donnée ($\in$) qu'on définit selon le problème.

La Figure 4 - 26 donne un exemple de la procédure d'identification, avec l'évolution de J par rapport à D et la comparaison de la courbe de concentration calculée avec de la courbe expérimentale pour le D optimal (égal à 6,6.10^{-7} m^2/s, valeur obtenue après 70 itérations pour $\epsilon = 10^{-3}$).

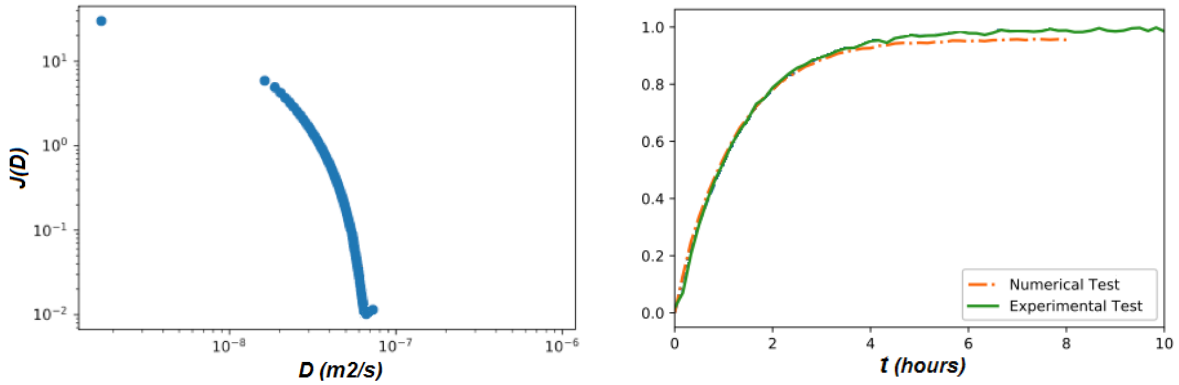


Figure 4 - 26 : Évolution de la fonction d'erreur J en fonction de D pour une précision spécifiée $\epsilon = 10^{-3}$ (à gauche). Comparaison entre les évolutions numériques et expérimentales du rapport C_{down} / C_{up} (à droite).

4.3.3 Algorithme de détermination du coefficient de diffusion

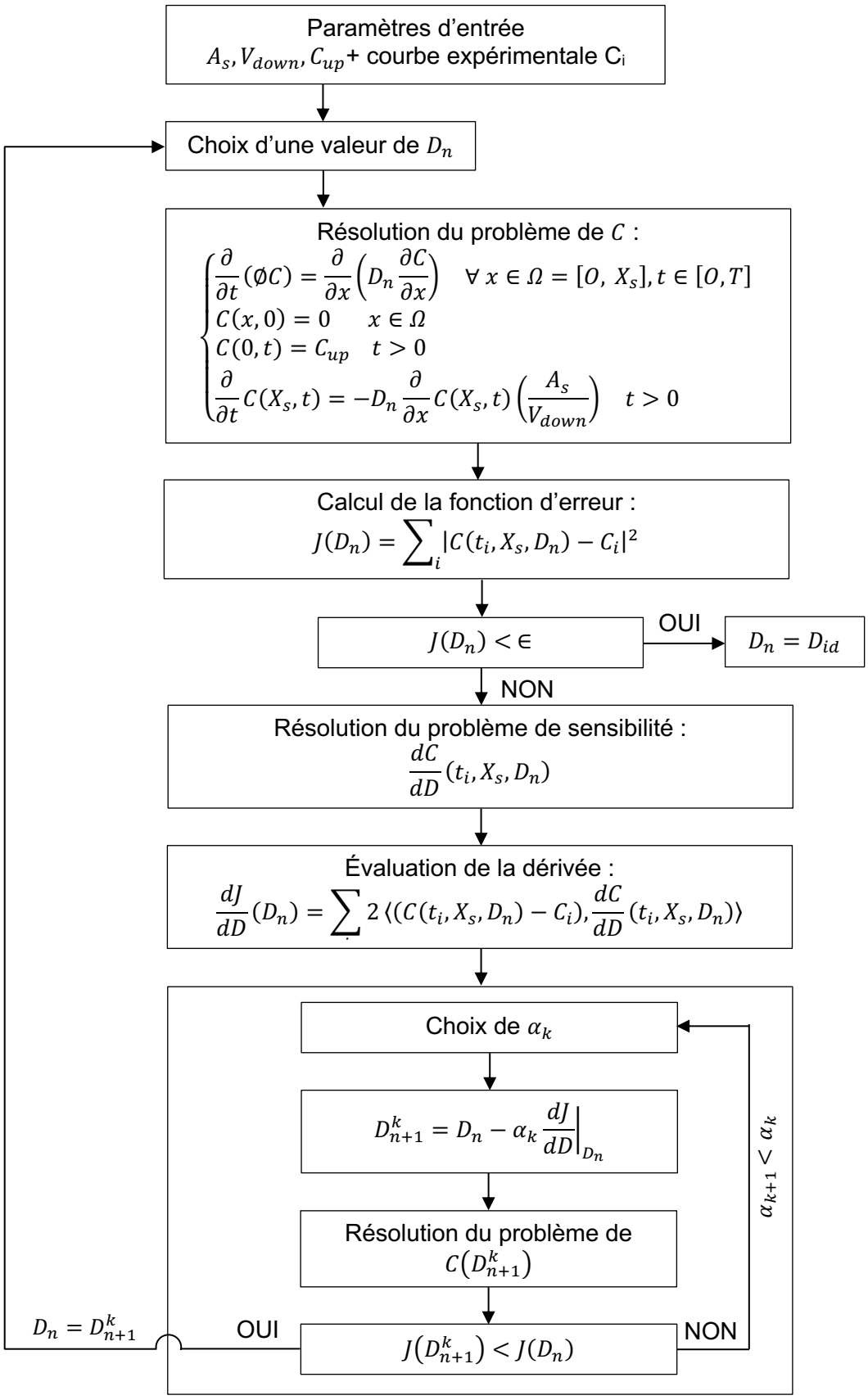


Figure 4 - 27 : Algorithme de détermination par analyse inverse du coefficient de diffusion du CO_2

4.4 Étude comparative avec les résultats de la littérature

4.4.1 Relation entre les coefficients de diffusion en fonction du gaz

Pour valider notre démarche, nous allons comparer nos essais avec ceux de la littérature. Cependant, il y a peu de résultats dans la littérature sur le coefficient de diffusion du CO_2 des matériaux cimentaires. Les études de la diffusion sont plus couramment menées avec des gaz « neutres » comme H_2 ou O_2 :

- [SERCOMBE *et al.*, 2007], [VU, 2009] et [BOHER, 2012] ont utilisé du H_2 pour déterminer des coefficients de diffusion avec une même cellule développée au CEA,
- [WONG *et al.*, 2009], [WU *et al.,* 2015] et [BOUMAAZA *et al.*, 2018] ont utilisé de l'O_2,
- [HOUST et WITTMANN, 1994] et [LEEMANN *et al.*, 2017] ont travaillé à la fois avec du CO_2 et de l'O_2.

Pour pouvoir comparer les coefficients de diffusion indépendamment du type de gaz, nous allons ramener leurs valeurs à un coefficient de diffusion du CO_2 équivalent.
Ce coefficient de diffusion équivalent va dépendre du type de diffusion dans lequel on se place. En diffusion libre, [HOUST et WITTMANN, 1994] et [LEEMANN *et al.*, 2017] montrent en utilisant les formules de cinétiques des gaz que le rapport des coefficients de diffusion effectifs peut se mettre sous la forme :

$$D_{CO_2}^{eq} = \sqrt{\frac{M_{CO_2}}{M_{gaz}}}\frac{\lambda_{gaz}}{\lambda_{CO_2}} D_{gaz} \qquad 4 - 14$$

Avec, M_i et λ_i respectivement la masse molaire du gaz i et le libre parcours moyen de la molécule de gaz i.
Cependant cette formule présente l'inconvénient d'être très sensible au calcul du libre parcours moyen qui dépend du diamètre de collision des molécules. Pour la suite, nous prendrons les valeurs utiliséés par [HOUST et WITTMANN, 1994].
Une autre méthode pour comparer les coefficients de diffusion effectifs est de considérer que leur rapport est égal au rapport des coefficients de diffusion dans l'air D_0. On obtient alors :

$$D_{CO_2}^{eq} = \frac{D_{0,CO_2}}{D_{0,gaz}} D_{gaz} \qquad 4 - 15$$

Lorsque la diffusion de Knudsen est dominante (diamètre des pores très petits devant le libre parcours moyen), il peut être intéressant de comparer les coefficients de diffusion effectifs entre gaz en se servant du rapport des masses molaires (équation 4 - 16).
Plusieurs auteurs ont pu vérifier expérimentalement ce résultat dans leur travaux en mesurant simultanéement les coefficients de diffusion du CO_2 et de l'O_2 ([HOUST et WITTMANN, 1994], [SERCOMBE *et al.*, 2007]).

$$D_{CO_2}^{eq} = \sqrt{\frac{[M_{CO_2}]}{[M_{gaz}]}} D_{gaz} \qquad 4 - 16$$

Pour la gamme de porosité de nos matériaux, le type de diffusion sera mixte, c'est-à-dire avec à la fois de la diffusion de type Knudsen et de type libre. Par rapport aux gaz testés dans la littérature, nous pouvons donc synthétiser les coefficients de proportionnalité entre les gaz selon le mode de diffusion dans le Tableau 4 - 3:

Tableau 4 - 3 : Rapports de proportionnalité entre les gaz étudiés

Gaz	$D_{0,gaz}$ ($m^2.s^{-1}$)	M_{gaz} ($g.mol^{-1}$)	λ_{gaz} (mm)	Rapports de proportionnalité		
				Diffusion libre avec λ_{gaz} (Équation 4 - 14)	Diffusion libre avec D_0 (Équation 4 - 15)	Diffusion de Knudsen (Équation 4 - 16)
CO_2	$1,6.10^{-5}$	44	45	1	1	1
O_2	$2,0.10^{-5}$	32	73	1,90	1,25	1,17
H_2	$7,5.10^{-5}$	2	108	11,25	4,69	4,69

Il existe donc une variabilité importante entre les rapports de proportionalité selon le mode de diffusion et le mode de calcul.
Expérimentalement, [HOUST et WITTMANN, 1994] ont mesuré des coefficients de diffusion de l'oxygène et le gaz carbonique dans le cas de pates de ciment carbonatés et ont obtenus un rapport de proportionalité de 1,67.
De leur coté, [LEEMANN *et al.*, 2017] ont fait la même chose avec un autre protocole sur des mortiers carbonnatés (Figure 4 - 28). Ces travaux montrent aussi une relation linéaire entre les 2 coefficients de diffusion mais le coefficient de proportionnalité est d'environ de 1,37.

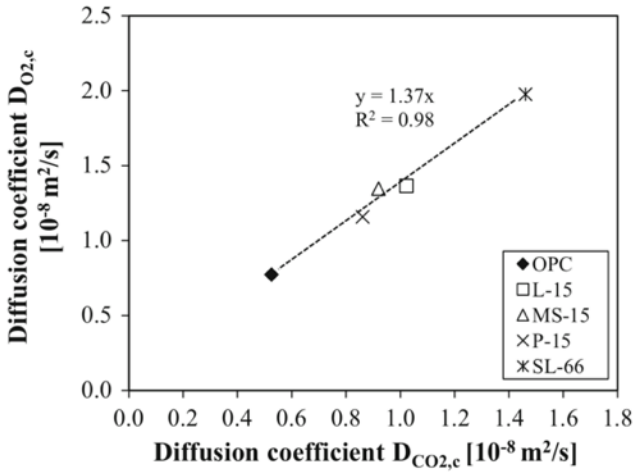


Figure 4 - 28 : Relation entre coefficient de diffusion du CO_2 et coefficient de diffusion de l'O_2 pour des mortiers carbonatés séchés à 50°C [LEEMANN et al., 2017]

La détermination d'un rapport de proportionnalité entre les gaz pour pouvoir les comparer entre eux semble donc une démarche assez difficile à mettre en œuvre. Cela s'explique d'abord par le fait que dans la gamme de pores des matériaux cimentaires, nous sommes en diffusion mixte (à la fois libre et Knudsen). Il est aussi important de considérer que les essais ont été fait sur des échantillons totalement carbonatés et que si nous voulons nous servir de ces rapports pour calculer le coefficient de diffusion du CO_2 sur des matériaux non carbonaté, il faudra bien évidemment prendre en compte le phénomène de carbonatation.
Pour la suite, et pour comparer nos résultats avec la littérature, nous décidons de prendre le rapport de proportionnalité obtenus par le rapport des coefficients de diffusion dans l'air, à savoir 1,25 pour l'O_2 et 4,69 pour le H_2.

4.4.2 Étude croisée avec les travaux de Boumaaza

Suite à des échanges avec Mme Boumaaza qui conduit une thèse à LafargeHolcim sur la diffusion de l'oxygène dans les matériaux cimentaires, nous avons lancé une étude croisée dans le but de comparer nos deux protocoles de détermination du coefficient de diffusion se traduisant par nos 2 dispositifs expérimentaux (cellules) respectifs.

Mme Boumaaza a donc fabriqué six pâtes de ciment, formulées avec trois liants et deux rapports eau/liant. Le premier liant est un ciment CEMI (OPC) et les deux autres sont préparés en remplaçant une partie du ciment soit par 50% de laitier (slag) soit par 10% de fumée de silice (SF) en masse. Les deux rapports volumiques eau/liant sont : 1,6 et 1,9 (ce qui correspond à environ 0,5 et 0,6 en masse).
Six disques de diamètre 40mm et d'épaisseur 3mm ont été laissés en cure endogène pendant 8 mois, puis séchés à 80°C jusqu'à masse constante et enfin testés dans la cellule de LafargeHolcim avec un essai de diffusion à l'O_2.
Ces échantillons ont ensuite été scellés et transmis au LaSIE. Après 5 jours de transport, les échantillons ont été séchés de nouveau à 80°C (légère reprise de masse pendant la phase de transport) puis testés dans notre cellule avec un essai de diffusion au CO_2. Pour s'adapter à la taille des échantillons reçus (40mm de diamètre), nous avons réalisé un porte échantillon qui s'insère dans notre cellule aval (Figure 4 - 29) supportant des échantillons de 68mm.

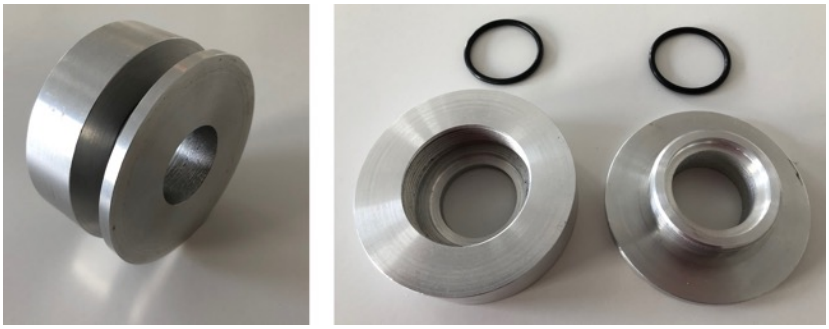


Figure 4 - 29 : Porte-échantillon pour essai avec échantillons de 40mm de diamètre

Tableau 4 - 4 : Coefficients de diffusion O_2 et CO_2 de l'étude croisée

Compositions	E/L (volume)	E/L (masse)	Taux de substitution	D_{O_2} Cellule LafargeHolcim (10^{-7} m^2/s)	D_{CO_2} Cellule LaSIE (10^{-7} m^2/s)
OPC_1,6	1,6	0,5	-	0,91	1,68
OPC_1,9	1,9	0,6	-	1,31	2,70
OPC_Slag1_6	1,6	0,5	50%	0,39	0,73
OPC_Slag_1,9	1,9	0,6	50%	0,66	1,41
OPC_SF_1,6	1,6	0,5	10%	0,35	0,71
OPC_SF_1,9	1,9	0,6	10%	0,54	0,96

Nous observons des ordres de grandeurs assez proches entre les 2 méthodes. Cependant, pour mieux représenter les écarts entre les résultats donnés par les 2 cellules, nous représentons sur la Figure 4 - 30 les coefficients de diffusion équivalents CO_2, c'est-à-dire le coefficient de diffusion mesuré divisé par le coefficient de diffusion du gaz dans l'air.

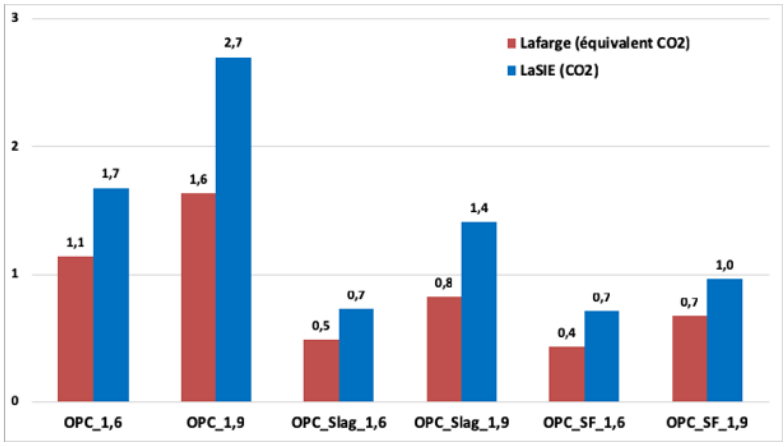


Figure 4 - 30 : Évolution des coefficients de diffusion équivalent CO_2 de l'étude croisée LaSIE-LafargeHolcim (10^{-7} $m^2.s^{-1}$)

Nous constatons que nos valeurs sont systématiquement supérieures à celles de la cellule LafargeHolcim d'un rapport moyen de 1,5.
Il se peut que les échantillons aient fissurés légèrement pendant le transport et comme nous avons procédé à un deuxième séchage, il se peut que cela ait aussi accentué l'endommagement des échantillons. Une des perspectives serait de déplacer un des dispositifs vers l'autre site et de comparer les résultats sur des échantillons dans les mêmes conditions et avec le même préconditionnement.

4.4.3 Comparaison des coefficients de diffusion de la littérature

Pour se rendre compte de l'ordre de grandeur des valeurs mesurées, nous tracerons l'évolution du coefficient du CO_2 donné par le modèle de [THIERY, 2005] issu du modèle de [PAPADAKIS *et al.*, 1991]. Nous parlerons plus en détails de ce modèle au Chapitre 7 de ce mémoire mais les données qu'il fournit sont intéressantes pour comparer nos mesures avec les valeurs prises dans la plupart des modèles de la littérature ces dernières années.

$$D_{CO_2} = D^0_{CO_2} \cdot \emptyset^{2,74} \qquad 4 - 17$$

4.4.3.1 Coefficients de diffusion des pâtes

Nous avons regroupé sur la Figure 4 - 31 des coefficients équivalents déterminés pour des pâtes avec un degré de saturation nul à quasiment nul.
Les coefficients obtenus avec la cellule développée au cours de nos travaux sont plus faibles que ceux obtenus avec la cellule du CEA mais se situent au-dessus de ceux obtenus avec la cellule de LafargeHolcim [BOUMAAZA *et al.*, 2017].
La comparaison de toutes ces données est bien sûr délicate car elles concernent des pâtes formulées avec différents types de liants, différents types de pré-conditionnement et différents degrés de carbonatation. Nous verrons dans les chapitres suivants que ces trois paramètres affectent fortement le coefficient de diffusion.

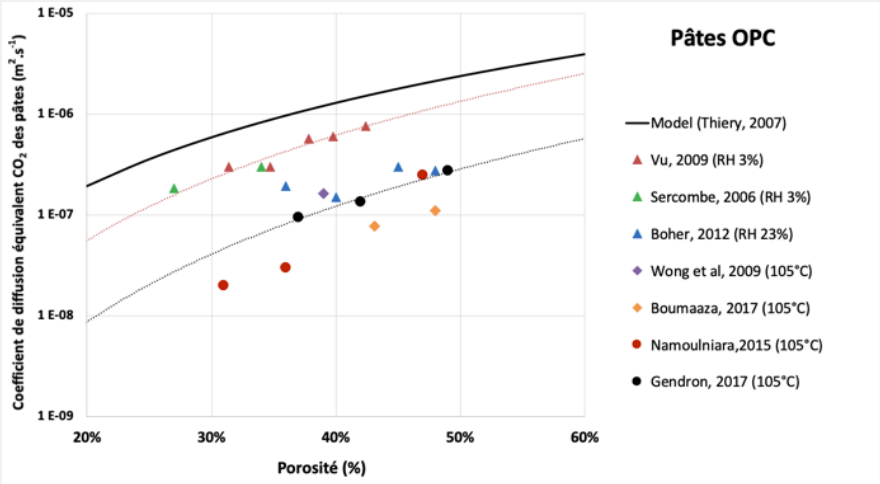


Figure 4 - 31 : Coefficient de diffusion équivalent CO_2 de pâtes de ciment type OPC en fonction de la porosité pour différentes sources de la littérature

4.4.3.2 Coefficients de diffusion des mortiers

Nous avons regroupé sur la Figure 4 - 32 des coefficients équivalents déterminés pour des pâtes avec un degré de saturation nul à quasiment nul.

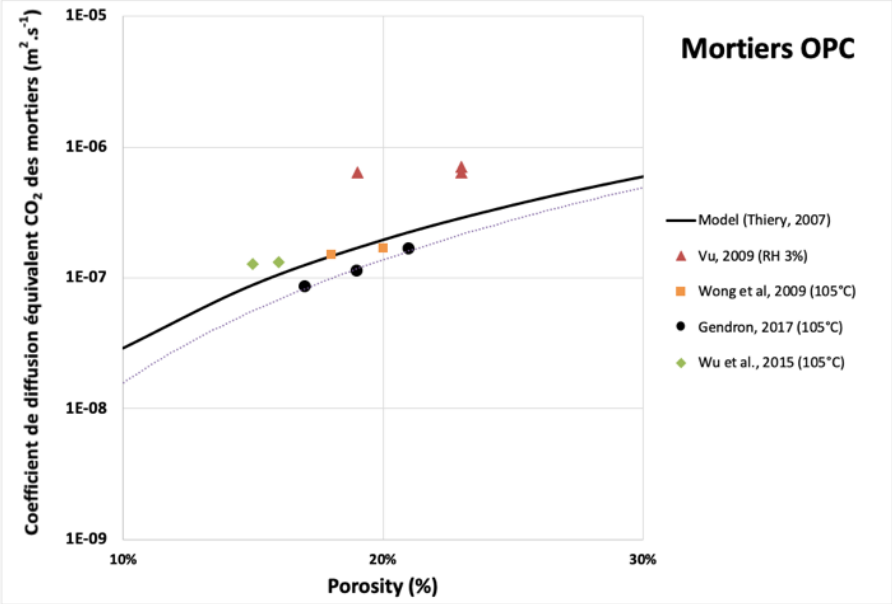


Figure 4 - 32 : Coefficient de diffusion équivalent de CO_2 de mortiers de type OPC en fonction de la porosité de différentes sources de la littérature

Les coefficients obtenus avec la cellule développée pendant nos travaux présentent encore des valeurs plus faibles que celles des coefficients obtenus moyennant d'autres cellules.

4.5 Conclusion

Le premier dispositif de mesure de la diffusivité du CO_2 développé au LaSIE [NAMOULNIARA, 2015] présentait un certain nombre de limites. Nous l'avons donc fait évoluer pour le rendre plus polyvalent. Ainsi, l'utilisation de sondes de mesure à la place d'un analyseur de gaz parait plus fiable, notamment pour éviter les surpressions et les fuites dans la cellule.
Des campagnes de calage et de comparaison nous ont permis de définir un protocole de mesure dont nous allons nous servir dans la suite de cette thèse.
De plus, nous avons pu développer une méthode robuste pour calculer le coefficient de diffusion qui, dans le cadre d'essais sur matériaux secs, peut paraître lourde, mais elle pourrait se révéler très utile lorsqu'il s'agira de faire des essais de diffusion sur matériaux humides et donc avec un risque de carbonatation en cours d'essai.
Le protocole ainsi défini et la méthode de calcul développée dans ce chapitre seront exploités dans la suite de ce travail afin de conduire d'autres investigations, notamment des études sur l'influence potentielle de différents paramètres intervenant au cours du transport du CO_2 dans les matériaux cimentaires et leur carbonatation en étude en laboratoire ou en conditions naturelles.
Ce dispositif est bien évidemment évolutif et il pourrait être enrichi par un complément d'instrumentation, comme des sondes de mesure d'humidité relative.
Enfin, ce chapitre a mis en évidence la difficulté pour passer d'un coefficient de diffusion d'un gaz à un autre à partir de la théorie de la cinétique des gaz et du fait que l'on se place dans une gamme de pores où l'on est en diffusion de mixte. Nous avons néanmoins tenté en §4.4 de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Nous avons montré que nos résultats sont assez proches des résultats obtenus avec de l'O_2 mais plus éloignés d'autres résultats obtenus avec de l'H_2.
Cependant, dans ce chapitre, nous avons travaillé sur des échantillons séchés à 105°C, or nous savons qu'un tel séchage a un impact sur la microstructure. Nous allons étudier dans le chapitre suivant l'effet de différents modes de séchage du matériau sur le coefficient de diffusion.

CHAPITRE 5 : INVESTIGATION DE LA DIFFUSION SUR MATERIAUX SECS

Introduction

Dans ce cinquième chapitre, nous présentons les résultats des campagnes expérimentales menées sur matériaux secs avec le dispositif de mesure développé au cours de ce travail de thèse et décrit au chapitre précédent.
Dans un premier temps, nous analysons l'influence du mode de séchage sur le coefficient de diffusion et discutons de l'éventuelle fissuration de nos échantillons. Puis, nous présentons l'influence de la composition et de la microstructure dans le cas de matériaux sains ou carbonatés.
Pour enrichir nos analyses, nous modélisons les matériaux étudiés sur la forme de réseaux de pores pour voir l'influence des changements de microstructure sur le coefficient de diffusion dans des différentes microstructures à réseaux de pores simulés.

Sommaire du Chapitre

5.1 Influence du mode de séchage 126
5.1.1 Méthodes de séchage 126
5.1.2 Étude de la fissuration due au séchage 127
5.1.3. Détermination du coefficient de diffusion du CO_2 130
6.1.4 Bilan 131
5.2 Étude sur matériaux non carbonatés 132
5.2.1 Influence de la microstructure 132
5.2.2 Relation entre le coefficient de diffusion et la porosité à l'eau 134
5.3 Étude sur matériaux carbonatés 137
5.3.1 Méthode de carbonatation 137
5.3.2 Caractérisation de la carbonatation 137
5.3.3 Fissuration due à la carbonatation 141
5.3.4 Coefficients de diffusion 143
5.3.5 Discussion 144
5.4 Comparaison avec un modèle de réseaux de pores 147
5.4.1 Démarche 147
5.4.2 Génération des réseaux de pores 147
5.4.3 Calcul du coefficient de diffusion 150
5.4.4 Résultats et discussion 152
5.5 Ce qu'il faut retenir 154

5.1 Influence du mode de séchage

5.1.1 Méthodes de séchage

Une première campagne de mesures du coefficient de diffusion a été réalisée en séchant au préalable les échantillons à 105°C.
Nous avons utilisé le mode opératoire suivant pour éviter au maximum la fissuration :

- découpage des disques de 6,8 cm de diamètre et 8 mm d'épaisseur,
- premier séchage en étuve à 45°C jusqu'à équilibre ($\Delta m/m < 0,5\%$ sur 24h) atteint en général en une semaine,
- deuxième séchage en étuve à 60°C jusqu'à équilibre ($\Delta m/m < 0,5\%$ sur 24h) atteint en général en 2 à 3 jours,
- troisième séchage en étuve à 80°C jusqu'à équilibre ($\Delta m/m < 0,5\%$ sur 24h) atteint en général en 1 ou 2 jours,
- dernier séchage en étuve à 105°C jusqu'à équilibre ($\Delta m/m < 0,05\%$ sur 24h) atteint en général en 1 ou 2 jours.

Les échantillons sont ensuite placés dans un dessiccateur avec des gels de silice pour maintenir une humidité relative inférieure à 3%. Une sonde permet de surveiller l'humidité relative qui conditionne la fréquence de régénération des sels pour éviter toute prise d'humidité et une éventuelle carbonatation.
Une deuxième campagne de mesures a ensuite été effectuée sur des échantillons séchés à 80°C.
Le mode opératoire est le même que précédemment avec un dernier séchage à 80°C. Le mode de stockage est également identique.
Enfin, une troisième campagne a été menée pour équilibrer les échantillons dans des dessiccateurs avec une solution saline de Chlorure de Lithium pour maintenir une humidité relative à 12%, où les pertes de masse ont été suivies pendant 2 ans (Figure 5 - 1). Ces dessiccateurs sont placés dans une chambre à 20°C comme cela a été décrit au chapitre 2.

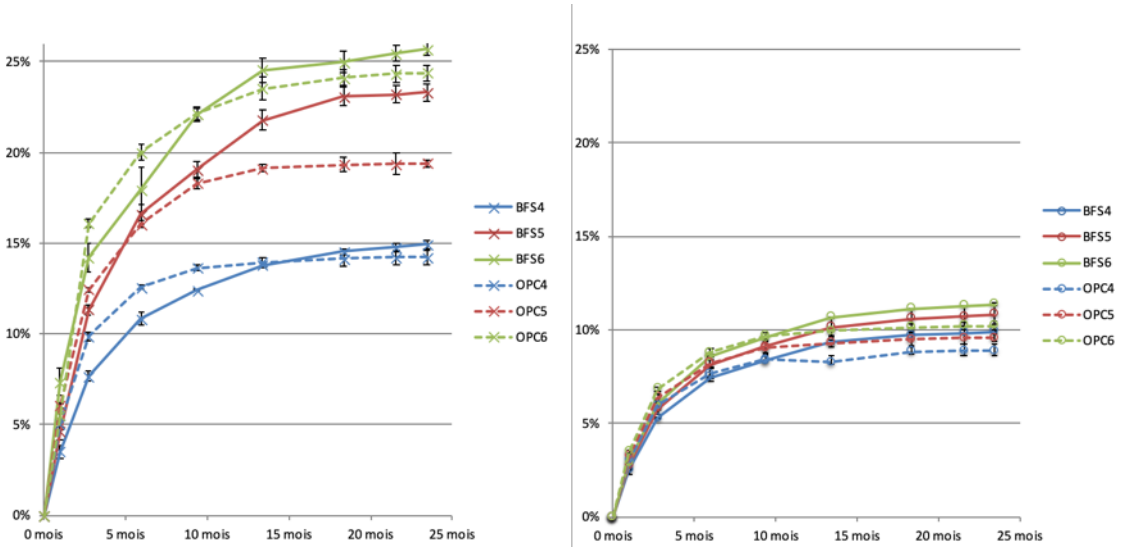
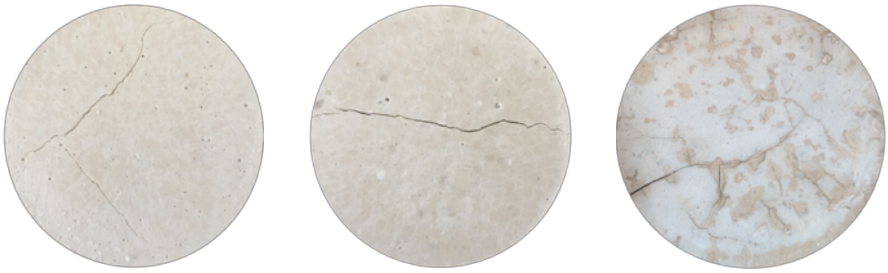


Figure 5 - 1 : Suivis de perte de masse dans le dessiccateur à HR=12% pour les pâtes (à gauche) et les mortiers (à droite)

5.1.2 Étude de la fissuration due au séchage

5.1.2.1 Fissuration des pâtes

Une analyse visuelle après les trois modes de séchage (105°C, 80°C et 12% de HR) a révélé des fissures sur certains échantillons de pâte. Cette fissuration était sans aucun doute une conséquence du gradient de retrait de séchage entre la surface et le cœur de l'échantillon. Des disques BFS et OPC ont été affectés indifféremment par ce phénomène (Figure 5 - 2).



(a) (b) (c)

Figure 5 - 2 : Fissures observées après séchage à 105°C sur échantillons sains, pour un disque de pâte OPC5 (a), de pâte OPC6 (b) et de pâte BFS6 (c)

Nous avons donc dans un premier temps séparé les échantillons par analyse visuelle en regroupant les disques en quatre catégories :

- échantillons rompus en plusieurs morceaux,
- échantillons avec fissures traversantes,
- échantillons avec des fissures ou du faïençage à priori non traversant,
- échantillons sans fissures ou sans faïençage visible.

Nous définissons la notion de fissures traversantes par analyse d'image. Pour les disques fissurés, nous prenons une photo de la face supérieure et une photo de la face inférieure. Ces images sont ensuite superposées pour rechercher une concordance. Une fois que ces fissures traversantes sont identifiées, nous les observons au microscope optique (Figure 5 - 3) et avec un grossissement de x50, nous les quantifions. L'ensemble de ses mesures nous conduit à trouver que les fissures traversantes sont en général supérieures à 150µm.

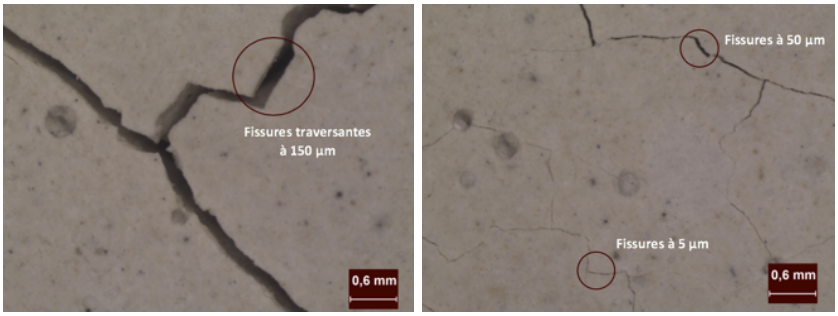


Figure 5 - 3 : Exemples de fissurations pour une pâte OPC6

Le Tableau 5 - 1 donne la répartition de ces quatre catégories.
Bien évidemment, cette analyse visuelle est subjective car elle n'intègre pas toute une gamme de fissures invisibles à l'œil nu mais elle nous permet d'éliminer une partie des échantillons. En effet, nous décidons par la suite de ne pas tester les échantillons rompus ni les échantillons avec une fissure traversante marquée.
Nous constatons donc que le mode de séchage a une influence importante sur la fissuration des échantillons malgré les précautions prises en utilisant un mode de séchage par paliers

pour les séchages à 80°C et 105°C. Par contre, le mode de séchage avec la solution saline de Chlorure de Lithium permet de garder tous les échantillons sans endommagement.

Tableau 5 - 1 : Répartition des échantillons de pâtes en quatre catégories de fissuration

Type des pâtes	Mode de séchage	Échantillons rompus	Échantillons avec fissures traversantes	Échantillons avec fissures non traversantes	Échantillons sans fissures visibles
OPC	Étuve ventilée à 105°C	33%	25%	25%	17%
	Étuve ventilée à 80°C	17%	17%	33%	33%
	12% HR et 20°C	0%	0%	33%	67%
BFS	Étuve ventilée à 105°C	33%	33%	25%	8%
	Étuve ventilée à 80°C	25%	17%	42%	17%
	12% HR et 20°C	0%	0%	50%	42%

Après ce premier filtre, nous faisons une analyse au microscope optique (grossissement x50) pour permettre de quantifier la fissuration sur les pâtes étudiées. Avec un logiciel d'analyse d'image, en filtrant les images acquises et en calibrant les seuils de saturation, il a été possible d'obtenir pour tous les disques séchés des images comme sur la Figure 5 - 4.

Figure 5 - 4 : Exemples de traitement d'images pour quantifier les dimensions et la fraction surfacique des fissures

A partir de ces analyses d'images, il est possible de déterminer différents paramètres concernant l'ouverture des fissures (Tableau 5 - 2). La longueur et la largeur des fissures ont été mesurées sur chaque échantillon et moyennées par le nombre d'échantillons testés.

Tableau 5 - 2 : Quantification de l'ouverture des fissures en fonction du mode de séchage

	Largeur moyenne des fissures par échantillon (µm)			Longueur moyenne d'ouverture de fissures par échantillon (mm)			Aire moyenne de fissures par échantillon (mm^2)		
	105°C	80°C	12% HR	105°C	80°C	12% HR	105°C	80°C	12% HR
OPC4	48 µm (± 5)	26 µm (± 4)	5 µm (± 2)	32 mm (± 6)	15 mm (± 3)	4 mm (± 1)	26 mm^2 (± 5)	15 mm^2 (± 4)	5 mm^2 (± 3)
OPC5	61 µm (± 4)	35 µm (± 5)	6 µm (± 3)	44 mm (± 3)	17 mm (± 5)	4 mm (± 1)	35 mm^2 (± 8)	21 mm^2 (± 6)	9 mm^2 (± 2)
OPC6	68 µm (± 5)	43 µm (± 6)	9 µm (± 2)	51 mm (± 6)	21 mm (± 3)	6 mm (± 1)	38 mm^2 (± 4)	22 mm^2 (± 4)	10 mm^2 (± 2)
BFS4	52 µm (± 7)	31 µm (± 8)	4 µm (± 2)	39 mm (± 5)	18 mm (± 3)	3 mm (± 2)	49 mm^2 (± 3)	41 mm^2 (± 4)	8 mm^2 (± 1)
BFS5	65 µm (± 9)	38 µm (± 5)	7 µm (± 1)	49 mm (± 6)	19 mm (± 6)	5 mm (± 3)	55 mm^2 (± 4)	48 mm^2 (± 5)	15 mm^2 (± 5)
BFS6	64 µm (± 8)	49 µm (± 7)	8 µm (± 2)	58 mm (± 7)	25 mm (± 4)	8 mm (± 2)	62 mm^2 (± 3)	47 mm^2 (± 5)	16 mm^2 (± 3)

Nous constatons une fissuration des échantillons qui est plus marquée pour les pâtes BFS. Nous pouvons conclure à une plus forte sensibilité, quel que soit le mode de séchage, des pâtes avec du laitier. Nous présentons sous la forme d'un histogramme (Figure 5 - 5) la quantification de la surface d'ouverture des fissures pour observer que le mode de séchage peut réduire la fissuration de manière significative.

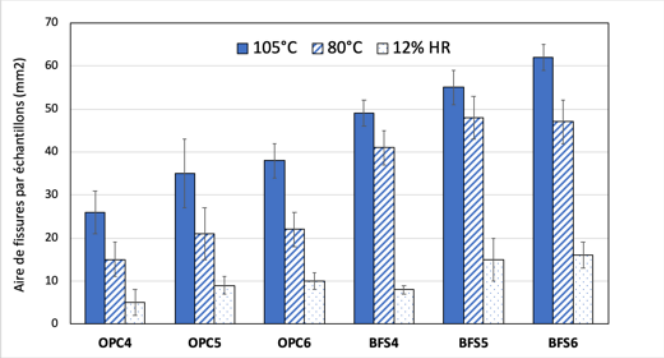


Figure 5 - 5 : Comparaison de la surface d'ouverture de fissures en fonction du mode de séchage

Pour la suite, nous ne traiterons pas les disques les plus fissurés (c'est-à-dire avec des fissures larges et croisées) avec le dispositif de diffusion.

5.1.2.2 Fissuration des mortiers

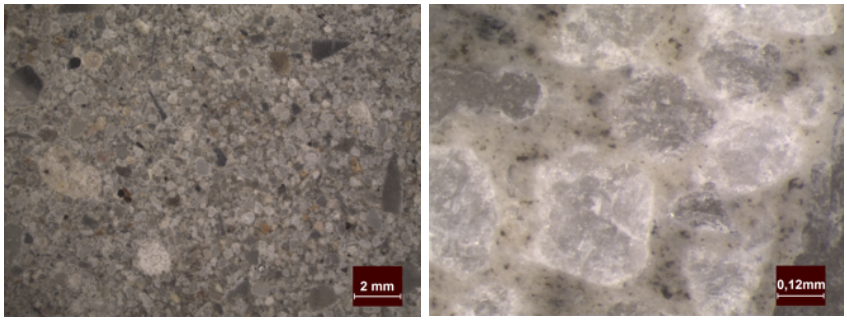


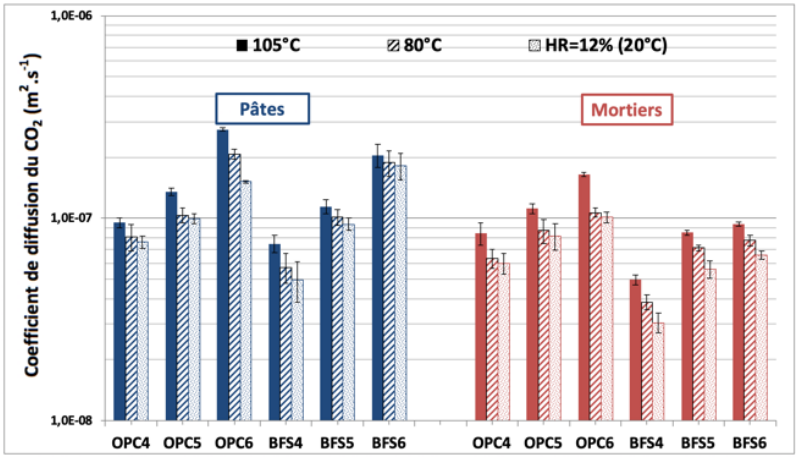
Figure 5 - 6 : Imagerie optique sur mortiers OPC6 séchés à 105°C

Les mortiers semblent bien moins sensibles à la fissuration car l'analyse optique (grossissement x50) ne montre aucune fissuration apparente et cela quel que soit le mode séchage et la composition. La Figure 5 - 6 donne un exemple de visualisation optique de la surface d'un échantillon OPC6.

5.1.3. Détermination du coefficient de diffusion du CO_2

Les coefficients de diffusion déterminés pour les trois méthodes de séchage sont présentés sous forme d'histogramme dans la Figure 5 - 7.

Figure 5 - 7 : Comparaison des coefficients de diffusion selon le mode de séchage



Nous notons une sensibilité relative du mode de séchage sur le coefficient de diffusion. Ainsi, pour un même matériau, plus le mode de séchage est « doux », plus le coefficient de diffusion est faible.
Ces résultats s'expliquent par le fait qu'à 80°C, mais surtout qu'à 12% de HR, les matériaux ont encore de l'eau libre dans leur réseau poral, ce qui freine la diffusion du CO_2.
Par contre, le séchage à 80°C et surtout à 105°C, malgré son caractère progressif, engendre dans les matériaux un gradient de dessiccation qui peut provoquer de la fissuration et donc favoriser la diffusion du CO_2 comme discuté dans la suite.
Ce phénomène a été observé quelle que soit la composition étudiée.

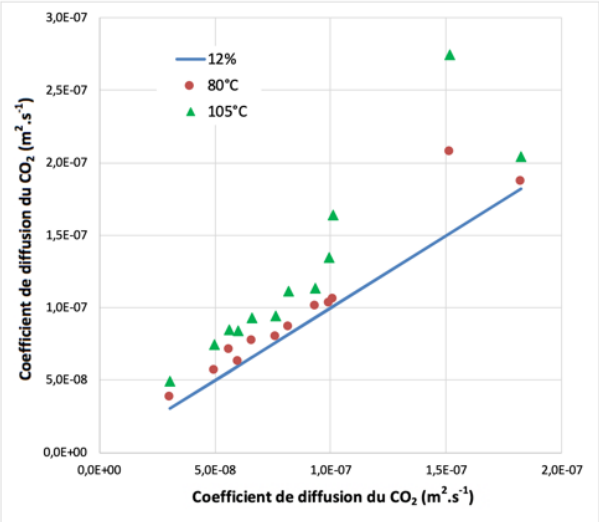


Figure 5 - 8 : Comparaison des coefficients de diffusion selon le mode de séchage pour les mortiers par rapport aux coefficients de diffusion obtenus par séchage à 12% de HR

Cependant, en regardant plus finement les résultats et notamment les marges d'erreur, on constate que les résultats des coefficients de diffusions de la Figure 5 - 7 sont relativement proches, notamment entre un séchage à 80°C et une mise à l'équilibre à 12% de HR.

Sur la Figure 5 - 8, nous pouvons visualiser les coefficients de diffusion selon le mode de séchage (à 105°C en vert et 80°C en rouge) par rapport aux coefficients de diffusion mesurés après une séchage à 12% de HR (droite bleue).
Pour les deux modes de séchage thermique, nous sommes au-dessus du mode de séchage par gradient d'HR et dans certains cas, notamment pour le séchage à 105°C la différence est relativement importante.

Il semble donc que même si visuellement, il n'y a pas de fissurations sur les mortiers testés, le mode de séchage favorise la diffusion du CO_2 dans le matériau. Nous supposons que les séchages thermiques provoquent une fissuration très fine notamment aux niveaux des interfaces entre la pâte et les grains de sables (ITZ). Ce phénomène a été montré par plusieurs auteurs ([WONG et al., 2009] et [WU et al., 2015]) qui, par imbibition de résine fluorescente, ont pu faire apparaître une fissuration sur l'ITZ.

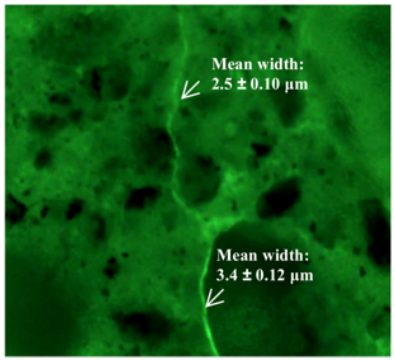


Figure 5 - 9 : Visualisation de la fissuration à l'ITZ pour des mortiers par imbibition de résine fluorescente [WU et al.*, 2015]*

6.1.4 Bilan

Nous concluons que le mode de séchage a une influence non négligeable sur les coefficients de diffusion mesurés. La fissuration des échantillons sous séchage thermique semble difficile à gérer. Cependant, on peut admettre qu'à 80°C, même si la fissuration existe encore, les résultats montrent des coefficients relativement proches de ceux obtenus par équilibrage avec solution saline à 12% d'humidité relative.
Pour la suite, nous nous baserons sur les résultats obtenus à 80°C. Ce choix permet de limiter fortement l'influence de la fissuration mais cela nous amène à ne pas avoir totalement séché l'eau libre contenue dans les échantillons. De plus, la présence d'eau résiduelle dans la structure poreuse pourrait engendrer de la carbonatation pendant la diffusion du CO_2. Cette possible carbonatation peut être négligée si l'on considère qu'à 80°C, les matériaux auront des degrés de saturation très faibles (de l'ordre de quelques pourcents) et ce que montre la littérature : les réactions de carbonatation ne débutent qu'à partir d'un degré de saturation de 20% en moyenne ([THIERY, 2005], [NAMOULNIARA, 2015]).

5.2 Étude sur matériaux non carbonatés

La Figure 5 - 10 récapitule l'ensemble des résultats des coefficients de diffusion obtenus après un séchage à 80°C sur des matériaux non carbonatés et non fissurés ou présentant juste un faïençage de surface non traversant visuellement.

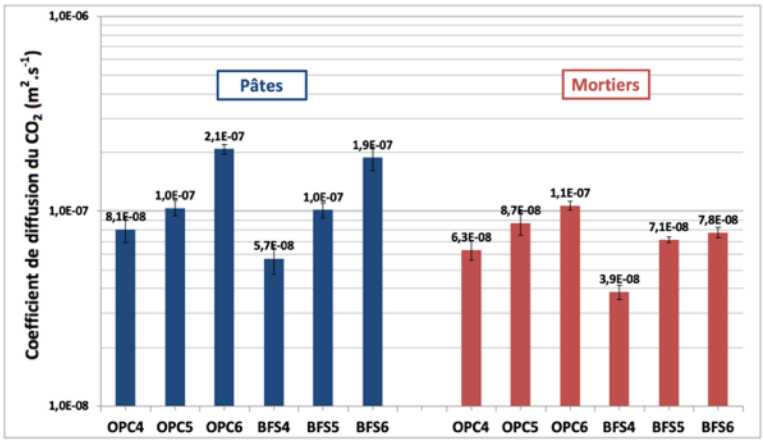


Figure 5 - 10 : Influence de la microstructure et de la composition sur le coefficient de diffusion (séchage à 80°C)

5.2.1 Influence de la microstructure

La diffusion du CO_2 dans les matériaux de cette étude est fortement liée à la structure porale qui est elle-même dépendante de la composition : rapport E/L, nature du liant et volume de pâte.
La Figure 5 - 11 donne une évolution des coefficients de diffusion en fonction du rapport E/L qui est cohérente avec l'augmentation de l'espace poreux disponible à la diffusion.
Le coefficient de diffusion de la pâte OPC5 est 50% plus grand que celui de la pâte OPC4 et 50% plus petit que la pâte OPC6.
L'écart entre les coefficients est croissant pour les deux rapports E/L successifs.

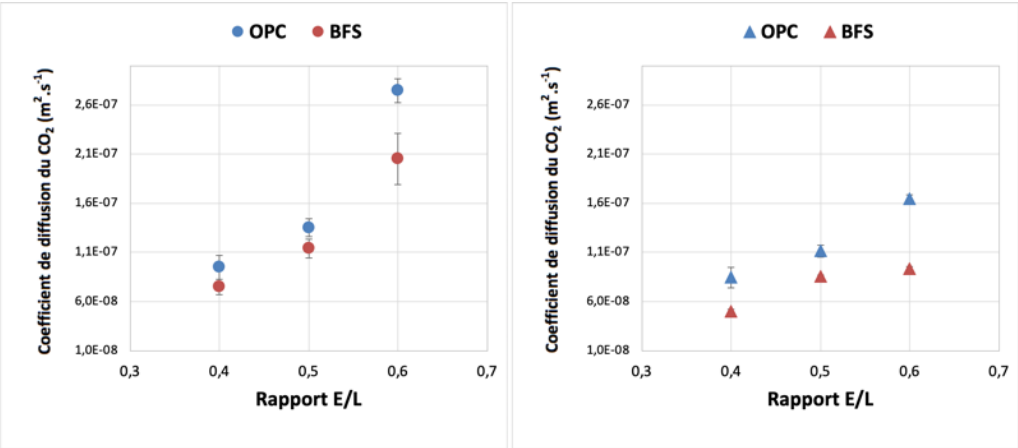


Figure 5 - 11 : Influence du rapport E/L sur le coefficient de diffusion : pâtes (à gauche) et mortiers (à droite)

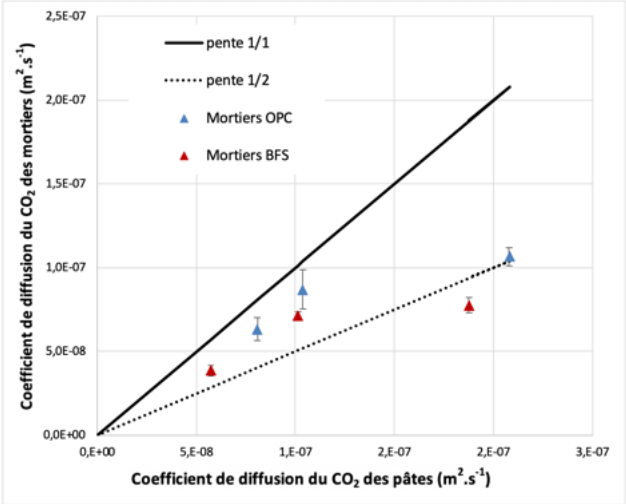


Figure 5 - 12 : Corrélation entre coefficient de diffusion des pâtes et des mortiers

La Figure 5 - 12 illustre le rapport des coefficients de diffusion mesurés sur les coefficients de diffusion des pâtes. Les mortiers des échantillons ont un volume de pâte de 50%, connaissant le coefficient de diffusion des pâtes (ligne noire sur la figure) nous pourrions supposer que le coefficient de diffusion « théorique » pour les mortiers correspondants, soit égal au coefficient de la pâte divisé par deux (ligne en pointillés). Ce phénomène de dilution peut s'exprimer sous la relation (5 - 1) où V_{agg} représente le volume d'agrégat.

$$D_e^{mortier} = D_e^{pâte}\left(1 - V_{agg}\right)^d \qquad 5 - 1$$

Pour une dilution parfaite due aux agrégats, le coefficient empirique d est égal à 1 (c'est ce que nous visualisons au travers de la ligne noire en pointillés sur la Figure 5 - 12).
Cependant, nous voyons que pour les mortiers de type OPC, nous sommes au-dessus et il en est de même pour les mortiers de type BFS sauf pour le BFS6 où l'on a un coefficient plus faible.
L'ajout d'agrégat n'a pas qu'un rôle de dilution mais il va aussi modifier la tortuosité du réseau poreux en rallongeant notablement le parcours moyen de la diffusion.
De plus, l'interconnexion de l'ITZ joue aussi un rôle en plus de la dilution et la tortuosité, puisqu'elle participe plutôt à augmenter les coefficients de diffusion des mortiers avec l'ajout de granulats.
Par exemple, pour prendre en compte à la fois la dilution et l'impact sur la tortuosité de l'ajout de granulats sur la diffusion de l'eau tritiée (HTO) dans les matériaux de type OPC, [BAJA, 2016] calcule expérimentalement le coefficient d à 0,865.

Il semble donc que les granulats n'ont pas qu'un simple rôle de dilution sur le coefficient de diffusion mais que les ITZ jouent un rôle d'accélérateur de la diffusion dans la majorité des cas (sauf pour le mortier BFS6).
Ces résultats sont en accord avec la littérature et notamment les travaux de [WONG *et al.*, 2009] que l'on résume sur la Figure 5 - 13 qui justifient l'augmentation du coefficient de diffusion de ses mortiers pour un faible volume d'agrégat par le rôle important de l'ITZ.

Figure 5 - 13 : Influence du volume de pâte

5.2.2 Relation entre le coefficient de diffusion et la porosité à l'eau

Nous allons maintenant étudier l'influence de la porosité à l'eau vis-à-vis du coefficient de diffusion. La Figure 5 - 14 présente, pour nos 12 compositions, les coefficients de diffusion en fonction de leur porosité à l'eau.

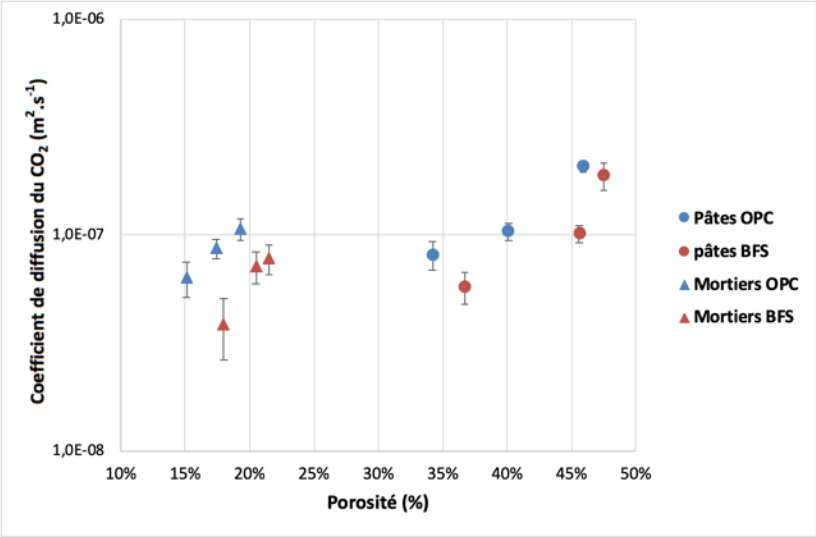


Figure 5 - 14 : Relation entre coefficient de diffusion et porosité à l'eau

Il est intéressant de noter qu'à porosité presque équivalente, notamment pour les mortiers, les échantillons OPC ont un coefficient de diffusion supérieur aux échantillons BFS, ce qui s'explique par la structure poreuse plus fine des BFS.

Pour évaluer cela, les coefficients de diffusion sont tracés sur la Figure 5 - 15 en fonction du mode poral principal obtenu par PIM dans le chapitre 2.
Nous remarquons l'influence de la distribution porale car que plus les réseaux poreux sonf fins (pic porale petit) et plus les coefficients de diffusion diminuent.

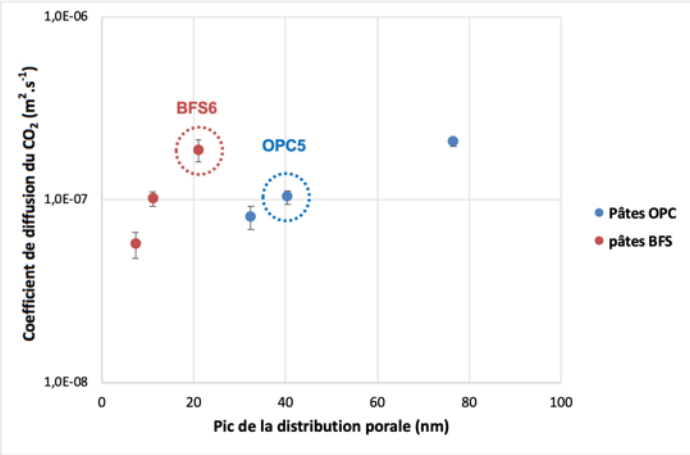


Figure 5 - 15 : Relation entre coefficient de diffusion et pic de distribution porale issus de la PIM

Sur la Figure 5 - 15, nous avons repéré la pâte OPC5 et la pâte BFS6 qui ont la même porosité à l'eau mais qui, à mode poral principal différent (plus fin pour le BFS), nous donnent des coefficients de diffusion différents. Cela montre bien l'influence de la distribution porale sur le coefficient de diffusion.
Nous verrons au Chapitre 6, les différents modèles existants pour calculer le coefficient de diffusion effectif. Cependant, l'un des modèles les plus utilisés [MILLINGTON, 1959] propose de définir pour les échantillons secs le coefficients de diffusion effectif en fonction du coefficient de diffusion libre et de la porosité de l'échantillon par la relation :

$$D_{CO_2} = D^0_{CO_2} \cdot \emptyset^a \qquad 5 - 2$$

Avec : $D^0_{CO_2}$ le coefficient de diffusion du CO2 dans l'air égal à 1,6.10^{-5} m^2.s^{-1}
$\emptyset$ la porosité du matériau cimentaire
a un coefficient empirique de calage

[THIERY, 2005], à partir des essais de [PAPADAKIS *et al.*, 1991], propose 2,74 comme valeur pour le coefficient a. Cette valeur a été obtenue sur des mortiers CEM I totalement carbonatés. Pour notre part, la Figure 5 - 16 montre que la valeur du coefficient a dépend du type de liant utilisé et nous obtenons des valeurs légèrement supérieures. Il est à noter que nos valeurs sont obtenues sur des matériaux non carbonatés.

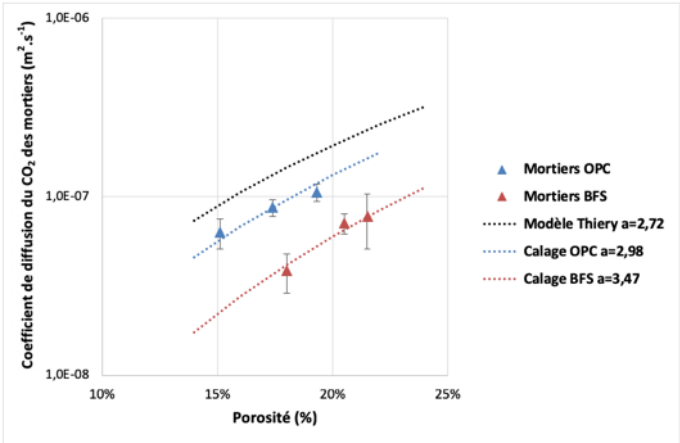


Figure 5 - 16 : Calage du coefficient a pour les mortiers

La Figure 5 - 17 nous montre les valeurs du coefficient de calage a dans le cas de nos pâtes et les résultats s'éloignent encore plus des valeurs de Thiéry pourtant utilisées dans différentes études pour des pâtes.

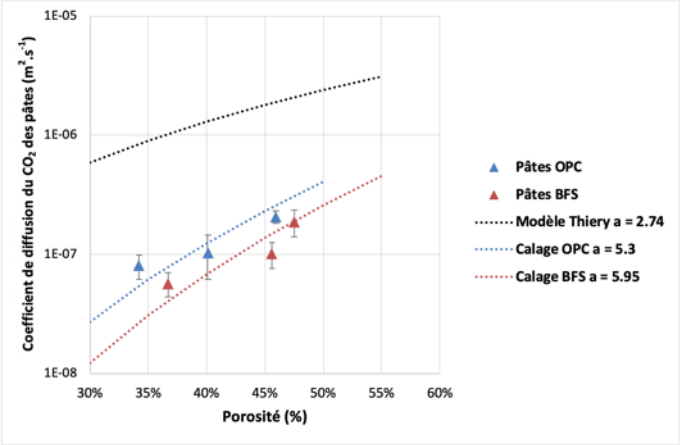


Figure 5 - 17 : Calage du coefficient a pour les pâtes

Ainsi, les modèles qui ne prennent en compte que la porosité pour calculer le coefficient de diffusion des matériaux secs sont incomplets. Nous pouvons emettre l'hypothèse que le coeffiicient a devrait prendre en compte le type de liant.

[BOUMAAZA *et al.*, 2018] arrive à la même conclusion et propose aussi plusieurs valeurs en fonction du type de liant :

- a = 5,5 pour des pâtes de type OPC contre 5,3 pour notre étude,
- a = 6,8 pour des pâtes de type BFS (substitution du CEMI à 50%) contre 5,95 pour notre étude,
- a = 7,5 pour des pâtes de type OPC avec substitution à 10% de fumée de silice.

Nous constatons donc que pour des mortiers et pour des pâtes, le coefficient de calage est supérieur à celui du modèle de Thiéry. En fonction du type de liant, la valeur de a peut ainsi varier de 15 à 35%.

5.3 Étude sur matériaux carbonatés

5.3.1 Méthode de carbonatation

Les échantillons des 12 compositions ont été soumis à deux campagnes d'essais en carbonatation accélérée et à deux campagnes de carbonatation naturelle, dont on rappelle ici les grands paramètres (le protocole est détaillé en section §2.3.2.3) et que l'on schématise sur la Figure 5 - 18 :

- une campagne à 50% de concentration en CO_2 pour une carbonatation complète à 65% d'humidité relative pendant 1 mois, puis un séchage à 105°C,
- une campagne à 3% de concentration en CO_2 pour réduire l'écart entre carbonatation accélérée et carbonatation naturelle avec encore une fois la recherche d'une carbonatation complète obtenue en 3 à 4 mois selon les compositions, puis un séchage plus « doux » à 80°C.

Dans les deux cas, les échantillons ont été séchés à 45°C en étuve ventilée pendant 48h avant mise en carbonatation.

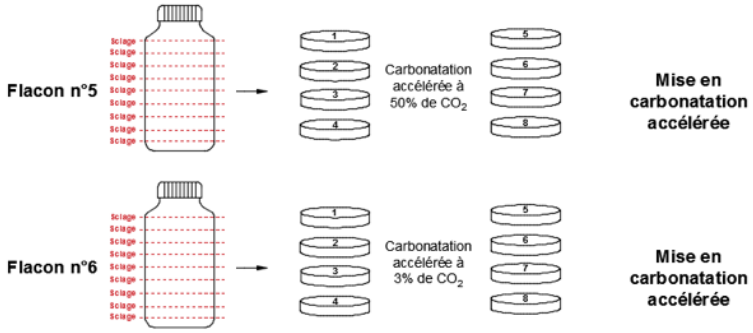


Figure 5 - 18 : Schéma récapitulatif des échantillons préparés pour les campagnes de carbonatation

5.3.2 Caractérisation de la carbonatation

5.3.2.1 Résultats du préconditionnement

Les prétraitements des échantillons à 45°C avant la mise en carbonatation accélérée baisse la teneur en eau des échantillons et l'on peut déterminer une perte de masse avant carbonatation (Figure 5 - 19).

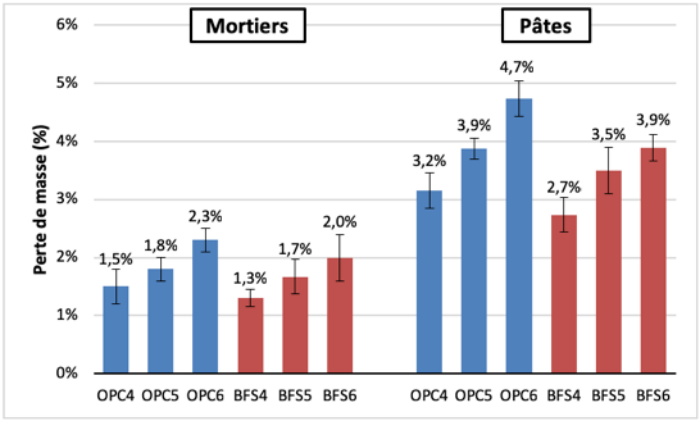


Figure 5 - 19 : Perte de masse des échantillons après prétraitement à 45°C pendant 48h

Ces pertes de masse en 48h sont en cohérence avec les observations du Chapitre 3. En effet, le séchage est plus rapide pour les OPC par rapport aux BFS. Cela s'explique principalement par la finesse de la microstructure des BFS.

5.3.2.2 Suivi de masse en cours de carbonatation

Nous présentons ensuite l'ensemble des variations de masse déterminées pendant la carbonatation accélérée à 3% et à 50%. Cette variation de masse est due à la fois aux transferts hydriques qui se prolongent (notamment dû au fait que l'étuvage a rendu la peau du matériau plus sèche que l'ambiance à 65%) et à la fixation de CO_2. En effet, il existe encore des transferts hydriques car l'équilibre n'est pas atteint avant la mise en enceinte de carbonatation. Cependant, le pré conditionnement est suffisant pour amorcer la carbonatation et un gain de masse liée à la formation de carbonates de calcium et à la fixation du CO_2.

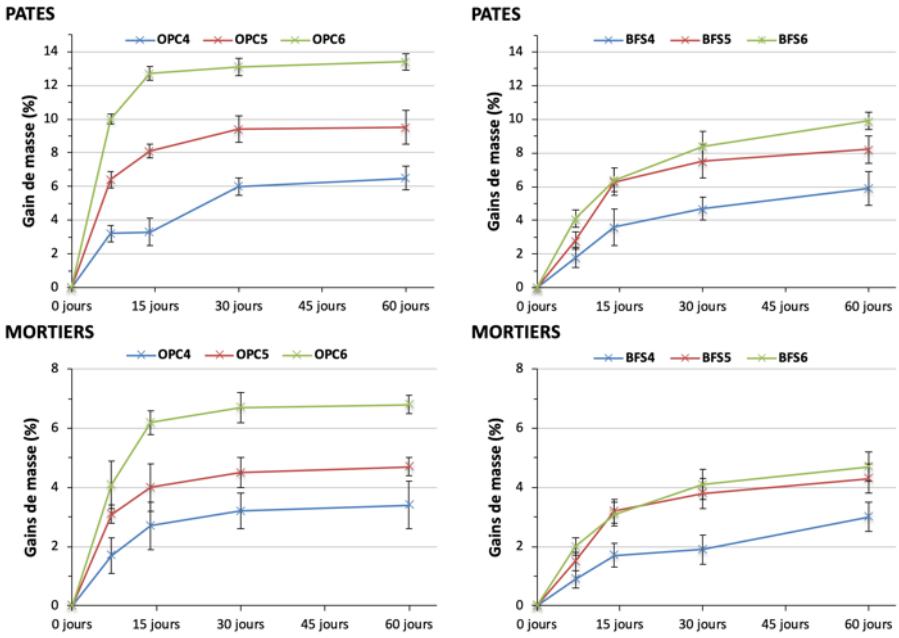


Figure 5 - 20 : Variations de masse des échantillons durant la carbonatation accélérée à 50% de CO_2

La Figure 5 - 20 montre un gain de masse (variation de masse positive) enregistré durant la phase de carbonatation à 50% de CO_2 quel que soit le matériau.
Pour les pâtes et les mortiers OPC, nous observons une stabilisation de la masse à 30 jours qui semble indiquer que la carbonatation est quasiment terminée.
Concernant les matériaux BFS, la prise de masse est moins rapide et on peut considérer que l'équilibre est plus long à être atteint (entre 1 et 2 mois). Cela peut s'expliquer par la structure plus fine des échantillons BFS et comme on l'a montré au Chapitre 3 sur le séchage, la finesse du réseau poreux va ralentir l'accessibilité des produits carbonatables.
Nous notons aussi que la différence de prise de masse entre pâtes et mortiers est cohérente : les mortiers testés ont un volume de pâte de 50% et, globalement, nous mesurons un gain pour les mortiers deux fois moins élevées que pour les pâtes.

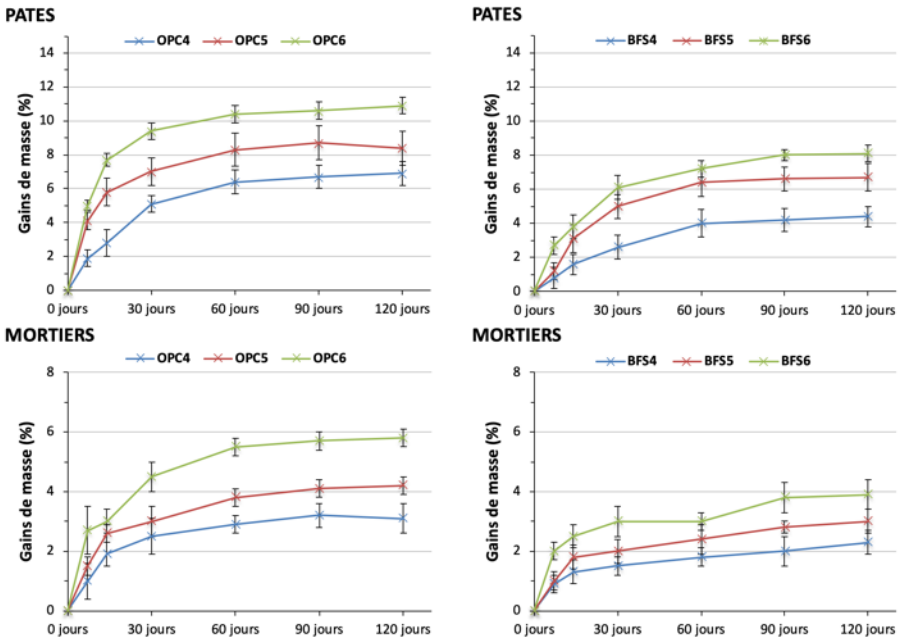


Figure 5 - 21 : Variations de masse des échantillons durant la carbonatation accélérée à 3% de CO_2

Pour les échantillons testés à 3% de CO_2, nous pouvons faire les mêmes observations que les échantillons testés à 50% de CO_2. Cependant, nous remarquons que la stabilisation de la masse est plus tardive, environ à 2 mois pour les OPC et à 3 mois pour les BFS. Cela est cohérent du fait de la concentration bien plus faible.

Bien évidemment, ces observations sont à prendre avec précautions car, comme l'a montré [NAMOULNIARA, 2015], le gain de masse en cours de carbonatation accélérée (à 50% de CO_2) n'est pas dû uniquement à la fixation du CO_2, en particulier dans le cas de matériaux au laitier.

5.3.2.3 Minéralogie

La Figure 5 - 22 présente les dTG (dérivées des thermogrammes) d'une pâte OPC et d'une pâte BFS de même rapport E/L en fonction des 2 modes de carbonatation. Le premier constat est d'avoir des résultats sensiblement proches au niveau des CSH et de la Portlandite concernant la carbonatation à 50% et à 3%. Alors que les résultats sont assez différents au niveau de la présence des carbonates de calcium.

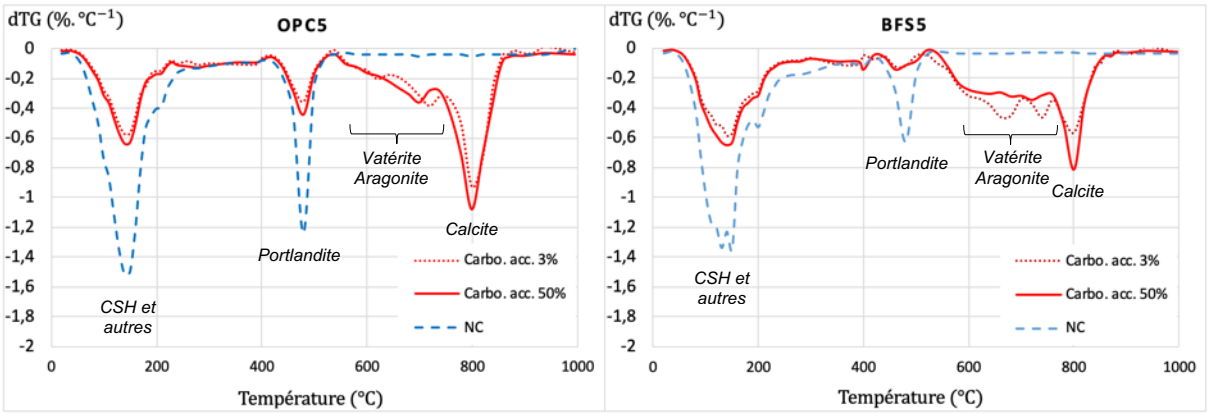


Figure 5 - 22 : Exemple de dTG pour une pâte OPC5 (à gauche) et une pâte BFS5 (à droite) en fonction du mode de carbonatation

Les dTG suggèrent donc la présence de polymorphes de carbonate de calcium (Calcite, Vatérite et Aragonite) car différents pics de décomposition apparaissent entre 550 et 1000°C. En effet, [THIERY, 2005] explique ces différents pics par ce polymorphisme et la présence de formes moins stables thermiquement de $CaCO_3$ que la Calcite. Dans le cas de la pâte au laitier, on remarque d'ailleurs que les carbonates se décomposent pour des températures plus faibles que dans le cas de la pâte OPC.

En utilisant les méthodes de quantification détaillée au Chapitre 2, nous calculons les quantités de Portlandite et de Carbonates de Calcium selon les deux modes de carbonatation.

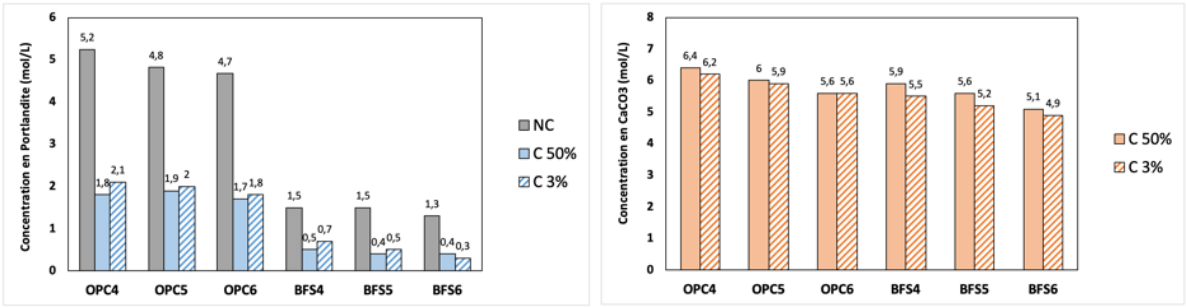


Figure 5 - 23 : Quantification de la Portlandite (à gauche) et des carbonates de calcium (à droite) en fonction du mode de carbonatation

Nous pouvons remarquer que la carbonatation n'est pas totale pour les OPC car il reste de la Portlandite pour les trois rapports E/C et cela malgré le fait d'une stabilisation de la prise de masse. Alors que pour les pâtes BFS, il y a quasiment disparition de la Portlandite.

Les évolutions minéralogiques induites par la carbonatation ont aussi été investiguées par DRX dans l'exemple d'une pâte OPC5 et d'une pâte BFS5 (Figure 5 - 24).

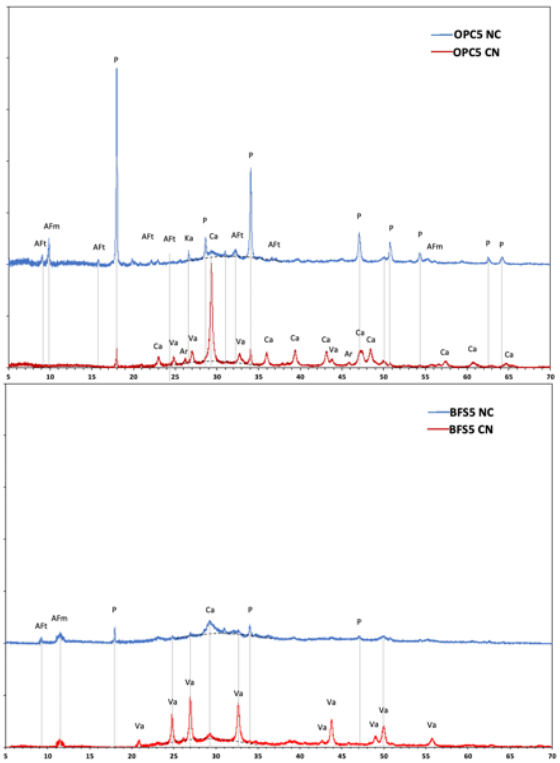
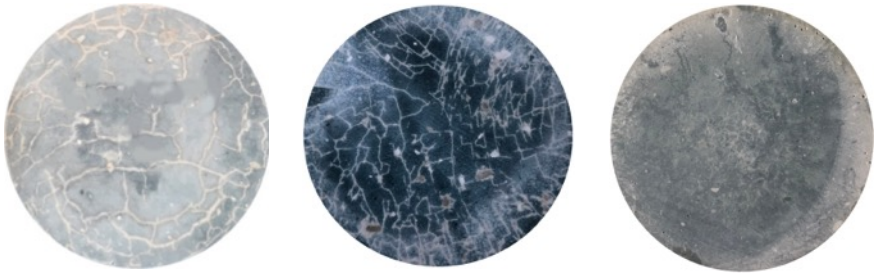


Figure 5 - 24 : Diffractogrammes d'une pâte OPC5 (en haut) et d'une pâte BFS5 (en bas) carbonatés naturellement (CN) et non carbonaté (NC)

Les analyses DRX mettent en évidence des modifications minéralogiques engendrées par la carbonatation telles que couramment observées. On relève notamment la disparition de la Portlandite dans le cas des OPC et des BFS. La dissolution des CSH est quand-à-elle caractérisée par la diminution du halo vitreux situé à des valeurs 2θ de 27° à 33°. L'ettringite (AFt) et les phases AFm se décomposent au profit de la précipitation de carbonates de calcium. Il est par contre intéressant de noter que, pour les OPC, le type de carbonate de calcium est de la calcite alors que, dans le cas des BFS, il y a majoritairement formation de vatérite.
Cette observation est cohérente avec ce que suggéraient les résultats d'ATG (certes réalisés pour un autre E/L). Également, cela va dans le sens de ce que nous avions montré dans le Chapitre 2 sur la caractérisation des matériaux sains avec la constatation que la différence majeure entre les OPC et les BFS venait de la teneur en Portlandite et en CSH. En effet, comme la littérature ([YOUNSI, 2011] et [AUROY, 2014]) nous le confirme, la carbonatation de la Portlandite va mener essentiellement à la formation de Calcite alors que la carbonatation des CSH va plutôt mener à la formation des phases métastables de $CaCO_3$ de type Vatérite et Aragonite.

5.3.3 Fissuration due à la carbonatation

Après la phase de carbonatation et avant le séchage à l'étuve, une analyse visuelle nous montre une certaine fissuration de surface (Figure 5 - 25) beaucoup moins marquée que pour les séchages vus en §5.1.2.



(a) (b) (c)

Figure 5 - 25 : Faïençages observés après carbonatation pour un disque de pâte OPC5 carbonaté à 50% (a), de pâte BFS4 carbonaté à 50% (b) et de pâte BFS6 carbonaté à 3% (c)

De plus, cette analyse visuelle nous montre un faïençage moins important pour les échantillons carbonatés à 3%. Nous avons réparti les échantillons suivant les catégories de fissuration adoptées en §5.1.2 dans le Tableau 5 - 3 et quantitativement, on constate bien un nombre d'échantillons fissurés plus important pour les pâtes carbonatées à 50%. Par contre pour les mortiers, l'analyse visuelle ne révèle rien.
La carbonatation provoque donc une seconde source de fissuration.
Ces fissures, ou plutôt ces faïençages, sont superficiels et non traversants. Pour confirmer cela, nous avons superposé les images de chaque face et nous n'avons pas retrouvé de concordance systématique entre les images.

Les pâtes semblent donc sensibles à la carbonatation et l'on note une sensibilité accrue pour les pâtes BFS quel que soit le mode de carbonatation.

Tableau 5 - 3 : Quantification de l'ouverture des fissures en fonction du mode de carbonatation (avant séchage)

Type des composition	Mode de Carbonatation	Échantillons cassés	Échantillons avec fissures traversantes	Échantillons avec fissures supposées non traversantes	Échantillons sans fissures visibles
Pâtes OPC	50%	0%	0%	50%	50%
	3%	0%	0%	25%	75%
Pâtes BFS	50%	0%	0%	100%	0%
	3%	0%	0%	75%	25%
Mortiers OPC	50%	0%	0%	0%	100%
	3%	0%	0%	0%	100%
Mortiers BFS	50%	0%	0%	0%	100%
	3%	0%	0%	0%	100%

Cette fissuration peut provenir d'un retrait de dessiccation car les échantillons sont d'abord séchés légèrement à 45°C, puis placés dans les enceintes de carbonatation maintenue à 65% d'humidité relative. Il existe donc un gradient d'humidité qui se crée entre la surface et le cœur des échantillons. Cependant, ce gradient est moins important que celui créé lors d'un séchage direct en étuve à 80°C ou 105°C. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'équilibre est suffisamment lent pour que ce gradient de retrait de dessiccation soit très faible et que la cause principale de la fissuration provient d'un retrait de carbonatation.
De plus, nous obtenons des résultats différents pour les deux modes de carbonatation pour un même prétraitement (séchage à 45°C puis mise en équilibre à 65% de HR). Il y a donc bien une influence de la carbonatation et cela ne peut être dû qu'à un retrait de carbonatation. Ce retrait de carbonatation est d'autant plus important que la concentration en CO_2 est élevée car à 50% de CO_2, le nombre d'échantillons faïencés est de 1,5 à 2 fois plus important qu'avec une carbonatation à 3%.
Par contre, comme pour le séchage, l'analyse au microscope optique ne permet pas d'identifier des fissures sur les mortiers.

Après le prétraitement par carbonatation, les échantillons sont séchés à 105°C pour les échantillons carbonatés à 50% de CO_2 et à 80°C pour ceux carbonatés à 3%.

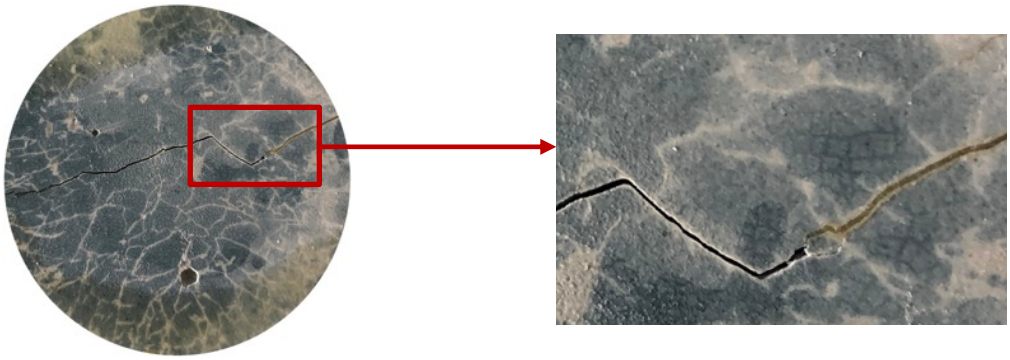


Figure 5 - 26 : Exemple de fissuration thermique (séchage à 105°C) se propageant sur une pâte BFS5 carbonatée à 50% de CO_2 et faïencée

Ce traitement thermique engendre de nouvelles fissures et faire apparaître des fissures traversantes comme on peut le voir sur l'exemple de la Figure 5 - 26, que l'on résume dans le Tableau 5 - 4 : Quantification visuelle de la fissuration des pâtes et des mortiers selon le mode de carbonatation (après séchage).

Tableau 5 - 4 : Quantification visuelle de la fissuration des pâtes et des mortiers selon le mode de carbonatation (après séchage)

Type des composition	Mode de Carbonatation	Échantillons cassés	Échantillons avec fissures traversantes	Échantillons avec fissures non traversantes	Échantillons sans fissures visibles
Pâtes OPC	50%	33%	33%	25%	8%
	3%	17%	17%	42%	25%
Pâtes BFS	50%	25%	42%	25%	8%
	3%	25%	25%	33%	17%
Mortiers OPC	50%	0%	0%	0%	100%
	3%	0%	0%	0%	100%
Mortiers BFS	50%	0%	0%	0%	100%
	3%	0%	0%	0%	100%

On retrouve des résultats sensiblement proches de ceux du Tableau 5 - 1 avec une ouverture de fissures plus prononcée pour les échantillons qui étaient fortement faïencés.
De plus, là encore, rien n'est visible au microscope optique concernant les mortiers.

5.3.4 Coefficients de diffusion

Pour la détermination des coefficients de diffusion, nous éliminons tous les échantillons cassés ou présentant des fissures traversantes selon notre classification.
Nous présentons ci-dessous la comparaison entre les coefficients de diffusion obtenus sur échantillons non-carbonatés et ceux obtenus sur échantillons carbonatés à 50% de CO_2 (Figure 5 - 27) et à 3% de CO_2 (Figure 5 - 28).

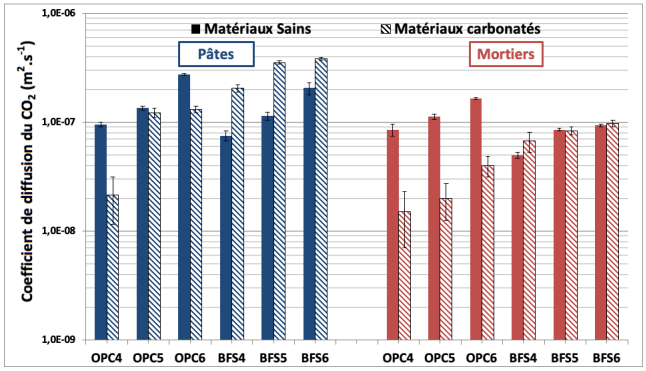


Figure 5 - 27 : Influence de la carbonatation à 50% de CO_2 sur la diffusion (matériaux séchés au préalable à 105°C)

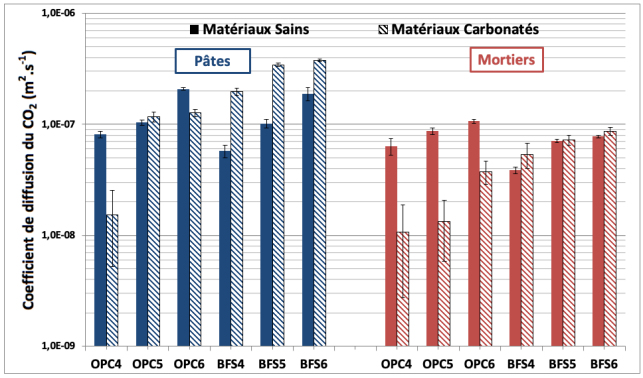


Figure 5 - 28 : Influence de la carbonatation à 3% de CO_2 sur la diffusion (matériaux séchés au préalable à 80°C)

5.3.5 Discussion

Concernant les matériaux OPC, on voit que les échantillons carbonatés ont une baisse de leur coefficient de diffusion, ce qui s'explique simplement par la baisse de la porosité. En effet, la production de carbonates de calcium va obstruer le réseau poreux et donc rendre le passage du CO_2 plus difficile.
Concernant les BFS, et malgré la baisse de la porosité accessible à l'eau, les coefficients de diffusion ont tendance à augmenter.
La première explication peut venir de la sensibilité plus importante des BFS à la fissuration. Cependant, on retrouve cette tendance aussi pour les mortiers qui, comme nous l'avons vu précédemment, ne présentent pas de fissurations visibles.
[NAMOULNIARA, 2015] obtenait les mêmes résultats concernant les pâtes avec des laitiers mais ses résultats n'étaient pas si nets concernant les pâtes de type OPC. Il avait utilisé des pâtes identiques aux nôtres avec des rapports E/L de 0,3 ; 0,4 et 0,5. Il constatait une baisse pour les pâtes OPC4 et 5 mais pour sa pâte, que l'on pourrait nommer OPC3 selon notre désignation, il remarquait une hausse.

Nos résultats sont aussi en accord avec [AUROY, 2014] qui observe une diminution de la perméabilité à l'eau des pâtes au CEM I après carbonatation mais il présente une tendance inverse pour des pâtes formulées avec un ciment au laitier (CEM III).

Nous pouvons résumer l'influence de la carbonatation en traçant le coefficient de diffusion en fonction de la porosité à l'eau des matériaux et en examinant les tendances sur la Figure 5 - 29 et la Figure 5 - 30. Que ce soit pour une carbonatation à 3% ou à 50%, les tendances sont les mêmes. Pour les pâtes, BFS l'augmentation du coefficient de diffusion est bien plus marquée, ce qui se justifie par leurs plus grandes sensibilités à la fissuration. Cependant pour les mortiers BFS, moins sensibles à la fissuration visible, nous constatons la même tendance à la hausse même si celle-ci est moins marquée.

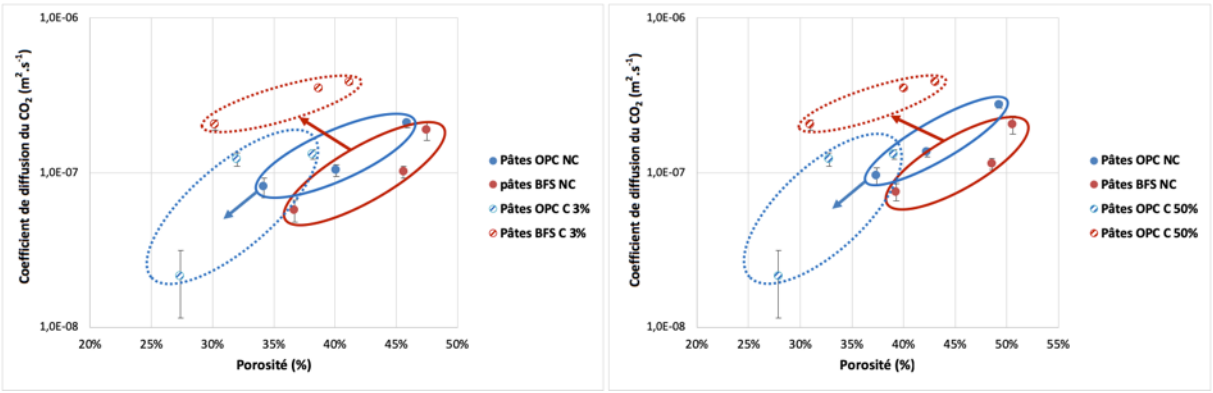


Figure 5 - 29 : Évolution des coefficients de diffusion des pâtes après carbonatation à 3% (à gauche) et à 50% (à droite)

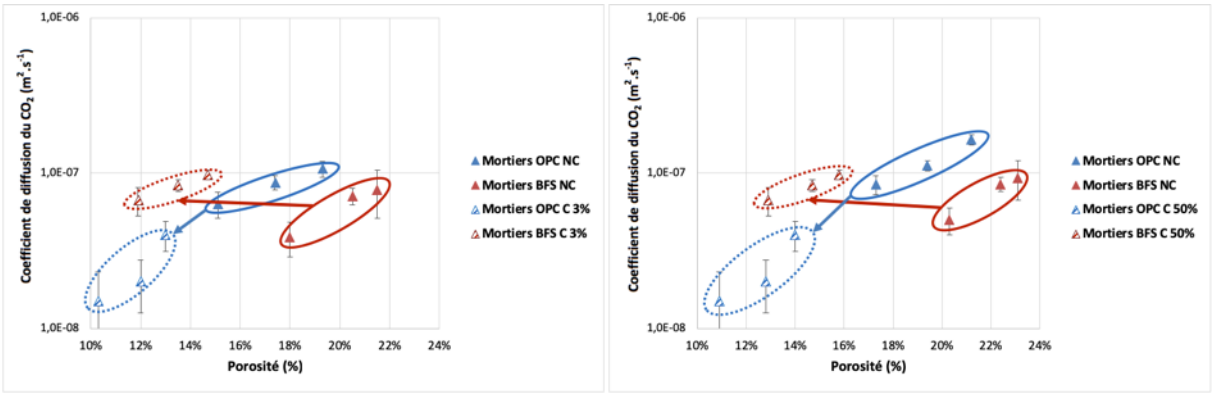


Figure 5 - 30 : Évolution des coefficients de diffusion des mortiers après carbonatation à 3% (à gauche) et 50% (à droite)

Une partie des résultats peut s'expliquer par la modification de la structure poreuse. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 5 - 31, la carbonatation modifie le mode poral principal qui se décale vers de plus petits diamètres pour les OPC mais qui fait apparaître des pores plus grossiers pour les BFS, relativement à leur structure initiale.

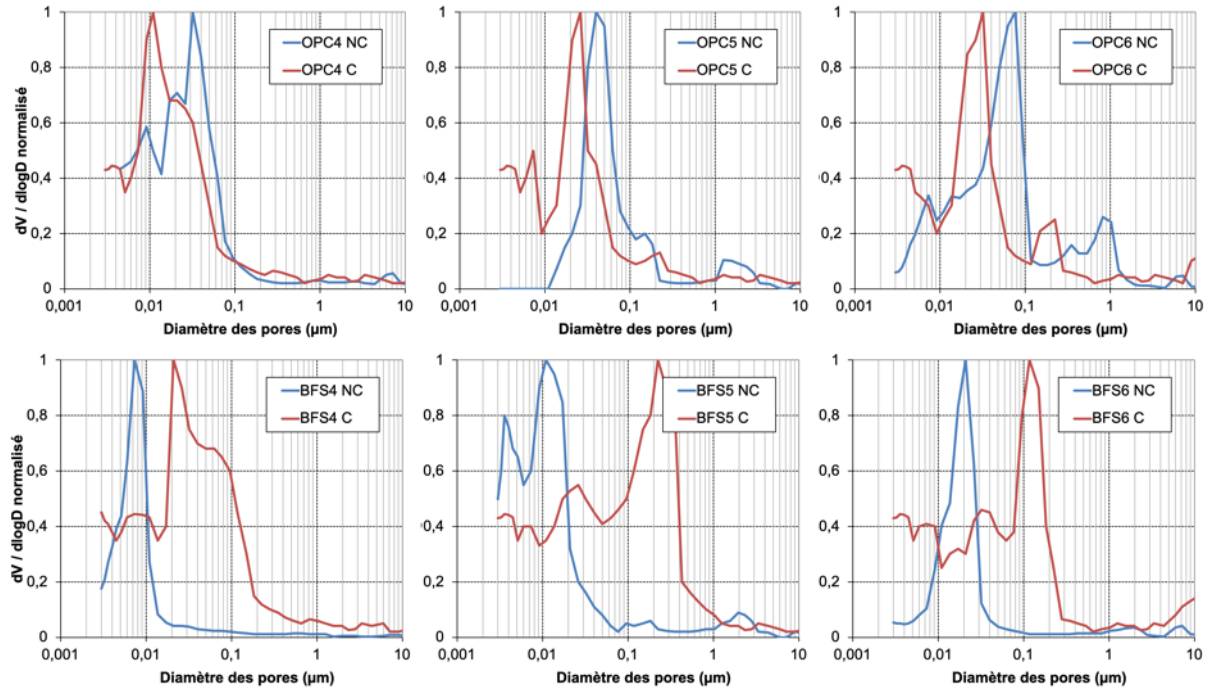


Figure 5 - 31 : Distribution porale des 6 pâtes non carbonatés (NC) et carbonatés à 50% (C)

Ainsi, l'effet bénéfique de la diminution de la porosité que l'on constate lors de la carbonatation quelle que soit la composition est contrebalancé par l'apparition d'un réseau poreux plus grossier et plus connecté pour les BFS.
[LEEMANN *et al.*, 2017] observe aussi une augmentation du coefficient de diffusion de l'O_2 sur des mortiers aux laitiers totalement carbonatés alors qu'il mesure une baisse pour des mortiers de type OPC.

Cependant, il faut noter que comme nous l'avons vu en §6.3.2 la fissuration peut jouer un rôle non négligeable. En effet, nous avons pu constater que les pâtes BFS sont plus sensibles à la fissuration et même si nous n'avons testé que des échantillons non fissurés visuellement ou juste avec un faïençage de surface, il est probable que cela ait un rôle sur le coefficient de diffusion.

La fissuration explique donc sans doute l'augmentation du coefficient de diffusion dans le cas des BFS mais la modification de la structure porale est un élément important à prendre en compte car l'apparition d'un réseau poreux plus connecté joue certainement aussi un rôle sur le coefficient de diffusion.
Pour étudier cet aspect, nous nous servirons d'un modèle de réseaux de pores pour représenter notre structure porale à partir de sa porosité totale et de sa distribution volumique obtenue par porosimétrie au mercure.

Si nous reprenons le modèle de [MILLINGTON, 1959] pour nos échantillons secs et carbonatés, nous pouvons définir de nouvelles valeurs pour le coefficient de calage a de l'équation 5 - 2.
Nous reportons sur la Figure 5 - 32 les valeurs des coefficients de diffusion des mortiers OPC et BFS non carbonatés (NC) et carbonatés à 3% de CO_2 (C3%) ainsi que les courbes de calage.

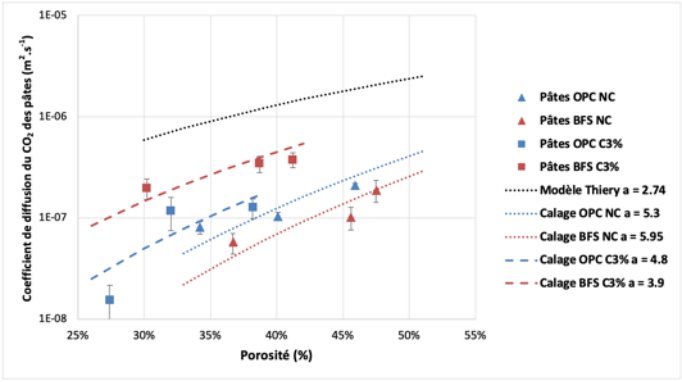


Figure 5 - 32 : Calage du coefficient a pour des pâtes non carbonatés (NC) et carbonatés (C3%)

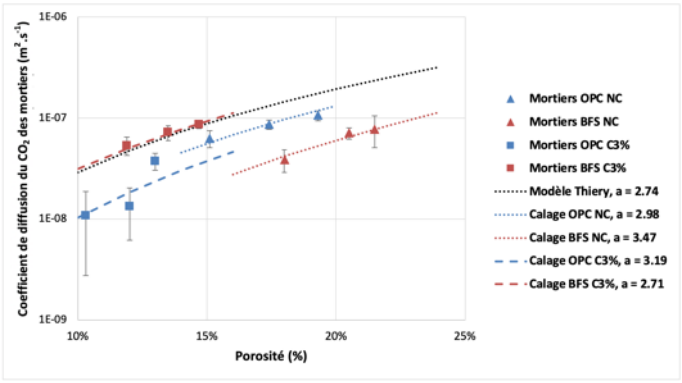


Figure 5 - 33 : Calage du coefficient a pour des mortiers non carbonatés (NC) et carbonatés (C3%)

Nous confirmons bien, un effet notable du liant sur le coefficient de diffusion et les modèles ne prenant en compte que la porosité pour calculer le coefficient de diffusion des matériaux secs sains ou carbonatés sont donc incomplets.

Tableau 5 - 5 : Valeurs du coefficient a

	Non carbonatés	Carbonatés à 3% de CO_2
Mortiers OPC	2,98	3,19
Mortiers BFS	3,47	2,71
Pâtes OPC	5,3	4,8
Pâtes BFS	5,95	3,9

5.4 Comparaison avec un modèle de réseaux de pores

5.4.1 Démarche

Les modèles de réseaux de pores (notés PNM pour Pore Network Models) ont été largement utilisés pour simuler divers processus physiques et chimiques. Le réalisme de cette modélisation, c'est-à-dire la précision de leurs prévisions, dépend dans une large mesure de la qualité de la correspondance entre l'espace des pores d'un milieu donné et le réseau de pores construit pour en être la représentation [XIONG *et al.*, 2016]. Il existe différentes techniques expérimentales pour caractériser l'espace des pores comme l'imagerie directe, la porosimétrie à intrusion de mercure et l'adsorption de gaz…
La porosimétrie au mercure est de loin la méthode la plus répandue pour caractériser les matériaux poreux dont les pores vont de 500 µm à 3 nm mais elle présente quelques limites car elle repose sur l'hypothèse que la matrice poreuse peut être représentée par un faisceau de pores cylindriques. En réalité, de nombreux pores ne sont accessibles que via des pores de plus petite taille et la pression nécessaire pour les envahir est plus importante et correspond à un rayon plus petit que celui du pore. Cet effet « bouteille d'encre » a pour conséquence de surestimer la proportion de pores de petite taille au détriment de l'estimation de pores plus gros.

Nous considérons donc la porosité ouverte obtenue par porosimétrie à l'eau et des distributions de tailles de pores obtenues par porosimétrie au mercure pour modéliser quatre types de structures porales (OPC5 et BFS5 carbonatés et non carbonatés).
Le choix de la porosité à l'eau est assumé bien que discutable car nous aurions pu prendre la porosité obtenue au mercure. Cependant même si les porosités à l'eau sont supérieures à celles au mercure, nous obtenons les mêmes tendances concernant les rapports E/L et la nature du liant.
Les distributions porales de ces matériaux sont données à la Figure 5 - 31 et nous émettons l'hypothèse que les modifications des pics ne sont pas dues à de la fissuration mais uniquement à la carbonatation.
Le modèle de réseau de pore permet à partir de ces données et de ces hypothèses d'en déduire le coefficient de diffusion effectif.

5.4.2 Génération des réseaux de pores

Les réseaux de pores sont une représentation géométrique simplifiée de la structure porale réelle. Un réseau consiste en un assemblage de pores (ici des sphères) reliés entre eux par des capillaires qui représentent les étranglements entre deux pores adjacents. Les pores et les capillaires sont représentés par des formes géométriques simples (typiquement des sphères, des tubes cylindriques...), ce qui permet de résoudre les équations de transfert au sein de ces éléments. Le réseau utilisé ici est de type « balls and sticks » [LUX et ANGUY, 2012] où les pores sont représentés par des sphères et les étranglements par des tubes cylindriques (que l'on appellera capillaires par la suite).
L'objectif est ici de générer un réseau de pores aléatoire dont la distribution de capillaires se rapproche le plus possible de la distribution de taille de pores obtenue par porosimétrie au mercure ([GENDRON *et al.*, 2009], [HAMAMI, 2009]). Une première particularité de cette distribution est qu'elle couvre une très large gamme de tailles de pores, ce qui rend l'utilisation de réseaux réguliers très peu adaptés. Nous utiliserons donc une méthode de génération développée au LaSIE [LUX et ANGUY, 2012], afin de générer des réseaux où les pores sont disposés de manière complétement aléatoire spatialement.

La distribution obtenue par porosimétrie au mercure, notée P^{CV} donne la fraction volumique occupée par les capillaires pour chaque classe de diamètre. La première étape est de déterminer une distribution en nombre d'éléments, que l'on note P^{CN}, à partir de cette distribution en volume. On note P_i^{CN} la probabilité qu'un capillaire possède un diamètre compris entre $D_i - \Delta D_i$ et $D_i + \Delta D_i$, avec $2\Delta D_i$ la plage de rayon correspondant au saut de pression entre deux paliers successifs. Si on suppose que les capillaires sont cylindriques, la distribution en nombre d'éléments s'écrit en divisant la distribution en volume par le volume moyen d'un élément :

$$P_i^{CN} = f\left(\frac{P^{CV}}{\frac{1}{4}\pi D_i^2 \overline{L_\iota}}\right) \qquad 5\text{ - }3$$

Où $\overline{L_\iota}$ est la longueur moyenne des capillaires de diamètre moyens D_i. Ici on pourra supposer que cette longueur est indépendante du diamètre. On a donc $\overline{L_\iota = cste}$ quelle que soit la classe de diamètre. On peut donc écrire :

$$P_i^{CN} = f\left(\frac{P^{CV}}{D_i^2}\right) \qquad 5\text{ - }4$$

La distribution de capillaires n'est malheureusement pas utilisable directement ; il est en effet très délicat de générer d'abord les capillaires et ensuite les pores, surtout dans le cas d'un réseau irrégulier comme celui que nous souhaitons utiliser. Il est donc nécessaire de déterminer la distribution de taille de pores, notée ici P^{PN} à partir de la distribution de diamètre de capillaire P^{CN}. Pour ce faire, on suppose tout d'abord que deux pores connectés sont reliés par un capillaire de rayon égal au plus petit des deux pores. Sans entrer dans les détails techniques, on peut exprimer la probabilité d'avoir un capillaire de diamètre D_i comme le produit entre la probabilité d'avoir un pore de diamètre D_i et celle d'avoir un pore de diamètre $D_j \geq D_i$. En développant, on obtient un système d'équations non-linéaires soumises à la contrainte de normalisation $\sum_{i=1}^{n} P_i^{PN} = 1$. On peut par ailleurs trouver assez facilement les expressions de P^{CN} pour la classe du plus petit diamètre D_0 et du plus grand diamètre D_n :

$$P_0^{PN} = f\left(\frac{P^{CV}}{D_0^2}\right) \qquad 5\text{ - }5$$

$$P_n^{PN} = f\left(\frac{\sqrt{P^{CV}}}{D_n}\right) \qquad 5\text{ - }6$$

La distribution de la taille des pores peut donc s'exprimer comme une fonction de distribution obtenue par porosimétrie au mercure de la forme $P_i^{PN} = f\left(\left[\frac{P^{CV}}{D_i^2}\right]^{\alpha}\right)$ où α est compris entre 0,5 et 1. Empiriquement, les meilleurs calages sont obtenus pour une valeur de α autour de 0,75.

Les pores sont ensuite placés aléatoirement et sans recouvrement dans un volume calculé en fonction d'un objectif de porosité lié aux pores ($\emptyset^P$) que l'on fixe inférieur à la porosité totale ($\emptyset$). Cette étape s'apparente à un processus de « sphere packing ».
Il reste enfin à générer les capillaires qui permettront de relier les pores entre eux. Cette étape est particulièrement importante puisque la connectivité joue un rôle fondamental sur les phénomènes de transfert dans les milieux poreux en général. La connectivité est définie, dans ce modèle, comme le nombre de capillaires partant d'un pore. Dans la plupart des modèles de génération de réseaux de pores, la connectivité est fixée a priori, soit arbitrairement, soit à partir de données extraites d'imagerie 3D par exemple. Nous proposons ici une approche originale qui permet de s'affranchir d'un choix de connectivité a priori. Comme nous le verrons par la suite, les connectivités moyennes obtenues par cette méthode sont proches de 6.

L'algorithme de génération des capillaires fonctionne comme suit :

- pour chaque pore, on parcourt les voisins par ordre de distance (du plus proche au plus éloigné)
- un capillaire est généré pour chaque voisin tant que la somme des surfaces des bases des capillaires reste inférieure à la surface du pore sphérique.

A partir de cette génération de capillaire nous pouvons alors calculer une porosité des capillaires $\emptyset^C$ et en déduire une porosité totale que nous comparons à la porosité à l'eau. Par itération successive, en ajustant la porosité due aux pores, nous allons obtenir un réseau de pores représentatif.
Nous résumons l'ensemble de la méthode dans l'algorithme de la Figure 5 - 34.

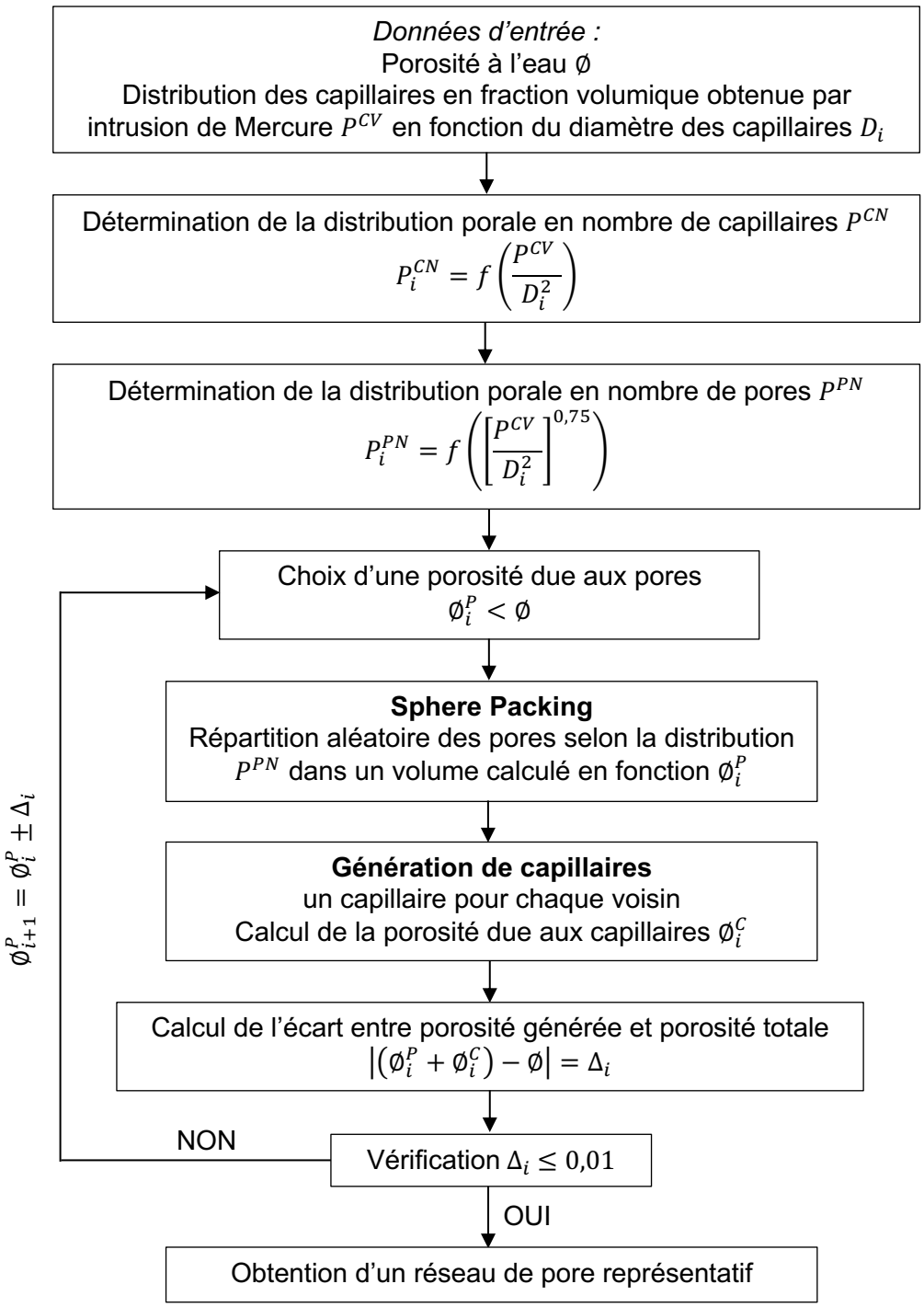


Figure 5 - 34 : Algorithme de génération d'un réseau de pore (PNM)

La Figure 5 - 35 propose un exemple de calage de la distribution des capillaires, les courbes « EXP » représentent la distribution de tailles des pores obtenue par porosimétrie mercure (en rouge) et la distribution cumulée en volume (en vert). Les courbes PN (Pore Network) représentent les distributions reconstruites par le réseau de pores.

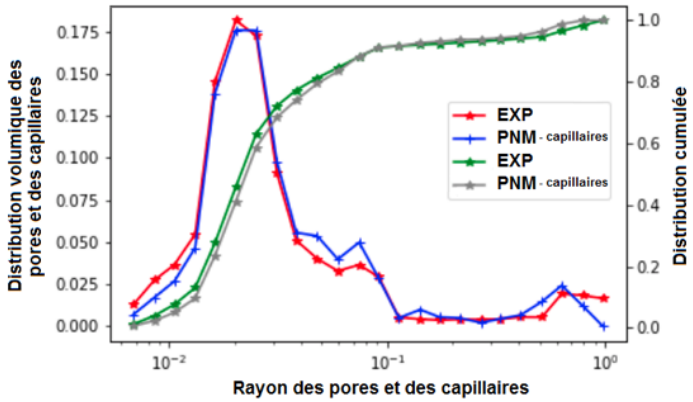


Figure 5 - 35 : Reconstruction de la distribution des capillaires à partir de la PIM pour une pâte OPC5 non carbonatée

La Figure 5 - 36 présente deux exemples de réalisation des structures porales pour une pâte OPC5 (à gauche) et une pâte BFS5 (à droite). La pâte BFS a une porosité plus importante mais une proportion plus importante de pores de petite taille.

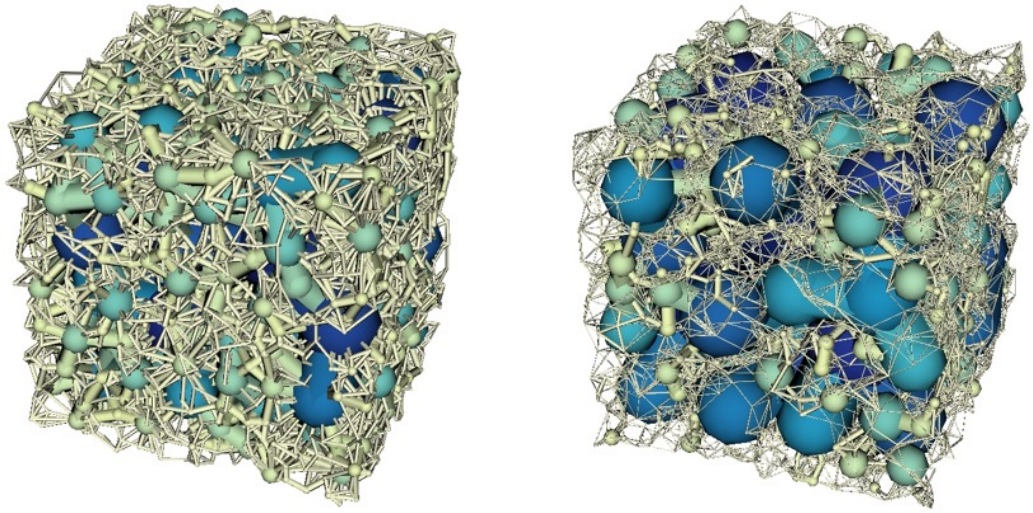


Figure 5 - 36 : Exemples de génération de capillaires et de pores à partir des données expérimentales (génération avec 2 échelles différentes)

5.4.3 Calcul du coefficient de diffusion

Les réseaux générés nous servent de support pour simuler numériquement un transfert diffusif. On suppose ici que la diffusion à l'échelle locale suit une loi de Fick dans un capillaire effectif (Figure 5 - 37). La force motrice de la diffusion locale est le gradient de concentration entre les pores connectés et la résistance est une fonction du rayon capillaire.

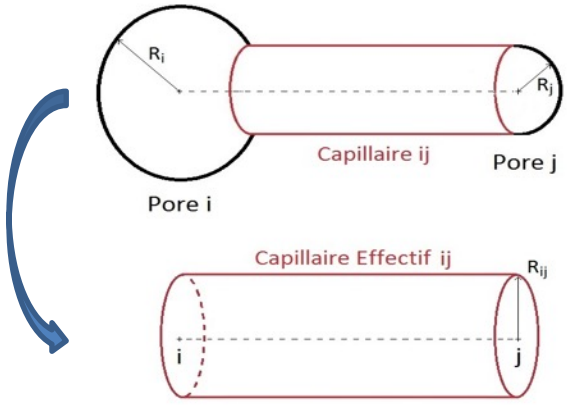


Figure 5 - 37 : Capillaire Effectif

Le rayon effectif R_{ij} du capillaire reliant deux pores *i* et *j* de rayons respectifs R_i, R_j est donné par [XIONG *et al.*, 2014].

$$R_{ij} = \frac{1}{2}\left(R_i \cdot \left(\frac{R_j}{\sqrt{{R_i}^2 + {R_j}^2}} \right)^{\alpha} + R_j \cdot \left(\frac{R_i}{\sqrt{{R_i}^2 + {R_j}^2}} \right)^{\alpha} \right) \qquad 5\text{ - }7$$

Où α est un coefficient de calage que nous prenons égal à 1 (dans la littérature, il est souvent pris entre 0,5 et 1).
Comme les dimensions des capillaires peuvent être très petites ($<10^{-2}\mu m$), la diffusion s'effectue en partie sous le régime de Knudsen. La diffusion de Knudsen est prise en compte en utilisant un coefficient de diffusion effectif défini par :

$$D^{eff} = \frac{1}{{}^{1}/_{D_N} + {}^{1}/_{D_K}} \qquad 5\text{ - }8$$

Où D_N est le coefficient de diffusion dans l'air de la molécule étudiée et D_K le coefficient de diffusion de Knudsen pour la molécule étudiée.
Dans chaque pore, on réalise le bilan des flux entrants et sortants exprimés grâce à la loi de Fick. En appliquant la conservation de la masse dans chaque pore on obtient un système linéaire de *n* équations à *n* inconnues, avec *n* le nombre de pores du réseau (typiquement entre 40000 et 60000). Le nombre de pore est conditionné par la distribution porale et la porosité défini expérimentalement.

$$\begin{cases} \sum_{i,j} \varphi_{ij} = 0 \\ \varphi_{ij} = D^{eff} \dfrac{[CO_2]_i - [CO_2]_j}{L_{ij}} \end{cases} \qquad 5\text{ - }9$$

Afin de réaliser la simulation, nous fixons les concentrations sur les pores (condition de Dirichlet) de deux faces adjacentes (entrée et sortie) tandis que des conditions d'imperméabilité sont utilisées sur les autres faces.
En supposant que la diffusion à l'échelle macroscopique suit également la loi de Fick, une simple mesure du débit sur la face d'entrée ou de sortie permet d'en déduire le coefficient de diffusion. Notons que les simulations sont réalisées pour des gradients de concentration dans 3 directions pour chaque réseau étudié.

5.4.4 Résultats et discussion

La méthode ainsi définie nous permet de simuler un grand nombre de réseaux poreux avec des propriétés géométriques définies par les essais.
Nous réalisons cinq simulations pour chacune des quatre configurations obtenues à partir des essais de porosimétrie au mercure et de porosité à l'eau du chapitre 2 :

- une pâte OPC5 saine,
- une pâte OPC5 totalement carbonatées à 50%,
- une pâte BFS5 saine,
- et une pâte BFS5 totalement carbonatées à 50%.

Le Tableau 5 - 6 présente un exemple des simulations dans le cas d'une pâte OPC5 non carbonatée. Cinq réseaux de pores ont été générés pour cette pâte, chacun d'entre eux comportant plusieurs dizaines de milliers de pores et près de cent mille capillaires produisant une porosité proche de celle recherchée. Pour chaque réseau de pores, il est possible de déterminer une connectivité caractérisant la microstructure. Cette connectivité est déterminée en comptant le nombre de capillaire partant de chaque pore du réseau.
On obtient ainsi un coefficient de diffusion moyenné pour chaque réseau dans les trois directions.

Tableau 5 - 6 : Coefficient de diffusion sur réseaux de pores générés pour la pâte OPC5 non carbonatée

Simulation	Nombre de pores	Nombre de capillaires	Porosité	Connectivité moyenne	Coefficient de diffusion (10^{-7} $m^2.s^{-1}$)
1	60000	173541	0,49	5,8	7,45
2	39996	116092	0,47	5,8	6,62
3	40000	102005	0,47	5,1	8,01
4	39998	116442	0,47	5,8	8,39
5	59993	174485	0,46	5,8	6,36

Dans cet exemple, les connectivités et les coefficients de diffusion sont proches, et nous obtenons pour cette pâte un coefficient diffusion de $7{,}37.10^{-7}$ $m^2.s^{-1} \pm 0{,}9$.

Pour les 4 pâtes étudiées, 5 réseaux ont été générés (voir en Annexe 8), le bilan de toutes ces simulations est présenté pour chaque matériau dans le Tableau 5 - 7. Les résultats numériques permettent de retrouver les tendances observées expérimentalement.
En effet, nous constatons que malgré la baisse de la porosité après carbonatation de la pâte BFS, le coefficient de diffusion augmente du fait de la modification de la distribution de la taille des pores. De la même manière, les simulations numériques montrent une diminution du coefficient de diffusion après carbonatation dans le cas de la pâte OPC.

Nous voyons bien que l'effet de la baisse de la porosité accessible entre une pâte OPC carbonatée et une pâte non carbonatée fait baisser le coefficient de diffusion comme on le constate expérimentalement et comme les modèles de la littérature le prédisent. Cependant, dans le cas des BFS, l'augmentation de la connectivité a un rôle dominant et va impliquer une augmentation du coefficient de diffusion.

Tableau 5 - 7 : Comparaison des coefficients de diffusion obtenus par PNM et expérimentalement

	Connectivité moyenne	Porosité moyenne	Coefficient de diffusion par PNM (10^{-7} $m^2.s^{-1}$)	Coefficient de diffusion expérimentaux (10^{-7} $m^2.s^{-1}$)
OPC5 NC	5,7	0,47	7,37 ± 0,9	1,35 ± 0,05
OPC5 C	5,6	0,34	0,38 ± 0,05	1,22 ± 0,1
BFS5 NC	5,4	0,50	0,42 ± 0,07	1,14 ± 0,09
BFS5 C	6,3	0,41	2,55 ± 0,4	3,52 ± 0,1

Pour visualiser les tendances observées numériquement (avec PNM) et expérimentalement, nous présentons ces résultats sous la forme d'histogrammes (Figure 5 - 38).

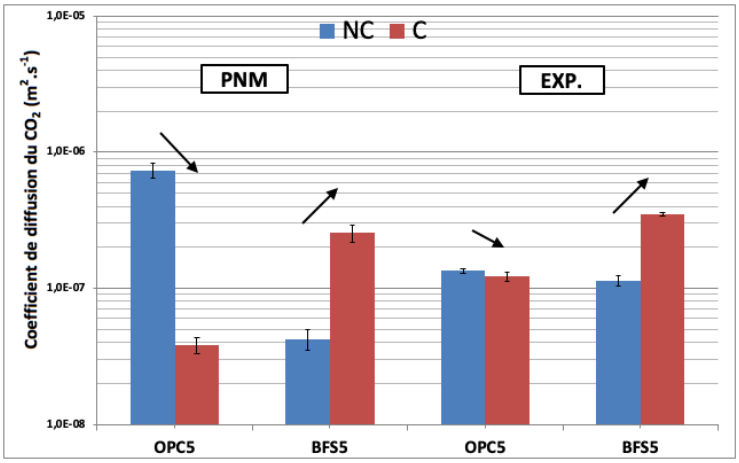


Figure 5 - 38 : Comparaison des coefficients de diffusion pour les pâtes OPC5 et BFS5 non carbonatées (NC) et carbonatées (C)

L'objectif de la partie §5.4 n'était pas de prédire le coefficient de diffusion mais de d'évaluer l'effet des modifications microstructurale sur ce coefficient de diffusion. Cependant, malgré les simplifications inhérentes aux modèles de réseau de pores, nous voyons que cette méthode donne des résultats quantitatifs du même ordre de grandeur que ceux obtenus expérimentalement. Il convient néanmoins de nuancer ces résultats qui sont très dépendants de la manière de construire le réseau.

Ainsi, la méthode confirme la tendance observée expérimentalement c'est-à-dire que malgré la baisse de la porosité à l'eau due à la formation des carbonates de calcium, c'est la distribution porale qui a un rôle prédominant sur le coefficient de diffusion.
Le principal élément à retenir de ce travail est d'avoir montré qu'une baisse de la porosité n'engendrait par forcément une baisse du coefficient de diffusion.

5.5 Ce qu'il faut retenir

Ce chapitre nous a permis d'utiliser la cellule présentée au Chapitre 4 et il fait apparaître l'importance du processus de séchage, en particulier pour les matériaux à base de ciments composés. En effet, nous avons observé que les pâtes quel que soit le mode de séchage allaient fissurer à différents stades et cela même pour un équilibrage à 12%HR et 20°C donc sans gradient thermique (mais présentant un gradient hydrique important).
Il convient donc d'être prudent avec l'expérimentation sur des pâtes de ciment pour l'étude de la diffusion, alors que les mortiers semblent présenter une résistance suffisante pour limiter la fissuration. Cependant, il conviendrait de poursuivre l'investigation de la fissuration sur les mortiers à partir d'essais d'imprégnation de résine et de microscopie MEB.
De plus, nous avons mis en évidence l'effet du liant sur la diffusion du CO_2 et la modélisation en réseaux de pores a confirmé nos tendances expérimentales : la distribution porale va jouer un rôle prédominant sur la diffusivité de nos matériaux. Il serait intéressant de prolonger l'étude des modèles de réseaux de pores pour développer le potentiel de prédiction de la microstructure « reconstruite » sur la diffusivité des matériaux cimentaires. Toutefois, il convient de rester vigilant quant à l'unicité du modèle présenté et le rôle attribué à chaque paramètre.
Nous récapitulons dans le Tableau 5 - 8 l'influence des différents paramètres testés sur la diffusion du CO_2.

Tableau 5 - 8 : Bilan des paramètres étudiés sur la diffusivité du CO_2

Paramètres		Impact sur la diffusivité du CO_2
Pré conditionnement thermique		$(D_{CO_2})^{105°C} > (D_{CO_2})^{80°C} \approx (D_{CO_2})^{12\%\ HR}$
Paramètres intrinsèques	Volume de pâte	$(D_{CO_2})_{pâte} > (D_{CO_2})_{mortier}$
	Rapport E/L	si E/L ↗ alors D_{CO_2} ↗
	Porosité accessible à l'eau	si Ø ↗ alors D_{CO_2} ↗
	Mode porale	si finesse de la microstructure ↗ alors D_{CO_2} ↗
Carbonatation	Mode de carbonatation	$(D_{CO_2})^{Carbo.\ 50\%} > (D_{CO_2})^{Carbo.\ 3\%}$
	Carbonatation OPC	$(D_{CO_2})^{NC}_{OPC} > (D_{CO_2})^{Carbo.}_{OPC}$
	Carbonatation BFS	$(D_{CO_2})^{NC}_{OPC} < (D_{CO_2})^{Carbo.}_{OPC}$

Pour poursuivre notre étude sur des matériaux cimentaires partiellement saturés en eau, nous avons besoin de développer un modèle de carbonatation spécifique. C'est l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE 6 : CONCEPTION D'UN MODELE DE CARBONATATION

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de décrire le développement d'un modèle numérique original de carbonatation suffisamment simple pour modéliser un essai de diffusion. Ce modèle doit s'appuyer sur les données d'entrées microstructurales obtenues au Chapitre 2 et sur les isothermes des matériaux obtenues au Chapitre 3. Il doit nous permettre de calculer l'évolution de la porosité, du degré de saturation en, des teneurs en hydrates (Portlandite et CSH) et des carbonates de calcium en cours de carbonatation.
Après un bref état des lieux des modèles de carbonatation, nous mettons en équations les principaux phénomènes que l'on cherche à modéliser. Nous présentons enfin la méthode numérique pour la résolution du système obtenus.

Sommaire du Chapitre

6.1 État des lieux sur les modèles de carbonatation 158
6.1.1 Modèles empiriques 158
6.1.2 Modèles analytiques 160
6.1.3 Modèles numériques 163
6.1.4 Bilan des modèles de carbonatation 165
6.1.5 État des lieux sur les modèles de coefficient de diffusion 166
6.2 Mise en équations du processus de carbonatation 169
6.2.1 Cahier des charges et hypothèses simplificatrices 169
6.2.2 Conservation du CO_2 169
6.2.3 Transport du CO_2 171
6.2.4 Cinétiques chimiques 172
6.2.5 Conservation de la masse d'eau 174
6.2.6 Variation de la porosité 176
6.2.7 Bilan de la modélisation 177
6.2.8 Résolution numérique 179
6.3 Conclusion 181

Notations du Chapitre

X_C	Profondeur de carbonatation	m
D_i^e	Coefficient de diffusion effectif de l'espèce dans le matériau	$m^2.s^{-1}$
D_i^0	Coefficient de diffusion libre de l'espèce i	$m^2.s^{-1}$
η_i	Viscosité dynamique de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	Pa.s
$[i]_g$	Concentration de l'espèce i sous forme gazeuse	$mol.m^{-3}$
$[i]_l$	Concentration de l'espèce i sous forme dissoute	$mol.m^{-3}$
ϕ	Porosité du matériau	-
ϕ_p	Porosité de la pâte du matériau	-
S	Saturation en eau	-
HR	Humidité relative	%
n_i	Quantité de matière de l'élément i	$mol.m^{-3}$
n_i^0	Quantité de matière de l'élément i à l'instant $t = 0$	$mol.m^{-3}$
n_i^j	Quantité de matière de l'élément i provenant de l'élément j	$mol.m^{-3}$
w_i	Flux molaire de l'espèce i (indice l pour la phase liquide et indice g pour la phase gazeuse)	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
H	Constante de Henry	$mol.m^{-3}.Pa^{-1}$
T	Température du milieu	K
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
K_H	Constante de Henry sans dimension	$= R.T.H_0$
a et b	Coefficient de calage du modèle Millongton	-
R_{CH}^0	Rayon initial des cristaux de Portlandite dans les modèles de Bary et Thiery	m
R_p	Rayon des cristaux de Portlandite dans les modèles de Bary et Thiery	m
k_{sl}	Fonction décrivant l'influence du degré de saturation sur les processus de carbonatation de la Portlandite et des CSH	-
D_{CaCO_3}	Coefficient de diffusion de la couche de $CaCO_3$ autour des cristaux de Portlandite	$m^2.s^{-1}$

λ	Profondeur initiale de la couche de $CaCO_3$ autour des cristaux de Portlandite	m
$\bar{v}_{CH}$	Volume molaire de la Portlandite	$m^3.mol^{-1}$
$\bar{v}_{CaCO_3}$	Volume molaire des Carbonates de Calcium	$m^3.mol^{-1}$
τ_{CH}	Temps caractéristique de la réaction de carbonatation de la Portlandite	s
τ_{CSH}	Temps caractéristique de la réaction de carbonatation des CSH	s
r_{CH}	Cinétique de consommation du CO_2 par la Portlandite	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
r_{CSH}	Cinétique de consommation du CO_2 par les CSH	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
α_{sl}	Coefficient limitant l'accessibilité de la Portlandite et des CSH par l'eau	-
α_{CSH}	Coefficient cinétique de carbonatation des CSH	-
C/S	Rapport Calcium sur Silice dans les CSH	-
P_c	Pression capillaire dans le matériau	Pa
$\mu_{H_2O}^{l\to g}$	Coefficient d'échange entre les phases liquide et gazeuse	-
$\mu_{H_2O}^{C}$	Coefficient de production d'eau liée à la carbonatation	-
K_l	Perméabilité à l'eau du matériau	m^2
K_{int}	Perméabilité à l'eau intrinsèque du matériau	m^2
K_{int}^0	Perméabilité à l'eau intrinsèque du matériau à l'instant $t = 0$	m^2
$\emptyset_0$	Porosité à l'eau du matériau à l'instant $t = 0$	-
K_{rl}	Perméabilité relative à l'eau du matériau (fonction de S)	-
P_0, m	Paramètres de Van Genuchten	Pa, -
$\Delta\emptyset_{CSH}$	Variation de la porosité liée à la carbonatation des CSH	-
β	Coefficient de Morandeau estimant la variation du volume molaire des CSH en cours de carbonatation	-

6.1 État des lieux sur les modèles de carbonatation

D'une manière générale, la vitesse de carbonatation est caractérisée par l'épaisseur de béton carbonatée en fonction du temps. A partir de la 1ère loi de Fick, il est courant d'exprimer l'épaisseur carbonatée (X_C) en fonction de la racine carrée du temps :

$$X_C = x_0 + K\sqrt{t} \qquad 6\text{ - }1$$

Avec :

- X_C l'épaisseur carbonatée [mm],
- t la durée d'exposition [années],
- x_0 et *K* sont des coefficients liés au matériau ou à l'environnement.

K dépend d'un ensemble de facteurs liés aux caractéristiques du béton (rapport E/C, nature du ciment, etc.), aux conditions environnementales (concentration du CO_2, humidité relative, etc.) et à la mise en œuvre (durée de cure par exemple).

Depuis 40 ans, beaucoup de modèles ont été développés. On peut distinguer des trois grands types modèles : les modèles empiriques, les modèles analytiques et les modèles numériques. Nous allons ici en présenter quelques-uns.

6.1.1 Modèles empiriques

Les modèles empiriques sont très limités dans leur approche, même s'ils permettent de lier rapidement la profondeur de carbonatation à différents paramètres simples du béton. Le Tableau 6 - 1 regroupe quelques modèles empiriques de la littérature à titre d'exemple.

Tableau 6 - 1 : Exemple de modèles empiriques de carbonatation sans prise en compte des paramètres environnementaux

Auteurs	L'épaisseur carbonatée X_C
[SMOLCZYK, 1976]	$X_C = -0{,}5 + 7\left(10\frac{E}{C}\frac{1}{\sqrt{f_{c28}}} - 0{,}175\right)\sqrt{t}$
[WIERIG, 1984]	$X_C = 0{,}95 + \left(84{,}62\frac{E}{C}\frac{1}{\sqrt{f_{c28}}} - 0{,}64\frac{E}{C} - 0{,}175\right)\sqrt{t}$
[VESIKARI, 1985]	$X_C = \left(\left(\frac{E}{C} - 3\right)^2 + 0{,}07\right)\sqrt{t}$

Ces trois modèles calculent l'épaisseur carbonatée en fonction de paramètres intrinsèques du matériau (f_{c28} et E/C). Cependant, l'hygrométrie de l'environnement, les conditions de cure et la concentration en CO_2 dans l'atmosphère sont des variables essentielles qui ne sont pas prises en compte. C'est pourquoi ces modèles ne sont utilisables que pour une certaine concentration en CO_2 et dans des conditions climatiques pour lesquelles ils ont été calés et validés.
A partir de ce constat, d'autres modèles empiriques plus fins ont vu le jour pour tenter de prendre compte les paramètres environnementaux (Tableau 6 - 2).

Tableau 6 - 2 : Exemple de modèles empiriques de carbonatation avec prise en compte des conditions environnementales

Auteurs	L'épaisseur carbonatée X_C
Task Group 5.1 [CEB, 1997]	$X_c = \sqrt{\frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot D_{eff} \cdot C_s}{a}} \cdot \sqrt{t} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^n$
[DURACRETE, 1999]	$X_c = \sqrt{\frac{2 \cdot k_e \cdot k_c \cdot D_{eff,0} \cdot \Delta C}{a}} \cdot \sqrt{t} \cdot \left(\frac{t_0}{t}\right)^w$

Les travaux du TG 5.1 du [CEB, 1997] et de Duracrete [DURACRETE, 1999] présentent l'avantage de considérer certains aspects du process de fabrication (notamment la cure) et des conditions environnementales (cycles d'exposition à la pluie et de séchage, orientation de la structure) au travers de différents coefficients empiriques. Ces deux modèles sont très proches et ils utilisent des paramètres similaires comme une période de référence t_0 égale à 1 an pour les essais de calage. Les autres paramètres sont :

- k_1 et k_c paramètres prenant en compte les conditions de cures,
- k_2 et k_e paramètres prenant en compte les conditions climatiques,
- D_{eff} le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans le béton,
- $D_{eff,0}$ le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans la période de référence t_0,
- C_s la concentration en CO_2 à la surface du béton,
- ΔC la différence de concentration en CO_2 entre le matériau au niveau du front de carbonatation et le milieu extérieur,
- a la quantité de CO_2 nécessaire pour une carbonatation complète du matériau,
- n paramètre prenant en compte l'orientation et la localisation de na structure en béton (variant de 0 pour un béton en intérieur à 0,4 pour un béton à l'extérieur),
- w quantité d'eau contenue dans le béton dépendant les conditions extérieures et de la porosité du béton.

Le modèle Duracrete propose aussi de calculer le temps nécessaire pour que le front de carbonatation parvienne jusqu'à l'armature :

$$T_I = \left(\frac{z^2}{2 \cdot k_e \cdot k_c \cdot \frac{D_{eff,0}}{a} \cdot C_S \cdot t_0^{2w}} \right)^{\frac{1}{1-2w}} \qquad 6 - 2$$

Ce modèle est intéressant car il intègre de nombreux paramètres accessibles pour un calcul « ingénieur ». Il est alimenté par des retours d'expériences et est adaptable à un large panel de matériaux cimentaires. Ceci justifie son utilisation très répandue dans les groupes de recherche européens.
Dans la suite du chapitre, nous ne parlerons pas de ces modèles empiriques, mais il est intéressant de noter que les modèles TG 5.1 et Duracrete s'appuient sur la connaissance d'un coefficient de diffusion du CO_2.
Ces deux modèles, bien qu'empiriques, s'appuient sur une base physique et ils pourraient rentrer dans la catégorie des modèles analytiques.

6.1.2 Modèles analytiques

6.1.2.1 Le modèle de Ying-Yu et Qui-Dong

[YING-YU et QUI-DONG, 1987] ont réalisé des travaux sur la carbonatation naturelle et accélérée d'éprouvettes de mortier et de béton dont les mécanismes réactionnels mis en jeu sont analogues.
Les auteurs considèrent que le matériau peut être schématisé en trois zones distinctes (Figure 6 - 1) et que la progression du front de carbonatation s'effectue de manière homogène.

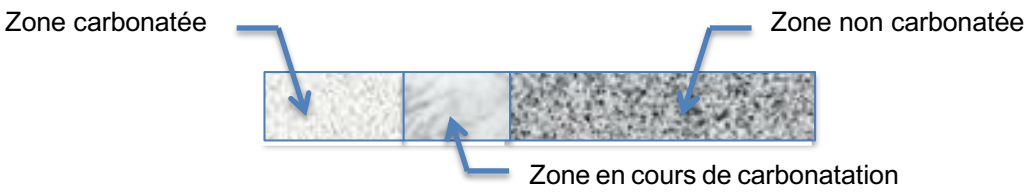


Figure 6 - 1 : Représentation des 3 zones considérées dans le modèle de [YING-YU et QUI-DONG, 1987]

Il est alors possible de calculer la profondeur de carbonatation en fonction des conditions initiales et des conditions extérieures par la formule :

$$X_C = x_0 + \sqrt{\frac{2.a_1.C_1}{Q_{CO_2}.\rho}}\sqrt{t} \qquad 6\text{ - }3$$

Avec :

- x_0 un paramètre empirique de calage,
- Q_{CO_2} la quantité de CO_2 adsorbée obtenue expérimentalement,
- ρ la masse volumique du matériau,
- C_1 la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse au contact,
- a_1 le coefficient de diffusion du CO_2 dans le matériau calé avec une formule empirique.

Les auteurs valident ce modèle à partir d'essais en carbonatation accélérés mais considèrent qu'il peut s'appliquer aussi pour de la carbonatation naturelle.
Cependant, ce modèle se limite à la seule pénétration du dioxyde de carbone sans tenir compte de la complexité des réactions chimiques entre les hydrates et la phase aqueuse ni de l'évolution de la microstructure du matériau au cours de la carbonatation. De plus, le coefficient de diffusion du CO_2 est calé empiriquement sur des matériaux sains et secs.

6.1.2.2 Le modèle de Papadakis, Vayenas et Fardis

[PAPADAKIS *et al.*, 1991] proposent une modélisation en prenant en compte la phase aqueuse pénétrant dans les pores et les réactions chimiques avec les hydrates de la matrice cimentaires qui en résultent. Ce modèle suppose que les réactions de carbonatation sont infiniment plus rapides que la diffusion de CO_2 et que la quantité de CO_2 dissout dans la solution interne de la matrice cimentaire est très inférieure à la quantité de matière carbonatable (CH, CSH, C_2S et C_3S).
A partir de l'ensemble des processus élémentaires, Papadakis et al. obtiennent une modélisation de la profondeur de carbonatation X_C (mm) en fonction du temps (s) :

$$X_C = \sqrt{\frac{2.D^c_{e.\bar{C}}.[\bar{C}]^0}{[CH]^0 + 3.[CSH]^0 + 3.[C_3S]^0 + 2.[C_2S]^0}}\sqrt{t} \qquad 6\text{ - }4$$

Avec :

- $[\bar{C}]^0$ la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse en contact du béton,
- $D_{e.\bar{C}}^{c}$ le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans le béton carbonaté,
- $[i]^0$ la concentration initiale des hydrates et des anhydres i dans le béton.

De même que le modèle précédent, le modèle de Papadakis et al. a été comparé et validé avec des résultats d'essais de carbonatation accélérée sur différentes formulations de béton. Ce modèle est simple d'emploi mais certains facteurs n'ont pas été pris en compte tels que l'évolution de la microstructure pendant la carbonatation.
Enfin, Papadakis et al. déterminent le coefficient de diffusion effectif du CO_2 de façon empirique en fonction de la porosité du matériau et de son humidité relative (nous détaillerons cela au chapitre 7) et ce coefficient reste constant au cours du temps.

6.1.2.3 Le modèle de Bakker

L'originalité du modèle de Bakker [BAKKER, 1993] est de prendre en compte la variabilité des conditions climatiques dans le temps. Ce modèle prend en compte les cycles de mouillage et de séchage de bétons exposés en milieu naturel. Bakker propose pour cela de combiner les deux relations suivantes. La première décrit l'évolution de la profondeur de carbonatation A (m) et la seconde, celle atteinte par le front de séchage B (m) :

$$A = \sqrt{\frac{2.D_C.(C_1 - C_2)}{a}} \qquad B = \sqrt{\frac{2.D_V.(C_3 - C_4)}{b}} \qquad 6\text{ - }5$$

L'avancée du front de carbonatation X_C (m) est calculée en combinant les deux équations précédentes :

$$X_C = A.\sum_{i=1}^{n}\sqrt{t_{di} - \left[\frac{x_{ci-1}}{B}\right]^2} \qquad 6\text{ - }6$$

Avec :

- D_C le coefficient de diffusion effectif du CO_2 dans le béton carbonaté mesuré expérimentalement,
- $C_1 - C_2$ la différence de concentration en CO_2 entre le milieu extérieur et le béton,
- a la quantité de matière carbonatable,
- D_V le coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans un béton calculé à partir de la porosité,
- $C_3 - C_4$ la différence de concentration entre la vapeur d'eau à l'extérieur et le front d'évaporation du béton,
- b la quantité d'eau évaporable dans un béton,
- t_{di} la durée de la ième période de séchage,
- x_{ci-1} la profondeur de carbonatation après la (i-1)ème période d'humidification.

Dans ce modèle, le calcul de la profondeur de carbonatation ne s'effectue pas avec l'âge réel du matériau mais avec le temps "efficace" qui correspond à la durée pendant laquelle la carbonatation du béton peut avoir lieu. La profondeur de carbonatation peut donc être calculée après n cycles d'humidification/séchage.

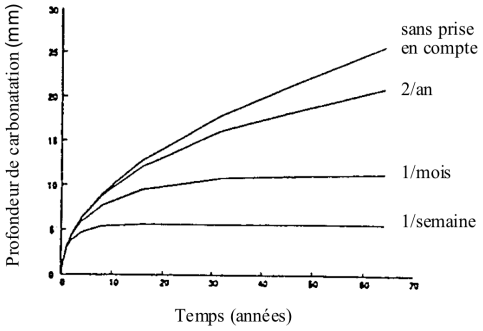


Figure 6 - 2 : Influence des cycles d'humidification/séchage sur l'évolution de la profondeur de carbonatation

Cette approche prédictive présente l'intérêt de prendre en compte l'influence des cycles d'humidification/séchage qui entraînent des fluctuations de la teneur en eau du béton d'enrobage.

6.1.2.4 Le modèle de Miragliotta

L'originalité du modèle de [MIRAGLIOTTA, 2000] est de coupler le phénomène de carbonatation aux processus d'hydratation des principaux composés du ciment.
Ce modèle validé à partir d'essais de carbonatation accélérée et d'essais en carbonatation naturelle (sur des bétons anciens carbonatés pendant 6 ans), va permettre de déterminer l'avancée du front de carbonatation en prenant en compte à la fois les cinétiques des réactions de carbonatation et les cinétiques d'hydratation du ciment.
Miragliotta propose de calculer la profondeur de carbonatation X_c après un temps de cure donné selon une expression proche du modèle de Papadakis. De plus, le temps de carbonatation t^+ va être fonction de la porosité et de l'état d'hydratation du matériau.

$$X_c = \sqrt{\frac{2\emptyset(1-S).D_{CO_2}.[CO_2]_{ext}}{([CH]+3.[CSH]+3.[C_3S]+2.[C_2S]+4.[C_4AF]+[C_3A])}}\sqrt{t^+} \qquad 6\text{ - }7$$

Avec :

- $\emptyset$ et S respectivement la porosité du matériau et le degré de saturation,
- $[CO_2]_{ext}$ la concentration atmosphérique de CO_2,
- D_{CO_2} le coefficient de diffusion effectif du CO_2 déterminé par un modèle de cinétique des gaz et fixe,
- $[i]$ la concentration des anhydres et des hydrates par volume de matériau.

En plus de la profondeur de carbonatation, le modèle permet aussi de quantifier analytiquement l'évolution des concentrations des hydrates et de la porosité. L'auteur étend son modèle aux bétons fabriqués avec des ciments composés de type CEM V, c'est-à-dire contenant des laitiers et des cendres volantes pourvues d'une activité pouzzolanique.

6.1.2.5 Le modèle de Hyvert

Le modèle de Hyvert [HYVERT, 2009] est un modèle analytique dont l'originalité est de faire dépendre la cinétique de carbonatation de la pression partielle de CO_2. L'auteur modélise le fait que la quantité de produits carbonatables dépend de cette dernière.
L'auteur propose la relation suivante pour l'obtention de la profondeur de carbonatation :

$$X_c = \sqrt{\frac{2\ err_1\left(\frac{D^0_{CO_2}}{Q_1}\right)_{ref} t \cdot P_0 \cdot k_{TT} \cdot k_c \cdot k_e}{RT\left(1+\xi\ C_2\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{atm}}\right)^{0,67}\right)\left(\frac{\phi_p\ C_2}{1,67}\left(\frac{P_{CO_2}}{P_{atm}}\right)^{0,67}+Q_1\right)}} \qquad 6\text{ - }8$$

Ce modèle prend en compte plusieurs types de paramètres :

- Paramètres en relation avec les caractéristiques du béton :
  - $D^0_{CO_2}$ le coefficient de diffusion du CO_2 à 20°C obtenu à l'aide d'une relation empirique,
  - C_2 et Q_1 respectivement la quantité de CSH (mole de calcium par unité de volume de la pâte cimentaire) et la quantité des autres hydrates (mole de calcium par unité de volume de béton),
  - ϕ_p la fraction de pâte dans le béton,
  - ξ le coefficient de calage lié à la carbonatation des CSH.
- Paramètres en relation avec les process de fabrication :
  - k_{TT} un paramètre prenant en compte le traitement thermique éventuellement appliqué,
  - k_c un paramètre prenant en compte les conditions de cure.
- Paramètres en relation avec les conditions environnementales :
  - k_e un paramètre prenant en compte l'humidité relative,
  - P_{CO_2} la pression partielle de CO_2 à la surface du béton.

La détermination du coefficient de diffusion $D^0_{CO_2}$ dans le modèle est faite par les auteurs à partir de la résistance à la compression à 28 jours.

6.1.3 Modèles numériques

Il existe plusieurs modèles développés ces dernières années mais nous allons n'en présenter que trois. En effet, dans la suite de ce Chapitre, nous nous sommes basés sur ces trois modèles pour développer notre propre modèle.

6.1.3.1 Le modèle de Bary et Sellier

Le modèle numérique de [BARY et SELLIER, 2004] repose sur les équations de conservations de la masse de calcium, de la masse d'eau et de la masse de carbone.
C'est un modèle relativement complet qui prend en compte :

- la dissolution progressive des hydrates de la pâte de ciment et la migration consécutive des ions calcium dans la phase liquide de la solution interstitielle,
- la formation de calcite par réaction entre les ions calcium et le CO_2 dissous,
- la diffusion du CO_2 dans la phase gazeuse de la solution interstitielle,
- la diffusion et la perméation de l'eau à travers le milieu poreux,
- la migration du calcium lors du processus de colmatage de la zone carbonatée,
- la variation de la porosité due à la décalcification et à la formation de calcite.

La quantité de CO_2 solubilisé dans la solution interstitielle est évaluée selon la pression partielle de CO_2 dans la phase gazeuse et celle à l'interface, corrigée par la fraction volumique de l'espace poreux connecté occupé par l'eau, le degré de saturation de la porosité connectée et le coefficient de transfert de masse.
Ce modèle se révèle intéressant en ce qui concerne les mécanismes physico-chimiques de pénétration du CO_2 dans la matrice cimentaire et les réactions entre le CO_2 dissout et les

hydrates. Cependant, l'application de ce modèle est limitée par les difficultés de dosage de la solution interstitielle et de caractérisation de la zonation de la partie carbonatée du béton.
Une version plus simple du modèle a été proposée par [DE LARRARD *et al.*, 2013] en réduisant ce modèle à deux phénomènes : la migration de l'eau à travers la porosité connectée, ainsi que la diffusion du dioxyde de carbone en phase gazeuse et ses interactions ultérieures avec les phases hydratées initialement présentes pour produire du carbonate de calcium. De Larrard et Bary en déduisent un modèle régi par 2 équations de conservation de masse couplées écrites pour l'eau et le dioxyde de carbone en phase gazeuse sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_l \cdot \emptyset \cdot S) &= \nabla\left(K(\emptyset) \cdot \frac{\rho_l}{\eta} \cdot k_r(S) \cdot \nabla P_l\right) + W_{H_2O} \\ \frac{\partial}{\partial t}\left[(1-S) \cdot \emptyset \cdot P_{CO_2}\right] &= \nabla\left(f(\emptyset, S) \cdot D_{CO_2} \cdot \nabla P_{CO_2}\right) + W_{CO_2} \end{aligned} \qquad 6\text{ - }9$$

Avec :

- $\emptyset$ et S respectivement la porosité du matériau et le degré de saturation,
- ρ_l et η respectivement la densité et la viscosité dynamique de l'eau,
- P_l et P_{CO_2} respectivement les pressions partielles d'eau et de CO_2,
- D_{CO_2} le coefficient de diffusion effectif du CO_2,
- W_{H_2O} et W_{CO_2} représentant respectivement la production d'eau et la consommation de CO_2 liées à la carbonatation.

Dans ce modèle, le coefficient de diffusion va suivre le modèle de [MILLINGTON, 1959] et va dépendre de l'évolution de la porosité et du degré de saturation.

6.1.3.2 Le modèle de Delmi

Le modèle de Delmi [DELMI, 2004] est la prolongation numérique du modèle analytique de Miragliotta [MIRAGLIOTTA, 2000]. Ce modèle est construit à partir d'un bilan des différents phénomènes en jeu dans les différentes phases du matériau, comme le font Bary et Seiller. Delmi propose aussi une modélisation de l'interaction entre l'hydratation et l'évolution de la porosité. Les cinétiques d'hydratation prédites par le modèle ont été validées sur des mortiers par l'analyse d'images acquises par microscope électronique à balayage (MEB). Ces travaux sur l'hydratation ont été prolongés dans la thèse de Omikrine-Metalssi [OMIKRINE-METALSSI, 2006] pour la modélisation du couplage entre séchage et hydratation.
Les résultats du modèle de carbonatation, principalement les quantités des produits carbonatables et la porosité du matériau, ont été exploités pour l'étude du couplage entre carbonatation et échanges hydriques dans un matériau hydraté.
Les résultats des simulations numériques concernent les évolutions de la porosité, du carbonate de calcium et de la teneur en eau. D'autres sorties du modèle ont été exploitées pour le calcul du pH théorique dans la solution interstitielle du matériau cimentaire. Les profondeurs de carbonatation prédites sont déduites à partir des valeurs de pH calculées. Ces profondeurs ont été comparées à celles mesurées par un indicateur coloré (phénolphtaléine) après une carbonatation accélérée. Les résultats expérimentaux et les simulations montrent que les matériaux pré-conditionnés à de faibles humidités relatives (HR=25%) sont ceux qui se carbonatent plus rapidement. Ces résultats traduisent l'importance du rôle du transport hydrique dans les cinétiques de carbonatation.
Cependant, ce modèle s'appuie sur un certain nombre de paramètres empiriques. En effet les cinétiques font appel à des constantes d'ajustement cinétique empiriques pour les réactions de carbonatation.
De plus, dans ce modèle, le coefficient de diffusion du CO_2 est pris constant : c'est une limite forte du modèle.

6.1.3.3 Le modèle de Thiéry

Le modèle de Thiéry [THIERY, 2005] est un modèle très complet, dans une même approche que [BARY et SELLIER, 2004] et [DELMI, 2004]. En effet, le modèle va bien au-delà que la simple prédiction de la profondeur de carbonatation, car il permet d'obtenir de nombreux profils : teneur en carbonates de calcium, teneur en hydrates, porosité, pH.
Différents couplages entre les phénomènes physiques qui pilotent l'accessibilité du CO_2 dans la matrice cimentaire et les facteurs chimiques qui conditionnent la quantité de matière carbonatable dans le matériau, sont considérés :

- variation de la porosité au cours de la carbonatation par colmatage des pores lors de la précipitation de calcite,
- changements d'état hydrique du matériau au cours de la carbonatation,
- évolution de la composition chimique et minéralogique du matériau.

L'impact de ces modifications sur les propriétés de transfert (diffusivité et perméabilité) est pris en compte, puisque ces propriétés conditionnent directement la cinétique de la carbonatation.
Ces phénomènes sont intégrés dans le modèle par l'utilisation de quatre types de variables décrivant : la diffusion-réaction du CO_2, la nature de la matière carbonatable, les cinétiques chimiques et le colmatage des pores.
La validation du modèle a été faite par comparaison avec les résultats d'essais de carbonatation accélérée.
Par rapport aux modèles existants, l'originalité de ce travail est de prendre en compte les effets cinétiques chimiques liés à la non-instantanéité des réactions et à la réduction d'accessibilité des sites réactionnels (Portlandite). Le modèle propose de surcroît une description suffisamment fine du mécanisme de carbonatation (équilibre ionique de la solution interstitielle) pour permettre la simulation du pH.

Plus récemment, les travaux de [MORANDEAU, 2013] ont ajouté au modèle de Thiéry une prise en compte plus précise des cinétiques de carbonatation des CSH. De plus, alors que le modèle de Thiéry a été calé sur des résultats de matériau à base de CEM I, Morandeau fait évoluer le modèle pour prendre en compte les systèmes cimentaires à faible teneur en Portlandite par la subsitution d'une partie du clinker par des cendres volantes.

Comme dans le modèle de Bary, le coefficient de diffusion du CO_2 va dépendre de l'évolution de la porosité et du degré de saturation.

6.1.4 Bilan des modèles de carbonatation

Tous les modèles analytiques ou numériques reposent sur l'utilisation des équations de conservation de masse d'un processus de diffusion (lois de Fick). Nous récapitulons dans le Tableau 6 - 3 les principaux paramètres des trois modèles numériques présentés qui vont servir de base au développement de notre modèle.

Tableau 6 - 3 : Bilan des 3 modèles numériques de carbonatation présentés

Modèles		Bary, Sellier et De Larrard	Delmi	Thiéry et Morandeau
Paramètres matériaux	Nature du liant			●
	Teneur en Portlandite	●	●	●
	Teneur en CSH	●	●	●
	Porosité	●	●	●
	Diffusivité du CO_2 variable	●		●
Paramètres environnement	Taux de saturation	●	●	●
	Profil de saturation	●		●
	Humidité relative extérieure			●
Carbonatation	Carbonatation de la Portlandite	●	●	●
	Carbonatation des CSH	●	●	●
	Carbonatation des anhydres		●	●
Sortie du modèle	Front de carbonatation		●	●
	Profil pH		●	●
	Profil de concentration en Portlandite et $CaCO_3$		●	●

6.1.5 État des lieux sur les modèles de coefficient de diffusion

Parmi les modèles de carbonatation présentés, nous voyons que la détermination du coefficient de diffusion est capitale. Nous présentons ici, quelques modèles développés concernant le coefficient de diffusion.

Comme nous l'avons présenté au Chapitre 1, la diffusion dans les matériaux cimentaires est pilotée par la deuxième loi de Fick en utilisant un coefficient de diffusion effectif $D^e_{CO_2}$ ($m^2.s^{-1}$) :

$$\frac{\partial [CO_2]_g}{\partial t} = div\left(D^e_{CO_2} \cdot \overrightarrow{grad}\,[CO_2]_g\right) \qquad 6 - 10$$

[MILLINGTON, 1959] a défini un coefficient de diffusion dans les milieux poreux dépendant de la porosité et de la saturation en eau du matériau sous la forme :

$$D_i^e = D_i^0 \cdot \phi^{4/3}\,(1-S)^{10/3} \qquad 6 - 11$$

Avec : D_i^0 est le coefficient de diffusion d'une molécule de fluide libre,
ϕ est la porosité du matériau poreux,
S est le dégré de saturation en eau.

A partir de ce modèle, beaucoup d'autres auteurs ont développé des modèles adaptés aux matériaux cimentaires :

- **Travaux de Papadakis et al. et Thiery et al.**

[PAPADAKIS *et al.*, 1991] ont mesuré le coefficient de diffusion effectif de l'azote « N_2 » sur des matériaux cimentaires à l'aide du dispositif expérimental développé par Wicke et Kallenbach [WICKE et KALLENBACH, 1941].

Les auteurs ont ensuite relié empiriquement le coefficient de diffusion effectif du CO_2 à la porosité de la pâte du matériau $\emptyset p$ et à l'humidité relative ambiante HR avec la relation suivante :

$$D^e_{CO_2}(\emptyset p, HR) = 1{,}64.10^{-6}\ \emptyset p^{1,8}\left(1-\frac{HR}{100}\right)^{2,2} \qquad 6\text{ - }12$$

À partir des résultats expérimentaux de [PAPADAKIS *et al.*, 1991], [THIERY *et al.*, 2004] ont déterminé les exposants de la relation proposée par Millington. L'idée était d'obtenir une expression plus facile à utiliser dans leur modèle de carbonatation, car exprimant le coefficient de diffusion en fonction du degré de saturation en eau, c'est-à-dire une propriété du matériau.

$$D^e_{CO_2}(\emptyset, S) = D_0\ \emptyset^{2,72}\ (1-S)^{4,2} \qquad 6\text{ - }13$$

- **Travaux de Saetta et al.**

[SAETTA *et al.*, 1995] ont développé un modèle numérique de carbonatation et ont construit un modèle empirique de coefficient de diffusion pour prendre en compte l'humidité relative, le degré d'hydratation, la teneur en calcite et la température.

$$D_e(HR, \alpha, [CaCO_3], T) = D_{e,28}\ F_1(HR)\ F_2(\alpha)\ F_3([CaCO_3])\ F_4(T) \qquad 6\text{ - }14$$

Avec : HR l'humidité relative,
α le degré d'hydratation du matériau cimentaire,
$[CaCO_3]$ la teneur en calcite,
T la température,
$D_{e,28}$ le coefficient de diffusion effectif du CO_2 du matériau à l'âge de 28 jours,
F1, F2 et *F3* sont des fonctions qui prennent en compte le ralentissement de la diffusion du CO_2 dû, respectivement, à l'augmentation de l'humidité relative du réseau poral, à l'augmentation du degré d'hydratation et au colmatage des pores par la calcite provenant de la carbonatation,
F4 est une fonction qui tient compte de l'influence de la température.

- **Travaux de Ishiba et Maekawa**

[ISHIBA et MAEKAWA, 2000] ont développé un modèle numérique et à partir de lois cinétiques des gaz, ils ont obtenu une expression de la forme suivante pour le coefficient de diffusion effectif du CO_2 :

$$D_e(\emptyset, S) = D_0\ \emptyset\ (1-S)\ \frac{1}{\Omega\left(1+\frac{\lambda}{2(r-t)}\right)} \qquad 6\text{ - }15$$

Avec : D_0 est le coefficient de diffusion du CO2 dans l'air,
$\emptyset$ est la porosité du matériau cimentaire,
S est le degré de saturation en eau des pores,
Ω est la tortuosité moyenne d'un pore,
λ est le libre parcours moyen d'une molécule de CO_2,
r est le rayon moyen des pores insaturés,
et t est l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée dans les pores de rayon r.

- **Travaux de Yoon et al.**

[YOON *et al.*, 2007] ont proposé une expression du coefficient de diffusion effectif du CO_2 des matériaux cimentaires qui prend en considération le ralentissement de la diffusion du CO_2 avec l'âge du matériau. Le ralentissement considéré est dû aussi bien à l'hydratation qu'à la carbonatation, deux phénomènes qui tendent à colmater la porosité avec le temps. Le coefficient de diffusion du CO_2 « D_e » est donc donné comme suit :

$$D_e(t) = D_{e,1}\, t^{-n_d} \qquad 6\text{ - }16$$

Avec : t est le temps,
$D_{e,1}$ est le coefficient de diffusion effectif du CO_2 à l'âge d'un an,
n_d est un facteur d'âge qui dépend du rapport eau sur liant E/L.

Le Tableau 6 - 4 résume les paramètres pris en compte par les différents modèles présentés.

Tableau 6 - 4 : Bilan des modèles de coefficients de diffusion

	Papadakis et al. Thiéry et al.	Saetta et al.	Ishiba et Maekawa	Yoon et al.
Porosité	●	●	●	
Degré de saturation ou humidité relative	●	●	●	
Degré d'hydratation		●		
Teneur en Calcite		●		
Température		●		
Tortuosité			●	
Taille des pores			●	
Age				●

Les modèles de [PAPADAKIS *et al.*, 1991] et de [THIERY *et al.*, 2004] sont les plus simples à utiliser. Nous avons, d'ailleurs, montré au Chapitre 6 que dans nos matériaux séchés, la diffusion allait être gênée par la microstructure et qu'il était légitime de lier ce coefficient de diffusion effectif à la porosité globale du matériau. Cependant, nous avons aussi mis en évidence le fait que la porosité ne pouvait pas être le seul paramètre intrinsèque à prendre en compte car pour les pâtes OPC et BFS de même porosité, nous n'avons pas obtenu le même coefficient de diffusion.
Ainsi les modèles de [SAETTA *et al.*, 1995] et de [ISHIBA et MAEKAWA, 2000] semblent plus complets mais ils présentent l'inconvénient d'être calés avec beaucoup de paramètres ou de dépendre de paramètres physiques difficiles à déterminer.
Le modèle de [YOON *et al.*, 2007] est, quant à lui, un modèle trop simple pour une utilisation dans un modèle numérique.
Dans le modèle de carbonatation que nous allons développer dans la suite de ce chapitre, nous partirons donc sur le modèle de Millington réactualisé par les travaux de Thiéry même si nous nous laisserons la possibilité de modifier les paramètres de calage de ce modèle.

6.2 Mise en équations du processus de carbonatation

6.2.1 Cahier des charges et hypothèses simplificatrices

Notre objectif est de produire un modèle complet de carbonatation mais suffisamment simple pour modéliser l'essai de diffusion sur matériaux partiellement saturés. Nous sommes donc à la recherche d'un modèle avec un nombre limité de données d'entrée.
Comme pour le modèle développé par [MAI-NHU, 2013], nous allons nous servir des modèles existants de Barry, Delmi et Thiéry pour concevoir et adapter notre propre modèle.

Ainsi, pour mettre en équations le processus de carbonatation, nous allons procéder aux hypothèses simplificatrices suivantes :

- le transport des ions sera négligé,
- la solution interstitielle sera supposée à l'équilibre : CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3-, Ca^{2+}, OH^-, H^+ (équilibres supposés instantanés),
- la vitesse de carbonatation sera contrôlée principalement par :
  - la diffusion du CO_2 gazeux,
  - la carbonatation de la Portlandite,
  - et la carbonatation des CSH.
- la carbonatation des autres hydrates et des anhydres sera négligée.

De plus, nous allons travailler avec la stœchiométrie définie dans le Chapitre 1 pour la carbonatation avec la notation cimentière du Tableau 1 – 1.

$$\begin{gathered} CH + \bar{C} \rightarrow C\bar{C} + H \\ C_{n_0}S_2H_m + n_0\,\bar{C} \rightarrow n_0\,C\bar{C} + 2\,SH_{m/2} \end{gathered} \qquad 6\text{ - }17$$

6.2.2 Conservation du CO_2

L'équation de conservation de la matière pour le CO_2 peut s'écrire :

$$\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} = -div\, w_{CO_2} \qquad 6\text{ - }18$$

Avec :

- n_{CO_2} est le contenu molaire de CO_2 (quantité de matière par unité de volume de matériau cimentaire)
- w_{CO_2} le flux molaire de CO_2

Le CO_2 est présent :

- en phase gazeuse,
- en phase liquide sous forme H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-},
- et en phase solide dans les carbonates de calcium ($CaCO_3$).

Nous notons :

- $[CO_2]_l$ la somme des concentrations des espèces H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-} en solution aqueuse,

$$[CO_2]_l = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \qquad 6\text{ - }19$$

- $[CO_2]_g$ la concentration de CO_2 en phase gazeuse,

- $n_{CO_2}^{CH}$ le contenu molaire de CO_2 fixé par la carbonatation de la Portlandite sous forme de $CaCO_3$,
- $n_{CO_2}^{CSH}$ le contenu molaire de CO_2 fixé par la carbonatation des CSH sous forme de $CaCO_3$.

Le contenu molaire contenu dans les 3 phases peut s'exprimer en fonction de la porosité $\emptyset$ et du degré de saturation S par l'équation :

$$n_{CO_2} = \underbrace{= \emptyset(1-S)\cdot[CO_2]_g}_{\substack{CO_2\ sous\ forme \\ gazeuse}} + \underbrace{\emptyset.S\cdot[CO_2]_l}_{\substack{CO_2\ sous\ forme \\ liquide}} + \underbrace{n_{CO_2}^{CH} + n_{CO_2}^{CSH}}_{\substack{CO_2\ sous\ forme \\ solide}} \qquad 6\text{ - }20$$

On suppose une loi d'équilibre linéaire entre le CO_2 en phase gazeuse et le CO_2 en phase aqueuse qui peut exister sous forme H_2CO_3, HCO_3^- et CO_3^{2-}.
En effet, lorsqu'une solution est soumise à une pression partielle de CO_2, le gaz se dissout et s'hydrate sous forme d'acide carbonique H_2CO_3.

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow \underbrace{H_2CO_3}_{acide\ carbonique} \qquad 6\text{ - }21$$

Cependant, cet acide se comporte comme un diacide faible dont la dissociation en fonction du pH peut faire apparaître des ions HCO_3^- et CO_3^{2-}. Nous généralisons en notant la concentration en CO_2 liquide sous la forme :

$$[CO_2]_l = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \qquad 6\text{ - }22$$

A l'équilibre, la loi de Henry exprime la concentration de $[CO_2]_l$ dans la solution en fonction de la pression partielle de CO_2, P_{CO_2} :

$$[CO_2]_l = H.P_{CO_2} \qquad 6\text{ - }23$$

H est la constante de Henry pour le CO_2 ($mol.m^{-3}.Pa^{-1}$) et dépend de la nature de l'électrolyte étudié et de la température T. Pour une solution suffisamment diluée, H diffère peu de la constante de Henry H_0 pour l'eau pure [DANCKWERTS, 1970].
Dans le cas du CO_2 à 25°C, on a :

$$H \approx H_0 = 3{,}36.10^{-4}\ mol.m^{-3}.Pa^{-1}$$

En approximant le CO_2 gazeux à un gaz parfait, la pression partielle peut s'écrire en fonction de la concentration :

$$P_{CO_2} = R.T.[CO_2]_g \qquad 6\text{ - }24$$

avec R la constante des gaz parfaits = 8,314 $Pa.m^{-3}.mol^{-1}.K^{-1}$

Il vient :

$$[CO_2]_l = R.T.H_0.[CO_2]_g \qquad 6\text{ - }25$$

Pour simplifier les notations, on note K_H la constante de Henry sans dimension :

$$K_H = R.T.H_0 \qquad 6\text{ - }26$$

Dans le cas du CO_2, à 25°C, on a : $K_H = 0{,}832$.

Notons que contrairement aux modèles de [DELMI, 2004] et [THIERY, 2005], les cinétiques de dissociation de l'acide carbonique ne sont pas prises en compte.

6.2.3 Transport du CO_2

Le coefficient de diffusion du CO_2 en phase gazeuse est 10^4 fois supérieur à celui des espèces dérivées en phase liquide, nous supposerons donc que le CO_2 se transporte uniquement dans la phase gazeuse par diffusion. La loi de transport du CO_2 suit une loi de diffusion classique en milieu poreux :

$$w_{CO2} = -D^g_{CO_2} \cdot grad[CO_2]_g \qquad 6 - 27$$

Avec $D^g_{CO_2}$ le coefficient de diffusion effectif du CO_2 en phase gazeuse ($m^2.s^{-1}$).

Nous prendrons le modèle de Millington pour définir le coefficient de diffusion comme nous l'avons vu en §6.1.5 sous la forme :

$$D^g_{CO_2} = D^0_{CO_2} \cdot \emptyset^a \cdot (1 - S)^b \qquad 6 - 28$$

Avec : $D^O_{CO_2}$ le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air,
a et b des paramètres de calage obtenus expérimentalement.

Le Tableau 6 - 5 présente les valeurs des coefficients a et b utilisés dans deux modèles numériques présentés en §6.1.

Tableau 6 - 5 : Valeurs pour le modèle de calcul du coefficient de diffusion effectif

Modèles de Carbonatation	$D^0_{CO_2}$	Coefficient a	Coefficient b
[THIERY, 2005]	$1{,}6.10^{-6}$ $m^2.s^{-1}$	2,72	4,20
[DE LARRARD *et al.*, 2013] et [BARY et SELLIER, 2004]	$6{,}82.10^{-9}$ $m^2.s^{-1}$	1,33	3,33

En injectant l'équation 6 - 27 dans l'équation 6 - 18, nous obtenons :

$$\frac{\partial n_{CO_2}}{\partial t} = div\left(D^g_{CO_2} \cdot grad[CO_2]_g\right) \qquad 6 - 29$$

Et en remplaçant n_{CO_2} par son expression (équation 6 - 20), il vient :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\emptyset(1 - S)[CO_2]_g + \emptyset.S.[CO_2]_l + n^{CH}_{CO_2} + n^{CSH}_{CO_2}\right) = div\left(D^g_{CO_2} \cdot grad[CO_2]_g\right) \qquad 6 - 30$$

Au final, en y intégrant l'équation 6 - 25, nous obtenons :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\emptyset(1 - S)[CO_2]_g + \emptyset.S.K_H[CO_2]_g\right) + \frac{\partial n^{CH}_{CO_2}}{\partial t} + \frac{\partial n^{CSH}_{CO_2}}{\partial t} = div\left(D^g_{CO_2} \cdot grad[CO_2]_g\right) \qquad 6 - 31$$

Dans notre modèle, nous allons donc prendre en compte la diffusion sous forme gazeuse et liquide du CO_2 contrairement au modèle de [BARY et SELLIER, 2004] et cela sans s'occuper de la diffusion ionique contrairement aux modèles de [DELMI, 2004] et [THIERY, 2005].

6.2.4 Cinétiques chimiques

6.2.4.1 Vitesse de consommation du CO_2

Selon la stœchiométrie rappelée par les équations 4 - 10, nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} n_{CH} = n_{CH}^0 - n_{CO_2}^{CH} \\ n_{CSH} = n_{CSH}^0 - \frac{1}{n_0} n_{CO_2}^{CSH} \end{cases} \qquad 6 - 32$$

Les cinétiques de consommation du CO_2 respectivement par la Portlandite et par les CSH peuvent donc s'écrire :

$$\begin{cases} r_{CH} = -\frac{\partial n_{CH}}{\partial t} = \frac{\partial n_{CO_2}^{CH}}{\partial t} \\ r_{CSH} = -\frac{\partial n_{CSH}}{\partial t} = \frac{1}{n_0} \frac{\partial n_{CO_2}^{CSH}}{\partial t} \end{cases} \qquad 6 - 33$$

L'équation 6 - 31 devient alors :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left[\emptyset [CO_2]_g (1 - S + S.K_H)\right] = div\left(D_{CO_2}^g \cdot grad[CO_2]_g\right) - r_{CH} - n_0.r_{CSH} \qquad 6 - 34$$

6.2.4.2 Cinétique de carbonatation de la Portlandite

La carbonatation de la Portlandite se fait en 2 phases :

- il y a d'abord une phase de dissolution
$$Ca(OH)_2 \leftrightarrows Ca^{2+} + 2OH^-$$
- puis une phase précipitation en carbonate de calcium
$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows CaCO_3$$

On considère que la précipitation est plus rapide que la dissolution car cette dernière est fonction de l'accessibilité des sites réactionnels. Or, l'accessibilité des cristaux de Portlandite est réduite lorsque les carbonates de calcium les recouvrent et vient donc freiner la diffusion des espèces CO_3^{2-}, Ca^{2+} et OH^-.
Les modèles de Bary et de Thiéry proposent d'assimiler les cristaux de Portlandite à des sphères et ont défini une loi cinétique prenant en compte cette limitation d'accessibilité de la Portlandite ([BARY et SELLIER, 2004], [THIERY, 2005], [BARY et MÜGLER, 2006].
Le rayon des sphères de Portlandite (initialement égal à R_0) diminue au cours de la carbonatation pour prendre la valeur de R_P et se couvre d'une couche de carbonate de calcium (assimilé à de la Calcite dans ces modèles) variant entre R_P et R_{CH} (Figure 6 - 3).

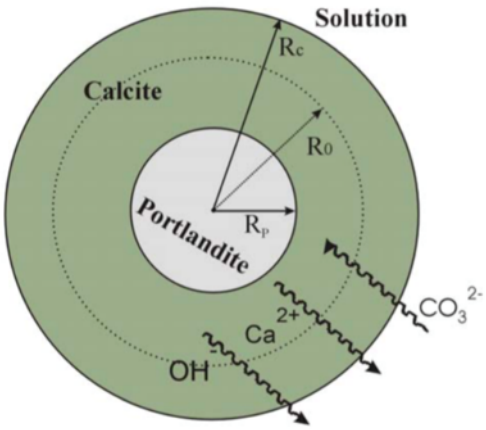


Figure 6 - 3 : Amas de Portlandite de forme sphérique recouvert d'une couche de $CaCO_3$ [THIERY, 2005]

[DE LARRARD *et al.*, 2013], reprennant le modèle de [BARY et SELLIER, 2004], et utilisent le modèle de l'amas de Portlandite sphérique, en proposant une formulation sous la forme :

$$r_{CH} = \emptyset . S . K_H . [CO_2]_g . k_{sl} . k_{CH} \qquad 6 - 35$$

Avec :

- $k_{sl} = \frac{1}{1+\alpha_{sl}(1-S)^4}$
  Cette fonction décrit l'influence du degré de saturation en eau sur les processus de réaction chimique (la réduction de l'eau dans les pores conduit à diminuer les réactions chimiques) et est adaptée d'un modèle de [BAZANT et NAJJAR, 1972] qui fixe son coefficient de calage α_{sl} à 625,
- $k_{CH} = \frac{3n_{CH}.\bar{v}_{CH}}{R^0_{CH}} \left(\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{2/3} \frac{D_{CaCO_3}}{\lambda + R^0_{CH}\left(\left(1+\left(1-\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)\left(\frac{\bar{v}_{CaCO_3}}{\bar{v}_{CH}}-1\right)\right)^{1/3} - \left(\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{1/3}\right)}$
  Cette fonction décrit la formation de carbonate de calcium autour des sphères de Portlandite dépendant de :
  - R^0_{CH} le rayon initial des amas de Porltandite sphérique,
  - λ la profondeur initiale de la couche de $CaCO_3$,
  - D_{CaCO_3} le coefficient de diffusion de la couche de calcite.

Nous allons utiliser ce modèle en faisant apparaitre un temps caractéristique de carbonatation de la Portlandite τ_{CH} sous la forme :

$$r_{CH} = \frac{\emptyset . S}{\tau_{CH}} \, k_{sl} \, . K_H . [CO_2]_g \qquad 6 - 36$$

L'expression de τ_{CH} peut être simplifiée en supposant que le volume molaire des carbonates de calcium créés par la Portlandite est proche de celui de la Portlandite, c'est-à-dire :

$$\bar{v}_{CaCO_3} \approx \bar{v}_{CH} \qquad 6 - 37$$

Nous pouvons donc écrire :

$$\tau_{CH} = \frac{\lambda + R^0_{CH}\left(1 - \left(\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{1/3}\right)}{D_{CaCO_3} \frac{3n_{CH}.\bar{v}_{CH}}{R^0_{CH}} \left(\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{2/3}} \qquad 6 - 38$$

6.2.4.3 Cinétique de carbonatation des CSH

La solubilité du CSH est inférieure à celle de la Portlandite [ISHIBA et MAEKAWA, 2000]. La carbonatation de CSH va produire une forme de carbonate de calcium plus ou moins bien cristallisé par rapport au carbonate de calcium créé après carbonatation de la Portlandite. Ces carbonates de calcium sont en général de l'Aragonite et de la Vatérite dont les volumes molaires valent respectivement 34 et 38 $cm^3.mol^{-1}$ [AUROY, 2014].

Pour garder la même formulation que celle utilisée pour la Portlandite, nous supposons que la cinétique chimique de formation de carbonate de calcium provenant des CSH est du premier ordre (c'est-à-dire fonction linéaire de la concentration en CO_2 dissout) :

$$r_{CSH} = \frac{\emptyset.S}{\tau_{CSH}}\, k_{sl}.K_H.[CO_2]_g \qquad 6\text{ - }39$$

τ_{CSH} est un temps caractéristique de la réaction de carbonatation des CSH.
Thiéry a calé cette grandeur à partir des travaux de [GRANDET, 1975] sur la carbonatation des CSH de synthèse et trouve une valeur de $\tau_{CSH} \approx 3000\ s$.
[DE LARRARD *et al.*, 2013] proposent de rendre τ_{CSH} dépendant de l'évolution de la fraction volumique de calcium dans l'échantillon au cours de la carbonatation (C_{Cal}^0 et C_{Cal} étant respectivement la fraction volumique de calcium solide à t=0 et à t) :

$$\tau_{CSH} = \tau' \frac{C_{Cal}^0}{C_{Cal}} \qquad 6\text{ - }40$$

Les auteurs calibrent expérimentalement la valeur de la constante τ' et proposent une valeur de 2500 s proche des 3000 s proposées par Thiéry.

Pour notre modèle, nous souhaitons plutôt rendre le temps caractéristique de carbonatation des CSH dépendant du rapport C/S :

$$\tau_{CSH} = f(C/S) \qquad 6\text{ - }41$$

Ce choix va dans le sens des résultats de Morandeau [MORANDEAU, 2013] qui montrent que la diminution de la porosité en cours de carbonatation est corrélée à la diminution du rapport C/S. Nous expliciterons cette fonction dans la suite de notre Chapitre.

6.2.4.4 Cinétique de production des carbonates de calcium

En reprenant la stœchiométrie des réactions de carbonatation on obtient la cinétique chimique de formation de calcite :

$$n_{CaCO_3} = n_{CO_2}^{CH} + n_{CO_2}^{CSH} \qquad 6\text{ - }42$$

Soit :

$$\frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = r_{CH} + n_0 \cdot r_{CSH} \qquad 6\text{ - }43$$

6.2.5 Conservation de la masse d'eau

On va chercher à coupler carbonatation et séchage.
Pour cela, on va se servir des équations vues au Chapitre 3 et on réécrit les équations de conservation de la vapeur d'eau et de conservation de l'eau liquide :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left((\emptyset \cdot (1-S))[H_2O]_g\right) = div\left(D^g_{H_2O}\,[H_2O]_{g,sat}\left(\frac{\partial HR}{\partial \varepsilon_l}\right)\,grad\,(\emptyset \cdot S)\right) + \mu^{l\to g}_{H_2O}$$
$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S \cdot [H_2O]_l) = -div\left([H_2O]_l \frac{K_l}{\eta_{H_l}} \cdot gradP_c\right) - \mu^{l\to g}_{H_2O} + \mu^{C}_{H_2O} \qquad 6\text{ - }44$$

La nouveauté par rapport aux équations du Chapitre 3 est le terme μ^C_{H2O} pour prendre en compte la production d'eau liée à la carbonatation.

[MORANDEAU, 2013] a montré que la production d'eau liée à la carbonatation des CSH est nulle. Nous supposerons donc que toute l'eau produite vient de la carbonatation de la Portlandite selon la réaction définie par l'équation 6 - 17 : une mole de Portlandite carbonatée relargue une mole d'eau et une mole de carbonate de calcium.
Comme nous avons déjà estimé la cinétique de production de carbonate de calcium liée à la Portlantite (équation 6 - 36), on peut donc en déduire que :

$$\mu^C_{H2O} = r_{CH} \qquad 6\text{ - }45$$

En écrivant les équations 6 - 44 en fonction des masses volumiques et en reprenant les hypothèses de Chapitre 3 :

- le flux d'eau liquide et de vapeur peuvent s'ajouter pour exprimer un flux global de transport d'humidité ;
- la masse volumique de la phase liquide (solution interstitielle) reste constante et est approximativement égale à la masse volumique de l'eau pure ;
- à température ambiante, la masse volumique de la vapeur d'eau est négligeable comparée à celle de l'eau liquide.

Nous obtenons l'équation bilan suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = div\left(\underbrace{\left(D^g_{H_2O}.\frac{\rho^{g,sat}_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}}\left(\frac{\partial HR}{\partial S}\right) - \frac{K_l}{\eta}\left(\frac{\partial P_c}{\partial S}\right)_T\right)}_{coefficient\ de\ diffusion\ hydrique\ global}.gradS\right) + r_{CH}\,\frac{M_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}} \qquad 6\text{ - }46$$

Enfin en introduisant le coefficient de diffusion hydrique global D_S nous obtenons finalement l'équation du transport d'humidité dans nos matériaux cimentaires couplée au terme de production d'eau liée à la carbonatation :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = div(D_S \cdot gradS) + r_{CH}\,\frac{M_{H_2O}}{\rho^l_{H_2O}} \qquad 6\text{ - }47$$

Comme nous l'avons vu au Chapitre 3, le coefficient de diffusion hydrique global s'écrit grâce au modèle de Van Genuchten sous la forme :

$$D_S = -\frac{1}{\eta}K_{int}.\sqrt{S}.\left(1-\left(1-S^{1/m}\right)^m\right)^2\frac{m}{(m-1)}\,P_0\,.S^{m-1}(S^m-1)^{\frac{1}{1-m}} \qquad 6\text{ - }48$$

Il est à noter que la perméabilité intrinsèque est une propriété du matériau indépendante de la saturation en eau. Cependant la carbonatation, par la précipitation des carbonates de calcium va modifier la microstructure. Il convient de relier cette perméabilité intrinsèque à la perméabilité initiale, K^0_{int} , et à la porosité toujours grâce à une loi dérivée de Kozeny-Carman [CARMAN, 1937].

$$K_{int} = K^0_{int}\left(\frac{\emptyset}{\emptyset_0}\right)^3\left(\frac{1-\emptyset_0}{1-\emptyset}\right)^2 \qquad 6\text{ - }49$$

6.2.6 Variation de la porosité

Il nous faut aussi considérer la baisse de la porosité du matériau qui va dépendre de l'état de carbonatation de la Portlandite et des CSH. On peut exprimer la baisse de la porosité ∅ par :

$$\Delta\emptyset = \emptyset_0 - \emptyset = \underbrace{\Delta\bar{v}_{CH}\left(n_{CH}^0 - n_{CH}\right)}_{\substack{variation\ de\ porosité \\ liée\ à\ la\ carbonatation \\ de\ la\ Portlandite}} + \underbrace{\Delta\emptyset_{CSH}}_{\substack{variation\ de\ porosité \\ liée\ à\ la\ carbonatation \\ des\ CSH}} \qquad 6 - 50$$

Avec :

- $\Delta\bar{v}_{CH}$ est la variation de volume liée à la carbonatation d'une mole de Portlandite,
- n_{CH}^0 et n_{CH} sont respectivement les teneurs initiales et en cours de carbonatation de Portlandite.

La détermination de $\Delta\bar{v}_{CH}$ est relativement simple car une mole de Portlandite va fournir une mole de Carbonate de Calcium et nous avons vu au Chapitre 1 que majoritairement les carbonates de calcium produits par la carbonatation de la Portlandite étaient de la Calcite. Or les volumes molaires de la Portlandite (~ 33 $cm^3.mol^{-1}$) et de la Calcite (~ 36 $cm^3.mol^{-1}$) sont connus et fixes. On peut donc en déduire :

$$\Delta\bar{v}_{CH} = 3\ cm^3.mol^{-1} \qquad 6 - 51$$

[THIERY, 2005] propose une expression de la variation de porosité liées à la carbontation des CSH sous la forme :

$$\Delta\emptyset_{CSH} = \Delta\bar{v}_{CSH}\left(n_{CSH}^0 - n_{CSH}\right) \qquad 6 - 52$$

$\Delta\bar{v}_{CSH}$ est la variation de volume molaire des CSH. Pour des matériaux de type OPC, Thiéry détermine sa valeur en minimisant l'écart entre les mesures de ∆∅ et les valeurs calculées à partir de l'équation 6 - 50.
Le résultat de cette analyse inverse permet d'avoir une valeur optimale de $\Delta\bar{v}_{CSH}$=39 $cm^3.mol^{-1}$.

[MORANDEAU, 2013] propose quand à lui une expression prenant en compte l'évolutin su rapport C/S des CSH :

$$\Delta\emptyset_{CSH} = n_{CSH}^0\left((n_0 - n)\bar{v}_{CaCO_3} - \Delta\bar{v}_{CSH}\right) \qquad 6 - 53$$

Avec :

- n est le nombre de mole de CaO dans une mole de CSH en cours de carbonatation,
- $\bar{v}_{CaCO_3}$ est volume molaire des $CaCO_3$ que l'on prendra égal à 36 $cm^3.mol^{-1}$,
- $\bar{v}_{CSH}^0 - \bar{v}_{CSH}$ est la variation de volume liée à la carbonatation d'une mole de Portlandite.

[MORANDEAU, 2013] propose pour $\Delta\bar{v}_{CSH}$ la forme suivante :

$$\Delta\bar{v}_{CSH} = \beta\left(1 - \frac{n}{n_0}\right) \qquad 6 - 54$$

Nous choisissons cette dernière approche qui nous semble intéressante pour les matériaux avec une substitution du clinker par des laitiers.
La valeur initiale n_0 sera prise égale à 3,4 pour nos matériaux OPC et à 2,74 pour nos matériaux BFS [RICHARDSON et GROVES, 1992].
β est un coefficient que Morandeau estime expérimentalement entre 20 et 40 $cm^3.mol^{-1}$.

n va être exprimé en fonction de la diminution du CaO disponible dans les CSH grâce à l'expression suivante :

$$n = n_0 \frac{n_{CSH}}{n_{CSH}^0} \qquad 6 - 55$$

L'équation 6 - 54 devient :

$$\Delta\bar{v}_{CSH} = \beta\left(1 - \frac{n_{CSH}}{n_{CSH}^0}\right) \qquad 6 - 56$$

L'équation 6 - 50 devient avec le modèle de Morandeau :

$$\emptyset = \emptyset_0 - \Delta\bar{v}_{CH}\left(n_{CH}^0 - n_{CH}\right) - n_{CSH}^0\left((n_0 - n)\bar{v}_{C\bar{C}} - \beta\left(1 - \frac{n_{CSH}}{n_{CSH}^0}\right)\right) \qquad 6 - 57$$

On aboutit à la dérivée de la porosité exprimée en fonction des cinétiques de consommation de la Portlandite et des CSH :

$$\frac{\partial}{\partial t}\emptyset = \Delta\bar{v}_{CH} \cdot r_{CH} + n_0 \cdot \bar{v}_{C\bar{C}} \cdot r_{CSH} - \beta \cdot r_{CSH} \qquad 6 - 58$$

De plus, dans l'équation 6 - 46, nous avons défini un paramètre τ_{CSH} pour piloter la cinétique de carbonatation des CSH dépendant du rapport $n = C/S$. Nous proposons une fonction inverse du type :

$$\tau_{CSH} = f(n) = \frac{\alpha_{CSH}}{n} = \frac{\alpha_{CSH}}{n_0}\frac{n_{CSH}^0}{n_{CSH}} \qquad 6 - 59$$

α_{CSH} est un coefficient de calage que nous déterminerons expérimentalement mais dans un premier temps, et pour rester dans les ordres de grandeur des modèles de Thiéry et de Bary, que nous prendrons égal à 10000 s dans un premier temps (~ 3000 x 3,4).

6.2.7 Bilan de la modélisation

Nous pouvons exprimer l'ensemble des équations à résoudre sous la forme d'un système de 6 équations (6 - 60). Pour simplifier les notations, nous noterons directement la concentration de CO_2 gazeux par $[CO_2]$.

$$\begin{cases} \frac{\partial}{\partial t}\left(\emptyset(1 - S + S.K_H)[CO_2]\right) = div\left(D_{CO_2}^g \; grad\,[CO_2]\right) - r_{CH} - n_0 \cdot r_{CSH} \\ \frac{\partial}{\partial t}(\emptyset \cdot S) = div(D_S \cdot gradS) + r_{CH}\,\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^l} \\ \frac{\partial}{\partial t}\emptyset = \Delta\bar{v}_{CH} \cdot r_{CH} + n_0 \cdot \bar{v}_{C\bar{C}} \cdot r_{CSH} - \beta \cdot r_{CSH} \\ \frac{\partial n_{CH}}{\partial t} = r_{CH} \\ \frac{\partial n_{CSH}}{\partial t} = r_{CSH} \\ \frac{\partial n_{CaCO_3}}{\partial t} = r_{CH} + n_0 \cdot r_{CSH} \end{cases} \qquad 6 - 60$$

Dans ce modèle, 6 variables sont calculées (Tableau 6 - 6).

Tableau 6 - 6 : Variables du modèle

Variables		Unités
$\emptyset$	Porosité de l'échantillon	-
S	Degré de Saturation en eau de l'échantillon	-
$[CO_2]$	Concentration molaire en CO_2 gazeux	mol par m^3 d'air
n_{CaCO_3}	Teneur volumique de Carbonates de Calcium	mol par m^3 de matériau
n_{CH}	Teneur volumique de Portlandite	mol par m^3 de matériau
n_{CSH}	Teneur volumique des CSH	mol par m^3 de matériau

Pour résoudre ce système non linéaire, nous avons besoin des équations des paramètres suivants :

$$r_{CH} = \frac{\emptyset.S}{\tau_{CH}}\, k_{sl}.K_H.[CO_2]_g \qquad \text{avec} \quad \tau_{CH} = \frac{\lambda + R^0_{CH}\left(1-\left(1-\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{1/3}\right)}{D_{CaCO_3}\frac{3n_{CH}.\bar{v}_{CH}}{R^0_{CH}}\left(\frac{n_{CH}}{n^0_{CH}}\right)^{2/3}}$$

$$r_{CSH} = \frac{\emptyset.S}{\tau_{CSH}}\, k_{sl}.K_H.[CO_2]_g \qquad \text{avec} \quad \tau_{CSH} = \frac{\alpha_{CSH}}{n_0}\frac{n^0_{CSH}}{n_{CSH}} \qquad \text{6 - 61}$$

$$k_{sl} = \frac{1}{1+\alpha_{sl}(1-S)^4}$$

$$D_S = \frac{1}{\eta}K^0_{int}\left(\frac{\emptyset}{\emptyset_0}\right)^3\left(\frac{1-\emptyset_0}{1-\emptyset}\right)^2.\sqrt{S}\left(1-\left(1-S^{1/m}\right)^m\right)^2\frac{m}{(m-1)}\,P_0\,.S^{m-1}(S^m-1)^{\frac{1}{1-m}}$$

$$D^g_{CO_2} = D^0_{CO_2}\cdot\emptyset^a\cdot(1-S)^b$$

Le Tableau 6 - 7 présente les données d'entrée du modèle que nous obtenons expérimentalement en fonction des échantillons.

Tableau 6 - 7 : Paramètres d'entrée du modèle

Paramètres		Évaluation	
		Littérature ou mesure	Valeurs
$\emptyset_0$	Porosité de l'échantillon avant carbonatation	Déterminée au Chapitre 2 par porosimétrie à l'eau	Variable selon échantillon
K^0_{int}	Perméabilité intrinsèque de l'échantillon avant carbonatation	Déterminée au Chapitre 3	Variable selon échantillon
S_0	Degré de saturation en eau initial	Déduite des isothermes de désorption au Chapitre 3	Variable selon échantillon
n_0	Rapport C/S initial	Donnée d'entrée du modèle (selon le liant)	
n^0_{CH}	Teneur volumique de Portlandite avant carbonatation	Déterminée au Chapitre 2 par ATG	Variable selon échantillon
n^0_{CSH}	Teneur volumique des CSH avant carbonatation	Déterminée au Chapitre 2 par ATG	Variable selon échantillon
$[CO_2]^0_g$	Teneur en CO_2 gazeux sur la face exposé de l'échantillon	Donnée d'entrée du modèle	
P_0	Paramètre de Van Genuchten	Déterminée au Chapitre 3 par isotherme de désorption	Variable selon échantillon
m	Paramètre de Van Genuchten	Déterminée au Chapitre 3 par isotherme de désorption	Variable selon échantillon

Le Tableau 6 - 8 présente les huit paramètres que l'on cherchera à caler dans la suite (§6.3) ainsi que les valeurs de la littérature.

Tableau 6 - 8 : Paramètres du modèle à caler expérimentalement

Paramètres		Évaluation	
		Littérature	Valeurs
β	Coefficient de variation de volume liée à la carbonatation d'une mole de CSH	[MORANDEAU, 2013]	30 $cm^3.mol^{-1}$
α_{sl}	Coefficient limitant l'accessibilité de la Portlandite et des CSH par l'eau.	[BAZANT et NAJJAR, 1972]	625 (-)
α_{CSH}	Coefficient cinétique de carbonatation des CSH	[DE LARRARD *et al.*, 2013]	10000 s
λ	la profondeur initiale de la couche de Calcite	[DE LARRARD *et al.*, 2013]	5.10^{-7} m
D_{CaCO_3}	le coefficient de diffusion de la couche de Calcite	[DE LARRARD et al., 2013]	5.10^{-13} $m^2.s^{-1}$
R_{CH}^0	le rayon initial des sphères de Portlandite	[DE LARRARD *et al.*, 2013]	5.10^{-6} m
a	Coefficient du modèle de diffusion impactant la porosité	[THIERY, 2005]	2,74 (-)
b	Coefficient du modèle de diffusion impactant le degré de saturation	[THIERY, 2005]	4,20 (-)

6.2.8 Résolution numérique

Le système d'équations 6 - 60 est résolu numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis pour l'intégration spatiale et du schéma implicite d'Euler pour l'intégration temporelle au moyen de la plateforme FEniCS open-source [FEniCS Project, 2015].

La discrétisation temporelle du système d'équations à l'aide d'un schéma implicite donne :

$$\begin{aligned}
&\emptyset^{n+1}(1 - S^{n+1} + S^{n+1}.K_H)[CO_2]^{n+1} \\
&\quad = \Delta t.\Big(\nabla\big(D_{CO_2}^{g}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}).\nabla[CO_2]^{n+1}\big) \\
&\quad - r_{CH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}) \\
&\quad - n_0.r_{CSH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1})\Big) \\
&\quad + \emptyset^{n}(1 - S^{n} + S^{n}.K_H)[CO_2]^{n} \\
&\emptyset^{n+1}.S^{n+1} = \Delta t.\Bigg(\nabla(D_S(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}) \cdot \nabla S^{n+1}) \\
&\quad + \frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}^{l}} r_{CH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1})\Bigg) + \emptyset^{n}.S^{n} \qquad \text{6 - 62} \\
&\emptyset^{n+1} = \Delta t.\Big(\Delta\bar{v}_{CH} \cdot r_{CH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}) + (n_0 \cdot \bar{v}_{C\bar{C}} - \beta) \\
&\quad \cdot r_{CSH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1})\Big) + \emptyset^{n} \\
&n_{CH}^{n+1} = \Delta t.r_{CH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}) + n_{CH}^{n} \\
&n_{CSH}^{n+1} = \Delta t.r_{CSH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}) + n_{CSH}^{n} \\
&n_{CaCO_3}^{n+1} = \Delta t.r_{CH}(\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}) + n_{CaCO_3}^{n}
\end{aligned}$$

Nous définissons le vecteur de variables :

$$X = \left[\emptyset^{n+1}, S^{n+1}, [CO_2]^{n+1}, n_{CH}^{n+1}, n_{CSH}^{n+1}, n_{CaCO_3}^{n+1}\right]^T \qquad 6 - 63$$

Après avoir adimensionnalisé toutes nos fonctions et dans le formalisme des éléments finis, nous définissons la fonctionnelle $\mathcal{F}$ dans l'espace des fonctions H_1 dont la dérivée est intégrable pour nos 6 variables tel que :

$$\mathcal{F} : (H_1([0;1]))^6 \to \left[H_1[0;1]\right]^6$$
$$X \to \mathcal{F}(X)$$

La solution à l'instant n+1 du système d'évolution 6 - 62 est la solution d'un problème du point fixe défini par :

$$\mathcal{F}(X) = X$$

La solution de ce problème est la limite de la suite $\left(X^k\right)$ tel que :

$$X^{k+1} = \mathcal{F}\left(X^k\right)$$
$$X^0 = \left[\emptyset^n, S^n, [CO_2]^n, n_{CH}^n, n_{CH}^n, n_{CaCO_3}^n\right]^T$$

Numériquement, on s'arrête lorsque :

$$\left\|X^{k+1} - X^k\right\| \leq \varepsilon$$

Nous prendrons $\varepsilon = 10^{-3}$ et nous vérifierons la condition nécessaire de convergence de cet algorithme par :

$$det|\nabla\mathcal{F}(X)|_{X\ solution} \neq 0$$

Un problème de point fixe peut se représenter sous la forme du schéma suivant :

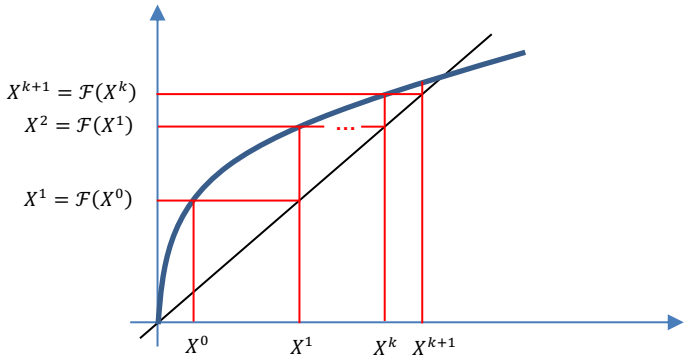


Figure 6 - 4 : Schématisation de la résolution d'un problème de point fixe

Nous mettons en place un pas de temps adaptatif en fonction du critère de convergence pour gagner du temps à chaque itération.
Ce code permet de simuler deux ans de carbonatation naturelle en quelques minutes avec un ordinateur de bureau.

6.3 Conclusion

À partir de modèles existants, nous avons développé un modèle numérique relativement simple de carbonatation. Notre modèle permet de calculer la concentration en CO_2 dans le matériau, ce qui va nous servir à modéliser un essai de diffusion du CO_2 réalisé un matériau partiellement saturé.

La Figure 6 - 5 résume l'ensemble des données du modèle.

Paramètres d'entrée	
$\emptyset_0$	Porosité de l'échantillon avant carbonatation
K_{int}^0	Perméabilité intrinsèque de l'échantillon avant carbonatation
S_0	Degré de saturation en eau initial
n_0	Rapport C/S initial
n_{CH}^0	Teneur volumique de Portlandite avant carbonatation
n_{CSH}^0	Teneur volumique des CSH avant carbonatation
$[CO_2]_g^0$	Teneur en CO_2 gazeux sur la face exposé de l'échantillon
P_0	Paramètre de Van Genuchten
m	Paramètre de Van Genuchten

Paramètres de calage	
α_{sl}	Coefficient du modèle Bazant pour limiter l'accessibilité des produits carbonatables
α_{CSH}	Coefficient cinétique de carbonatation des CSH
β	Coefficient de variation de volume liée à la carbonatation d'une mole de CSH
λ	la profondeur initiale de la couche de Calcite
D_{CaCO_3}	le coefficient de diffusion de la couche de Calcite
R_{CH}^0	le rayon initial des sphères de Portlandite
a	Coefficient du modèle de diffusion impactant la porosité
b	Coefficient du modèle de diffusion impactant le degré de saturation

Variables	
$\emptyset$	Porosité de l'échantillon
S	Degré de Saturation en eau de l'échantillon
$[CO_2]$	Concentration molaire en CO_2 gazeux
n_{CaCO_3}	Teneur volumique de Carbonates de Calcium
n_{CH}	Teneur volumique de Portlandite
n_{CSH}	Teneur volumique des CSH

Figure 6 - 5 : Données d'entrée, de calage et de sortie du modèle

Nous allons maintenant mettre en application ce modèle dans le cadre d'essais de carbonatation et de diffusion.

7

CHAPITRE 7 : APPLICATIONS DU MODELE A LA CARBONATATION ET A LA DIFFUSION SUR MATERIAUX PARTIELLEMENT SATURES EN EAU

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons utiliser l'ensemble des données acquises dans les chapitres précédents. Dans un premier temps nous allons confronter notre modèle à des essais de carbonatation accélérée dont les données expérimentales proviennent de la littérature. Cette calibration va nous permettre de voir comment notre modèle réagit. Nous allons ensuite appliquer le modèle à nos essais de carbonatation naturelle dont nous présentons les résultats avant de caler notre modèle.
Enfin, nous allons appliquer notre modèle de carbonatation sur des essais de diffusion sur des matériaux partiellement saturés donc en cours de carbonatation et nous discuterons des résultats.

Sommaire du Chapitre

7.1 Application à la carbonatation accélérée 184
7.1.1 Contexte de l'étude 184
7.1.2 Calibration du modèle 185
7.2 Application à la carbonatation naturelle 187
7.2.1 Modes de carbonatation 187
7.2.2 Front de carbonatation 187
7.2.3 Étude de sensibilité des paramètres 189
7.2.4 Détermination des paramètres 193
7.3 Application à la diffusion sur matériaux partiellement saturés en eau 196
7.3.1 Pré-conditionnement 196
7.3.2 Résultats des essais de diffusion sur pâte 197
7.3.3 Analyse de l'évolution de la concentration en aval 198
7.3.4 Modélisation de l'essai de diffusion 203
7.4 Conclusion 206

7.1 Application à la carbonatation accélérée

Nous allons maintenant tester notre modèle dans deux configurations. D'abord en utilisant des résultats de la littérature et notamment en carbonatation accélérée puis nous testerons nos résultats sur les campagnes de carbonatation naturelle que nous avons menées sur nos échantillons.

7.1.1 Contexte de l'étude

Dans la littérature, les études expérimentales de la carbonatation fournissent dans leur grande majorité des profondeurs de carbonatation obtenues par pulvérisation de phénolphtaléine. Or, pour calibrer le modèle, en particulier les constantes des vitesses de réaction (CH et CSH), il nous fallait de préférence des profils de teneur en portlandite et $CaCO_3$, principales sorties de notre modèle. Pour cela, nous nous sommes tournés vers des données issues de la thèse de [THIERY, 2005], qui avaient servi à la calibration du modèle de l'Ifsttar. En fait, ce jeu de données est l'un des plus complets, car l'auteur fournit la plupart des propriétés du matériau qui nous sont nécessaires (porosité, isotherme, concentrations en hydrate, etc.), ainsi que les conditions expérimentales.
Les données correspondent à une pâte de ciment CEMI 52.5 de rapport E/C=0,45 qui a été soumise à une carbonatation accélérée à 50% de CO_2 après une mise à l'équilibre hydrique à une humidité relative de 53%. L'auteur fournit des profils de concentrations en CH et $CaCO_3$ après 14 jours de carbonatation accélérée, exprimées en mol par volume de matériau.
Le Tableau 7 - 1 donne les données d'entrée que nous utilisons pour simuler l'essai accéléré et le Tableau 7 - 2 donne les profils expérimentaux qui servent de base de comparaison avec nos simulations.

Tableau 7 - 1 : Données d'entrée issues des travaux de [THIERY, 2005]

Propriétés		Conditions de carbonatation	
Porosité (%)	40	Degré de saturation en eau initiale (-)	0,35
Isotherme – P_0 (MPa)	30	Température (°C)	20
Isotherme - m	0,47	Humidité relative (%)	53
Perméabilité à l'eau (m²)	2.10^{-19}	Concentration en CO_2 (%)	50
Concentration en CH ($mol.m^{-3}$)	5600		
Concentration en CSH ($mol.m^{-3}$)	2400		

Tableau 7 - 2 : Profils déterminés expérimentalement après 14 jours de carbonatation [THIERY, 2005]

X (cm)	CH ($mol.m^3$)	$CaCO_3$ ($mol.m^3$)
0.2	0,80	8,1
0.6	0,90	7,5
0.9	1,00	6,1
1.25	3,11	3,15
1.65	4,38	1,35
2	5,60	0
2.6	5,60	0
4	5,60	0

7.1.2 Calibration du modèle

Pour caler les paramètres du modèle, notre démarche a été la suivante.

- Valeurs par défaut : Nous utilisons comme données d'entrée les valeurs du Chapitre 6 résumés dans le Tableau 6 – 7.

- Fonction k_{sl} : Les premières simulations réalisées avec les valeurs par défaut ont abouti à une quasi-absence de consommation des CH et CSH. Nous avons rapidement identifié que le problème venait de la fonction k_{sl} qui tend vers zéro avec le degré de saturation en eau. Ici, le degré de saturation initial est faible (S=0,35) et la vitesse initiale de consommation des hydrates est plus de 100 fois plus faible pour ce degré de saturation que pour une saturation complète. Nous avons fait le choix d'abandonner cette fonction, ce qui revient, en pratique, à prendre pour α_{sl}= 0.

- Paramètres contrôlant la vitesse de consommation de la Portlandite (D_{CaCO_3}, λ, R^0_{CH}) : pour ces paramètres, on se donne pour cible la concentration "en peau" après 14 jours de carbonatation. En surface, la teneur en eau ne doit pas évoluer et le coefficient de diffusion du CO_2 doit avoir peu d'influence sur la carbonatation de la Portlandite (la concentration en CO_2 dans la peau est l'équilibre avec l'ambiance). Avec les valeurs proposées par [DE LARRARD *et al.*, 2013] prises par défaut, on arrive approximativement à cette valeur cible. Nous choisissons donc de conserver ces valeurs :

$$D_{CaCO_3} = 5.10^{-13}\ m^2.s^{-1}$$
$$\lambda = 5.10^{-7}\ m$$
$$R^0_{CH} = 5.10^{-6}\ m$$

- Paramètre contrôlant la vitesse de carbonatation des CSH (β, α_{CSH}) : nous cherchons juste à caler α_{CSH}, paramètre qui contrôle la vitesse de carbonatation des CSH et donc en partie la vitesse de production de $CaCO_3$. Comme pour la Portlandite, nous prenons pour une valeur cible en surface, la concentration en $CaCO_3$ à 14 jours (également peu affectée par $D^e_{CO_2}$).

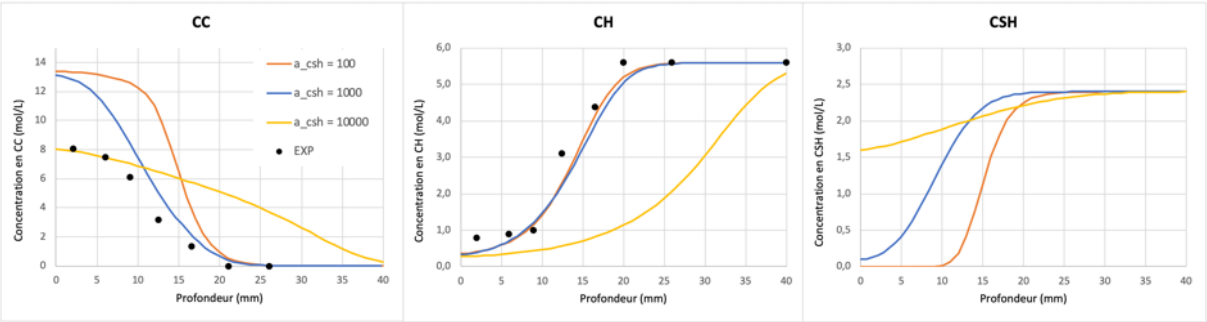


Figure 7 - 1 : Calage de α_{CSH} sur les résultats de carbonatation accélérée

Nous aboutissons, en visant n_{CaCO_3} = 8 mol/L, à un α_{CSH} de 10000 s. Cette valeur permet donc d'obtenir une quantité de $CaCO_3$ en surface, produite par la carbonatation des CH et des CSH, environ égale à la valeur estimée avec le profil expérimental. La Figure 7 - 1 montre en revanche qu'au-delà des premiers millimètres les profils en CH et CSH obtenus numériquement avec ces constantes sont assez éloignés des profils expérimentaux.

La Figure 7 - 1 montre aussi les profils pour des valeurs de α_{CSH} 10 à 100 fois plus faibles. On tend à obtenir un profil de CH correct. Néanmoins, le profil de $CaCO_3$ s'éloigne fortement à proximité de la surface. Et avec des valeurs de α_{CSH} faibles (c'est-à-dire des vitesses initiales de consommation de CSH très grandes), on consomme en surface toute

la quantité de CSH initial, ce qui est peu réaliste. Évidemment, les profils dépendent aussi fortement du coefficient de CO_2. Pour les résultats sur la Figure 7 - 1, nous avons utilisé les valeurs « par défaut » proposées par Thiéry pour les exposants a et b du modèle de Millington (a = 2.74 et b = 4.2).
Notons qu'un α_{CSH} de 10000 s revient à prendre un temps caractéristique τ égale à 3000 s environ ce qui est proche de la valeur proposée par Bary et Thiery (cf. §6.2.4.2).
Nous choisissons donc de garder cette valeur et d'optimiser le coefficient de diffusion.

- La Figure 7 - 2 montre les profils calculés pour différentes valeurs de a (b étant pris égal à 4.2). Une valeur de 4,5 permet d'approcher les deux profils expérimentaux. Nous choisissons de retenir cette valeur. En effet, ce choix est conforté par les données expérimentales présentées au Chapitre 5 : pour la pâte de ciment OPC5 carbonatée en conditions accélérées nous avons obtenu une valeur assez proche (a=4,8). Nous n'avons pas cherché à caler le coefficient b, car dans cette étude de cas le degré de saturation en eau est inférieur à 40%. Or, sur la plage de degré de saturation 0 - 40%, le coefficient de diffusion évolue assez peu avec S.

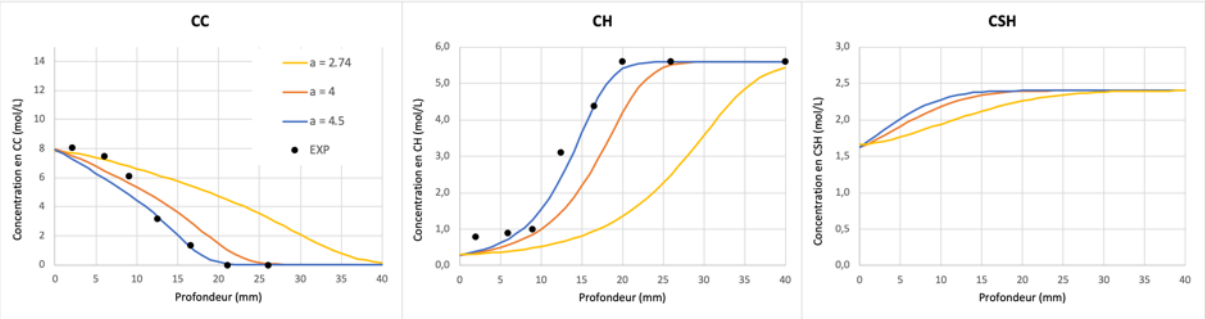


Figure 7 - 2 : Calage de a sur les résultats de carbonatation accélérée

- La Figure 7 - 3 donne le profil de variation de porosité obtenu numériquement, avec les paramètres calibrés, comparé au profil expérimental. Les deux profils sont proches. Précisons tout de même que la variation de porosité a été déterminée expérimentalement par porosimétrie au mercure. Or nous avons utilisé comme porosité initiale pour nos simulations la porosité « à l'eau » (40%). La porosité du matériau avant carbonatation déduite de l'intrusion de mercure était d'environ 20%.

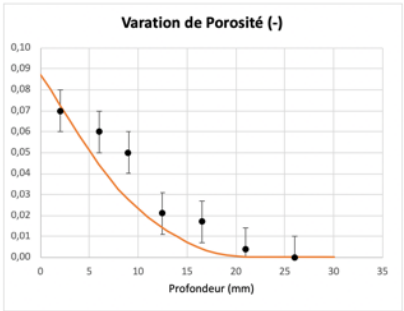


Figure 7 - 3 : Profil de variation de Porosité

Le modèle développé au cours de ces travaux permet de prédire correctement la carbonatation accélérée d'une pâte de ciment, après calibration des principaux paramètres. Le modèle est en partie validé, car les paramètres obtenus par calibration sont du même ordre que les paramètres proposés par les auteurs des modèles qui ont servi de base à sa construction. De plus, le coefficient de diffusion (paramètre a) qui nous permet de reproduire les profils expérimentaux est du même ordre que le coefficient de diffusion déterminé expérimentalement sur une pâte de ciment proche de celle ayant servi dans [THIERY, 2005].

7.2 Application à la carbonatation naturelle

7.2.1 Modes de carbonatation

Les échantillons ont été soumis à deux campagnes de carbonatation naturelle, dont nous rappelons ici les grands paramètres (le protocole est détaillé en section §2.3.2.3) et que nous schématisons sur la Figure 7 - 4 :

- les flacons n°3 subissent une carbonatation naturelle radiale en laboratoire à 20±2°C et 60±10% HR sans prétraitement après une cure endogène de 6 mois,
- les flacons n°4 subissent une carbonatation naturelle axiale en laboratoire à 20±2°C et 60±10% HR sans prétraitement après une cure endogène de 6 mois.

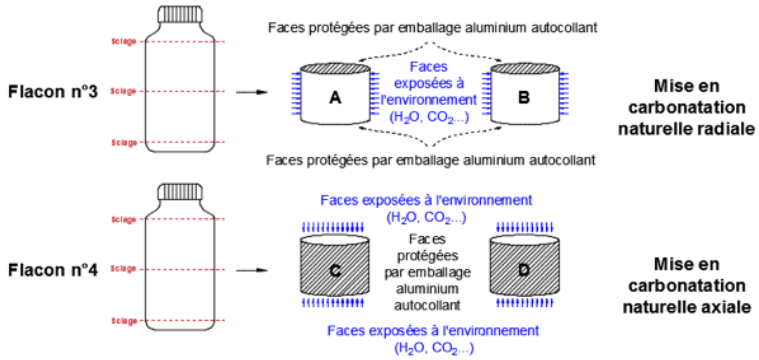


Figure 7 - 4 : Schéma récapitulatif des échantillons préparés pour les campagnes de carbonatation

7.2.2 Front de carbonatation

7.2.2.1 Obtenu par phénolphtaléine

Les cylindres issus des flacons n°3 sont découpés à sec après 21 mois de carbonatation naturelle radiale en disques de 1 cm d'épaisseur et l'on pulvérise de la phénolphtaléine sur chaque face ainsi obtenue.

Pour les pâtes, la première observation suite au découpage est la visualisation à l'œil nu d'un changement de couleur qui semble traduire la carbonatation (Figure 7 - 5). La pulvérisation de l'indicateur de pH confirme que ce changement correspond aussi au changement de pH. La carbonatation va modifier profondément la microstructure de nos échantillons.

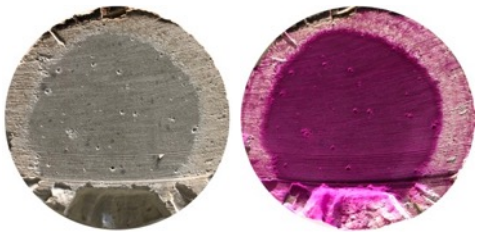


Figure 7 - 5 : Exemple de visualisation du front de carbonatation sans phénol (à gauche) et avec (à droite) sur une pâte OPC6 en carbonatation naturelle radiale pendant 2 ans

Pour déterminer les profondeurs de carbonatation, nous mesurons la distance à la surface exposée dans 4 directions. Les profondeurs moyennes sont données dans le Figure 7 - 3.

Tableau 7 - 3 : Profondeurs de carbonatation naturelle à 21 mois (HR=60±10% et 20±2°C)

	Pâtes	Mortiers
OPC4	1mm ± 1	2mm ± 2
OPC5	3mm ± 1	3mm ± 3
OPC6	6mm ± 3	7mm ± 1
BFS4	2mm ± 2	3mm ± 2
BFS5	6mm ± 3	4mm ± 2
BFS6	8mm ± 2	10mm ± 3

La Figure 7 - 6 donne en exemple deux disques de pâtes OPC à différents rapports E/C et donc à différentes porosités.

Figure 7 - 6 : Exemple de visualisation des profondeurs de carbonatation pour les pâtes OPC4 (à gauche) et OPC6 (à droite) après 21 mois de carbonatation naturelle

On remarque aussi que les profondeurs de carbonatation sont grossièrement les mêmes pour les pâtes et les mortiers (Figure 7 - 7). Pourtant, les porosités sont environ deux fois moins élevées pour les mortiers que pour les pâtes. Il semble donc que la teneur, à priori, deux fois plus faible en éléments carbonatables des mortiers compense leur porosité plus faible : cela se traduit par une résistance à la carbonatation naturelle assez proche de celle des pâtes.

Figure 7 - 7 : Comparaison de la profondeur de carbonatation naturelle d'une pâte OPC6 (à gauche) et d'un mortier OPC6 (à droite) après 21 mois

7.2.2.2 Obtenu par ATG

Un autre moyen pour étudier le « front » de carbonatation est l'analyse thermogravimétrique. Pour cela, nous utilisons des cylindres en carbonatation axiale (flacons n°4) que nous grignotons par tranche de 1 à 2mm à partir de la surface exposée pour obtenir une poudre utilisable par ATG.
Chaque échantillon de poudre ainsi récolté est placé dans un flacon en verre et conservé dans une étuve à 45°C sous vide d'air jusqu'à son traitement. Cette procédure limite le risque de carbonatation de la poudre.
Le deuxième cylindre des flacons n°4 (noté D sur la Figure 7 - 8) est fendu dans le sens de la longueur pour obtenir le front de carbonatation par pulvérisation de phénolphtaléine.

Figure 7 - 8 : Pulvérisation de phénolphtaléine sur un échantillon de mortier BFS6 en carbonatation naturelle axiale pendant 21 mois

Nous présentons sur la Figure 7 - 9 les profils de teneur en Portlandite et Carbonates de Calcium par rapport à la face exposée pour les deux matériaux testés avec cette procédure : un mortier OPC6 et un mortier BFS6. Ces teneurs sont exprimées en fonction de la masse de la poudre sèche et décarbonatée. Cette dernière correspond à la masse de l'échantillon passé en ATG à laquelle sont soustraites la perte de masse entre 20 et 105°C (séchage) et la perte entre 550 et 1000°C (décarbonatation). On suppose que cette unité de référence reste inchangée en cours de carbonatation.

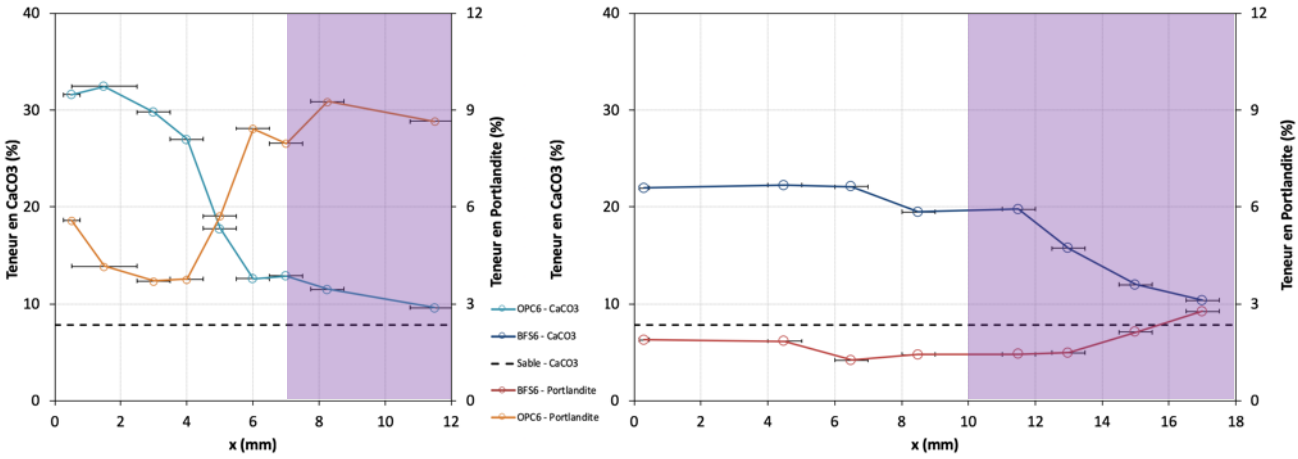


Figure 7 - 9 : Profils de teneur en Portlandite et carbonates de calcium pour un mortier OPC6 (à gauche) et un mortier BFS6 (à droite) après 21 mois de carbonatation naturelle. La zone colorée correspond au changement de couleur de la phénolphtaléine

La teneur en $CaCO_3$ du sable a été évaluée par calcimétrie et ATG sur quelques échantillons de sable. A partir de cette teneur et de la proportion de sable dans le mortier, on évalue à 7,7% la teneur de $CaCO_3$ apportée par le sable dans le mortier (trait en pointillé sur la Figure 7 - 9). Sur les figures, le front détecté par l'indicateur de pH a été représenté par les zones en rose.

Nous avons donc une différence importante entre le front de carbonatation détecté par pulvérisation à la phénolphtaléine et le front qui pourrait être déduit par ATG. En effet, la zone partiellement carbonatée mise en évidence par ATG s'étale sur plusieurs millimètres : le front de carbonatation n'est pas « raide » comme pourrait le laisser suggérer la pulvérisation à la phénol. Pour le mortier OPC, le profil s'étale entre 4 et 8 mm de la surface, alors que pour le mortier BFS, le profil est beaucoup plus étalé entre 8 et 16mm. Cela traduit sans doute la différence de cinétique de carbonatation de la matrice : dans le cas du mortier au laitier, la teneur en CSH est plus grande et ceux-ci consomme plus lentement le CO_2.

7.2.3 Étude de sensibilité des paramètres

Dans notre modèle nous avons 6 variables à déterminer à partir de 8 paramètres de calage. Nous allons donc mener une étude de sensibilité sur chacun des huit paramètres pour voir comment ils modifient les variables de notre modèle (Tableau 7 - 4).

Tableau 7 - 4 : Données d'entrée du mortier OPC6

Propriétés		Conditions de carbonatation	
Porosité (%)	21,1	Degré de saturation en eau initiale (-)	0,98
Isotherme – P_0 (MPa)	18	Température (°C)	20
Isotherme - m	0,48	Humidité relative (%)	60
Perméabilité à l'eau (m^2)	$0{,}65.10^{-20}$	Concentration en CO_2 (%)	0,05
Concentration en CH ($mol.m^{-3}$)	2400		
Concentration en CSH ($mol.m^{-3}$)	1200		

Les Figures 7 -10 à 7 - 17 présentent la sensibilité des variables de notre modèle face aux paramètres à caler.
Pour cela, nous avons utilisé les paramètres d'entrée d'un mortier OPC5 et nous allons faire varier la valeur des paramètres de calage pour voir l'influence sur les variables du modèle en testant une carbonatation naturelle pendant 21 mois.

- Fonction k_{sl} : Cette fonction gère l'accessibilité du CO_2 aux produits carbonatables due à la présence d'eau dans le milieu issue du modèle de Bazant (§6.2). Nous voyons que la valeur préconisée de 625 pour le coefficient α_{sl} empêche la carbonatation de la Portlandite et des CSH. Nous l'avons donc baissée de plusieurs facteurs pour constater que c'est à partir d'un facteur 100 que l'on obtient une carbonatation significative.

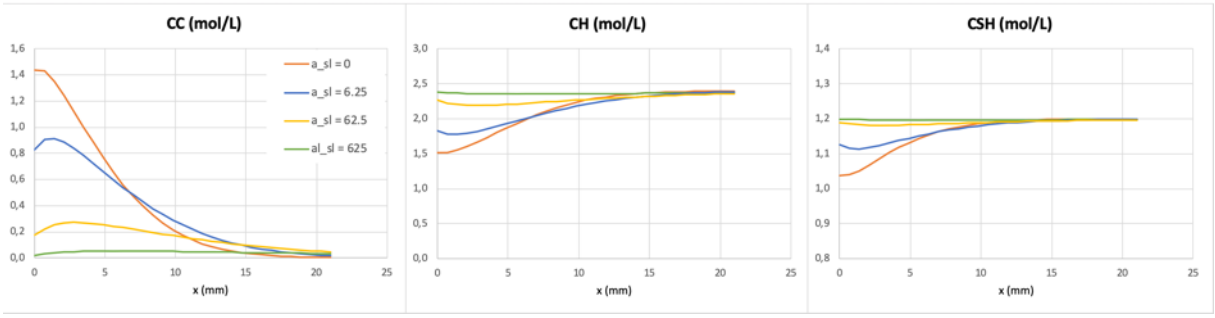


Figure 7 - 10 : Influence de α_{sl}

- Paramètres contrôlant la vitesse de consommation de la Portlandite (D_{CaCO_3}, λ, R^0_{CH}) : Le paramètre λ qui traduit l'épaisseur initiale de la couche de $CaCO_3$ autour des amas de Portlandite ne semble pas affecter significativement la carbonatation du CH. Par contre, nous accélérons fortement la carbonatation en augmentant D_{CaCO_3}, le coefficient de diffusion dans la couche de $CaCO_3$ ou le rayon des amas de Portlandite R^0_{CH}.

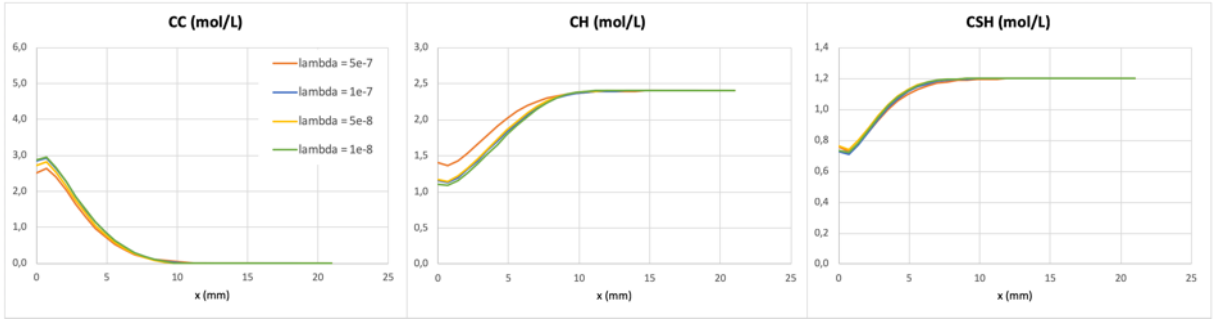


Figure 7 - 11 : Influence de λ

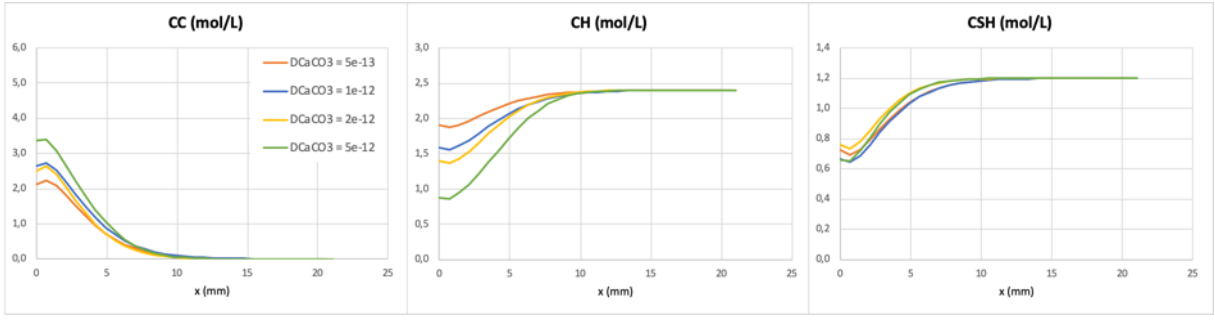


Figure 7 - 12 : Influence de D_{CaCO_3}

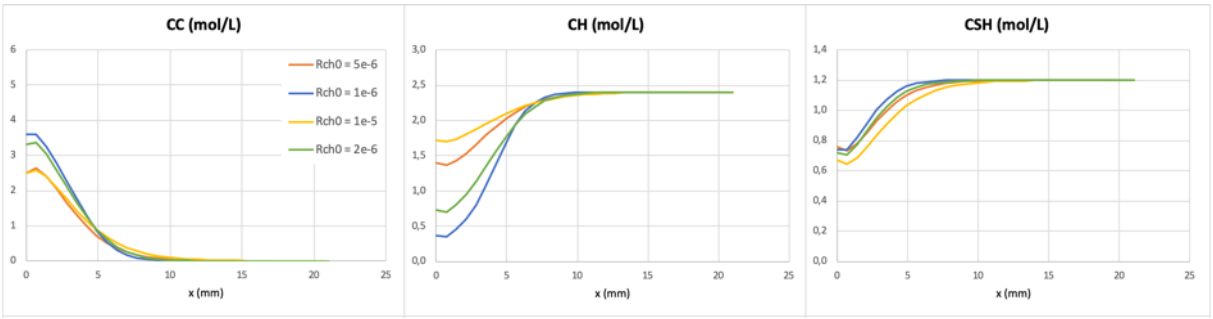


Figure 7 - 13 : Influence de R^0_{CH}

- Paramètre contrôlant la vitesse de carbonatation des CSH (β, α_{CSH}) : le paramètre β ne semble pas jouer un rôle important dans la carbonatation des CSH alors que α_{CSH} va être beaucoup plus impactant. De plus ce temps caractéristique va agir sur l'ensemble du modèle car, il agit de manière importante sur la porosité, le degré de saturation et la diffusion du CO_2.

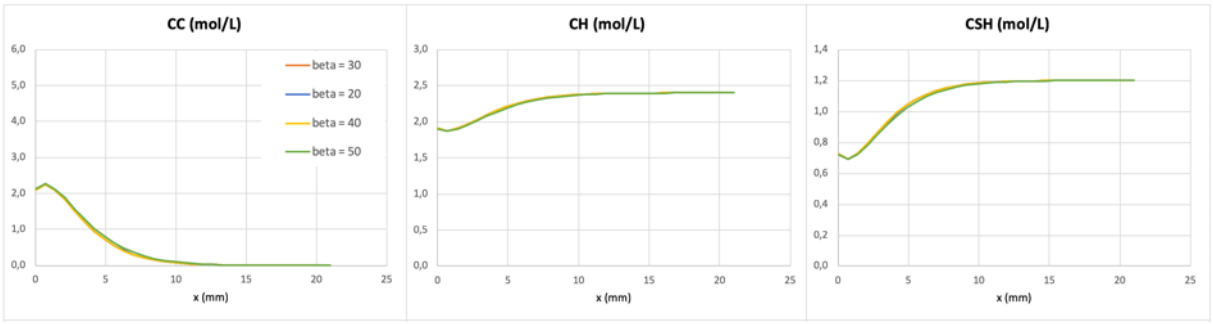


Figure 7 - 14 : Influence de β

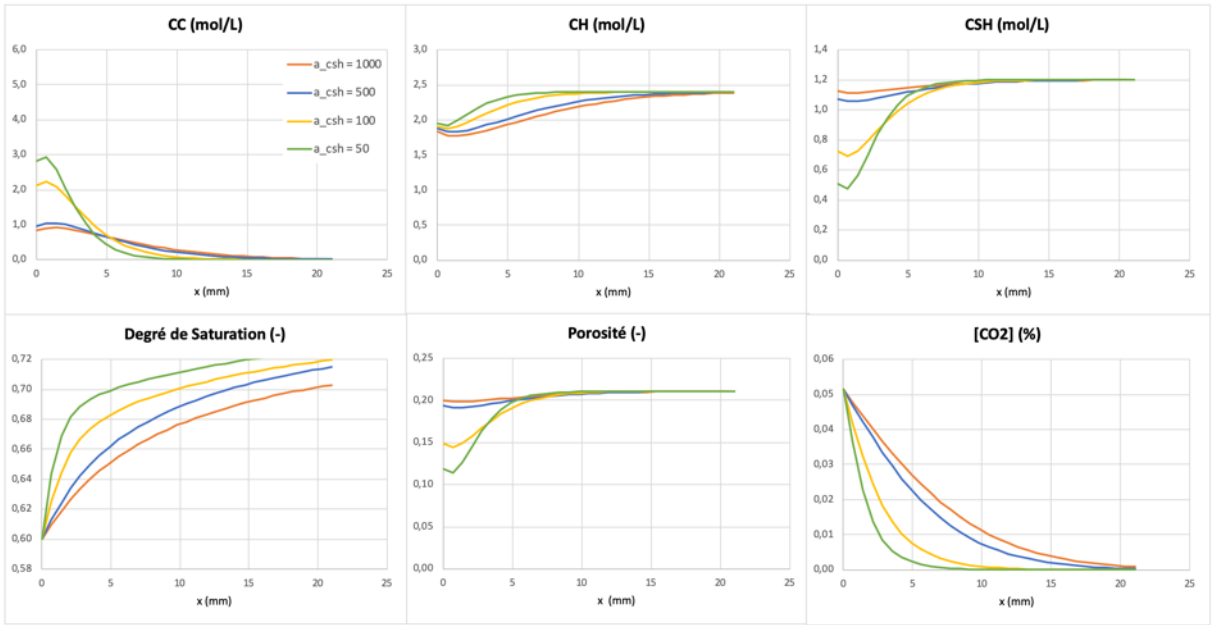


Figure 7 - 15 : Influence de α_{CSH}

- Paramètre contrôlant la diffusion du CO_2 (a, b) : le paramètre a semble jouer un rôle plus significatif que le paramètre b. Il conviendra donc d'être vigilant sur sa valeur pour ne pas bloquer la diffusion du CO2 et ainsi empêcher la carbonatation.

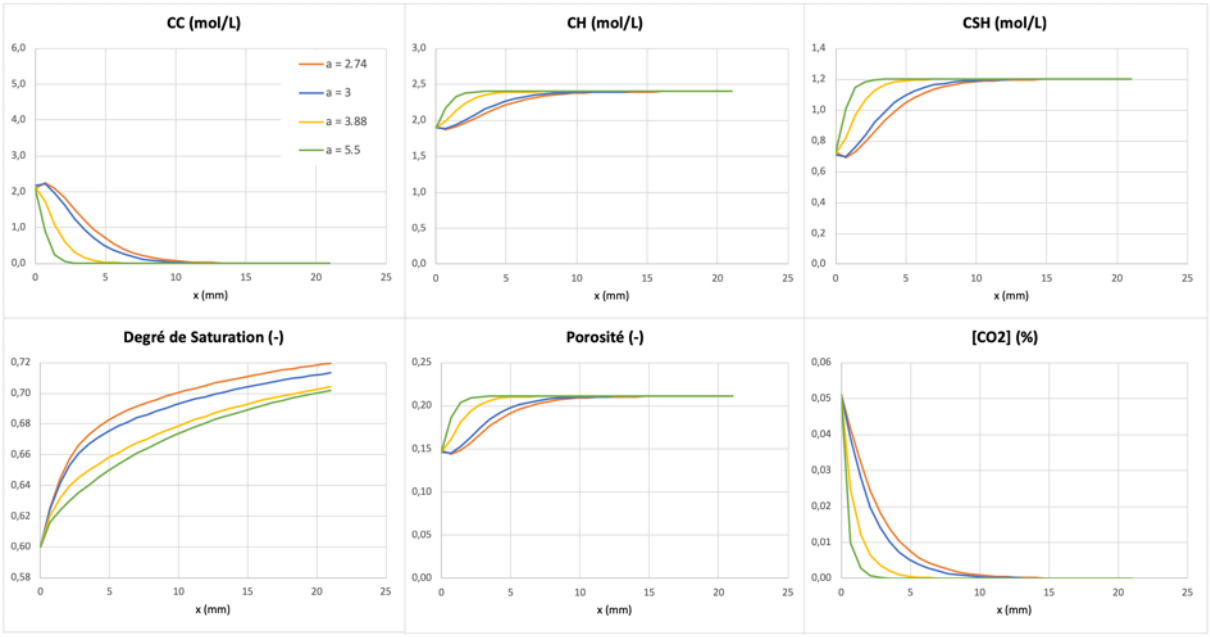


Figure 7 - 16 : Influence de a

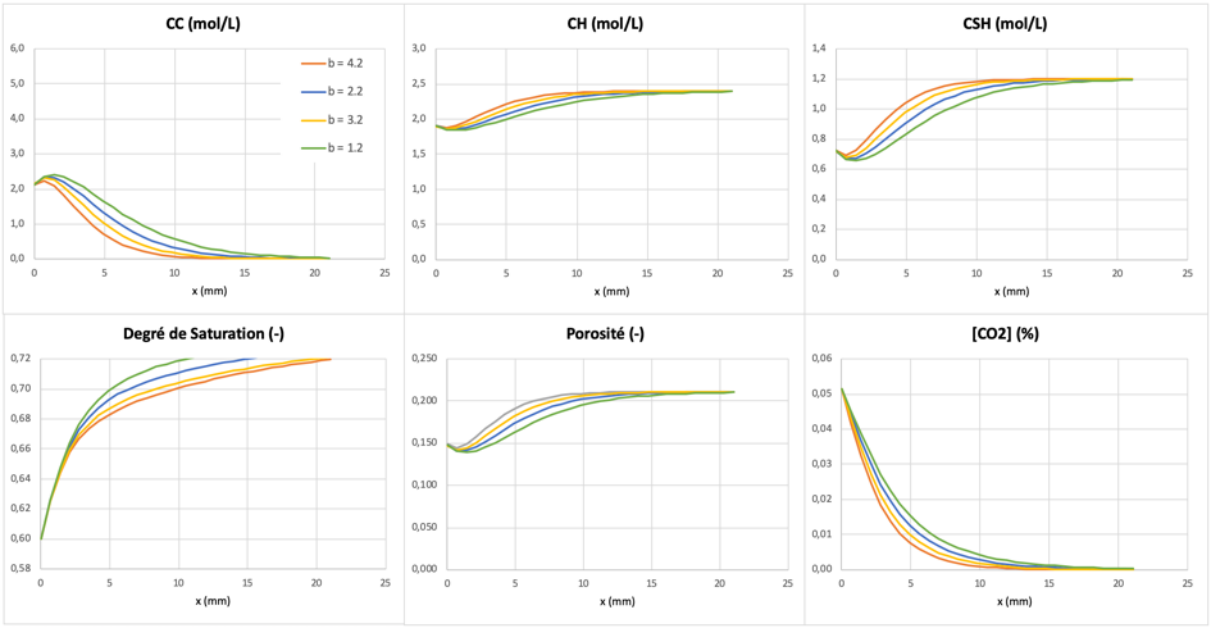


Figure 7 - 17 : Influence de b

Nous pouvons résumer ces résultats dans le Tableau 7 - 5.

Tableau 7 - 5 : Sensibilité des variables aux paramètres du modèle (la force de la flèche indique le poids du paramètre)

	Δn_{CaCO_3}	Δn_{CH}	Δn_{CSH}	$\Delta\emptyset$	ΔS	$[CO_2]$
α_{sl} ↗	↘↘	↘↘	↘↘	-	↘	↗
λ ↗	↘	↘	-	-	-	-
D_{CaCO_3} ↗	↗↗	↗↗	-	-	-	-
R^0_{CH} ↗	↘	↘↘	-	-	-	-
β ↗	-	-	-	↘	-	-
α_{CSH} ↗	↘↘	-	↘↘	↘	↗	↗
a ↗	↘↘	↘↘	↘↘	↘↘	↗	↘↘
b ↗	↘	↘	↘	↘	↗	↘

7.2.4 Détermination des paramètres

A partir de l'étude de sensibilité et en utilisant les profils obtenus en §7.2.2 par ATG, nous pouvons maintenant déterminer nos paramètres de calage. Pour la simulation, nous prenons comme données d'entrée les valeurs du Tableau 7 - 4.

La Figure 7 - 18 présente les valeurs expérimentales et les valeurs du modèle.
Pour prendre en compte le $CaCO_3$ du sable, on va prendre comme référence la valeur au cœur mesurée par ATG.

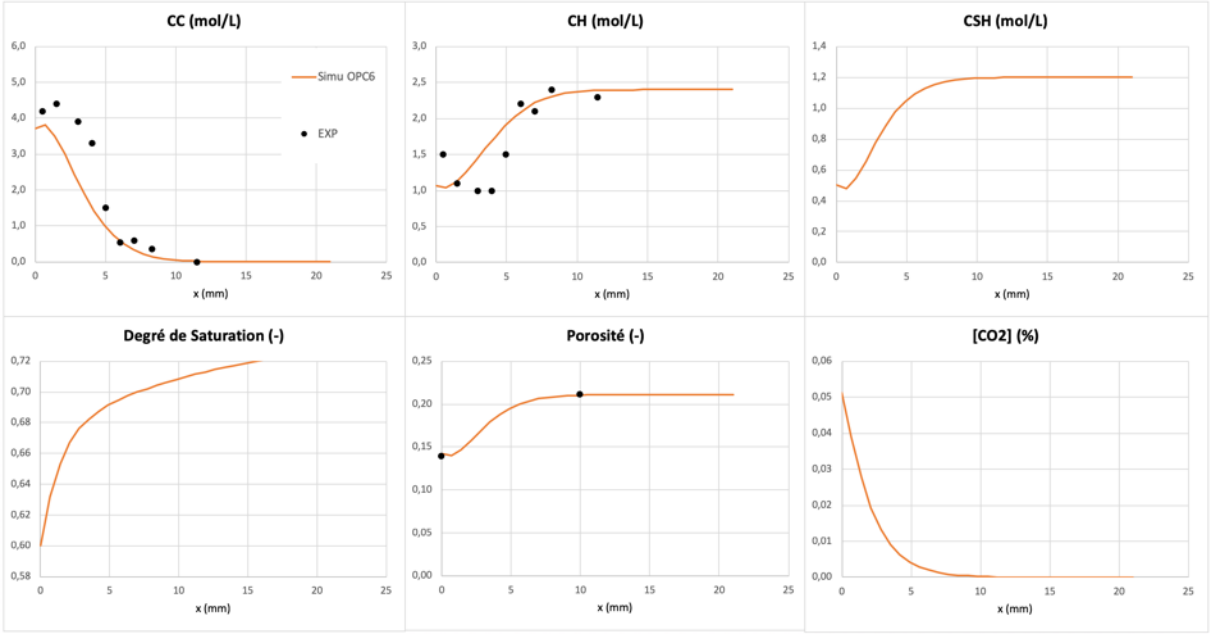


Figure 7 - 18 : Calage du modèle sur les résultats du mortier OPC6 en carbonatation naturelle à 21 mois

Le modèle fonctionne plutôt bien concernant la prédiction de l'évolution de la Portlandite et de la porosité. Concernant les carbonates de calcium, nous avons du mal à atteindre la quantité expérimentale sur les premiers millimètres mais le profil présente une forme satisfaisante.
Pour caler le modèle, nous avons pris les valeurs de paramètres résumés dans le Tableau 7 - 6.

Tableau 7 - 6 : Valeurs des paramètres de calage pour le mortier OPC6

α_{sl}	625/100	β	30
λ	5.10^{-7}	α_{CSH}	50
D_{CaCO_3}	1.10^{-12}	a	2.98
R_{CH}^0	3.10^{-6}	b	2.2

Comme pour la carbonatation accélérée nous avons dû baisser fortement le rôle de la fonction k_{sl} sans toutefois l'annuler. Dans notre simulation, nous sommes partis sur un degré de saturation initial élevé (S=0,98) car nous étions en cure endogène avant mise en carbonatation sans prétraitement ce qui garantit une vitesse de consommation de hydrates correcte en baissant néanmoins la valeur de α_{sl} de 2 ordres de grandeurs comparée à la valeur de Bazant.

Concernant les paramètres contrôlant la vitesse de consommation de la Portlandite (D_{CaCO_3}, λ, R_{CH}^0) nous avons dû accélérer sensiblement la cinétique car les valeurs proposées par [DE LARRARD *et al.*, 2013] ne permettaient pas d'atteindre les teneurs en CH cibles en surface.

La modification la plus importante concernant ce calage sur les résultats de carbonatation naturelle comparée à ceux de carbonatation accélérée est le paramètre α_{CSH} contrôlant la vitesse de carbonatation des CSH. Pour atteindre la teneur en surface de $CaCO_3$ nous avons dû baisser de 10000 s à 50 s la valeur de α_{CSH}. Ce paramètre semble donc très sensible à la concentration en CO_2 ce qui est logique quand nous reprenons la définition de la fonction r_{CSH} :

$$r_{CSH} = \frac{n_{CSH}}{n_{CSH}^0}\frac{\emptyset.S}{n_0}\, k_{sl}.K_H.\frac{[CO_2]_g}{\alpha_{CSH}} \qquad 7 - 1$$

Ainsi, une baisse d'un facteur 1000 sur la concentration en CO_2 (entre 50% de carbonatation accélérée et 0,05% en naturelle) entraîne une baisse d'un facteur de 200 sur le coefficient α_{CSH}.

Concernant le coefficient de diffusion, nous avons pris pour a la valeur obtenue dans le Chapitre 5 sur mortiers OPC secs. Pour le coefficient b, [BOUMAAZA *et al.*, 2018] a montré que la valeur de 4,2 de [THIERY, 20105] été trop élevée et nous avons décidé de prendre la valeur de 2,2 préconisée par Boumaaza. Avec ces valeurs, la diffusion de CO_2 nous permet d'atteindre les profondeurs souhaitées pour respecter les profils expérimentaux de Portlandite et de carbonates de calcium.

Nous utilisons maintenant le modèle sur le mortier BFS6 avec les données d'entrée que nous synthétisons dans le Tableau 7 - 7 et nous présentons les profils de notre simulation sur la Figure 7 - 19.

Tableau 7 - 7 : Données d'entrée du mortier BFS6

Propriétés		**Conditions de carbonatation**	
Porosité (%)	23,1	Degré de saturation en eau initiale (-)	0,98
Isotherme – P_0 (MPa)	27	Température (°C)	20
Isotherme - m	0,49	Humidité relative (%)	60
Perméabilité à l'eau (m^2)	$9{,}1.10^{-22}$	Concentration en CO_2 (%)	0,05
Concentration en CH ($mol.m^{-3}$)	650		
Concentration en CSH ($mol.m^{-3}$)	1400		

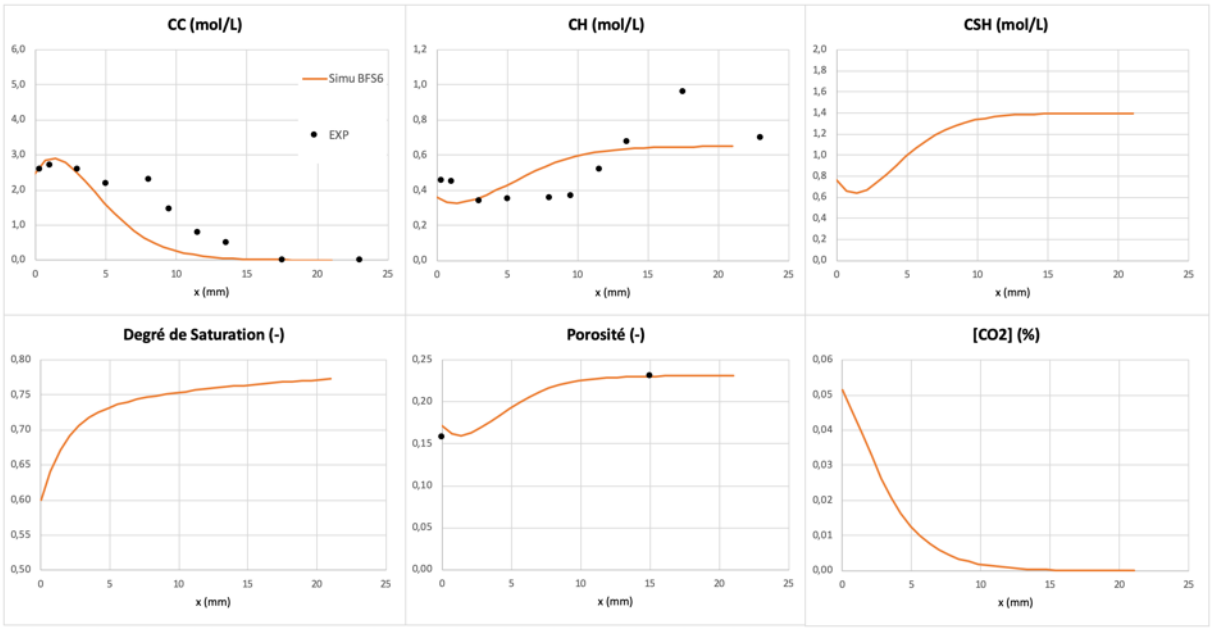


Figure 7 - 19 : Calage du modèle sur les résultats du mortier BFS6 en carbonatation naturelle à 21 mois

Les paramètres de calage sont donnés dans le Tableau 7 - 8. Nous avons essayé de ne pas trop les modifier par rapport à ceux qui nous ont permis de caler le mortier OPC. Pour obtenir les profils de la Figure 7 - 19, il nous a fallu ralentir un peu les cinétiques de carbonatation des CSH (α_{CSH} est passé de 100 s à 150 s et le rayon R^0_{CH} des amas de Portlandite a dû être légèrement augmenté). Mais surtout, nous avons dû augmenter le coefficient de diffusion par l'intermédiaire de la baisse du coefficient de calage a. Alors que dans le Chapitre 5 nous avions trouvé un coefficient pour les mortiers BFS carbonatés de 2,71, il nous a fallu encore le baisser à la valeur de 2,5 pour coller aux profils expérimentaux.

Tableau 7 - 8 : Valeurs des paramètres de calage pour le mortier BFS6

$\boldsymbol{\alpha_{sl}}$	625/100	$\boldsymbol{\beta}$	30
$\boldsymbol{\lambda}$	5.10^{-7}	α_{CSH}	150
$\boldsymbol{D_{CaCO_3}}$	1.10^{-12}	a	2.5
$\boldsymbol{R^0_{CH}}$	5.10^{-6}	b	2.2

Malgré cela, nous ne carbonatons pas suffisamment profondément le mortier BFS. Pour remédier à cela il faudrait encore baisser le coefficient de calage a vers 2.

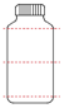
Cependant, les résultats sont encourageants et le modèle mérite d'être enrichi pour mieux appréhender les matériaux contenant des ciments composés. Nous allons maintenant appliquer le modèle sur notre essai de diffusion avec des matériaux partiellement saturés en eau.

7.3 Application à la diffusion sur matériaux partiellement saturés en eau

7.3.1 Pré-conditionnement

Dans ce chapitre, nous allons nous servir des échantillons des flacons n°9 qui ont été équilibrés à différentes humidités relatives, comme le rappelle le Tableau 7 - 9.

Tableau 7 - 9 : Partie de programme expérimental utilisé dans ce Chapitre

Flacons en cure endogène à 20°C	Découpage et pré-conditionnement	
⑨ 	*Disques*	***Séchage à 20°C et différentes HR (12%, 33%, 55% ou 75%)***

Après 2 ans environ de mise à l'équilibre, les disques des flacons n°9 sont partiellement saturés en eau. Nous rappelons sur les Figure 7 - 20 et Figure 7 - 21 les isothermes de désorption de vapeur d'eau (Chapitre 3). Notons également que la teneur en eau à 100% HR est supposée égale à la teneur en eau obtenue après une saturation en eau sous vide.

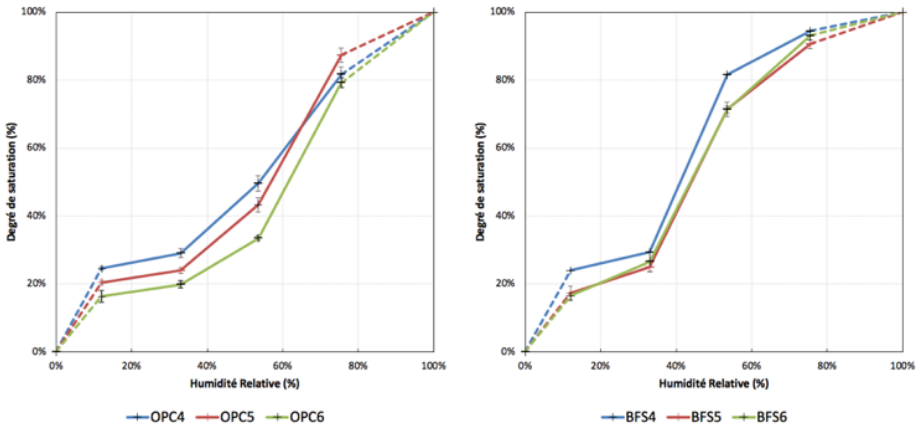


Figure 7 - 20 : Isotherme de désorption des pâtes – Degré de saturation en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

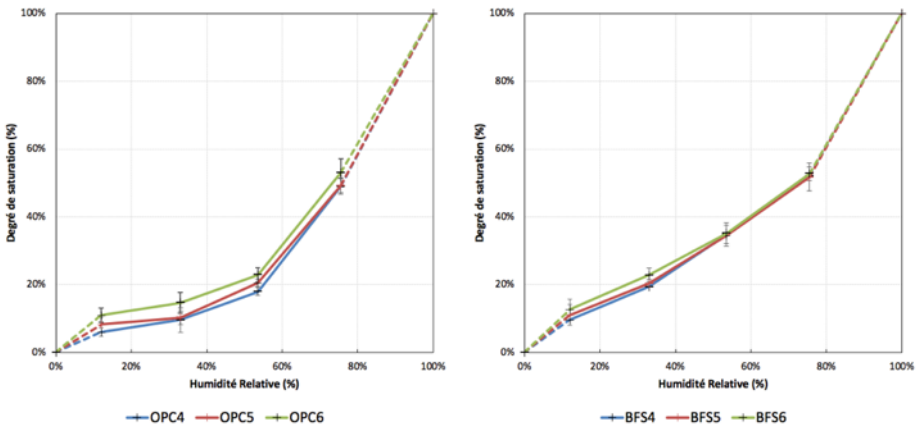


Figure 7 - 21 : Isotherme de désorption des mortiers – Degré de saturation en fonction du HR (masse sèche obtenue à 105°C)

7.3.2 Résultats des essais de diffusion sur pâte

Toutes les pâtes de notre étude ont été testées en diffusion. Pour rappel, la concentration en CO_2 est régulée à 10% dans la chambre en amont de l'échantillon. Cette concentration est évidemment un paramètre important dans le cas de matériaux partiellement saturés qui doivent se carbonater en cours d'essai.
Les essais de diffusion ont été réalisés sur une durée minimale de 12 heures. Dans le cas des matériaux fortement saturés (pré-conditionnement à 75% HR), nous avons arrêté les essais après 72 heures car au-delà il est difficile de garantir une absence de fuite de la cellule de diffusion. Pour rappel également, l'humidité relative en amont et en aval n'est pas régulée : sur une longue durée d'essai on peut craindre des échanges hydriques entre l'échantillon est les deux chambres de la cellule de diffusion.

Les Figures 7 - 20 à 7 - 23 donnent l'évolution au cours du temps de la concentration en aval rapportée à la concentration en amont pour toutes les pâtes et humidités de conservation. Précisons enfin qu'un seul échantillon a été testé par composition.

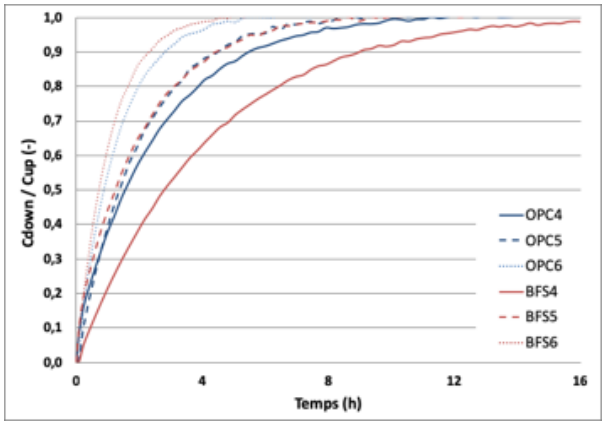


Figure 7 - 22 : Évolution de la concentration de CO2 en aval (Cdown) par rapport à la concentration en amont (Cup) pour les pâtes équilibrées à 20°C/12% HR

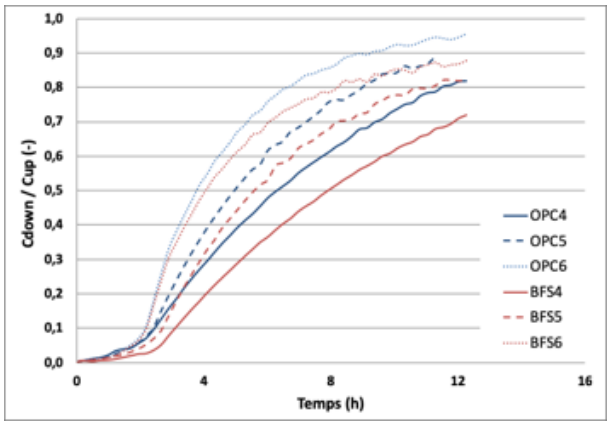


Figure 7 - 23 : Évolution de la concentration de CO2 en aval (Cdown) par rapport à la concentration en amont (Cup) pour les pâtes équilibrées à 20°C/33% HR

La composition du matériau a une influence sur les courbes obtenues. La concentration en CO_2 augmente plus rapidement en aval pour les matériaux les plus poreux (effet du E/L). La nature du liant a aussi un effet, qui est assez clair pour les matériaux conservés à 12 et 33% HR : le CO_2 diffuse plus vite en aval pour les pâtes OPC que pour les pâtes BFS. Pour les deux autres humidités, 53 et 75% HR, il est beaucoup plus difficile de distinguer l'effet du liant.

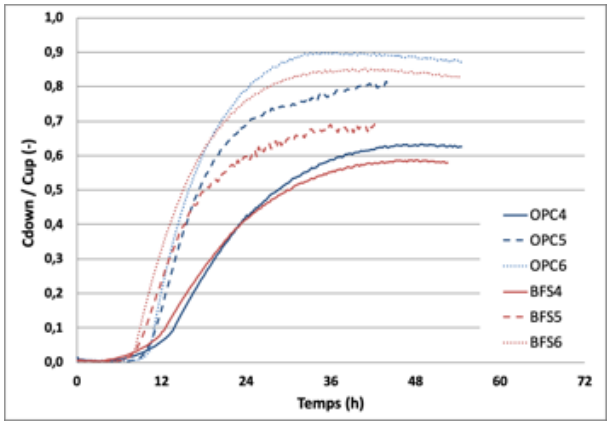


Figure 7 - 24 : Évolution de la concentration de CO2 en aval (Cdown) par rapport à la concentration en amont (Cup) pour les pâtes équilibrées à 20°C/53,5% HR

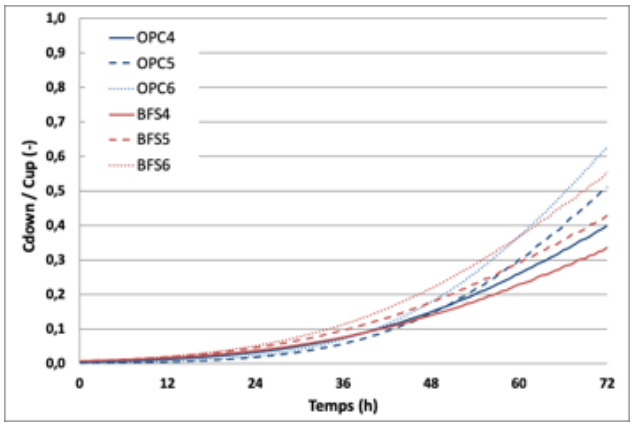


Figure 7 - 25 : Évolution de la concentration de CO2 en aval (Cdown) par rapport à la concentration en amont (Cup) pour les pâtes équilibrées à 20°C/75,5% HR

Sur l'ensemble de ces résultats, on remarque d'emblée un effet très marqué de l'état hydrique des échantillons sur la cinétique de diffusion. Nous analysons cette cinétique dans la section suivante.

7.3.3 Analyse de l'évolution de la concentration en aval

Pour analyser les cinétiques de diffusion, nous prenons en exemple le cas de la pâte OPC5 (Figure 7 - 26). Trois phases peuvent être distinguées sur l'évolution temporelle.

- Premièrement, la concentration en aval est nulle. Le décalage temporel augmente avec le degré de saturation en eau : il est quasiment nul pour l'échantillon séché à 12% HR et dépasse 20 heures pour l'échantillon conservé à 75% HR.
- Au cours d'une deuxième phase, l'évolution temporelle devient presque linéaire. Dans le cas de l'échantillon équilibré à 75% HR, la transition entre la première et la deuxième phase se fait beaucoup plus progressivement que pour les autres humidités.
- Lors d'une troisième phase, l'augmentation de concentration se fait plus lente. Pour le disque séché à 53% HR, la concentration en aval n'arrive pas à atteindre la valeur en amont dans la durée de l'essai. Pour certains matériaux, on observe même une diminution de la concentration (Figure 7 - 24). Cette troisième phase semble témoigner d'une compétition entre diffusion et consommation du CO_2 par l'échantillon.

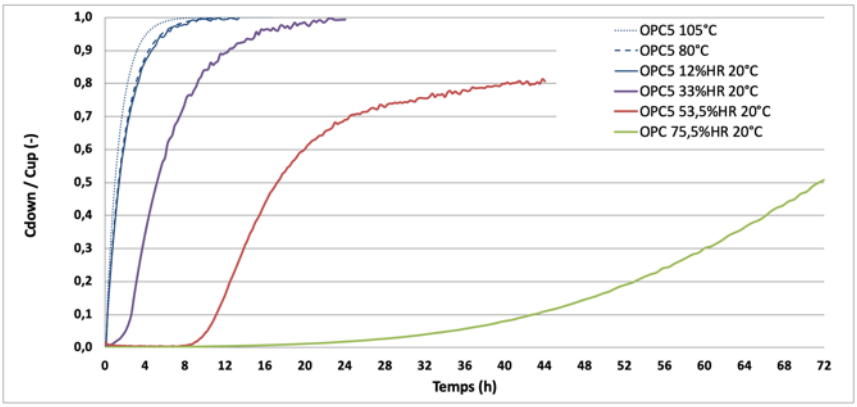


Figure 7 - 26 : Évolution de la concentration de CO_2 en aval (Cdown) par rapport à la concentration en amont (Cup) pour une pâte OPC5 séché à 105°C, 80°C ou équilibrée à 20°C à 12%, 33% 53.5% et 75.5% d'HR

Analysons l'origine de la première phase. Dans le cas d'une diffusion purement fickienne, c'est-à-dire sans réaction entre le CO_2 et le matériau, le décalage dans le temps, ou temps de retard (t_1), peut être calculé comme suit [CRANK, 1975] :

$$t_1 = \emptyset(1-S)\frac{L^2}{6.D_e} \qquad 7 - 2$$

Avec : L une longueur caractéristique de l'échantillon (ici, l'épaisseur de l'éprouvette)
D_e le coefficient de diffusion effectif

Plus le disque est épais, plus le décalage dans le temps est grand. Ici, tous les disques ont la même épaisseur. L'augmentation de t_1 avec la teneur en eau pourrait donc être due à une diminution du coefficient de diffusion effectif.

Nous pouvons calculer t_1 connaissant D_e. Au Chapitre 5, ce dernier a été déterminé pour des matériaux secs. Pour un matériau partiellement saturé en eau, D_e peut être évalué à l'aide de la relation de [MILLINGTON, 1959] :

$$D_e = D_s(1-S)^b \qquad 7 - 3$$

Avec : D_s le coefficient de diffusion effectif du matériau sec,
S le degré de saturation en eau.

Dans le cas des matériaux cimentaires, l'exposant b e a été proposé égal à 4,2 par [THIERY *et al.*, 2007]. Une valeur de 2,2 a été proposée plus récemment par [BOUMAAZA *et al.*, 2018].

À partir de D_s déterminé pour l'échantillon séché à 105°C, t_1 peut donc être calculé en fonction du degré de saturation en eau. Sur la Figure 7 - 27, le temps de retard ainsi obtenu a été tracé en fonction de l'humidité relative, en utilisant l'isotherme de désorption. On le compare aux valeurs expérimentales. Ces dernières ont été évaluées par une régression à partir de la partie linéaire des courbes de concentration en aval.
Cette comparaison montre que les temps de retard expérimentaux sont beaucoup plus importants que les temps théoriques. Seule la valeur calculée avec le coefficient b proposé par [THIERY *et al.*, 2007] est proche de la valeur expérimentale t_1 pour une HR = 75%. Il faut préciser que l'exposant b de [THIERY *et al.*, 2007] a été déduit d'essais de diffusion de CO_2 sur des mortiers carbonatés provenant de [PAPADAKIS *et al.*, 1991], tandis que la valeur proposée par [BOUMAAZA *et al.*, 2018] a été déterminée à partir d'essais de diffusion de O_2 sur des pâtes OPC non carbonatées avec des rapports E/C de 0,5 et 0,6, c'est-à-dire assez proches de nos matériaux.

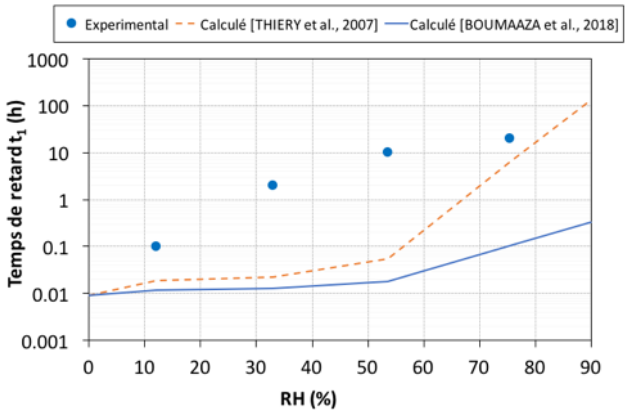


Figure 7 - 27 : Valeurs expérimentales et théoriques du temps de retard, en fonction de l'humidité relative. Les valeurs théoriques ont été calculées pour deux exposants différents du modèle de diffusivité.

Les valeurs élevées de décalage dans les temps obtenues à partir des tests mettent en évidence le fait que le phénomène observé est bien un transfert réactif : du CO_2 gazeux est consommé par le matériau pendant la première phase de l'évolution temporelle de la concentration.
Les évolutions temporelles que l'on aurait obtenues dans le cas d'une diffusion « pure » sont illustrées sur la Figure 7 - 28. Ces évolutions théoriques ont été calculées avec le modèle numérique de diffusion (voir Chapitre 4), en utilisant le degré de saturation en eau de l'isotherme de désorption, le coefficient de diffusion (équation 7 - 3) et un exposant b égal à 2,2. Pour des disques de faible épaisseur comme ceux utilisés ici (inférieur à 8mm), t_1 est très faible : moins de 1 heure pour HR=75% et b=2,2.

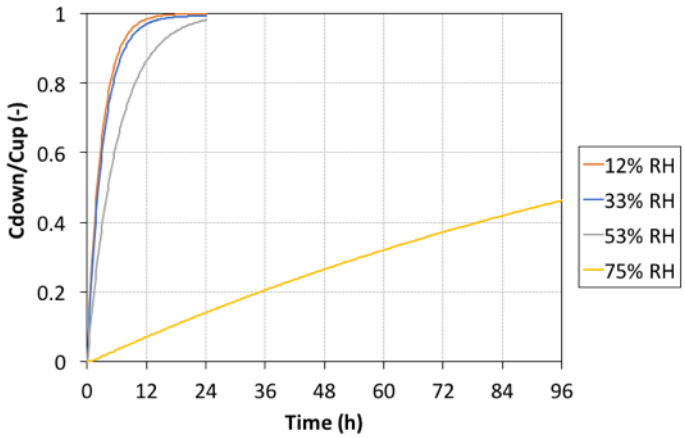


Figure 7 - 28 : Évolution théorique du rapport Cdown/Cup d'après la 2ème loi de Fick

Pour interpréter le phénomène observé, un modèle de transfert réactif est requis. Dans un problème 1D, l'équation de continuité pour la concentration totale en CO_2 (c'est-à-dire gazeux et dissous) par unité de volume de pâte de ciment s'écrit comme suit (voir Chapitre 5) :

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\emptyset(1-S+S.K_H)[CO_2]_g\right) = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} D^g_{CO_2}\left(\frac{\partial}{\partial x}[CO_2]_g\right)}_{\substack{Diffusion \\ du\ CO_2}} - \underbrace{r_C}_{\substack{Consommation \\ de\ CO_2}} \qquad 7 - 4$$

La dissolution du CO_2 gazeux dans l'eau interstitielle est supposée instantanée et la concentration de CO_2 dissous est exprimée avec la loi de Henry (dans la phase à $K_H[CO_2]_g$).

r_C est le terme de « puit » modélisant la consommation de CO_2 dans la phase liquide par les hydrates dissous tels que la portlandite ou les CSH. Si les réactions chimiques sont supposées être du premier ordre comme on l'a fait au Chapitre 5, r_C peut être exprimé sous la forme de l'équation 7 - 5 en introduisant un temps τ_c caractérisant la cinétique de consommation du CO_2.

$$r_C = \frac{\emptyset.S}{\tau_C} .K_H.[CO_2]_g \qquad 7 - 5$$

A partir de l'équation 7 - 4, il est possible de définir des temps caractéristiques, à savoir le temps de diffusion (t_d) et le temps de réaction (t_r) :

$$t_d = \emptyset(1 - S + S.K_H)\frac{L^2}{D_e} \qquad 7 - 6$$

$$t_r = (1 - S + S.K_H)\frac{\tau_C}{S.K_H} \qquad 7 - 7$$

L'évaluation de t_r nécessite de connaître τ_C. Pour cela, nous pouvons supposer que le CO_2 est consommé d'abord par la Portlandite et évaluer τ_C à partir de τ_{CH} (équation 6 – 38). En début de carbonatation, ce dernier s'exprime comme suit :

$$\tau_{CH} = \frac{\lambda.R_{CH}^0}{3n_{CH}.\bar{v}_{CH}.D_{CaCO_3}} \qquad 7 - 8$$

Pour les valeurs des paramètres λ, R_{CH}^0 et D_{CaCO_3} déterminées au Chapitre 6 pour la carbonatation accélérée, nous estimons τ_C à 10s connaissant le nombre de moles n_{CH} par unité de volume de pâte. Il s'agit d'un temps très faible qui doit augmenter en cours de carbonatation des cristaux de Portlandite dont l'accessibilité se réduit au fur et à mesure.

Lors de travaux précédents du LaSIE, la vitesse de consommation du CO_2 par carbonatation accélérée a été déterminée sur des échantillons d'une pâte OPC4 dans une atmosphère à 50% de CO_2 [TURCRY *et al.*, 2017]. Au préalable, ces échantillons avaient été mis à l'équilibre à différentes humidités relatives. La Figure 7 - 29 donne l'évolution de la teneur en CO_2 déterminée par ATG pour deux humidités relatives. Il semble que la vitesse de carbonatation initiale soit peu influencée par l'humidité relative utilisée pour le pré-conditionnement.
Ces résultats ont été obtenus pour des échantillons de petite taille (fragments de pâte de 1mm d'épaisseur). Nous pouvons supposer que la vitesse de fixation du CO_2 est principalement contrôlée par les réactions chimiques et non par la diffusion. Les pentes initiales des courbes de la Figure 7 - 29 peuvent donc être utilisées pour évaluer τ_c. A partir des valeurs initiales du degré de saturation en eau, de la porosité et de la concentration du CO_2 gazeux, nous l'estimons à 500s. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée par [THIERY, 2005] (300s) par calage d'un modèle de carbonatation sur des profondeurs de carbonatation.

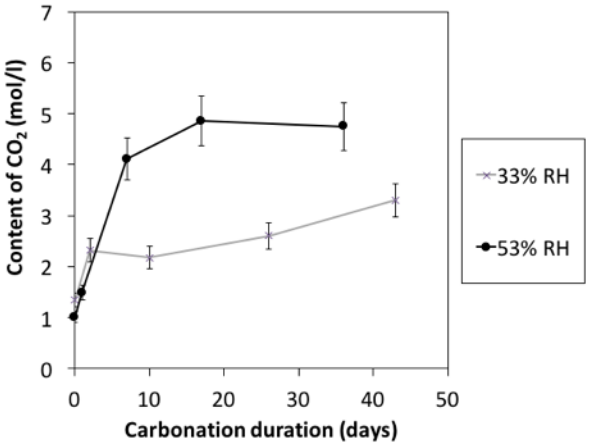


Figure 7 - 29 : Teneur en CO_2 par unité de volume de matériau lors de la carbonatation accélérée d'échantillons de pâte de ciment préalablement équilibrés à l'humidité relative à 33 ou 53% HR [TURCRY et al.*, 2017].*

Pour comparer les cinétiques de réaction et de diffusion, il existe un nombre adimensionnel, le nombre de Thiele, exprimant le rapport entre le temps caractéristique du transport de l'espèce réactive et le temps caractéristique de la réaction :

$$h_T^2 = \frac{t_d}{t_r} = \emptyset . S . k_c . K_H \frac{L^2}{D_e} \qquad 7 - 9$$

Lorsque le nombre de Thiele est très supérieur à 1, la diffusion de CO_2 doit être beaucoup moins rapide que sa consommation par le matériau : le CO_2 est d'abord consommé par le matériau avant de progresser dans le milieu poreux. Si on traduit cela vis à vis de notre essai de diffusion, un nombre de Thiele élevé correspond à un temps de retard qui doit être grand.

L'évolution de h_T^2, calculé en fonction du degré de saturation en eau, a été tracée en fonction de l'humidité relative sur la Figure 7 - 30, pour les différentes valeurs de τ_C.

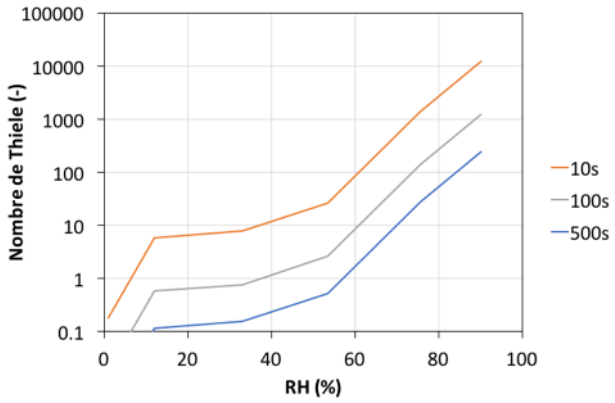


Figure 7 - 30 : Évolution du nombre Thiele en fonction de l'humidité relative utilisée pour le pré-conditionnement, pour trois valeurs de temps caractéristiques de la carbonatation de la portlandite.

La valeur du nombre de Thiele dépend beaucoup du temps τ_C caractéristique de la carbonatation de la Portlandite. Pour un temps très court (τ_C=10s), h_T^2 est supérieur à 1 quel que soit l'état hydrique du matériau (pour HR>12%). Dans ce cas, le matériau consomme le CO_2 avant de le laisser diffuser : on doit observer un temps de retard.

Pour des temps τ_C plus élevés, l'évolution de la concentration de CO_2 en aval devrait être peu contrôlée par la consommation de CO_2 pour les disques équilibrés à l'humidité à 33 et 53% HR (h_T^2 inférieur ou égal à 1). Or, on observe un décalage temporel pour ces deux HR. Au final, cette analyse confirme que la consommation de CO_2 doit être très rapide, du moins dans les premiers instants.

L'analyse avec le nombre de Thiele nous montre au passage que, dans le domaine d'humidités relatives 60-100%, la consommation du CO_2 par la matrice cimentaire est beaucoup plus rapide que la diffusion. Dans ce cas, la carbonatation peut être qualifiée de "limitée par la diffusion" et les réactions chimiques d'"instantanées". Nous reconnaissons l'hypothèse classique faite pour modéliser l'évolution dans le temps de la profondeur de carbonatation du béton [PAPADAKIS *et al.*, 1991].

7.3.4 Modélisation de l'essai de diffusion

Nous utilisons ici le modèle de carbonatation présenté au Chapitre 6 pour simuler l'essai de diffusion sur matériaux partiellement saturés. Nous présentons les résultats concernant la pâte OPC5.

La Figure 7 - 31 et la Figure 7 - 32 comparent les valeurs expérimentales du rapport Concentration aval / Concentration amont et celles simulées pour 2 états hydriques différents, correspondant respectivement aux humidités relatives de pré-conditionnement 33 et 53 HR.
Les simulations ne permettent pas d'obtenir le plateau observé sur les courbes expérimentales (1ère phase), quel que soit le paramètre D_{CaCO_3} contrôlant la vitesse de consommation de la Portlandite. Pour un paramètre inférieur à 5.10^{-14} $m^2.s^{-1}$, le CO_2 gazeux parvient à diffuser en aval dès le début de l'essai. Pour une valeur plus élevée de 5.10^{-13} $m^2.s^{-1}$ (qui a été calée sur les résultats de carbonatation accélérée – section §7.1.2), le CO_2 est rapidement consommé par le matériau et la concentration reste quasiment nulle pendant plus de 24 heures.
Une compétition entre diffusion et réactions chimiques est clairement mise en évidence par les simulations. Par exemple, pour D_{CaCO_3} = 5.10^{-14} $m^2.s^{-1}$, la concentration en aval diminue au bout de 7 heures environ : cela traduit le fait que le CO_2 ayant diffusé dans la chambre aval est réabsorbé par le matériau. Le flux diffusif a diminué, car le gradient de concentration entre amont et aval est plus faible. Alors, la consommation devient le phénomène contrôlant l'évolution de la concentration.

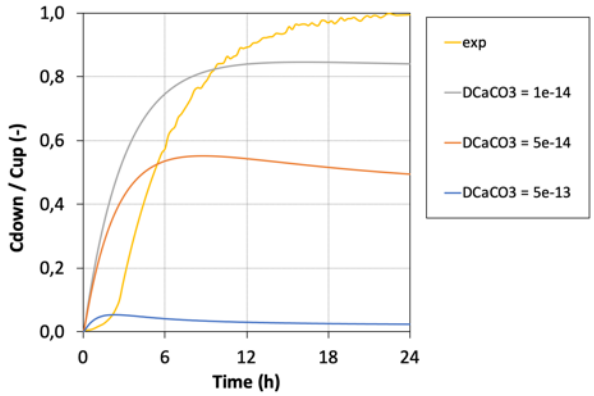


Figure 7 - 31 : Évolution dans le temps de Cdown / Cup lors du test de diffusion pour disques humides équilibrés à 33% HR : comparaison entre les valeurs expérimentales (exp) et simulées pour différentes valeurs de D_{CaCO_3} ($m^2.s^{-1}$)

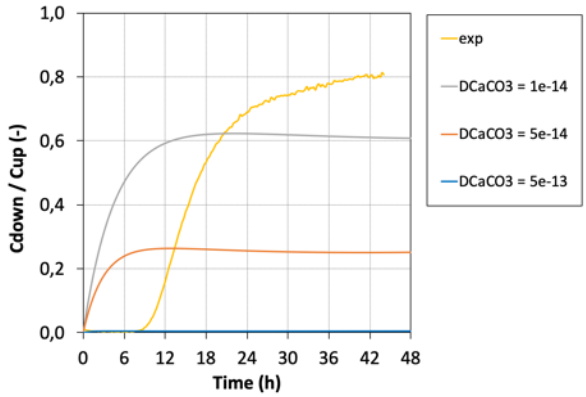


Figure 7 - 32 : Évolution dans le temps de Cdown / Cup lors du test de diffusion pour disques humides équilibrés à 53% HR : comparaison entre les valeurs expérimentales (exp) et simulées pour différentes valeurs de D_{CaCO_3} ($m^2.s^{-1}$)

Des simulations ont également été réalisées pour le degré de saturation obtenu avec l'HR de 75%. La concentration en aval reste nulle pendant plus de 72h, quelle que soit la valeur de D_{CaCO_3}, contrairement aux observations expérimentales.

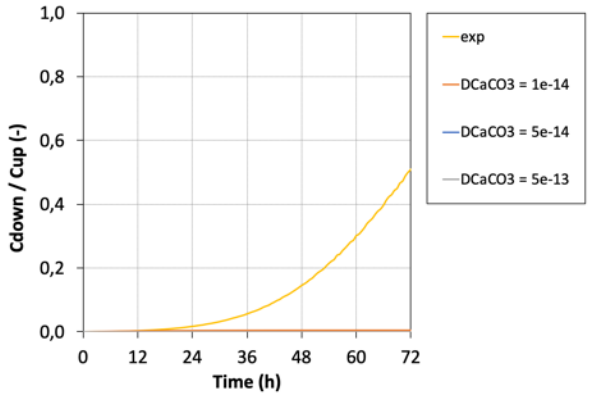


Figure 7 - 33 : Évolution dans le temps de Cdown / Cup lors du test de diffusion pour disques humides équilibrés à 75% HR : comparaison entre les valeurs expérimentales (exp) et simulées pour différentes valeurs de D_{CaCO_3} ($m^2.s^{-1}$)

Dans tous les cas, le modèle proposé associé aux données d'entrée utilisées ne permet pas de modéliser correctement le décalage observé lors du test de diffusion. Il y a plusieurs explications possibles.

Le décalage temporel observé lors des essais pourrait être le résultat d'une première consommation de CO_2 dissous par les ions calcium initialement présents dans la solution interstitielle. De plus, le CO_2 gazeux et le CO_2 dissous sont supposés être à l'équilibre (loi de Henry), mais le taux de transformation du CO_2 dissous en ions carbonates (CO_3^{2-}) n'est pas instantané [THIERY, 2005].

Pour tester cette hypothèse, un autre terme « puit » écrit sous la forme de l'équation 7 - 5 a été ajouté dans l'équation 7 - 4 pour modéliser une consommation rapide de CO_2, de courte durée. Les Figures 7 - 34 et 7 - 35 donnent le résultat de ces simulations. Les courbes numériques ont été obtenues pour $D_{CaCO3}=1.10^{-14} m^2.s^{-1}$. Pour le terme puit, le temps τ_C a été pris égal à 1s (inférieur aux 10 s – cf. analyse des temps caractéristiques en §7.3.3).

Pour obtenir un décalage temporel proche de celui expérimental, la quantité d'éléments carbonatables par ce puit a été trouvée égale à 30 mol.m^{-3} pour HR=33% et 60 mol.m^{-3} pour HR=53% (par unité de volume de matériau). Pour comparaison, cette pâte a une teneur en Portlandite de 5000 mol.m^{-3}. Pour comparaison également, la concentration en ions calcium de la solution interstitielle d'une pâte de ciment est de l'ordre de 20 mol.m^{-3} [BARY et SELLIER, 2004], soit moins de 2 mol.m^{-3} de matériau. On en conclut que la consommation initiale du CO_2 en début d'essai de diffusion peut être certes due aux ions calcium dans la solution, mais que la carbonatation des hydrates débute dès la première phase.

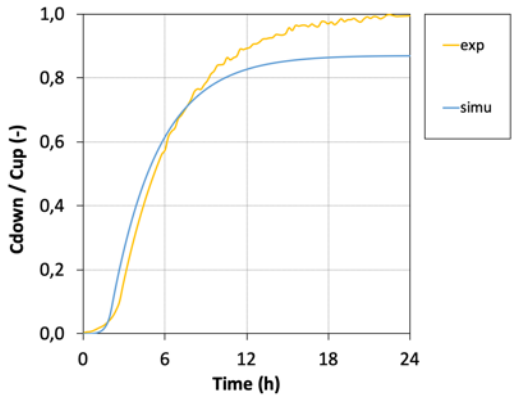


Figure 7 - 34 : Évolution dans le temps de Cdown / Cup lors du test de diffusion pour disques humides équilibrés à 33% HR : comparaison entre les valeurs expérimentales (exp) et simulées en prenant un terme puit de consommation rapide du CO_2

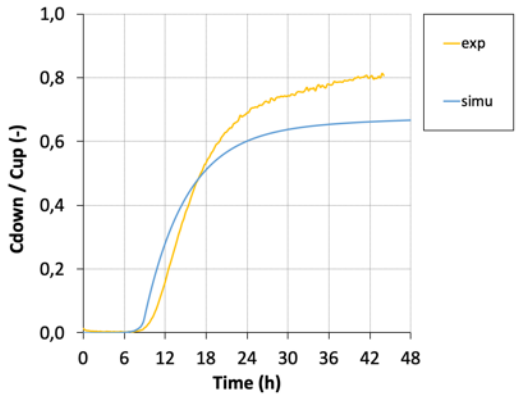


Figure 7 - 35 : Évolution dans le temps de Cdown / Cup lors du test de diffusion pour disques humides équilibrés à 53% HR : comparaison entre les valeurs expérimentales (exp) et simulées en prenant un terme puit de consommation rapide du CO_2

Pour aller plus loin, une modification du modèle serait nécessaire. Par exemple, le modèle de carbonatation de la Portlandite pourrait être retravaillé pour avoir une variation de consommation plus rapide en fonction du taux de son degré de carbonatation (la fonction τ_{CH} avec les paramètres D_{CaCO_3}, λ, R_{CH}^0 du modèle de l'amas de Portlandite est sans doute à revoir). Nous n'irons cependant pas plus loin pour cette étude.
Nous pouvons néanmoins constater sur les figures précédentes que les pentes des courbes calculées ou expérimentales sont proches pendant la 2ème phase. Cela signifie que les paramètres de coefficient de diffusion (exposants a et b) rendent assez bien compte du coefficient de diffusion réel du matériau.

L'utilisation d'un essai de diffusion tel que celui développé dans ces travaux offre des perspectives prometteuses à l'étude de la carbonatation car cela permet d'appréhender la compétition entre les différents phénomènes, transferts et réactions.

7.4 Conclusion

Le modèle de carbonatation a été appliqué dans différentes configurations et il propose des résultats encourageants. Nous avons réussi à calibrer et à simuler des essais de carbonatation accélérée mais il a été plus difficile de simuler les essais de carbonatation naturelle obtenue après une campagne de 2 ans. Pour se rapprocher des profils obtenus expérimentalement, nous avons dû modifier les cinétiques de carbonatation des CSH et de la Portlandite ce qui tend à montrer que la concentration en CO_2 va jouer un rôle très important sur la consommation des hydrates.
Ensuite, le modèle a été utilisé pour essayer de reproduire les résultats d'essais de diffusion sur des échantillons partiellement saturés en eau, mis à l'équilibre hydrique sur 2 ans environ à différentes humidités relatives. Il n'a pas été possible de simuler les courbes expérimentales de CO_2 dans la chambre aval car il semble que la prédiction de la compétition entre diffusion et réactions chimiques au début de l'essai ne soit pas suffisamment bien définie.
Le modèle devrait donc être modifié pour prendre en compte les cinétiques chimiques au début de l'essai que nous avons négligé dans nos équations. En tentant de rajouter un terme « puit » supplémentaire de manière empirique, nous avons réussi à nous approcher des courbes expérimentales.
Ainsi, même si nous n'avons pas pu aboutir à notre objectif initial quant à la détermination du coefficient de diffusion, il s'avère que l'essai de diffusion s'avère être un outil prometteur pour étudier à la fois la diffusivité du CO_2 mais aussi les réactions de carbonatation et la compétition entre les deux phénomènes.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

La maîtrise de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires sera à n'en pas douter une des clés dans la conception des modèles de carbonatation utilisés pour garantir la durabilité des ouvrages, mais aussi pour contrôler le « piégeage » du CO_2 dans le but de réduire le bilan carbone du cycle de vie des constructions en béton. La formulation des bétons s'appuie de plus en plus sur l'approche performantielle qui permet de justifier, en particulier, la résistance à la carbonatation des bétons à fort taux de substitution du clinker par des additions minérales. En plus des indicateurs de durabilité et des essais de vieillissement accéléré, les concepteurs ont tout à gagner à utiliser des outils numériques pour prédire le comportement à moyen et long terme du béton armé.
Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la carbonatation de matériaux cimentaires par le biais de la diffusion du CO_2. Le coefficient de diffusion du CO_2 a été relativement peu investigué car le CO_2 est un gaz réactif qui va modifier la microstructure du matériau pendant la diffusion et beaucoup d'études ont privilégié l'étude de gaz non réactifs comme le dioxygène.
Pour investiguer la diffusion et la carbonatation, nous nous sommes focalisés sur des pâtes de ciment et des mortiers, à différents rapports « eau sur liant », formulés avec un ciment Portland (CEM I) et avec un liant composé de laitier de haut fourneau complété par le ciment Portland.
Après une cure assez longue pour obtenir des degrés d'hydratation élevés, les matériaux étudiés ont été caractérisés avec différentes méthodes classiques. Nous avons également proposé une méthode de détermination des propriétés contrôlant les transferts hydriques (perméabilité à l'eau, isotherme de désorption) par optimisation numérique.
Les matériaux au laitier présentent une porosité un peu plus élevée que leurs homologues au CEM I formulés avec une même teneur en eau initiale. En revanche, leur structure poreuse est plus fine et, par conséquent, leur capacité de rétention d'eau plus élevée, que pour les pâtes au CEM I. Tous ces résultats confirment nombres d'études de la littérature.
A partir de ces résultats de caractérisation, nous nous sommes ensuite intéressés à la propriété de transfert qu'est la diffusion. Pour cela, nous avons conçu un dispositif de mesure de cette propriété de transfert sur la base d'une précédente cellule de diffusion développée au LaSIE. Ce nouveau dispositif s'appuie sur la mesure en continue de la concentration, à l'aide de sonde à infra-rouge, dans la chambre aval d'une cellule de diffusion unidirectionnelle. Ce dispositif permet d'obtenir l'évolution temporelle de cette concentration, donc en régime non permanent, alors que la concentration en amont de l'échantillon est maintenue constante. Le coefficient de diffusion est alors déterminé par identification en comparant les données expérimentales aux résultats de simulations numériques. La validation de ce protocole a ensuite été réalisée en comparant nos mesures avec ceux de la littérature avec un résultat plutôt satisfaisant.

Le banc expérimental mis au point a été exploité pour étudier le coefficient de diffusion des douze compositions de pâtes et mortiers à l'état sec. Trois modes de séchage au préalable de l'essai de diffusion ont été employés : un prétraitement en étuve de quelques jours à 105°C ou à 80°C et un séchage « doux » à 20°C et 12% HR sur une longue durée. Les prétraitements en étuve ont logiquement fait apparaitre une fissuration importante des pâtes. Néanmoins, même les pâtes mises à l'équilibre hydrique à 12% HR ont été affectées par une fissuration de surface. Les mortiers n'ont pas été affectés par une telle fissuration, du moins d'après les investigations menées au microscope optique. Il conviendrait de vérifier, avec d'autres techniques expérimentales, s'il n'existe pas une microfissuration plus fine des mortiers. Mais les premiers résultats obtenus devraient nous encourager à travailler plutôt avec des mortiers pour investiguer les propriétés de transfert des matériaux cimentaires.

En écartant les échantillons les plus fissurés, nous avons observé qu'à l'état non carbonaté, les matériaux avec un fort dosage en laitier sont moins diffusifs que ceux au CEM I de même porosité. Cela confirme que la porosité n'est pas un bon indicateur de la propriété de transfert qu'est le coefficient de diffusion.
Nous avons ensuite étudié le coefficient de diffusion de nos matériaux soumis à deux modes de carbonatation accélérée, à 50% et à 3% de concentration en CO_2. Après cette carbonatation complète, les échantillons ont été séchés avant l'essai de diffusion en étuve à 105°C ou 80°C. Sur l'ensemble de nos échantillons, pâtes ou mortier, nous avons constaté la même tendance, quel que soit la concentration en CO_2, à savoir une baisse du coefficient de diffusion pour les matériaux au CEM I et une augmentation pour les matériaux contenant des laitiers. La carbonatation s'accompagne, dans tous les cas, d'une diminution de porosité, mais aussi d'une redistribution de la taille des pores. Pour les pâtes de ciment, la carbonatation a également pour effet une fissuration, sans doute due au retrait dont elle est à l'origine, qui est amplifiée par le traitement thermique avant l'essai de diffusion. Les pâtes au laitier apparaissent beaucoup plus sensibles à cette fissuration que les pâtes au ciment Portland. Cela explique évidemment l'augmentation du coefficient de diffusion pour les pâtes au laitier, contradictoire avec la baisse de porosité. Cependant, une telle fissuration n'a pas été observée dans le cas des mortiers. L'évolution du coefficient de diffusion due à la carbonatation est donc aussi la conséquence de la modification microstructurale. L'analyse des distributions porales obtenues par porosimétrie au mercure nous a montré une modification assez différente pour les matériaux au CEM I et ceux au laitier qui pourrait expliquer leur différence de comportement. Pour alimenter notre discussion, nous avons utilisé un modèle de réseaux de pores, en testant différentes distributions de taille de pores, identiques à celles déterminées par porosimétrie au mercure. Cette étude numérique montre la même tendance que celle observée expérimentalement : lorsque le réseau poreux devient plus grossier, et donc a priori plus connecté, le coefficient de diffusion du matériau augmente, même si la porosité est globalement plus faible.

Pour étudier de la diffusivité des matériaux partiellement saturés en eau avec notre cellule de diffusion, nous avons conçu, au préalable, un modèle de carbonatation qui se voulait relativement simple. L'objectif initial était de disposer d'un modèle avec un nombre relativement réduit de paramètres à identifier, en particulier les paramètres du modèle de coefficient de diffusion de Millington. A partir de modèles de la littérature, le système d'équations développé permet de simuler numériquement l'évolution dans le temps et l'espace des teneurs en hydrates et carbonates de calcium, de la porosité, du degré de saturation en eau mais aussi de la concentration en CO_2 gazeux. Lors d'une phase de tests, nous avons réussi à le calibrer et valider à partir de résultats d'essais de carbonatation accélérée de la littérature. La validation/calibration du modèle sur des données de carbonatation naturelle, obtenue après une campagne de 2 ans au cours de nos travaux, a été moins facile : les paramètres calibrés pour la carbonatation accélérée se sont révélés non corrects pour prédire correctement les profils minéralogiques obtenus en carbonatation naturelle. Le modèle a enfin été utilisé pour essayer de reproduire les résultats d'essai de diffusion sur des échantillons partiellement saturés en eau, mis à l'équilibre hydrique sur 2 ans environ à différentes humidités relatives. Dans son état actuel, le modèle proposé ne nous permet pas de reproduire les courbes expérimentales. Notamment, la compétition entre diffusion et réactions chimiques au début de l'essai n'est pas prédite correctement. Expérimentalement, on constate que le matériau fixe très rapidement une quantité réduite de CO_2 gazeux qui créé un décalage temporel dans l'évolution de la concentration en aval. Le modèle que nous proposons devra être amélioré pour prendre en compte ces cinétiques chimiques initiales. Même si nous n'avons pas au final pu aboutir à notre objectif initial quant à la détermination du coefficient de diffusion, il s'avère que l'essai de diffusion s'avère être un outil prometteur pour étudier au-delà de la diffusion également les réactions de carbonatation et la compétition entre les deux phénomènes.

Suite à ce travail de thèse, les perspectives sont nombreuses.
D'abord nous allons pouvoir améliorer la méthode proposée pour l'identification des propriétés de transfert hydriques car les travaux du Chapitre 3 sont prometteurs.
La cellule développée au Chapitre 4 nous a donné satisfaction, cependant il conviendrait dans l'avenir de faire évoluer le dispositif et de prolonger les études :

- en y ajouter des capteurs d'humidité et de pression à l'intérieur des chambres pour mieux contrôler les conditions aux limites,
- en continuant à faire des campagnes d'essais croisés inter-laboratoire pour s'assurer de la reproductibilité des mesures,
- en se donnant la possibilité de changer les sondes de CO_2 en sondes de O_2 pour essayer de définir une loi de passage entre gaz,
- et enfin en continuant l'étude de la diffusivité sur d'autres matériaux (d'autres types de ciments composés, des matériaux granulaires compactés…).

Le modèle développé est intéressant de par sa simplicité mais il faudra le tester sur d'autres études de cas et d'autres matériaux. Néanmoins, nous avons montré qu'il avait des limites quant à la prédiction des cinétiques de carbonatation des hydrates, c'est une partie qu'il conviendra d'améliorer.
Enfin, la discussion entamée dans le dernier chapitre sur les essais de diffusion sur matériau partiellement saturé en cours de carbonatation nous encourage à renouveler l'étude sur des matériaux avec d'autres degrés de saturation en eau et d'autres concentrations de CO_2 en amont. L'observation de la réponse du matériau (évolution de la concentration en aval) en fonction de ces paramètres devrait nous permettre de mettre en évidence la compétition de la diffusion et des réactions et la prédominance des phénomènes.

BIBLIOGRAPHIE

---------- A ----------

[AÏT-MOKHTAR *et al.*, 2002] A. AÏT-MOKHTAR, O. AMIRI, P. DUMARGUE et S. SAMMARTINO. A new model to calculate water permeability of cement based materials from MIP results. *Advances in Cement Research, vol. 14, Issue 2, p.43-49.* (2002)

[AÏT-MOKHTAR *et al.*, 2004] A. AÏT-MOKHTAR, O. AMIRI et M. SARHANI. Tri-dimensional modelling of cementitious materiels permeability from polymodal pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry tests. *Advances in Cement Research, vol. 17, Issue 1, p.39-45.* (2004)

[AFPC-AFREM, 1997] AFPC-AFREM. Méthodes recommandées pour la mesures des grandeurs associées à la durabilités. *Compte-rendu des journées techniques AFPC-AFREM Durabilité des bétons*. (1997)

[AL-AKCHAR *et al.*, 1998] N. AL-AKCHAR, V. BAROGHEL-BOUNTY et A. RAHARINAIVO. Propagantion du front de carbonatation dans les pâtes de ciment. *1ère Rencontre Internationale Science des Matériaux et Propriétés des Bétons - Toulouse 5 et 6 Mars, p.247-255*. (1998)

[AL-AKCHAR, 1999] N. AL-AKCHAR. Modélisation de la diffusion gazeuse et du processus de carbonatation dans les pâtes de ciment. *Thèse de doctorat, Université Paris XI, Orsay*. (1999)

[ALEXANDRE et SEBILEAU, 1988] J. ALEXANDRE et J.L. SEBILEAU. Le laitier de haut fourneau. *Centre Technique et de Promotion des laitiers.* (1988)

[AMIRI, 1998] O. AMIRI. Modélisation de l'électrodiffusion des ions chlorures dans les mortiers de ciment : Intégration des phénomènes d'adsorption électrocapillaires. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle.* (1998)

[ANSTICE *et al.*, 2005] D.J. ANSTICE, C.L. PAGE, M.M. PAGE. The pore solution phase of carbonated cement pastes. *Cement and Concrete Research, vol. 35 (2), p.377-383.* (2005)

[AUROY, 2014] M. AUROY. Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires. *Thèse de doctorat, Université Paris-Est.* (2014)

---------- B ----------

[BADMANN *et al.*, 1981] R. BADMANN, N. STOCKHAUSEN et M.J. SETZER. The statistical thickness and the chemical potentiel of adsorbed water films. *Journal of Colloid and Interface Science, vol. 82 (2), p.534-542.* (1981)

[BAJA, 2016] Z. BAJA. Influence de la microstructure sur le transport diffusif des pâtes, mortiers et bétons à base de CEM I avec ajout de fumée de silice. *Thèse de Doctorat, Ecole Nomale Supérieure de Cachan.* (2016)

[BAKKER, 1988] R.F.M. BAKKER. Corrosion of steel in concrete, vol. 3. *Chapman and Hall, London, Report ot the technical committee 60 CSC Rilem*. (1988)

[BAKKER, 1993] R.F.M. BAKKER. Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions. *Rapport du CEMIJ bv Laboratorium.* (1993)

[BAROGHEL-BOUNY, 1994] V. BAROGHEL-BOUNY. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances: Méthodes, analyse, interprétations. *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, France*. (1994)

[BAROGHEL-BOUNY *et al.*, 1999] V. BAROGHEL-BOUNY, M. MAINGUY, T. LABASSATERE et O. COUSSY. Characterization and identification of equilibrium and transfer moisture for ordinary and high-performance cementitious materials. *Cement and Concrete Research, vol. 29, p.1225-1238.* (1999)

[BAROGHEL-BOUNY, 2007] V. BAROGHEL-BOUNY. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials - Part I : Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. *Cement and Concrete Research, vol. 37, Issue 3, p.414-437.* (2007)

[BARON et SAUTEREY, 1981] J. BARON, R. SAUTEREY. Le béton hydraulique, connaissance et pratique. *Presse de l'école Nationale des Ponts et Chaussées*. (1981)

[BARON et OLLIVIER, 1992] J. BARON et J. P. OLLIVIER. La durabilité des bétons. *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris*. (1992)

[BARY et SELLIER, 2004] B. BARY et A. SELLIER. Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research, vol. 34, pp.1859-1872*. (2004)

[BARY et MÜGLER, 2006] B. BARY et C. MÜGLER. Simplified modelling and numerical simulations of concrete carbonation in unsatured conditions. *Revue européenne de génie civil, vol. 10, p.1049-1072.* (2006)

[BAZANT et NAJJAR, 1972] Z.P. BAZANT, L.J. NAJJAR. Nonlinear water diffusion in nonsaturated concrete. *Matériaux et Constructions, vol. 5, p.3–20.* (1972)

[BENBOUDJEMA, 2002] F. BENBOUDJEMA. Modélisation des déformations différées du béton sous sollicitations biaxiales. Application aux enceintes de confinement de bâtiments réacteurs des centrales nucléaires. *Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, France*. (2002)

[BERTIN, 2018] M. BERTIN. Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales. *Thèse de doctorat, Université de Paris-Est Marne-la-Vallée, France.* (2018)

[BIER, 1987] T.A. BIER. Influence of the type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes. *In Materials Research Society Symposium Proceedings, vol. 85*. (1987)

[BISH et HOWARD, 1988] D.L. BISH et S.A. HOWARD. Quantitative phase analysis using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography, vol.21 (2), p.86-91.* (1988)

[BOGUE, 1952] R.H. BOGUE. La chimie du ciment Portland. *Paris, Eyrolles*. (1952)

[BOHER, 2012] C. BOHER. Etude expérimentale et modélisation de la diffusion gazeuse à travers des milieux poreux partiellement saturés en eau. *Thèse de doctorat, LMDC Université de Toulouse*. (2012)

[BORGES *et al.*, 2010] P.H.R. BORGES, J.O. COSTA, N.B. MILESTONE, C.J. LYNSDALE *et al.* Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS. *Cement and Concrete Research, vol. 40, p.452-459*. (2010)

[BOUIKNI *et al.*, 2009] A. BOUIKINI, R.N. SWAMY, A. BALI. Durability properties of concrete containing 50% and 65% slag. *Construction and Building Materials, vol. 23 (8), p.2836-2845.* (2009)

[BOUMAAZA *et al.*, 2018] M. BOUMAAZA, B. HUET, G.PHAM, P. TURCRY, A. AÏT-MOKHTAR et C. GEHLEN. A new test method to determine the gaseous oxygen diffusion coefficient of cement pastes as a function of hydration duration, microstructure and relative humidity. *Materials ans Structures, vol.51.* (2018)

[BRUE *et al.*, 2012] F. BRUE, C.A. DAVY, F. SKOCZYLAS, N. BURLION, X. BOURBON. Effect of temperature on the water retention properties of two industrial concretes. *Cement and Concrete Research, vol.42, p.384-396.* (2012)

[BRUNAUER *et al.* , 1938] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER et J. AMER. Adsorption of Gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society, vol. 60, p.309-319*. (1938)

---------- C ----------

[CARCASSES *et al.*, 1998] M. CARCASSES, J.Y. PETIT et J.P. OLLIVIER. Gas permeability of mortars in relation with the microstructure of Interfacial Transition Zone. *International RILEM Conference proceedings 35, p.85-92.* (1998)

[CARMAN, 1937] P.C. CARMAN. Fluid flow through granular beds. *Transactions-Institution of Chemical Engineeres, vol. 15, p.150-166.* (1937)

[CASTELLOTE *et al.,* 2009] M. CASTELLOTE, I. FERNANDEZ, C. ANDRADE, C. ALONSO. Chemical changes and phase analysis of OPC pastes carbonated at different CO_2 concentrations. *Materials and Structures, vol. 42, p.515-525. (2009)*

[CEB, 1997] CEB. New approach tu durability design : an example for a carbonation induced corrosion. *CEB, Bulletin n°238.* (1997)

[CHATTERJI , 2004] S. CHATTERJI. An explanation for the unsatured state of water stored concrete. *Cement and Concrete Composites, vol. 26, p.*75-79. (2004)

[CHAUSSADENT, 1997] T. CHAUSSADENT. Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé. *Rapport technique, Thème de recherche OA9, LCPC, Paris*. (1997)

[CHEN *et al.*, 2006] J.J. CHEN, J.J. THOMAS J.J. et H.M. JENNINGS. Decalcification shrinkage of cement paste. *Cement and Concrete Research, vol. 36, p.801-809.* (2006)

[CHEN, 2007] W. CHEN. Hydration of slag cement : Theory, Modeling and Application. *Ph. D. Thesis, University of Twente*. (2007)

[CHEN *et al.*, 2012] W. CHEN, J. LIU, F. BRUE, F. SKOCZYLAS, C.A. DAVY, X. BOURBON, et al. Water retention and gas relative permeability of two industrial concretes. *Cement and Concrete Research, vol. 42, p.1001–1013.* (2012)

[COLLIER et MILESTONE, 2010] N.C. COLLIER et N.B. MILESTONE. The encapsulation of $Mg(OH)_2$ sludge in composite cement. *Cement and Concrete Research, vol. 40, p.452-459*. (2010)

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

[CRANK, 1975] J. CRANK. The mathematics of diffusion. *Clarendon Press Oxford*. (1975)

[CURRIE, 1960] J.A. CURRIE. Gaseous Diffusion in Porous Media. 2.Dry Granular Materials. *British Journal of Applied Physics*. (1960)

---------- D ----------

[DAïAN, 1986] J.F. DAïAN. Processus de condensation et de transfert d'eau dans un matériau méso et macroporeux. Etude expérimentale du mortier de ciment. *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble*. (1986)

[DAIMON, 1980] M. DAIMON. Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier. *Proceedings of the 7° International Conference on the Chemistry of Cement*. (1980)

[DANCKWERTS, 1970] P.V. DANCKWERTS. Gas-Liquid Reactions. *Mc Graw-Hill Book Company, New York*. (1970)

[DE LARRARD *et al.*, 2013] T. DE LARRARD, B. BARY, E. ADAM et F. KLOSS. Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples. *Computational Materials Science, vol. 72, p.1-14.* (2013)

[DELMI, 2004] M. DELMI. Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-échanges hydriques dans les mortiers et bétons. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2004)

[DELMI *et al.*, 2006] M. DELMI, A. AïT-MOKHTAR, O. AMIRI. Modelling the coupled evolution of hydratation and porosity of cement-based materials. *Construction and Building Materials, vol. 20, Issue 7, p.504-514.* (2006)

[DIAMOND, 2003] S. DIAMOND. Percolation due to overlapping ITZs in laboratory mortars? A microstructural evaluation. *Cement and Concrete Research, vol. 33, p. 949-955.* (2003)

[DHEILLY *et al.*, 2002] R.M. DHEILLY, J. TUDO, Y. SEBAI BI et M. QUENEUDEC. Influence of storage on the carbonation of powdered $Ca(OH)_2$. *Construction and Buildong Materials, vol.16, p.155-161.* (2002)

[DROUET, 2010] E. DROUET. Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques. *Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de Cachan*. (2010)

[DULLIEN, 1979] F.A.L. DULLIEN. Porous Media, Fluid Transport and Pore Structure. *Academic Press.* (1979)

[DURACRETE, 1999] DURACRETE. Probabilistic Performance based durability design of concrete structures. *Brit Euram Project, n°1347*. (1999)

[DUVAL, 1992] R. DUVAL. La durabilité des armatures et du béton d'enrobage, dans La durabilité des bétons. *Collection de l'ATHIL, Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 492. (1992)*

----------E ----------

[ESCALANTE *et al.*, 2001] J.I. ESCALANTE, L.Y. GOMEZ, K.K. JOHAL, G. MENDOZA, H. MANCHA et J. MENDEZ. Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions. *Cement and Concrete Research, vol. 31, p.1403-1409*. (2001)

----------F----------

[FATTUHI, 1988] N.I. FATTUHI. Concrete carbonation as influenced by curing regime. *Cement and Concrete Research, vol. 18(3), p.426-430.* (1988)

[FIB, 2006] FIB. Model Code for Service-life Design. FIB Bulletin 34, first ed., Federation International du Beton, Lausanne. (2006)

[FUMIAKI *et al.*, 2000] M. FUMIAKI, A. YOSHIMICHI et S. SUMIO. Carbonation degree of autoclaved aerated concrete. *Cement and Concrete Research, vol. 30(11), p.1741-1745.* (2000)

---------- G ----------

[GENDRON et al., 2009] F. GENDRON, P. TURCRY, J. LUX, A. HAMAMI, A. AÏT-MOKHTAR. Modélisation de la perméabilité en fonction de la microstructure d'un matériau cimentaire. *Annales du Bâtiment et des Travaux Publics, n°6, p.8-14.* (2009)

[GRANDET, 1975] J. GRANDET. Contribution à l'étude de la prise et de la carbonation des mortiers au contact des matériaux poreux. *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*. (1975)

[GRUSKOVJAK *et al.,* 2008] A. GRUSKOVNJAK, B. LOTHENBACH, F. WINNEFELD, R. FIGI, S.C. KO, M. ADLER et U. MADER. Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research, vol. 38, p.983-992.* (2008)

[GRUYAERT *et al.*, 2013] E. GRUYAERT, P. VAN DE HEEDE et N. DE BELIE. 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, vol. 35(1), p.39-48.* (2013)

---------- H ----------

[HAGYMASSY *et al.*, 1969] J. HAGYMASSY, S. BRUNAUER et R.S. MIKHAIL. Pore structure analysis by water vapor adsorption. *Journal of Colloïd and Interface Science, vol. 29(3), p.*485-491. (1969)

[HAMADA, 1968] M. HAMADA. Neutralisation (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel. *In Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of cement, , Cement association of Japan, Tokyo, vol. 13, p.343-368*. (1968)

[HAMAMI, 2009] A. HAMAMI. Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition cimentaires. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2009)

[HAMAMI *et al.*, 2012] A. HAMAMI, P. TURCRY et A. AÏT-MOKHTAR. Influence of mix proportions on microstructure and gas permeability of cement pastes and mortars. *Cement and Concrete Research, vol. 42, Issue 2, p.490-498.* (2012)

[HOBBS, 1994] D.W. HOBBS. Carbonation of concrete containing PFA. *Magazine of Concrete, vol. 46*. (1994)

[HOUST, 1992] Y.F. HOUST. Diffusion de gaz, carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique de Lausanne.* (1992)

[HOUST *et al.*, 1992] Y.F. HOUST, H. SADOUKI et F.H. WITTMANN. Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO_2 and O_2, *vol. 2-6. Maso J. C., London, E and F. N. Spon edition*. (1992)

[HOUST et WITTMANN, 1994] Y.F. HOUST et F.H. WITTMANN. Influence of Porosity and Water-Content on the Diffusivity of CO_2 and O_2 through Hydrated Cement Paste. *Cement and Concrete Research, vol. 24, p.1165-1176*. (1994)

[HOYLE, 1951] D. HOYLE. Some aspects of the chemistry of hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society*. (1951)

[HYVERT, 2009] N. HYVERT. Application de l'approche probabiliste à la durabilité des produits préfabriqués en béton. *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*. (2009)

---------- I ----------

[ISGOR et RAZAQPUR, 2004] O.B. ISGOR et A.G. RAZAQPUR. Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation prosesses in concrete structures. *Cement and Concrete Composites, vol. 26, p.57-73.* (2004)

[ISHIBA et MAEKAWA, 2000] T. ISHIBA et K. MAEKAWA. Modelling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory. *In Proccedings of JSCE, vol. 47, Tokyo*. (2000)

[IUPAC, 1985] R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A. W HAUL, L. MOSCOU, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl Chem, vol.57, p.603-619.* (1985)

----------J----------

[JENNINGS, 2000] H.M. JENNINGS. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research, vol. 30 (1), p.101-116.* (2000)

[JOHANNESSON et JANZ, 2002] B. JOHANNESSON et M. JANZ. Test of four different experimental methods to determine sorption isotherms. *Journal of Materials in Civil Engineering (ASCE), vol. 14, p.471-477.* (2002)

[JUNG *et al.*, 2010] S.H. JUNG, M.K. LEE, S.L. LEE et B.H. OH. Experimental investigation on diffusion coefficient of carbon dioxide for sustainale construction materials. *2nd International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies, Universit à Politecnica della Marche, Ancona, Italy*. (2010)

---------- K ----------

[KLINK *et al.*, 1999] T. KLINK, K. GABER, E. SCHLATTNER et M.J. SETZER. Characterization of the gas transport properties of porous materials by determining the radon diffusion coefficient. *Materials and Structures, vol. 32.* (1999)

[KOBAYASHI et SHUTTOH, 1991] K. KOBAYASHI, K. SHUTTOH. Oxygen diffusivity of various cementitious materials. *Cement and Concrete Research, vol. 21, p.273-284.* (1991)

[KOCABA, 2009] V. KOCABA V. Developement and evaluation of methods to follow Microstructural development of cementitious systems includings slags. *Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausane*. (2009)

[KOLANI, 2012] B. KOLANI. Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers. *Thèse de doctorat, Université de Toulouse*. (2012)

----------L----------

[LAGERBLAD, 2005] B. LAGERBLAD. Carbon dioxide uptake during concrete life cycle, state of the art. *Report Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.* (2005)

[LAWRENCE, 1984] C.D. LAWRENCE. Transport of oxygen through concrete. *In British Ceramics Society Proceedings, Great Britain, vol. 35, p.277-293*. (1984)

[LECOQ, 1993] X. LECOQ. Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction. *Thèse de doctorat, Université de Bourgogne.* (1993)

[LEEMANN *et al.*, 2017] A. LEEMANN. Steady-state O_2 and CO_2 diffusion in carbonated mortars produced with blended cements. *Materials and Structures, vol. 50(247)*. (2017)

[LITVAN et MEYER, 1986] G.G. LITVAN et A. MEYER. Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure. *Actes, 7th International Congress on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Additives in Concrete, Madrid, American Concrete Institute Special Publication, Vol. 2, p.1442-1462.* (1986)

[LOO *et al.*, 1994] Y.M. LOO, M.S. CHIN et C.T. TAM. A caronation prediction model for accelereted carbonation testing of concrete. *Magazine of Concrete, vol. 46(168)*. (1994)

[LUTTEROTTI *et al.*, 1999] L. LUTTEROTTI, S. MATTHIES et H.R. WENK. Maud : a friendly java program for material analysis using diffraction. *IUCr : Newsletter of the CPD, vol. 21(1), p.14-15.* (1999)

[LUX et ANGUY, 2012] J. LUX et Y.ANGUY. A Study of the Behavior of Implicit Pressure Explicit Saturation (MPES) Schedules for Two-phase Flow in Dynamic Pore Network Models. Transport in Porous Media, Springer Verlag, vol/93(1), p.203-221. (2012)

---------- **M** ----------

[MAI-NHU, 2013] J. MAI-NHU. Corrosion des armatures du béton : couplage carbonatation/chlorures en présence de cycles hydriques. *Thèse de doctorat, Université de Toulouse.* (2013)

[MAINGUY *et al.*, 1999] M. MAINGUY, O. COUSSY et R. EYMARD. Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux - Application au séchage des matériaux à base de ciment. *Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées*. (1999)

[MAITRA *et al.*, 2005] S. MAITRA, A. CHOUDHURY, H.S. DAS et M.J. PRAMANIK. Effect of compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition. *Journal of Materials Science, vol. 40, p.4749-4751*. (2005)

[MARCHAND *et al.*, 2001] J. MARCHAND, D.P. BENTZ, E. SAMSON et Y. MALTAIS. Influence of calcium hydroxide dissolution on the transport of properties of hydrated cement systems. *In Proceedings of the American Ceramic Society. Workshop on the Role of Calcium Hydroxide in concrete*. (2001)

[MAUROUX, 2007] T. MAUROUX. Etude du retrait de carbonatation sur une couche mince de mortier. *Rapport de Master 2 SID/MIS, Ecole Normal Supérieure de Cachan, France.* (2007)

[MAXWELL, 1860] J.C. MAXWELL. Illustration of the dynamical theory of gases. *Philosophical Magazine, vol. 19-20, p.19-32.* (1860)

[MILLINGTON, 1959] R.J. MILLINGTON. Gas diffusion in porous media. *Science, vol. 130, p.100-102.* (1959)

[MILLINGTON et QUIRK, 1961] R. MILLINGTON et J.P. QUIRK. Permeability of Porous Solids. *Transactions of the Faraday Society*. (1961)

[MIRAGLIOTTA, 2000] R. MIRAGLIOTTA. Modélisation des processus physico - chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : Prise en compte des effets de paroi. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2000)

[MÖLLER, 1994] J.S. MÖLLER. Measurement of carbonation in cement based materials. *Thèse de doctorat, Chalmers University of Technology, Goteborg*. (1994)

[MONGE, 2007] J. MONGE. Fissuration des mortiers en couches minces - Effets de l'hydratation, du séchage et de la carbonatation. *Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan.* (2007)

[MONTEIRO *et al.*, 1985] P.L.M. MONTEIRO, J.C. MASO, J.P. OLLIVIER. The aggregate-mortar interface, *Cement and Concrete Research, vol. 15, p.953-958.* (1985)

[MORANDEAU, 2013] A. MORANDEAU. Carbonatation atmophérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite. *Thèse de doctorat, Université Paris-Est*. (2013)

[MORANVILLE-REGOURD, 1988] M. MORANVILLE-REGOURD. Cements made from blastfurnace slag. *Lea's chemestry of cement and concrete, p.633-674.* (1988)

[MOUNANGA, 2003] P. MOUNANGA. Etude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques. *Thèse de doctorat, Université de Nantes.* (2003)

[MOUNANGA *et al.*, 2004] P. MOUNANGA, A. KHELIDJ, A. LOUKILI et V. BAROGHEL-BOUNY. Prediction $Ca(OH)_2$ content and chemical shrinkage of hydratating cement paste using analytical approach. *Cement and Concrete Research, vol. 34, Issue 2*. (2004)

[MOYNE, 1987] C. MOYNE. Transferts couplés chaleur-masse lors du séchage : Prise en compte du mouvement de la phase gazeuse. *Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine*. (1987)

---------- N ----------

[NAMOULNIARA, 2015] K. NAMOULNIARA. Etude expérimentale de la diffusion du CO_2 et des cinétiques de carbonatation des matériaux cimentaires à faibles dosages en clinker. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2015)

[NAMOULINIARA *et al.*, 2016] K. NAMOULNIARA, P. TURCRY et A. AÏT-MOKHTAR. Measurement of CO_2 effective diffusion coefficient of cementitious materials. *EJECE, 20, p.1183-1196.* (2016)

[NELFIA, 2015] L.O. NELFIA. Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2015)

[NF P 18-459, 2010] NF P 18-459. “Béton - Essai pour béton durci“. *Essai de porosité et de masse volumique*. (2010)

[NGALA et PAGE, 1997] V.T. NGALA et C.L. PAGE. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research, vol. 27(7), p.995.* (1997)

[NILSSON, 2004] L.O. NILSSON. Moisture Transport in cementitious materials - Theory and some experimental results. *Conference on Advanced Cement-Based Materials, Research and Teaching, Technical University of Denmark*. (2004)

[NISCHER, 1984] P. NISCHER. Effect of environment and concrete quality on carbonation. *Betonwerk + Fertigteil-Technik, n°11, p.752-757*. (1984)

---------- O ----------

[OGINO *et al.*, 1987] T. OGINO, T. SUZUKI, K. SAWADA. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water. *Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 51, p.2757-2767.* (1987)

[OLSON et JENNINGS, 2001] R. OLSON et H.M. JENNINGS. Estimation of CSH content in a blended cement paste using water adsorption. *Cement and Concrete Research, vol. 31*. (2001)

[OMIKRINE-METALSSI, 2006] O. OMIKRINE-METALSSI. Etude des couplages hydratation, échanges hydriques et carbonatation dans les mortiers modifiés polymères. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2006)

[OMIKRINE-METALSSI et AÏT-MOKHTAR, 2009] O. OMIKRINE-METALSSI, A. AÏT-MOKHTAR. A proposed methodology for a quantitative investigation of carbonation in polymer-modified mortars. *Experimental Techniques, vol. 33(6), p.59-65.* (2009)

[OSBORNE, 1986] G.J. OSBORNE. Carbonation of blast-furnace slag cement concretes. *Durability of Building Materials, vol. 4(1), p.81-96.* (1986)

----------P ----------

[PAPADAKIS *et al.*, 1989] V.G. PAPADAKIS, C.G. VAYENAS et M.N. FARDIS. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *Journal of the American Institute of Chemical Engineers, vol. 1(11), p.110-122.* (1989)

[PAPADAKIS *et al.*, 1991][1] V.G. PAPADAKIS, C.G. VAYENAS et M.N. FARDIS. Experimental investigation and mathematical modelling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science, vol. 46, p.1333-1338*. (1991)

[PAPADAKIS *et al.*, 1991][2] V.G. PAPADAKIS, C.G. VAYENAS et M.N. FARDIS. Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete, *ACI Materials Journal, vol. 88(2), p.186-196.* (1991)

[PAPADAKIS *et al.*, 1991][3] V.G. PAPADAKIS, C.G. VAYENAS et M.N. FARDIS. Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation. *ACI Materials Journal, vol. 88(4), p.362-373*. (1991)

[PAPADAKIS *et al.*, 1992] V.G. PAPADAKIS, M.N. FARDIS et C.G. VAYENAS. Effect of composition environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structures, vol. 25, p.293-304.* (1992)

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

[PARROTT, 1987] L.J. PARROTT. A review of carbonation in reinforced concrete. *Technical report, Cement and Concrete Association, UK, 41 pages*. (1987)

[PASCAL, 1968] P. PASCAL. Nouveau traité de chimie minérale - Propriété physique de l'anhydre carbonique. (1968)

[PEDERSEN, 1990] C.R. PEDERSEN. Combined Heat and Moisture Transfert in Building Constructions. *Thèse de doctorat, Technical University of Denmark*. (1990)

[PEL, 1995] L. PEL. Transport moisture. *Thèse de doctorat, Eindhoven*. (1995)

[PIHLAJAVAARA, 1968] S.E. PIHLAJAVAARA. Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement past. *Thèse d'habilitation à diriger des recherches, Université de Borgogne.* (1968)

[PHILIP, 1958] J.R. PHILIP. Physics of water mouvement in porous solids. *Spécial report n°40*. (1958)

[POTTER et HO, 1987] R. POTTER et D. HO. Quality of cover concrete and its influence of durability. *Concrete Durability ACI SP-100 p.423-467*. (1987)

[POWERS et BROWNYARD, 1947] T.C. POWERS, T.L. BROWNYARD. Studies of the physical propertiers of hardened Portland dement paste, *Journal of American Concrete, Inst. 18(5), p.549-602.* (1947)

[POWERS, 1958] T.C. POWERS. Structure and physical properties of hardened Portland cement paste. *Journal of American Ceramic Society, vol. 41, Issue 1, p.1-6.* (1958)

[POWERS, 1962] T.C. POWERS. A hypothesis on carbonation shrinkage. *Journal PCA Res. Dev. Labs, vol. 4 (2), p.40-50.* (1962)

[PRESENT, 1958] R.D. PRESENT. Kinetic theory of gases. *Mc Graw-Hill Book Co.* (1658)

---------- **Q** ----------

[QUENARD et SALLEE, 1991] D. QUENARD et H. SALLEE. Le transfert isotherme de la vapeur d'eau condensable dans les matériaux microporeux du bâtiment. *Cahiers du CSTB, (2525), p.*22-38. (1991)

---------- **R** ----------

[RAFAÏ, 1994] N. RAFAÏ. Application des isotope stables 13C et 18O à l'étude de la carbonation et de décalcification des bétons. *Thèse de doctorat, Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI*. (1994)

[RAMACHANDRAN et SHARMA, 1969] P.A. RAMACHANDRAN et M.M. SHARMA. Absorption with fast reaction in a slurry containing sparingly soluble fine particles. *Chemical Enginnering Science, vol. 24*. (1969)

[RAMACHANDRAN *et al.*, 2002] V.S. RAMACHANDRAN, M.P. RALPH, J.J. BAUDOIN et A.H. DELGADO. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. *Noyes Publications*. (2002)

[RANGARAJU *et al.*, 2010] P.R. RANGARAJU, J. OLEK et S. DIAMOND. An investigation into the influence of inter-aggregate spacing and the extent of the ITZ on properties of Portland cement concretes. *Cement and Concrete Research, vol. 40, p.1601-1608.* (2010)

[REGOURD et HORNAIN, 1975] M. REGOURD et H. HORMAIN. Application de la miscroscopie électronique à balayage. *Revue des Matériaux de Construction, p.73-87.* (1975)

[REGOURD, 1980] M. REGOURD. Structure et comportement des hydrates des ciments au laitier. *Proceedings of the 7° International Conference on the Chemistry of Cement*. (1980)

[RICHARDSON et GROVES, 1993] I.G. RICHARDSON et G.W. GROVES. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. *Journal of Materials Science, vol. 28*. (1993)

[RICHET *et al.*, 2004] C. RICHET, P. LE BESCOP, H. PEYCELON, I. TOYENAL, I. POINTEAU, V. L'HOSTIS et P. LOVERA. Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons applications aux colis cimentés. *Rapport technique n° CEA-R-6050.* (2004)

[RILEM, 1994] RILEM. Performance criteria for concrete durability : state of art. *Chapman et Hall*. (1994)

[RIVAS-MERCURY *et al.*, 2008] J.M. RIVAS-MERCURY, P. PENA, A.H. DE AZA et X. TURILLAS. Dehydrattion of $CA_3AL_2(SiO_4)(OH)_4$ studied by neutron thermodiffractometry. *Journal of Euopean Ceramic Society vol. 28, p.1737-1748*. (2008)

[ROMPAEY, 2006] G.V. ROMPAET. Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré. *ULB, Bruxelles.* (2006)

[ROY et IDORN, 1982] D.M. ROY et G.M. IDORN. Development of structure and properties of blast furnace slag cements. *International conference on slag and blended cements, Hyatt, Birmingham.* (1982)

----------S ----------

[SADOUKI, 1987] H. SADOUKI. L'effet de paroi : son influence sur les propriétés du béton superficiel. *Chronique des Matériaux de Construction, p.11-15*. (1987)

[SAETTA *et al.*, 1993] A.V. SAETTA, B.A. SCHREFLER et R.V. VITALIANI. The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research, vol. 23(4), p.761-772*. (1993)

[SAETTA *et al.*, 1995] A.V. SAETTA, B.A. SCHREFLER et R.V. VITALINI. 2D model for carbonation and moisture / heat flow in porous materials. *Cement and Concrete Research, vol 25, n°8, p.1703-1712*. (1995)

[SAETTA et VITALIANI, 2004] A.V. SAETTA et R.V. VITALIANI. Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Research, vol. 34, p.571-579*. (2004)

[SCANLON et NICOT, 2002] B.R. SCANLON et J.P. NICOT. Chap. 8 : Soil gas movement in unsaturated systems. *Soil Physics Companion. CRC Press LLC.* (2002)

[SCHÖLINK et HILSDORF, 1989] K. SCHÖLINK et H.K. HILSDORF. The potential durability of concrete. *In Proceedings of the 9th European Ready Mixed Concrete Organisation congress. ERMCO 89, p.453-479, Oslo*. (1989)

[SCOTT et DULLIEN, 1962] D.S. SCOTT et F.A.L. DULLIEN. Diffusion of Ideal Gases in capillaries and porous solids. *Aiche Journal, vol. 8, p.113-117*. (1962)

[SCRIVENER et PRATT, 1996] K.L. SCRIVENER et P.L. PRATT. Characterisation of interfacial microstructure. Interfacial Transition Zone in Concrete, *Rilem report 11, Edité par J.C Maso, publié par E & FN SPON.* (1996)

[SCRIVENER, 2001] K.L. SCRIVENER. Cours on-line. EPFL. (2001)

[SERCOMBE *et al.*, 2007] J. SERCOMBE, R. VIDAL, C. GALLE et F. ADENOT. Experimental study of gas diffusion in cement paste. *Cement and Concrete Research, vol. 37, Issue 4, p.579-588.* (2007)

[SHAAF et CHAMBER, 1961] S.A. SHAAF et P.L. CHAMBER. Flow of rarefied gases. *Princeton University Press*. (1961)

[SHAKHASHIRI, 1989] Z.B. SHAKHASHIRI. Chemical demonstrations : Handbook for teachers chemistry. *University of Wisconsin.* (1989)

[SCHÜTH *et al.*, 2002] F. SCHÜTH, K.S.W. SING et J. WEITKAMP. Handbook of porous solids. *Wiley.* (2002)

[SICKERT, 1997] G. SICKERT. Extended modelling for the advance of carbonation in concrete. *Betonwerk fertigteil technik*. (1997)

[SISOMPHON et FRANKE, 2007] K. SISOMPHON, L. FRANKE. Carbonation rates of concrete containing high volume of pozzolanic materials. *Cement and Concrete Research, vol. 37(12), p.1647-1653*. (2007)

[SKJOLSVOLD, 1986] O. SKJOLSVOLD. Carbonation depths of concrete with and without condensed silica fume. *In Proceedings of the 2nd International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in concrete, Madrid, p.1031-1048*. (1986)

[SLEGERS et ROUXHET , 1976] P.A. SLEGERS et P.G. ROUXHET. Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research, vol. 6(3), p.381-388.* (1976)

[SLEIMAN, 2008] H. SLEIMAN. Étude du transport des chlorures dans les matériaux cimentaires non saturés : Validation expérimentale sur bétons en situation de marnage. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2008)

[SLEIMAN et al., 2012] H. SLEIMAN, A. AÏT-MOKHTAR, O. AMIRI et J.M. LOCHE. Chloride transport through unsaturated concrete: Chloride profile simulations and experimental validation. *Magazine of Concrete Research, vol. 64 (4), p.351-359.* (2012)

[SMOLCZYK, 1976] H. SMOLCZYK. Physical and chemical phenomena of carbonation. *In Carbonation of Concrete, Rilem Symposium*. (1976)

[SONG et JENNINGS, 1999] S. SONG, M.H. JENNING. Pore solution chemistry of alkali-activated ground granulated blast-furnace slag. *Cement and concrete research, vol. 29, p.159-170.* (1999)

[SONG *et al.*, 2006] H.W. SONG ,S.J. KWON, K.J. BYUN et C.K. PARK. Predicting carbonation in early-aged cracked concrete. Cement and Concrete Research, vol. 36, p.979-989

[STEFFENS *et al.*, 2002] A. STEFFENS, D. DINKLER et H. AHRENS. Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concrete structures. *Cement and Concrete Research, vol. 32 (6), p.935-941*. (2002)

[SWENSON et SEREDA, 1968] E.G. SWENSON et P.J. SEREDA. Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement. *Journal appl. Chem., vol. 18, p.111-117.* (1968)

----------T ----------

[TAYLOR, 1989] H.F.W. TAYLOR. Modification of the Bogue calculation. *Advances in Cement Research, vol. 2, n°6*. (1989)

[TAYLOR, 1997] H.F.W. TAYLOR. Cement chemistry. *Thomas Telford Publishing*. (1997)

[THIERY *et al.*, 2004] M. THIERY, P. DANGLA, G. VILLAIN, E. MASSIEU, M. DRUON, et al. (2004). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. *Bulletin des laboratoires de Ponts et Chaussées, p.153-187.* (2004)

[THIERY, 2005] M. THIERY. Modélisation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. *Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*. (2005)

[THIERY *et al.*, 2007] M. THIERY, G. VILLAIN, P. DANGLA et G. PLATRET. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research vol. 37, p.1047-1058*. (2007)

[THIERY *et al.*, 2013] M. THIERY, P. DANGLA, P. BELIN, G. HABERT, N. ROUSSEL. Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials. *Cement and Concrete Research, vol. 46, p.50-65.* (2013)

[TRABELSI, 2010] A. TRABELSI. Etudes numérique et expérimentale des transferts hydrothermiques dans les matériaux poreux de construction. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2010)

[TRABELSI *et al.*, 2011] A. TRABELSI, R. BELARBI, P. TURCRY et A. AÏT-MOKHTAR. Water vapour desorption variability of in situ concrete and effects on drying simulations. *Magazine of Concrete Research, vol. 63 (5), p.333-342.* (2011)

[TRENTIN, 2010] K. TRENTIN. Comportement THM des bétons : influence de la température sur les isothermes d'adsorption des matériaux cimentaires. (2010)

[TURCRY *et al.*, 2012] P. TURCRY, A. YOUNSI, A. AÏT-MOKHTAR. Carbonatation de bétons avec forte substitution du ciment Portland par un laitier de haut fourneau. *Conférence NoMaD, Toulouse.* (2012).

[TURCRY *et al.*, 2014] P. TURCRY, L. OKSRI-NELFIA, A. YOUNSI, A. AÏT-MOKHTAR. Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning. *Cement and Concrete Research, vol. 57, p.70-78.* (2014)

[TURCRY *et al.*, 2017] P. TURCRY, K. NAMOULNIARA, A. AÏT-MOKHTAR, F. GENDRON. Investigation expérimentale de l'influence de l'état hydrique sur la cinétique de carbonatation accélérée de pâtes de ciment. *23ème Congrès Français de Mécanique, Lille, France*. (2017)

[TUUTTI, 1982] K. TUUTI. Corrosion of steel in concrete. *Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.* (1982)

----------U ----------

[UCHIKAWA et UCHIDA, 1986] H. UCHIKAWA et S. UCHIDA. Effect of character of glass phase in blending components on their reactivity in calcium hydroxide mixture. *Report, Toyosu 1-1-7, Koto-ku, Japan.* (1986)

----------V ----------

[VALLS et VASQUEZ , 2001] S. VALLS et E. VASQUEZ. Accelerated carbonation of sewage sludge-cement-sand mortars and its environmental impact. *Cement and Concrete Research, vol. 31(9), p.1271-1276*. (2001)

[VAN BALEN et VAN GEMERT, 1994] K. VAN BALEN et D. VAN GEMERT. Modelling lime mortar carbonation. *Materials and Structures, vol. 27, p.393-398.* (1994)

[VAN GENUTCHEN , 1980] M.T. VAN GENUTCHEN. "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsatured soils". *Soil Science Society of America Journal, 44:* 892-898. (1980)

[VENUAT et ALEXANDRE, 1968] M. VENUAT, J. ALEXANDRE. De la carbonatation du béton – Partie II. *Revue des matériaux de construction, vol. 639, p.469-481.* (1968)

[VESIKARI, 1985] E. VESIKARI. Prediction of service life of concrete structures and reinforcement corrosion. *Technical report, Finland*. (1985)

[VILLAIN et PLATRET, 2006] G. VILLAIN et G. PLATRET. Two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete. *ACI materials journal, vol. 103 (4).* (2006)

[VILLANI *et al.*, 2014] C. VILLANI, R. LOSER, M.J. WEST, C. DI BELLA et P. LURA. An inter lab comparison of gas transport testing procedures : Oxygen permeability and oxygen diffusivity. *Cement & Concrete Composites, vol. 53, p.357-366.* (2014)

[VU, 2009] T.H. VU. Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés. Etude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. *Thèse de doctorat, INSA de Toulouse.* (2009)

[VU *et al.*, 2009] T.H. VU, F. FRIZON et S. LORENTE. Architecture for gas transport through cementitious materials. *J. Phys. D: Appli. Phys., vol. 42.* (2009)

---------- **W** ----------

[WALLER, 2000] V. WALLER. Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression. *Thèse de Doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris*. (2000)

[WANG et SCRIVENER, 1995] S.D. WANG et K.L. SCRIVENER. Hydration products of alkali activated stalg cement. *Cement and Concrete Research, vol. 25, p.561-571.* (1995)

[WIERIG, 1984] H. WIERIG. Long time studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure. *In Proceedings of Rilem Seminar, p.231-238, Hannover*. (1984)

[WICKE et KALLENBACH, 1941] E. WICKE et R. KALLENBACH. Die Oberflächendiffusion von Kohlendioxydin aktiven Kohlen. *Kolloid-Z, vol. 97, p.135-151*. (1941)

[WONG *et al.*, 2009] H.S. WONG, M. ZOBEL, N.R. BUENFELD et R.W. ZIMMERMAN. Influence of the interfacial transition zone and microcracking on the diffusivity, permeability and sorptivity of cement-based materials after drying. *Magazine of Concrete Research, vol. 61(8), p.571-589.* (2009)

[WU *et al.*, 2015] Z. WU, H.S. WONG et N.R. BUENFELD. Influence of drying-induced microcracking and related size effects on mass transport properties of concrete . *Cement and Concrete Research, vol.68, p.35-48.* (2015)

----------**X** ----------

[XI *et al.*, 1997] Y. XI , D.D. SIEMER et B.E. SHEETZ. Strength development, hydration reaction and pore structure of autocalved slag cement with added silica fume. *Cement and Concrete Research, vol. 23, Issue 1, p.75-82.* (1997)

[XI *et al.*, 2016] F. Xi, S.J. DAVIS, P. CIAIS et al. Substantial global carbon uptake by cement carbonation. Nature Geoscience, vol. 9, p.880-883. (2016)

[XIONG *et al.*, 2014] Q. XIONG, A.P. JIVKOV et J.R. YATES. Discrete modelling of contaminant diffusion in porous media with sorption. *Microporous Mesoporous Mater, vol.185, p.51–60.* (2014)

[XIONG *et al.*, 2016] Q. XIONG, T.G. BAYCHEV et A.P. JIVKOV. Review of pore network modelling of porous media : Experimental characterisations, network constructions and applications to reactive transport. *Journal of Contaminant Hydrology, vol.192, p.101-117.* (2016)

----------Y ----------

[YING-YU et QUI-DONG, 1987] L. YING-YU et W. QUI-DONG. The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure. *ACI-SP 100, Concrete Durability, p.1915-1943*. (1987)

[YOON *et al.*, 2007] I.S YOON, O. COPUROGLU et K.B. PARK. Effect of global climatic change on carbonation progress of concrete. Atmospheric Environnment, vol. 41, p.7274-7285. (2007)

[YOUNSI, 2011] A. YOUNSI. Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales. *Thèse de doctorat, Université de La Rochelle*. (2011)

[YOUNSI *et al.*, 2013] A. YOUNSI, P. TURCRY, A. AÏT-MOKHTAR et S. STAQUET. Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions : Effect of interastions between hydration and drying. *Cement and Concrete Research, vol.43, p.25-33.* (2013)

[YSSORCHE, 1995] M.P. YSSORCHE. Microfissuration et durabilité des bétons à hautes performances. *Thèse de doctorat, INSA de Toulouse*. (1995)

----------Z----------

[ZHIGILEI, 2011] L.V. ZHIGILEI. Introduction to the Science and Engineering of Materials, chapter 5. *University of Virginia, Department of Materials Science and Engineering*. (2011)

[ZHOU et GLASSER, 2001] Q. ZHOU et F.P. GLASSER. Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120°C. *Cement and Concrete Research, vol. 3, Issue 9*. (2001)

ANNEXES

Annexe 1 : Fiche technique du ciment CEM I

LAFARGE CIMENTS
Usine de SAINT PIERRE LA COUR

CEM I 52,5 N CE CP2 NF

NF EN 197-1 NF P 15-318

NF EN 196-10

Fiche produit technique

CE NF

N° de certificat CE : 0333-CPD-4602

• Constituants et composition du ciment

Principaux (%)				Secondaires (%)		Sulfate de calcium (%)		Additifs sur sec (%)		
Clinker			98			Gypse ou sulfogypse	4.5	Agent de mouture	ADM3	0.04
C3S	63.49	C4AF	9.8	Filler (F)	2	ou anhydrite	4.1			
C3A	8.09	C2S	12.6					Agent réducteur de Cr VI	Sulfate d'Etain	0.016

• Caractéristiques physiques et mécaniques

	Valeur usine moyenne	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : NF EN 197-1) minimum	maximum	Limites applicables à chacun des résultats (Réf : annexe 1 du règlement de certification NF002) minimum	maximum
Résistance à la compression 1 jour (MPa)	25.1				
Résistance à la compression 2 jours (MPa)	35.1	18		18	
Résistance à la compression 28 jours (MPa)	59.0	50		50	
Retrait à 28 jours (µm/m)	469				
Début de prise (min)	129	40		60	
Stabilité (mm)	0.5		10		10
Masse volumique (g/cm3)	3.15				
Surface spécifique Blaine (cm²/g)	3649.9				
Q12h (J/g)	272				
Q41h (J/g)	365				
L*	58.6				

• Caractéristiques chimiques (%)

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

	Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI		Valeur usine moyenne	MAXI
SiO2	20.12		S-- <	0.01	0.20	Insolubles	0.16	5.00
Al2O3	5.03		Cl-	0.01	0.10	CO2	0.41	
Fe2O3	3.12		Perte au feu	0.93	5.00	CaO libre	1.46	
CaO	64.53		TiO2	0.23			Valeur usine moyenne	Coef var
MgO	0.98		MnO	ND				
K2O	0.98		P2O5	0.31				
Na2O	0.16		Non dosé	0.25		Na2OEq	0.8	
SO3	3.34	4.00						
Total : 100								

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

■ : Caractéristique modifiée / fiche précédente **ND** : non dosé ***Révision du*** ***28/03/2012***

Annexe 2 : Fiche technique du laitier Ecocem

Fiche Technique Produit d'Ecocem, Révision : 01/07/2014

LAITIER GRANULE DE HAUT-FOURNEAU MOULU CE

ECOCEM FRANCE SAS

1. DEFINITION

Ecocem, le laitier granulé de haut fourneau moulu CE produit par ECOCEM France à Fos sur Mer (13), répond à la norme européenne **NF EN 15167-1**, 2006 : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis - Partie 1 : définitions, exigences et critères de conformité.
Le certificat CE de constance des performances 1164-CPR-LGM001, a été renouvelé le 10 Janvier 2014, par le CERIB, organisme notifié n°1164.
Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme NF EN 206-1/CN décembre 2012, classe confirmée, en date du 28 Juin 2013, par le CERIB.

2. FABRICATION

Ecocem est produit par le séchage et le broyage du laitier granulé de haut-fourneau.
Le laitier granulé est obtenu par trempe à l'eau du laitier à la sortie des hauts-fourneaux de Fos sur Mer, au moyen de granulateur de nouvelle génération (INBA®).
Le taux de vitrification moyen obtenu est supérieur à 90% (mesure par diffraction de rayons X).
Ecocem est livré en vrac.

3. COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

CaO	43,6	**Fe_2O_3**	0,7	**Na_2O**	0,34
SiO_2	37,3	**TiO_2**	0,5	**K_2O**	0,24
Al_2O_3	10,9	**SO_3**	0,1	**Na_2O éq.**	0,46
MgO	6,6	**S^{2-}**	0,8	**Cl^-**	0,01

Module chimique $(CaO+MgO)/SiO_2$: > 1,25 *(≥1,2 : classe A selon NF EN 206-1/CN)*

4. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES (valeurs indicatives représentatives)

FORMULATION		**Résistances en Compression** (MPa)			**Indice d'activité**			**Temps de prise initial** (min)
Ecocem	**Ciment référence**	7 jrs	28 jrs	90 jrs	7 jrs	28 jrs	90 jrs	
0%	**100%**	45	57	63	-			140
50%	**50%**	32	58	71	71%	102%	112%	175
Limites de la Norme produit NF EN 15167-1					*≥ 45%*	*≥ 70%*	-	*< 2 × Tps Ciment*
Limites Classe A selon Norme NF EN 206-1/CN					*≥ 65%*	*≥ 85%*	-	-

5. AUTRES CARACTERISTIQUES

Surface spécifique Blaine : 4450 ± 250 cm^2/g
≥ 2750 cm2/g : NF EN 15167-1
≥ 4200 cm2/g : classe A selon NF EN206-1/CN

Passant à 32 µm : > 95%
Diamètre médian indicatif (d50) : 12µm

Indice de couleur [CIE L*ab]: 91.5 ± 2
Perte au feu (950°C): < 1,5 %
Humidité (100°C): < 0,5%
Masse volumique (g/cm^3) : 2,90 ± 0,03
Densité apparente : 0,8 ± 0,1

Annexe 3 : Fiche technique du sable de Cadeuil

Carrières KLEBER MOREAU
Service Technique - 85702 POUZAUGES Cedex
Tél : 02.51.65.85.16 Fax : 02.51.65.89.53
www.kmoreau.fr

Fiche Technique de Produit
du 29/03/2011 au 28/09/2011
Page 1/1

Producteur : **SABLIERE DE CADEUIL**
Granulats : **0/2 LAVE**
Pétrographie : GISEMENT A 97.7 % DE SILICE (ALLUVIONS)

(les caractéristiques autres que granulométriques, teneur en fines et MB datent de moins de 2 ans)

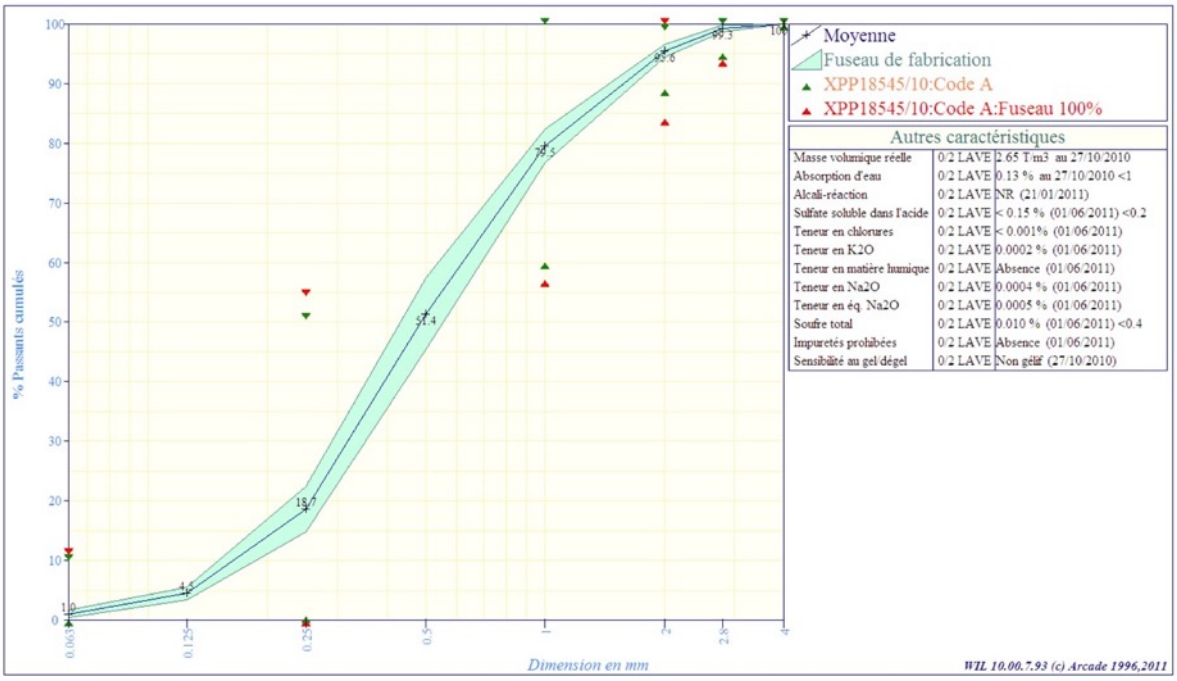
Partie normative
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire		Norme	Catégorie
0	2	Norme XP P 18-545 Article 10 - EN 12620	Code A

	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	2.8	4	FM	SE	W
V.S.S.+U	11.0		54.5		100.0	100.0			2.98		
V.S.S.	10.0		50.5		100.0	99.0			2.83		7.0
V.S.I.	0.0		0.5		60.0	89.0	95.0	100.0	2.23	65	
V.S.I.-U	0.0		0.0		57.0	84.0	94.0		2.08	59	

Partie informative
Résultats de production

	du 29/03/11 au 20/09/11										
	0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	2.8	4	FM	SE	W
Maximum	3.2	6.0	27.0	63.0	85.0	97.0	100.0	100.0	2.67	93	6.0
Xf+1.25xEcart-types	1.6	5.5	22.5	57.3	82.3	96.6	99.8	100.0	2.64	91	5.9
Moyenne Xf	1.0	4.5	18.7	51.4	79.5	95.6	99.3	100.0	2.50	86	4.6
Xf-1.25xEcart-types	0.4	3.4	14.9	45.4	76.7	94.6	98.7	100.0	2.37	81	3.2
Minimum	0.7	3.0	15.0	44.0	75.0	94.0	99.0	100.0	2.24	76	1.1
Ecart-type	0.50	0.82	3.05	4.78	2.24	0.80	0.45	0.00	0.110	4.0	1.10
Nombre de résultats	27	27	27	27	27	27	27	27	27	26	27



Annexe 4 : Compositions détaillées des matériaux

Composition des pâtes de l'étude

Pâtes	OPC4		OPC5		OPC6	
	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)
Ciment (C)	1,394	0,44	1,223	0,39	1,090	0,35
Eau (E)	0,558	0,56	0,612	0,61	0,654	0,65
Total	1,95	1	1,83	1	1,74	1
E/C	0,4	1,26	0,5	1,575	0,6	1,89
Volume total		1		1		1

Pâtes	BFS4		BFS5		BFS6	
	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)
Ciment (C)	0,327	0,10	0,287	0,09	0,256	0,08
Laitier (L)	0,982	0,34	0,862	0,30	0,768	0,26
Eau (E)	0,558	0,56	0,612	0,61	0,654	0,65
Total	1,87	1	1,76	1	1,68	1
L/C	3,00	0,77	3,00	0,77	3,00	0,77
E/C	1,70	5,37	2,13	6,71	2,56	8,05
E/(C+L)	0,43	1,26	0,53	1,58	0,64	1,89
L/(C+L)	0,75	0,77	0,75	0,77	0,75	0,77
Volume total		1		1		1

Composition des mortiers de l'étude

Mortiers	OPC4		OPC5		OPC6	
	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)
Sable (S)	1,300	0,50	1,300	0,50	1,300	0,50
Ciment (C)	0,697	0,22	0,612	0,19	0,545	0,17
Eau (E)	0,279	0,28	0,306	0,31	0,327	0,33
Total	2,28	1	2,22	1	2,17	1
E/C	0,40	1,3	0,50	1,6	0,60	1,9
Volume de pâte (%)	-	50	-	50	-	50
Volume total	-	1	-	1	-	1

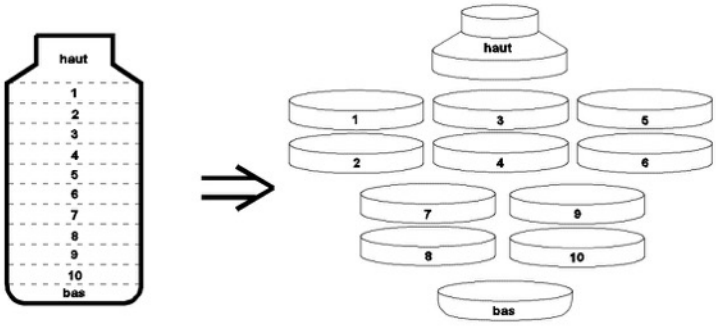
Mortiers	BFS4		BFS5		BFS6	
	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)	Masse (kg)	Volume (L)
Sable (S)	1,300	0,50	1,300	0,50	1,300	0,50
Ciment (C)	0,164	0,05	0,144	0,05	0,128	0,04
Laitier (L)	0,491	0,17	0,431	0,15	0,384	0,13
Eau (E)	0,279	0,28	0,306	0,31	0,327	0,33
taux substitution	70%	77%	70%	77%	70%	77%
total	2,23	1	2,18	1	2,14	1
L/C	3,0	0,8	3,0	0,8	3,0	0,8
E/C	1,70	5,37	2,13	6,71	2,56	8,05
E/(C+L)	0,43	1,26	0,53	1,58	0,64	1,89
Volume de pâte (%)	-	50	-	50	-	50
Volume total	-	1	-	1	-	1

Annexe 5 : Vérification homogénéité des éprouvettes

Une première campagne de mesure a été réalisée sur 4 flacons à col large en PEHD 7x14 cm contenant respectivement :

- une pâte de ciment OPC6,
- une pâte de ciment OPC5,
- un mortier OPC6,
- un mortier OPC5.

L'objectif de cette campagne était de vérifier la bonne homogénéisation du matériau grâce au dispositif anti-ségrégation. Ces 4 flacons ont été sciés en 12 échantillons : 10 disques numérotés de 1 à 10 en partant du haut. La partie haute et la partie basse du flacon ont aussi été étudiées.



Découpage en disques des échantillons de pâtes et de mortiers

On a donc déterminé la porosité accessible à l'eau à l'âge de 1 mois pour tous les échantillons ainsi découpés :

	Pâte OPC5 (%)	Pâte OPC6 (%)	Mortier OPC5 (%)	Mortier OPC6 (%)
haut	47,7	53,1	18,5	25,4
1	48,8	52,7	24,7	29,6
2	49,5	52,6	25,3	29,3
3	47,7	52,2	26,4	28,9
4	47,5	52,5	26,3	29,2
5	47,6	52,5	27,2	30,0
6	51,8	52,9	26,8	29,9
7	49,8	52,3	26,2	29,8
8	48,0	52,5	28,3	29,4
9	47,4	52,3	27,9	30,1
10	47,6	51,8	26,2	29,9
bas	38,8	51,0	26,0	31,2
Moyenne totale	47,7	52,4	25,8	29,2
Ecart-type totale	3,1	0,5	2,5	1,9
Moyenne écrêtée	48,5	52,4	26,5	29,6
Ecart-type écrêtée	1,5	0,3	1,1	0,4

La moyenne totale est la moyenne des 12 éléments du flacon et la moyenne écrêtée est la moyenne des 10 disques en enlevant les parties haute et basse du flacon.
Les flacons sont homogènes si l'on enlève les parties hautes et basses des flacons. On voit à chaque fois que les écarts-types baissent significativement en enlevant ces 2 parties. Cette vérification nous permet de considérer notre mode opératoire de fabrication comme correct d'un point de vue de l'homogénéité de nos flacons.

Annexe 6 : Fiche technique Vaisala GMT220

GMT220 Transmitter Parts

Vaisala's GMT220 transmitters are versatile instruments for measuring CO_2 in industrial applications. The CARBOCAP® sensor is silicon based and its operation is based on the NDIR Single-Beam Dual-Wavelength principle.

Figure 1 GMT220 with Integrated Probe

The following numbers refer to Figure 1 above:

1 = Transmitter cover
2 = Transmitter housing
3 = Integrated probe (interchangeable)
4 = Printed protective film
5 = Tightening screw
6 = Cable gland (I.D. 6 mm)

LED Indicators and Optional Display

The GMT220 series transmitter has, as a standard, three LED light indicators on the cover plate: OPERATION, LEVEL 1 and LEVEL 2 (see Figure 3).

- The green OPERATION LED is lit when the power is connected.
- The red LEVEL LEDS are lit if the relay setting is reached, for example when CO_2 concentration is over the predefined limit. If the relays are not in use, the LEVEL LEDs indicating CO_2 concentration are dark.

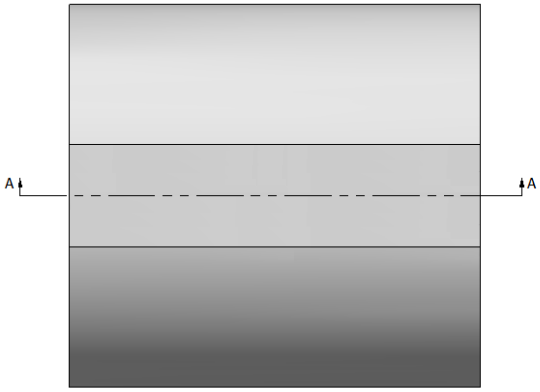
The transmitter is also available with an optional back lit LCD display, which outputs the CO_2 volume concentration in unit of percentage or ppm depending on the measurement range of the probe.

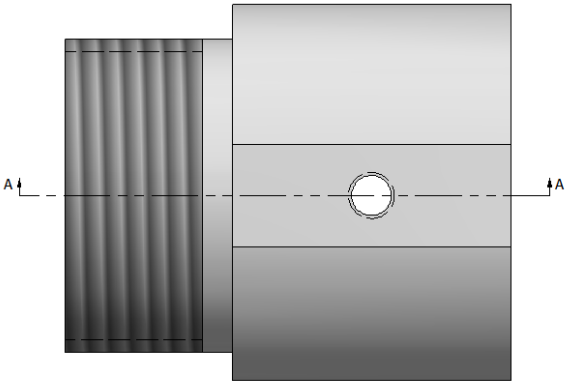
Blinking led lights and Er-codes in the display indicate operation errors, see Error Messages on page 25.

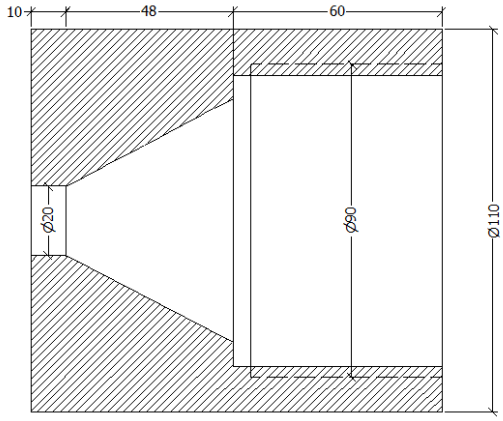
Figure 3 LED Indicators and Optional Display

For GMP221 probe, the display shows percentage values with two decimal accuracy, for example 0.31 %. For GMP222 probe, the display shows ppm values rounded up to the nearest 10 ppm.

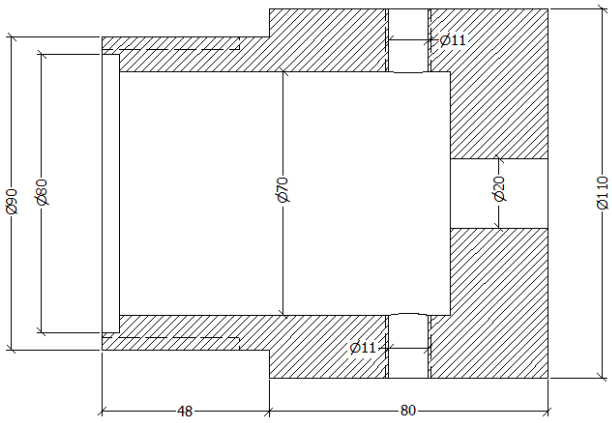
Annexe 7 : Plans des cellules de diffusion versions 2 et 3







COUPE A-A



COUPE A-A

Annexe 8 : Simulation des réseaux de pores

Simulation	Nombre de pores	Nombre de capillaires	Porosité	Connectivité moyenne	Coefficient de diffusion
1	60000	173541	0,49	5,8	7,45E-07
2	39996	116092	0,47	5,8	6,62E-07
3	40000	102005	0,47	5,1	8,01E-07
4	39998	116442	0,47	5,8	8,39E-07
5	59993	174485	0,46	5,8	6,36E-07

Coefficient de diffusion sur réseaux de pores simulés à partir d'une pâte OPC5 non carbonatée

Simulation	Nombre de pores	Nombre de capillaires	Porosité	Connectivité moyenne	Coefficient de diffusion
1	40000	117944	0,34	5,9	3,76E-08
2	40000	117719	0,33	5,9	4,26E-08
3	40000	104251	0,34	5,2	4,20E-08
4	40000	104092	0,34	5,2	3,81E-08
5	40000	118801	0,33	5,9	3,04E-08

Coefficient de diffusion sur réseaux de pores simulés à partir d'une pâte OPC5 carbonatée

Simulation	Nombre de pores	Nombre de capillaires	Porosité	Connectivité moyenne	Coefficient de diffusion
1	50000	142091	0,51	5,7	3,13E-08
2	50000	124885	0,50	5,0	4,77E-08
3	50000	141612	0,49	5,7	4,30E-08
4	50000	125887	0,49	5,0	4,92E-08
5	50000	140627	0,49	5,6	3,96E-08

Coefficient de diffusion sur réseaux de pores simulés à partir d'une pâte BFS5 non carbonatée

Simulation	Nombre de pores	Nombre de capillaires	Porosité	Connectivité moyenne	Coefficient de diffusion
1	40000	126402	0,41	6,3	2,61E-07
2	40000	126875	0,41	6,3	3,13E-07
3	40000	126321	0,41	6,3	2,35E-07
4	40000	126522	0,41	6,3	2,17E-07
5	50000	159941	0,40	6,4	2,51E-07

Coefficient de diffusion sur réseaux de pores simulés à partir d'une pâte BFS5 carbonatée

Carbonatation des matériaux cimentaires
Étude de la diffusion du CO_2

Résumé

La carbonatation est une réaction chimique entre la matrice cimentaire et le dioxyde de carbone présent dans l'air qui va produire des carbonates de calcium et diminuer le pH de la solution interstitielle. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à ce phénomène par le biais de la diffusion du CO_2 qui a été relativement peu investiguée jusqu'à présent. Cependant, la maitrise de la diffusion du CO_2 dans les matériaux cimentaires est à n'en pas douter une des clés dans la conception des modèles de carbonatation utilisés pour garantir la durabilité des ouvrages, mais aussi pour contrôler le « piégeage » du CO_2 dans le but de réduire le bilan carbone du cycle de vie des constructions en béton. Pour investiguer la diffusion et la carbonatation, nous nous sommes focalisés sur des pâtes de ciment et des mortiers, à différents rapports « eau sur liant », formulés avec un ciment Portland et avec un liant composé de laitier de haut fourneau complété par le ciment Portland. Pour mener à bien ces travaux, nous avons développé un dispositif expérimental pour mesurer le coefficient de diffusion du CO_2. Des essais de diffusion ont d'abord été menés sur des échantillons secs puis sur des échantillons partiellement saturés en eau. Pour interpréter ces derniers, nous avons conçu un modèle de carbonatation qui se voulait relativement simple, ce qui nous a permis d'observer la réponse du matériau vis-à-vis des paramètres du modèle. Nous avons ainsi pu mettre en évidence la compétition entre la diffusion du CO_2 et les réactions chimiques au cours des essais.

Mots clés :
Matériaux cimentaires, carbonatation, diffusion gazeuse, CO_2, durabilité, laitier de haut-fourneau, séchage, modèle

Carbonation of cementitious materials
Study of CO_2 diffusion

Summary

Carbonation is a chemical reaction between the cement matrix and the carbon dioxide in the air that will produce calcium carbonates and lower the pH of the interstitial solution. In this thesis, we are interested in this phenomenon through the diffusion of CO_2 that has been relatively little investigated so far. However, mastering the diffusion of CO_2 in cementitious materials is undoubtedly one of the keys in the design of carbonation models used to ensure the durability of structures, but also to control the "trapping" of CO_2 in the aim to reduce the life cycle carbon footprint of concrete constructions. To investigate diffusion and carbonation, we focused on cement pastes and mortars, with different "water-to-binder" ratios, formulated with Portland cement and with a binder composed of blast furnace slag plus Portland cement. To carry out this work, we have developed an experimental device to measure the diffusion coefficient of CO_2. Diffusion tests were first carried out on dry samples and then on partially saturated samples of water. To interpret these, we designed a model of carbonation that was meant to be relatively simple, which allowed us to observe the response of the material against the parameters of the model. We were able to highlight the competition between the diffusion of CO_2 and the chemical reactions during the tests.

Keywords:
Cementitious materials, carbonation, gaseous diffusion, CO_2, durability, blast furnace slag, drying, model