



HAL
open science

Effets de la composition des liants bas carbone sur l'hydratation et la durabilité des bétons : vers un indicateur de performance en lien avec l'empreinte carbone

Imane Elkhaldi

► To cite this version:

Imane Elkhaldi. Effets de la composition des liants bas carbone sur l'hydratation et la durabilité des bétons : vers un indicateur de performance en lien avec l'empreinte carbone. Génie civil. École centrale de Nantes, 2023. Français. NNT : 2023ECDN0007 . tel-04193540

HAL Id: tel-04193540

<https://theses.hal.science/tel-04193540>

Submitted on 1 Sep 2023

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.

MEMOIRE DE DOCTORAT DE

L'ECOLE CENTRALE DE NANTES

ECOLE DOCTORALE N° 602

Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes

Spécialité : *Génie Civil*

Par

Imane ELKHALDI

Effets de la composition des liants bas carbone sur l'hydratation et la durabilité des bétons : vers un indicateur de performance en lien avec l'empreinte carbone

Projet de recherche doctoral présenté et soutenu à l'Ecole Centrale de Nantes, le 2 Mars 2023

Unité de recherche : UMR 6183, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM)

Rapporteurs avant soutenance :

Eric GARCIA-DIAZ Professeur de l'École des Mines, HDR, IMT Mines Alès
Rachida IDIR Chargée de Recherche, HDR, CEREMA Ile de France, Sourdun

Composition du Jury :

Présidente :
Myriam CARCASSÈS Professeure des universités, Université Toulouse III - Paul Sabatier

Examineurs :
Eric GARCIA-DIAZ Professeur de l'École des Mines, HDR, IMT Mines Alès
Rachida IDIR Chargée de Recherche, HDR, CEREMA Ile de France, Sourdun
Laurent IZORET Dr, Directeur délégué produit, Syndicat Français de l'Industrie Cimentière, Clichy
Géraldine VILLAIN Dr, Ingénieure TPE HDR, Université Gustave Eiffel, Bouguenais
Béatrice VILA Directrice innovation, EDYCEM, Montaigu

Directeur de recherches doctorales :
Ahmed LOUKILI Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes

Co-dir de recherches doctorales :
Emmanuel ROZIÈRE Professeur des universités, Ecole Centrale de Nantes

وَأَنْ لَّيْسَ لِلْإِنْسَانِ إِلَّا مَا سَعَىٰ وَأَنَّ سَعْيَهُ سَوْفَ يُرَىٰ ثُمَّ يُجْزَاهُ الْجَزَاءَ الْأَوْفَىٰ

سورة النجم (39-41)

صَبْرٌ عَلَىٰ مَرِّ الْجَفَا مِنْ مُعَلِّمٍ فَإِنَّ رُسُوبَ الْعِلْمِ فِي نَفَرَاتِهِ

وَمَنْ لَمْ يَذُقْ مَرَّ التَّعَلُّمِ سَاعَةً تَجَرَّعَ ذُلَّ الْجَهْلِ طُولَ حَيَاتِهِ¹

الإمام الشافعي

¹ Extrait d'un poème de Imam Al-chafii qui peut être traduit par « Soyez patient dans la quête de l'apprentissage car la fuite est le vrai échec de la science, Si l'on n'a pas goûté à l'amertume de l'apprentissage, on se condamne à l'ignorance tout au long de sa vie. »

REMERCIEMENTS

De nombreuses personnes ont été impliquées dans ce long travail de thèse réalisé à l'Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM) à Centrale Nantes. Je tiens ici à remercier chaque personne qui a eu un impact, de près ou de loin, sur cette thèse ou sur moi-même durant ces 3 années et demi.

Je tiens tout d'abord à remercier Dr. Rachida Idir et Pr. Eric Garcia-Diaz d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire et pour leur retour très constructif sur ce travail. Je remercie également Pr. Myriam Carcassès, M. Laurent Izoret et Mme. Géraldine Villain pour s'être intéressé à mon travail et pour leurs nombreuses questions et remarques qui m'ont permis d'avoir un regard plus complet sur mon travail de thèse.

Je remercie Pr. Ahmed Loukili pour sa confiance, son soutien et pour sa volonté de disponibilité malgré son mandat prenant de directeur de l'école doctorale et de directeur du GeM par la suite. Je le remercie également pour les conseils pertinents qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je remercie Pr. Emmanuel Rozière pour la qualité du suivi qu'il m'a consacré, pour m'avoir toujours accordé du temps malgré son planning très chargé et pour ses idées ingénieuses qui ont fait l'originalité de ce travail.

Je remercie Reda Jaafri d'avoir partagé avec moi son savoir-faire et de m'avoir aidé à faire mes premiers pas au laboratoire.

Je remercie Edycem, représentée par M. Olivier Collin et Mme. Béatrice Vila pour leur confiance et pour le financement qui m'étais accordé. Bien évidemment, je n'oublie pas l'ancienne équipe, tout aussi sympathique, Mme. Estelle Breillat et M. Ahmed Zakarya Bendimerad pour leur implication dans mon travail, leurs encouragements et surtout pour leurs qualités humaines exceptionnelles.

Encore une fois, je remercie Mme. Géraldine Villain et M. Jean luc Jeffard (Univ. Eiffel) pour l'accueil bienveillant au laboratoire de l'Univ. Eiffel à Bouguenais et de m'avoir appris et aidé à réaliser les essais de résistivité électrique.

Je remercie Pr. Yves Andres du laboratoire Subatech de m'avoir accueilli et aidé à réaliser les analyses de spectrométrie à la fluorescence X sur les liants mélangés.

Je remercie M. Laurent Izoret de France Ciment (ex- Syndicat Français de l'Industrie Cimentière (SFIC)) pour l'échange fructueux que nous avons eu au début de ce travail et pour la précieuse contribution de son regard normatif.

Je remercie Mme. Anne Dennoyelle de la société EQIOM de m'avoir aiguillé sur la méthode de vérification de l'homogénéité des poudres de ciment et pour les discussions téléphoniques fructueuses que nous avons eu sur l'importance du gypsage des ciments.

Je remercie l'équipe formidable du labo, Manon, Vincent et Mathias. Merci pour votre bonne humeur et pour votre disponibilité, ce long programme expérimental n'aurait pas pu être réalisé dans les délais un peu (trop) serrés sans votre aide précieuse !

Je remercie Katia, notre gestionnaire d'équipe, de m'avoir aidé et accompagné dans toutes les démarches administratives et pour sa disponibilité et sa gentillesse.

Je remercie Pr. Laurent Stainier et à Dr. Benoît Hilloulin de m'avoir confié une activité complémentaire d'enseignement que j'ai beaucoup apprécié délivrer.

Un grand merci à mes amis et collègues du laboratoire qui y sont toujours et qui sont déjà partis qui ont rendu cette expérience agréable, Ilhame, Imane, Marinelle, Georgious, Mickael, Julien, Sara, Rana, Abdelhamid, Alexandros, Jinane, Ahmad, Abdallah, Guillemette, Aliénor Farah, Faten, Diego, Louise, Sonia, Dania, Salma, Judy, Reda, Abdelilah. Merci pour le partage du savoir, pour les moments conviviaux et les paisibles discussions que nous avons pu avoir.

Un grand merci à la petite famille que j'ai pu avoir à Nantes, ceux qui y sont toujours et aussi ceux qui sont partis : Ilhame, Mohamed, Anas, Nour, Soukaina & Abdelhay, Nabila & Maarouf, Batul & Hussein, Youmna & Hussein avec lesquels j'ai eu la joie de m'évader par les jeux de tout genre, les repas, les petites fêtes d'anniversaire...

Je tiens à exprimer ma gratitude sincère à mes chers parents qui ont toujours été dévoués à notre éducation et qui m'ont prodigué énormément d'amour et d'affection. Puissent-ils trouver dans l'achèvement de ce travail l'aboutissement de leurs efforts et ma reconnaissance la plus affectueuse.

A mes chers frères, merci pour notre belle amitié et pour vos encouragements et surtout merci d'être aussi fiers de moi...

Un grand merci à mes chers beaux-parents pour leur grande affection et leur support, merci surtout de m'avoir épaulé dans une période très critique de ma thèse de rédaction

Finalement, je tiens à remercier du fond du cœur mon mari, Nazih, pour toute l'aide qu'il m'a apportée avec les représentations graphiques sur Matlab et pour son soutien à la fois personnel et professionnel. Grâce à lui, j'ai pu surmonter les défis de ces trois dernières années. Sa patience, sa positivité et son caractère fort m'ont inspiré force et détermination. Merci pour ton amour inconditionnel et de ta capacité à me pousser à donner le meilleur de moi-même.

RÉSUMÉ

La qualification d'un béton bas carbone préoccupe actuellement l'ensemble des acteurs du secteur de la construction dans le contexte de la nouvelle réglementation environnementale RE2020. Utiliser des bétons bas carbone est devenu désormais une nécessité amenant les normes qui régissent les bétons (EN 206) et les ciments (EN 197) à évoluer. L'utilisation des ciments dits « bas carbone » est rendue par conséquent possible. Il s'agit des ciments CEM II/C-M et CEM VI à des taux de remplacement du clinker minimaux respectifs de 50 % et 35 % avec la possibilité de combiner deux additions minérales.

Dans ce cadre, le travail présenté ici se focalise sur l'évolution de la microstructure, des résistances mécaniques et de la durabilité des bétons à base de ces nouveaux liants, notamment les mélanges ternaires Clinker-Laitier-Calcaire (K-S-LL) pour des taux de remplacement de clinker élevés. On propose un indicateur qui caractérise à la fois l'empreinte carbone du béton et sa durabilité vis-à-vis du risque de corrosion induite par carbonatation. Ce nouvel indicateur renseigne sur le coût carbone d'une année de service du béton. Pour aboutir à cette caractérisation cinq liants ternaires sont sélectionnés sur la base de leur rapport $\text{CO}_2/\text{résistance}$ en compression (CO_2/fc), puis confectionnés au laboratoire. Les mécanismes d'hydratation, le développement des résistances mécaniques ainsi que les indicateurs de durabilité de ces bétons ont été étudiés puis analysés. Enfin et pour répondre au premier objectif, les paramètres qui influencent la durée d'initiation et de propagation de la corrosion, respectivement la vitesse de carbonatation accélérée et la résistivité électrique, ont été déterminés conjointement à un calcul des émissions de CO_2 liées à la production des matériaux étudiés.

Les résultats montrent que le rapport CO_2/fc diminue avec le coefficient d'activité des additions, soulignant ainsi le rôle important des additions réactives à réduire le coût carbone des liants tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques. Un modèle permettant la prévision de la durée de vie de l'enrobage en fonction des propriétés des matériaux cimentaires est adapté à notre problématique. L'émission carbone des bétons est ensuite rapportée à leur durée de vie pour quantifier le coût carbone d'une année de service (CO_2/ddv). Les résultats montrent que les bétons à base des ciments ternaires présentent des CO_2/ddv intéressants liés à une durée de propagation de corrosion élevée par rapport aux bétons à base de ciment portland. Cependant, la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité électrique influence les tendances observées.

MOTS CLÉS : Ciment bas carbone, laitier, calcaire, durabilité, carbonatation, corrosion

ABSTRACT

The qualification of low-carbon concrete is currently of concern to all actors in the construction sector in the context of the new RE2020 environmental regulation. The use of low-carbon concrete has now become a necessity leading to changes in the standards governing concrete (EN 206) and cement (EN 197). The use of so-called ‘low carbon’ cements is therefore made possible. These are CEM II/C-M and CEM VI cements at minimum clinker replacement rates of 50 % and 35 % respectively with the possibility of combining two mineral additions.

In this context, the work presented here focuses on the evolution of the microstructure, mechanical strength and durability of concretes based on these new binders, in particular clinker-slag-limestone ternary mixtures (K-S-LL) for high clinker replacement rates. An indicator is proposed which characterizes both the carbon footprint of concrete and its durability against the risk of corrosion induced by carbonation. This new indicator provides information on the carbon cost of a concrete service year. To achieve this characterization, five ternary binders are selected on the basis of their ratio $\text{CO}_2/\text{compressive strength}$ (CO_2/fc) and then made in the laboratory. The hydration mechanisms, the development of mechanical strength and the sustainability indicators of these concretes were studied and analyzed. Finally, and to meet the first objective, the parameters that influence the time of initiation and propagation of corrosion, respectively the accelerated rate of carbonation and the electrical resistivity, were determined in conjunction with a calculation of the CO_2 emissions associated with the production of the materials studied.

The results show that the CO_2/fc ratio decreases with the activity coefficient of the additions, thus highlighting the important role of the reactive additions in reducing the carbon cost of the binders while maintaining good mechanical properties. A model allowing the prediction of the service life of the coating as a function of the properties of the cement materials is adapted to our problem. The carbon emission of concretes is then related to their lifetime to quantify the carbon cost of a year of service (CO_2/ddv). The results show that concretes based on ternary cements have advantageous CO_2/ddv associated with a high corrosion propagation time compared with concretes based on Portland cement. However, consideration of the carbonation effect on electrical resistivity influences the observed trends.

KEYWORDS : Low carbon cement, slag, limestone, durability, carbonation, corrosion

TABLE DES MATIÈRES

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE	1
I. Climat et construction	2
II. Objectifs et moyens de la décarbonation de la filière ciment-béton en France	4
III. Vers un indicateur de performance en lien avec l’empreinte CO ₂	7
IV. Synthèse et problématiques	9
V. Organisation du mémoire	10
CHAPITRE 2 : CONCEPTION DE LIANTS TERNAIRES : ETAT DE L’ART, CARACTERISATION MECANIQUE ET INTENSITE CARBONE.....	11
I. Introduction.....	12
II. Etat de l’art : effet des additions sur l’hydratation et le développement des résistances mécaniques	12
II.1. Hydratation des systèmes binaires.....	14
II.2. Hydratation des systèmes ternaires.....	21
III. Définition et procédé de fabrication des liants ternaires.....	23
III.1. Méthodologie	23
III.2. Homogénéité des liants ternaires.....	29
IV. Caractérisation mécanique et indicateur d’intensité carbone.....	32
IV.1. Impact environnemental : empreinte carbone	32
IV.2. Procédures expérimentales.....	35
IV.3. Résultats et discussion	37
IV.3.3. Indicateur d’intensité carbone	45
V. Conclusions.....	48
CHAPITRE 3 : HYDRATATION ET PERFORMANCES MECANQUES DES LIANTS TERNAIRES.....	51
I. Introduction.....	52
II. Programme expérimental	52
II.1. Composition et préparation des bétons et pâtes.....	53
II.2. Résistance et module élastique en compression des bétons	56
II.3. Hydratation et microstructure	56

III. Résultats et discussion	60
III.1. Hydratation.....	60
III.1. Propriétés mécaniques et microstructure.....	68
IV. Conclusions.....	75

CHAPITRE 4 : DURABILITÉ DES BÉTONS A BASE DE LIANTS TERNAIRES 77

I. Introduction	78
II. Etat de l'art	78
II.1. Qualification des bétons	78
II.2. Effets des additions sur les indicateurs de durabilité et les propriétés de transport dans le béton	81
II.3. Carbonatation.....	83
III. Programme expérimental	88
III.1. Indicateurs généraux de durabilité	89
III.2. Carbonatation accélérée	92
III.3. Résistivité électrique	93
III.4. Caractérisation microstructurale	96
IV. Résultats et discussion	97
IV.1. Indicateurs de durabilité.....	97
IV.2. Carbonatation	99
IV.3. Résistivité électrique	103
IV.4. Influence de la carbonatation sur la microstructure	107
V. Conclusions	112

CHAPITRE 5 : VERS UN INDICATEUR GLOBAL DES PERFORMANCES DE DURABILITÉ ET DE L'EMPREINTE CARBONE DES LIANTS TERNAIRES 115

I. Introduction.....	116
II. Etat de l'art	116
II.1. Corrosion des armatures dans le béton	116
II.2. Modèles de prévision de la durée de vie des structures en béton armé	118
III. Méthodologie de détermination de la durée de vie de l'enrobage et de l'indicateur lié à l'empreinte carbone.....	125
III.1. Adaptation du modèle existant.....	125
III.2. Paramètres environnementaux pour les classes XC	129

III.3. Indicateur d'efficacité carbone des bétons	130
IV. Résultats et discussion	131
IV.1. Etude de sensibilité	131
IV.2. Cartographies de durées de vies pour les classes XC	133
IV.3. Indicateur CO ₂ /Durée de vie	138
V. Conclusions	140
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	141
I. Conclusions générales.....	141
II. Perspectives	143
RÉFÉRENCES	146
ANNEXES	157

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Comparaison des quantités de ciment et d'acier produites avec la croissance démographique mondiale entre 1950 et 2015 d'après Scrivener et al. (2018) [4]	3
Figure 1.2. Objectifs et moyens de réduction des émissions CO ₂ du secteur béton selon le Plan de transformation de l'économie française [11]	4
Figure 1.3. Objectifs et moyens de réduction des émissions CO ₂ du secteur ciment selon le Plan de transformation de l'économie française [11]	5
Figure 1.4. Composition des ciments à base de clinker-laitier-calcaire normalisé en Europe d'après EN NF 197-1 et EN NF 197-5 (CEM II/C en rose et CEM VI en gris) [13]	6
Figure 1.5. Evolution de l'offre ciment en France entre 2020 et 2050, Source : The Shift Project (PTEF) [11]	7
Figure 1.6. Intensité estimée de CO ₂ (ci) par rapport à la résistance à la compression à 28 jours. Les lignes représentent des bétons ayant la même empreinte carbone [16]	9
Figure 2.1. Décomposition de la résistance à la compression en fonction des différentes contributions et du taux de substitution du clinker (selon Cyr et al. 2006 [12])	13
Figure 2.2. Effet de l'ajout sur le liant [22]	13
Figure 2.3. Coefficient d'activité pour des liants à différents teneurs en (a) laitier et (b) cendre volante [23]	14
Figure 2.4. Domaine de stabilité du gel d'alumine (Lamberet et al, 2008, [26])	15
Figure 2.5. Evolution de la résistance à la compression de laitier granulé de haut fourneau en fonction de l'indice de basicité [28]	16
Figure 2.6. Comparaison du flux de chaleur des systèmes Clinker/Quartz et Clinker/ laitier à deux finesses différentes [30]	16
Figure 2.7. Flux de chaleur d'hydratation de la pâte de CP seul et avec 2 laitiers différents d'après (Kocaba, 2009) [36]	17
Figure 2.8. Classification des pores dans la littérature [42]	18
Figure 2.9. résultat de la calorimétrie pour les C3S et pour les C3S+Calcaire d'après [44] ...	19
Figure 2.10. Développement de la résistance pour les mortiers au CEM I et au (90 % CEM I+10 % LL) d'après [50]	20
Figure 2.11. Evolution du degré d'hydratation du laitier seul et en présence de filler calcaire dans un mélange à 50 % de clinker (C : Clinker, Q : Quartz, S : Laitier et L : Calcaire) [43]	22
Figure 2.12. Période dormante pour des CP et les ciments composés au laitier substitués par du calcaire [61]	22
Figure 2.13. Distribution granulatoire du CEM I, CEM II/B-LL et du laitier	25
Figure 2.14. Mélangeur en V utilisé au laboratoire	26
Figure 2.15. Distribution des particules dans un mélangeur en V avec l'évolution du temps d'après [66]. Les couleurs indiquent des natures de poudres différentes	26
Figure 2.16. Diagramme de composition des liants étudiés. Les couleurs de droites indiquent : noir : LL/K = 0,43, bleu : LL/K = 0,28 et rouge : LL/K = 0,11	27
Figure 2.17. Endroits de prélèvement d'échantillons (croix rouges) au sein du mélangeur	30
Figure 2.18. Emission carbone des liants ternaires (K-S-LL) avec et sans allocation carbone du laitier en kg CO ₂ eq / kg de liant	34
Figure 2.19. Répétabilité de l'essai de calorimétrie évaluée sur le ciment CEM II/B-LL	37
Figure 2.20. Flux de chaleur d'hydratation et chaleur d'hydratation dégagée rapportée à (a) la masse du ciment et à (b) la masse du clinker pour les 3 ciments étudiés	38
Figure 2.21. Flux de chaleur d'hydratation et chaleur d'hydratation dégagée rapportée à la masse du ciment pour un calcaire de diamètre médian de (a) 5 µm et (b) 20 µm d'après [74]	38

Figure 2.22. Influence du dosage en calcaire et de sa finesse (0.7 μm , 3 μm , 15 μm) sur le flux de chaleur d'hydratation du clinker d'après [75]	39
Figure 2.23. Effet de la teneur en calcaire sur (a) les résistances à la compression des mortiers et (b) la réactivité des additions à 2, 7, 28 et 180j	41
Figure 2.24. Evolution de la résistance à la compression des liants étudiés à 2, 7, 28 et 180 jours. Les barres de couleur indiquent la valeur des résistances à la compression en MPa.....	43
Figure 2.25. Evolution du coefficient d'activité du couple (S+LL) des liants étudiés à 2, 7, 28 et 180 jours. Les barres de couleur indiquent la valeur des coefficients d'activité.....	44
Figure 2.26. Mécanisme de la rétention du zinc dans les C-S-H proposé par Moudilou (2000) [78] (Tétraèdres de silicium, atomes de calcium (sphères claires) et atome de zinc (sphère noire))	44
Figure 2.27. Corrélation entre la teneur en laitier et le coût carbone des liants étudiés.....	46
Figure 2.28. Corrélation entre le coefficient d'activité du couple S+LL et les intensités carbonées des liants étudiés (la légende indique les valeurs des rapports LL/K des liants)	46
Figure 2.29. Ciments sélectionnés pour la suite de la campagne expérimentale	47
Figure 3.1. Composition des liants étudiés	53
Figure 3.2. Emplacement des capteurs LVDT autour de l'éprouvette pour la détermination du Module d'élasticité.....	56
Figure 3.3. Méthode de détermination de la chaleur cumulée totale	57
Figure 3.4. Effet du protocole d'arrêt d'hydratation sur la composition des phases cimentaires observée par ATG	58
Figure 3.5. Essai de répétabilité de l'ATG pâte de ciment C14(57K36S6LL) à 180j d'hydratation	59
Figure 3.6. Effet du calcaire sur la chaleur d'hydratation et le degré d'hydratation des liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S), (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL).....	60
Figure 3.7. Spectre DRX des liants hydraté C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) à 2,7 et 90 jours.....	61
Figure 3.8. Effet du calcaire sur l'évolution de la teneur en eau liée et la teneur en portlandite des liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL)	62
Figure 3.9. Variation de la portlandite pour les liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL).....	63
Figure 3.10. Spectre DRX des liants hydraté C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL), C14(57K36S6LL) à 90 jours.....	64
Figure 3.11. Evolution temporelle des hydrates formé dans le liant hydraté C14(57K36S6LL)	65
Figure 3.12. Effet du clinker sur la chaleur d'hydratation et le degré d'hydratation des liants CEM II/A (10LL), C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL)	66
Figure 3.13. Effet du clinker sur l'évolution de la teneur en eau liée et la teneur en portlandite des liants CEM II/A (10LL), C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL), C4(57K18S25LL)	67
Figure 3.14 Evolution temporelle des hydrates formés pour les liants C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) par DRX pour les faibles angles de diffraction	68
Figure 3.15. Evolution de la résistance mécanique en fonction de la teneur en eau liée de tous les liants étudiés	69
Figure 3.16. Evolution de la résistance mécanique en fonction du degré d'hydratation des liant (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL), C14(57K36S6LL) à même teneur en clinker et (b) CEM II/A (10LL), et C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) à même rapport LL/K	69

Figure 3.17. Evolution du coefficient d'activité (S+LL) calculé sur béton en fonction du taux de remplacement du clinker	71
Figure 3.18. Evolution de coefficient d'activité de (S+LL) calculé sur béton en fonction du taux de remplacement du clinker pour des liants à LL/K=0.11 (rouge) LL/K=0.28 (bleu) et LL/K=0.43 (noir).....	71
Figure 3.19. Coefficient d'activité de (S+LL) en fonction de la variation de CH (équation 3-4) des liants étudiés.....	72
Figure 3.20. Distribution de tailles des pores des bétons à base des liants étudiés à 180 jours	73
Figure 3.21. Coefficient d'activité de (S+LL) en fonction du rayon médian des pores à 180 jours.....	73
Figure 3.22. Evolution du module d'Young en fonction de la résistance à la compression des bétons étudiés	74
Figure 4.1. Perméabilité aux gaz des bétons à base de ciments au laitier pour E/C= 0,65 (a) et 0,42 (b) d'après [100].....	82
Figure 4.2. Profondeur de carbonatation des bétons avec des pourcentages élevés en calcaire, après 28 jours de conservation à une concentration de 2 % de CO ₂ d'après [48] (SB (LL2-1) > SB(LL1) > SB(LL-2-2)), SB : Surface Blaine	84
Figure 4.3. Profondeur de carbonatation dans des bétons à base de ciments contenant différentes proportions de clinker à rapport E/C et à résistance égale (44 MPa) d'après [113]	85
Figure 4.4. Profondeurs de carbonatation obtenue par modélisation des ciments composés contenant différentes proportions de laitier d'après [114]	86
Figure 4.5. Evolution de la profondeur de carbonatation des bétons contenant différents teneurs en laitier pour différentes durées de cure (1, 3, 6 et 18 mois à 20°C et HR>95 %) carbonatés dans un environnement à 10 % de CO ₂ d'après [24]	86
Figure 4.6. Profondeur de carbonatation des bétons après 28 et 56 jours à base de CEM I, CEM III/A (65S) et ciments ternaire K-S-LL pour des E/C = 0,5, 0,4 et 0,35 d'après [13]...	87
Figure 4.7. Comparaison des distributions de tailles des pores des pâtes après 28 jours de cure à l'eau ou 28 jours de temps de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO ₂) (Saillio (2012) [120]).....	88
Figure 4.8. Schéma du sciage des éprouvettes.	90
Figure 4.9. Exemple de détermination de la perméabilité intrinsèque pour le béton « CEM II/A (10LL) » à l'état sec.....	92
Figure 4.10. Schéma simplifié du protocole de carbonatation accélérée	93
Figure 4.11. Schéma de carottage des cubes de bétons et emplacement des tranches de mesures de résistivité électrique.....	94
Figure 4.12. (a)Dispositif utilisé pour la mesure de la résistivité électrique (b) schéma du principe.....	94
Figure 4.13. Exemple de suivi de masse pour le préconditionnement des éprouvettes avant la carbonatation	95
Figure 4.14. Exemple d'extrapolation de la courbe profondeur de carbonatation = f (racine carré de temps) pour estimer la durée de carbonatation à cœur de l'échantillon (CEM II/A (10LL))	96
Figure 4.15. Perméabilité au gaz des bétons étudiés en fonction du degré de saturation de l'échantillon	98
Figure 4.16. Perméabilité au gaz à l'état sec en fonction de (a) la perméabilité au bout de 7 jours de séchage à 80 °C et (b) le rayon médian des pores du béton sain.....	99
Figure 4.17. Profondeur de carbonatation des bétons mesurées à 0, 28, 42 et 70 jours à 3 % de CO ₂ en fonction de la racine carrée du temps	100

Figure 4.18. Corrélation de la vitesse de carbonatation avec (a) la perméabilité au gaz et (b) la porosité à l'eau à 90j	100
Figure 4.19. Corrélation du coefficient de diffusion du CO ₂ avec (a) la perméabilité au gaz et (b) la porosité à l'eau à 90j	102
Figure 4.20. Vitesse de carbonatation des bétons en fonction du rapport E/CaO _{réactif}	103
Figure 4.21. (a) Résistivité électrique des bétons étudiés en fonction de la taille d'entrée des pores, (b) Corrélation entre la taille d'entrée des pores et la teneur en laitier.....	104
Figure 4.22. Etat de carbonatation évalué visuellement par un test à la phénolphthaléine avant la réalisation de l'essai de résistivité électrique.	105
Figure 4.23. Résistivité des bétons étudiés avant (NC) et après (C) carbonatation	105
Figure 4.24. Différence de résistivité avant et après carbonatation en fonction du rapport Calcaire/Laitier.....	106
Figure 4.25. Différence de la résistivité des bétons étudiés avant et après carbonatation en fonction de la différence de tailles des rayons des pores	106
Figure 4.26. Corrélation entre le CO ₂ lié et (a) l'eau liée consommée par carbonatation et (b) la cinétique de carbonatation des bétons	107
Figure 4.27. Influence de la carbonatation sur les hydrates formés pour les liants étudiés. Trait continu : avant carbonatation Pointillés : après carbonatation. CH : portlandite, Mc: monocarbonate, Hc : Hemicarbonate, Ht : hydrotalcite, CaCO ₃ C : calcite, Ar : aragonite, V : vaterite	108
Figure 4.28. Distribution de tailles des pores des bétons étudiés avant et après carbonatation. NC = Non Carbonaté, C = Carbonaté	111
Figure 4.29. Schéma illustratif de l'évolution de la microstructure par carbonatation	112
Figure 5.1. Phases de la durée de vie de l'enrobage selon Tuutti (1982) [122].....	117
Figure 5.2. Diagramme potentiel pH du Fer	117
Figure 5.3. Corrélation entre V _{NAT} et V _{ACC} déduite des résultats obtenus sur les bétons de la base de données PerfDuB [146]	121
Figure 5.4. Influence de l'humidité relative sur le temps d'initiation, en rouge k _{HR} proposé dans le modèle d'El Farissi (2020) et en noir k _{HR} proposé par le modèle fib [93]	122
Figure 5.5. Organigramme de modélisation de la durée d'initiation de la corrosion.....	126
Figure 5.6. Organigramme de modélisation de la durée de propagation de la corrosion.....	126
Figure 5.7. Modification apportée au paramètre k _{HR,prop}	127
Figure 5.8. Evolution de K _{eff} en fonction de ToW	127
Figure 5.9. Evolution du paramètre k _T en fonction de la température	128
Figure 5.10. Evolution de l'ouverture de la fissure critique X _{crit} en fonction du diamètre de l'armature	129
Figure 5.11. Sensibilité de t _{ini} , t _{prop} et t _{ddv} à l'humidité relative (HR).	132
Figure 5.12. Sensibilité de t _{ini} à ToW	132
Figure 5.13. Sensibilité de t _{prop} , à T.....	133
Figure 5.14. Sensibilité de t _{prop} au diamètre des armatures φ	133
Figure 5.15. Cartographies de durée de vie (en années) prédite par le modèle pour des résistivités mesurées sur béton sain, pour les valeurs d'enrobage minimal c _{min}	135
Figure 5.16. Etude de sensibilité de la valeur d'enrobage du béton pour 50 ans de durée de vie : enrobage minimal c _{min} (trait continu) et enrobage nominal c _{nom} (en pointillé). Les points en noir correspondent au béton étudié avec résistivité mesurée sur béton sain.	136
Figure 5.17. Cartographies de durée de vie (en années) prédite par le modèle pour des résistivités mesurées sur béton sain (points noirs) et sur béton carbonatés (points rouges) ..	137

Figure 5.18. Etude de sensibilité de la valeur d'enrobage du béton pour 50 ans de durée de vie : enrobage minimal c_{\min} (trait continu) et enrobage nominal c_{nom} (en pointillé). Les points en rouge correspondent au béton étudié avec résistivité mesurée sur béton carbonaté 138

Figure 5.19. Indice d'efficacité carbone des bétons étudiés pour les différentes classes d'exposition avec et sans la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité 139

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Propriétés chimiques et physiques du CEM I, CEM II/B-LL et du laitier	24
Tableau 2.2 : Teneurs en matières premières des liants étudiés.....	28
Tableau 2.3. Teneurs en clinker, laitier et calcaire des liants étudiés	29
Tableau 2.4. Composition en éléments purs mesurée et calculée des liants C4, C6 et C12	31
Tableau 2.5 : Homogénéité spatiale du ciment C4 évaluée par SFX.....	31
Tableau 2.6. Facteurs d'émission du clinker, laitier et calcaire	33
Tableau 2.7. Résultats de résistance à la compression et coefficient d'activité des addition des 18 liants étudiés	40
Tableau 2.8. Facteurs d'émission et indicateur d'intensité carbone des liants étudiés.....	45
Tableau 3.1. Programme expérimental	53
Tableau 3.2. Composition des liants étudiés	54
Tableau 3.3. Composition des bétons étudiés	54
Tableau 3.4. Propriétés des granulats utilisés	55
Tableau 4.1. Programme expérimental	89
Tableau 4.2 . Chronologie des opérations pour la détermination de la perméabilité aux gaz d'après le mode opératoire PERFDUB	91
Tableau 4.3. Porosité à l'eau, perméabilité au gaz, résistivité et rayons d'entrée des pores des bétons étudiés	97
Tableau 4.4. Vitesse de carbonatation des bétons étudiés.....	100
Tableau 4.5. Coefficient de diffusion du CO ₂ des bétons étudiés estimés par modèle de Papadakis simplifié	101
Tableau 5.1. Adaptations effectuées sur le modèle de PerfDuB	129
Tableau 5.2 Conditions environnementales décrites par les classes d'exposition XC et l'enrobage béton recommandé pour chaque classe dans l'Eurocode 2	130
Tableau 5.3. Facteurs d'émission des composants du béton	130

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

Sommaire

I. Climat et construction	2
II. Objectifs et moyens de la décarbonation de la filière ciment-béton en France	4
III. Vers un indicateur de performance en lien avec l’empreinte CO ₂	7
IV. Synthèse et problématiques.....	9
V. Organisation du mémoire	10

Le présent projet de recherche s’inscrit dans le cadre de la chaire industrielle de recherche et d’enseignement entre l’Institut de recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM, UMR, CNRS) et Edycem, entreprise du Béton Prêt à l’Emploi, qui a été initiée en 2014 et renouvelée en 2019 pour une durée de cinq ans. L’objectif de cette collaboration est de développer des bétons responsables d’un point de vue environnemental en vue de répondre à des enjeux de développement durable et les défis climatiques. Ce projet de thèse a commencé en octobre 2019, deux ans plus tard, la norme les ciments EN 197-5 a vu le jour (2021). Le projet national PerfDuB (2015 – 2022) dont les résultats ont servi pour le choix des procédures expérimentales et les travaux de modélisation était en cours en début de thèse. Une collaboration a été menée avec l’Université Gustave Eiffel (Univ. Eiffel) pour une partie des travaux expérimentaux qui concerne l’étude de la résistivité électrique.

Ce travail de thèse se penche sur la question de la réduction de l’empreinte carbone des bétons, un sujet d’actualité ayant des conséquences écologiques cruciales pour l’industrie. Pour cette raison, nous proposons une introduction aussi complète et développée que possible sur les tenants et aboutissants de la thématique de la thèse.

I. Climat et construction

L'accord de Paris, signé en 2015 par 195 pays, vise à limiter l'augmentation de la température moyenne mondiale en 2100 à moins de 2 °C par rapport aux niveaux préindustriels, et à poursuivre les efforts pour atteindre un objectif de 1,5 °C. Afin de s'aligner sur cet objectif, une action urgente est nécessaire pour réduire les émissions des gaz à effet de serre (GES) de tous les secteurs de l'économie mondiale.

En 2019, le secteur construction a enregistré, à l'échelle mondiale, des émissions de GES de 12 GtCO₂ eq soit environ 21 % des émissions de GES globales (GIEC 2022) [1]. La majeure partie de ces émissions est liée à la production d'énergie pour l'électricité et le chauffage et 18 % provient de la production des matériaux de construction, notamment le ciment et l'acier. Auparavant, la réduction des émissions carbone du secteur construction se focalisaient surtout sur l'amélioration de l'efficacité énergétique des bâtiments en réduisant leur consommation d'énergie. Dans la plupart des régions, ces améliorations d'efficacité ont été approximativement contrebalancées par la croissance de la surface de plancher par habitant. Désormais, les réglementations récentes, telles que la réglementation environnementale française RE2020, ont fixé des objectifs de GES associés aux matériaux tout au long de leur cycle de vie. Cet objectif de performance est appelé E+C- (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2020) [2]. La décomposition des émissions carbone du secteur bâtiment en quatre facteurs clés liés à la consommation du matériau béton est présentée dans l'équation 1-1. Notons que cette décomposition peut être aussi appliquée pour la consommation d'énergie ou d'autres secteurs.

$$CO_2 = pop \times \frac{m^2}{pop} \times \frac{m^3 \text{béton}}{m^2} \times \frac{CO_2}{m^3 \text{béton}} = pop^{(*)} \times sobriété \times efficacité \times ECB^{(**)} \quad (1-1)$$

(*) *pop*: population

(**) *ECB* : Empreinte Carbone du Béton

Cette décomposition affiche trois piliers pour réduire l'impact environnementale du secteur de construction :

- La sobriété : maîtriser la surface habitable par personne, tout en maintenant un niveau de confort et de qualité de vie satisfaisant,
- L'efficacité : mettre en œuvre des technologies et des pratiques plus efficaces qui permettent de réduire la consommation de matériaux pour construire 1 m² de surface habitable tout en maintenant ou en améliorant les niveaux de performance,
- Empreinte carbone du béton : réduire les impacts environnementaux du béton.

Le troisième pilier, qui concerne l'empreinte carbone du béton, est actuellement au centre de plusieurs travaux de recherche. Le béton est très utilisé pour son faible coût, sa durabilité et surtout sa disponibilité. Comparé à d'autres matériaux de construction, le béton a une empreinte carbone massique relativement faible, ce sont surtout les quantités énormes de béton produites

annuellement qui sont à l'origine de l'impact sectoriel. Des efforts visant à optimiser l'efficacité des matériaux de base, en n'utilisant que du béton de qualité supérieure de manière réfléchie et uniquement là où cela est nécessaire, pourraient contribuer à réduire les émissions de gaz à effet de serre de 24 à 50 % en réduisant la demande de clinker, qui est un des principaux contributeurs aux émissions de gaz à effet de serre dans le secteur de la construction (GIEC 2022) [1].

Bien que le béton soit composé d'environ 80 % de granulats et généralement de seulement 15 % de ciment, l'empreinte carbone de ce dernier contribue à près de 80 % de l'empreinte carbone du béton. Les 20 % restants proviennent de l'approvisionnement et de la préparation des granulats, de l'eau et du processus de malaxage [3].

La production de ciment a augmenté plus rapidement que la population mondiale depuis le milieu du siècle dernier (figure 1.1) [4]. Malgré des améliorations significatives de l'efficacité énergétique des usines de production au cours des deux dernières décennies, les émissions directes de la production de ciment sont estimées à 2,1-2,5 GtCO_{2,eq} en 2019, soit 14-17 % des émissions industrielles directes mondiales totales [5], [6]. Environ 40 % de ces émissions directes proviennent des combustibles fossiles nécessaires à la phase de cuisson du calcaire et de l'argile, tandis que 60 % sont des émissions de CO_{2,eq} industriel provenant de la décomposition du carbonate de calcium [7]. Une partie du CO₂ est réabsorbée dans les produits en béton et peut donc être déduite de l'impact carbone initial du ciment, les estimations de ce flux varient entre 15 et 30 % des émissions directes [8], [9].

Le scénario de développement durable (SDD) de L'Agence internationale de l'énergie (AIE) suggère qu'à l'échelle mondiale, les émissions provenant de la production de ciment devraient diminuer, passant de leur niveau actuel de 2,4 milliards de tonnes de CO_{2,eq} (GtCO_{2,eq}) en 2019 à environ 0,8 GtCO_{2,eq} en 2050, afin de s'aligner sur les objectifs de l'Accord de Paris [10].

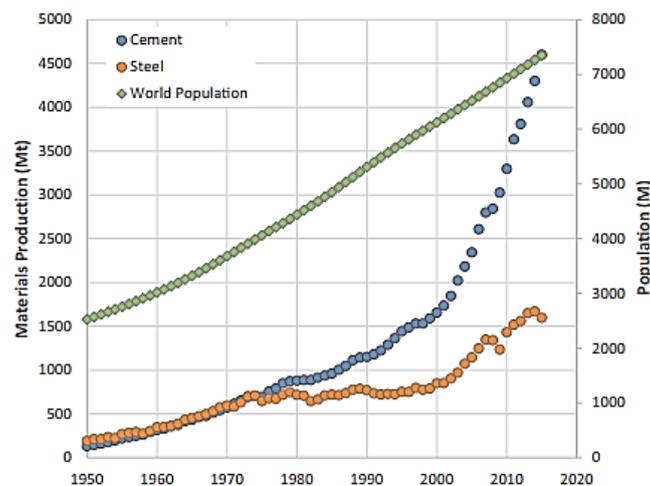


Figure 1.1. Comparaison des quantités de ciment et d'acier produites avec la croissance démographique mondiale entre 1950 et 2015 d'après Scrivener et al. (2018) [4]

II. Objectifs et moyens de la décarbonation de la filière ciment-béton en France

La Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC) vise à mettre en accord les réductions d'émissions de GES en France avec les engagements internationaux pour le climat. Au niveau du secteur du bâtiment (résidentiel et tertiaire), elle recommande de réduire de 49 % les émissions en 2030 et d'atteindre la neutralité carbone en 2050. Selon des objectifs identiques mais des principes différents, le Plan de Transformation de l'Economie Française (PTEF) [11] recommande des changements qui permettent d'atteindre l'objectif de décarbonation de la filière ciment-béton. Il est possible de présenter les dynamiques de décarbonation de la filière ciment-béton sous deux angles différents : l'un se concentre sur le ciment seul (figure 1.2), et l'autre intègre l'ensemble de la chaîne de valeur du béton (figure 1.3). Pour atteindre ces objectifs, il est essentiel de combiner les leviers technologiques et la sobriété : améliorer l'efficacité énergétique des installations, augmenter la part de combustibles alternatifs (biomasse, CSR) dans les fours, développer et recourir aux ciments « bas carbone » à faible teneur en clinker, capturer et stocker le carbone issu des cimenteries, optimiser les quantités de béton utilisées en baissant leur dosage en ciment et en augmentant la part de matériaux biosourcés et géosourcés dans la construction, et enfin, réduire les volumes de logements neufs construits chaque année.

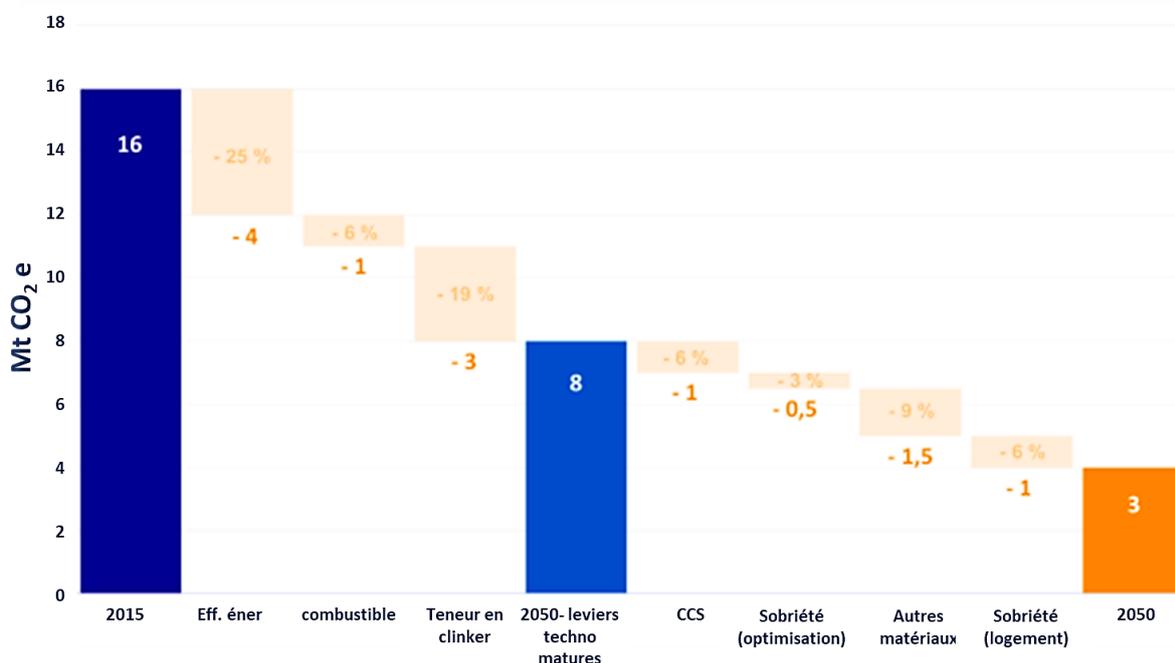


Figure 1.2. Objectifs et moyens de réduction des émissions CO_{2,eq} du secteur béton selon le Plan de transformation de l'économie française [11]

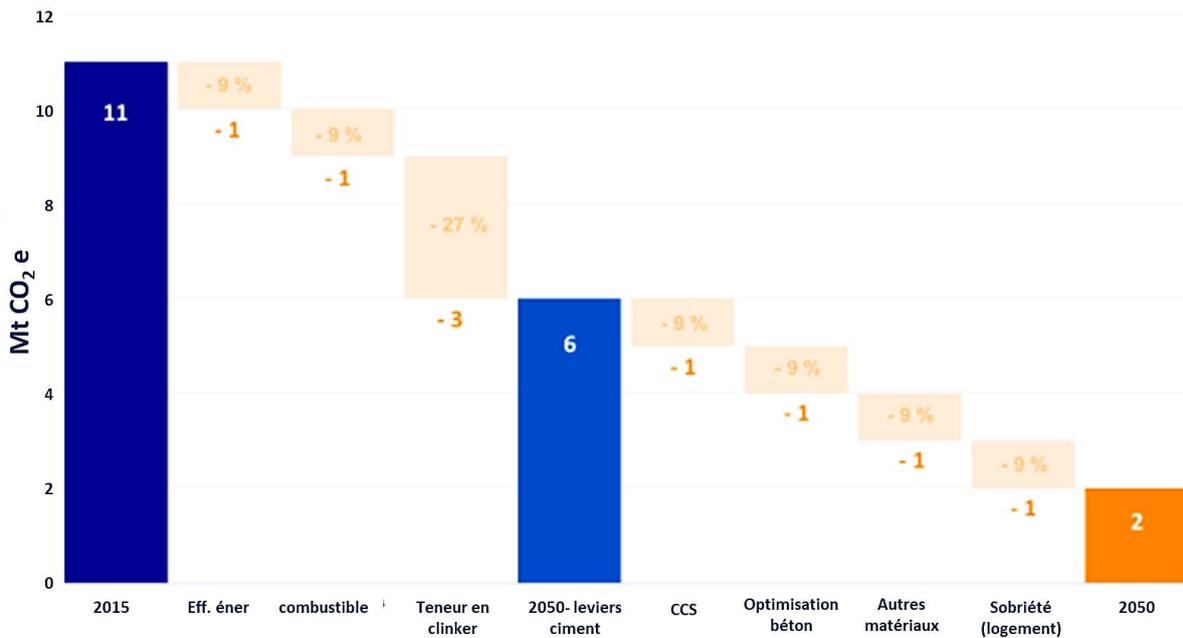


Figure 1.3. Objectifs et moyens de réduction des émissions CO_{2,eq} du secteur ciment selon le Plan de transformation de l'économie française [11]

Pour permettre cette transition, les normes régissant cette filière ont évolué pour élargir le spectre d'offres de bétons et de ciments bas carbone. En effet, la quantité de ciment incorporé dans le béton et sa composition, qui sont deux leviers majeurs pour réduire l'empreinte carbone du béton, sont régis respectivement par les normes EN 206 et EN 197.

La norme NF EN 206/CN préconise deux approches pour formuler un béton : une approche prescriptive basée sur l'obligation de moyens et une approche performantielle basée sur l'obligation de résultats. Auparavant, l'un des principaux freins à l'utilisation de l'approche performantielle était le manque de méthodologies pour évaluer la performance des nouveaux bétons au cours de leur cycle de vie. En France, diverses initiatives ont été menées pour mettre en œuvre cette approche, notamment dans le projet national PERFDUB, qui définit une méthodologie nationale pour justifier la durabilité des structures en béton. Les conclusions de ce projet, basées sur des travaux de modélisation, sur une base de données de 42 bétons de compositions différentes et sur l'expérience acquise sur de nombreux ouvrages anciens, ont permis de mettre en place le fascicule de documentation FD P18-480 qui détaille la méthodologie d'application de l'approche performantielle. La version actuelle de la norme NF EN 206/CN intègre ce fascicule.

Une des approches les plus prometteuses pour réduire l'empreinte carbone de la filière béton-ciment consiste à diminuer les quantités de clinker en augmentant la proportion d'additions minérales (Cyr et al. 2006) [12]. La norme NF EN 197-1, qui définit et présente les spécifications des ciments courants, a évolué en mai 2021 pour intégrer deux nouveaux types de ciments : CEM II/C et CEM VI (figure 1.4). Ces ciments associent trois constituants principaux choisis parmi les matériaux classiques suivants : clinker, calcaire, laitier, cendres

volantes ou pouzzolanes naturelles. Le pourcentage de clinker varie entre 50 et 64 % pour les ciments CEM II/C-M et entre 35 et 49 % pour les ciments CEM VI. Pour les ciments CEM II/C-M, la fumée de silice doit être comprise entre 6 et 10 % en masse et le calcaire entre 6 et 20 % en masse. Pour les ciments CEM VI, le laitier de haut fourneau doit être compris entre 31 et 59 %, combiné avec entre 6 et 20 % de pouzzolane naturelle, de cendres volantes siliceuses ou de calcaire. Ces nouvelles compositions ont le potentiel de réduire l'émission carbone du ciment de 40 à 55 % par rapport au ciment Portland ordinaire.

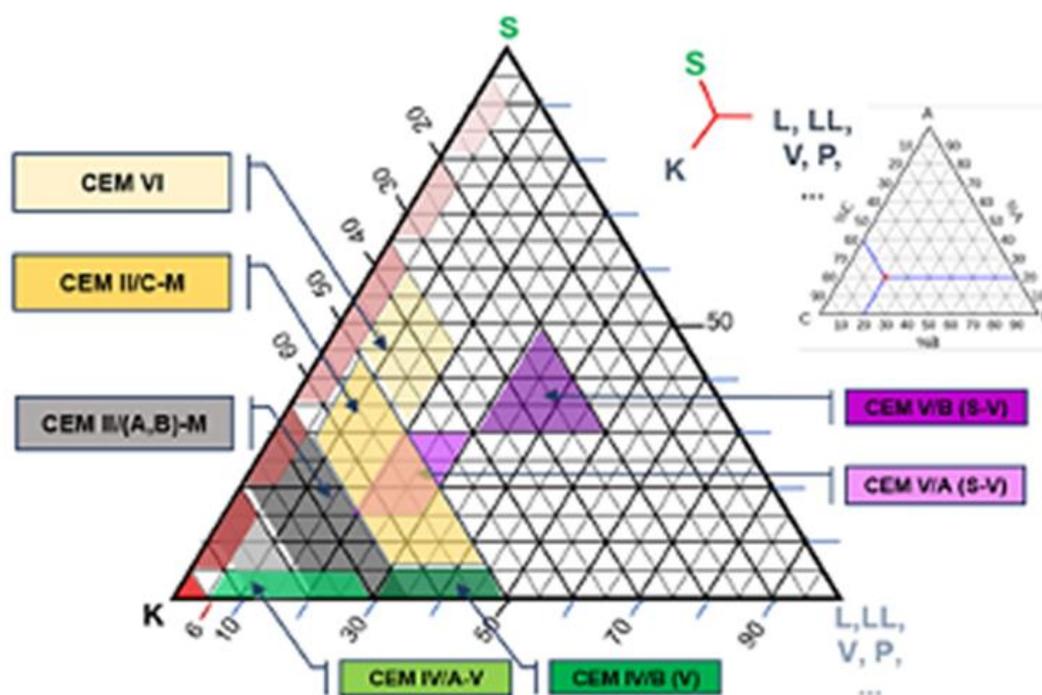


Figure 1.4. Composition des ciments à base de clinker (K) –laitier (S) – addition (L, LL, V, P...) normalisé en Europe d'après EN NF 197-1 et EN NF 197-5

Avec l'intégration de ces nouveaux ciments, l'offre des ciments disponibles en France va évoluer avant l'horizon de 2050 (figure 1.5) pour proposer davantage des ciments à empreinte carbone réduite et la moyenne de taux de clinker est supposée passer d'environ 80 % en 2020 à moins de 70 % en 2050.

Ces évolutions normatives vont, d'une part, permettre aux acteurs du marché de respecter les objectifs de réduction des émissions de gaz à effet de serre à court terme en utilisant les technologies disponibles actuellement, et d'autre part, fixer un cadre réglementaire et une feuille de route clairs pour orienter les investissements à long terme vers des réductions significatives des émissions des GES de cette filière.

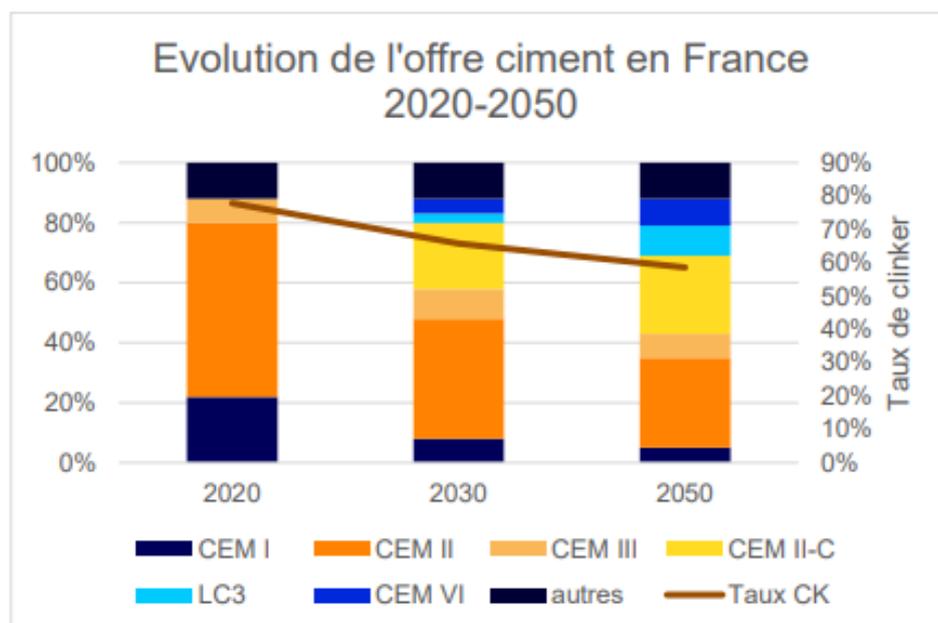


Figure 1.5. Evolution de l'offre ciment en France entre 2020 et 2050, Source : The Shift Project (PTEF) [11]

III. Vers un indicateur de performance en lien avec l'empreinte CO₂

L'équation 1-1 affiche un terme lié à l'émission de CO₂ ramenée au mètre cube de béton (ECB), des seuils liés à ce facteur apparaissent d'ailleurs dans les cahiers des charges de projets de construction récents. Cette manière d'appréhender le problème, quoiqu'elle soit efficace pour limiter l'empreinte carbone de la filière béton, ne s'appuie pas sur une approche globale telle qu'on la retrouve dans l'analyse de cycle de vie (ACV) qui s'appuie plutôt sur des propriétés d'usage, aussi appelées unités fonctionnelles.

Pour un béton, certaines propriétés d'usage sont attendues : la consistance pour sa mise en place, la résistance mécanique pour le matériau de structure, la résistance aux agressions externes pour sa durabilité, etc. Ces propriétés d'usage peuvent être assimilés à des unités fonctionnelles potentielles du béton. Ainsi, une unité de fonctionnelle unique est difficile à déterminer.

De nombreuses études se sont penchées sur la définition d'indicateurs spécifiques liés à l'efficacité du ciment parfois relatifs aux émissions de CO₂ pour le béton [14]–[16]. On trouve d'ailleurs dans l'article de Proske et al. (2018) [13] des indicateurs similaires pour évaluer l'efficacité les additions minérales relativement chères et peu disponibles comme le laitier. La propriété du béton qui a été le plus souvent considérée est la résistance à la compression, qui est la propriété la plus regardée pour la plupart des applications. Dans son article, Daminieli (2010) [16] propose de remplacer l'unité de volume ou de masse de béton (m³ ou kg), qui est couramment utilisée pour mesurer l'impact environnemental global de la construction en béton,

par une unité de performance fonctionnelle, comme la résistance à la compression. Cette approche est plus précise car elle tient compte de la fonction réelle du béton dans différentes applications, plutôt que de simplement mesurer son volume ou sa masse, qui ne restent pas constants si ses performances varient. Elle permet également de comparer l'efficacité de différents bétons avec des performances différentes et peut permettre d'identifier une composition de béton optimale. Pour ce faire, Damineli considère essentiellement deux indicateurs :

- bi : qui est un indicateur d'intensité du liant qui mesure la quantité totale de liant (b) nécessaire pour délivrer une unité d'un indicateur de performance donné (p) , par exemple 1 MPa de résistance

$$bi = \frac{b}{p} \quad (1-2)$$

Dans la plupart des cas, p sera la résistance à la compression (MPa) à 28 jours, mais l'indicateur de performance et l'âge dépendront de l'application du béton.

- ci : qui est un indicateur d'intensité de CO_2 défini comme la quantité de $CO_{2,eq}$ émise (c) pour délivrer une unité de performance (p)

$$ci = \frac{c}{p} \quad (1-3)$$

Une approche similaire a été adoptée dans les travaux de Yang et al. (2017) [17] et Bolt et al. (2019) [18] en utilisant comme indicateur de performance la résistance mécanique à 28 jours et aussi par Mai Nhu et Rougeau (2020) [19] en utilisant la vitesse de carbonatation comme indicateur de performance.

La figure 1.6 montre que pour une résistance à la compression donnée, il est possible d'obtenir des valeurs très différentes pour l'intensité de carbone. Les bétons les plus couramment utilisés sur le marché, qui ont une résistance comprise entre 20 et 30 MPa, ont généralement les intensités carbonées les plus élevées. Cela est dû aux dosages minimaux imposés par la plupart des normes internationales et à l'utilisation de quantités minimales de fines pour assurer la maniabilité du béton et une bonne adhérence avec les armatures. Les bétons les plus résistants sont plus efficaces en termes d'intensité carbone ; l'indicateur ci se situe généralement dans une fourchette de valeurs inférieure lorsque la résistance du béton est plus élevée. En ce qui concerne les émissions de carbone, le dosage en liant et en particulier la quantité de clinker ont une grande influence sur l'empreinte carbone des bétons comme on l'a vu dans la section précédente. Il est donc important de reconsidérer l'utilisation de grandes quantités de pâte de ciment, qui sont définies par les normes sans tenir compte suffisamment des fondements de ces règles.

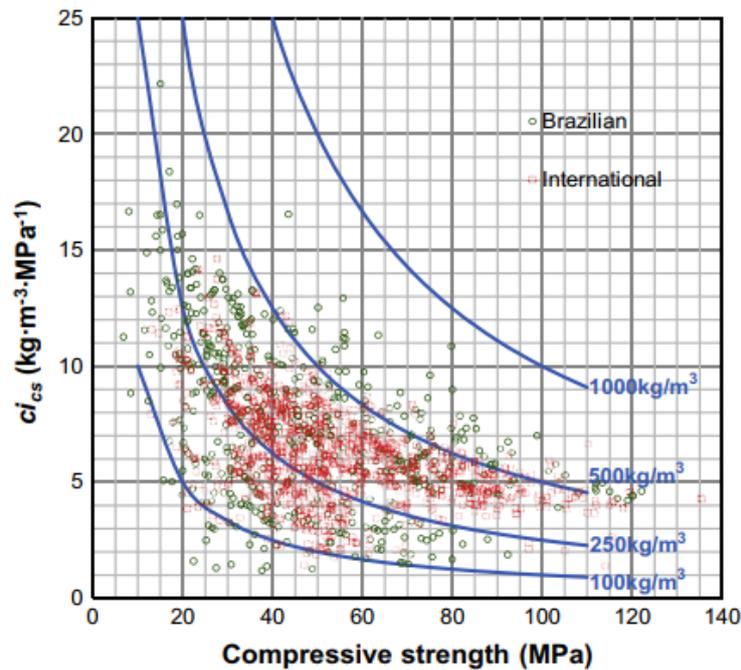


Figure 1.6. Intensité estimée de CO₂ (ci) par rapport à la résistance à la compression à 28 jours.
Les lignes représentent des bétons ayant la même empreinte carbone [16]

IV. Synthèse et problématiques

La réduction « efficace » de l'empreinte carbone du béton présente un défi réel pour tous les acteurs de la construction. L'absence d'un ensemble d'indicateurs de performances intégrant les émissions de GES sur le cycle de vie, qui permettraient aux professionnels d'estimer facilement l'efficacité de la composition du béton utilisé reste tout de même un obstacle. Un tel ensemble d'indicateurs est également nécessaire pour déterminer un point de référence et établir des objectifs réalisables. Les évolutions normatives ont permis d'élargir le champ des possibles des solutions constructives « bas carbone » surtout avec l'utilisation de la nouvelle norme EN 197-5 (2021). A ce stade, la question principale peut être formulée de la manière suivante :

Quelles seront les conséquences de l'utilisation des nouveaux ciments de la norme NF EN 197-5 sur les performances du béton, surtout en termes de durabilité ?

L'objectif principal de ce travail de recherche est d'apporter des éléments de réponse à cette question majeure. Ce travail se limite principalement à deux types d'addition : le laitier de haut fourneau et le filler calcaire. Afin de parvenir à cet objectif, nous avons divisé cette question principale en d'autres questions spécifiques plus faciles à appréhender :

- Comment choisir des compositions de liants bas carbone dans le cadre de la nouvelle norme NF EN 197-5 et comment les reconstituer au laboratoire ?
- Comment agissent les additions minérales sur la microstructure, les propriétés mécaniques et les indicateurs de durabilité du béton ?

- Quel indicateur choisir pour caractériser l'aspect « bas carbone » des bétons dépendamment du liant utilisé ?

Le travail présenté dans ce mémoire vise à contribuer à l'amélioration des connaissances sur l'effet des additions minérales sur l'hydratation et la microstructure (échelle micro) en vue de comprendre les propriétés mécaniques et de durabilité (échelle macro) qui finalement intéressent les professionnels de construction. Cela nous amènera, in fine, à proposer un indicateur, dans la même perspective de Damineli, qui à notre connaissance n'a jamais été étudié, à savoir l'empreinte carbone d'une année de service de l'enrobage.

V. Organisation du mémoire

Les résultats de cette étude sont présentés dans 4 chapitres. Pour les chapitres 2, 4 et 5 une bibliographie est présentée au début du chapitre décrivant les divers thèmes abordés. Les chapitres sont structurés comme suit :

- Le Chapitre 2 résume les différents choix faits dans ce travail pour concevoir et fabriquer au laboratoire, des liants composés homogènes qui soient représentatifs des ciments industriels. Il présente également les résultats d'une étude préliminaire visant à sélectionner des compositions optimales de liants sur la base d'un critère d'intensité carbone, tel que défini dans les travaux de Damineli présenté ci-dessous.
- Le Chapitre 3 vise à comprendre l'effet des additions minérales (laitier et calcaire) sur l'hydratation et le développement de la microstructure des pâtes à base de liants ternaires sélectionnés à partir des résultats du chapitre 2 ainsi que le développement des propriétés mécaniques des bétons à base des mêmes liants. L'objectif principal est d'identifier les phénomènes physico-chimiques à l'origine du développement des propriétés mécaniques.
- Le Chapitre 4 s'intéresse à l'étude de la durabilité des bétons à base des liants ternaires vis-à-vis du risque de la corrosion induite par carbonatation. Pour cela des indicateurs de durabilité, généraux et spécifiques, sont mesurés et analysés. Les changements microstructuraux induits par la carbonatation sont également étudiés pour comprendre les tendances observées.
- Le Chapitre 5 utilise les résultats du chapitre 4 pour prédire la durée de vie de l'enrobage du béton à base des liants étudiés moyennant l'adaptation d'un modèle de la littérature qui tient compte des durées d'initiation et de propagation de la corrosion. Finalement, on propose un nouvel indicateur d'empreinte carbone en lien avec la durée de vie de l'ouvrage en béton qui dépend étroitement de la durée de vie de l'enrobage des armatures.

Le mémoire se termine par l'exposition des conclusions et perspectives de ce travail.

CHAPITRE 2 : CONCEPTION DE LIANTS TERNAIRES : ETAT DE L'ART, CARACTERISATION MECANIQUE ET INTENSITE CARBONE

Sommaire

I. Introduction.....	12
II. Etat de l'art : effet des additions sur l'hydratation et le développement des résistances mécaniques.....	12
II.1. Hydratation des systèmes binaires.....	14
II.2. Hydratation des systèmes ternaires.....	21
III. Définition et procédé de fabrication des liants ternaires.....	23
III.1. Méthodologie	23
III.2. Homogénéité des liants ternaires.....	29
IV. Caractérisation mécanique et indicateur d'intensité carbone	32
IV.1. Impact environnemental : empreinte carbone	32
IV.2. Procédures expérimentales.....	35
IV.3. Résultats et discussion	37
IV.3.3. Indicateur d'intensité carbone	45
V. Conclusions.....	48

I. Introduction

Lors de la réalisation de ce travail, les liants CEM II/C et les CEM VI étaient en cours de normalisation et il n'existait donc pas des produits commercialisés au début de la campagne expérimentale. Il était donc important de les concevoir et de les produire à l'échelle du laboratoire de sorte que leurs propriétés physiques et chimiques se rapprochent le plus possible des futurs ciments du marché. Cet objectif a conditionné les choix de matières premières et du procédé de fabrication des ciments au laboratoire.

Afin de mieux comprendre le comportement et les mécanismes qui régissent l'hydratation, le développement de la microstructure et les résistances mécaniques de ces liants, une revue de la littérature est effectuée en premier lieu. Cette revue porte d'abord sur les liants binaires (clinker (K) – laitier (S)) et (clinker (K) – calcaire (LL)), puis sur les liants ternaires (K – S – LL).

Plusieurs choix sont possibles au niveau des proportions des constituants principaux du liant (K – S – LL). Le choix de composition des liants devra se baser sur une approche rationnelle visant à optimiser le coût carbone du liant sans pour autant compromettre ses performances mécaniques. En parallèle, le dosage en gypse doit être pris en compte dans la formulation des liants ternaires puisqu'il a été montré dans la littérature que la teneur en sulfates du ciment influence significativement son hydratation et ses propriétés mécaniques.

Le but des travaux présentés dans ce chapitre est, dans un premier temps, de proposer et de valider une procédure de fabrication de ciments composés au niveau du laboratoire, en utilisant des mesures de composition chimique des poudres. Ensuite, il s'agit de définir les compositions des ciments à étudier pour analyser en profondeur leur hydratation et leur durabilité dans un second temps (ce qui sera abordé dans les chapitres 3 et 4). Les choix sont fondés sur une caractérisation mécanique des mortiers à base de 15 ciments ternaires, de deux ciments binaires (K - S) et (K - LL) et d'un CEM I, réalisée conjointement avec un calcul du coefficient d'activité du couple d'additions (S - LL) et d'empreinte carbone des liants. La combinaison des critères d'empreinte carbone et de performance mécanique va ainsi permettre de sélectionner des compositions de ciments intéressantes pour la suite.

II. Etat de l'art : effet des additions sur l'hydratation et le développement des résistances mécaniques

Dans les travaux de Cyr et al. (2006) [12], l'effet des additions sur la résistance mécanique des mortiers à base de liants partiellement substitués est étudié. En fonction de la finesse de l'addition et de sa nature, son effet peut être quantifié comme une fraction de la résistance finale obtenue (figure 2.1) trois effets peuvent être distingués :

- Un effet de dilution $f_{(dilution)}$: c'est la résistance proportionnelle à la quantité du ciment dans le mélange, sans prendre en compte aucune interaction physico-chimique avec l'addition minérale. Cet effet a été quantifié par le remplacement du ciment avec du quartz grossier qui est une addition inerte [20] ;
- Un effet granulaire ou effet physique ($\Delta f_{\varphi(physical)}$) qui correspond à l'amélioration de la résistance due à l'effet physique des additions minérales, que ce soit par nucléation, i.e. accélération de l'hydratation du ciment grâce à la présence de sites de nucléation supplémentaires ou par amélioration de la compacité du mélange. Cet effet est plus prononcé pour les additions minérales fines [21] ;
- Un effet chimique qui conduit à l'amélioration des propriétés mécaniques à long terme grâce à la réaction pouzzolanique de la portlandite et des aluminosilicates présents dans l'addition.

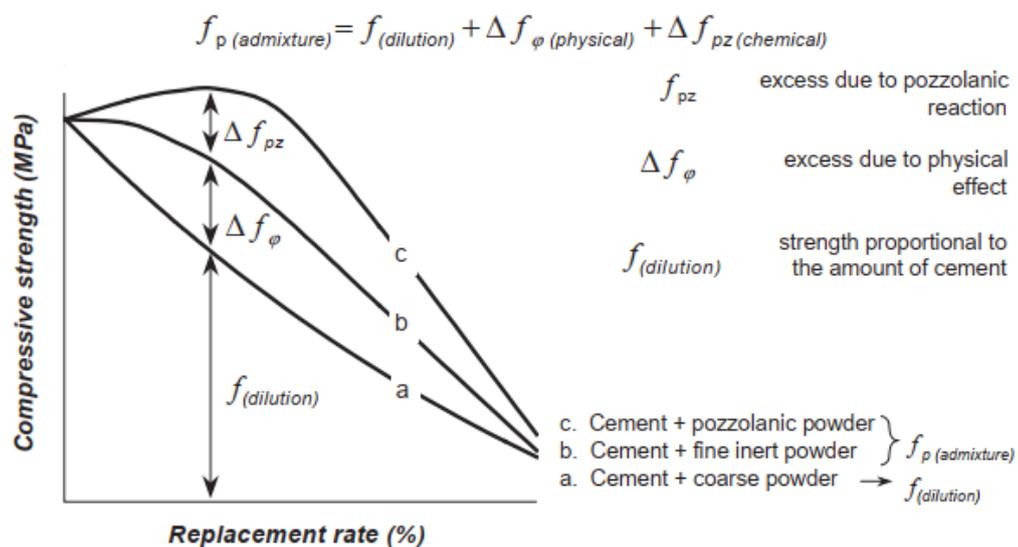


Figure 2.1. Décomposition de la résistance à la compression en fonction des différentes contributions et du taux de substitution du clinker (selon Cyr et al. 2006 [12])

Cette contribution est exprimée par le coefficient d'activité χ_B . Dépendamment de la valeur de ce coefficient, l'effet de l'ajout sur le mélange peut être déterminé (figure 2.2):

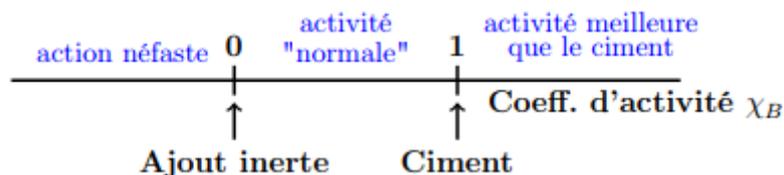


Figure 2.2. Effet de l'ajout sur le liant [22]

Notons que la valeur de ce coefficient est une fonction du temps et de la teneur en addition (figure 2.3), pour les additions hydrauliques latentes comme le laitier ou pouzzolaniques comme la fumée de silice qui réagissent de manière plus ou moins différée par rapport à

l'hydratation primaire du clinker, χ_B est souvent supérieur à 1. Dans la figure 2.3 issue des travaux de Khokhar et al. (2010) [23] on remarque que le coefficient d'activité est fonction décroissante de la teneur en laitier et cendres volantes, avec une diminution beaucoup plus marquée pour les cendres volantes qui ont une réactivité principalement pouzzolanique.

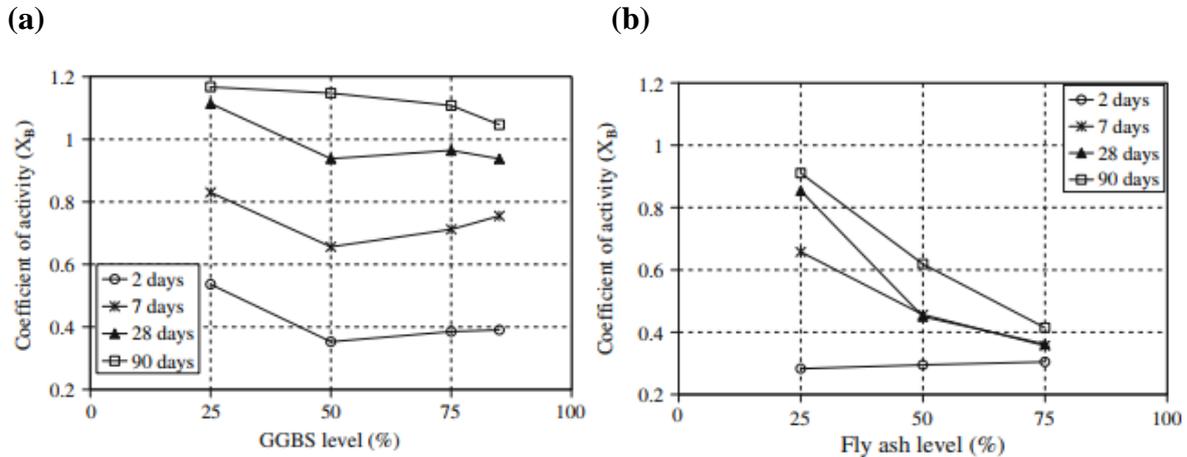


Figure 2.3. Coefficient d'activité pour des liants à différentes teneurs en (a) laitier et (b) cendre volante [23]

II.1. Hydratation des systèmes binaires

II.1.1. Clinker et Laitier

a- Origine et composition chimique

Le laitier granulé moulu de haut fourneau, couramment appelé laitier dans l'industrie cimentaire, est un co-produit de l'élaboration de la fonte résultant de la réduction des minerais de fer (Hématite Fe_2O_3 ou Magnétite Fe_3O_4) par le coke (combustible et agent réducteur) pour obtenir de la fonte (alliage de fer et de carbone, saturé en carbone). Les minerais de fer étant toujours associés à une gangue d'oxydes et de silicates, ceux-ci forment des laitiers en s'agglomérant par fusion sous l'effet de la température. Les propriétés chimiques et physiques (y compris l'activité) du laitier dépendent du type de matière première utilisée (minerai, flux, combustible) et du procédé du haut fourneau. Les conditions de refroidissement du laitier influencent considérablement ses propriétés physiques et chimiques. Le laitier à destination d'usage cimentier contient généralement 30 – 50 % de CaO , 28 – 40 % de SiO_2 , 6 – 24 % d' Al_2O_3 et 1 – 18 % de MgO . Dans un laitier refroidi rapidement, la phase vitreuse domine, avec de petites inclusions, principalement de mélanite [24]. Les granulateurs sont installés et exploités dans des usines sidérurgiques dédiées à la production du laitier en tant que coproduit vendu à profit en tant qu'ajout minéral. Parce que cela implique un investissement en capital, considérer le laitier comme un déchet reste discutable. La vitrification des laitiers leur confère des propriétés hydrauliques. Le laitier est caractérisé par une phase amorphe majoritaire de

l'ordre de 90 %, les 10 % restant sont constitués de germes de cristallisation qui sont essentiellement des silicates ou des silico-aluminates [25].

b- Hydraulicité latente

Un matériau est dit « hydraulique » s'il peut faire prise en présence d'eau. C'est une qualité des ciments, plâtres et chaux hydraulique. Le laitier a des propriétés hydrauliques mais latentes, c'est-à-dire il a besoin d'un activateur pour déclencher son hydratation ; sa réaction avec l'eau est très lente. En effet, une couche très peu perméable d'aluminosilicates hydratés très faible en calcium est formée sur la surface des grains et ralentit la réaction d'hydratation. Cette opération se produit dans un domaine de pH faible entre 4 et 8 à 10 (figure 2.4).

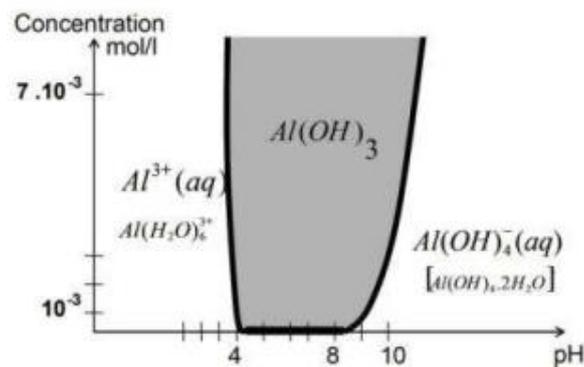


Figure 2.4. Domaine de stabilité du gel d'alumine (Lamberet et al, 2008 ,[26])

Le plus souvent, seule la présence d'un activateur conduit à une augmentation de la concentration des ions OH⁻ et donc une augmentation de pH et rompt cette couche déclenchant ainsi son hydratation. Dans le cas du ciment portland, la portlandite Ca(OH)₂ issue de l'hydratation des C₃S, étant la phase réactive la plus dominante du clinker, agit comme un activateur. S'y ajoute l'augmentation de la température lors de l'hydratation du clinker à jeune âge qui fournit l'énergie pour activer l'attaque de l'hydroxyde alcalin sur les particules du laitier [27]. Le caractère hydraulique du laitier peut être évalué par le calcul d'indice de basicité (CaO/SiO₂). Selon Divet et al. (2006) [28], ce dernier doit être proche de 1,3 pour une bonne activité hydraulique (figure 2.5). Pour accélérer l'hydratation du laitier, sa dissolution dans une solution alcalinisée peut être une solution, cette solution est à l'origine des matériaux alkali-activés qui sont une solution bas carbone prometteuse [29].

c- Réaction pouzzolanique du laitier

Une addition pouzzolanique est un matériau qui contient des aluminosilicates réactifs avec la portlandite en présence d'eau pour former des C-A-S-H qui fournissent la résistance mécanique. Le laitier a des propriétés pouzzolaniques de par sa composition. Dans l'étude menée par Zhou et Zhang (2021) [30], l'analyse des courbes de calorimétrie a affiché des flux de chaleur plus importants pour les mélange clinker + laitier par rapport à des mélange clinker + quartz à même taux de substitution. Les auteurs ont attribué cette différence à la réaction pouzzolanique du

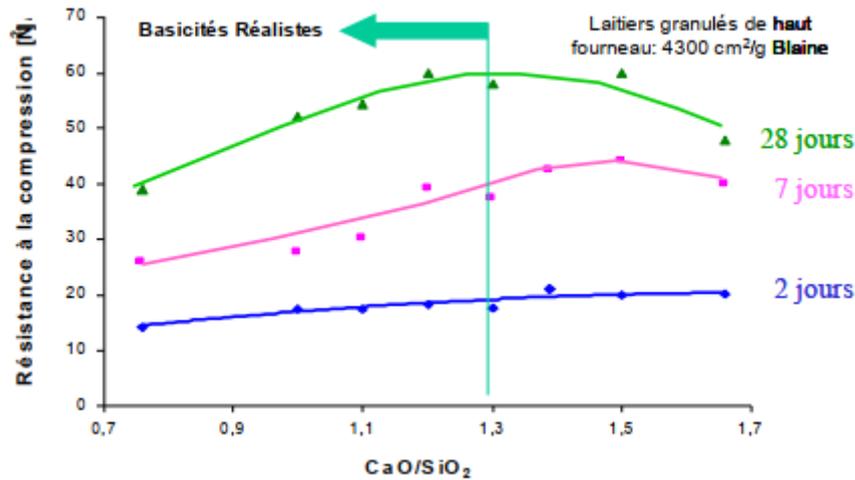


Figure 2.5. Evolution de la résistance à la compression de laitier granulé de haut fourneau en fonction de l'indice de basicité [28]

laitier et avancent que cette réaction peut commencer à des âges très précoces d'hydratation dépendamment de la finesse du laitier et de la température d'hydratation (figure 2.6). La réaction pouzzolanique du laitier peut limiter l'hydratation du clinker à long terme [31], puisque la précipitation des produits de réaction du laitier occupe l'espace et consomme l'eau libre. Il a été rapporté dans la littérature que cela peut limiter le degré de réaction ultime du ciment [32]

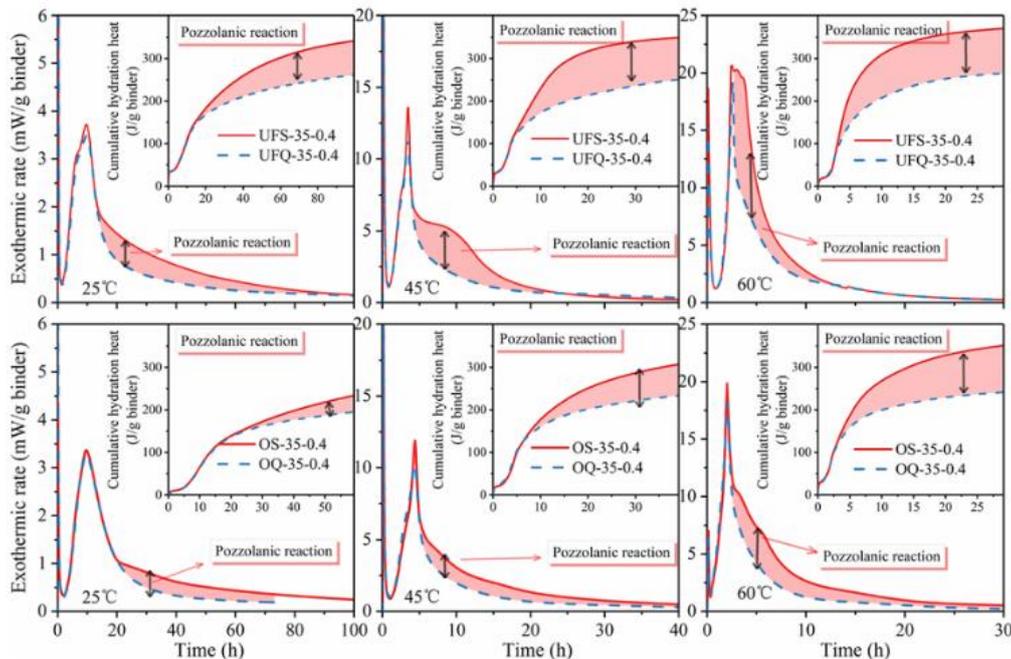


Figure 2.6. Comparaison du flux de chaleur des systèmes Clinker/Quartz et Clinker/laitier à deux finesses différentes [30]

d- Hydratation et microstructure

Le laitier réduit la chaleur dégagée à jeune âge lors de l'hydratation du ciment. Des études montrent que la chaleur d'hydratation diminue lorsque la teneur en laitier augmente, ceci dépend de la finesse du laitier et a une incidence très importante sur la fissuration thermique (thermal cracking) à jeune âge [33]. La présence du laitier influence la cinétique d'hydratation du clinker [34], [35]. L'analyse calorimétrique du ciment seul et du ciment avec laitier montre que les étapes principales d'hydratation restent les mêmes, cependant l'intensité des pics varie avec l'apparition éventuelles de nouveaux pics de dégagement de chaleur [36] (figure 2.7).

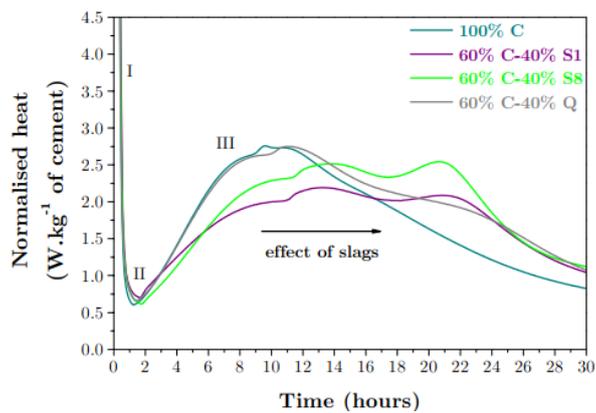


Figure 2.7. Flux de chaleur d'hydratation de la pâte de CP seul et avec 2 laitiers différents d'après (Kocaba, 2009) [36]

Les principaux produits d'hydratation du laitier mélangé avec du clinker selon [37] sont : C-S-H dans lesquelles quelques aluminates remplacent les silicates pour former C-A-S-H, hydrotalcite (M_5AH_{13}), ettringite ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$) et AFm (C_4AH_{13}). Le rapport Ca/Si du C-A-S-H formé par le laitier dans les ciments composés est compris entre celui du C-S-H formé à partir du clinker pur (1,75 [38]) et celui du C-A-S-H formé à partir du laitier pur (1,16, obtenu par calcul stoechiométrique). Il dépend de la quantité de CH disponible et du Ca restant dans le laitier non hydraté [39].

e- Propriétés mécaniques

La réactivité du laitier au jeune âge est relativement faible, pour des finesse équivalentes sa présence provoque un effet de dilution pour le clinker, et les propriétés mécaniques diminuent [40]. Cet effet peut être réduit en baissant le rapport E/C et en améliorant les conditions de cure [41]. A long terme, les bétons incorporant le laitier ont des résistances à la compression très élevées grâce à leur caractère hydraulique qui s'active en présence de la portlandite et à leur réaction pouzzolanique, ceci se traduit par un coefficient d'activité supérieur à 1 (figure 2.3)

f- Microstructure

La microstructure des matériaux cimentaires peut être caractérisée par la porosité globale qui correspond au pourcentage du volume des pores du volume total, la distribution de tailles des pores et le degré de connectivité.

Le contact du ciment avec l'eau conduit à la formation d'une couche d'hydrates autour des grains anhydres qui s'épaissit et se densifie au fur et à mesure de l'hydratation et qui comble ainsi la porosité du matériau cimentaire. La vitesse d'hydratation et la nature des phases qui se forment conditionnent la diminution de la porosité.

Dans un matériau cimentaire, la taille des pores varie de quelques nanomètres à quelques millimètres. Différentes classifications de tailles de pores existent dans la littérature (figure 2.8).

Selon le modèle de Powers, on peut distinguer généralement deux types de pores :

- 1- Les pores capillaires : qui sont formés suite à l'hydratation du ciment dont le volume des produits est plus petit que celui des réactifs. Ces pores sont relativement grands et dépendent du rapport E/C.
- 2- Les pores d'hydrates qui sont plus fins et sont intrinsèques aux hydrates formés (paquets et feuillet de C-S-H en l'occurrence).

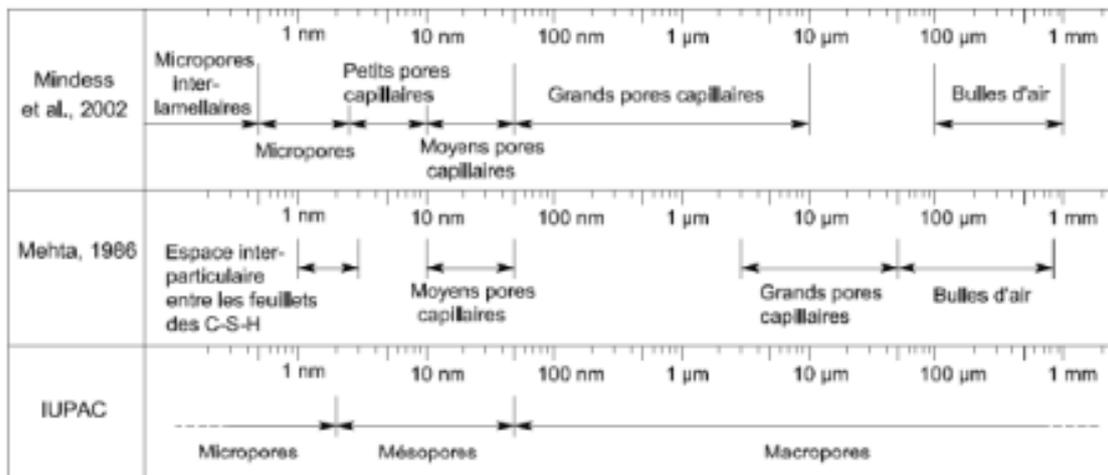


Figure 2.8. Classification des pores dans la littérature [42]

Il a été montré dans les travaux de Kocaba (2009) [36] que le remplacement du clinker par du laitier conduit à l'augmentation de la porosité globale à un âge donné. Cette augmentation peut être attribuée à la cinétique d'hydratation relativement lente des ciments au laitier comme vu précédemment. En revanche, il a été constaté que la taille d'entrée des pores capillaires est réduite en présence du laitier. Cela peut être attribué à :

- L'amélioration de la compacité apportée par le laitier qui a généralement une granulométrie fine,

- Les produits des réactions secondaires d'hydratation du laitier et notamment les C-(A)-S-H issus de la réaction secondaires du laitier qui sont moins denses [43] et donc occupent plus d'espace pour une quantité donnée.

II.1.2. Clinker et Calcaire

a- Origine et composition chimique

L'utilisation du calcaire dans le ciment est la plus commode puisque les cimenteries sont situées sur les carrières de calcaire, on réduit ainsi les émissions CO_2 issues du transport d'autres matériaux. En plus, le calcaire est une ressource naturelle disponible qui ne nécessite pas une amélioration pour être utilisée. Il est composé principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . La norme NF EN 197-1 exige que sa teneur en CaCO_3 calculée à partir de sa teneur en CaO soit supérieure ou égale à 75 % en masse. Le calcaire figure dans les dénominations des ciments composés sous deux forme L ou LL. Ces suffixes identifient la teneur en carbone organique total (COT) du calcaire utilisé: les ciments LL utilisent du calcaire avec un COT maximal de 0,2 % en masse, tandis que les ciments L sont fabriqués avec des calcaires avec un COT pouvant atteindre 0,5 % COT.

b- Hydratation et microstructure

En plus de son rôle granulaire améliorant la compacité, des recherches récentes ont montré que le calcaire participe dans une certaine mesure aux réactions d'hydratation. Les fines particules de calcaire peuvent favoriser l'hydratation du silicate en fournissant des sites de nucléation pour la précipitation du C-S-H. En effet, on observe une accélération de l'hydratation des C_3S en présence du calcaire (figure 2.9) [44].

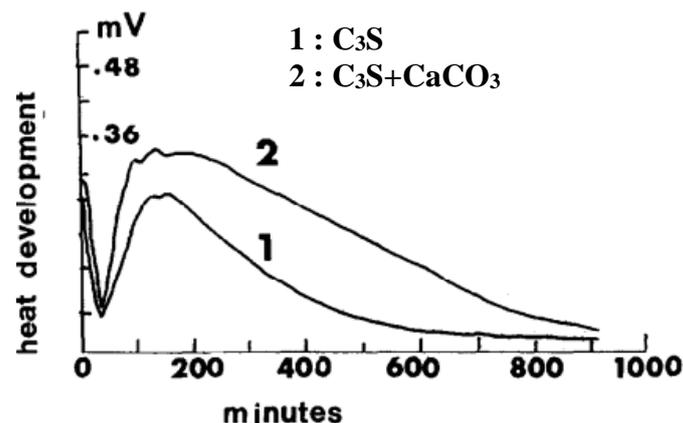


Figure 2.9. résultat de la calorimétrie pour les C_3S et pour les $\text{C}_3\text{S}+\text{Calcaire}$ d'après [44]

Le calcaire à trois effets dans son influence sur l'hydratation du ciment [45] :

- Effet filler ou effet de compacité : cet effet dépend principalement de la finesse du calcaire. Dépendamment de sa granulométrie, le calcaire peut augmenter ou réduire la

compacité du mélange ; si le calcaire est plus fin que le ciment, la compacité est améliorée, le contraire est observé si le calcaire est plus grossier [46]

- Effet de nucléation : le calcaire favorise des sites de nucléation préférentiels pour les hydrates. Cet effet est plus prononcé lorsque le calcaire est fin. Cela se traduit par une chaleur d'hydratation dégagée plus importante ;
- Effet de dilution : cet effet est d'autant plus important que le calcaire est grossier et est présent en grande quantité ;
- Effet chimique : cet effet dépend de la finesse du calcaire et son interaction avec les ajouts minéraux présents dans le ciment, notamment les aluminates.

L'incorporation du calcaire dans le ciment Portland entraîne la formation d'hémi- et / ou de mono-carbonate au lieu des monosulfates. En effet, il intervient dans la réaction d'hydratation des C₃A en formant les monocarboaluminates, et retarde voire entrave la transformation de l'ettringite en monosulfates [47].

c- Propriétés mécaniques

Pour les ciments composés au calcaire, les propriétés mécaniques et de durabilité dépendent fortement du rapport E/C, des propriétés physiques et de la composition chimique du calcaire [48]. L'utilisation du calcaire seul avec le ciment améliore les propriétés à jeune âge du ciment vu son effet accélérateur [49], cependant cela dépend de sa finesse et de sa proportion dans le ciment. En effet, Kadri et al. [50] ont montré que la résistance à la compression à 1 jour des mortiers contenant 10 % de filler calcaire était supérieure à celle des mortiers ne contenant que du ciment Portland (mortier de référence) (figure 2.10). Cependant, à long terme cet effet disparaît et les résultats de résistance des mortiers avec du calcaire deviennent inférieurs par rapport aux mortiers au ciment Portland (CEM I). Cela est dû à l'effet de dilution du calcaire qui devient prépondérant [40].

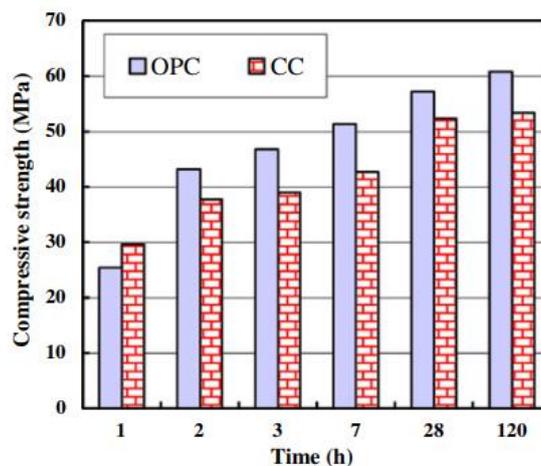


Figure 2.10. Développement de la résistance pour les mortiers au CEM I et au (90 % CEM I+10 % LL) d'après [50]

d- Microstructure

En général, les particules de calcaire peuvent affecter la microstructure des matériaux à base de ciment de différentes manières. De fines particules du calcaire peuvent remplir les pores entre les produits d'hydratation (effet de compacité)[51]. L'effet de nucléation du calcaire pourrait améliorer le degré d'hydratation du ciment et générer ainsi plus de produits d'hydratation au jeune âge [52]. L'effet de dilution du calcaire produit une microstructure grossière à cause d'une plus faible quantité d'hydrates formés [53]. L'effet chimique peut augmenter le volume de la phase solide des produits d'hydratation par formation des carboaluminates et stabilisation de l'ettringite [54], [55].

II.2. Hydratation des systèmes ternaires

Récemment, plusieurs études ont été effectuées en vue de développer des mélanges ternaires. Ces travaux sont basés généralement sur l'idée que le calcaire est capable de se combiner chimiquement avec les phases d'aluminates dans les matériaux cimentaires pour former des hydrates qui densifient davantage la microstructure ce qui, par conséquent, améliore les propriétés du béton [33], [40], [56], [57]. Les effets synergétiques du calcaire et des cendres volantes, laitier et métakaolin ont été élucidés dans ces études. Ceci a fourni une méthodologie pour aboutir à des taux de remplacement élevés du ciment Portland sans compromettre la performance du mélange.

En effet, le calcaire améliore les propriétés mécaniques au jeune âge en fournissant des sites de nucléation pendant l'hydratation [58], augmente l'eau efficace disponible pour l'hydratation et par conséquent l'espace [59] pour la croissance des hydrates et participe activement aux réactions d'hydratation par sa réaction avec les aluminates pour former des phases hémi- et monocarboaluminate stabilisant ainsi l'ettringite [60].

Le laitier a des propriétés hydrauliques latentes, ce qui fait que les matériaux cimentaires incorporant le laitier ont une résistance à la compression faible au jeune âge et importante à long terme. Il y aurait donc a priori un intérêt de rajouter le calcaire qui permet une accélération d'hydratation à jeune âge et donc d'améliorer les propriétés du mélange [33].

L'addition du calcaire apparaît effectivement comme un moyen d'activer la réactivité au jeune âge des ciments ternaires au laitier [40], et ce en favorisant une formation accélérée des OH^- qui activent la réaction d'hydratation du laitier. En plus il a été observé que le calcaire accélère la cinétique d'hydratation du laitier (figure 2.11), ceci a été reporté dans les travaux de Zajac et al. (2018) [43]. Cela est expliqué dans les travaux d'Adu-Amakwah et al. (2017) par la forte concentration d'aluminates dans la solution porale qui retarde la dissolution du laitier. En présence de calcaire ces aluminates réagissent avec les carbonates de calcium pour former les carboaluminates permettant ainsi l'accélération de la dissolution du laitier [54]. Il a aussi remarqué que la période dormante est plus courte pour les ciments aux laitiers substitués en

partie par du calcaire (figure 2.12). Ceci est expliqué par le fait que les carboaluminates évoluent et accélèrent la prise par l'action de nucléation [61] [62]. D'autre part, l'activité du calcaire est améliorée en présence du laitier qui fournit plus d'aluminates [33] et permet d'activer son effet chimique.

La composition du clinker influence également la synergie laitier-calcaire. En effet, il a été observé qu'un ciment avec une teneur élevée en C₃A dans un système ternaire K-S-LL conduit à un gain faible en résistance à jeune âge. Ceci est dû à la plus grande disponibilité d'aluminium qui provoque la formation précoce des monocarboaluminates qui ne participent pas directement au développement de la résistance [63].

La teneur en sulfates détermine la prépondérance ou non des monocarboaluminates sur l'ettringite; à faible teneur en sulfates, les hemi et monocarboaluminates dominent par rapport à l'ettringite [64].

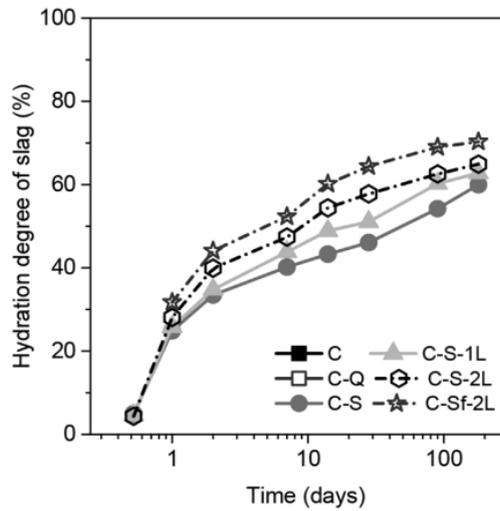


Figure 2.11. Evolution du degré d'hydratation du laitier seul et en présence de filler calcaire dans un mélange à 50 % de clinker (C : Clinker, Q : Quartz, S : Laitier et L : Calcaire) [43]

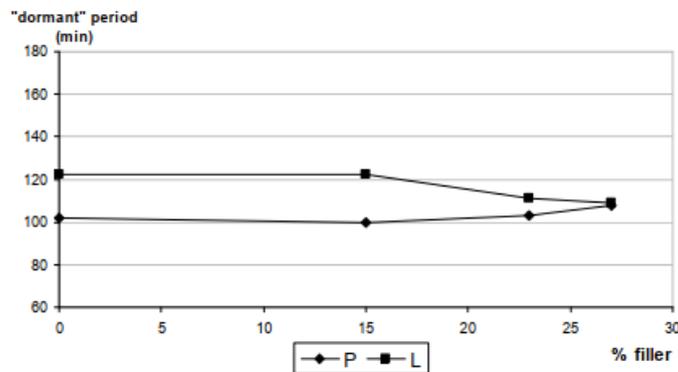


Figure 2.12. Période dormante pour des CP et les ciments composés au laitier substitués par du calcaire [61]

Une forte teneur en sulfates modifie la microstructure de la pâte de deux façons contradictoires ; elle fait augmenter le volume des hydrates et donc augmente la résistance due à une forte formation d'ettringite d'une part, et d'autre part, influence négativement la performance des C-S-H ce qui réduit la résistance [64]

La présence de calcaire modifie la composition à la fois de la phase C-S-H et de l'hydrotalcite. Le C-S-H a un rapport Al/Si plus faible en présence de calcaire, tandis que l'hydrotalcite est caractérisée par un rapport Mg/Al plus élevé. Les deux phénomènes peuvent s'expliquer par l'abaissement de la concentration en alumine dans la solution interstitielle en présence de calcite [54].

III. Définition et procédé de fabrication des liants ternaires

La revue de la littérature révèle que les liants ternaires ont un avantage par rapport aux liants binaires, principalement en raison de la synergie entre le laitier et le calcaire. Pour reproduire ces liants en laboratoire, nous avons dû faire des choix concernant les matières premières et le procédé de fabrication. Il est également important de considérer l'homogénéité des liants fabriqués. Ainsi, l'objectif de cette partie est de présenter la méthodologie de fabrication et de validation de l'homogénéité des liants ternaires et de définir les compositions à étudier.

III.1. Méthodologie

III.1.1. Choix des matières premières

Afin de se rapprocher des conditions industrielles, les ciments ternaires (K-S-LL) ont été fabriqués à partir de :

- CEM I 52.5 R,
- CEM II/B-LL 32.5 R à 30 % de calcaire,
- Laitier moulu,
- Gypse de cimenterie.

Les fiches techniques (FTs) du CEM I 52,5 R, du CEM II/B-LL 32,5 R et du laitier sont fournies en Annexe 1. Le tableau 2.1 résume leurs caractéristiques physiques et chimiques. Les courbes granulométriques des 3 poudres sont représentées sur la figure 2.13.

Ce choix a été fait pour prendre en considération 3 points importants :

1. **Effet du mélange industriel** : dans les cimenteries, la technique du mélange de poudres peut être utilisée pour fabriquer des ciments composés en plus de la technique du co-broyage. En vue de prendre en considération l'effet d'échelle (usine → laboratoire) sur le mélange des

poudres, nous avons choisi dans cette étude de travailler avec un CEM II/B-LL 32.5 R, qui a été fabriqué à la cimenterie en mélangeant le CEM I avec du filler calcaire. Ce ciment avec un pourcentage massique élevé de calcaire constitue la source du calcaire de nos liants.

2. **Même composition du clinker** : reconstituer les ciments à partir du CEM II/B-LL 32.5 R limiterait le choix des compositions à étudier par la teneur en calcaire de ce dernier. En effet, seules les compositions vérifiant l'équation (2-1) seraient possibles :

$$S + \frac{LL}{0,3} = 1 \quad (2-1)$$

Tableau 2.1. Propriétés chimiques et physiques du CEM I, CEM II/B-LL et du laitier

	CEM I	CEMII/B-LL	Laitier
Composition élémentaire (%)			
CaO	63,6	60,4	41,6
SiO ₂	20,1	15,9	35,9
Al ₂ O ₃	4,4	3,4	11,7
Fe ₂ O ₃	2,2	1,7	0,5
SO ₃	3,3	2,9	0,1
MgO	4	3,1	7,4
TiO ₂	0,2	-	0,7
S--	0,02	-	0,7
Na ₂ O _{eq}	0,6	0,42	0,58
Perte au feu	1,4	12,5	-
Composition minéralogique du clinker (%)			
C ₃ S	67	68	-
C ₂ S	11	10	-
C ₃ A	9	9	-
C ₄ AF	7	7	-
Gypsum	4,9	3,4	-
Propriétés physiques			
Densité	3,14	3,01	2,90
Surface Blaine (cm ² /g)	4882	5168	> 4200
Diamètre médian (µm)	16,04	14,55	11,57

Ainsi pour élargir le panel de choix des compositions, le CEM I 52,5 R est mélangé avec le CEM II/B-LL 32,5 R. Les deux ciments proviennent de la même usine et ont des finesses

comparables. On souligne que ce choix rend difficile l'accès aux propriétés physico-chimiques du calcaire qui est incorporé dans le CEM II/B-LL.

3. **Dosage en gypse :** Le laitier utilisé est non sulfaté. Les sulfates proviennent uniquement du CEM I et du CEM II/B-LL. Pour les ciments avec très peu de clinker, le pourcentage de sulfates peut être très faible. Le laitier est une source importante d'aluminates comme on peut le voir dans le tableau 2.1. L'influence du gypse sur l'hydratation du laitier dans un mélange ternaire (K-S-LL) a été mise en évidence dans la revue de littérature. De ce fait, nous avons choisi d'ajuster le taux de gypse dans nos ciments de telle sorte à avoir un pourcentage massique du gypse de 3 % pour tous les liants ternaires. Le gypse utilisé provient de l'usine où sont fabriqués le CEM I et le CEM II/B-LL. Il a été séché à 40 °C pour ne pas altérer sa composition, puis broyé et tamisé à 80 µm avant d'être mélangé avec les autres constituants.

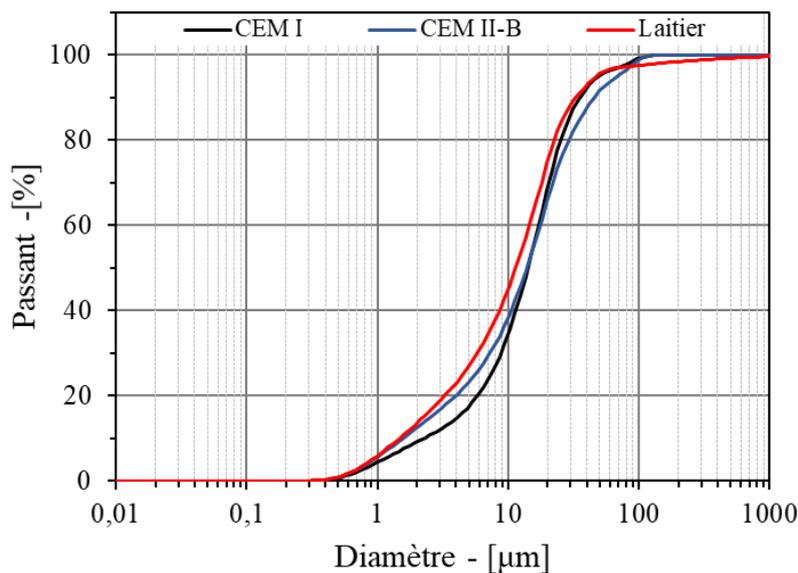


Figure 2.13. Distribution granulométrique du CEM I, CEM II/B-LL et du laitier

III.1.2. Procédé de fabrication

Les procédés de fabrication du ciment diffèrent selon la technologie du broyage employée (broyeur à boulet, broyeur à galets, etc.). Généralement, les ciments composés sont fabriqués par co-broyage, mais selon la nature des constituants, la technique du mélange peut être utilisée seule ou combinée à celle du co-broyage. Dans cette étude, nous avons choisi la technique du mélange seul à deux échelles : échelle cimenterie pour le système Clinker-Calcaire et échelle laboratoire pour le laitier et les deux autres poudres.

Le mélangeur utilisé est un mélangeur avec un récipient en V (figure 2.14) d'une capacité de 14 L avec une vitesse de mélange de 46 trs/min.

Chaque bras du V est de forme cylindrique et possède un orifice d'accès pour le remplissage. Il y a également un orifice d'évacuation des particules en bas du récipient en V qui permet de récupérer le mélange. Le mélangeur a un arbre horizontal attaché au récipient autour duquel il

tourne. Les travaux de Kuo et al. (2005), et Cleary et Sinnott (2008) [65], [66] expliquent en détails les mécanismes de fonctionnement de ce type de mélangeur pour lequel le fabricant préconise un remplissage de 4 kg et un temps de mélange de 8 min pour un mélange optimal.



Figure 2.14. Mélangeur en V utilisé au laboratoire

Le schéma de la figure 2.15 résume le fonctionnement à l'intérieur du mélangeur depuis la phase du remplissage en poudres.

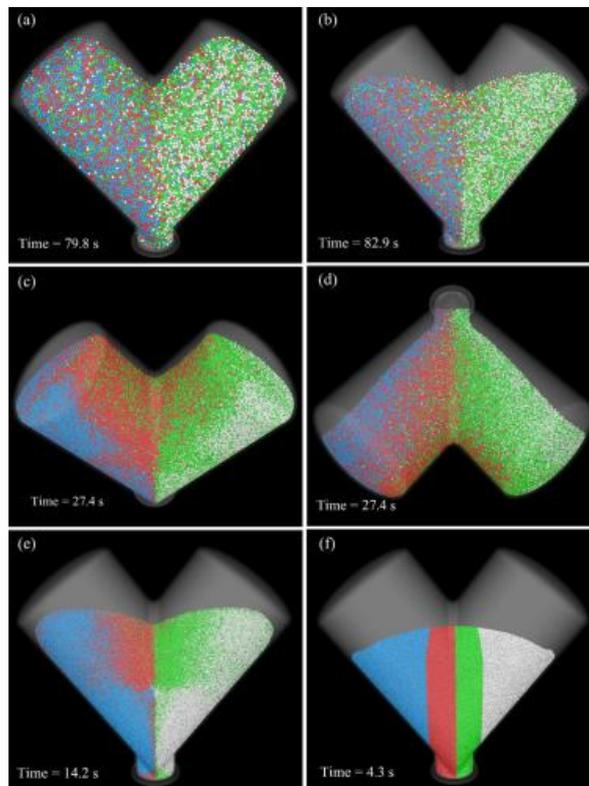


Figure 2.15. Distribution des particules dans un mélangeur en V avec l'évolution du temps d'après [66]. Les couleurs indiquent des natures de poudres différentes

III.1.3. Composition des liants ternaires

Un large spectre de compositions se situant dans la zone des nouveaux ciments a été étudié afin d'évaluer l'effet de la composition sur les propriétés mécaniques du liant. Afin de limiter les paramètres de composition, nous avons choisi de fixer trois rapports Calcaire / Clinker (LL/K) ce qui se représente graphiquement par trois droites passant par le point d'intersection des axes « Clinker » et « Laitier » (figure 2.16) et de faire varier sur ces droites le taux de substitution du clinker. Ainsi les ciments obtenus (Tableau 2.2 et 2.3) peuvent être comparés selon deux perspectives : LL/K et taux de substitution du clinker.

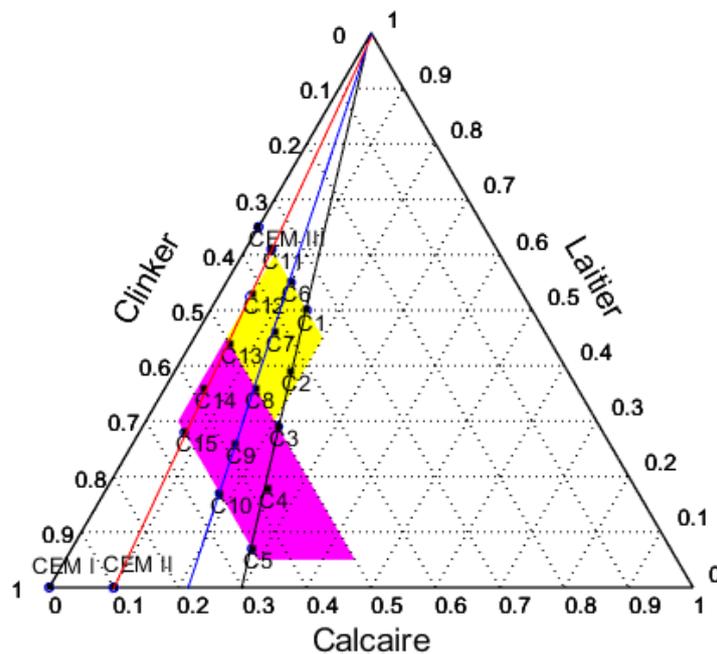


Figure 2.16. Diagramme de composition des liants étudiés. Les couleurs de droites indiquent : noir : LL/K = 0,43, bleu : LL/K = 0,28 et rouge : LL/K = 0,11

Sur le diagramme ternaire (figure 2.16) la zone des ciments CEM II/C-M est représentée par un trapézoïdal rose et celle des CEM VI par un parallélogramme jaune. Quinze ciments ternaires sont sélectionnés. En résumé, cette configuration permet d'étudier cinq taux de remplacement du clinker (35 %, 42 %, 50 %, 57 %, 65 %) pour trois rapports Calcaire/Clinker (0,42 (**noir**), 0,28 (**bleu**), 0,11 (**rouge**)).

En plus de ces liants ternaires, deux liants binaires sont choisis pour servir de référence :

- CEM II/A avec 10 % de calcaire, qui est largement utilisé dans le bâtiment,
- CEM III/A avec 65 % du laitier. Ce ciment a le même taux de clinker des C1, C6 et C11. Etudier ce ciment permettra d'évaluer l'effet du calcaire à taux de clinker constant.

Notons que les ciments binaires sont également reconstitués au laboratoire avec la même procédure que les liants ternaires et contiennent donc le même clinker, gypse, laitier et calcaire.

S'ajoute à ces compositions le CEM I qui servira par la suite à calculer le coefficient d'activité des additions (S, L ou S + LL).

Tableau 2.2 : Teneurs en matières premières des liants étudiés

	Réf	CEM I	CEM II/B-LL	Laitier	Gypse
LL/K = 0,43	C1	0 %	49 %	49 %	1,4 %
	C2	0 %	60 %	39 %	1,0 %
	C3	0 %	71 %	28 %	0,7 %
	C4	0 %	82 %	18 %	0,3 %
	C5	0 %	93 %	7 %	0,0 %
LL/K = 0,28	C6	12 %	32 %	54 %	1,3 %
	C7	14 %	40 %	45 %	1,0 %
	C8	17 %	47 %	36 %	0,6 %
	C9	20 %	54 %	26 %	0,3 %
	C10	22 %	61 %	17 %	0,0 %
LL/K = 0,11	C11	26 %	13 %	60 %	1,3 %
	C12	31 %	16 %	52 %	1,0 %
	C13	37 %	18 %	44 %	0,6 %
	C14	43 %	21 %	36 %	0,3 %
	C15	48 %	24 %	28 %	0,0 %
Réfs	CEM I	100 %	0 %	0 %	0,0 %
	CEM II/A	67 %	33 %	0 %	0,0 %
	CEM III/A	35 %	0 %	64 %	1,3 %

Tableau 2.3. Teneurs en clinker, laitier et calcaire des liants étudiés

	Réf	Clinker	Laitier	Calcaire
LL/K = 0,43	C1	35 %	50 %	15 %
	C2	43 %	39 %	18 %
	C3	50 %	29 %	21 %
	C4	58 %	18 %	25 %
	C5	65 %	7 %	28 %
LL/K = 0,28	C6	35 %	55 %	10 %
	C7	43 %	45 %	13 %
	C8	50 %	35 %	15 %
	C9	58 %	25 %	17 %
	C10	65 %	16 %	19 %
LL/K = 0,11	C11	35 %	61 %	4 %
	C12	43 %	53 %	5 %
	C13	50 %	44 %	6 %
	C14	58 %	36 %	6 %
	C15	65 %	28 %	7 %
Réfs	CEM I	100 %	0 %	0 %
	CEM II/A	90 %	10 %	0 %
	CEM III/A	35 %	65 %	0 %

III.2. Homogénéité des liants ternaires

La vérification de l'homogénéité des liants confectionnés au laboratoire a été réalisée en deux étapes :

- 1- Comparaison de la composition chimique réelle des mélanges à leur composition théorique calculée à partir de la composition chimique des poudres initiales.
- 2- Vérification de l'homogénéité spatiale sur un même mélange.

Afin de vérifier le premier point, cinq poudres ont été analysées : les matières premières à savoir le CEM I, CEM II/B-LL et le laitier ainsi que trois mélanges : C4, C6 et C12 dont la composition

est fournie dans le tableau 2.2. Les échantillons analysés sont prélevés d'un mélange de quatre kg mélangé pendant huit minutes.

A partir de ces compositions, on détermine la composition théorique en éléments atomiques majoritaires des ciments mélangés (C4, C6 et C12) par la relation suivante :

$$C_k = \sum_i p_{i,k} \times C_i \quad (2-2)$$

Où :

C_k : Teneur en élément C dans le mélange k

p_i : Concentration de la matière première i dans le mélange k

C_i : Teneur en élément C dans la matière première i

Afin de vérifier le 2^{ème} point, à savoir l'homogénéité spatiale, 3 échantillons du mélange C4 prélevés en différents endroits (figure 2.17) du mélangeur ont été analysés et leurs compositions chimiques ont été comparées.

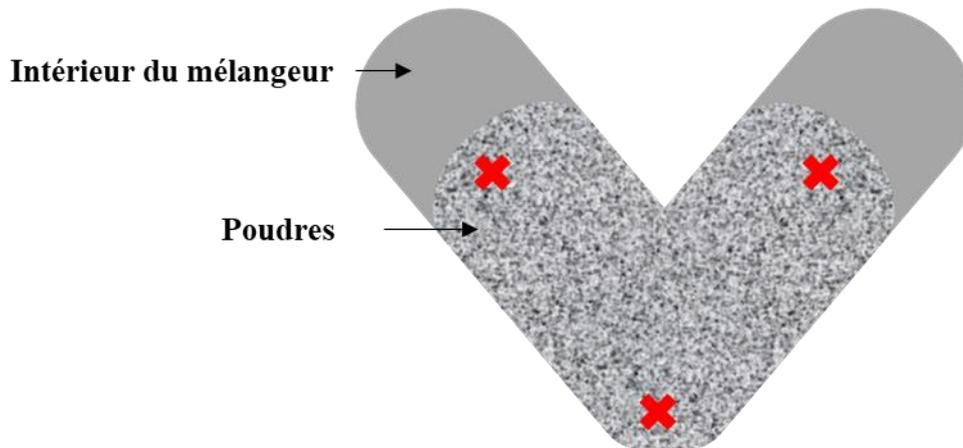


Figure 2.17. Endroits de prélèvement d'échantillons (croix rouges) au sein du mélangeur

III.2.1. Validation de l'homogénéité des liants ternaires

Le tableau 2.4 résume les compositions en éléments purs de tous les matériaux analysés. Les éléments majoritaires dans le ciment Portland et le laitier étant le Calcium (Ca) et le Silicium (Si), et d'une manière moins significative l'Aluminium (Al), le Fer (Fe) et le Soufre (S). Cette composition théorique a été comparée à la composition réelle mesurée moyennant l'écart entre la valeur théorique et réelle rapporté à la valeur réelle mesurée (erreur relative) calculée par l'équation 2-3 pour les 5 éléments majoritaires considérés.

$$\varepsilon_{r,i,c} = \left| \frac{C_{i,mesurée} - C_{i,calculée}}{C_{i,mesurée}} \right| \quad (2-3)$$

Avec $C_{i,mesurée}$ la teneur en élément c mesurée sur un mélange i

Et $c_{i,calculée}$ la teneur en élément c calculée sur un mélange i

Les erreurs relatives aux éléments Ca, Si, Al, Fe et S sont présentées dans le tableau 2.4 pour les trois compositions. On peut constater que les erreurs relatives calculées sont acceptables surtout pour les éléments prépondérants à savoir le Ca et Si (Err max < 2 %). Les écarts constatés pour les autres éléments peuvent être dus au caractère minoritaire de ces éléments et, éventuellement, à la difficulté de détection de ces éléments (effet de matrice). Le tableau 2.5 montre les résultats de l'analyse de trois échantillons du mélange C4 prélevés en différents endroits du mélangeur.

Tableau 2.4. Composition en éléments purs mesurée et calculée des liants C4, C6 et C12

Élément	Composition SFX (%)			Composition Calculée (%)			Erreur relative (%)		
	C4	C6	C12	C4	C6	C12	C4	C6	C12
Ca	81,0	75,0	74,9	81,7	74,3	73,7	0,8	0,9	1,5
Si	8,6	12,8	12,9	8,4	13,1	13,2	1,6	1,8	2,2
Mg	1,5	2,7	2,6	n.d.	n.d.	n.d.			
Al	2,1	3,6	3,6	2,1	3,8	3,8	3,5	6,1	5,4
K	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	12,1	10,5	8,5
Fe	2,5	1,9	2,0	2,6	1,8	1,9	3,4	5,9	6,4
S	2,5	2,1	2,0	2,5	2,0	1,8	0,9	3,4	11,3

Tableau 2.5 : Homogénéité spatiale du ciment C4 évaluée par SFX

Élément	Composition calculée	Composition SFX			Variance
	C4	Ech 1	Ech 2	Ech 3	
Ca	81,7	81	81,1	81,1	0
Si	8,4	8,6	8,2	8,2	0,04
Mg	n.d.	1,5	1,5	1,5	0
Al	2,1	2,1	1,9	1,9	0,01
K	1	0,9	0,9	0,9	0
Fe	2,6	2,5	2,6	2,6	0,01
S	2,5	2,5	2,4	2,3	0,01
P	0,5	0,6	1,2	1,2	0,1

On voit que les trois échantillons ont la même composition en éléments purs qui est également très proche de la composition théorique calculée avec une variance très faible ne dépassant pas 0,1. Ces premiers résultats nous permettent de valider la procédure de préparation des ciments par le mélangeur en V pour un temps de mélange de 8 minutes.

IV. Caractérisation mécanique et indicateur d'intensité carbone

Nous avons sélectionné quinze liants ternaires dans l'objectif d'évaluer leurs tendances environnementales et mécaniques afin de choisir cinq d'entre eux qui feront l'objet d'une étude approfondie de leur hydratation et durabilité. Nous allons déterminer l'indicateur d'intensité carbone (IC), qui mesure la quantité de CO₂ émise pour produire 1 MPa selon l'approche de Daminieli (2010) [16] (Chapitre 1), pour chaque liant étudié afin de les comparer.

Le laitier est bien connu car nous le mélangeons au laboratoire, tandis que le calcaire reste inconnu car il est mélangé au clinker en cimenterie et nous ne disposons pas de données sur sa granulométrie ni sur sa composition minéralogique. Dans cette partie du chapitre, nous essaierons donc de mieux comprendre son comportement en le comparant à un autre calcaire dont nous disposons au laboratoire et dont nous connaissons la composition et la granulométrie, en utilisant un essai de calorimétrie pour évaluer leur effet sur l'hydratation du clinker.

IV.1. Impact environnemental : empreinte carbone

Afin d'apprécier l'intérêt environnemental de ces nouveaux liants, un calcul des émissions de CO₂ est effectué. Ce calcul se base sur les facteurs d'émissions des différents constituants (clinker, laitier, calcaire) collectés à partir des analyses ACV² et des FDES³.

Le laitier est un co-produit industriel et ne peut être considéré comme un déchet car sa production nécessite un investissement pour installer des granulateurs dans les usines de fabrication de fer [4], d'ailleurs selon La Commission Européenne[68], le processus de production de fer est adapté pour permettre la production du laitier avec les qualités techniques requises pour son utilisation en cimenterie. S'ajoute à ceci le processus de broyage, de séchage et de filtration nécessaire à la fabrication du produit adapté à une utilisation dans le ciment. Ceci rend l'allocation carbone du laitier discutable.

Le tableau 2.6 fournit deux facteurs d'émission avec et sans allocation. L'allocation consiste à imputer au co-produit une proportion des entrants et des sortants (les flux) du produit principal,

² ACV : Analyse du cycle de vie

³ FDES : Fiche de déclaration environnementale et sanitaire

l'industrie sidérurgique dans le cas du laitier, et donc d'affecter aux co-produits les impacts environnementaux générés par sa création. Notons que l'allocation carbone se divise en deux types [69] : allocation massique et allocation économique.

Tableau 2.6. Facteurs d'émission du clinker, laitier et calcaire

Composant	Facteur d'émission (kg CO ₂ eq / kg)	Référence
Clinker	0,881	[70]
Laitier	0,114 ^(*)	[69]
	0,085 ^(**)	[71]
Calcaire	0,0278	[13]

(*) Avec allocation économique, (**) Sans allocation

La présentation générale de la répartition des stocks est la suivante (équation 2-4):

$$\vec{F}_{co\text{-produit}/d\acute{e}chet} = C \cdot \vec{F}_{processus\ primaire} + \vec{F}_{processus\ secondaire} \quad (2-4)$$

Avec $\vec{F}_{processus\ primaire}$ et $\vec{F}_{processus\ secondaire}$ les flux de charges environnementales de sous-produits ou de déchets relatives aux processus primaires et secondaires, respectivement, et C est le coefficient d'allocation qui diffère selon le mode d'allocation choisi.

- Dans le cas des déchets, C = 0.
- Dans le cas d'une allocation de masse, C s'exprime comme suit (équation 2-5):

$$C_m = \frac{m_{co\text{-produit}}}{m_{produit\ principal} + m_{co\text{-produit}}} \quad (2-5)$$

Avec $m_{co\text{-produit}}$ et $m_{produit\ principal}$ les masses du co-produit et du produit principal respectivement

- Dans le cas d'une allocation de prix, C s'exprime comme suit (équation 2-6) :

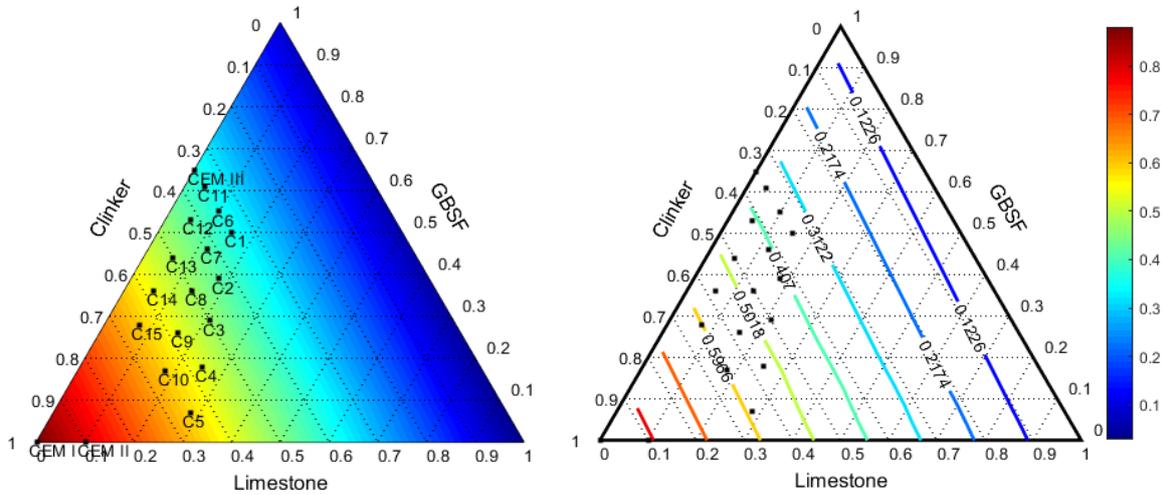
$$C_{\$} = \frac{(\$ \cdot m)_{co\text{-produit}}}{(\$ \cdot m)_{produit\ principal} + (\$ \cdot m)_{co\text{-produit}}} \quad (2-6)$$

Avec $(\$ \cdot m)$ la masse par unité du matériau multiplié par la masse du matériau produit durant le processus de fabrication.

Dans le cas du laitier, une étude menée par Chen et al. (2010) [69] montre qu'une allocation de masse du laitier peut lui attribuer un facteur d'émission jusqu'à 1,5 fois celui du clinker. Ceci semble incohérent puisque le laitier reste tout de même une alternative plus écologique que le clinker puisque sa production est non intentionnelle.

La figure 2.18 montre les iso-CO₂ pour les ciments ternaires à base de clinker, laitier et calcaire.

Sans allocation :



Avec allocation :

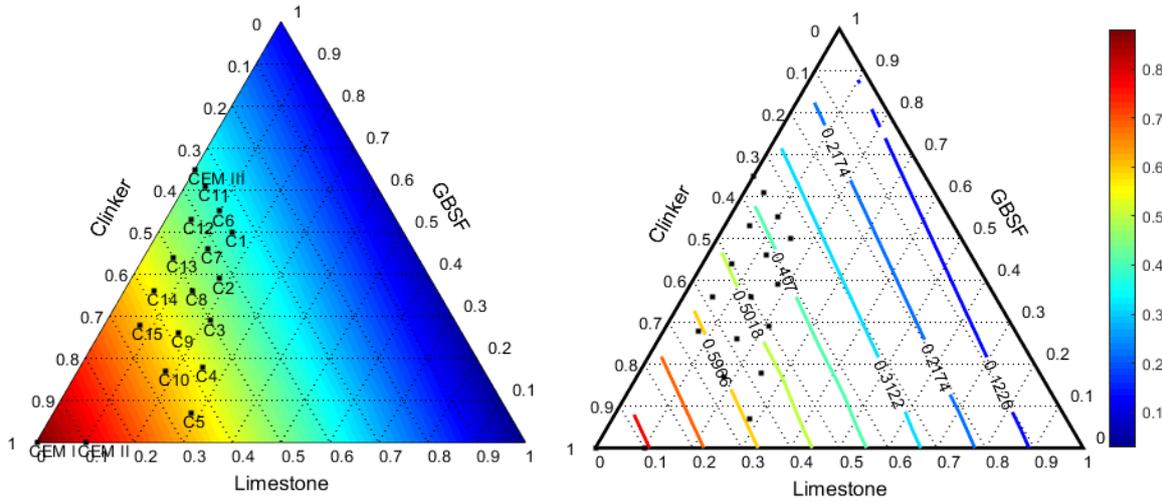


Figure 2.18. Emission carbone des liants ternaires (K-S-LL) avec et sans allocation carbone du laitier en kg CO₂ eq / kg de liant

On constate que, dans le cas d'une allocation nulle du laitier, les iso-CO₂ sont presque parallèles aux axes iso-clinker, indiquant que le facteur d'émission des ciments dépend fortement de leur teneur en clinker avec une influence minime de la teneur des autres composants. Ceci est dû au facteur d'émission prépondérant du clinker, que l'on peut assimiler à celui du CEM I (0,881 kg CO₂ eq/t). En prenant en considération une allocation carbone économique du laitier, on voit que les iso-courbes s'inclinent légèrement vers les axes iso-laitier, ce qui montre une contribution non négligeable de la teneur en laitier au coût carbone total des liants ternaires (Clinker-Laitier-Calcaire). Le facteur d'émission du laitier retenu est celui avec allocation économique, D'ailleurs, le groupe d'expertise mis en place par la direction de l'habitat de l'urbanisme et du

paysage recommande l'intégration de l'allocation économique entre la fonte et le laitier de haut fourneau à une hauteur de 1,4 % pour le laitier de haut fourneau.

IV.2. Procédures expérimentales

IV.2.1. Calorimétrie

La fiche technique du CEM II/B-LL indique une teneur en CaCO_3 du calcaire contenu dans ce ciment de 95,5 %. Pour comprendre comment le calcaire utilisé agit sur l'hydratation du clinker, nous avons évalué son effet en mesurant la chaleur d'hydratation de pâtes de ciment de trois compositions différentes de liant :

- 100 % CEM I
- 100 % CEM II/B-LL industriel
- 70 % CEM I et 30 % d'un filler calcaire commercial connu (FTP en annexe). Ce mélange est désigné dans ce qui suit par « 70K30LL »

Notre objectif est de comparer l'effet du calcaire utilisé sur la cinétique d'hydratation du clinker avec celui d'un autre calcaire connu.

Deux mesures sont réalisées sur le liant CEM II/B-LL industriel pour évaluer la répétabilité de l'essai.

Cet essai est réalisé au moyen d'un calorimètre isotherme TAM air placé dans une salle à 20°C. Ce dispositif permet la mesure du flux de chaleur et de la chaleur dégagée par l'hydratation. Il contient trois canaux distincts, chacun est de type double, composée de la cellule d'échantillon et de la référence. Une ampoule de verre d'un volume de 125 mL remplie par 100 g de pâte de ciment d'un rapport $E/C = 0,60$ est introduite dans la cellule d'échantillon et une ampoule similaire remplie d'un sable normalisé et de l'eau de même capacité calorifique est utilisée comme référence. La procédure détaillée est décrite dans [72]. La température utilisée pour cet essai est 20 °C et la sensibilité de mesure des détecteurs de chaleur est de l'ordre du μW .

IV.2.2. Résistance mécanique et coefficient d'activité des additions

Afin d'appréhender le comportement mécanique de ces liants et de quantifier la réactivité des additions et leur contribution à la résistance mécanique, un suivi de résistance à la compression sur mortier normalisé est réalisé à plusieurs échéances.

a. Méthode expérimentale

Une quantité de deux kg est préparée de chaque liant pour un temps de mélange de 8 min. Les résistances mécaniques ont été mesurées sur des mortiers normalisés ($E/C = 0,50$ et $S/C = 0,33$) conformément à la norme NF EN 196-1 à 2, 7, 28 et 180 jours.

Après le malaxage, les mortiers sont coulés dans des moules $4*4*16 \text{ cm}^3$ et mis en place à l'aide de la table à chocs suivant la procédure normalisée. Les éprouvettes ainsi confectionnées ont été ensuite couvertes par un film plastique, placées dans une salle humide à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, décoffrées à 24 h et conservées dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à l'échéance d'essai.

b. Coefficient d'activité des additions minérales

Le coefficient d'activité d'une addition vis-à-vis d'une propriété donnée est défini selon Lawrence et Ringot (2000) [22] comme suit : « *L'incorporation d'une quantité A d'addition minérale dans le mortier est équivalent à l'incorporation d'une quantité $\chi_B A$ du ciment de référence du point de vue de la propriété étudiée* ». Cette définition introduit la notion de liant équivalent qui s'exprime par (équation 2-7):

$$C_{eq} = C + \chi_B A \quad (2-7)$$

Du point de vue de la résistance à la compression et partant de cette définition, le coefficient d'activité dépend, entre autres, de l'âge du mortier, vu que certaines additions, le laitier en l'occurrence, ont des propriétés pouzzolaniques ou hydrauliques latentes et induisent donc un développement différé de la résistance mécanique.

En combinant cette expression avec la relation de Bolomey (équation 2-8), on obtient une relation plus générale qui tient compte de la présence des additions minérales (équation 2-9) :

$$f_0 = K_B \left(\frac{C_0}{E + V} - 0.5 \right) \quad (2-8)$$

$$f_p = K_B \left(\frac{C + \chi_B A}{E + V} - 0.5 \right) = K_B \left(\frac{((1-p) + p\chi_B)C_0}{E + V} - 0.5 \right) \quad (2-9)$$

Avec f_0 et f_p la résistance à la compression du mélange à 0 et p % d'addition respectivement (en MPa), C la masse de ciment dans le mélange considéré (en g), χ_B le coefficient d'activité de Bolomey, A la masse de l'addition dans le ciment composé (en g), E la masse d'eau en (g) et V représente la masse d'eau équivalente au volume occupé par l'air occlus (en g).

Le calcul présenté auparavant sera utilisé pour estimer le coefficient d'activité de la combinaison de ces additions plutôt que de chaque addition seule, afin de mieux évaluer l'effet de la synergie entre le laitier et le calcaire. Dans ce qui suit, $\chi_{B,S+LL}$ désigne le coefficient d'activité du système (laitier + calcaire) dans le cas d'un liant ternaire et $\chi_{B,S}$ ou $\chi_{B,LL}$ désigne le coefficient d'activité du laitier/calcaire seul respectivement.

Afin de calculer le coefficient d'activité on introduit la notion d'indice d'activité du liant définie par [73] :

$$\alpha = \frac{f_p}{f_0} = 1 - \frac{p(1 - \chi_B)}{1 - 0.5 \frac{E + V}{C_0}} \quad (2-10)$$

L'inversion de l'équation 2-9 permet de remonter à la valeur du coefficient d'activité (équation 2-11) :

$$\chi_B = 1 + \frac{\alpha - 1}{p} \left(1 - 0.5 \frac{E + V}{C_0} \right) \quad (2-11)$$

IV.3. Résultats et discussion

IV.3.1. Effet du calcaire sur l'hydratation

La figure 2.19 montre 2 courbes du flux et de la chaleur d'hydratation cumulée du ciment CEM II/B-LL. La superposition des courbes de flux de chaleur indique une bonne répétabilité de l'essai. L'incertitude liée à la chaleur d'hydratation est de 20 J/g de ciment soit 8 %.

Le figure 2.20 expose les flux et la chaleur d'hydratation rapportés à la masse totale du liant (2.20.a) et à la masse de clinker (2.20.b).

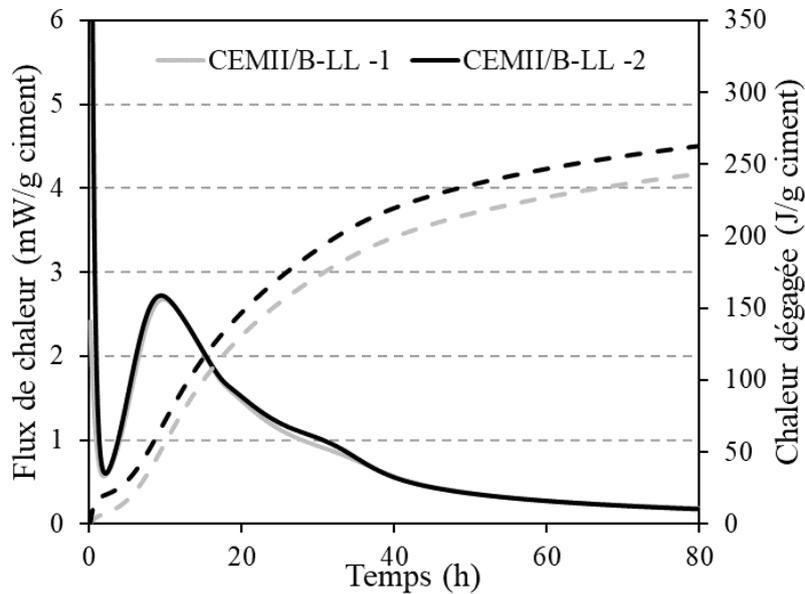


Figure 2.19. Répétabilité de l'essai de calorimétrie évaluée sur le ciment CEM II/B-LL

La figure 2.20.a montre que le pic principal d'hydratation qui correspond à l'hydratation des silicates des deux liants binaires est inférieur au pic principal d'hydratation du CEM I et tous les pics se produisent à peu près en même temps. Ceci pourrait indiquer que les deux calcaires utilisés ne sont pas suffisamment fins pour accélérer l'hydratation. Thongsanotgarn (2014) [74] a comparé l'effet de deux calcaires, fin ($d_m = 5 \mu m$) (figure 2.21.a) et grossier ($d_m = 20 \mu m$) (figure 2.21.b) à différents dosages sur l'hydratation du ciment. D'après les résultats, pour un

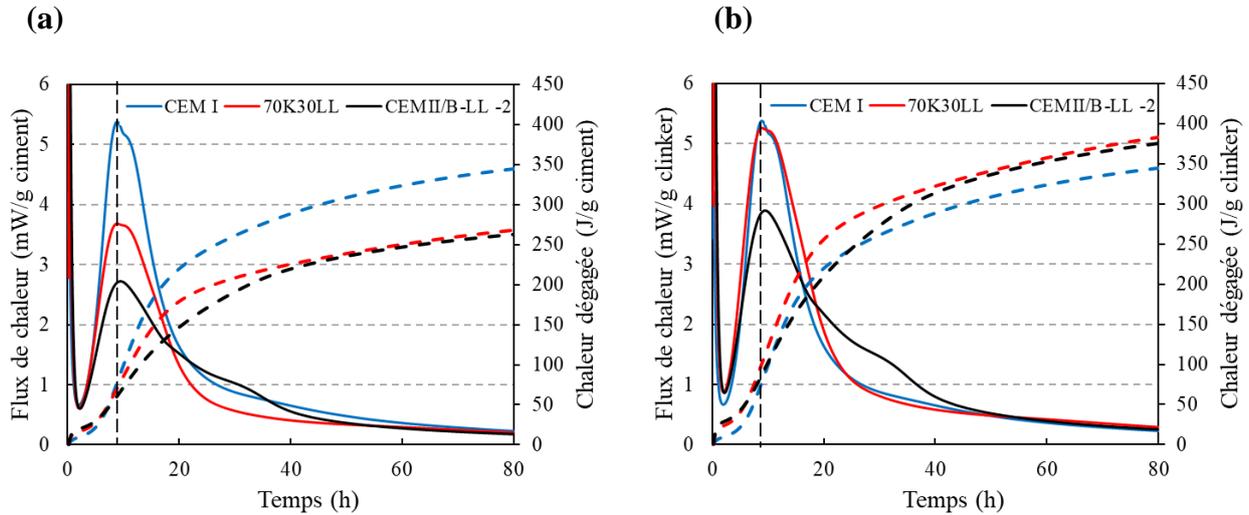


Figure 2.20. Flux de chaleur d'hydratation et chaleur d'hydratation dégagée rapportée à (a) la masse du ciment et à (b) la masse du clinker pour les 3 ciments étudiés

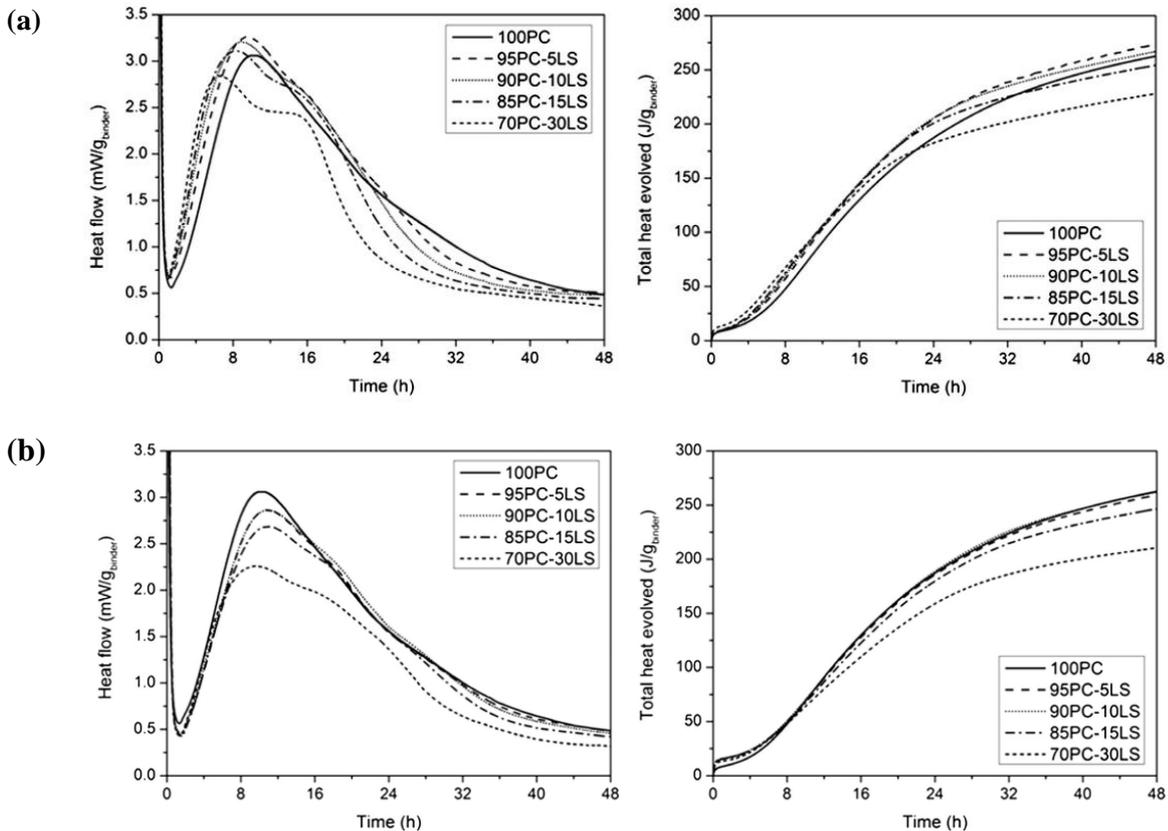


Figure 2.21. Flux de chaleur d'hydratation et chaleur d'hydratation dégagée rapportée à la masse du ciment pour un calcaire de diamètre médian de (a) 5 µm et (b) 20 µm d'après [74]

dosage de 30 % du calcaire, le pic principal d'hydratation du liant binaire est au-dessous de celui du CEM I seul pour les deux finesses de calcaire. Cependant ce pic se produit plus tôt pour le calcaire fin indiquant ainsi une accélération de l'hydratation. En plus, si l'on rapporte le flux de chaleur à la teneur en clinker des liants, on verra que le pic principal d'hydratation

du ciment avec calcaire fin sera nettement supérieur à celui du clinker seul contrairement au calcaire grossier qui sera presque à la même amplitude.

A partir des données du tableau 2.1 on peut estimer par linéarité le diamètre médian des particules du calcaire utilisé dans le CEM II/B-LL qui s'élève à $\approx 11 \mu\text{m}$. La courbe granulométrique du calcaire commercial utilisé pour reconstituer le mélange 70K30LL fournie en Annexe 1 indique que le diamètre médian de ce calcaire est de $15 \mu\text{m}$. Les résultats de Vance et al. (2013) [75] pour un calcaire de diamètre médian de $15 \mu\text{m}$ (comparable aux 2 calcaires utilisés) (figure 2.22) montrent que la courbe du flux de chaleur rapportée à la masse du clinker est superposée avec la courbe du flux de chaleur du CEM I seul pour des dosages en calcaire de 10 et 20 %.

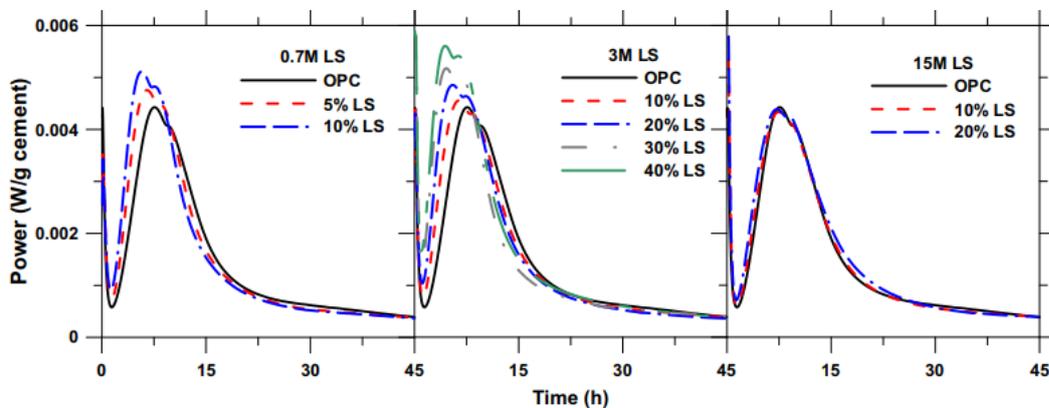


Figure 2.22. Influence du dosage en calcaire et de sa finesse ($0.7 \mu\text{m}$, $3 \mu\text{m}$, $15 \mu\text{m}$) sur le flux de chaleur d'hydratation du clinker d'après [75]

La même superposition est observée pour le cas du calcaire commercial (figure 2.20.b) contrairement au calcaire incorporé dans le CEM II/B-LL dont le pic principal est toujours inférieur à celui du CEM I. En plus, la quantité de particules réactives est la même pour le CEM II/B-LL et le 70K30LL puisqu'il ont la même teneur en clinker, c'est ce qui explique la même chaleur dégagée à partir de 40 h. Ceci traduit l'effet de dilution puisque les deux ciments ont la même teneur en clinker [74]. Avant 40 h, on voit que la courbe de chaleur du 70K30LL est au-dessus de celle du CEM II/B-LL, ceci indique que le calcaire commercial est plus réactif à court terme de par sa composition avec 96,9 % de CaCO_3 contrairement au calcaire contenu dans le CEM II/B-LL qui contient 95,5 % de CaCO_3 seulement et qui semble avoir un effet négatif sur l'hydratation du clinker. Notons que le calcaire utilisé dans les travaux de Vance et al. [75] a une teneur en CaCO_3 entre 95 et 97 %. Cette donnée n'est pas fournie pour le calcaire utilisé dans les travaux de Thongsanotgarn. Ceci nous amène à supposer l'existence d'éléments chimiques qui retardent l'hydratation des C_3S tel que le Zn par exemple [76] ou une teneur en sulfates différente comme suggéré par l'épaulement observé sur la courbe de CEM II/B-LL de la figure 2.20.b, qui correspond à un épuisement du gypse et une activité des aluminates

différés. On souligne toutefois que ces hypothèses restent à valider par des analyses plus poussées.

IV.3.2. Propriétés mécaniques

Les résultats de résistance à la compression des 18 liants étudiés sont résumés dans le tableau 2.7. Le coefficient d'activité χ_B est calculé à partir de l'équation 2-11.

Tableau 2.7. Résultats de résistance à la compression et coefficient d'activité des addition des 18 liants étudiés

Liant	LL/K	fc (MPa)				Coefficient d'activité χ_B			
		2 j	7 j	28 j	180 j	2 j	7 j	28 j	180 j
C1		9,1	25,4	39,2	50,1	0,19	0,54	0,73	0,91
C2		11,2	24,3	37,2	51,7	0,15	0,45	0,65	0,93
C3	0,43	14,7	26,7	40	51,8	0,16	0,44	0,67	0,92
C4		16,7	27,4	39	51,2	0,1	0,37	0,58	0,89
C5		16	27,2	34,9	40,6	-0,13	0,22	0,33	0,47
C6		10,9	28,2	43,6	56,6	0,24	0,61	0,82	1,04
C7		13,6	28,4	42,1	55,8	0,23	0,56	0,76	1,02
C8	0,28	15,1	29,3	42,6	55,6	0,18	0,52	0,74	1,02
C9		20,3	35,3	45,7	61,6	0,27	0,67	0,8	1,21
C10		19,4	31,5	43,4	45,6	0,07	0,42	0,66	0,66
C11		11,9	31,1	50,8	62,8	0,27	0,68	0,98	1,16
C12		15,6	29,3	45,5	60,2	0,3	0,59	0,84	1,12
C13	0,11	18,5	30,8	47,8	60,7	0,31	0,57	0,89	1,15
C14		19,6	33,5	50,5	63,8	0,24	0,6	0,95	1,27
C15		22,3	36,8	49,3	58,3	0,23	0,66	0,89	1,13
CEM I	0	36	44,1	52	54,8	1	1	1	1
CEM II/A	0,11	32,7	43,1	50,8	52,5	0,36	0,83	0,83	0,7
CEM III/A	-	9,1	20,8	39,1	52,6	0,18	0,42	0,73	0,96

Les résultats montrent que la teneur en clinker est un paramètre majeur dans l'évolution des résistances mécaniques, le même résultat a été observé dans les travaux de Petitpain (2017) [40] et Berodier et Scrivener (2014) [61]. On observe aussi que f_c est une fonction décroissante du rapport LL/K (tableau 2.7). Pour un rapport LL/K constant l'augmentation de la teneur en clinker produit une différence de résistance significative qui est d'autant plus importante que le ratio LL/K est faible. Pour le rapport LL/K le plus élevé (= 0,43), la différence de calcaire entre les points extrêmes de la droite est de 13 % tandis que pour LL/K = 0,11, elle est de 3 %

seulement. Pour les ciments à teneurs importantes en calcaire, l'effet de dilution est plus significatif. Cela explique les différences observées. En plus, l'ajout du calcaire améliore les résistances mécaniques par rapport à un liant binaire CEM III/A jusqu'à 15 % (figure 2.23). En effet, les liants C1, C6 et C11 à même teneur en clinker que le CEM III/A ont des coefficients d'activité au moins égaux à celui du CEM III/A, montrant ainsi l'effet de la synergie entre le calcaire et le laitier qui s'active dès le jeune âge.

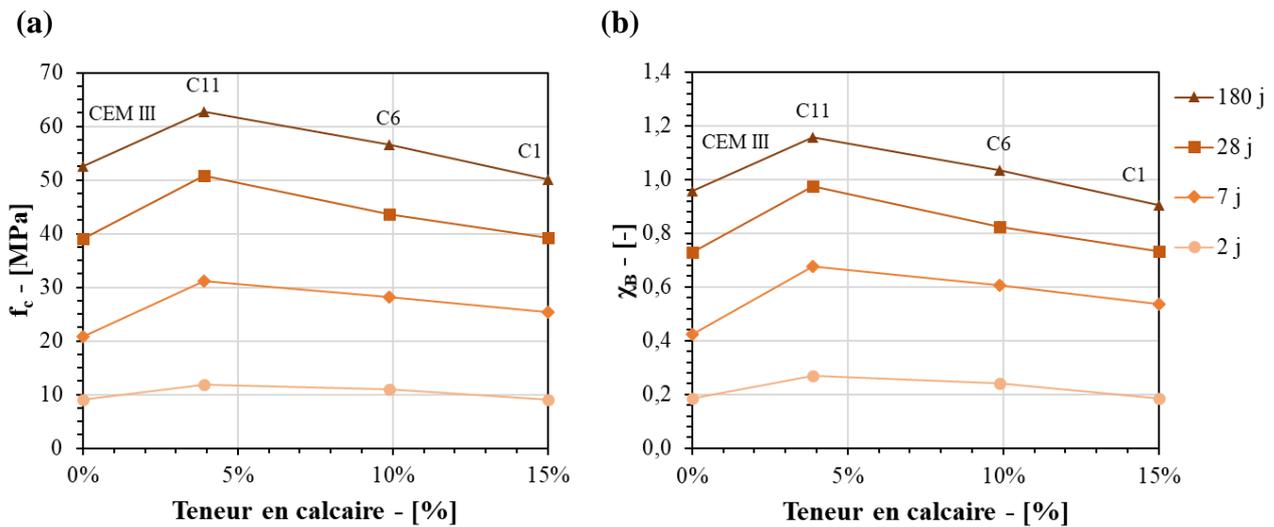


Figure 2.23. Effet de la teneur en calcaire sur (a) les résistances à la compression des mortiers et (b) la réactivité des additions à 2, 7, 28 et 180j

On observe des tendances similaires au bout d'une semaine d'hydratation. La différence de résistance entre les points extrêmes de chaque droite devient par contre moins significative ; elle passe de 10 à 6 MPa pour la droite $LL/K = 0,11$ entre 2 et 7 jours, et de 7 à 2 MPa pour $LL/K = 0,43$. En effet, pour le rapport $LL/K = 0,43$, le $\chi_{B,S+LL}$ est fonction décroissante de la teneur en clinker du fait que le taux en calcaire devient très important (elle atteint 28 % pour le C5), malgré une légère amélioration des résistances mécaniques en augmentant la teneur en clinker. Cette amélioration des résistances est quasi-inversement proportionnelle au $\chi_{B,S+LL}$. Cela signifie que pour ce rapport, les additions ne sont pas utilisées d'une manière optimale surtout pour les teneurs en clinker élevés. La même tendance est observée pour $LL/K = 0,28$. Cependant, il est à mentionner que le liant C9 se distingue de cette série de liants par son $\chi_{B,S+LL}$ élevé et sa résistance à la compression relativement importante. Pour $LL/K = 0,11$, les résistances à la compression et les coefficients d'activité sont plus importants par rapport aux autres ratios LL/K , et les résistances semblent se corrélent positivement avec $\chi_{B,S+LL}$, autrement dit, la synergie calcaire laitier est optimale pour ce ratio.

A partir d'un mois d'hydratation, on constate également qu'à rapport $LL/K = 0,11$, les résistances se corrèlent bien aux $\chi_{B,S+LL}$ indiquant ainsi la contribution efficace des additions

au développement des résistances mécaniques des mortiers. D'ailleurs, on observe que le $\chi_{B,S+LL}$ est supérieur à celui du laitier seul ($\chi_{B,S}$) (calculé pour le CEM III/A) et ce pour différentes combinaisons surtout se situant sur les droites à $LL/K = 0,11$ et $0,28$ (figure 2.23.b). Comme à 2 jours et à teneur en clinker constante, l'incorporation du calcaire améliore les résistances à la hauteur de 15 % du calcaire et ce jusqu'à 28 jours. A 180 jours, la résistance à la compression et le coefficient d'activité des additions du liant C1 deviennent légèrement plus faibles par rapport au CEM III/A. Les ciments C5 et C10 se trouvant à l'extrémité des segments à $LL/K = 0,43$ et $0,28$ respectivement ont des résistances à la compression relativement faibles par rapport aux autres liants, puisque l'ajout du calcaire se fait au détriment du laitier qui devient très réactif à long terme. Il faut noter que les liants C11 et C14 se distinguent à long terme par leur résistance mécanique élevée et leur $\chi_{B,S+LL}$ important.

En analysant des tendances observées dans les figures 2.24 et 2.25, nous pourrions souligner plusieurs constats intéressants. Au jeune âge, les résistances à la compression sont généralement pilotées par le clinker, pour les zones à teneur importante en calcaire on constate une légère réduction des performances mécaniques. Ceci peut être dû à l'effet négatif du calcaire sur l'hydratation du clinker vu dans la section IV.3.1. Quant aux coefficients d'activité, on se situe généralement entre 0,2 à 0,3 pour la plupart des liants, ce coefficient traduit l'effet filler des additions à cette échéance [12], [40]. Pour les liants à teneur importante en calcaire, le coefficient d'activité est très faible, voire même négatif pour le mélange C5, traduisant ainsi un effet défavorable du calcaire utilisé sur l'hydratation et sur la résistance mécanique à court terme. Dans les travaux de Khokhar et al. (2010) [23] (figure 2.3), il a été rapporté que pour un type d'addition, le coefficient d'activité est une fonction décroissante du taux de substitution du clinker. Une tendance différente est trouvée pour les liants à $LL/K = 0,43$, on voit que le $\chi_{B,S+LL}$ est nettement amélioré en allant du C5 (à 65 % du clinker) au C1 (à 35 % du clinker) à toutes les échéances. Par conséquent, on peut en conclure que l'incorporation du laitier semble dissimuler l'effet négatif du calcaire seul. Cet effet peut être dû à l'adsorption des éléments retardateurs de l'hydratation du clinker, le zinc en l'occurrence [76] provenant éventuellement du calcaire dans les feuillettes des C-S-H formés par l'hydratation des laitiers. Ceci a été mise en évidence dans les travaux de thèse de Moudilou (2000) (figure 2.26) [78].

2 jours

7 jours

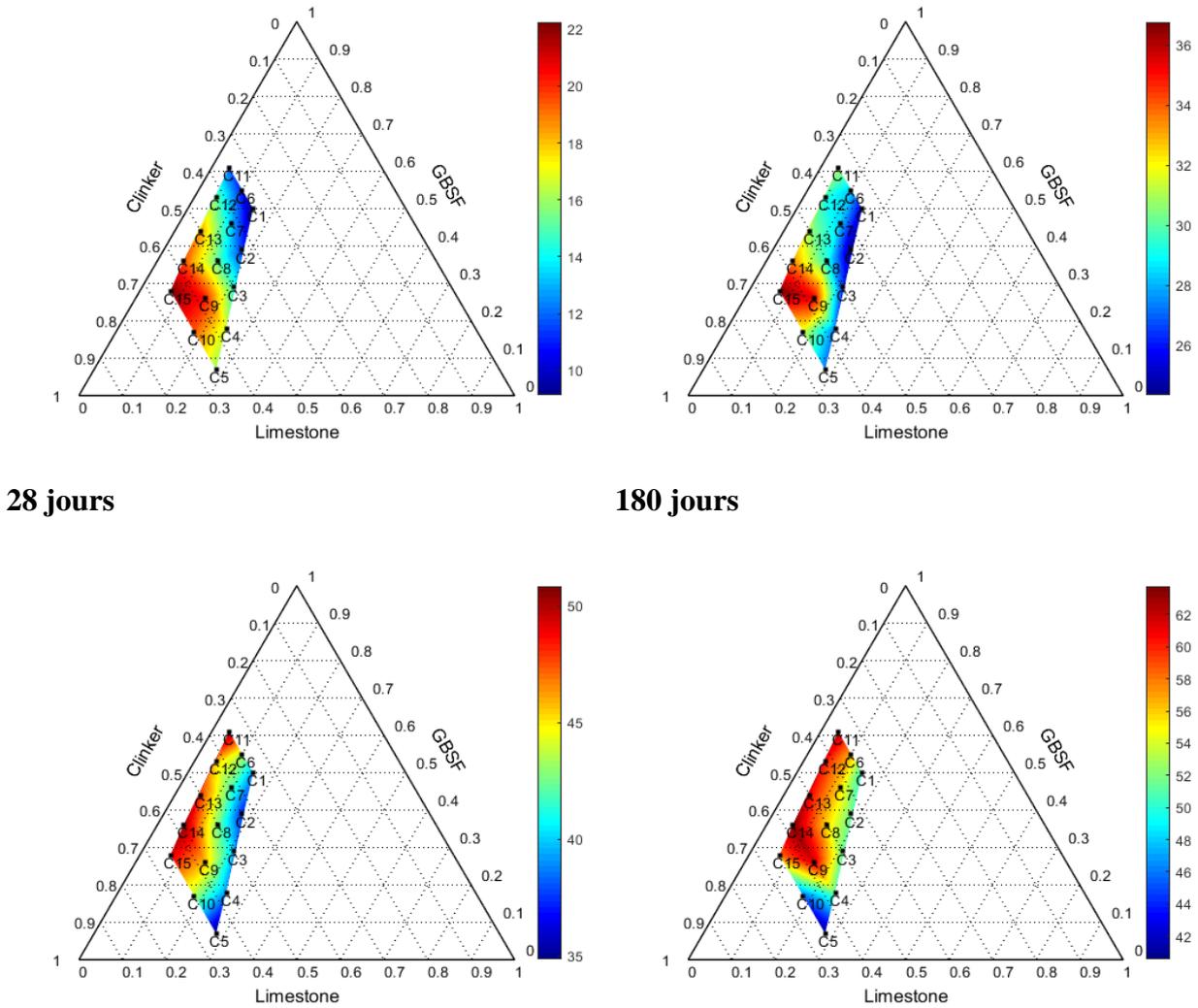
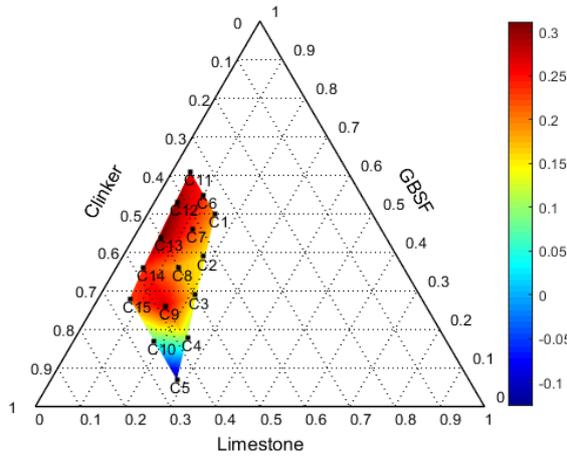


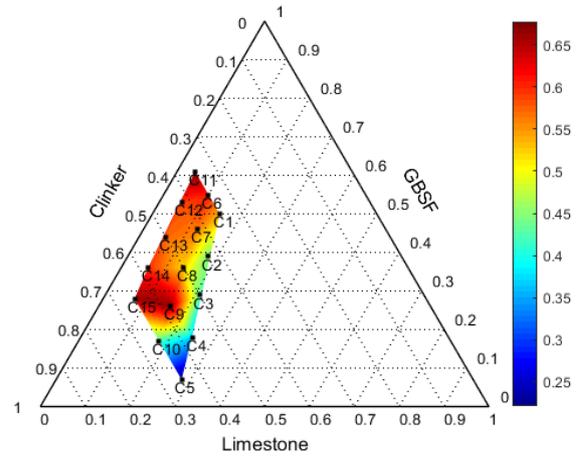
Figure 2.24. Evolution de la résistance à la compression des liants étudiés à 2, 7, 28 et 180 jours.
Les barres de couleur indiquent la valeur des résistances à la compression en MPa

L'ajout du calcaire jusqu'à 15 % permet d'obtenir des coefficients $\chi_{B,S+LL}$ à 28 jours supérieurs à 0,7, ces derniers sont équivalents voire même meilleurs que le coefficient de prise en compte des cendres volantes k défini dans l'expression du liant équivalent au sens de la norme NF EN 206), connu pour son activité pouzzolanique. Pour certaines compositions ternaires (C11, C14) on obtient des $\chi_{B,S+LL}$ supérieurs à 0,9 qui est le coefficient de prise en compte du laitier selon la même norme. Notons que le laitier, en plus de son activité pouzzolanique, a une hydraulité latente qui est à l'origine de sa réactivité importante à long terme [41]. Ceci souligne la synergie entre le laitier et le calcaire qui est optimale pour des taux faibles en calcaire. La stabilisation de l'ettringite en présence de carbonates, et les produits de réaction issus de cette synergie, notamment les carboaluminates [56], [59], [64] semblent contribuer significativement à l'amélioration des résistances mécaniques.

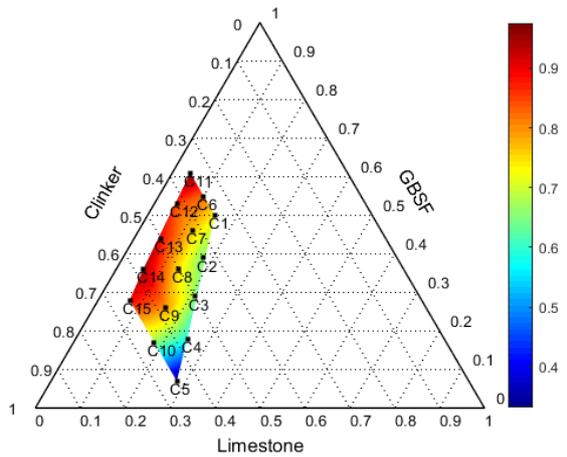
2 jours



7 jours



28 jours



180 jours

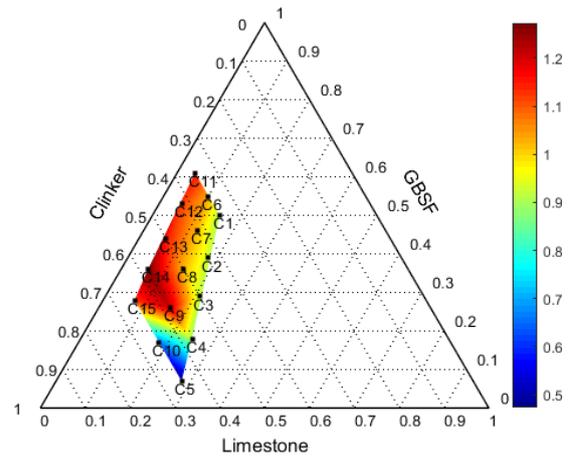


Figure 2.25. Evolution du coefficient d'activité du couple (S+LL) des liants étudiés à 2, 7, 28 et 180 jours. Les barres de couleur indiquent la valeur des coefficients d'activité

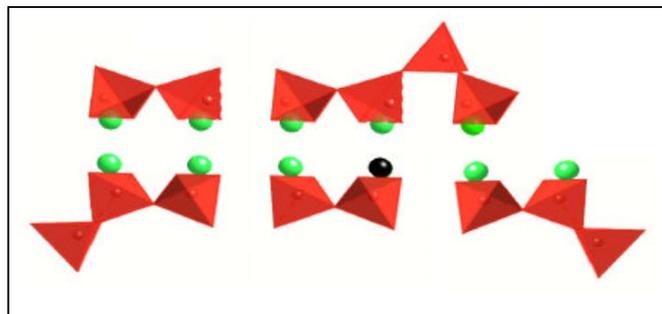


Figure 2.26. Mécanisme de la rétention du zinc dans les C-S-H proposé par Moudilou (2000) [78] (Tétraèdres de silicium, atomes de calcium (sphères claires) et atome de zinc (sphère noire))

IV.3.3. Indicateur d'intensité carbone

Le tableau 2.8 résume les facteurs d'émission et les intensités carbone des liants étudiés. Les intensités carbone (IC) des liants sont calculées aux quatre échéances (2, 7, 28, 180 jours).

Tableau 2.8. Facteurs d'émission et indicateur d'intensité carbone des liants étudiés

Liant	LL/K	Facteur d'émission (kgCO ₂ eq/kg)	IC (kg CO ₂ eq/kg/MPa)			
			2 j	7 j	28 j	180 j
C1		0,37	40,5	14,5	9,4	7,4
C2		0,42	37,7	17,4	11,4	8,2
C3	0,43	0,48	32,6	18	12	9,2
C4		0,53	32,1	19,5	13,7	10,4
C5		0,59	36,9	21,7	16,9	14,5
C6		0,37	34,3	13,2	8,6	6,6
C7		0,43	31,7	15,1	10,2	7,7
C8	0,28	0,49	32,2	16,6	11,4	8,7
C9		0,54	26,7	15,3	11,8	8,8
C10		0,6	30,8	18,9	13,8	13,1
C11		0,38	31,9	12,2	7,5	6
C12		0,44	27,9	14,9	9,6	7,2
C13	0,11	0,49	26,6	16	10,3	8,1
C14		0,55	28,1	16,4	10,9	8,6
C15		0,61	27,2	16,5	12,3	10,4
CEM I	0	0,88	24,5	20	16,9	16,1
CEM II/A	0,11	0,8	24,3	18,5	15,7	15,2
CEM III/A	-	0,38	42,1	18,4	9,8	7,3

A deux jours, les liants à LL/K = 0,11 ont l'IC le plus faible. Les données du tableau 2.8 montrent que l'IC est proportionnel à la teneur en clinker sauf pour le C5 et le C10 pour lesquels l'IC est relativement élevé. Une teneur en calcaire importante ralentit l'hydratation du clinker et empêche le développement des résistances à court terme. Les résistances au jeune âge dépendent majoritairement de la teneur en clinker et il semble que le facteur d'émission faible des ciments à taux de clinker faible n'est pas suffisant pour compenser leurs faibles performances mécaniques.

A partir d'une semaine, on constate une forte corrélation entre la teneur en laitier et l'IC avec une tendance linéaire négative (figure 2.27). Cela s'explique par la réaction pouzzolanique du

laitier qui s'active à partir d'une semaine d'hydratation et contribue significativement à l'amélioration des résistances mécaniques sans pour autant alourdir son émission carbone. En outre, on voit d'après la figure 2.25 que la combinaison du laitier avec le calcaire met en valeur ce dernier en améliorant les $\chi_{B,S+LL}$. D'ailleurs une forte corrélation entre $\chi_{B,S+LL}$ et l'IC est constatée (figure 2.28) et met en évidence le rôle important de la réactivité des additions à réduire le coût carbone des liants, et l'intérêt d'exploiter la synergie entre les additions pour améliorer la réactivité globale du couple. Ainsi, la réactivité des additions peut être un levier important pour la réduction des émissions carbone du ciment tout en visant de bonnes performances mécaniques.

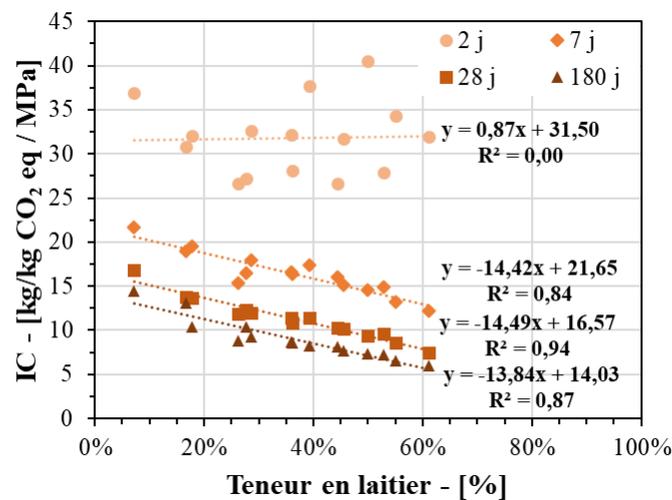


Figure 2.27. Corrélation entre la teneur en laitier et le coût carbone des liants étudiés

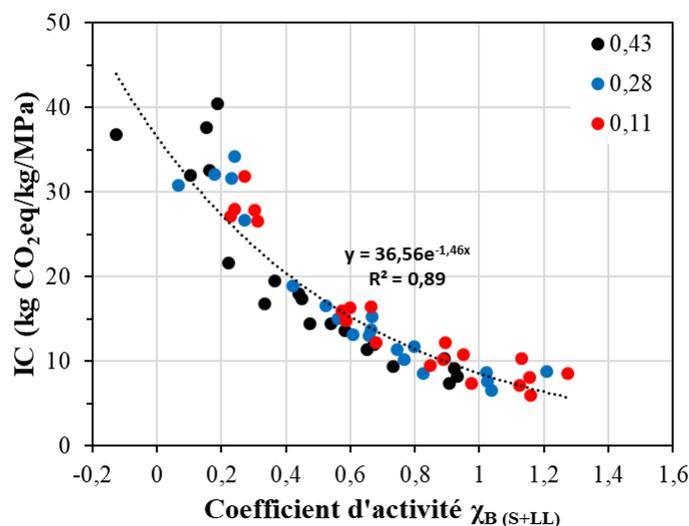


Figure 2.28. Corrélation entre le coefficient d'activité du couple S+LL et les intensités carbonées des liants étudiés (la légende indique les valeurs des rapports LL/K des liants)

Ces analyses ont permis de mettre en lumière les tendances suivies par le coefficient d'activité du couple d'addition (laitier-calcaire), les résistances mécaniques et les intensités de carbone

des liants étudiés. Elles confirment également l'intérêt de ces systèmes ternaires, même pour un calcaire qui semble avoir un effet négatif sur l'hydratation du clinker. Notre prochain objectif sera de sélectionner parmi ces quinze compositions, cinq compositions qui présentent des propriétés et des paramètres de composition intéressants à étudier ultérieurement.

IV.3.4. Choix des liants de la campagne expérimentale principale

A la lumière de l'analyse des données de résistances mécaniques des 15 liants ternaires étudiés, les liants suivants ont été sélectionnés pour la suite de la campagne expérimentale : C1, C3, C4, C9, C14 avec les deux références CEM II/A à 10 % du calcaire et CEM III/A à 65 % de laitier. Ces ciments sont présentés dans le diagramme ternaire de la figure 2.29.

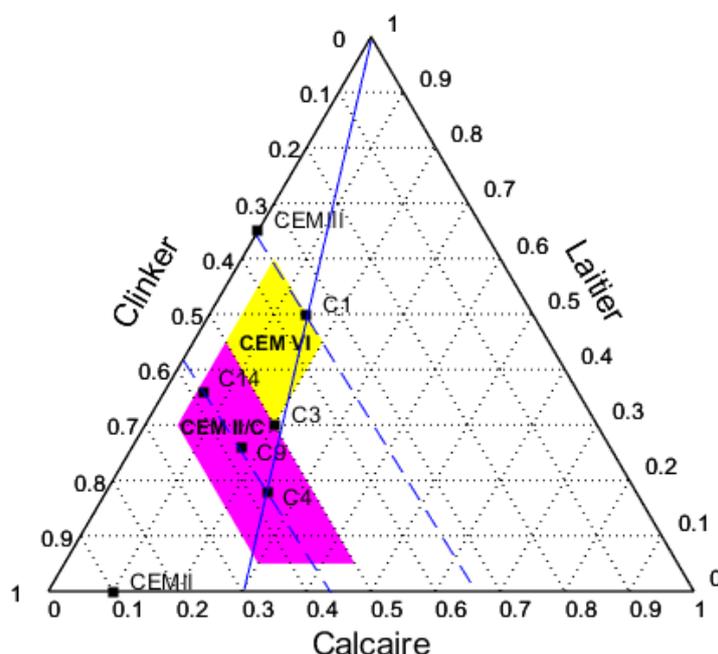


Figure 2.29. Ciments sélectionnés pour la suite de la campagne expérimentale

Ce choix est basé sur les justifications suivantes :

- C1 et CEM III/A avec la même teneur en clinker de 35 %. Nous avons constaté que le remplacement du laitier par du calcaire jusqu'à 15 % n'affecte pas significativement la résistance mécanique tout en réduisant sensiblement l'impact carbone par la substitution du laitier par du calcaire dans le C1 par rapport au CEM III/A.
- C1, C3 et C4 avec des teneurs importantes en calcaire (à rapport LL/K = 0,43). Nous avons remarqué qu'ils ont des performances mécaniques très proches à partir de 28 jours malgré leur taux de clinker et leur coefficient d'activité (S+LL) différents. Toutefois, il reste important de comprendre l'origine de ces coefficients d'activité. En plus, ces liants sont très avantageux d'un point de vue environnemental vu que le calcaire a l'empreinte carbone la plus faible. D'ailleurs, la composition de ces liants correspond à la limite maximale de la teneur en calcaire de la nouvelle norme (qui est de 20 %) voire même la

dépasse pour le C4. Ainsi, la question sur le potentiel de durabilité des bétons à base de ces liants s'impose d'autant plus que peu de données sur leur durabilité existent dans la littérature.

- C9 et C14 avec la même teneur en clinker de 57 %. Ils se distinguent par leur résistance mécanique et leur coefficient d'activité (S+LL) remarquables à toutes les échéances en plus de leur coût carbone avantageux par rapport aux performances qu'ils présentent. Ces deux liants et le C4 ont la même teneur en clinker. Etudier ces trois compositions en plus du CEM III/A et du C1 mettra l'effet du calcaire en évidence pour deux taux de substitution différents.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons d'abord effectué une revue de la littérature sur l'hydratation et le développement de la microstructure et des résistances mécaniques des liants binaires et ternaires. Ensuite, nous avons proposé et validé une démarche de fabrication de liants composés à base de clinker-laitier-calcaire (K-S-LL). Ces liants sont fabriqués à partir d'un CEM I, CEM II/B-LL, d'un laitier moulu non sulfaté et d'un gypse de cimenterie, dont le taux est régulé afin d'obtenir une bonne hydratation des phases cimentaires. Le procédé de fabrication des ciments à l'échelle du laboratoire par mélange de poudres a été validé en se basant sur les résultats des analyses chimiques des mélanges par spectrométrie à la fluorescence X. Un large spectre de liants ternaires se positionnant majoritairement dans la zone des nouveaux ciments de la norme NF EN 197-5 avec quelques compositions hors norme ont été sélectionnés pour une étude préliminaire. L'impact environnemental des liants ternaires (K-S-LL) a été évalué et un facteur d'émission tenant compte de l'allocation carbone économique du laitier a été retenu. L'effet du calcaire contenu dans le CEM II/B-LL sur l'hydratation du clinker a été évalué en le comparant à un calcaire de granulométrie comparable. Notre étude a montré que le calcaire (provenant du CEM II/B-LL) a un effet défavorable sur l'hydratation du clinker et une présence d'éléments retardateurs d'hydratation dans ce dernier a été supposée. L'impact de la composition des liants ternaires sur leur résistance mécanique et sur le coefficient d'activité des additions a été analysé par des cartographies dans des diagrammes ternaires. Les conclusions suivantes se dégagent des résultats obtenus :

- Les résistances au jeune âge dépendent majoritairement de la teneur en clinker et le calcaire utilisé semble retarder le développement des résistances à court terme,
- L'effet défavorable du calcaire est dissimulé en présence du laitier à partir de 7 jours,
- La synergie entre le laitier et le calcaire est optimale pour des taux faibles en calcaire,
- L'ajout du calcaire jusqu'à 15 % permet d'améliorer la réactivité des additions par rapport à un ciment binaire avec du laitier seul.

Nous avons constaté que les intensités de carbone des liants étudiés dépendent fortement de la teneur en laitier à partir de 7 jours et une décroissance de ces intensités en fonction des coefficients d'activité des additions.

Suite à cette analyse, 5 liants ternaires ont été retenus pour une étude plus approfondie de leur hydratation, microstructure et durabilité.

CHAPITRE 3 : HYDRATATION ET PERFORMANCES MECANIQUES DES LIANTS TERNAIRES

Sommaire

I. Introduction.....	52
II. Programme expérimental	52
II.1. Composition et préparation des bétons et pâtes.....	53
II.2. Résistance et module élastique en compression des bétons	56
II.3. Hydratation et microstructure	56
III. Résultats et discussion	60
III.1. Hydratation.....	60
III.1. Propriétés mécaniques et microstructure.....	68
IV. Conclusions.....	75

I. Introduction

La revue de littérature effectuée dans le chapitre précédent a permis de comprendre les différents aspects d'hydratation et de développement de microstructure des liants binaires et ternaires avec laitier et calcaire. Les résultats ont mis en évidence l'influence significative de la composition des ciments en terme de teneur en clinker et du rapport calcaire/clinker (LL/K) sur les propriétés mécaniques à l'échelle des mortiers normalisés. Le calcaire utilisé, malgré son influence négative sur l'hydratation du clinker au jeune âge, semble améliorer la réactivité du laitier au bout d'une semaine d'hydratation. L'analyse de l'évolution des propriétés mécaniques et du ratio CO_2/f_c nous a permis de sélectionner cinq compositions de liants ternaires.

Ce chapitre a pour objectif de répondre à la question suivante : comment les additions (laitier et calcaire) influencent les propriétés mécaniques du béton ? Etant donné que le développement des propriétés mécaniques est lié à la cinétique d'hydratation du ciment et à l'évolution de la microstructure, la présente étude propose de suivre l'hydratation des liants composés et de tenter de lier les propriétés microstructurales du béton à sa résistance mécanique.

La campagne expérimentale vise à étudier l'hydratation de ces liants et l'assemblage des hydrates formés et de les relier à leurs propriétés mécaniques mesurées sur béton moyennant des essais de caractérisation chimique sur pâte et des essais de compression et de mesure de module élastique. Les résultats de résistance mécanique sont exploités pour calculer le coefficient d'activité des additions par la formule de Bolomey modifiée. Ce coefficient est corrélé avec les propriétés microstructurales afin d'identifier l'origine de la contribution des additions au développement des résistances mécaniques.

II. Programme expérimental

Le choix de la composition des liants étudiés permet d'étudier deux effets : effet du calcaire et celui du clinker. Ceci est mis en évidence dans le diagramme ternaire de la figure 3.1. Les liants et bétons C1, C3 et C4 ont le même rapport Calcaire/Clinker et C4, C9 et C14 ont la même teneur en clinker.

Les essais sont réalisés à deux échelles : béton et pâte. Pour que l'on puisse reproduire les mêmes conditions d'hydratation du béton à l'échelle de la pâte, le rapport E/C de 0,6 est le même aux deux échelles. Ce choix est motivé par la complexité d'interprétation des résultats d'analyses physico-chimiques telles que la DRX et l'ATG sur béton qui sont biaisées par la présence du sable et des graviers. Le programme expérimental est résumé dans le tableau 3.1.

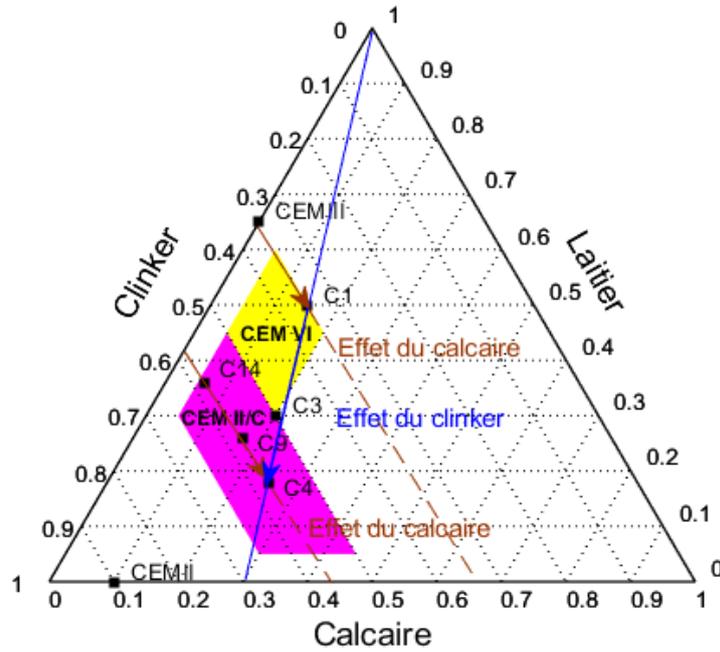


Figure 3.1. Composition des liants étudiés

Tableau 3.1. Programme expérimental

Paramètre	Moyen analytique	Matériaux	E/L	Echéances en jours					
				0	2	7	28	90	180
Résistance et module	f_c, E	béton	0,6		x		x		x
Réseau poreux	Porosimétrie au mercure								
Hydratation	Calorimétrie	pâte		←————→					
	ATG			x	x	x	x	x	x
	DRX			x	x	x	x	x	

II.1. Composition et préparation des bétons et pâtes

La composition des liants étudiés est rappelée dans le tableau 3.2 avec un taux de gypse de 3 % qui représente le pourcentage massique du gypse du mélange total. Les rapports Gypse/Clinker et Gypse/(Clinker+Laitier) sont calculés pour indiquer la quantité relative du gypse disponible pour l'hydratation des aluminates présents dans le clinker seul et dans le (Clinker + Laitier).

Tableau 3.2. Composition des liants étudiés

Liant	Clinker	Calcaire	Laitier	Gypse	Gypse / K	Gypse/(K+S)
C1 (35K50S15LL)	0,35	0,15	0,50	3,0 %	8,8 %	3,6 %
C3 (50K30S20LL)	0,50	0,20	0,30	3,0 %	6,2 %	4,0 %
C4 (57K18S25LL)	0,57	0,25	0,18	3,0 %	5,4 %	4,2 %
C9 (57K26S16LL)	0,57	0,16	0,26	3,0 %	5,4 %	3,7 %
C14 (57K36S6LL)	0,57	0,06	0,36	3,0 %	5,3 %	3,3 %
CEM II/A (10LL)	0,90	0,10	0,00	4,2 %	4,9 %	4,9 %
CEM III/A (65S)	0,35	0,00	0,64	2,9 %	8,7 %	3,0 %

II.1.1. Fabrication des bétons

La composition des bétons choisie est conforme à la norme du béton NF EN 206-1 pour une classe d'exposition XC3/XC4. Les sept bétons fabriqués ont la composition décrite dans le tableau 3.3. Le seul composant qui varie est le liant avec un dosage constant en liant égal à 313 kg/m³ (voir tableau 3.3). Les propriétés des granulats utilisés sont indiquées dans le tableau 3.4 et leurs FTP sont fournies en Annexe 2.

Tableau 3.3. Composition des bétons étudiés

	CEM II/A	CEM III/A	C1	C3	C4	C9	C14
Sable 0/4 St Colomban			434				
Sable 0/2 Bellevue Nivet			424				
Gravier 6.3/10 Nivet			1051				
Liant			313				
Eau			188				
Plastifiant Chryso 630 (% liant)	0,3	0,3	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
Volume de la pâte (l)	289	293	293	292	292	292	291
E/L			0,60				

Un plastifiant de type polycarboxylate (Chryso 630) ayant une bonne compatibilité avec les liants étudiés est utilisé. La teneur en plastifiant est ajustée pour atteindre environ 150 mm

d'affaissement de béton frais. Le pourcentage maximal du plastifiant ajouté par rapport à la masse du ciment est 0.45 %.

Tableau 3.4. Propriétés des granulats utilisés

	Sable 0/4	Sable 0/2	Gravier 6,3/10
Pétrographie	Alluvionnaire siliceux roulé	Amphibolite concassé	Amphibolite concassé
Absorption (%)	0,40	0,50	0,60
Densité (kg/m³)	2620	2960	2960

Les constituants secs sont mélangés dans un premier temps pendant 30 s dans le malaxeur ensuite l'eau est immédiatement ajoutée et l'ensemble est mélangé pendant 2 min. Un contrôle visuel de la consistance du béton est réalisé suite auquel le plastifiant est ajouté progressivement pour atteindre un affaissement d'environ 150 mm mesuré au cône d'Abram. Après l'ajout du plastifiant, le béton est malaxé pendant 1 min 30 s.

Le béton est ensuite coulé dans des moules cylindrique $\varnothing 110 \times 220 \text{ mm}^2$ qui sont conservés dans une salle humide à 20 °C pendant 24 heures, décoffrés le lendemain et conservés dans l'eau saturée en chaux à 20 °C jusqu'à échéance de l'essai.

II.1.2. Fabrication des pâtes de ciment

Une pâte de ciment est fabriquée pour chaque liant avec un rapport E/C = 0,6. Afin d'éviter des problèmes de ressuage, la gomme de Xanthane (GX), qui est un adjuvant modificateur de viscosité à base de polysaccharide, a été ajoutée à la pâte dans des proportions allant de 0,6 à 1,2 % en masse par rapport à la fraction liquide. Le dosage a été optimisé pour limiter la quantité de GX dépendamment de la composition du liant. Il a été montré que la GX a un effet limité sur la réactivité des liants et l'hydratation du ciment [79].

Le malaxage de la pâte est réalisé au moyen d'un mélangeur disperseur [80]. La GX est mélangée avec l'eau pendant 5 min à une vitesse de 500 trs/min. Le tout est laissé en repos pendant 2 min. Le liant est ensuite ajouté et mélangé avec l'eau + GX à une vitesse de 750 trs/min pendant 2 min 30 s puis à une vitesse de 900 trs/min pour la même durée.

100 g de pâte sont ensuite utilisés pour la calorimétrie et le reste est versé dans des moules cylindriques en plastique de dimensions $\varnothing 27 \times 65 \text{ mm}^2$ qui sont conservés pendant 24 h dans une salle humide à 95 % HR et 20 °C, décoffrés le lendemain et conservés dans l'eau à 20 °C jusqu'à échéance d'essai.

II.2. Résistance et module élastique en compression des bétons

Un essai de compression avec extensomètre est réalisé sur 3 éprouvettes cylindriques $\varnothing 110 \times 220$ mm² à 2, 28 et 180 j selon les normes EN 12390-3 et EN 12390-13. Cet essai permet de déterminer la résistance à la compression moyenne du matériau ainsi que son module d'Young moyen. Il consiste à appliquer un effort de compression sur les éprouvettes préalablement rectifiées pour assurer un bon contact entre les plateaux de la presse et les faces de l'éprouvette. Afin de déterminer le module d'Young, avant de soumettre l'éprouvette à l'essai de compression, on la place dans une cage extensométrique munie de trois capteurs de déplacement permettant de mesurer les déplacements relatifs entre les deux anneaux de la cage (figure 3.2). Le module de Young est ensuite déterminé par la loi de Hooke dans le domaine élastique de déformation qu'on considère entre $0 < \sigma < 0,3\sigma_{\max}$ par la relation suivante:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (3-1)$$



Figure 3.2. Emplacement des capteurs LVDT autour de l'éprouvette pour la détermination du Module d'élasticité

II.3. Hydratation et microstructure

II.3.1. Calorimétrie

Cette essai est réalisé pour suivre de dégagement de chaleur d'hydratation. Cette dernière est mesurée pour les 7 liants étudiés sur des pâtes de rapport E/C = 0,60. La procédure de l'essai est présentée dans le chapitre 2.

Les résultats de l'essai sont exploités pour calculer le degré d'hydratation $\alpha(t)$. Il correspond à la fraction du ciment qui a réagi à l'instant t et il est souvent approximé par l'avancement de la

réaction ξ , que l'on peut estimer par le rapport entre la chaleur cumulée à l'instant t et la chaleur ultime dégagée à l'infini :

$$\alpha(t) \approx \xi(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\infty}} \quad (3-2)$$

La chaleur ultime Q_{∞} est déterminée en traçant la chaleur cumulée en fonction de $\frac{1}{\sqrt{t}}$. Une tendance linéaire est obtenue pour les faibles valeurs de $\frac{1}{\sqrt{t}}$ (figure 3.3) L'intersection de la fonction linéaire avec l'axe des y fourni une estimation de Q_{∞} .

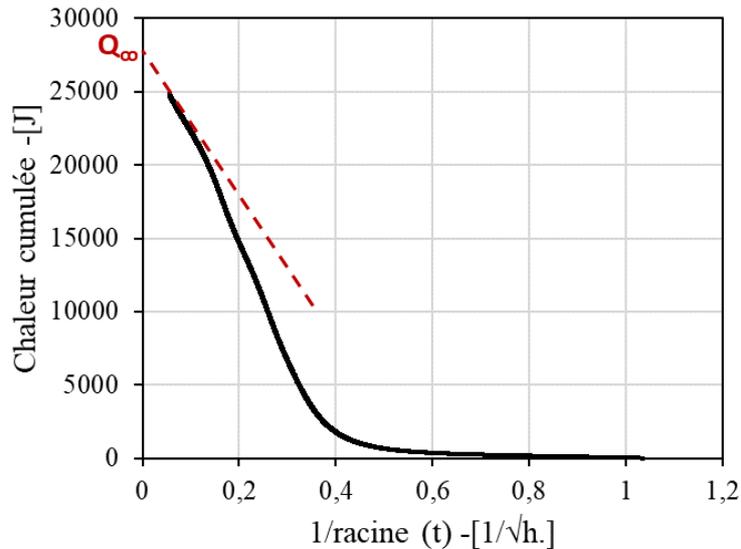


Figure 3.3. Méthode de détermination de la chaleur cumulée totale

II.3.2. Arrêt de l'hydratation

Dans la mesure du possible, les analyses chimiques sont réalisées très souvent à l'échéance exacte de l'essai. Cependant, pour des raisons pratiques et de temps, l'hydratation des pâtes est arrêtée à l'échéance considérée avant de réaliser les essais. La méthode choisie est celle d'échange de solvants [80]. Le protocole est le suivant :

- Broyage et tamisage à 1,25 mm
- Ajout d'isopropanol et mélange à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 40 min
- Filtrage sous vide par un montage de Büchner
- Séchage à 40 °C pendant environ 15 minutes pour évaporer l'isopropanol restant.
- Broyage et tamisage à 80 μ m

Afin d'évaluer l'effet de ce protocole sur les résultats, des analyses ATG ont été réalisées avant et après arrêt d'hydratation pour le liant C1(35K50S15LL) à 28 jours d'hydratation. Les courbes sont présentées dans la figure 3.4. On voit que ce protocole n'impacte ni les teneurs en portlandite et carbonates de calcium ni leur température de décomposition (voir paragraphe

suivant). On observe également qu'une grande partie du premier pic qui correspond à l'eau libre disparaît et le pic correspondant à la décomposition des C-S-H et de l'ettringite persiste.

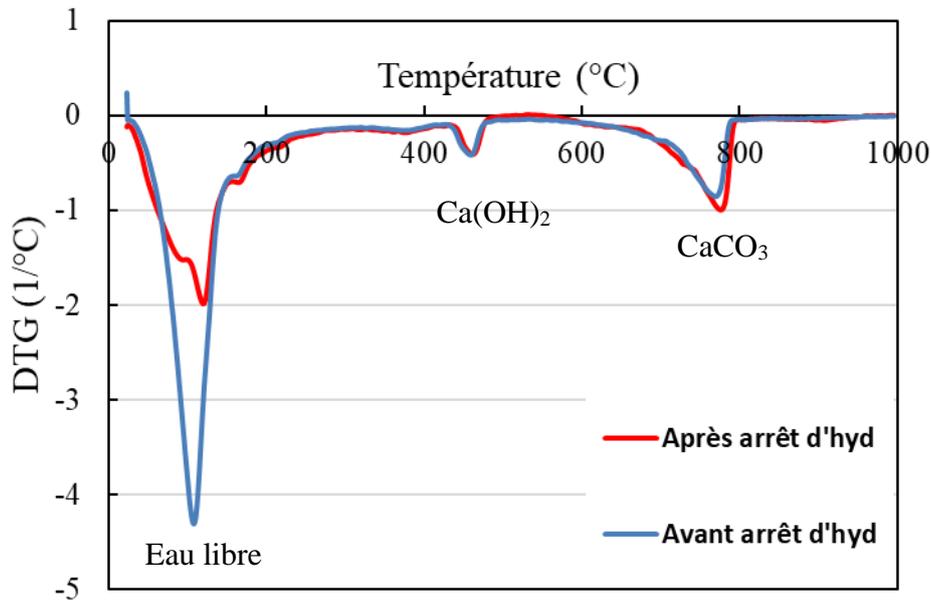


Figure 3.4. Effet du protocole d'arrêt d'hydratation sur la composition des phases cimentaires observée par ATG

II.3.3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode d'analyse thermique qui permet de suivre l'évolution de masse d'un échantillon en fonction de la température. Chaque phase a une plage de température de décomposition caractéristique qui permet de l'identifier et de la quantifier dans l'échantillon analysé. Dans le cas de liants hydrauliques hydratés, il est possible d'identifier et de quantifier les principaux produits d'hydratation. En plus de la perte d'eau résultant de la décomposition des phases hydratées, il est aussi possible de détecter le dégagement du CO₂ provenant de la décomposition des carbonates de calcium par exemple. L'identification des dégagements gazeux associés aux pertes de masse est possible grâce au couplage de l'ATG avec la méthode de spectroscopie de masse (analyse synchronisée).

L'analyse est réalisée sur environ 50 mg de poudre broyée à 80 µm après arrêt d'hydratation. La plage de température est de 20 °C à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min, sous balayage de diazote pour neutraliser le milieu de l'essai. L'appareil utilisé est un thermogravimètre NETZSCH STA 449 F3 couplé à un spectromètre de masse permettant la détection des gaz émis (ici H₂O et CO₂). La variation de masse est indiquée en pourcentage de la masse initiale introduite dans le creuset.

La perte d'eau entre 400 °C et 550 °C est attribuée à la décomposition de la portlandite (CH). Elle est estimée en utilisant la méthode tangente [23]. La teneur en portlandite est ensuite calculée en utilisant les masses molaires de CH et d'eau et rapportée à la masse de ciment

anhydre qui reste après un chauffage à 900 °C. Le CO₂ qui se décompose à partir du calcaire initial (L_{ini}) présent dans le ciment s'ajoute à la masse de l'anhydre par l'équation 3-3 :

$$m_{anh} = m_{900^{\circ}C} + L_{ini} * \frac{M_{CO_2}}{M_{CaCO_3}} \quad (3-3)$$

Avec $m_{900^{\circ}C}$ la masse à 900 °C, L_{ini} la teneur en calcaire du liant, M_{CO_2} et M_{CaCO_3} les masses molaires de CO₂ et CaCO₃ respectivement.

La perte d'eau entre 40 °C et 400 °C est attribuée à la décomposition des C-S-H, de l'ettringite, de l'AFm et des carboaluminates, elle est déterminée par variation de masse. Cette dernière en plus de la perte d'eau entre 400 °C et 550 °C déterminée par la méthode tangente, fait référence à l'eau liée totale.

Un essai de répétabilité sur trois échantillons est réalisé. Les résultats sont présentés dans la figure 3.5. L'incertitude sur la teneur en CH était de ± 4 % de la valeur moyenne, et l'incertitude sur la teneur en en eau liée était de ± 2 % de la valeur moyenne.

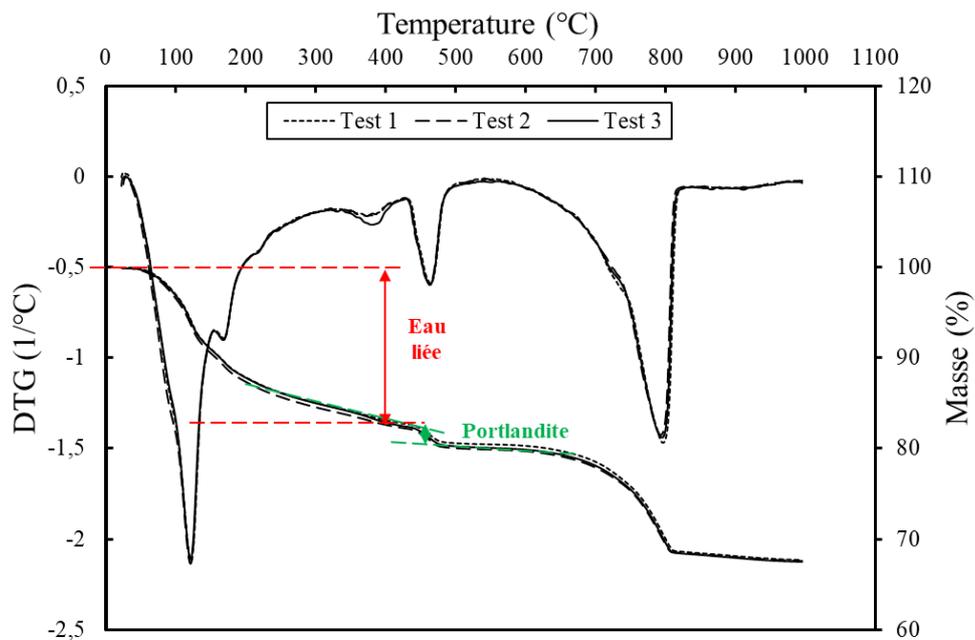


Figure 3.5. Essai de répétabilité de l'ATG pâte de ciment C14(57K36S6LL) à 180j d'hydratation

II.3.4. Identification des phases par DRX

Les températures de décomposition de certains hydrates se chevauchent sur des plages de températures rendant ainsi difficile l'identification des phases par l'ATG, d'où l'intérêt de réaliser des analyses par Diffraction des Rayons X (DRX).

Les phases cristallines sont identifiées à partir des diffractogrammes obtenus de rayons X sur poudre. Les analyses sont réalisées sur des échantillons de pâte hydratée broyée finement au mortier et tamisée à un diamètre de 80 µm. L'instrument utilisé est un diffractomètre Malvern Panalytical Aeris utilisant une source CuK α . Le programme de balayage consiste à tourner entre 7 et 70 °2 θ avec un pas de 0,01 °2 θ et 480,165 ms par pas.

III. Résultats et discussion

III.1. Hydratation

III.1.1. Effet du filler calcaire

La figure 3.6 présente le flux de chaleur d'hydratation du clinker des liants C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) à 35 % de clinker et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) à 57 % de clinker ainsi que leur degré d'hydratation. On remarque que le pic principal d'hydratation – pic de réaction des silicates (1^{er} pic) – est atténué en présence du filler calcaire et cette réduction est proportionnelle à la teneur en calcaire du liant.

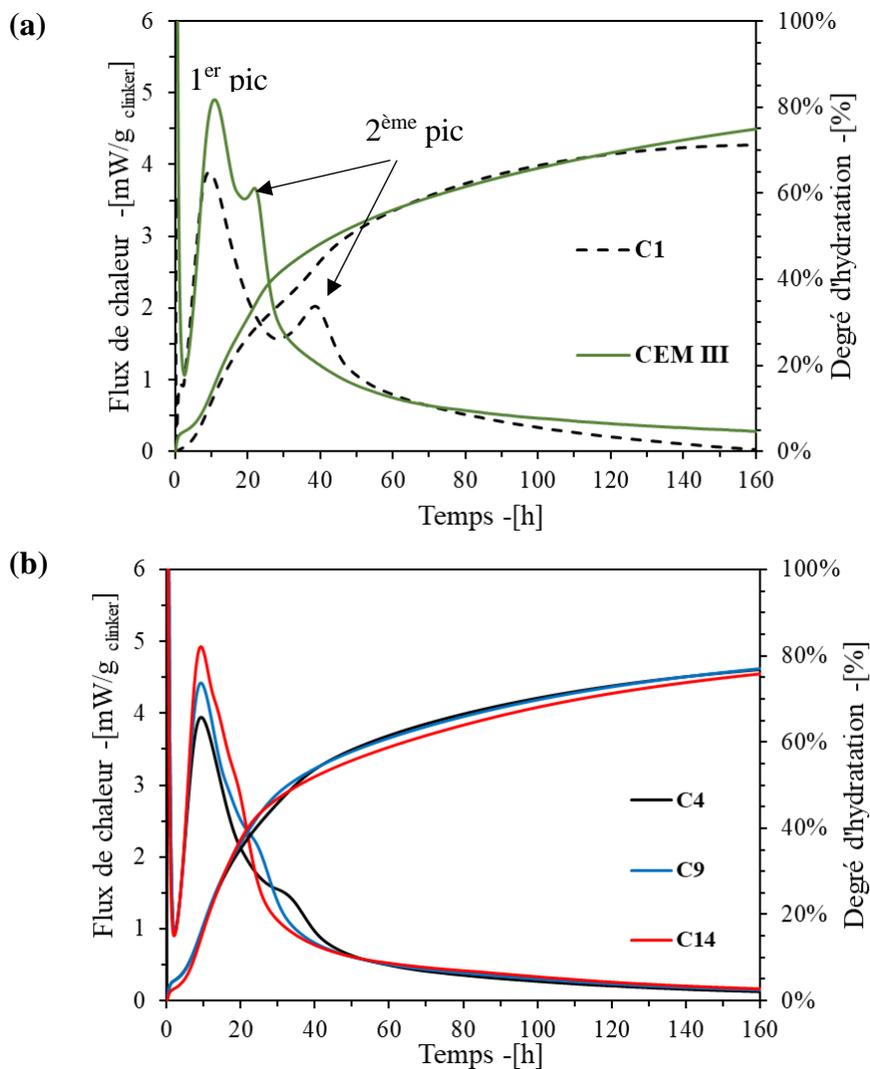


Figure 3.6. Effet du calcaire sur la chaleur d'hydratation et le degré d'hydratation des liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S), (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL)

Ceci est dû à l'effet retardateur du calcaire utilisé sur l'hydratation du clinker qui a été constatée au chapitre précédent et qui peut être provoqué par la présence d'éléments retardateurs comme

le zinc [32]. Le second pic d'hydratation – pic de réaction des aluminates – déclenché par l'épuisement des sulfates est d'autant plus précoce que le rapport Gypse/ (Clinker + Laitier) est faible (tableau 3.2). Son amplitude est d'autant plus importante que ce ratio est élevé. Ceci suggère que les aluminates présents dans le laitier sont aussi réactifs aux premières heures d'hydratation et se combinent avec le gypse pour former l'ettringite comme on peut le voir dans l'analyse DRX des liants CEM II/A (10LL) et C1(35K50S15LL) à 2 jours dans la figure 3.7.

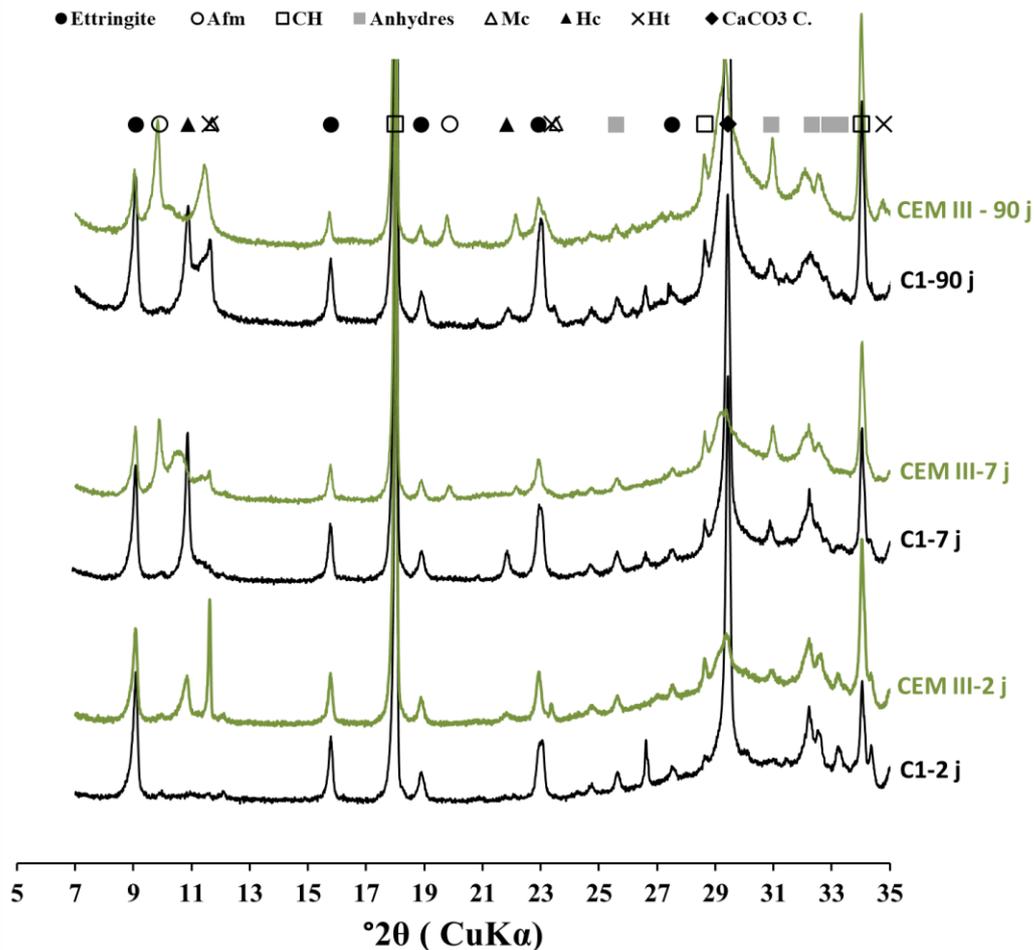


Figure 3.7. Spectre DRX des liants hydratés C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) à 2, 7 et 90 jours

Zhou et Zhang (2021) [30] attribuent la différence du flux d'hydratation du Clinker + Laitier et Clinker + Gypse de même granulométrie à la réaction pouzzolanique du laitier. On note toutefois que cette attribution est discutable de par l'âge très précoce d'hydratation. En plus de son caractère pouzzolanique, le laitier a une hydraulicité latente et une teneur en CaO élevée contrairement aux aluminosilicates de type cendres volantes, métakaolin ou fumée de silice qui ont principalement une activité pouzzolanique. Dans le cas de nos mélanges, le laitier de par sa teneur importante en aluminates semble être réactif au jeune âge non seulement grâce à son hydratation pour former des C-S-H mais également par la réaction des aluminates.

Quant au degré d'hydratation, en comparant C1(35K50S15LL) au CEM III/A (65S), on voit que pendant les premières heures d'hydratation (15 h) les deux liants s'hydratent à peu près à

la même vitesse. L'effet retardateur du filler calcaire est visible également sur la courbe du degré d'hydratation. Au bout de 15 heures, la réaction du C1(35K50S15LL) est décélérée ; la pente est moins raide comparée à celle du CEM III/A (65S), la même chose est constatée pour le C4(57K18S25LL) par rapport au C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) mais avec une faible ampleur. Après le pic d'épuisement des sulfates, le degré d'hydratation du C1(35K50S15LL) suit de nouveau celui du mélange CEM III/A (65S). Ceci peut être attribué à la formation intense d'ettringite pendant ce pic pour ce ciment [81] avec du calcaire qui permet de stabiliser l'ettringite [54].

Le pic d'ettringite dans le spectre DRX semble effectivement plus intense dans le mélange C1(35K50S15LL) que dans le CEM III/A (65S) confirmant ainsi sa forte formation pour ce liant au jeune âge. Au bout de 120 h d'hydratation, l'hydratation du C1(35K50S15LL) commence à présenter un pallier tandis que celle du CEM III/A (65S) semble toujours évoluer. En effet, différentes phases se forment pour le CEM III/A (65S) dès le jeune âge (figure 3.7) comme les monocarboaluminates (Mc) et hémicarboaluminates (Hc). Quoique ce liant ne contient pas le calcaire, le calcaire peut provenir du CEM I, le même résultat a été mis en évidence dans les travaux de Zajac et al. (2018) [43]. Des traces de calcite sont d'ailleurs détectées dans le spectre DRX du CEM I en annexe 3, et qui peuvent être à l'origine de la formation des carboaluminates.

Sur la figure 3.8, on peut apprécier l'effet du calcaire sur l'évolution de la teneur en eau liée et en portlandite des liants C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) à 35 % de clinker et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) à 57 % de clinker.

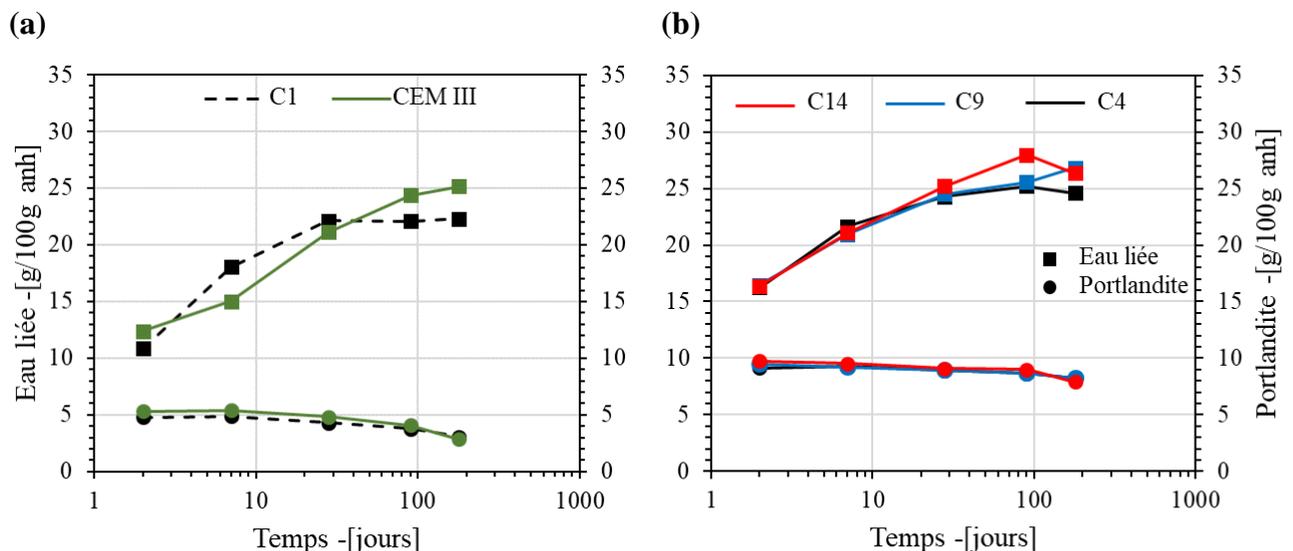


Figure 3.8. Effet du calcaire sur l'évolution de la teneur en eau liée et la teneur en portlandite des liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL)

Ceci est analysé dans la figure 3.9 qui montre la *Variation de CH*, calculée comme la quantité de CH consommée par rapport à la même quantité de ciment Portland hydraté. Cette notion a

été initialement utilisée dans les travaux de Lenormand et al. (2015) [82]. Elle est calculée par l'équation 3-4 :

$$\text{Variation de } CH = CH(\% p, t) - \% p * \frac{CH(CEMII, t)}{0,9} \quad (3-4)$$

Où p est le pourcentage de clinker dans le liant, CH (% p, t) est la teneur en portlandite du liant à % p de clinker à l'échéance t, et CH(CEM II/A (10LL), t) est la teneur en portlandite du CEM II/A (10LL) à la même échéance.

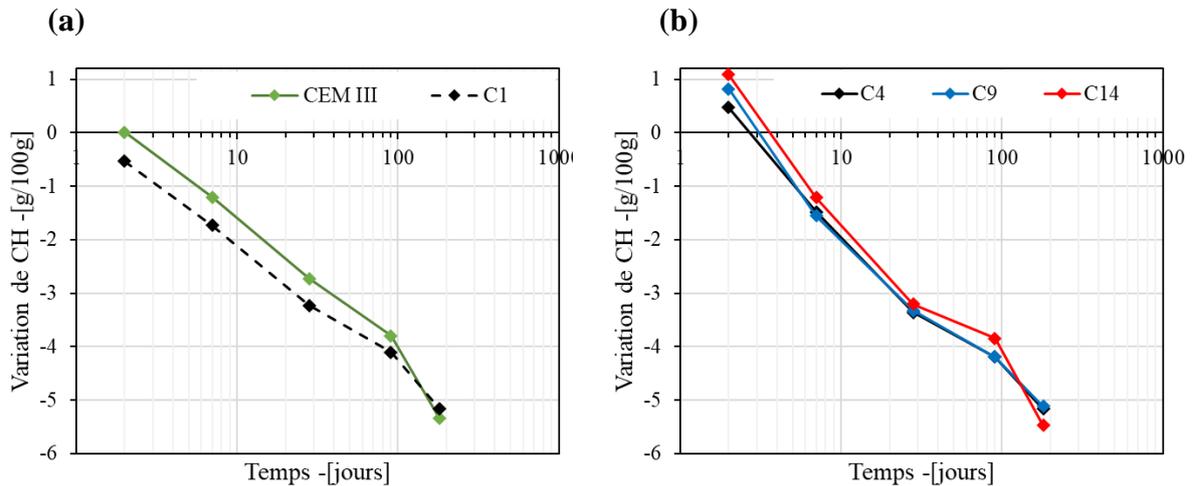


Figure 3.9. Variation de la portlandite pour les liants (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et (b) C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL)

En effet, on voit dans la figure 3.9.a que la quantité de CH consommée par pouzzolanicité du CEM III/A (65S) est légèrement moins importante (de l'ordre de 0,5 %) que celle consommée par le C1(35K50S15LL). On observe la même tendance (en fonction de la teneur en laitier) sur la figure 3.9.b. Ceci peut être dû à deux effets potentiels : a- La finesse du laitier qui améliore son effet de nucléation au jeune âge, b- L'amélioration de l'hydratation du laitier induite par le calcaire, mise en évidence dans la revue bibliographique du chapitre précédent. On observe bien à 7 et 28 jours (figure 3.8) que la teneur en eau liée du C1(35K50S15LL) est plus élevée que celle du CEM III/A (65S) sachant que l'eau liée qui provient de la décomposition de CH est la même pour les deux liants. La différence peut donc être attribuée à la décomposition des C-A-S-H formés par réaction secondaire du laitier. En effet, les C-(A)-S-H étant une phase amorphe, leur présence est détectée dans un spectre DRX par un bombement autour de $2\theta = 30^\circ$ (figure 3.7).

Sur la figure 3.7 on observe un bombement plus prononcé pour le C1(35K50S15LL) comparé au CEM III/A (65S), confirmant ainsi la synergie entre le calcaire et laitier qui fait que l'hydratation du laitier est accélérée en présence du calcaire. La différence observée au niveau de la teneur en eau liée peut aussi provenir de la nature des phases formées et du nombre de molécules d'eau chimiquement liée par chaque phase. Selon Bizzozero et Scrivener (2015) [83] l'ettringite contient 32 molécules d'eau, les monosulfoaluminates en contiennent 12, les

hémicarboaluminates 12 et les monocarboaluminates contiennent 11 molécules [84]. Qualitativement, le C1(35K50S15LL) semble avoir une teneur plus élevée en ettringite et en hémicarboaluminates traduites par des pics plus intenses en DRX (figure 3.7). Par leur stœchiométrie, ils libèrent plus d'eau lors de leur décomposition pendant l'ATG.

Pour les liants C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) au jeune âge, une teneur élevée en calcaire ne semble pas améliorer la cinétique d'hydratation du laitier. Ceci peut être dû au rapport Calcaire/Laitier qui est de 0,3 pour C1(35K50S15LL), 1,38 pour C4(57K18S25LL), 0,62 pour C9(57K26S16LL) et 0,18 pour C14(57K36S6LL). A 90 jours, la teneur en eau liée du C14(57K36S6LL) devient plus élevée. Le spectre DRX de ces 3 liants hydratés à 90 jours (figure 3.10) montre que la nature des hydrates formés est la même avec des intensités visuellement proches, sauf pour les Hc dont le pic est relativement plus intense pour le C14(57K36S6LL) et qui contiennent plus de molécules d'eau que les Mc. En effet, en présence de carbonates de calcium, la forme la plus stable des carboaluminates est les Mc [85], [86]. Les Hc se forment en premier et à Ca/Al élevé, ils se transforment en Mc. Ceci est mis en évidence dans la figure 3.11 qui montre l'évolution temporelle des hydrates formés dans le liant hydraté C14(57K36S6LL). Cette transformation ne semble pas avantageuse en terme d'eau liée, en lien avec la stœchiométrie des deux formes de carboaluminates.

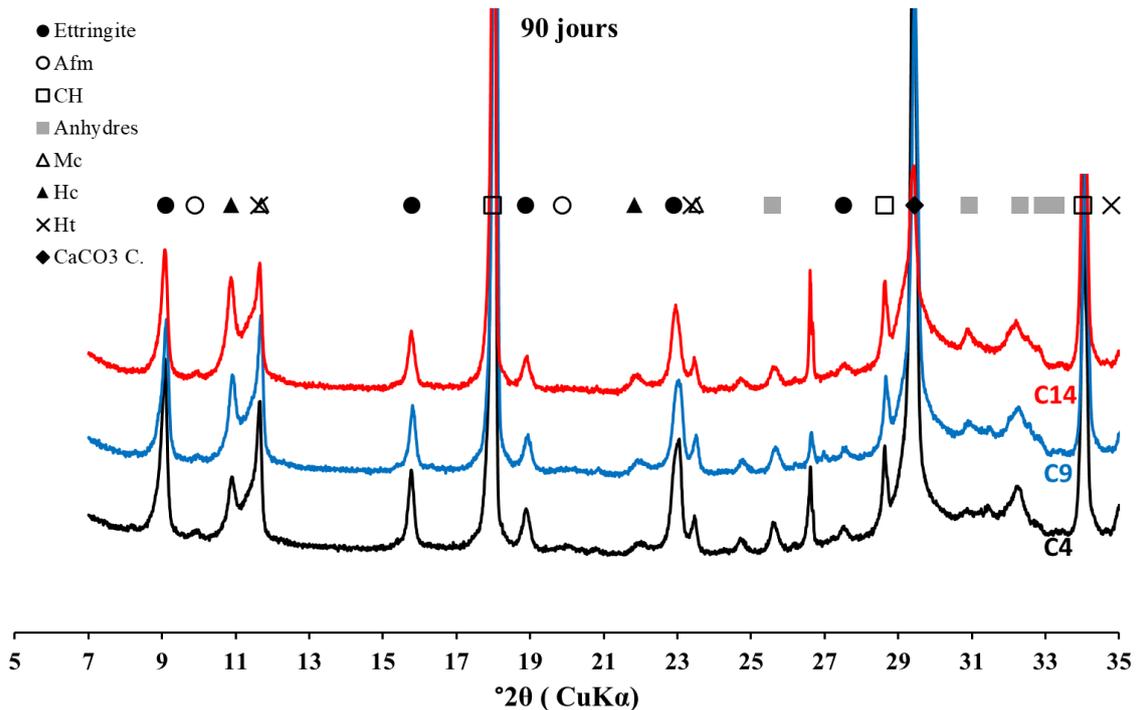


Figure 3.10. Spectre DRX des liants hydratés C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL), C14(57K36S6LL) à 90 jours

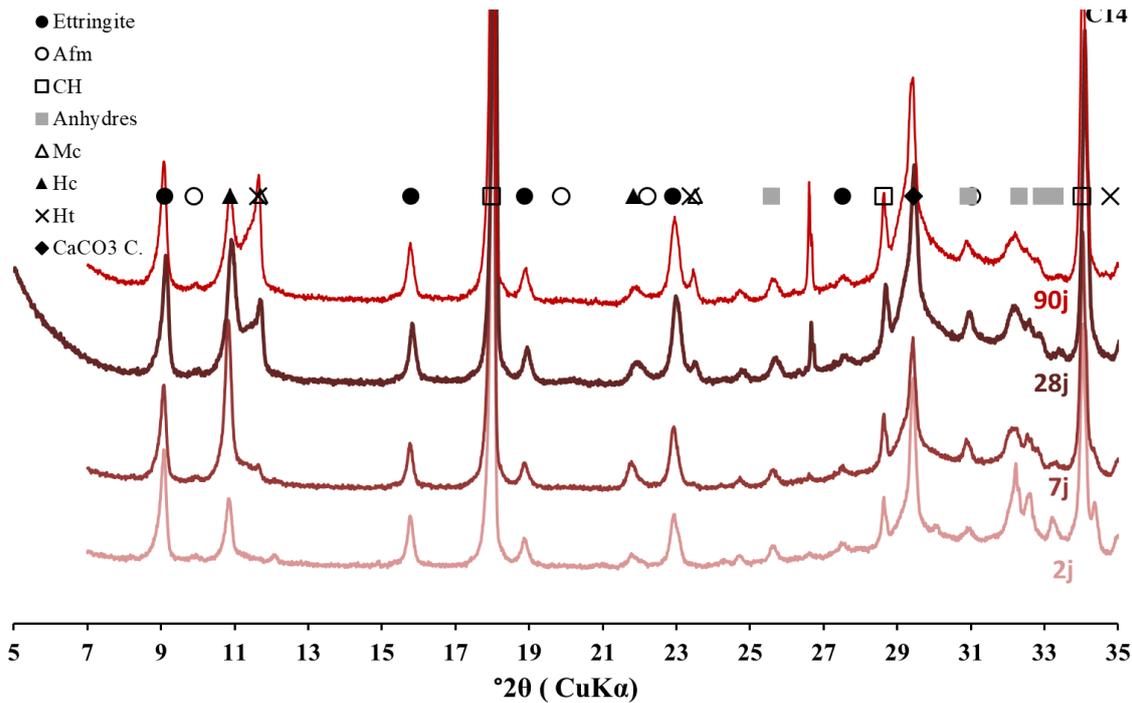


Figure 3.11. Evolution temporelle des hydrates formés dans le liant hydraté C14(57K36S6LL)

L'hydratation des ciments les plus riches en calcaire (C1(35K50S15LL), C4(57K18S25LL)) est plus rapide à court terme puis elle se stabilise vers 28 jours (figure 3.8), alors que les liants les plus riches en laitier continuent à s'hydrater. La réactivité à court terme semble notamment être liée à la formation d'Hc et à la stabilisation de l'ettringite, tandis que les réactions pouzzolaniques et la formation de C-A-S-H expliqueraient la réactivité à long terme des mélanges à rapport Laitier/Calcaire élevé. Une quantification plus précise des hydrates formés aurait pu servir à expliquer les différences observées. Aussi, la stoechiométrie des C-(A)-S-H formés à partir de la réaction secondaire du laitier est très variable. Selon Morandea (2013) [84] le nombre de molécules d'eau contenues dans les C-(A)-S-H peut varier de 2,1 à 8 dépendamment de la nature de la solution interstitielle qui est aussi fonction de la nature des composants du liant et de leur proportion dans ce dernier.

V.1.1. Effet du clinker

L'évolution du degré d'hydratation et de la chaleur d'hydratation du clinker dans les liants CEM II/A (10LL) et C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) C4(57K18S25LL) à rapport Calcaire/Clinker (LL/K) = 0,4 est illustré dans la figure 3.12. Les pics principaux d'hydratation des liants à même rapport LL/K coïncident et sont de même ampleur qui est inférieure à celle du pic principal d'hydratation du CEM II/A (10LL) dont le ratio LL/K est plus faible (0,11). Cela signifie que l'effet défavorable du calcaire sur le clinker dépend de sa proportion par rapport au clinker quelle que soit la proportion du clinker dans le liant. L'amarce du pic d'épuisement des sulfates arrive à peu près en même temps pour les 3 liants, son amplitude par contre ne semble pas dépendre des rapports Gypse/(Clinker+Laitier) et Gypse/Clinker qui

varient dans des sens opposés, ce qui suggère que les deux phénomènes se compensent quasiment : d'une part l'apparition plus tardive du pic des aluminates avec l'augmentation du dosage en sulfates, d'autre part la contribution des aluminates du laitier à l'hydratation au jeune âge.

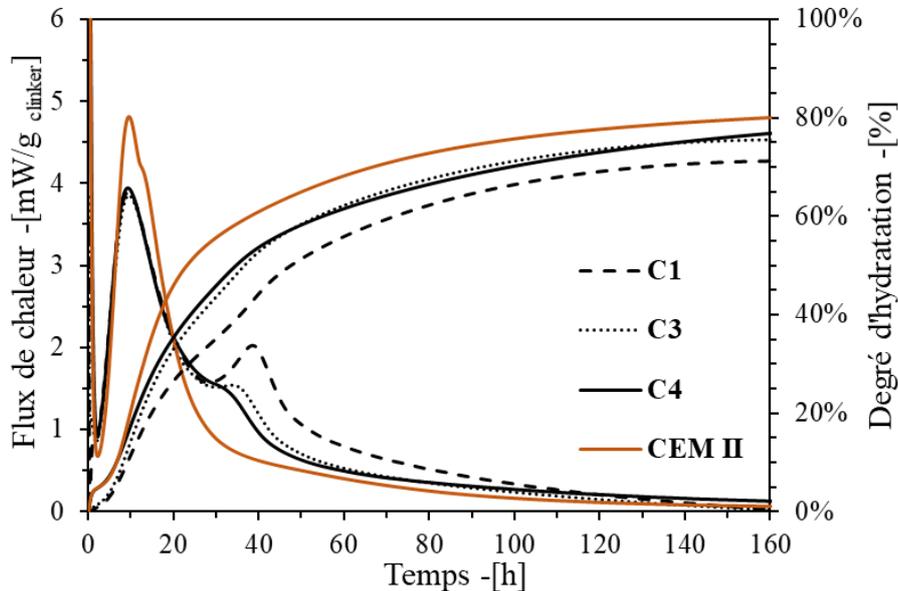


Figure 3.12. Effet du clinker sur la chaleur d'hydratation et le degré d'hydratation des liants CEM II/A (10LL), C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL)

Le degré d'hydratation du liant dépend de sa teneur en clinker. Néanmoins, on constate que la courbe du degré d'hydratation du C3(50K30S20LL) coïncide avec le liant C4(57K18S25LL). Cela s'explique par leur teneur relativement proche en clinker (50 % pour le C3(50K30S20LL) et 57 % pour le C4(57K18S25LL)) et la teneur élevée en calcaire du liant C4(57K18S25LL) de 25 % qui influence la réactivité du clinker. Cet effet semble dissimulé au bout de 140 h d'hydratation ; la pente de la courbe est plus importante pour le C4(57K18S25LL) comparé au C3(50K30S20LL).

La figure 3.13 montre l'évolution temporelle de la teneur en eau liée et en portlandite des liants CEM II/A (10LL), C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL). La teneur en CH des liants dépend principalement de leur teneur en clinker. On observe que les quantités de portlandite des liants C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) sont très proches jusqu'à 7 jours, puis la différence devient plus significative. Cela est dû à la cinétique d'hydratation du clinker pour le liant C4(57K18S25LL) qui est plus rapide après une semaine d'hydratation (figure 3.12). La teneur en portlandite des liants ternaires est décroissante avec le temps traduisant ainsi la réaction pouzzolanique du laitier contrairement au CEM II/A (10LL) pour lequel la teneur en portlandite est croissante avec le temps. L'eau liée suit une tendance opposée à la portlandite ; la différence entre l'eau liée du liant C1(35K50S15LL) et des autres liants est

relativement faible au vu des différences importantes de teneur en clinker, ainsi la teneur en eau liée est quasiment identique à long terme pour C1 et C3(50K30S20LL).

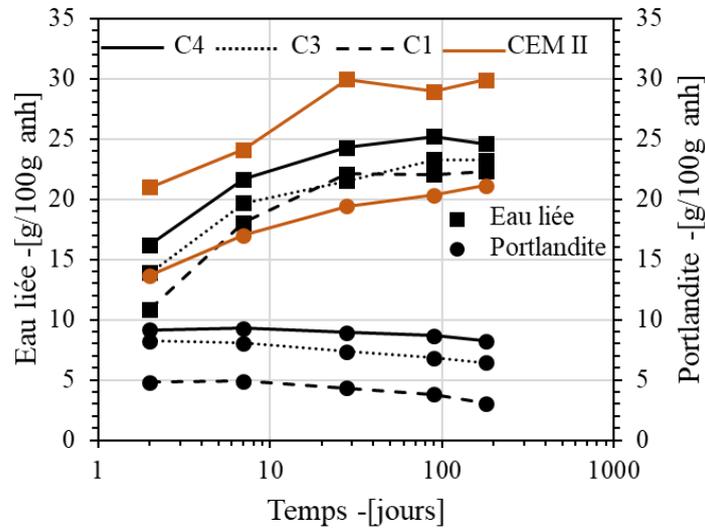


Figure 3.13. Effet du clinker sur l'évolution de la teneur en eau liée et la teneur en portlandite des liants CEM II/A (10LL), C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL), C4(57K18S25LL)

La figure 3.14 montre l'évolution temporelle des hydrates formés pour les liants C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) par DRX pour les faibles angles de diffraction. A deux jours, au niveau des aluminates hydratés, seule l'ettringite est formée, les pics des carboaluminates sont à peine détectés pour le C4(57K18S25LL) et le CEM II/A (10LL).

Les monosulfoaluminates (AFm) ne sont pas présents dans les liants étudiés, ceci est dû à la présence du calcaire qui stabilise l'ettringite et qui favorise la formation des carboaluminates d'un côté et au faible ratio Al/Ca des liants d'un autre côté, ce qui n'est pas le cas pour le CEM III/A (65S) (figure 3.7) pour lequel on constate un pic des AFm. Pour les liants ternaires, l'intensité du pic de l'ettringite est d'autant plus importante que la teneur en clinker est élevée. Au bout d'une semaine, les Hc se forment dans tous les liants sauf pour le CEM II/A (10LL) pour lequel ils semblent rapidement transformés en Mc. Pour le C3(50K30S20LL), une partie des Hc est déjà transformée en Mc à cette échéance. A 28 jours le pic des Hc est réduit en faveur du celui des Mc qui se forment grâce à la présence des carbonates de calcium. Pour le liant C1(35K50S15LL) cette transformation est faible à 28 jours ; pic Mc est très faible. A 90 jours, l'amplitude du pic des Hc diminue pour tous les liants et celle des Mc augmente.

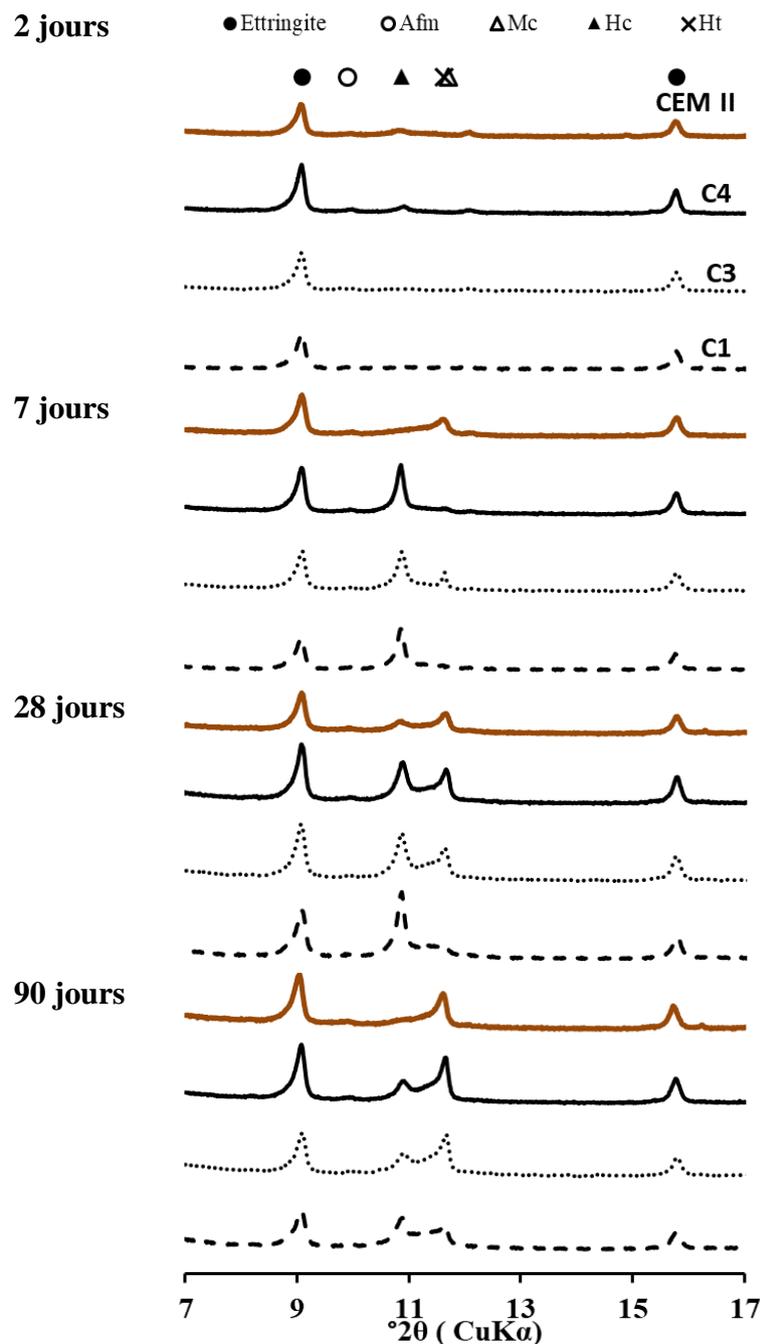


Figure 3.14 Evolution temporelle des hydrates formés pour les liants C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) par DRX pour les faibles angles de diffraction

III.1. Propriétés mécaniques et microstructure

Dans cette partie les résultats des résistances à la compression des bétons à 2, 28 et 180 jours sont présentés et corrélés avec les données d'hydratation obtenues précédemment.

La résistance au jeune âge semble bien se corréler avec l'eau liée (figure 3.15). Cependant une dispersion importante est constatée à long terme ; les liants C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL), malgré leur teneur en eau liée différentes, leur

résistance à la compression est identique au bout de 28 et 180 jours. En outre, les liants avec une teneur importante en laitier sont au-dessus de la courbe de tendance surtout à long terme. Cela signifie qu'à même teneur en eau liée, ces liants développent des résistances plus élevées.

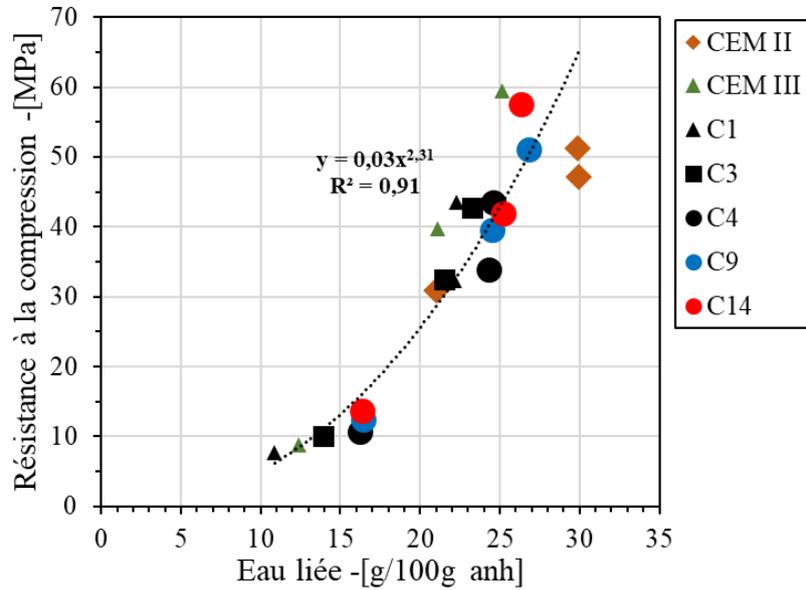


Figure 3.15. Evolution de la résistance mécanique en fonction de la teneur en eau liée de tous les liants étudiés

La figure 3.16 montre l'effet du calcaire (a) et du clinker (b) sur la dépendance de la résistance mécanique des liants de leur degré d'hydratation. Pour ceux contenant du laitier, la résistance à la compression varie d'une manière exponentielle avec le degré d'hydratation.

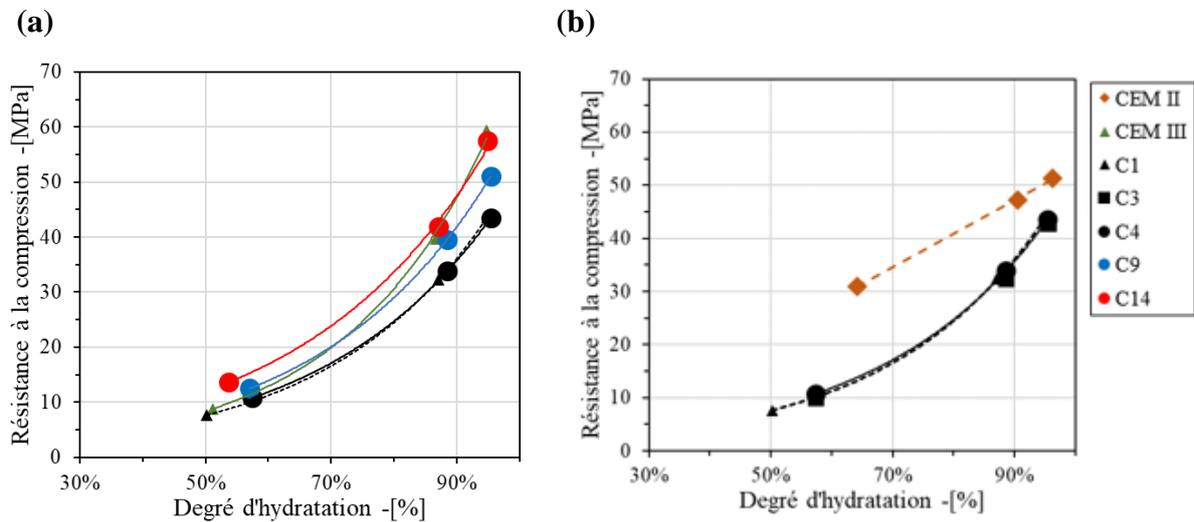


Figure 3.16. Evolution de la résistance mécanique en fonction du degré d'hydratation des liant (a) C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL), C14(57K36S6LL) à même teneur en clinker et (b) CEM II/A (10LL), et C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) à même rapport LL/K

Néanmoins, le développement des résistances mécaniques ne dépend pas de la cinétique de réaction des liants puisqu'on peut voir que pour les liants C1(35K50S15LL) et CEM III/A

(65S), et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL), le degré d'hydratation est le même mais leur résistance à la compression est différente, avec un écart qui croit avec l'âge. La loi est différente pour le CEM II/A (10LL), elle est plutôt linéaire. Une dépendance exponentielle signifie que pour des degrés d'hydratation importants (long terme), une augmentation du degré d'hydratation engendre une augmentation significative de la résistance mécanique, cela signifie que les hydrates formés à long terme, i.e. les C-(A)-S-H provenant de la réaction secondaire du laitier ont un grand potentiel de raffinement de la microstructure qui se traduit à l'échelle macroscopique par des résistances élevées. Cet effet est d'autant plus significatif que la teneur en laitier est importante comme on peut le voir pour les liants C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S) d'un côté et C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) d'un autre côté. En d'autres termes, à même degré d'hydratation l'assemblage d'hydrates formés remplit les pores d'une manière plus efficace.

L'analyse réalisée précédemment met en valeur le rôle important des additions minérales sur les phases formées et sur la microstructure, donc l'amélioration des résistances mécaniques à long terme, malgré une teneur en eau liée relativement faible par rapport à celle du CEM II/A (10LL). Ce dernier présente à long terme, des propriétés mécaniques plus faibles que celles du CEM III/A (65S) à 35 % du clinker, C14(57K36S6LL) à 57 % du clinker et une résistance comparable à celle du C9(57K26S16LL) à 57 % du clinker seulement à 180 jours. Les propriétés mécaniques des liants avec additions évoluent significativement entre 28 j et 180 jours contrairement au CEM II/A (10LL) pour lequel l'amélioration est relativement faible (de l'ordre de 4 MPa). D'où l'intérêt d'étudier les coefficients d'activités des additions contenues dans ces liants.

Afin de calculer le coefficient d'activité des additions contenues dans les ciments au niveau du béton, la résistance mécanique d'un béton à base de CEM I a été simulée à partir de celle du CEM II/A (10LL) moyennant les résultats de résistance mécaniques mesurés sur mortier. En effet, le ratio $\left(\frac{f_{c,CEM I}}{f_{c,CEM II}}\right)$ est supposé constant en passant de l'échelle mortier à l'échelle béton. Cette hypothèse a été adoptée puisque les bétons à base de CEM I et du CEM II/A (10LL) ont la même composition et contiennent les mêmes granulats ; le coefficient K_B dans la relation de Bolomey est le même pour les deux bétons, de même pour les mortiers. Ainsi, à chaque échéance la résistance du béton à base de CEM I est calculée comme suit (équation 3-5) :

$$f_{c,béton,CEM I}(t) = f_{c,béton,CEM II}(t) * \frac{f_{c,mortier,CEM I}(t)}{f_{c,béton,CEM II}(t)} \quad (3-5)$$

Les coefficients d'activité sont ensuite calculés de la même façon que dans le chapitre précédent. Contrairement à ce qui a été trouvé dans les travaux de Khokhar et al. (2010) [23] le coefficient d'activité est fonction croissante du taux du remplacement du clinker pour LL/K = 0,43, comme on peut le voir dans la figure 3.17 . Notons que dans les travaux de Khokhar et al. (2010), le laitier seul a été étudié. Ceci est dû principalement à la teneur élevée en filler calcaire surtout pour les ciments à taux de clinker important (C4(57K18S25LL)) et à la démarche du

choix des liants à LL/K constant qui fait que la proportion du calcaire augmente en fonction de leur teneur en clinker. Avec l'avancement de l'hydratation cet effet est dissimulé. On remarque aussi qu'à même teneur en clinker, l'ajout du laitier dissimule l'effet négatif du calcaire comme on peut le voir en comparant le coefficient d'activité du couple (S+LL) des liants C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL). Ce résultat est confirmé par la figure 3.18 qui montre l'évolution du coefficient d'activité du couple S+LL calculé sur mortier pour les liants à même teneur en clinker pour trois rapports LL/K (0,11, 0,28 et 0,43).

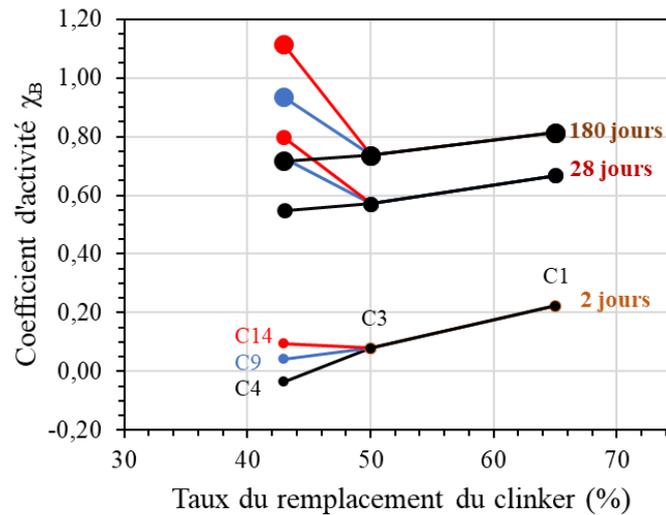


Figure 3.17. Evolution du coefficient d'activité (S+LL) calculé sur béton en fonction du taux de remplacement du clinker

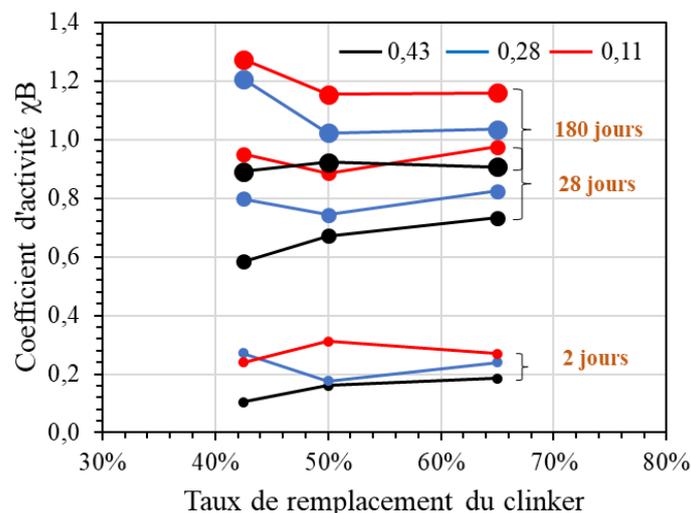


Figure 3.18. Evolution de coefficient d'activité de (S+LL) calculé sur béton en fonction du taux de remplacement du clinker pour des liants à LL/K=0.11 (rouge) LL/K=0.28 (bleu) et LL/K=0.43 (noir)

L'origine de l'amélioration du coefficient d'activité a été supposée dans un premier temps fonction de la réactivité pouzzolanique du laitier. Pour faire valider cette hypothèse, nous avons tracé χ_B en fonction de la variation de CH (équation 3-4) qui traduit l'activité pouzzolanique du laitier (figure 3.19).

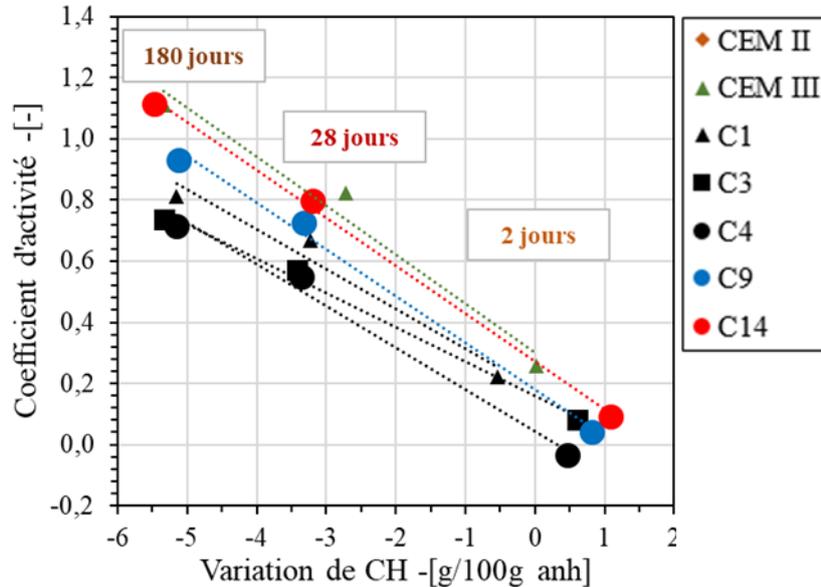


Figure 3.19. Coefficient d'activité de (S+LL) en fonction de la variation de CH (équation 3-4) des liants étudiés

Il apparait effectivement, pour chaque liant, que le coefficient d'activité est fonction linéaire de la variation de CH qui est négative pour tous les liants à partir de quelques jours. Pourtant on constate que, globalement, la variation de CH est identique pour tous les liants à partir de 28 jours. A deux jours cette grandeur est positive pour tous les liants sauf pour ceux à 35 % de clinker. Cela montre que pour ces liants, il y a une accélération de la formation de la portlandite par effet de nucléation des additions. Pour les liants à faible teneur en clinker, il y a un excès de sites de nucléation par rapport aux particules de clinker. Ces particules excédentaires ne bénéficient donc pas à l'hydratation du clinker. A long terme, on observe des variations significatives des coefficients d'activité pour des variations de CH – donc des amplitudes de réaction pouzzolanique – proches. A teneur en clinker constante (C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL), C14(57K36S6LL)), les coefficients les plus élevés correspondent aux rapports Laitier/Calcaire les plus importants. A rapport LL/K constant (C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL), C4(57K18S25LL)), le coefficient le plus élevé est obtenu pour la teneur en clinker la plus faible, ce qui confirme la tendance déjà observée dans le chapitre précédent sur la meilleure synergie de la combinaison laitier + calcaire par rapport à clinker + calcaire, avec le calcaire utilisé.

Cela signifie que la microstructure formée pour les liants est différente et elle est probablement à l'origine des variations des résistances mécaniques. Pour confirmer cela, des essais de porosité au mercure ont été réalisés sur des cubes de bétons à 180 jours. La figure 3.20 montre la

distribution de tailles des pores des bétons à base des liants étudiés (sauf le C14(57K36S6LL)). On constate l'apparition d'un petit pic aux alentours de 2 nm, ce pic correspond à la porosité des C-(A)-S-H, et son amplitude est plus importante pour le CEM III/A (65S). On remarque également que la taille d'entrée des pores critique est effectivement fonction décroissante de la teneur en laitier. Cependant, pour certains liants, notamment C3(50K30S20LL) et C9(57K26S16LL), le pic n'est pas bien défini. Par conséquent, dans ce qui suit l'analyse portera sur le rayon médian des pores, qui correspond à la taille des pores correspondant à 50 % du volume de mercure injecté. Cette grandeur a été corrélée au coefficient d'activité des additions

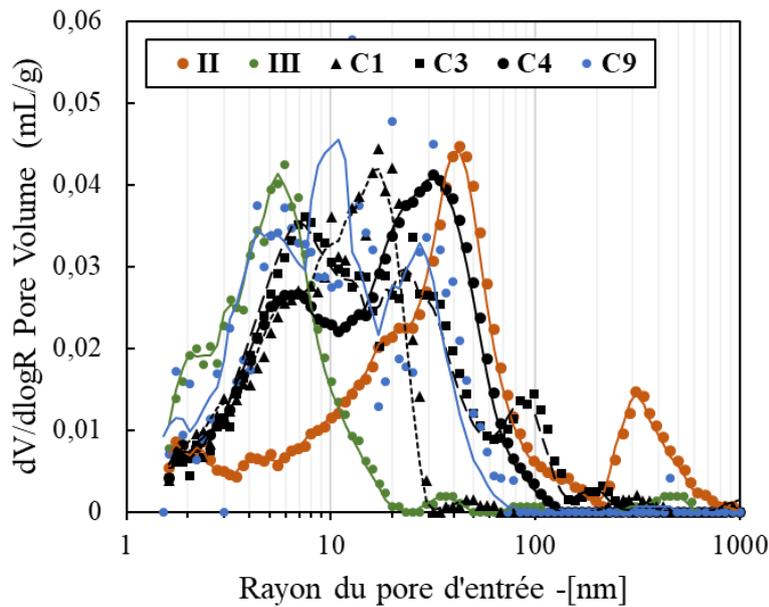


Figure 3.20. Distribution de tailles des pores des bétons à base des liants étudiés à 180 jours

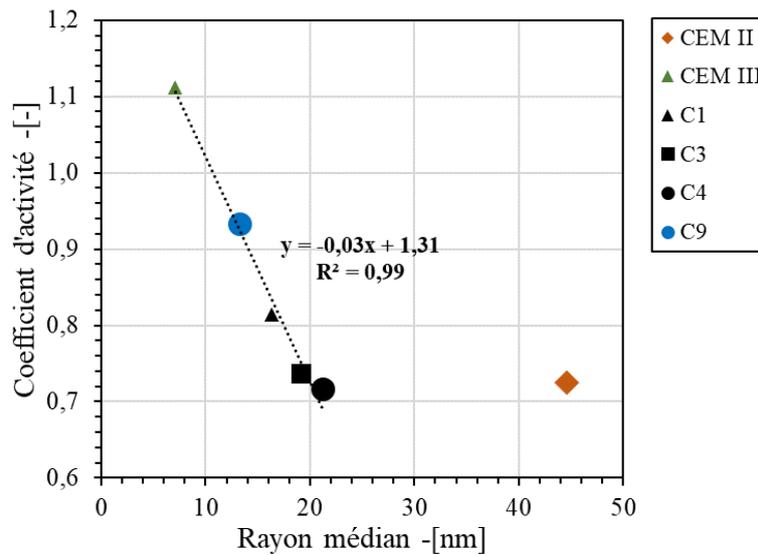


Figure 3.21. Coefficient d'activité de (S+LL) en fonction du rayon médian des pores à 180 jours.

Il apparait que pour les systèmes contenant le laitier, le coefficient d'activité des additions qui traduit la contribution des additions au développement des résistances mécaniques, est fonction décroissante du rayon médian des pores, la corrélation est d'ailleurs très forte ($R^2=0,99$). Le point correspondant au CEM II/A (10LL) est isolé et ne suit pas la même tendance. Cela est dû à la différence de la microstructure formée par les deux systèmes de liants de compositions différentes. Comme évoqué précédemment, les hydrates formés par les liants contenant le laitier semblent remplir plus efficacement la porosité, cela est confirmé par les résultats de PIM.

Les différences de composition chimique des liants influent sur la composition des C-S-H, les rapports Ca/Si des C-(A)-S-H deviennent plus faibles et les Al/Si deviennent plus élevés dans les liants au laitier par rapport aux pâtes de ciment Portland avec 10 % de calcaire qui n'apporte pas une quantité significative d'aluminates et de silice [34], [87]. Ces modifications de la composition des C-S-H ont été associées à un changement de morphologie, de fibrillaire à en forme en feuillets (foil-like) avec une diminution de Ca/Si [88], [89]. Ce changement de morphologie s'accompagne d'une modification de la microstructure qui se développe (se densifie) différemment [43]. Ainsi l'apport des additions sur la microstructure de la pâte cimentaire semble être plus qualitatif que quantitatif ; pour des quantités d'hydrates comparables, l'arrangement des hydrates dans l'espace est différent [58].

La figure 3.22 montre les résultats du module de Young des liants étudiés en fonction de leur résistance à la compression. Elle affiche également les prédictions du module de Young par la formule de l'Eurocode 2 à partir des résistances mécaniques (équation 3-6)

$$E_{cm} = 22000 \times \left(\frac{f_{cm}}{10}\right)^{0.3} \quad (3-6)$$

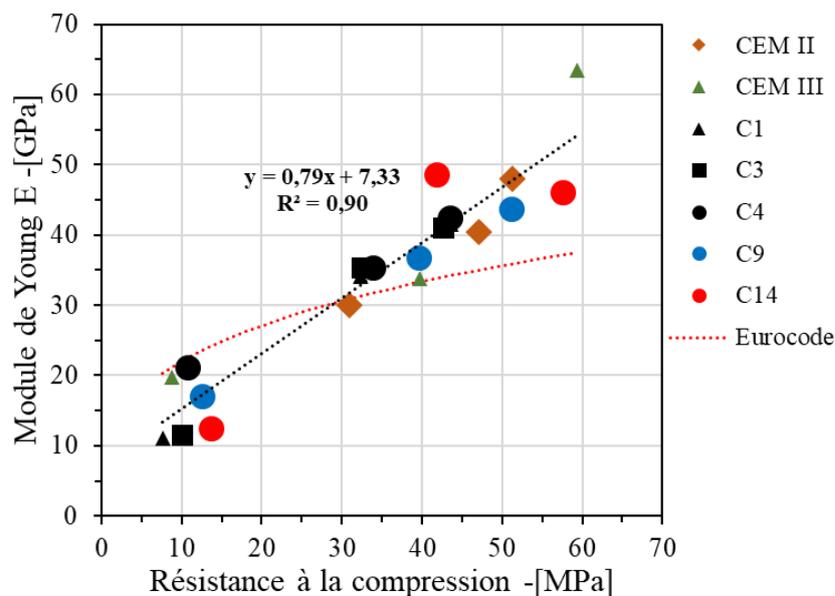


Figure 3.22. Evolution du module d'Young en fonction de la résistance à la compression des bétons étudiés

Généralement, le module de Young suit la même tendance de la résistance mécanique des liants, la tendance observée est linéaire croissante. Tout comme la résistance mécanique, les liants C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) ont le même module à partir de 28 jours. Les mécanismes qui régissent les deux propriétés semblent ici similaires. On remarque également que la tendance observée diffère des prédictions de l'Eurocode 2. En effet, les lois actuelles établies par l'Eurocode ont été élaborées à partir des données des bétons principalement à base de ciment Portland, dont le comportement diffère par rapport à des bétons à base de ces nouveaux ciments. D'où l'intérêt de mettre à jour ces lois pour couvrir le cas des bétons à base de ciments à des taux de substitution de clinker élevés.

IV. Conclusions

Dans ce chapitre, les mécanismes d'hydratation des liants binaires et ternaires sont étudiés à travers des essais de calorimétrie, d'ATG et de DRX. Ces 3 techniques nous ont permis de suivre la cinétique d'hydratation des liants, de quantifier l'eau liée et la portlandite formée, d'identifier les autres hydrates cristallins et de représenter leur évolution avec l'hydratation. Ces propriétés ont été utilisées par la suite pour comprendre l'évolution des résistances mécaniques et l'apport des additions à leur développement. Le choix des liants étudiés permet de voir l'effet de deux composants principaux – le clinker et le calcaire – qui ont des effets opposés sur l'empreinte carbone. Les résultats principaux de cette étude sont résumés dans ce qui suit :

- Le calcaire utilisé décélère l'hydratation du clinker au jeune âge et impacte négativement les coefficients d'activité, mais conduit à des coefficients d'activité intéressants à des taux de substitution du clinker par le laitier élevés ;
- La teneur en portlandite des liants dépend principalement de leur teneur en clinker, tandis que l'eau liée dépend de la nature des additions utilisées ;
- La cinétique d'hydratation et la teneur en eau liée seules ne suffisent pas pour expliquer le développement des propriétés mécaniques ;
- La réaction pouzzolanique peut être considérée à l'origine de la réactivité du couple d'additions mais elle n'est pas déterminante pour leur prédiction ;
- La microstructure et la minéralogie des hydrates formés sont deux données pertinentes pour comprendre l'apport des additions au développement des propriétés mécaniques. Le laitier semble contribuer fortement à former des hydrates qui remplissent efficacement les pores qui participent à l'amélioration des propriétés mécaniques.

Une caractérisation plus approfondie à l'aide du MEB et de la RMN aurait pu être pertinente pour confirmer certaines hypothèses relatives au rapport Ca/Si et Al/Si des C-(A)-S-H formés à partir des liants au laitier et pour analyser de manière plus détaillée la morphologie et la porosité de cette phase.

CHAPITRE 4 : DURABILITÉ DES BÉTONS A BASE DE LIANTS TERNAIRES

Sommaire

I. Introduction :.....	78
II. Etat de l'art	78
II.1. Qualification des bétons :	78
II.2. Effets des additions sur les indicateurs de durabilité et les propriétés de transport dans le béton	81
II.3. Carbonatation.....	83
III. Programme expérimental	88
III.1. Indicateurs généraux de durabilité	89
III.2. Carbonatation accélérée	92
III.3. Résistivité électrique	93
III.4. Caractérisation microstructurelle	96
IV. Résultats et discussion	97
IV.1. Indicateurs de durabilité.....	97
IV.2. Carbonatation	99
IV.3. Résistivité électrique	103
IV.4. Influence de la carbonatation sur la microstructure	107
V. Conclusions	112

I. Introduction

Dans le chapitre précédent nous nous sommes intéressés à l'hydratation des liants binaires et ternaires sélectionnés à partir de l'étude sur les résistances mécaniques sur mortier normalisé présentée dans le chapitre 2. Les résistances mécaniques des bétons ont été mises en relation avec la microstructure formée. Cette dernière dépend de la composition du liant et le réseau poreux est d'autant plus fin que la teneur en laitier est importante.

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la durabilité des bétons à base de ces liants vis-à-vis du risque de corrosion induite par carbonatation selon une approche performantielle. Nous nous intéressons particulièrement aux classes d'exposition XC au sens de la norme EN 206. Dans ce sens, une revue de la littérature sur la qualification des bétons selon cette approche ainsi que l'effet des additions sur les propriétés de transport et la carbonatation des bétons sera présentée. La campagne expérimentale a pour premier objectif d'évaluer les paramètres qui influencent la durée d'initiation et de propagation de la corrosion induite par carbonatation. Pour ce faire, le suivi des propriétés de transport des bétons à savoir la porosité à l'eau et la perméabilité au gaz a été réalisé. L'intérêt d'étudier ces propriétés est d'évaluer leur pertinence vis-à-vis de la détermination de la résistance à la carbonatation des bétons pour les liants étudiés. Ensuite, la carbonatation accélérée et la résistivité électrique seront également caractérisées et corrélées aux indicateurs de durabilité et à la composition des liants et des bétons. La cinétique de carbonatation et la résistivité électrique peuvent être reliées à la durée d'initiation et de propagation de la corrosion, respectivement (cf. Chapitre 5). La résistivité électrique sera mesurée sur béton carbonaté et non carbonaté afin de prendre en compte la carbonatation du béton d'enrobage pendant la phase de propagation. Enfin l'effet de la carbonatation sur la microstructure sera analysé en vue de comprendre les tendances des cinétiques de carbonatation et de résistivité électrique observées.

II. Etat de l'art

II.1. Qualification des bétons

La norme européenne EN 206 (2004) [90] encadre la durabilité du matériau béton dans son environnement. Elle présente deux approches pour qualifier les bétons :

- Approche prescriptive ou obligation de moyens,
- Approche performantielle ou obligation de résultats.

La première approche constitue l'approche traditionnelle de la durabilité des bétons. Elle est couramment utilisée par les acteurs de la construction pour sa simplicité et présente plusieurs limites. La seconde est plutôt basée sur les propriétés des matériaux cimentaires, en donnant

des spécifications basées sur des essais performantiels pertinents pour la classe d'exposition considérée.

II.1.1. Approche prescriptive

Cette approche est décrite et encadrée en France par la norme NF EN 206/CN (2022). Elle prescrit des recommandations sur la composition du béton dépendamment de l'environnement de l'ouvrage en béton. Ce dernier est décrit par les classes d'exposition. Ces exigences portent principalement sur 3 points :

- Le rapport maximal eau/ciment,
- Le dosage minimal en ciment,
- Les propriétés des constituants.

Cette norme régit également l'intégration des additions minérales dans le béton. Les valeurs limites du rapport ($E/L_{eq,max}$) et de dosage minimal en liant équivalent ($L_{eq,min}$) sont données dans l'annexe de la norme NA.F de la norme NF EN 206/CN sous forme de tableaux selon la classe d'exposition de l'ouvrage. Le liant équivalent est défini par (équation 4-1) :

$$L_{eq} = C + kA \quad (4-1)$$

Avec C la quantité de ciment, de type CEM I et CEM II/A de classe 42.5 ou 52.5, k le coefficient d'activité qui dépend de la nature de l'addition et A la quantité d'addition prise en compte, dans la limite du rapport $A/(A+C)$ maximal défini pour chaque addition et classe d'exposition.

Les classes d'exposition sont définies en fonction de l'origine du risque, on distingue 6 ensembles de classes d'exposition. Pour chacun, les classes sont définies par des indices selon des niveaux de risques croissants.

Cette approche traditionnelle présente toutefois des limites. En effet, la définition des classes d'exposition reste quand même délicate, et on trouve dans la norme des valeurs limites identiques pour différentes classes d'exposition avec différents niveaux de risque remettant ainsi en cause cette classification. En outre, cette approche limite l'utilisation des additions même les plus réactives (type II) de par la contrainte limite $A/(A+C)$ et un coefficient k fondé sur la résistance mécanique, donc pas directement relié à la durabilité. Compte tenu de ces limites, l'approche performantielle s'avère intéressante puisqu'elle se focalise surtout sur les propriétés des bétons indépendamment de leur composition.

II.1.2. Approche performantielle

Les différentes méthodologies utilisées dans l'approche performantielle peuvent être classées en deux catégories :

- **Les objectifs de performance ou « méthode absolue »** : Cette approche consiste à fixer des critères de performance du béton selon son environnement. Ces critères de performance sont les résultats des indicateurs de durabilité qui concernent la classe d'exposition. Deux modalités ont été proposées : 1- certaines méthodes consistent à

transcrire les exigences prescriptives (de composition) en exigences performantielles qui serviront pour fixer des critères de durabilité pour un niveau de durabilité et une exposition donnés. 2- la deuxième méthode consiste à décrire les mécanismes de dégradation à partir de propriétés mesurées sur le béton sain afin de prédire l'évolution de la dégradation et enfin fixer des critères sur les caractéristiques du matériau.

- **Performance équivalente ou « méthode comparative »** : Elle consiste à prouver une équivalence de performance avec un béton de référence moyennant des essais de durabilité adaptés à la classe d'exposition concernée. Le béton de référence doit contenir un ciment conforme à la norme EN 197-1 (plus récemment EN 197-5) et conforme aux exigences de la norme EN 206 pour la classe d'exposition correspondante. Cette méthode requiert la détermination des indicateurs de durabilité via des essais communs et donc la mise en place de protocoles expérimentaux fiables pour toutes les conditions d'exposition. L'élaboration des protocoles expérimentaux s'appuie fortement sur les modes opératoires décrits dans les différentes normes. La consolidation de ces modes opératoires a fait l'objet en France du projet national de recherche et développement PerfDub (Approche Performantielle pour la Durabilité des ouvrages en Béton).

Le projet PerfDuB a conduit à l'évolution la plus récente de l'approche performantielle (FD P18-480, 2022) [2]. Il vise à définir une méthodologie à l'échelle nationale de justification de la durabilité des bétons (et des structures en béton) par une approche performantielle, incluant la méthode « absolue » et la méthode « comparative », qui a vocation à être appliquée aux ouvrages de génie civil en accord avec le fascicule 65 du CCTG [92] à certaines constructions complexes ou encore à des produits préfabriqués en usine. Il s'articule autour de trois axes

- **La constitution d'une base de données.** Elle est constituée des résultats des essais suivant les modes opératoires mis à jour, réalisés sur des bétons conformes ou non à l'approche prescriptive. La composition de ces bétons varie (type de liant, E/L, teneur en liant et propriétés des granulats).
- **L'étude d'ouvrages existants plus ou moins anciens :** Ceci permet de relier les pathologies rencontrées ou le vieillissement observé aux indicateurs caractéristiques de la durabilité. Ces données servent ensuite à la conception de nouveaux matériaux en fonction des classes d'exposition et des retours d'expérience sur les ouvrages anciens.
- **La modélisation de la durabilité.** L'intérêt de la modélisation est d'évaluer le comportement d'un nouveau matériau vis-à-vis de la durabilité, à partir de données connues et mesurées sur un échantillon. La plupart des modèles disponibles dans les études existantes sont basés sur l'approche prescriptive. Le modèle fib (Model-code 2010) est compatible avec l'approche performantielle et permet d'estimer la durée d'initiation de la corrosion néanmoins ce modèle présente des limites qui seront exposées au chapitre suivant. Dans le cadre du projet PerfDuB, les travaux de thèse d'El Farissi [93] sont un exemple de ce 3^{ème} axe du projet. Les résultats de sa thèse avaient pour objectif la prédiction de la durée de vie des ouvrages en béton à partir des données

matériau obtenues par des essais bien définis. L'objectif de ce modèle est d'être utilisé à des fins d'ingénierie et qu'il soit compatible avec l'approche performantielle. Dans cette thèse, nous nous sommes appuyés sur les recommandations du PN PerfDuB pour choisir les propriétés à étudier et les modes opératoires des essais à réaliser.

II.2. Effets des additions sur les indicateurs de durabilité et les propriétés de transport dans le béton

L'acheminement des agents agressifs dans le béton dépend majoritairement de ses propriétés de transport. Dans l'approche performantielle, ces propriétés sont :

- La porosité à l'eau qui renseigne sur la pénétration des agents agressifs sous différentes formes,
- La perméabilité au gaz qui caractérise la connectivité des pores à travers la matrice cimentaire,
- La diffusion des ions chlorures qui renseigne sur la pénétration des ions chlorures dans le béton sous l'effet d'un gradient de concentration en milieu saturé.

Puisqu'on s'intéresse dans cette thèse à la classe d'exposition XC, nous allons plutôt nous focaliser sur les deux premiers indicateurs. On note néanmoins que la mesure de résistivité électrique permet d'estimer le coefficient de diffusion des chlorures. En effet, une relation est établie dans les travaux de Andrade et al. (2000) entre la résistivité électrique et le coefficient de diffusion des ions Cl⁻ [94] et elle a été par la suite exploitée dans les travaux de Ortega et al. (2012) [95] (équation 4-2)

$$D_s = \frac{2 \times 10^{-10}}{\rho} \quad (4-2)$$

Avec D_s le coefficient de diffusion des chlorures en régime permanent (m²/s), ρ la résistivité électrique de l'échantillon (Ω.m).

II.2.1. Effets du filler calcaire

Tsivilis et al. (1999) [96] ont étudié les propriétés de transport pour des bétons à base de ciments à différentes teneur en filler calcaire (jusqu'à 35 %) et pour des calcaires de puretés différentes, après une cure humide de 28 jours. Les résultats montrent que, généralement, les bétons avec du filler calcaire ont des coefficients de perméabilité au gaz plus élevés que le béton à base de ciment portland. La porosité, par contre, n'est pas affectée par la présence du calcaire jusqu'à 15 %, mais augmentait au-delà de cette teneur. Des études antérieures du même institut [97] ont montré que la qualité et la composition du clinker et du calcaire ont un impact significatif sur la perméabilité du béton.

Le calcaire augmente le volume d'hydrates vu qu'il favorise la stabilisation de l'ettringite, [98]. Matschei et al. (2007) [60] avancent que ce mécanisme peut améliorer les propriétés de remplissage des pores de la pâte, conduisant éventuellement à une réduction de la porosité et

de la perméabilité des pâtes de ciment durcies, ceci est en accord avec les résultats de Tsivilis et al. (1999). Il convient tout de même de noter que cet effet a été observé pour des taux faibles de remplacement du clinker.

II.2.2. Effets du laitier

L'effet du laitier sur la microstructure et la porosité a été décrit dans le chapitre 2. Le laitier réduit la perméabilité et la diffusion des ions chlorures dans les bétons avec une bonne cure [99]. En effet, à long terme, la structure poreuse est largement améliorée, le nombre des gross pores capillaires diminue au profit des plus petit, il en résulte une meilleure résistance à la compression, une plus faible perméabilité ainsi qu'une meilleure durabilité face aux agressions chimiques [41].

Dans les travaux de Hadjsadok et al. (2012) [100], il a été montré que le rapport E/C a une grande influence sur la perméabilité des mortiers à base de ciment avec et sans laitier à faible activité hydraulique surtout sur les tendances constatées (figure 4.1). En effet, il a été trouvé que pour un E/C = 0,65, la substitution du ciment par du laitier augmente significativement la perméabilité à l'azote mesurée. En revanche, en réduisant le rapport E/C à 0,42 les écarts entre les perméabilités mesurées ont été largement réduits, même une légère diminution a été enregistrée pour le mortier à 50 % de laitier. En effet, l'amélioration de la perméabilité au gaz est conditionnée par l'activité du laitier et une période de cure à l'eau prolongée pour le béton [101], [102]. La diminution du rapport E/C réduit la porosité capillaire et par conséquent les espaces entre les grains de clinker et le laitier. Ceci conduit à une augmentation relative du volume d'hydrates dans la matrice cimentaire, favorisant l'activation du laitier par l'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 issu de l'hydratation du clinker [103].

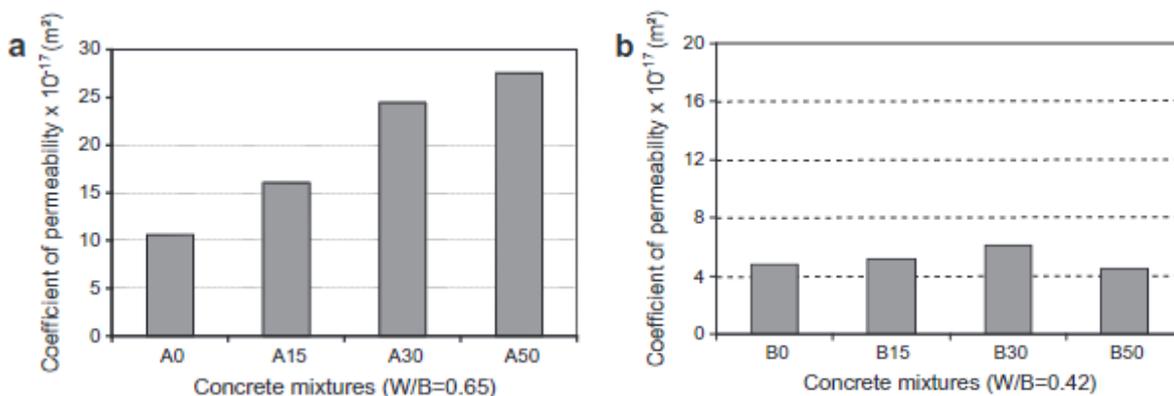


Figure 4.1. Perméabilité aux gaz des bétons à base de ciments au laitier pour E/C= 0,65 (a) et 0,42 (b) d'après [100]

Il existe très peu d'informations dans la littérature sur les propriétés de transport des bétons à base de liants ternaires Clinker-Laitier-Calcaire. Cependant, il y a des données disponibles sur la structure poreuse, qui influence les propriétés de transport. Nous allons en discuter plus en détail dans le paragraphe II.3.2.c.

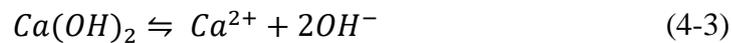
II.3. Carbonatation

II.3.1. Mécanisme de carbonatation

La carbonatation du béton est un processus physico-chimique dans lequel interviennent trois mécanismes :

- La diffusion du CO₂ à l'intérieur du béton, qui dépend des propriétés de transport,
- La dissolution du CO₂ et des produits d'hydratation dans la solution interstitielle,
- La réaction chimique qui produit des carbonates de calcium.

Lorsque le CO₂ se diffuse dans la matrice cimentaire il se dissout dans la solution interstitielle et libère des protons H⁺, diminuant ainsi le pH. La portlandite (CH) va également se dissoudre pour libérer des ions OH⁻ (équation 4-3) :



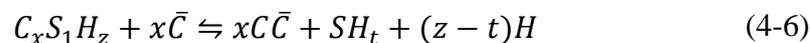
Les Ca²⁺ libérés réagissent avec les ions carbonates issus de la dissolution du CO₂ et forment des carbonates de calcium selon l'équation 4-4. Ce dernier peut exister sous trois formes polymorphiques : vaterite, aragonite et calcite. Sa forme la plus stable en conditions standards de température et de pression est la calcite.



La carbonatation de CH est donc résumée dans l'équation suivante (4-5) :



Les études montrent que la carbonatation des C-S-H conduit à la formation de carbonates de calcium et un gel de silice suite à sa dissolution progressive (équation 4-6) [104]–[107]. Plusieurs auteurs affirment que cette réaction formerait préférentiellement les polymorphes les moins stables et les moins cristallisés [108]–[110].



L'ettringite est également carbonatée lors de la diffusion du CO₂, l'équation régissant sa réaction de carbonatation est fournie dans les travaux de Nishikawa et al. (1992) [111]. Il a été constaté que, lors de sa carbonatation, l'ettringite relargue beaucoup d'eau et forme de la vaterite qui évolue en aragonite à plus long terme [111]. En revanche, la calcite n'a pas été identifiée dans leurs travaux.

Le modèle simplifié de Papadakis [112] permet, pour un cas de diffusion unidirectionnelle du CO₂, de décrire la progression du front de carbonatation x_c (m) (équation 4-7):

$$x_c = \sqrt{\frac{2De_{CO_2} * [CO_2]_0}{[CaO]_0}} * \sqrt{t} \quad (4-7)$$

Avec :

De_{CO_2} : coefficient de diffusion du CO₂ dans le béton carbonaté (m²/s),

$[CO_2]_0$: concentration molaire de CO₂ par unité de volume de la phase gazeuse (mol/m³),

$[CaO]_0$: concentration molaire totale de CaO carbonatable (mol/m³).

Cette relation montre que la résistance à la carbonatation d'un matériau dépend à la fois de ses propriétés physiques et chimiques.

II.3.2. Effets des additions sur la résistance à la carbonatation

a- Effets du filler calcaire

Dans les travaux de Palm et al. (2016) [48], il a été constaté que la profondeur de carbonatation augmente avec la teneur en calcaire du ciment pour un même rapport E/C (figure 4.2). En outre, la finesse de l'addition et sa teneur en alcalins peuvent améliorer la résistance à la carbonatation du ciment composé à même teneur en calcaire. La réduction du rapport E/C permet d'obtenir des profondeurs de carbonatation égales même si la teneur en calcaire est importante. Ce même résultat a été également observé dans les travaux de Barker et Mattew (1994) [113] qui ont montré qu'à résistances égales, les profondeurs de carbonatation atteintes dans des bétons au ciment Portland et d'autres avec du ciment au calcaire sont presque similaires (figure 4.3).

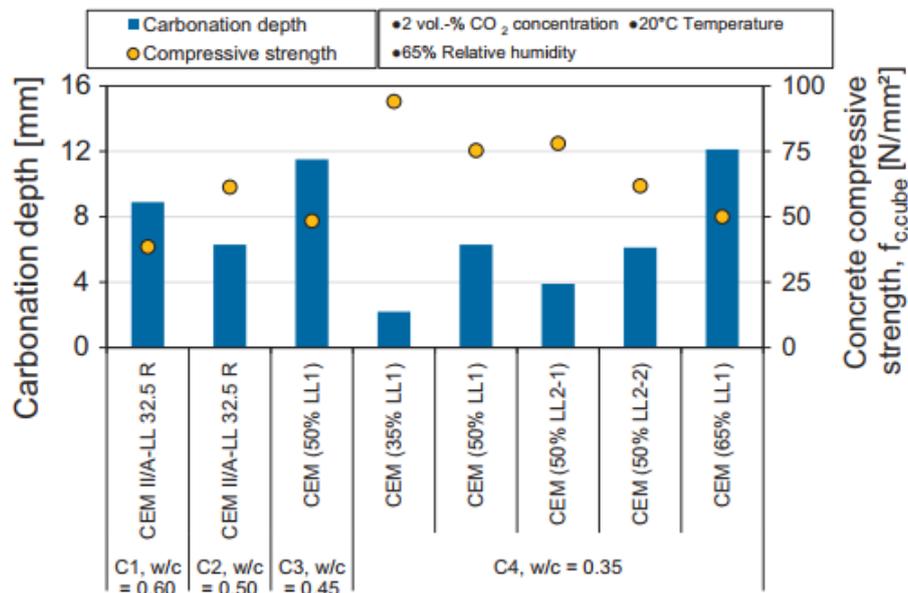


Figure 4.2. Profondeur de carbonatation des bétons avec des pourcentages élevés en calcaire, après 28 jours de conservation à une concentration de 2 % de CO₂ d'après [48] (SB (LL2-1) > SB(LL1) > SB(LL2-2)), SB : Surface Blaine

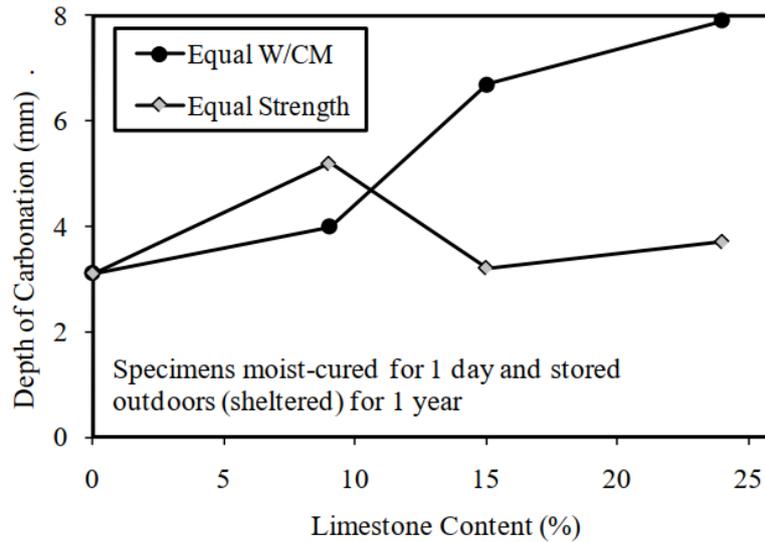


Figure 4.3. Profondeur de carbonatation dans des bétons à base de ciments contenant différentes proportions de clinker à rapport E/C et à résistance égale (44 MPa) d'après [113]

b- Effets du laitier

Wang et Lee (2019) ont modélisé la carbonatation dans les bétons avec du laitier. Leur modèle montre que les bétons avec liant ciment-laitier ont une résistance à la carbonatation moins importante par rapport au ciment Portland (figure 4.4) [114]. Ce résultat confirme ce qui a été trouvé expérimentalement dans les travaux de Gruyaert et al. (2013) et Sanjuan et al. (2018) [115], [116]. Cependant, la durée de la cure améliore significativement la résistance à la carbonatation des ciments incorporant du laitier et l'augmentation de la cinétique de carbonatation devient plus significative quand la teneur en laitier dépasse 50 % (figure 4.5) [115], ce même résultat a été confirmé dans les travaux de Sanjuan et al. (2018) [116]. D'après les travaux de Bucher et al. (2017) sur les liants ternaires à base de métakaolin et calcaire, il a été trouvé que la teneur en ciment Portland joue un rôle important dans le processus de carbonatation puisqu'elle détermine la quantité de portlandite disponible pour la carbonatation. Cependant la matière carbonatable ne se restreint pas uniquement à la portlandite malgré son effet tampon, les propriétés physiques de la matrice cimentaire jouent également un rôle important.

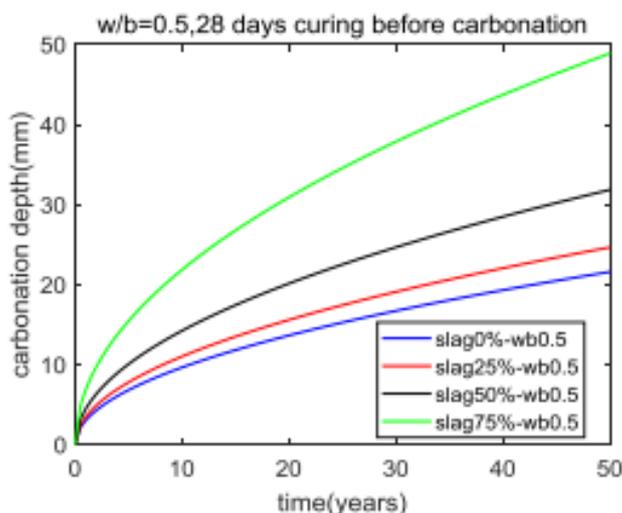


Figure 4.4. Profondeurs de carbonatation obtenue par modélisation des ciments composés contenant différentes proportions de laitier d'après [114]

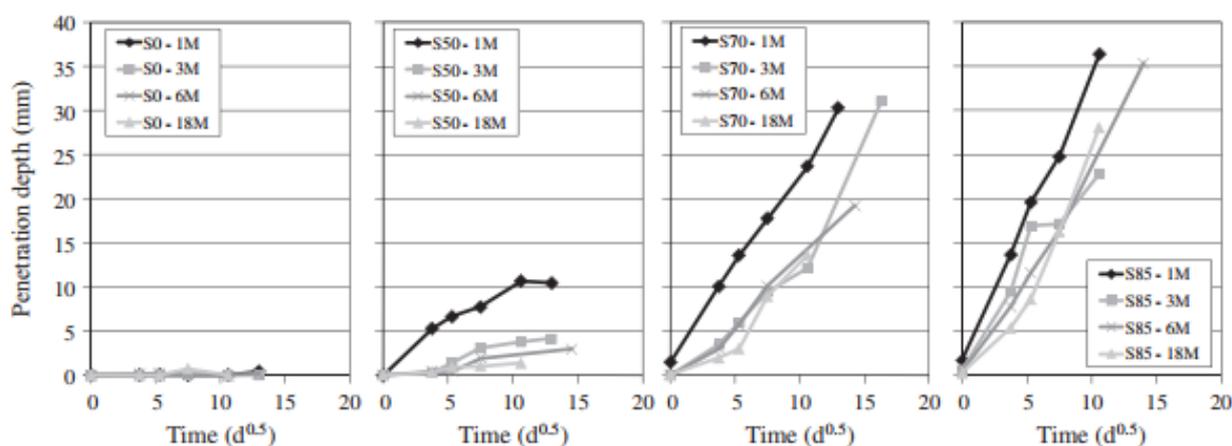


Figure 4.5. Evolution de la profondeur de carbonatation des bétons contenant différentes teneurs en laitier pour différentes durées de cure (1, 3, 6 et 18 mois à 20°C et HR>95 %) carbonatés dans un environnement à 10 % de CO₂ d'après [24]

a- Effets combinés du laitier et calcaire

Il y a très peu d'études dans la littérature qui traitent de la durabilité des bétons fabriqués à partir de liants ternaires composés de clinker, de laitier et de calcaire. Arora et al. (2016) [33] ont étudié l'effet des additions minérales sur la porosité et la microstructure. Il a été constaté que la porosité totale dans les pâtes aux âges avancés d'hydratation augmentait avec les niveaux de remplacement du ciment, probablement en raison de la réaction incomplète du laitier, et les diamètres de pores critiques diminuaient, indiquant un raffinement de la taille des pores en présence de laitier et de calcaire. Il existe des données sur la carbonatation de ciments ternaires dans la littérature, mais elles ne sont pas souvent analysées de manière approfondie. Dans les travaux de Proske et al. (2018), il a été observé que la profondeur de carbonatation est plus

faible dans les mortiers fabriqués avec du CEM I (figure 4.6). Ceci a été expliqué par la quantité de portlandite importante produite par le CEM I comparée à celle présente dans le mélange clinker, laitier et calcaire [13]. Une telle interprétation reste toutefois réductrice puisque qu'elle ne prend pas en compte les contributions des autres hydrates à la résistance à la carbonatation. Si l'on réduit le rapport E/C on constate que l'on peut atteindre des résistances à la carbonatation comparables même pour des taux élevés de substitution du clinker (figure 4.6). Bolt et al. (2019) [18] ont mesuré les vitesses de carbonatation naturelle pour des mortiers à base de ciments portland, ternaires et binaires. Ils ont observé que les mortiers à base de ciments ternaires résistent moins à la carbonatation par rapport au ciments Portland et ciments binaires à des taux de remplacement de clinker plus faible. Cependant, il apparaît que pour un même taux de remplacement du clinker, la substitution du laitier par 10 % du calcaire n'influent pas significativement la résistance à la carbonatation.

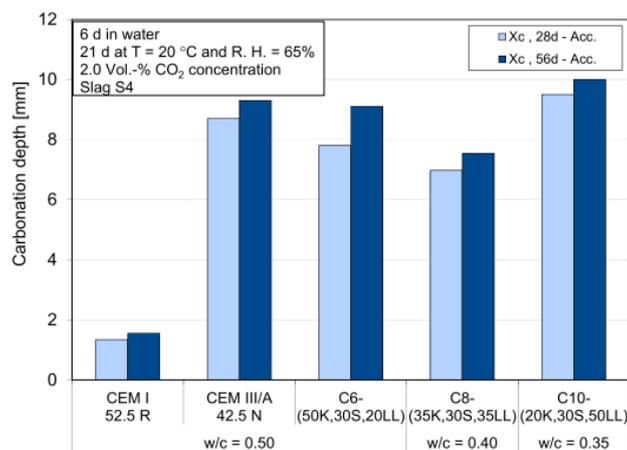


Figure 4.6. Profondeur de carbonatation des bétons après 28 et 56 jours à base de CEM I, CEM III/A (65S) et ciments ternaire K-S-LL pour des E/C = 0,5, 0,4 et 0,35 d'après [13]

I.1.2. Effet de la carbonatation sur la microstructure

La carbonatation conduit à la dissolution de la portlandite, la décalcification des C-S-H et la formation de carbonate de calcium sous différents polymorphes. Ceci s'accompagne par un réarrangement de phases solides qui, dépendamment des phases carbonatées, agit favorablement ou défavorablement sur les propriétés du réseau poreux. Le bilan volumique de la carbonatation de la portlandite est favorable à la réduction de la porosité [84]. Il a été observé dans les travaux de Lammetijn et De Belie (2008) [117] que pour les liants avec des taux de substitution élevés (67% de cendres volantes) la porosité augmente après carbonatation, contrairement aux ciment portland et liants à faible taux de substitution qui ont vu une réduction de la porosité. Dans des études ultérieures [118], il a également été observé que pour les liants composés de (70% K+ 30% CV) et (50% K + 30% MK + 15% LL+ 5% de gypse) connus sous le nom de LC3 - *Limestone calcined clay cement*, la porosité totale augmente après carbonatation. Le bilan volumique de la carbonatation de la portlandite étant connu, c'est la

carbonatation des C-S-H, qui résulte en la formation du gel de silice, et de l'ettringite, qui relargue beaucoup d'eau, qui peuvent être à l'origine de cette augmentation de porosité. Par ailleurs, une augmentation de la porosité capillaire a été observée dans les travaux de Ngala et Page (1997) [119].

Dans ses travaux de thèse, Saillio (2012) a suivi l'évolution de la taille des pores sur béton à $E/L = 0,53$ avec différents types de liants sur échantillons sains et carbonatés (figure 4.7). Il a constaté que la distribution poreuse des échantillons carbonatés tend vers de plus petits pores et leur connectivité diminue également pour tous les liants. Cependant, chaque liant a un comportement différent et une tendance générale est difficile à discerner. Un nouveau mode poral plus grossier apparaît pour la pâte de CEM III/A (65S).

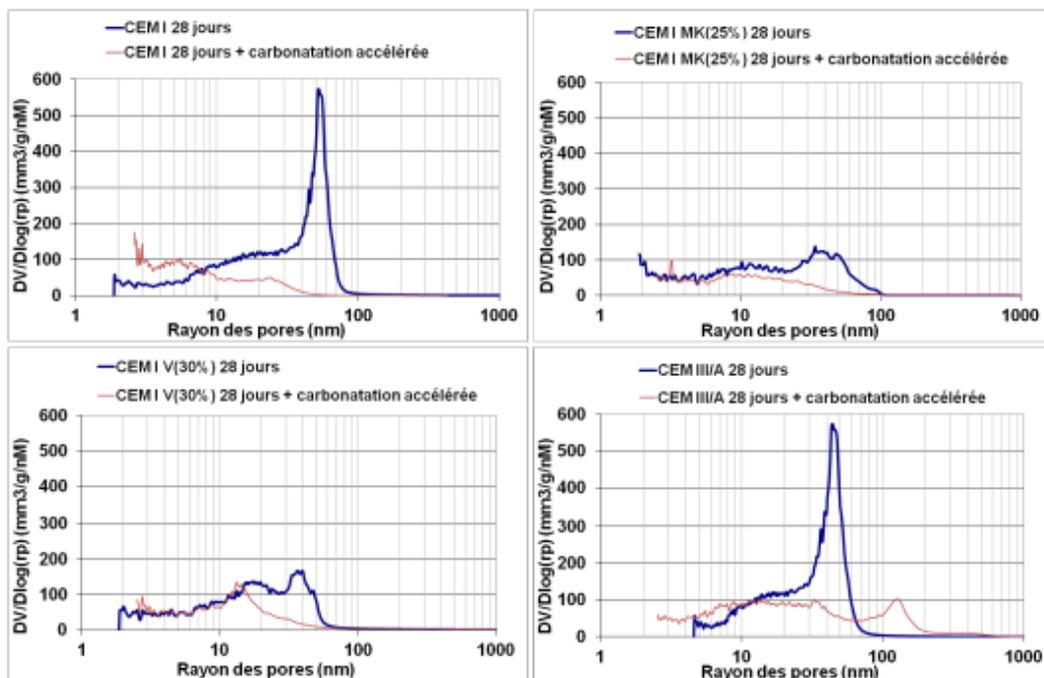


Figure 4.7. Comparaison des distributions de tailles des pores des pâtes après 28 jours de cure à l'eau ou 28 jours de temps de cure à l'eau + carbonatation en conditions accélérées jusqu'à masse constante (HR 65 % et 1,5 % CO₂) (Saillio (2012) [120])

III. Programme expérimental

La composition des bétons étudiés ainsi que la procédure de fabrication ont été présentés dans le chapitre 3 (section II.1). Le programme expérimental est présenté dans le tableau 4.1. Les essais de durabilité sont réalisés sur béton et les essais de caractérisation chimique (ATG, DRX) sont effectués sur pâte de ciment dont la procédure de fabrication est présentée dans le chapitre précédent. L'état non carbonaté de la pâte caractérise une pâte hydratée dans l'eau pendant 90 jours. L'état carbonaté caractérise une pâte hydratée à 90 jours et puis carbonatée pendant 42 jours à 3 % CO₂, 20 °C et 65 % HR. Avant de carbonater la pâte, les éprouvettes ont été sciées en des disques d'environ 5 mm d'épaisseur puis séchées à 40 °C pendant 2 heures et conservées

dans une salle à 20 °C et à 52 % HR pendant 24 h. L'intérêt de ce préconditionnement est de retrouver des conditions hydriques optimales pour la carbonatation sans altérer les produits d'hydratation. Après 42 jours dans l'enceinte de carbonatation, une vérification à la phénolphthaléine est réalisée sur des fragments de pâtes pour vérifier la carbonatation totale de l'échantillon.

Tableau 4.1. Programme expérimental

<i>Age béton (jours)</i>	28	...	90		180	...	carbonaté
<i>Préconditionnement carbo (j)</i>			90	14	111		
<i>Echéances mesure carbo (j)</i>					111	139	153 180
Porosité accessible à l'eau	x		x				x
Perméabilité au gaz	←→						x
Carbonatation			←→				
Résistivité électrique			x				x
Porosimétrie au mercure						x	x
ATG, DRX			x				x

III.1. Indicateurs généraux de durabilité

Les indicateurs de durabilité étudiés dans le cadre de cette étude sont la porosité à l'eau et la perméabilité au gaz. Le coefficient de diffusion des chlorures n'a pas été étudié puisqu'on s'intéresse principalement aux classes d'exposition XC. Les recommandations du PN PerfDuB ont été respectées pour réaliser les essais. Il est à noter que la résistivité du béton peut être à la fois un indicateur général, puisqu'elle peut être reliée à la diffusion des chlorures d'après Chidiac et Shafikhani (2020) [121], et un indicateur spécifique parce qu'elle caractérise la phase de propagation de la corrosion (Tuutti, 1982) [122]. Dans ce travail, elle a été exploitée comme un indicateur spécifique de la phase de propagation de la corrosion des armatures et sera donc présentée séparément des autres indicateurs. Les essais sont réalisés sur 3 échantillons sciés à partir de 3 éprouvettes différentes. Les échéances des essais sont présentées dans le tableau 4.1. Le schéma de sciage des éprouvettes est présenté dans la figure 4.8.

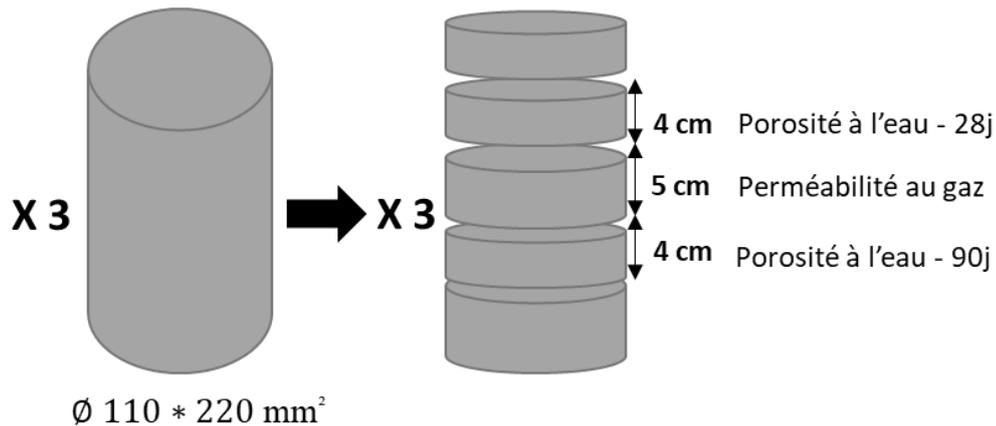


Figure 4.8. Schéma du sciage des éprouvettes.

III.1.1. Porosité à l'eau

Cet essai est réalisé conformément à la norme NF P18-459 avant carbonatation sur 3 échantillons de taille $\emptyset 110 * 40 \text{ mm}^2$ et après carbonatation sur 1 échantillon de taille $\emptyset 75 * 70 \text{ mm}^2$. La porosité accessible à l'eau est calculée à partir de la relation suivante (équation 4-8) :

$$\emptyset = \frac{M_{air} - M_{sec}}{M_{air} - M_{eau}} \times 100 \quad (4-8)$$

Où :

M_{eau} : masse obtenue par pesée hydrostatique de l'échantillon préalablement saturé en eau sous vide

M_{air} : masse dans l'air de l'échantillon saturé à surface sèche

M_{sec} : masse de l'échantillon sec

III.1.2. Perméabilité au gaz

La perméabilité au gaz dépend de l'état de saturation des pores du béton [124], [125]. Les mesures de perméabilité sont réalisées sur 3 échantillons de dimension $\emptyset 110 * 50 \text{ mm}^2$. Les échantillons sont rectifiés mécaniquement pour avoir une épaisseur de $50 \pm 1 \text{ mm}$ et une bonne planéité. Les faces latérales de l'échantillon sont ensuite imperméabilisées par application d'une résine epoxy. Les échantillons sont saturés en eau en suivant la même procédure de l'essai de porosité à l'eau conformément à la norme NF- P18-459. A l'issue de la saturation en eau, une pesée hydrostatique et une pesée à l'air après avoir essuyé les faces de l'échantillon sont réalisées, ensuite, les échantillons sont conservés à l'étuve à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ jusqu'à échéance de mesure (voir tableau 4.2)

Tableau 4.2 . Chronologie des opérations pour la détermination de la perméabilité aux gaz d'après le mode opératoire PERFDUB

Action	Grandeur mesurée	Échéance (j)
Pesée initiale dans l'air	M_{air}	0
Pesée hydrostatique	M_{eau}	0
Mise en étuve des corps d'épreuve (80 °C ± 5 °C)		0
Sortie de l'étuve pour la 1 ^{ère} échéance		6
Retour à l'équilibre thermique (24 h ± 4 h)		
Mesure de la masse, de la perméabilité et retour en étuve (80 °C ± 5 °C)	M_7, k_7	7
Sortie de l'étuve pour la 2 ^{ème} échéance		27
Retour à l'équilibre thermique (24 h ± 4 h)		
Mesure de la masse, de la perméabilité et retour en étuve (105 °C ± 5 °C)	M_{28}, k_{28}	28
Séchage des corps d'épreuve à 105 °C ± 5 °C jusqu'à masse constante		>28
Mesure de la masse «sèche» et de la perméabilité	$M_{\text{sec}}, k_{\text{sec}}$	> 28

L'essai consiste à soumettre le corps d'épreuve à un gradient de pression de gaz constant. Le gaz utilisé pour cet essai est l'azote. La perméabilité apparente k (m^2) est alors déterminée à partir de la mesure du débit volumique de gaz Q ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$) sortant de l'échantillon en régime permanent (sous l'hypothèse d'un régime d'écoulement laminaire à faible nombre de Reynolds).

La perméabilité apparente du matériau est calculée selon la loi de Darcy appliquée dans le cas d'un fluide compressible [126] par la relation suivante (équation 4-9) :

$$k_a = \frac{Q_1}{S} \frac{2\mu L p_1}{(p_1^2 - p_2^2)} \quad (4-9)$$

Avec S la section de l'échantillon (m^2), μ la viscosité du fluide utilisé (azote dans notre cas = $1,76.10^{-5}$ Pa.s), L l'épaisseur de l'échantillon (m) , p_1, p_2 pressions d'entrée et de sortie respectivement (Pa).

La perméabilité apparente dépend de la pression moyenne du gaz percolant [127]. Afin de déterminer la perméabilité intrinsèque du matériau, l'approche de Klinkenberg est utilisée [128].

Celle-ci consiste à mesurer la perméabilité apparente correspondante à différentes pressions moyennes, en faisant varier la pression d'entrée. Dans notre cas quatre pressions d'entrée ont été appliquées pour les diverses échéances : 1, 1,6, 2 et 2,4 MPa. La perméabilité intrinsèque est ensuite déterminée par régression linéaire des différentes valeurs de perméabilité apparentes mesurées correspondants aux différentes pressions d'injection selon l'inverse de la pression moyenne. Un exemple est présenté dans la figure 4.9. La perméabilité intrinsèque correspond à la valeur limite de la perméabilité lorsque la pression moyenne tend vers l'infini. Elle est définie par la relation suivante (équation 4-10)

$$k_a = k_{int} \left(1 + \frac{\beta}{p_{moy}} \right) \quad (4-10)$$

Où :

$$p_{moy} = \frac{p_1 + p_{atm}}{2} \quad (4-11)$$

Avec β le coefficient de Klinkenberg (Pa), k_a la perméabilité apparente (m^2) k_{int} la perméabilité intrinsèque (m^2). La valeur de β dépend de la porosité du matériau et de la nature du gaz percolant, elle augmente avec la valeur de la perméabilité [126].

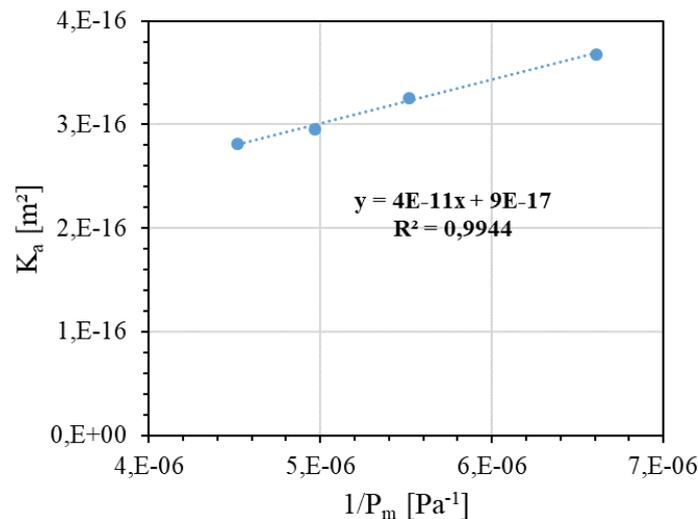


Figure 4.9. Exemple de détermination de la perméabilité intrinsèque pour le béton « CEM II/A (10LL) » à l'état sec

III.2. Carbonatation accélérée

La procédure d'essai de carbonatation accélérée a été adaptée de la norme européenne prCEN/TS 12390-12 pour augmenter sa sensibilité aux performances des matériaux [129]. Les échantillons sont obtenus par sciage en deux éprouvettes $\varnothing 110 \times 220$ mm² ; les parties inférieure et supérieure de l'échantillon ont été recouvertes par un film aluminium adhésif pour permettre

une carbonatation latérale. Par la suite, les échantillons ont subi le préconditionnement suivant pour favoriser la carbonatation :

- Séchage à $45\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ avec trois éprouvettes de mortier normalisé $40*40*160\text{ mm}^3$ en CEM II/A-L préparées 35 jours avant la date de début de séchage. Le séchage dure au minimum 14 jours jusqu'à ce que la perte de masse des éprouvettes de mortier témoin atteigne au moins 5,5 %.

- Humidification en chambre climatique à 20 °C et 52 % HR pendant 7 jours.

L'étape de séchage favorise la diffusion du CO_2 à travers le réseau poreux du béton, puis l'humidification entraîne une saturation en eau plus élevée dans la partie externe des échantillons, ce qui restitue une phase aqueuse dans la porosité permettant aux réactions de carbonatation d'avoir lieu. Après préconditionnement, les échantillons ont été placés dans une enceinte de carbonatation à 20 °C , 65 % HR et 3 % CO_2 . Les fronts de carbonatation ont été mesurés à 0, 28, 42 et 70 jours sur trois éprouvettes à chaque échéance par pulvérisation d'une solution de phénolphtaléine sur les faces de rupture. La figure 4.10 présente un schéma simplifié du protocole de l'essai.

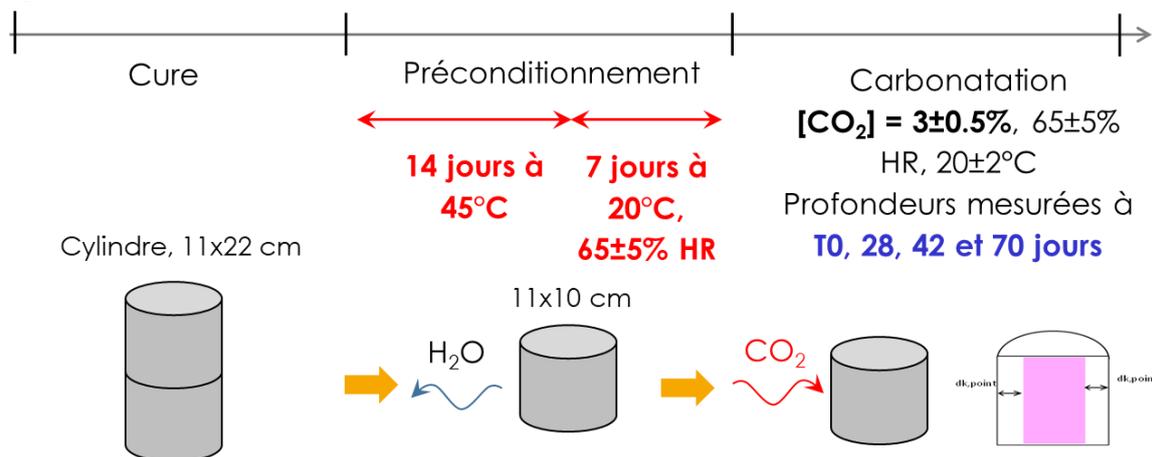


Figure 4.10. Schéma simplifié du protocole de carbonatation accélérée

III.3. Résistivité électrique

Les mesures ont été réalisées sur trois éprouvettes cylindriques $\text{Ø}75*70\text{ mm}^2$ carottées au milieu d'éprouvettes de béton cubiques et coupées en deux. Le schéma de carottage est illustré à la figure 4.11. Le dispositif utilisé se compose de deux moitiés de cylindres isolants avec cinq électrodes annulaires espacées sur la hauteur. Avant de réaliser les mesures, les échantillons ont été saturés en eau suivant le protocole de la norme NF P18-459.

La figure 4.12 montre la disposition des électrodes et des points de mesure. Cette configuration permet quatre points de mesure sur différentes tranches de l'échantillon et tient compte des éventuelles hétérogénéités [130]. En effet, il a été rapporté que la configuration à quatre points de mesure donne des résultats plus fiables que celle à deux points [130], [131]. Le courant est appliqué à travers deux électrodes-disques en acier inoxydable, et son intensité est mesurée

entre deux électrodes-anneaux. La cellule de mesure est reliée à un résistivimètre (Syscal Pro, Instrument Iris).

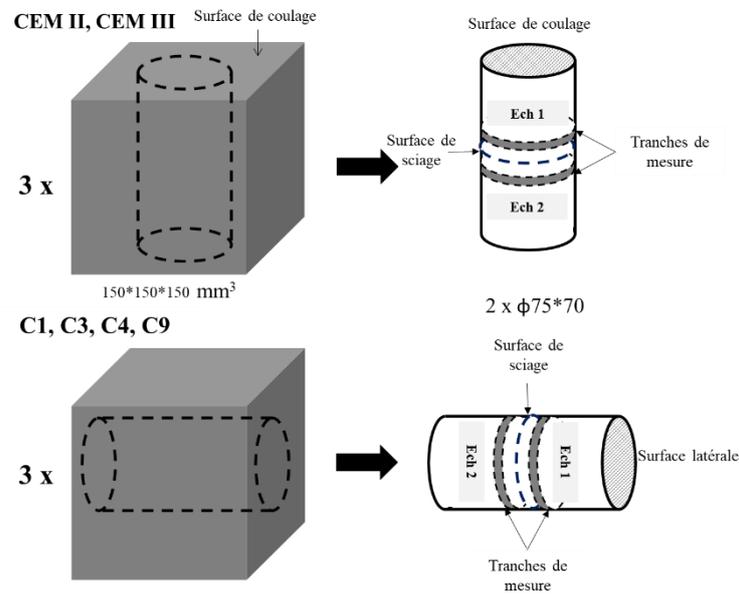


Figure 4.11. Schéma de carottage des cubes de bétons et emplacement des tranches de mesures de résistivité électrique

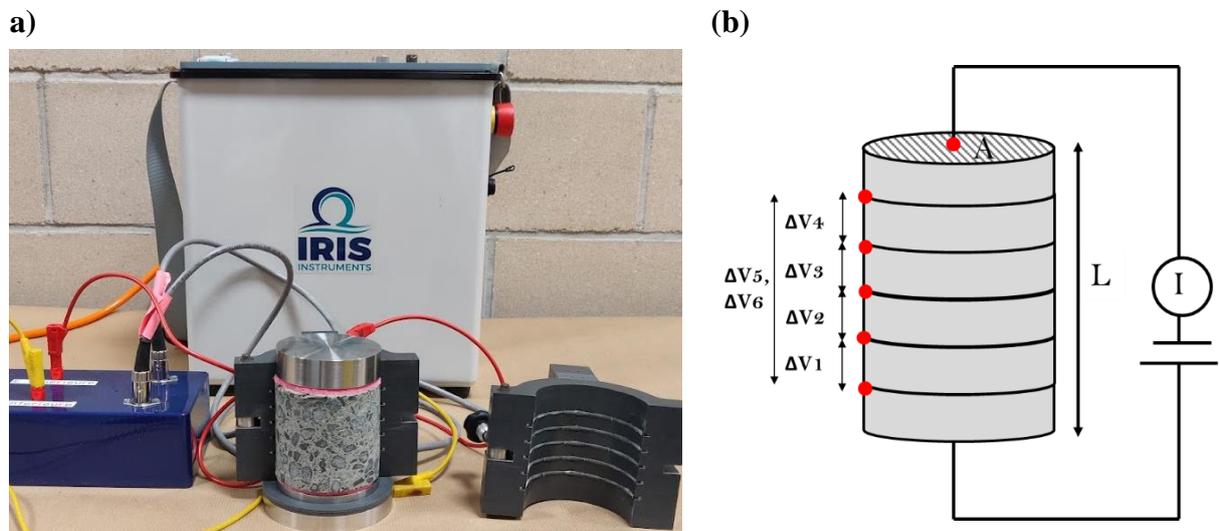


Figure 4.12. (a) Dispositif utilisé pour la mesure de la résistivité électrique (b) schéma du principe

Le courant appliqué est un courant alternatif carré à une fréquence de 4 Hz. La résistivité électrique est donnée par l'équation 4-12.

$$\rho = G \frac{\Delta V}{I} \quad (4-12)$$

Avec ρ la résistivité électrique en ($\Omega.m$), ΔV (V) est la différence de potentiel mesurée, I (A) est le courant appliqué et G est le coefficient géométrique qui est égal au rapport section sur longueur A/L (m). A est la section transversale (m^2) de l'éprouvette et L est la longueur de

l'éprouvette (m). Les coefficients G pour chaque plage de mesure sont calculés par modélisation numérique dans les travaux de thèse de Du Plooy (2013) [42].

Après la première mesure sur béton sain, les échantillons ont été carbonatés à cœur dans l'enceinte de carbonatation à 3 % CO₂, 20 °C et 65 % HR. Avant de les carbonater, 6 échantillons de chaque béton ont été séchés à l'étuve à 40 °C jusqu'à masse constante puis conservés dans une salle à 20 °C et à 52 % HR jusqu'à masse constante. La masse est considérée constante lorsque deux pesées successives réalisées à 24 h d'écart, avec conservation dans l'étuve ou à la salle climatisée, ne diffèrent pas de plus de 0,05 %. La figure 4.13 montre un exemple de suivi de masse pour le béton à base de CEM II/A (10LL). Pendant leur carbonatation, un suivi du front de carbonatation a été réalisé à 28 jours pour tous les bétons et à 70 jours pour les bétons à base de CEM II/A (10LL) et CEM III/A (65S) afin de connaître la durée nécessaire pour leur carbonatation à cœur. Cette dernière a été calculée en extrapolant la courbe (profondeur de carbonatation = f (racine carrée du temps)). La figure 4.14 donne un exemple d'extrapolation de cette courbe pour le béton à base de CEM II/A (10LL) ; une carbonatation à cœur correspond à une profondeur de carbonatation de 37,5 mm, soit une durée de carbonatation d'environ 440 jours.

Notons que toutes les mesures de résistivité sont réalisées sur des échantillons saturés en eau conformément à la norme NF P18-459.

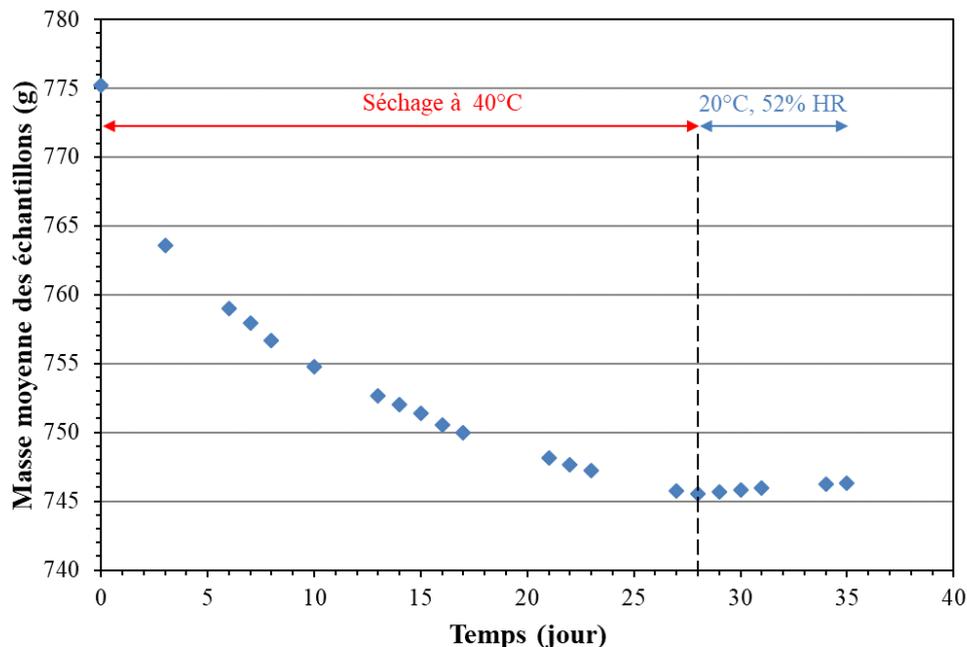


Figure 4.13. Exemple de suivi de masse pour le préconditionnement des éprouvettes avant la carbonatation

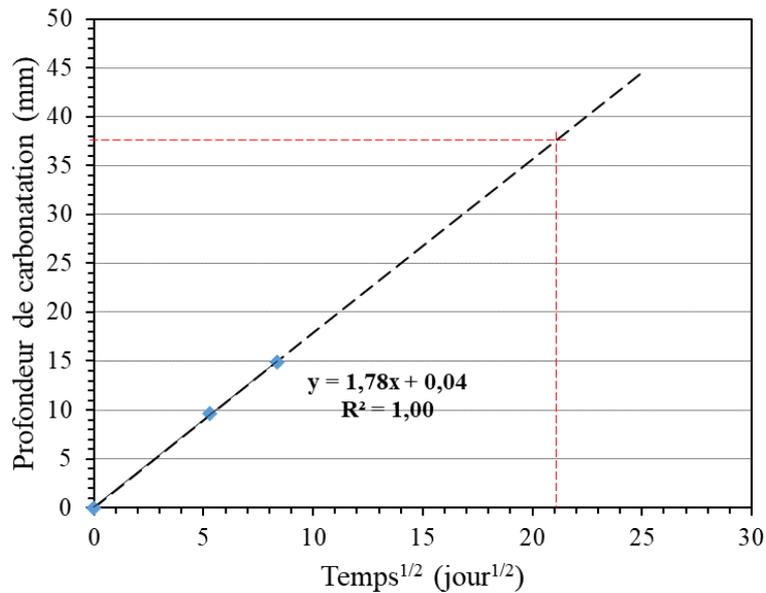


Figure 4.14. Exemple d'extrapolation de la courbe profondeur de carbonatation = f (racine carré de temps) pour estimer la durée de carbonatation à cœur de l'échantillon (CEM II/A (10LL))

III.4. Caractérisation microstructurale

III.4.1. Porosimétrie au mercure (PIM)

Afin d'évaluer l'effet de la carbonatation sur la distribution poreuse, des analyses au porosimètre par intrusion de mercure (PIM) ont été effectuées sur des cubes de béton non carbonaté et carbonaté.

Les mesures sont réalisées avec un porosimètre Micromeritics AUTOPORE IV 9500 à des pressions croissantes jusqu'à 400 MPa ce qui correspond à un rayon de pore minimum de 1,5 nm.

La forme des pores est supposée cylindrique et le rayon moyen r_p de la classe des pores envahis est calculé par l'équation de Washburn donnée ci-dessous (équation 4-13) :

$$r_p = -\frac{2\sigma_{Hg}\cos\theta}{P_{Hg}} \quad (4-13)$$

Où : σ_{Hg} la tension superficielle entre le mercure et le solide ($\sigma_{Hg} = 0,474 \text{ N.m}^{-1}$), θ l'angle de contact entre la surface solide et le mercure ($\theta = 141.3^\circ$) et P_{Hg} la pression moyenne de mercure appliquée (MPa).

III.4.2. ATG/DRX

Les analyses sont effectuées sur des poudres de pâte de ciment hydratée après un arrêt d'hydratation. La préparation des échantillons ainsi que les procédures des essais sont données au Chapitre 3 (section II.3).

IV. Résultats et discussion

IV.1. Indicateurs de durabilité

Le tableau 4.3 résume les résultats des indicateurs de durabilité, résistivité électrique et rayons d'entrée des pores mesurés par PIM des bétons étudiés. La porosité ne semble pas varier significativement d'un béton à un autre puisque le volume de pâte varie très légèrement. On note pourtant que les bétons C1(35K50S15LL) et C3(50K30S20LL) se distinguent par des porosités relativement élevées par rapport aux autres bétons à 28 jours. Après 3 mois, on remarque que les porosités deviennent plus proches et sont toutes aux alentours de 16 %. Aussi, on observe que les porosités à l'eau après carbonatation deviennent plus faibles, notamment pour le CEM II/A (10LL) qui enregistre la porosité la plus faible après carbonatation. Les liants ternaires ont une porosité similaire après carbonatation qui est autour de 14,5 %.

Tableau 4.3. Porosité à l'eau, perméabilité au gaz, résistivité et rayons d'entrée des pores des bétons étudiés

		CEM II/A	CEM III/A	C1	C3	C4	C9	C14
Porosité à l'eau (%)	28 jours	16,0 %	16,2 %	17,8 %	17,8 %	16,7 %	16,7 %	16,4 %
	90 jours	15,6 %	15,9 %	16,4 %	16,7 %	16,6 %	16,2 %	16,3 %
	carbonaté	12,3 %	13 %	14,8 %	14,4 %	14,2 %	14,2 %	n.d
Perméabilité au gaz (*10⁻¹⁸ m²)	7 jours	14	35	15	15	23	16	16
	28 jours	20	52	24	20	24	19	27
	Sec	20	89	50	18	38	23	38
Résistivité à l'état saturé (Ω.m)	90 jours	71	371	402	142	82	178	n.d
Rayon d'entrée des pores (nm)	Médian	45	7	16	19	21	13	n.d
	Critique	43	6	17	7	32	12	n.d
	Seuil	134	14	27	73	67	58	n.d

Comme nous l'avons mentionné dans la section II.1.2, la perméabilité du béton dépend de l'état de saturation des pores, le protocole expérimental de l'essai permet de tracer la perméabilité en fonction du degré de saturation de l'échantillon (figure 4.15).

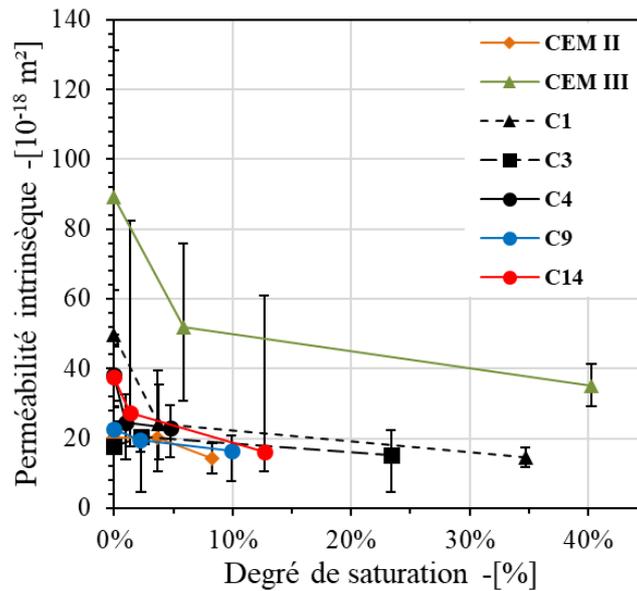


Figure 4.15. Perméabilité au gaz des bétons étudiés en fonction du degré de saturation de l'échantillon

Tout d'abord, on constate que les barres d'erreurs liées aux valeurs de perméabilités sont importantes. On observe également que la cinétique de séchage est plus lente pour le CEM III/A (65S) comparé aux autres bétons surtout pour une semaine de séchage. La même chose est constatée pour le C1(35K50S15LL) à 50 % de laitier. Ceci est dû à la porosité fine de ces bétons (tableau 4.3) qui ralentit le départ d'eau par séchage, contrairement au CEM II/A (10LL) pour lequel on atteint un degré de saturation de moins de 10 % au bout de 7 jours de séchage seulement à 80 °C. Notons également que cet effet est plus visible à 7 jours qu'à 28 jours où la microstructure a dû éventuellement être endommagée pour le CEM III/A (65S) et le C1(35K50S15LL). Ceci a été observé dans les travaux de Divsholi et al. (2014) [132] : un séchage à l'étuve à 105 °C conduit à l'augmentation de la taille moyenne des pores et peut également augmenter leur connectivité dans les bétons contenant un liant à 50 % de laitier comparé à un ciment Portland. Ce résultat explique également les tendances observées pour les perméabilités mesurées ; on enregistre une perméabilité la plus élevée pour le CEM III/A (65S) qui a pourtant la porosité la plus fine. La figure 4.16 représente les valeurs de perméabilité à l'état sec (séchage à 80 °C pendant 28 jours suivi d'un séchage à 105 °C jusqu'à masse constante) en fonction de la taille médiane des pores du béton non séché. Le graphe met en évidence une tendance décroissante, or une tendance inverse est normalement attendue puisqu'une porosité plus fine et moins connectée devrait empêcher le passage du gaz à travers l'échantillon.

On voit également que, généralement, la perméabilité des bétons contenant plus de laitier est plus sensible au séchage; la perméabilité à l'état sec s'éloigne significativement de celle enregistrée après une semaine de séchage. Par conséquent, les perméabilités mesurées sur les

bétons avec du laitier peuvent ne pas rendre compte de leur perméabilité réelle puisque le protocole suivi endommage la microstructure de la matrice cimentaire. Une autre technique de séchage aurait pu être plus adaptée pour ce type de liants, comme un séchage au dessiccateur par exemple.

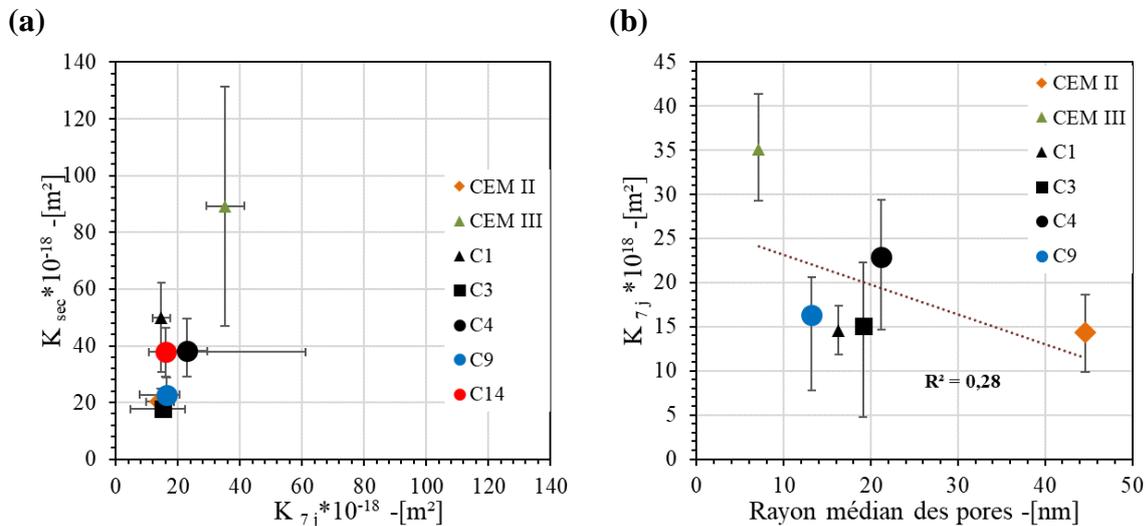


Figure 4.16. Perméabilité au gaz à l'état sec en fonction de (a) la perméabilité au bout de 7 jours de séchage à 80 °C et (b) le rayon médian des pores du béton sain

IV.2. Carbonatation

La figure 4.17 montre l'évolution du front de carbonatation des bétons étudiés en fonction de la racine carrée du temps. Etant un phénomène diffusif, la carbonatation peut être modélisée par la loi de Fick. Sous des hypothèses simplificatrices [112] la solution peut être exprimée sous la forme de l'équation (4-14) :

$$x_c(t) = V_{ACC}\sqrt{t} \quad (4-14)$$

Où x_c la profondeur de carbonatation (mm), V_{acc} la cinétique de carbonatation accélérée ($\text{mm.j}^{1/2}$) et t le temps (jours). Les points de chaque béton ont été approchés par une courbe linéaire. Les coefficients R^2 de toutes les régressions sont supérieurs à 0,98. Le tableau 4.4 présente les pentes des courbes qui représentent la vitesse de carbonatation accélérée de chaque béton.

Le béton de CEM II/A (10LL) présente la résistance à la carbonatation la plus élevée et le C1(35K50S15LL) est le moins résistant. Une comparaison entre CEM III/A (65S) et C1(35K50S15LL) d'un côté, et le C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL) d'un autre côté qui ont la même teneur en clinker, révèle l'effet négatif du calcaire sur la résistance à la carbonatation du béton comparé à celui du laitier. En effet, les deux additions bien qu'elles influencent toutes les deux négativement la résistance à la carbonatation du béton, n'agissent pas de la même façon.

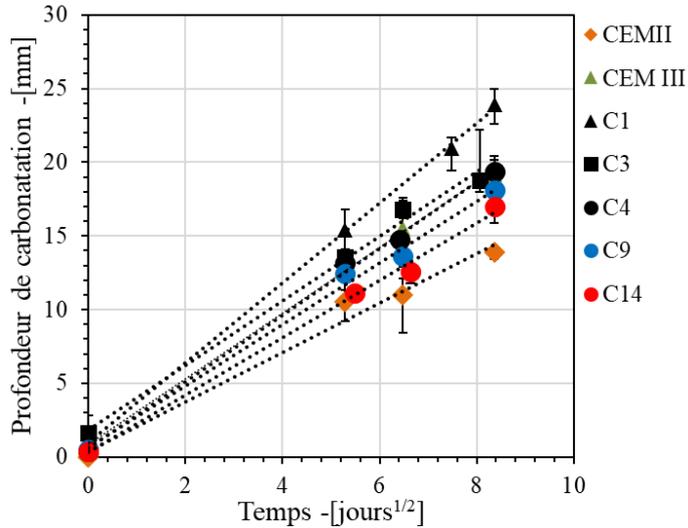


Figure 4.17. Profondeur de carbonatation des bétons mesurées à 0, 28, 42 et 70 jours à 3 % de CO₂ en fonction de la racine carrée du temps

Tableau 4.4. Vitesse de carbonatation des bétons étudiés

Béton	V carbo (mm.t ^{-1/2})	R ²
CEM II/A	1,68	0,98
CEM III/A	2,23	1
C1	2,71	1
C3	2,19	0,99
C4	2,26	1
C9	2,09	1
C14	1,95	1

Afin d'étudier la pertinence des indicateurs généraux de durabilité – plus simples à obtenir d'un point de vue expérimental – à prédire la résistance des bétons à la carbonatation, nous avons tracé les cinétiques de carbonatation en fonction de la porosité à l'eau et de la perméabilité au gaz (figure 4.18). La corrélation observée est relativement faible, ce qui nous conduit à penser que ces indicateurs ne sont pas suffisants pour évaluer le comportement de ces bétons vis-à-vis de la carbonatation.

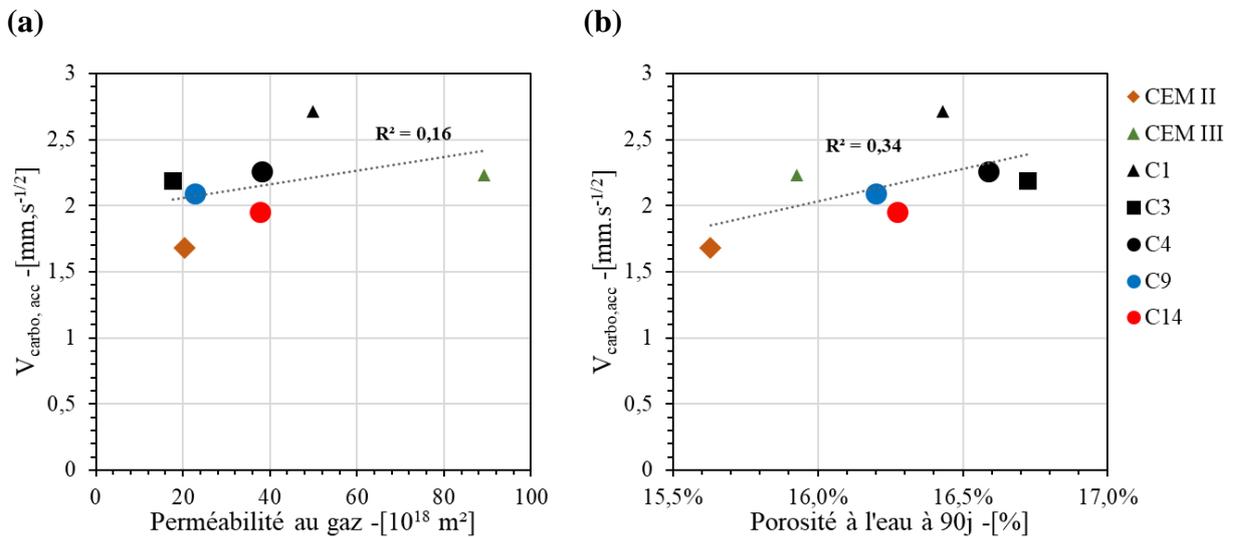


Figure 4.18. Corrélation de la vitesse de carbonatation avec (a) la perméabilité au gaz et (b) la porosité à l'eau à 90j

Ceci confirme les conclusions des travaux de Rozière et al (2009) sur des bétons à base de ciment Portland et de liant à 30 % de cendres volantes. Ce résultat n'est pas complètement

inattendu dans la mesure où la vitesse de carbonatation dépend à la fois de la résistance physique (propriétés de transport) et de la résistance chimique (matière carbonatable) du matériau.

En vue de dissocier l'effet physique et l'effet chimique qui interviennent simultanément dans le processus de carbonatation, le coefficient effectif de diffusion du CO₂ a été calculé à partir du modèle de Papadakis [112] présenté dans la section I.3. Le tableau 4.5 présente les coefficients de diffusion des bétons estimés à partir de leur vitesse de carbonatation et de leur teneur en matière carbonatable.

Tableau 4.5. Coefficient de diffusion du CO₂ des bétons étudiés estimés par modèle de Papadakis simplifié

	V (mm.j ^{-1/2})	[CaO] ₀ (mol/m ³)	D _{e,CO2} (m ² /s)
CEM II/A (10LL)	1,7	2876	2,7E-08
CEM III/A (65S)	2,2	2100	3,4E-08
C1 (35K50S15LL)	2,7	1873	4,5E-08
C3 (50K30S20LL)	2,2	2050	3,2E-08
C4 (57K18S25LL)	2,3	2093	3,5E-08
C9 (57K26S16LL)	2,1	2214	3,2E-08
C14 (57K36S6LL)	2,0	2365	2,9E-08

Ces coefficients ont été par la suite comparés aux indicateurs de durabilité mesurés (figure 4.19). On observe que la corrélation entre ces grandeurs n'est pas vraiment améliorée par rapport à ce que nous avons trouvé pour les vitesses de carbonatation (figure 4.18). Ceci peut être dû à l'évolution de la microstructure pendant le processus de carbonatation et le préconditionnement des échantillons pour la mesure de la perméabilité, qui a un impact important sur les propriétés de transport du matériau. L'étude de l'évolution de la microstructure par carbonatation fera l'objet de la section III.4.

Néanmoins, ce calcul permet de comprendre pourquoi certains bétons à base de liants différents peuvent avoir des résistances à la carbonatation très proches, tel est le cas pour les béton CEM III/A (65S), C3(50K30S20LL) et un peu moins C4(57K18S25LL). Quoique le CEM III/A (65S) a une concentration molaire plus importante en matière carbonatable que le C3(50K30S20LL), son coefficient de diffusion de CO₂ est plus important. Ainsi pour ces bétons, ces deux effets se compensent et conduisent à une même cinétique de carbonatation. Le C4(57K18S25LL) qui a une composition très différente du CEM III/A (65S) présente des propriétés physico-chimiques très proches du CEM III/A (65S) qui conduisent finalement à une cinétique de carbonatation équivalente. Ainsi, les proportions des constituants du liant, et notamment la teneur en clinker ne jouent pas un rôle déterminant par rapport à la résistance de carbonatation du béton, la teneur en matière carbonatable ainsi que le coefficient de diffusion

de la matrice cimentaire semblent être plus pertinents pour caractériser la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions.

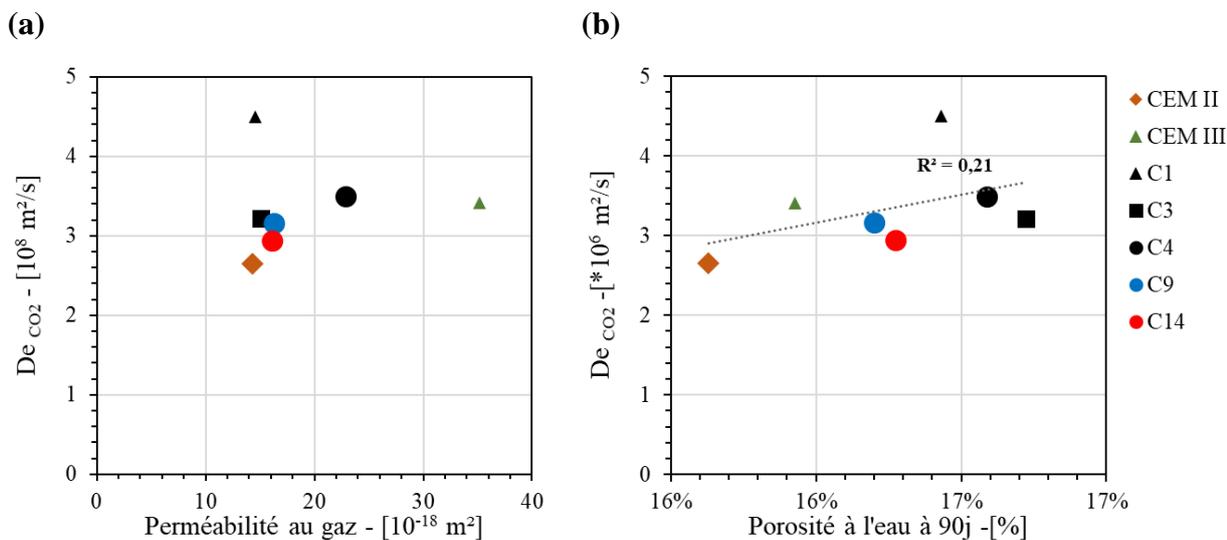


Figure 4.19. Corrélation du coefficient de diffusion du CO_2 avec (a) la perméabilité au gaz et (b) la porosité à l'eau à 90j

On constate aussi que les bétons C3(50K30S20LL) et C9(57K26S16LL) qui ont le même coefficient de diffusion de CO_2 ont des vitesses de carbonatation différente qui a plutôt une origine chimique. En effet, le CO_2 réagit avec le CaO des hydrates pour former des gels riches en calcite et en silice. Selon Leemann et al. (2015) [133], plus la teneur en CaO réactif ($\text{CaO}_{\text{réactif}}$) par volume de pâte est élevée, plus le front de carbonatation progresse lentement dans le béton. Le $\text{CaO}_{\text{réactif}}$ par volume de pâte de ciment peut être calculé à partir de la composition du liant et du rapport E/C.

La teneur en CaO du ciment et du laitier est fournie par les FTPs (Annexe 1). Le CaO contenu dans le calcaire est considéré comme non réactif et donc soustrait du $\text{CaO}_{\text{réactif}}$ total. Par conséquent, la capacité de captation du CO_2 par volume de pâte de ciment peut être exprimée par le rapport entre l'eau et le $\text{CaO}_{\text{réactif}}$ ($E/\text{CaO}_{\text{réactif}}$). On considère que le CO_2 ne peut réagir qu'avec le CaO présent dans les hydrates et non celui présent dans le ciment anhydre ou les additions minérales. Ainsi, des degrés d'hydratation à l'infini ont été multipliés par chacun des CaO provenant du clinker et du laitier. Ces degrés d'hydratation proviennent des travaux de Zajac et al. (2018) [43] sur les liants ternaires (K-S-LL) où le degré d'hydratation du clinker et du laitier ont été mesurés jusqu'à 180 jours de cure dans l'eau. Les degrés d'hydratation moyens utilisés pour le calcul sont de 90 % pour le clinker et de 65 % pour le laitier. Une bonne corrélation est trouvée entre la vitesse de carbonatation et le rapport $E/\text{CaO}_{\text{réactif}}$ (figure 4.20)

qui semble être un indicateur pertinent de la résistance à la carbonatation et qui est d'ailleurs facile à obtenir puisqu'il ne nécessite pas la réalisation d'essais de laboratoire.

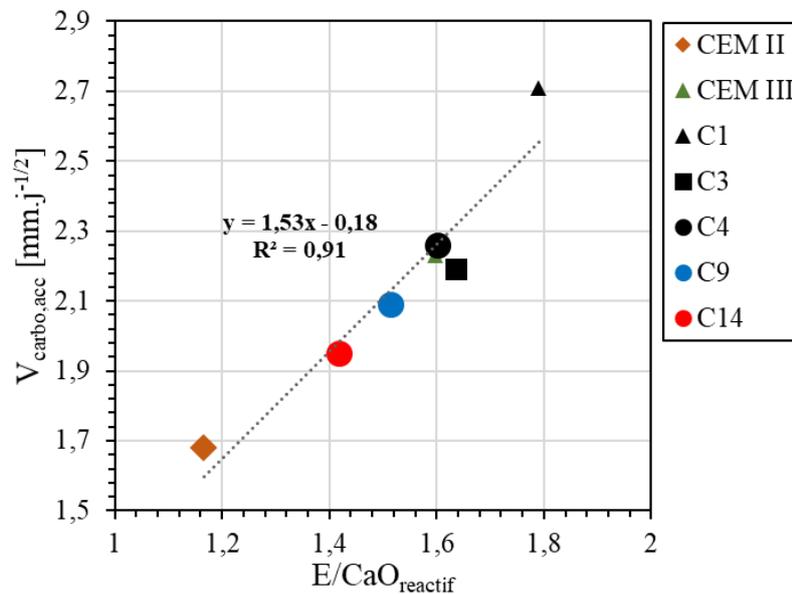


Figure 4.20. Vitesse de carbonatation des bétons en fonction du rapport $E/CaO_{\text{réactif}}$

IV.3. Résistivité électrique

La figure 4.21.a présente les valeurs de résistivité au centre du cube de béton en fonction du rayon de pore seuil. Nous rappelons que pour des raisons de disponibilité du matériel, la résistivité électrique n'a pas été mesurée pour le béton C14(57K36S6LL). Pour les liants C4(57K18S25LL) et C9(57K26S16LL) ayant la même teneur en clinker, on observe que le remplacement du laitier par du calcaire influence négativement la résistivité électrique. Une tendance opposée est observée en comparant le CEM III/A (65S) et le C1(35K50S15LL), toutefois la différence n'est pas significative. Généralement, le calcaire n'a pas le même effet de raffinement sur la microstructure que le laitier. Au contraire, il a été rapporté qu'un remplacement élevé du clinker par du filler calcaire entraîne une augmentation de la porosité dans [48] et [53]. Ceci peut expliquer la tendance observée pour C4(57K18S25LL) et C9(57K26S16LL). De plus, la composition de la solution interstitielle ainsi que la mobilité des ions présents ont également un effet sur la résistivité électrique du béton. Il a aussi été constaté que les ciments contenant des additions minérales sont caractérisés par une alcalinité plus faible, puisque les alcalins sont adsorbés dans le C-(A)-S-H formés à partir de la réaction secondaire du laitier [38]. Cela se traduit par des valeurs de résistivité élevées, comme a été observé dans les travaux de Chopperla et al.[134] pour des matériaux cimentaires avec du laitier. Comme le calcaire a un effet de dilution à long terme [40], son impact sur la réduction de l'alcalinité peut ne pas être très important.

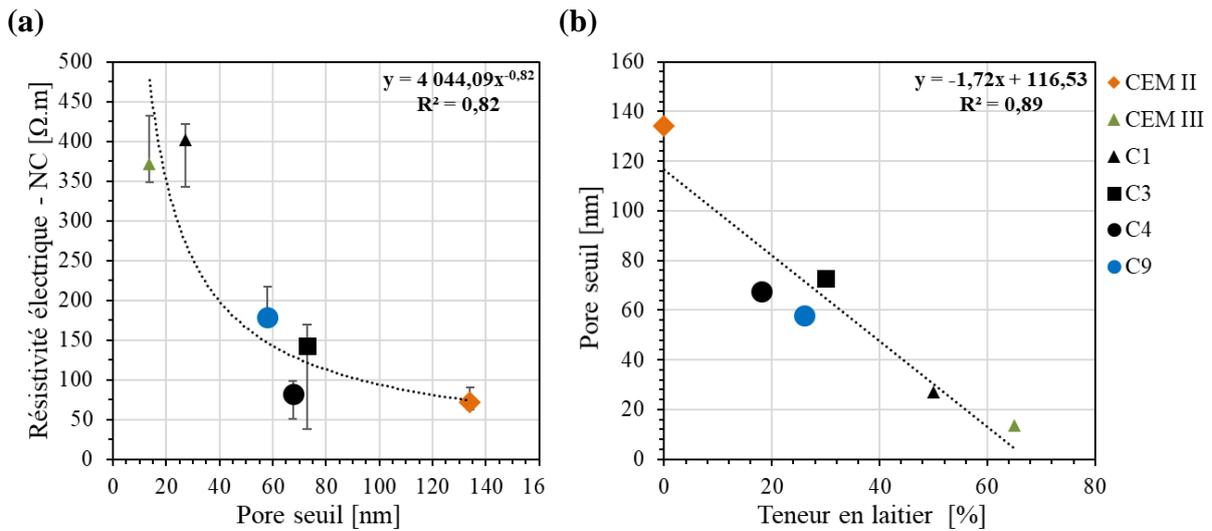


Figure 4.21. (a) Résistivité électrique des bétons étudiés en fonction de la taille d'entrée des pores, (b) Corrélation entre la taille d'entrée des pores et la teneur en laitier

La résistivité électrique en fonction du rayon seuil d'entrée des pores présenté dans la figure 4.21-a révèle une relation exponentielle et la figure 4.21-b montre une forte corrélation entre le rayon seuil des pores et la teneur en laitier des liants. Ceci est conforme à ce qui a été trouvé dans [136]. Par conséquent, la teneur en laitier du ciment peut être un bon indicateur du temps de propagation de la corrosion.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'effet de carbonatation sur la résistivité puisqu'elle sera utilisée pour déterminer le temps de propagation de la corrosion (Chapitre 5). Or, au moment de la propagation de la corrosion le béton d'enrobage est déjà carbonaté, ce qui peut influencer la cinétique de corrosion. Avant de mesurer la résistivité électrique sur les échantillons de béton carbonatés, un échantillon a été retiré et une vérification de la carbonatation à la phénolphthaléine a été réalisée. La figure 4.22 montre l'état de carbonatation de l'échantillon pour les bétons étudiés. On constate généralement que les échantillons sont carbonatés à cœur. Notons que pour des raisons de disponibilité du matériel, les bétons à base de C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL), C4(57K18S25LL) et C9(57K26S16LL) ont été carbonatés moins longtemps que les CEM II/A (10LL) et CEM III/A (65S). Cela explique la petite zone non carbonatée sur le béton C9(57K26S16LL) que l'on ne retrouve pas pour le CEM II/A (10LL) malgré sa cinétique de carbonatation plus lente.

La figure 4.23 montre les valeurs de résistivité des bétons étudiés avant et après carbonatation. Les bétons à base de CEM II/A (10LL) et de C4(57K18S25LL) ont des résistivités plus importantes après carbonatation. La résistivité diminue après carbonatation pour les bétons à base de CEM III/A (65S) et C1(35K50S15LL) et elle n'est pas très influencée par la carbonatation pour les bétons à base de C3(50K30S20LL) et C9(57K26S16LL). D'ailleurs, on constate que la différence de résistivité observée pour les liants ternaires dépend du rapport

Calcaire/Laitier (LL/S) (figure 4.24) ; les ciments C3(50K30S20LL) et C9(57K26S16LL) pour lesquels la résistivité est maintenue constante après carbonatation ont un rapport LL/S = 0,66.

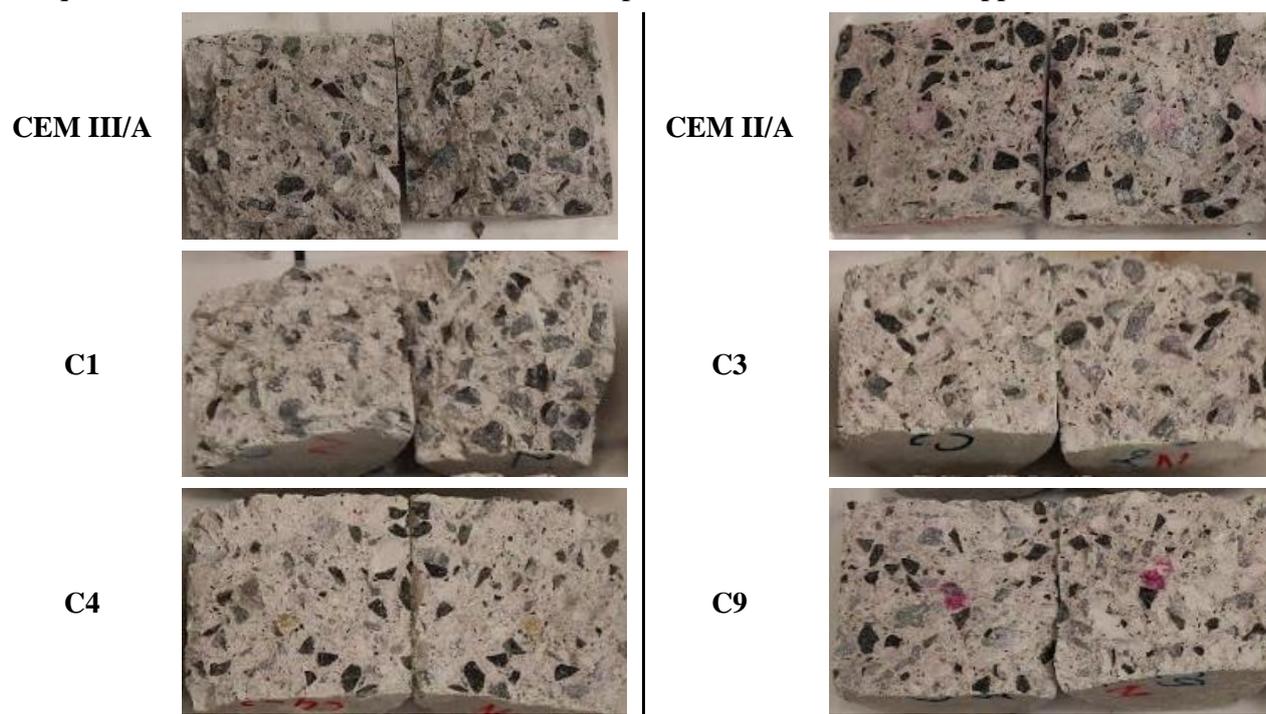


Figure 4.22. Etat de carbonatation évalué visuellement par un test à la phénolphthaléine avant la réalisation de l'essai de résistivité électrique.

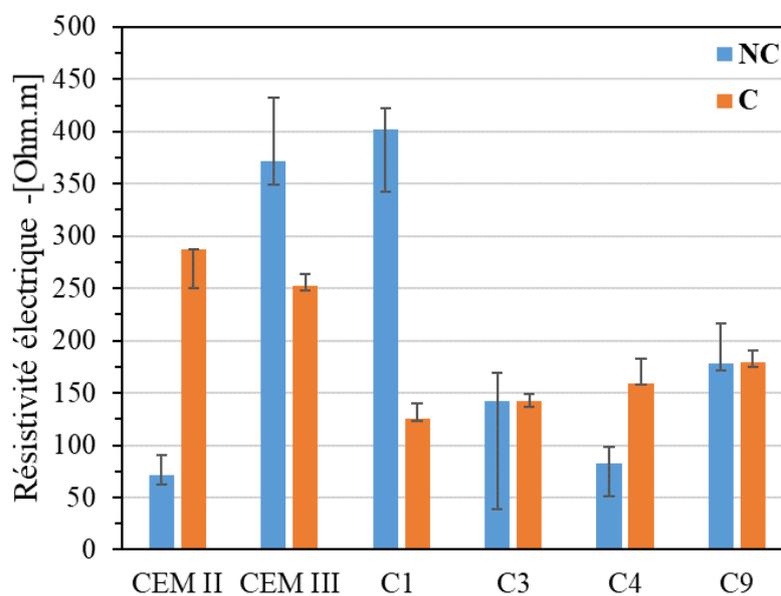


Figure 4.23. Résistivité des bétons étudiés avant (NC) et après (C) carbonatation

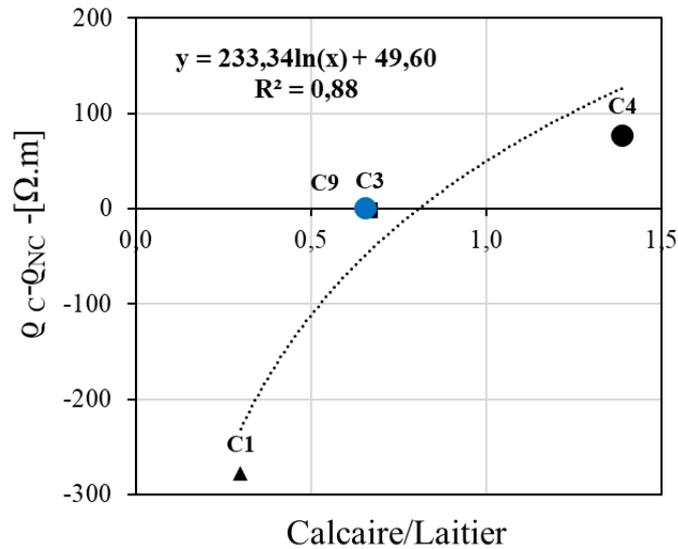


Figure 4.24. Différence de résistivité avant et après carbonatation en fonction du rapport Calcaire/Laitier

La figure 4.25 montre que la différence de taille d'entrée des pores avant et après carbonatation ne suffit pas pour expliquer la différence de résistivité observée ($R^2 = 0.46$). Cette évolution peut éventuellement être attribuée à la composition de la solution porale qui est très influencée par la carbonatation.

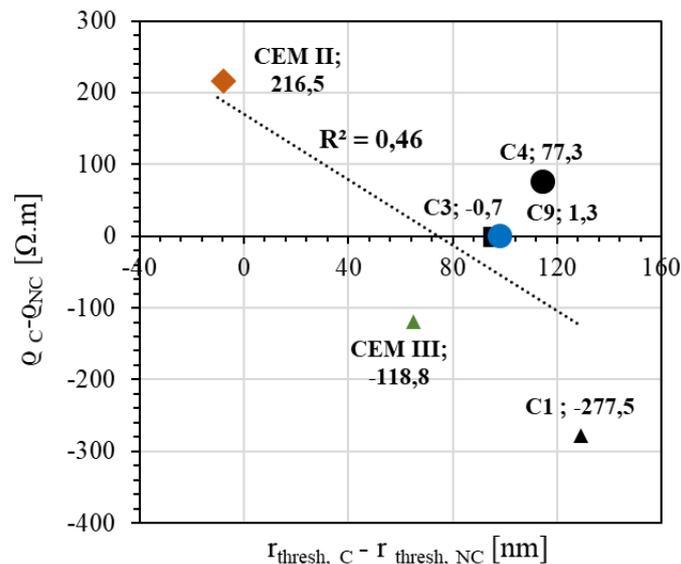


Figure 4.25. Différence de la résistivité des bétons étudiés avant et après carbonatation en fonction de la différence de tailles des rayons des pores

En effet, une diminution de la porosité a été enregistrée après carbonatation pour tous les bétons étudiés (tableau 4.3). Ceci aura une influence sur la concentration des ions dans la solution porale qui augmentera en conséquence. De plus, de nouveaux ions issus de la dissolution du CO_2 vont apparaître dans la solution porale (HCO_3^- et CO_3^{2-}) d'un côté, en plus des alcalins qui étaient initialement adsorbés dans les C-(A)-S-H qui vont éventuellement être libérés suite à

leur carbonatation. Ainsi, en plus de la finesse des pores qui est impactée par la carbonatation, dépendamment de la cinétique de dissolution du CO₂ et de la précipitation des produits de carbonatation d'une part, et de la nature, concentration et mobilité des ions dans la solution porale d'autre part, la résistivité électrique du béton peut être favorablement ou défavorablement affectée par carbonatation.

IV.4. Influence de la carbonatation sur la microstructure

Comme vu dans la première partie de ce chapitre, la carbonatation consomme les produits d'hydratation pour former les carbonates de calcium sous différents polymorphes. Les analyses ATG réalisées sur pâtes saines et carbonatées permettent de quantifier les hydrates consommés par carbonatation ainsi que le CO₂ lié par le CaO. La figure 4.26-a montre que la diminution de l'eau liée suite à la carbonatation est effectivement équivalente à la teneur en CO₂ lié par carbonatation ($CO_2 \text{ lié} = CO_{2,C} - CO_{2,NC}$). Toutefois on constate que la quantité de CO₂ lié ne se corrèle pas avec la différence de porosité avant et après carbonatation (figure 4.26-b). Ceci signifie que la nature et les proportions des produits de carbonatation formés jouent également un rôle significatif dans la réduction de porosité observée. Il est à noter que les bétons C4(57K18S25LL), C9(57K26S16LL) et C14(57K36S6LL), malgré leur teneur plus faible en clinker ont la capacité de lier plus de CO₂ que le CEM II/A (10LL). En comparant le CEM III/A (65S) et le C1(35K50S15LL) qui ont la même teneur en clinker, on trouve que le C1(35K50S15LL) à une teneur plus importante en CO₂ lié.

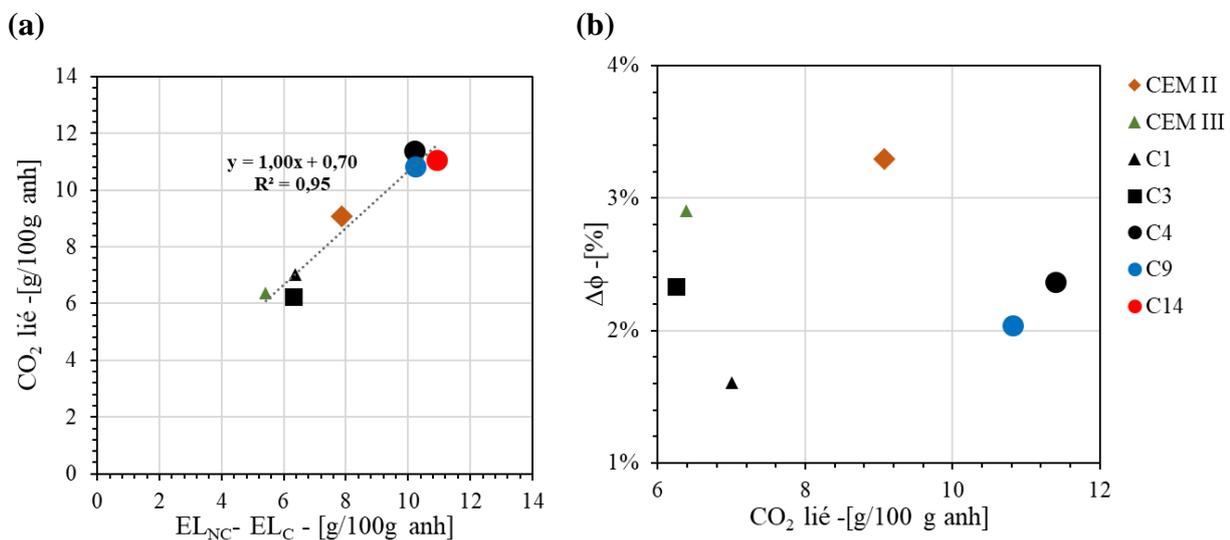


Figure 4.26. Corrélation entre le CO₂ lié et (a) l'eau liée consommée par carbonatation et (b) la différence de la porosité à l'eau avant et après carbonatation

Afin de mieux comprendre les évolutions microstructurales dues à la carbonatation, nous allons dans un premier temps analyser les spectres DRX des pâtes de ciment avant et après carbonatation pour identifier les phases carbonatées et les phases formées et ensuite nous allons

nous attarder sur les évolutions de la distribution des tailles des pores des cubes de bétons carbonatés et non carbonatés.

Les spectres DRX des pâtes de ciments étudiées sont présentés dans la figure 4.27.

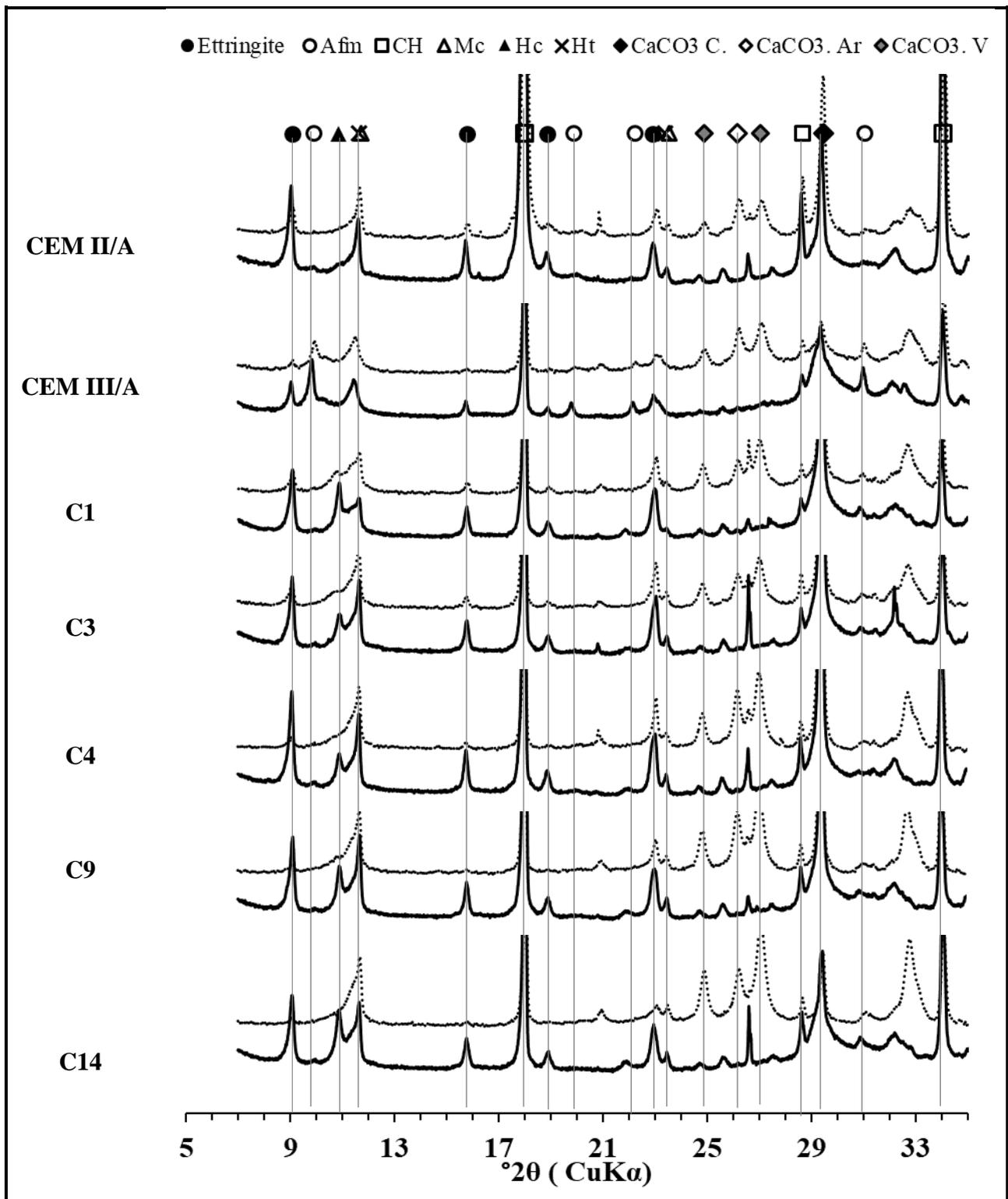


Figure 4.27. Influence de la carbonatation sur les hydrates formés pour les liants étudiés. Trait continu : avant carbonatation, trait en pointillés : après carbonatation. CH : portlandite, Mc:

monocarbonate, Hc : Hemicarbonate, Ht : hydrotalcite, CaCO_3 C : calcite, Ar : aragonite, V : vaterite

La consommation des C-(A)-S-H et de l'ettringite par carbonatation est bien mise en évidence. En effet, différents pics correspondants à l'ettringite disparaissent après carbonatation du moins leur amplitude diminue, et le bombement autour de $2\theta = 30^\circ$ correspondant au C-S-H s'aplatit après carbonatation. Les AFm présents dans la pâte CEM III/A (65S) sont également majoritairement consommés. Pour les ciments ternaires, on observe une réduction significative de l'amplitude du pic des hémicarboaluminates (Hc), cela peut être dû soit à leur carbonatation, soit à leur transformation en monocarboaluminates (Mc) compte tenu de la formation de carbonates de calcium résultant de la carbonatation de la portlandite et des autres phases hydratées. En observant les spectres après carbonatation, on peut penser que les deux transformations se font simultanément puisque le pic des Mc ne semble pas diminuer significativement après carbonatation. Ceci explique d'ailleurs le fait que le CO_2 lié du C1(35K50S15LL) soit plus important que celui du CEM III/A (65S) malgré sa teneur plus faible en CaO réactif. En effet, pour les liants ternaires, le CO_2 n'est pas seulement lié pour former les carbonates de calcium mais aussi pour former les Mc.

Ces analyses DRX font apparaître la formation de la vaterite, l'aragonite, et, pour la plupart des liants, la diminution du pic de la calcite comme on peut le voir pour le CEM III/A (65S) et le C14(57K36S6LL). Cette dernière peut être dû soit à sa consommation pour former les Mc soit à leur transformation en aragonite et vaterite en raison de la diminution du pH de la solution due à la décomposition de la portlandite, comme observé par Tai et Chen (1998) [137].

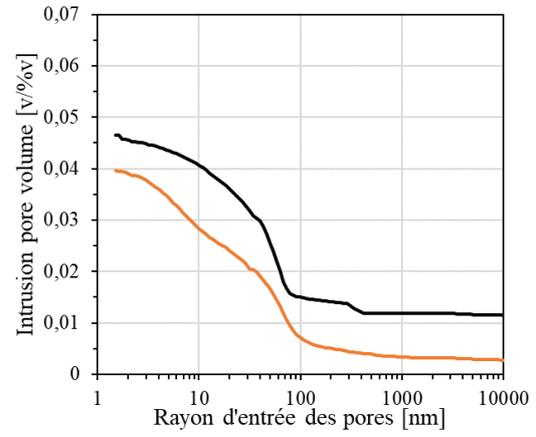
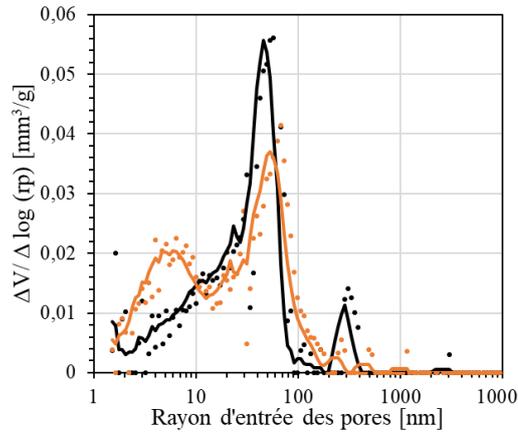
Après avoir cerné l'impact de la carbonatation sur les produits d'hydratation, on s'intéresse maintenant aux autres conséquences que peut induire la carbonatation de ces phases sur la microstructure. La figure 4.28 montre la distribution de tailles des pores des bétons étudiés avant et après carbonatation. Contrairement à ce que nous avons observé par l'essai de porosité à l'eau, la porosité globale de l'échantillon mesurée par PIM est réduite pour le CEM II/A (10LL) et augmentée pour les autres liants. Nous rappelons que la porosité mesurée par PIM ne rend pas compte des pores de diamètres inférieurs à 1,5 nm.

Pour tous les bétons étudiés, le pic correspondant à la taille critique des pores se déplacent d'une manière plus ou moins significative vers des tailles supérieures. Pour le CEM II/A (10LL), on remarque l'apparition d'un nouveau pic aux alentours 5 nm pour l'échantillon carbonaté. Ce pic se retrouve pour les bétons carbonatés et peut correspondre à la porosité des produits de carbonatation. Pour les liants avec du laitier, la distribution des pores après carbonatation est régulière ; un pic principal est difficile à discerner sauf pour le C4(57K18S25LL) où l'on distingue un pic autour de 80 nm. Pour les liants ternaires, les distributions de tailles des pores observées après carbonatation se rapprochent et sont plus grossières que celles avant carbonatation. Les mêmes observations ont été faites par Kangni-Foli et al. (2021) [118] qui ont travaillé sur des pâtes de ciment à base de clinker, de métakaolin et de calcaire (K-MK-LL).

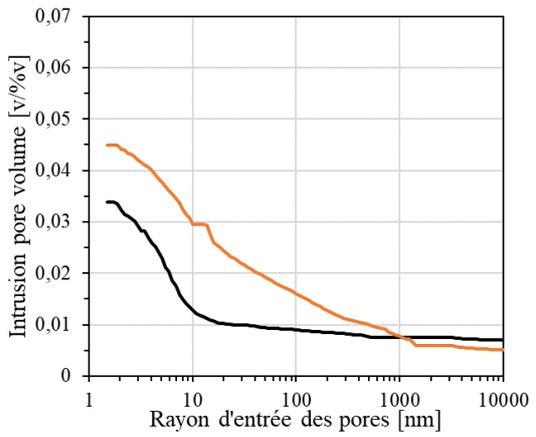
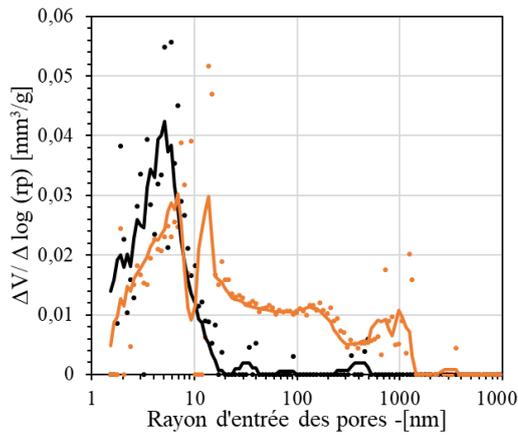
Légende

— NC — C

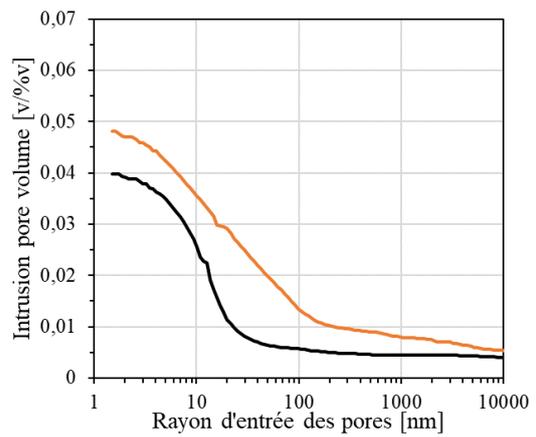
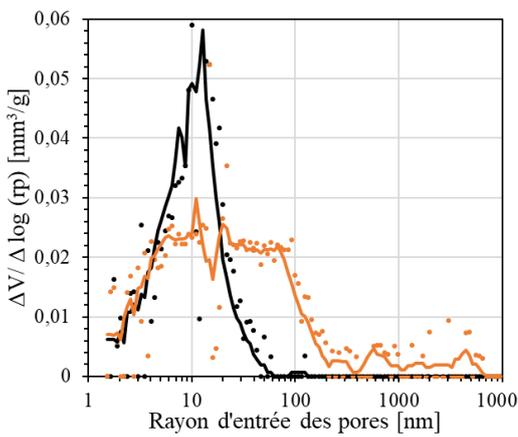
**CEM
II/A**



**CEM
III/A**



C1



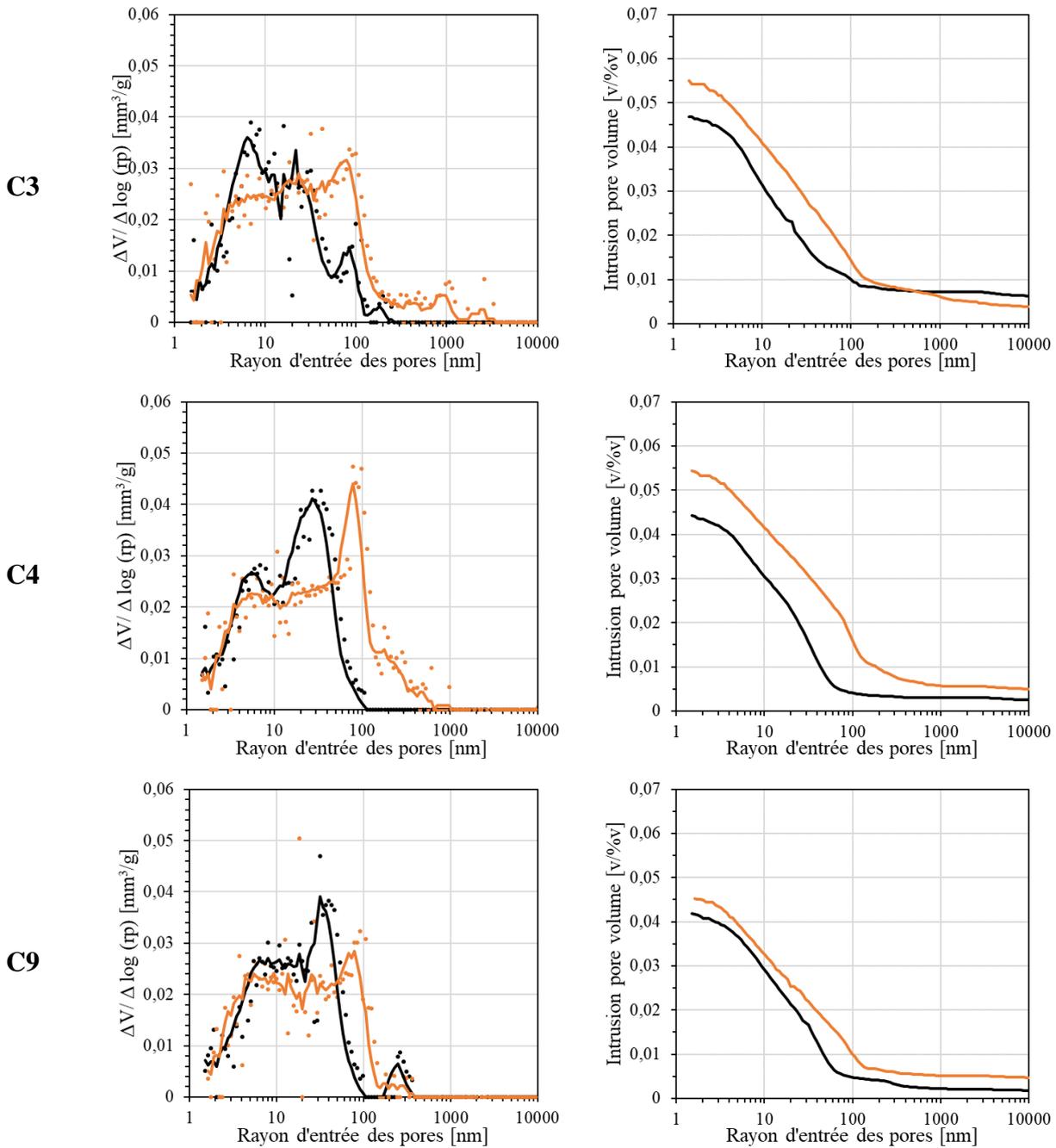


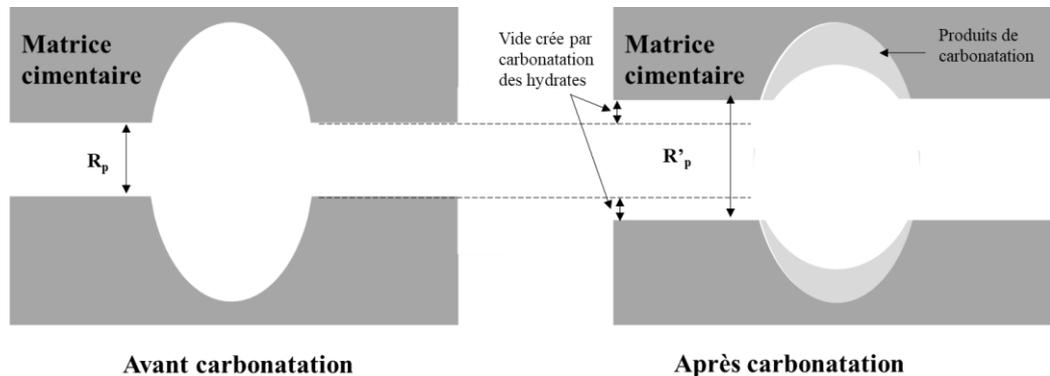
Figure 4.28. Distribution de tailles des pores des bétons étudiés avant et après carbonatation. NC = Non Carbonaté, C = Carbonaté

L'augmentation globale du rayon des pores observée pour le CEM III/A (65S) et les liants ternaires peut être expliquée par deux facteurs : 1- la carbonatation de C-(A)-S-H qui produit du gel de silice et des polymorphes moins stables de carbonates de calcium et de l'ettringite qui libère de l'eau, 2- le retrait de carbonatation qui se produit au niveau des pores. En effet, la carbonatation entraîne une décalcification et une polymérisation des C-S-H suivie de la formation de silice amorphe [138], [139]. Pour les ciments ternaires pour lesquels peu de portlandite est disponible pour la carbonatation, la distribution de la taille des pores est influencée négativement.

Ceci confirme les observations de Kangni-Foli et al. [138] qui ont observé que la carbonatation des C-S-H conduit à une augmentation de la taille des pores. Il a été constaté dans la même étude que le retrait de carbonatation des pâtes de C-S-H est plus prononcé que celui de la pâte de C₃S et de portlandite, ce qui peut accentuer cet effet. Les auteurs ont conclu que la plus faible résistance à la carbonatation de certaines pâtes de ciment à base de (K-MK-LL) était due à une augmentation du coefficient de diffusion du CO₂ induite par la microfissuration.

Les cristaux d'ettringite ont tendance à se développer dans une direction qui est moins contrainte par les pores solides, comme dans ou autour des pores plutôt qu'à l'intérieur de la matrice solide (dirigée ou non dirigée). Ce développement cristallin dans les pores solides peut réduire considérablement le diamètre des micropores. De plus, après la carbonatation, l'ettringite est déshydratée et ses cristaux subissent ainsi une modification significative des paramètres de réseau a et c, entraînant une diminution du volume cristallin [140]. Par conséquent, la taille et le volume des pores contenant de l'ettringite pourraient être augmentés.

Pour résumer, le schéma présenté dans la figure 4.29 explique les conséquences de la carbonatation des phases hydratées sur la microstructure. En effet, il apparaît utile de distinguer le remplissage de la porosité et le raffinement de la microstructure. Pour les bétons étudiés, nous avons un remplissage de la porosité qui se traduit par une porosité accessible à l'eau moins importante, néanmoins, la taille des rayons d'entrée des pores qui conditionne les propriétés de transport de la matrice cimentaire est augmentée par la carbonatation des phases hydratées.



(*) R_p : rayon d'entrée des pores avant carbonatation R'_p : rayon d'entrée des pores après carbonatation

Figure 4.29. Schéma illustratif de l'évolution de la microstructure par carbonatation

V. Conclusions

Dans ce chapitre, la durabilité vis-à-vis de la corrosion induite par carbonatation des bétons à base des liants binaires et ternaires a été étudiée par une approche performantielle au sens du nouveau contexte normatif. L'objectif de cette étude était d'évaluer les propriétés qui influencent la durée d'initiation et de propagation de la corrosion induite par carbonatation. La porosité à l'eau et la perméabilité au gaz, parfois considérés comme des indicateurs généraux

de durabilité, ont été mesurés conjointement à la mesure de cinétique de carbonatation par essai accélérée et de résistivité électrique. Cette dernière a été déterminée sur béton carbonaté et non carbonaté afin de reproduire les conditions réelles de propagation de corrosion pour lesquelles le béton d'enrobage est carbonaté. L'évolution de la microstructure due à la carbonatation a été également été caractérisée par des mesures de porosité au mercure et des analyses chimiques (ATG, DRX) sur pâte carbonatée et non carbonatée.

Les propriétés de transports mesurées n'ont pas permis de prédire le comportement du béton vis-à-vis de la carbonatation. En effet, la perméabilité au gaz des bétons avec du laitier est très influencée par le séchage préalable à une température de 80 °C et 105 °C : l'altération de la microstructure qui en résulte ne permet pas de caractériser le réseau poreux du béton sain. La porosité à l'eau renseigne uniquement sur le volume global des pores et pas sur leur finesse qui est plus déterminante pour la diffusion des agents extérieurs dans la matrice cimentaire. Les vitesses de carbonatation observées semblent dépendre plus étroitement de la concentration de la matière carbonatable dans le béton. Une corrélation forte a ainsi été observée entre les vitesses de carbonatation et le rapport $E/CaO_{réactif}$ des bétons. Ainsi, ce dernier apparaît comme un bon indicateur de la résistance à la carbonatation des bétons.

La résistivité des bétons avant carbonatation semble dépendre de la finesse des pores, qui à son tour, est fonction de la teneur en laitier des liants. Ainsi, les liants avec laitier, et notamment les liants ternaires, ont des valeurs de résistivité élevée avant carbonatation. La carbonatation des échantillons semble influencer significativement les valeurs de résistivité, avec des tendances différentes selon les matériaux étudiés. L'évolution de la taille des pores après carbonatation ne suffit pas pour expliquer les différences observées. Une étude plus poussée de l'influence de la carbonatation sur la solution porale pourrait être pertinente pour comprendre l'origine de cette évolution.

CHAPITRE 5 : VERS UN INDICATEUR GLOBAL DES PERFORMANCES DE DURABILITÉ ET DE L'EMPREINTE CARBONE DES LIANTS TERNAIRES

Sommaire

I. Introduction.....	116
II. Etat de l'art	116
II.1. Corrosion des armatures dans le béton	116
II.2. Modèles de prévision de la durée de vie des structures en béton armé	118
III. Méthodologie de détermination de la durée de vie de l'enrobage et de l'indicateur lié à l'empreinte carbone.....	125
III.1. Adaptation du modèle existant.....	125
III.2. Paramètres environnementaux pour les classes XC.....	129
III.3. Indicateur d'efficacité carbone des bétons	130
IV. Résultats et discussion	131
IV.1. Etude de sensibilité	131
IV.2. Cartographies de durées de vies pour les classes XC	133
IV.3. Indicateur CO ₂ /Durée de vie	138
V. Conclusions	140

I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons détaillé les modifications microstructurales physico-chimiques induites par la carbonatation. Celles-ci n'ont pas un effet néfaste réel sur le béton sauf pour le cas où la microstructure devient plus grossière. Cependant, la conséquence la plus néfaste à la durabilité est l'initiation de la corrosion des armatures dans le béton armé. Plusieurs modèles existants dans la littérature permettent de modéliser ce phénomène et prédire la durée au bout de laquelle le CO₂ atteint le front des armatures, à savoir la durée d'initiation de la corrosion. Ces modèles se divisent en modèles physico-chimiques et modèles analytiques/empiriques.

Un modèle d'ingénieur [93] a été récemment développé dans le cadre du PN PerfDuB pour prédire la durée de service de l'enrobage à partir de paramètres « matériau » du béton que sont sa vitesse de carbonatation accélérée et sa résistivité électrique. Ce modèle tient compte des paramètres environnementaux ainsi que de la durée de propagation de corrosion (jusqu'à un état-limite bien défini) qui était souvent négligée. Des adaptations seront apportées à ce modèle à partir des données de la littérature afin qu'il soit capable de prévoir la durée de vie de l'enrobage des ouvrages à base des bétons bas carbone. Les paramètres matériau étudiés dans le chapitre précédent seront utilisés comme données d'entrée pour ce modèle. L'empreinte carbone des bétons sera ensuite calculée et rapportée à leurs durées de vie pour ainsi évaluer le caractère « bas carbone » des bétons.

II. Etat de l'art

II.1. Corrosion des armatures dans le béton

Selon le modèle de Tuutti (1982) [122], la durée de vie de l'enrobage est divisée en deux phases (figure 5.1):

- La phase d'initiation : elle caractérise la période où les agents agressifs (CO₂, Cl⁻) pénètrent dans l'enrobage en béton et atteignent l'armature en acier. Cette diffusion s'accompagne d'une modification de la microstructure et de la solution interstitielle (cf chapitre 4).
- La phase de propagation : la corrosion ne se produit pas immédiatement dès que le front de carbonatation ou les chlorures atteignent le premier lit d'armatures. Ces dernières se corrodent progressivement jusqu'à atteindre une profondeur de corrosion critique (X_{crit}), qui correspond à une perte de diamètre, et se traduit par une ouverture de fissure à la surface du béton. Pour une ouverture de fissure de 0,1 mm, il existe dans la littérature

des formules empiriques pour X_{crit} [141]. La phase de propagation peut être divisée en plusieurs sous-périodes décrivant différents états limites [142].

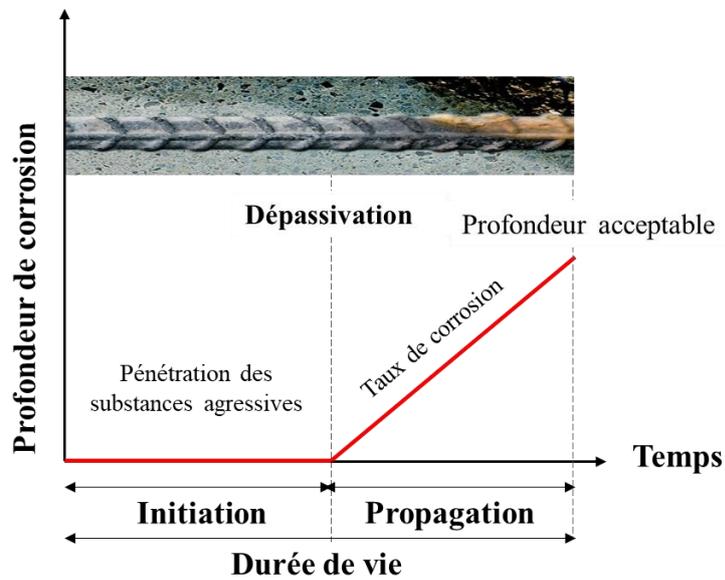


Figure 5.1. Phases de la durée de vie de l'enrobage selon Tuutti (1982) [122]

La portlandite (CH) présente dans un béton sain assure la basicité de la solution interstitielle ($\text{pH}=12,4$). Dans ces conditions de pH , une fine couche de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ imperméable se forme autour des armatures et empêche leur corrosion. Lorsque la portlandite se carbonate, le pH baisse, et les armatures se trouvent dans la zone où ce n'est plus le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui prédomine mais plutôt le Fe^{2+} (figure 5.2). Dans ce cas l'acier devient vulnérable à la corrosion.

On appelle généralement **corrosion** la dégradation d'un métal, suite à son exposition à un milieu réactif. Cette réaction se décompose en deux processus complémentaires : l'oxydation, qui concerne plutôt le métal, et la réduction, qui concerne généralement le milieu ambiant.

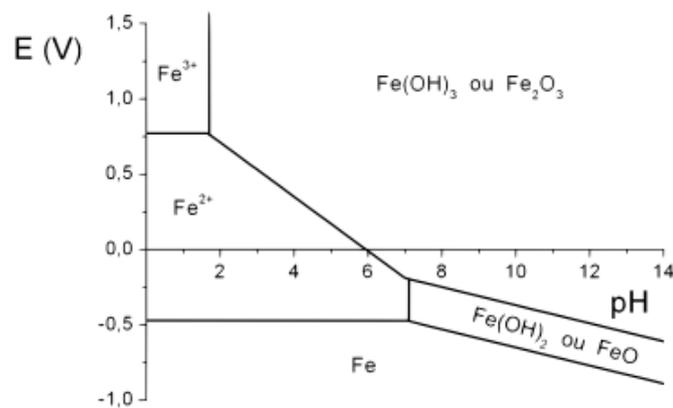
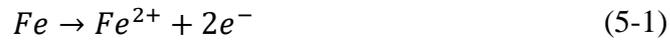


Figure 5.2. Diagramme potentiel pH du Fer

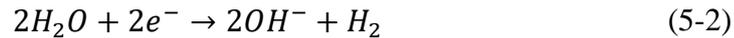
Dans le cas de corrosion des armatures du béton, l'acier subit une réaction avec l'oxygène et l'eau présents dans la solution interstitielle du béton. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction. Les équations de cette réaction sont les suivantes :

- Réaction anodique : oxydation du fer :

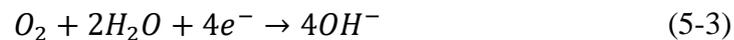


- Réaction cathodique : réduction de H₂O ou O₂

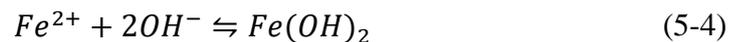
- En l'absence d'oxygène :



- En présence d'oxygène :



La formation de produits de corrosion à la surface des armatures correspond à la réaction entre les ions ferreux et les ions OH⁻, selon la réaction suivante :



On distingue deux types de corrosion :

- La **corrosion par micro-pile** intervient lorsque le site anodique et le site cathodique se trouvent infiniment proches. La formation de plusieurs micro-piles sur une armature tend à créer une corrosion généralisée. On l'observe surtout dans les bétons carbonatés. Les bétons à haute résistivité et les bétons à haute performance présentent également de la corrosion par micro-pile.
- La **corrosion par macro-pile** peut avoir lieu entre deux zones d'une même armature, ou bien entre des zones d'armatures électriquement connectées, si leurs potentiels électriques sont différents. Les sites anodique et cathodique sont ici différents. Le circuit électrique formé par les armatures est un circuit fermé.

La résistivité électrique est déterminante pour le passage des ions OH⁻ de la cathode vers l'anode. En plus de ce transport ionique, un courant électrique se crée, et assure l'apport en électrons au site cathodique.

II.2. Modèles de prévision de la durée de vie des structures en béton armé

II.2.1. Modèles physico-chimiques

Ces modèles permettent une modélisation plus fine et précise de la carbonatation en intégrant les phénomènes physiques et chimiques qui y interviennent depuis la diffusion du CO₂ jusqu'à

la décalcification des phases hydratées et la formation des carbonates de calcium. Ils nécessitent toutefois une résolution numérique puisque les équations qui régissent tous ces phénomènes sont couplées et fortement non linéaires. Bary et Sellier (2004) [143] détaillent toutes les équations à prendre en compte pour la modélisation de la carbonatation en prenant en compte les processus de diffusion de trois variables : l'humidité, la pression partielle de CO₂ et la concentration de Ca⁺ dans la solution interstitielle. Des améliorations ont été apportées à ce modèle par Thiery (2005) [110], Morandeau (2013) [84], De Larrard et al. (2013) [144] et plus récemment par Gendron (2019) [145]. Ces modèles permettent surtout la prédiction de la durée d'initiation qui est gouvernée par l'avancement du front de carbonatation.

II.2.2. Modèle fib

Le modèle fib, anciennement DuraCrete, est un modèle avec une approche probabiliste. Il se base sur la solution de la seconde loi de Fick ($x = A\sqrt{t}$) moyennant les hypothèses de simplification correspondantes et sur le modèle simplifié de Papadakis en prenant en compte les effets de cure, d'humidité relative et des cycles humidification/séchage sur le processus de carbonatation.

Le premier modèle (DuraCrete, 2000) s'écrit comme suit :

$$x_c(t) = \sqrt{2k_e k_c C_s \frac{D_{CO_2}}{a} \sqrt{t} \cdot W(t)} \quad (5-5)$$

Avec k_e paramètre qui décrit l'effet de HR, k_c paramètre qui tient compte de l'effet de cure, C_s concentration du CO₂ dans l'air, D_{CO_2} le coefficient de diffusion du CO₂ du béton, a la quantité de matière carbonatable et $W(t)$ fonction météorologique qui tient compte de l'effet des cycles d'humidification séchage.

Une mise à jour de ce modèle a été proposée en 2010 (fib Model-Code, 2010) qui a introduit la notion de résistance à la carbonatation ($R_{NAT,0}^{-1}$) estimée à partir d'un essai de carbonatation accélérée. En effet, l'estimation du coefficient de diffusion effectif D_{CO_2} et de la quantité de produits carbonatables a est difficile. Le modèle le plus récent propose de joindre ces deux paramètres et de les remplacer par la résistance à la carbonatation. Ainsi, l'équation 5-5 devient :

$$x_c(t) = \sqrt{2k_e k_c C_s R_{NAT,0}^{-1} \sqrt{t} \cdot W(t)} \quad (5-6)$$

Avec :

$$R_{NAT,0}^{-1} = \frac{D_{CO_2}}{a} \quad (5-7)$$

Les paramètres liés à l'effet de HR, de cure et de cycles humidification/séchage sont exprimés par des lois empiriques calées sur une base de données de béton majoritairement à base de ciments Portland. Ce modèle est très utilisé dans le domaine de l'ingénierie pour sa facilité

d'application dans une approche performantielle. Cependant, ce modèle permet la prédiction de la durée d'initiation seule et ne tient pas compte de la propagation de corrosion. En outre, ce modèle présente quelques limites : il n'est pas adapté pour des humidités relatives inférieures à 65 % et il est très sensible à certains paramètres comme le taux d'humidification qui correspond au pourcentage des jours de pluie annuels.

II.2.3. Modèle PerfDuB

Un modèle de prévision de la durée de vie a été initialement proposé dans les travaux de thèse d'El Farissi (2020) [93]. Il utilise des lois empiriques issues de la littérature et de l'exploitation d'une base de données de 42 bétons de différentes compositions avec différents types de granulats et d'additions minérales, dans le cadre du projet national français PerfDuB. On note également que certaines lois empiriques ont été mises à jour avec les nouveaux résultats des bétons étudiés. Il tient compte de la durée de propagation de la corrosion contrairement aux modèles précédents.

a- Phase d'initiation :

De même que dans le modèle fib, la profondeur de carbonatation (x_c) est supposée contrôlée par la diffusion du CO₂ dans la matrice cimentaire en fonction du temps. Ainsi, le front de carbonatation x_c (mm) s'exprime en fonction de la racine carrée du temps effectif de carbonatation (année^{1/2}) comme exprimé dans l'équation (5-8).

$$x_c(t) = V_{NAT} \sqrt{t_{eff}} \quad (5-8)$$

Où :

$$V_{NAT} = V_{NAT,0} \cdot k_{RH,ini} \cdot k_c \cdot k_{CO_2} \quad (5-9)$$

V_{NAT} (mm. an^{-1/2}) : vitesse de carbonatation naturelle en conditions réelles de (T, RH)

$V_{NAT,0}$ (mm. an^{-1/2}) : la vitesse de carbonatation naturelle en conditions standard (i.e. T = 20 °C, RH = 65 %)

$k_{RH,ini}$: paramètre qui tient compte de l'effet de HR sur la phase d'initiation de la corrosion

k_c : paramètre de cure

k_{CO_2} : paramètre qui tient compte de la concentration atmosphérique du CO₂

t_{eff} (année) : temps effectif de carbonatation

On reviendra sur chacun de ces termes dans les paragraphes suivants.

Le taux de carbonatation est influencé à la fois par les propriétés du béton et les facteurs environnementaux. Le modèle tient compte de chaque paramètre en décomposant chaque effet en fonctions empiriques distinctes. Puisque le processus de carbonatation naturelle est très lent, $V_{NAT,0}$ peut être estimée à partir des résultats d'un essai de carbonatation accélérée. Cet essai est décrit dans le chapitre précédent. Une relation empirique entre le taux de carbonatation naturelle

dans les conditions de référence $V_{NAT,0}$ (mm.an^{-1/2}) et le taux de carbonatation accélérée V_{ACC} (mm.j^{-1/2}) a été déterminée à partir de la base de donnée PerfDuB (équation 5-10, figure 5.3).

$$V_{NAT,0} = 3,03V_{ACC} \quad (5-10)$$

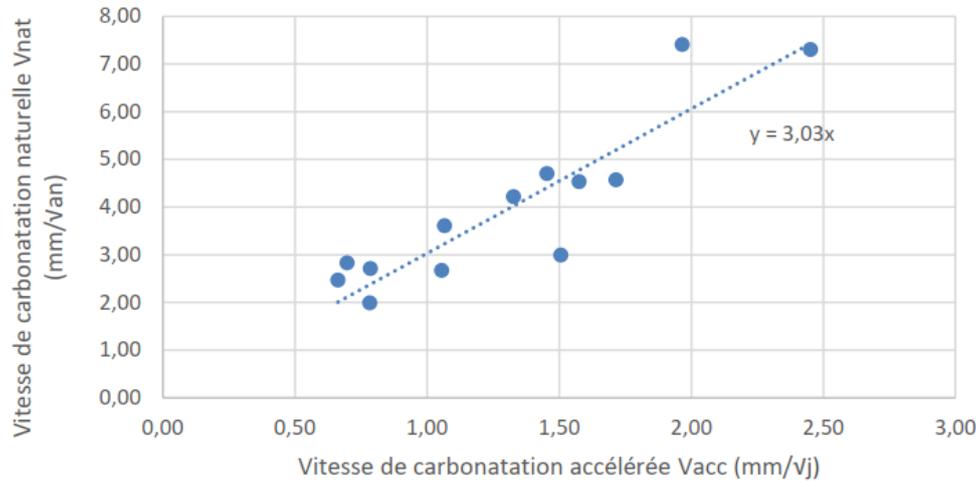


Figure 5.3. Corrélation entre V_{NAT} et V_{ACC} déduite des résultats obtenus sur les bétons de la base de données PerfDuB [146]

L'influence de l'humidité relative ambiante sur la phase d'initiation est exprimée par $k_{RH,ini}$ (sans unité). La vitesse de carbonatation est principalement contrôlée par la cinétique des réactions chimiques à haute HR et par la diffusion du CO₂ à basse HR. La carbonatation est supposée être contrôlée par la diffusion de gaz dans le modèle proposé pour la carbonatation et la réaction de carbonatation est supposée immédiate. Une fonction empirique est utilisée pour modéliser l'influence de l'HR (de 0 à 100 %) selon une approche phénoménologique (équation 5.11) :

$$k_{HR,ini} = 1,1 \left(1 - \left(\frac{HR - 50}{50} \right)^2 \right) \quad (5-11)$$

Avec HR: l'humidité relative ambiante (%). Cette fonction est plus réaliste par rapport à celle proposée antérieurement par le modèle fib (2010) qui n'est pas adaptée pour les humidités relatives inférieures à 65 % (figure 5.4). Il est à noter que cette fonction empirique est maximale à 50 % HR, dans la littérature il a été montré que l'HR conduisant à un optimum de taux de carbonatation est d'environ 60 % [147].

k_c (sans unité), exprime l'influence de la cure sur le processus de carbonatation. Ce paramètre est exprimé en fonction de la maturité du béton (m) au moment du décoffrage par une loi empirique, en considérant un état de référence de cure humide (équation 5-12).

$$k_c = 1,47 \frac{(1 - 0,17m)^{1,4}}{m^{0,5}} \quad (5-12)$$

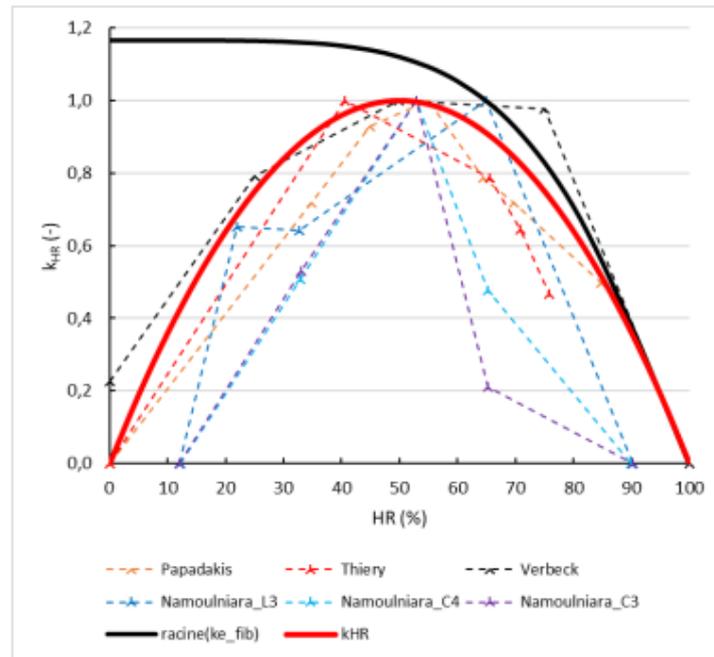


Figure 5.4. Influence de l'humidité relative sur le temps d'initiation, en rouge k_{HR} proposé dans le modèle d'El Farissi (2020) et en noir k_{HR} proposé par le modèle fib [93]

k_{CO_2} permet de décrire l'effet de la concentration ambiante du CO₂ sur le front de carbonatation. La valeur référence de la concentration du CO₂ ambiante est de $[CO_2]_{réf} = 425$ ppm. Elle s'exprime comme suit (équation 5-13) :

$$k_{CO_2} = \sqrt{\frac{[CO_2]_{amb}}{[CO_2]_{réf}}} \quad (5-13)$$

L'influence des cycles d'humification/séchage est exprimée par le temps effectif de carbonatation t_{eff} (années) : En effet, lorsque la surface du matériau est saturée en eau de pluie, la carbonatation s'arrête car la diffusion gazeuse du CO₂ n'est plus possible. Ensuite, une phase de séchage est nécessaire pour que le front de séchage dépasse le front de carbonatation (x_c), permettant de nouveau la diffusion du CO₂ et l'avancement de carbonatation [148]. Ceci ralentit ainsi le processus.

Le temps de carbonatation effectif (t_{eff}) peut être calculé sur la base de cette observation (équation 5-14).

$$t_{eff} = t - (t_w + t_d) = (1 - (1 + \beta_w)ToW)t = K_{eff}t \quad (5-14)$$

Avec:

$$K_{eff} = (1 - (1 + \beta_w)ToW) \quad (5-15)$$

Où t le temps d'exposition global, t_w le temps d'humidification total et t_d le temps nécessaire au front de séchage pour atteindre le front de carbonatation.

Nous supposons que la relation entre t_d et t_w est linéaire pour simplifier cette équation. Ces deux durées sont en fait liées à la même propriété : la perméabilité à l'eau. t_d pourrait en fait être estimé avec un modèle de séchage, comme cela a été fait dans [149] mais ceci nécessite une résolution numérique et la détermination de la perméabilité à l'eau en faisant appel à la fois à des expériences supplémentaires et à un modèle numérique [150]. L'objectif est de concevoir un modèle analytique relativement simple avec un nombre limité de paramètres d'entrée. Cette approche conservatrice se traduit par l'introduction de deux paramètres : un β_w constant, et la fraction de jours de pluie par an ToW (Time of Wetness). Ces résultats récents sont issus d'une étude menée par Vu et al. [151] sur 45 bétons exposés à la carbonatation naturelle pendant 5 ans dans différents pays, avec et sans pluie. A partir de ces données, β_w a été pris égal à 1,5.

Ainsi la corrosion sera initiée lorsque le front de carbonatation atteindra le front des armatures, c'est-à-dire $x_c = c$, c étant l'enrobage du béton qui est un paramètre structurel. En inversant l'équation 5-8, on obtient l'équation 5-16.

$$t_{ini} = \frac{1}{K_{eff}} \left(\frac{c}{V_{Nat}} \right)^2 \quad (5-16)$$

b- Phase de propagation

La résistivité électrique du béton a un impact direct sur le processus de corrosion car elle représente le flux de courant entre les zones anodique et cathodique. Le lien entre la résistivité électrique et la vitesse de corrosion a été établi ; pour un béton à résistivité électrique élevée, le courant de corrosion est faible, et on s'attend par conséquent à ce que la propagation de la corrosion soit plus lente [152]. Dans ce modèle, on considère uniquement le premier état limite de la phase de corrosion, c'est-à-dire l'apparition des premières fissures dues à la corrosion.

L'équation 5-17 détermine le temps de propagation de la corrosion (t_{prop} [années]).

$$t_{prop} = \frac{X_{crit}}{V_{corr}} \quad (5-17)$$

Où X_{crit} (mm) est la perte de diamètre critique pour une ouverture de fissure $< 0,1$ mm et V_{corr} la vitesse de corrosion. X_{crit} a été proposé pour la première fois par Torres-Acosta et al. [141] et il a été calculé comme selon l'équation 5-18.

$$X_{crit} = 11 \cdot 10^{-3} \frac{c}{\Phi} \left(\frac{c}{L} + 1 \right)^2 \quad (5-18)$$

Avec:

c = enrobage du béton (mm)

Φ = diamètre de l'armature (mm)

L = longueur de la zone anodique (mm).

On note que l'enrobage du béton c est le même paramètre que celui utilisé dans l'équation 5-16. Dans le cas de la carbonatation, on considère une corrosion uniforme et donc le rapport c/L est proche de 0.

La vitesse de corrosion (V_{corr}) peut être calculée en fonction de la densité de courant de corrosion i_{corr} à l'aide de l'équation 5-19 issue de la loi de Faraday (valable dans le cas d'une corrosion uniforme) [153].

$$V_{corr} = \frac{\Delta s}{\Delta t} = \frac{M_{Fe}}{\rho_s \cdot F \cdot z_a} i_{corr} = 11.61 i_{corr} \quad (5-19)$$

Avec V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{an}$) la vitesse de corrosion, Δs (m) la perte de diamètre, Δt (s) la durée (s), M_{Fe} (56 g/mol) la masse molaire du fer, ρ_s [g/m^3] la densité de l'acier F la constante de Faraday (96500 C), z le nombre d'électrons échangés à l'anode et i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) la densité de courant de corrosion.

En se basant sur des données de la littérature [154], la densité de courant de corrosion (i_{corr}) est déterminée par une formule empirique. Cette dernière s'exprime selon l'équation 5-20.

$$i_{corr} = V_0 \frac{k_T \cdot k_{RH,prop}}{\rho_0} \quad (5-20)$$

- V_0 ($= 168.9 \mu\text{A} \cdot \Omega\text{m} \cdot \text{cm}^{-2}$) constante qui reflète le potentiel de corrosion, obtenue à partir de l'analyse des données de la littérature

- $k_{RH,prop}$ paramètre qui exprime l'influence de l'humidité relative sur la phase de propagation.

- k_T paramètre qui rend compte de l'influence de la température sur la phase de propagation.

- ρ_0 [$\Omega \cdot \text{m}$] la résistivité électrique du béton en conditions saturées.

L'effet de la température est pris en compte à l'aide d'une loi d'Arrhenius (équation 5-21) [155], [156] :

$$k_T = e^{-b\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (5-21)$$

Avec : T la température ambiante égale à la température annuelle moyenne pour un milieu donné (K), T_0 la température de référence (293 K) et b une constante de régression égale à 4220 K qui a été déterminée à partir de données de la littérature [154], [155], [157].

Pour l'humidité relative, on considère que le processus de corrosion dans le cas de la carbonatation a un optimum qui correspond à RH_{crit} pour lequel la densité de courant de corrosion est maximale. Compte tenu de l'absence de consensus sur l'influence de l'humidité relative sur le processus de corrosion et après exploitation d'un grand nombre de données de la littérature [158], [159], l'expression de $k_{RH,corr}$ a été proposée (équation 5-22).

$$k_{RH,corr} = \frac{1}{\left(\frac{RH - RH_{crit}}{\alpha}\right)^\beta + 1} \quad (5-22)$$

Avec:

HR : l'humidité relative (%)

RH_{crit} : l'humidité relative critique qui est considérée comme égale à 95 %

α et β : paramètres de régression pris égaux respectivement à 6 et 2

III. Méthodologie de détermination de la durée de vie de l'enrobage et de l'indicateur lié à l'empreinte carbone

III.1. Adaptation du modèle existant

Le modèle proposé par El Farissi (2020) a été retenu pour la prévision de la durée de vie de l'enrobage pour les bétons étudiés. Toutefois, des choix spécifiques ont été faits et des améliorations ont été proposées sur certains paramètres du modèle.

Pour estimer la durée d'initiation, les paramètres k_{CO_2} et k_c sont pris égaux à 1. Le choix de $k_c=1$ est fait pour uniformiser l'état de départ du béton au moment du démoulage dans ce qui suit. Toutefois nous soulignons l'importance de ce paramètre pour assurer l'exactitude de la prévision du modèle puisqu'il a été établi que la résistance du béton au moment de son exposition à la carbonatation a un impact significatif sur sa résistance à la carbonatation [160]. Ce choix a été d'ailleurs retenu par le groupe de travail (GT2b) du PN PerfDuB. En effet, il est communément admis que le choix d'un $k_c = 1$ est cohérent avec les résultats obtenus sur ouvrages anciens (GT2a) où l'on retrouve les carbonatations réelles mesurées après plusieurs dizaines d'années à partir de la vitesse de carbonatation mesurée en cure humide et sans prise en compte d'un coefficient majorateur k_c (il est vraisemblable que l'effet de la cure soit couvert par la prise en compte d'un exposant de 0,5 (équation 5-12) alors que pour les classes XC3 et XC4 le retour d'expérience actuel tend plutôt vers des exposants respectifs de 0,45 et 0,40. Ainsi, l'équation 5-9 devient :

$$V_{NAT} = V_{NAT,0} * k_{RH,ini} \quad (5-23)$$

Les figures 5.5 et 5.6 résument respectivement la procédure de modélisation des durées d'initiation et de propagation de la corrosion. Afin d'évaluer l'effet de chaque paramètre sur ces dernières, nous allons présenter pour chaque variable d'entrée, la représentation graphique du paramètre du modèle qui en dépend et nous discuterons par la suite son influence.

L'humidité relative est une variable qui influence le processus de corrosion dans sa globalité depuis la carbonatation. Pour la propagation de corrosion, une amélioration du modèle a été proposée. En effet, dans des conditions sèches ($RH < 60\%$), la corrosion est limitée. Il a été observé que pour $HR = 50\%$ le courant de corrosion est effectivement réduit d'un facteur 200 [16]. Selon les auteurs, ni l'électrochimie du système de corrosion, ni les contraintes cinétiques résultant de la résistivité ohmique de solution interstitielle, ni la disponibilité restreinte en

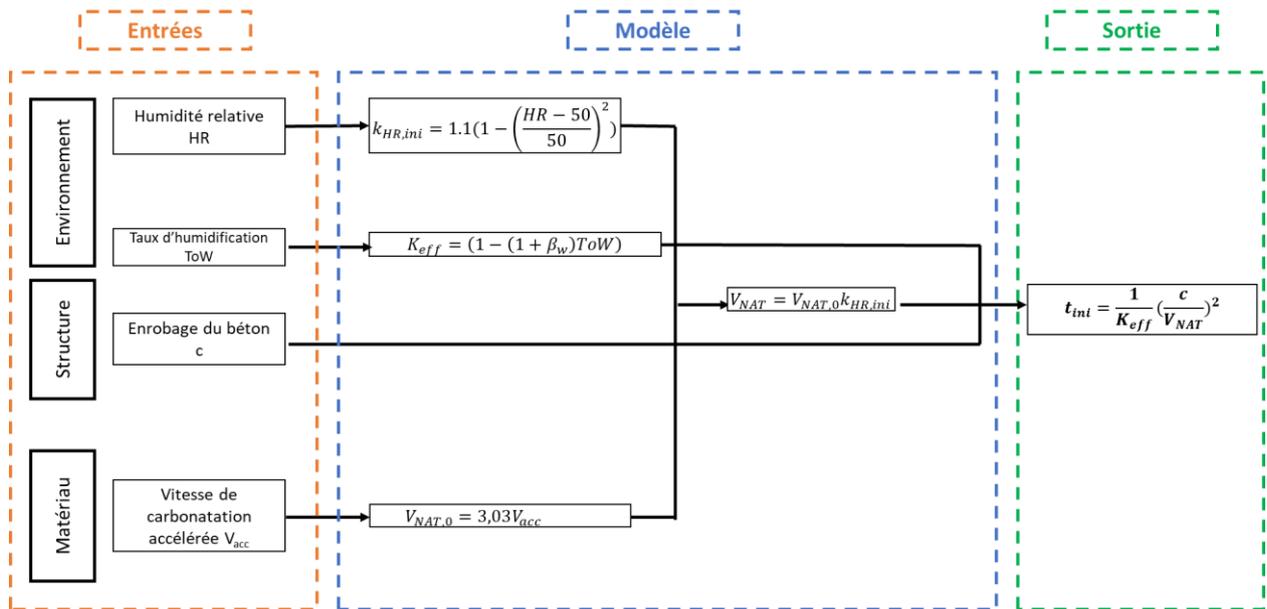


Figure 5.5. Organigramme de modélisation de la durée d'initiation de la corrosion

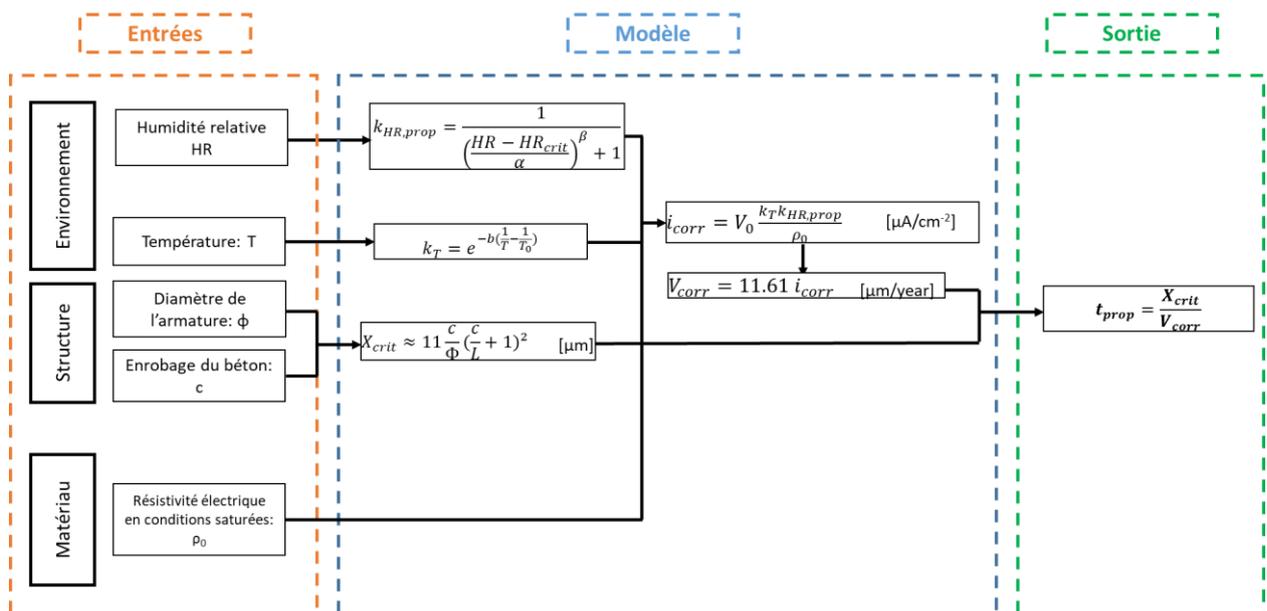


Figure 5.6. Organigramme de modélisation de la durée de propagation de la corrosion

oxygène expliquent la variation importante de la vitesse de corrosion lors du changement d'humidité relative, mais plutôt un effet de surface qui résulte de l'humidification de la surface de l'acier en fonction de l'humidité relative des pores du béton. En calculant $k_{HR,prop}$ pour HR = 50 % avec le choix précédent de α et β on trouve une valeur de 0,175 qui n'est pas très représentative de la réalité et qui est largement supérieure à ce qui a été observé expérimentalement ($1/200 = 0,005$). Pour tenir compte de cet effet, on propose de définir la fonction $k_{HR,prop}$ par morceaux en définissant les paramètres α et β comme suit :

$$\begin{aligned} HR < 60\% \quad \alpha &= 21, & \beta &= 7 \\ HR \geq 60\% \quad \alpha &= 6, & \beta &= 2 \end{aligned}$$

La figure 5.7 montre la nouvelle fonction $k_{HR,prop}$ par rapport à celle proposée par El Farissi (2020) :

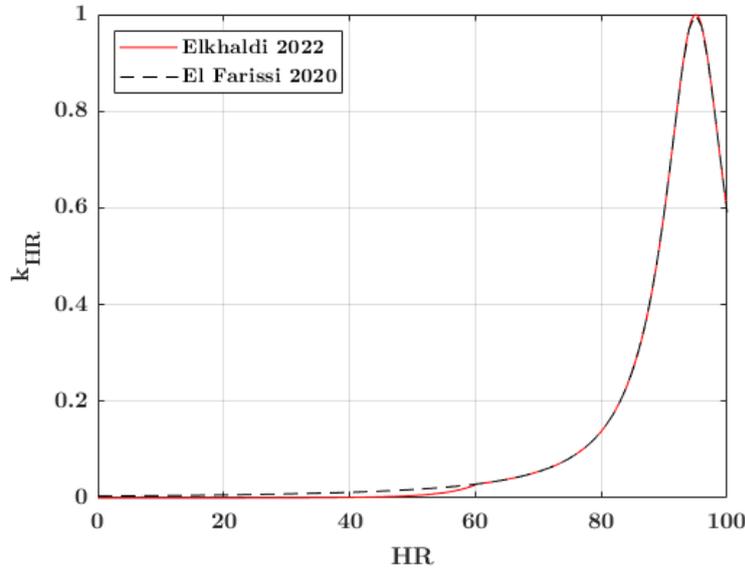


Figure 5.7. Modification apportée au paramètre $k_{HR,prop}$

Le taux d'humidification est une variable qui influence le processus de carbonatation. La figure 5.8 montre la variation de K_{eff} en fonction de ToW . Compte tenu de la formule du K_{eff} , on trouve qu'il s'annule pour $ToW = 0,4$, et il est négatif au-delà de cette valeur. Etant au dénominateur de l'expression de t_{ini} , K_{eff} doit être strictement supérieur à 0.

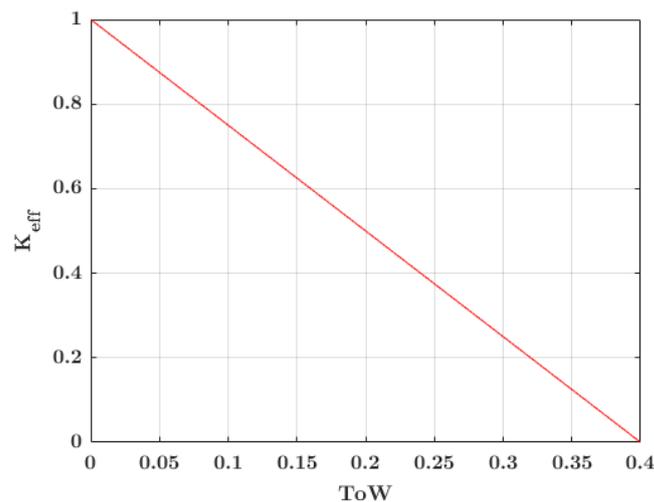


Figure 5.8. Evolution de K_{eff} en fonction de ToW

Si ToW est proche de 0,4, K_{eff} tend vers 0 et par conséquent t_{ini} tend vers l'infini ce qui n'est pas tout à fait réaliste. Par rapport au climat de France on suppose un ToW maximal de 0,3 soit

environ 110 jours de pluie annuels. On propose d'utiliser la formule empirique proposée pour un intervalle ToW de 0 à 0,3 ce qui couvre largement le cas des expositions possibles en France. Pour les régions très humides, notamment les pays équatoriaux, la carbonatation n'est pas vraiment un problème majeur puisque leurs conditions climatiques sont défavorables à son développement.

Par ailleurs, la température est une variable qui influence le processus de corrosion, et notamment le courant de corrosion (i_{corr}). La figure 5.9 montre que la durée de propagation est inversement proportionnelle à k_T (équation 5-21) Etant donné la tendance croissante de k_T en fonction de la température, on trouve que le modèle tient compte de l'effet accélérateur de la température sur la vitesse de corrosion.

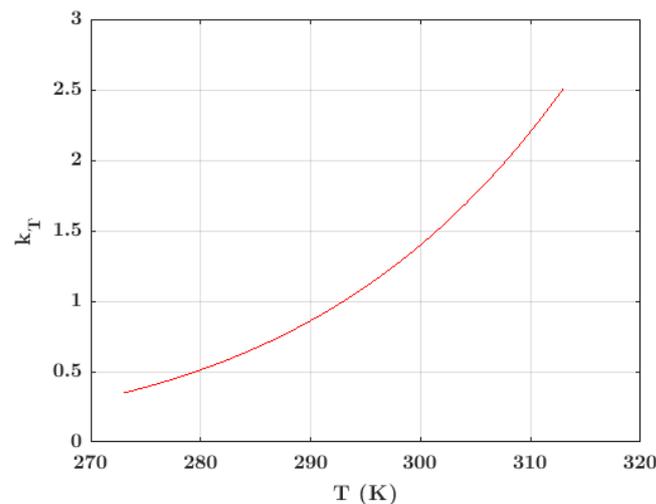


Figure 5.9. Evolution du paramètre k_T en fonction de la température

Le diamètre de l'armature influence la profondeur critique et la perte de diamètre pour laquelle l'ouverture de fissure est de l'ordre de 0,1 mm (X_{crit}). L'expression est fournie dans l'équation 5-18. La figure 5.10 montre la variation de la profondeur critique de perte de diamètre en fonction du diamètre de l'armature. On constate que X_{crit} est une fonction décroissante du diamètre. Cela signifie aussi que la durée de propagation est fonction décroissante du diamètre des armatures utilisées. Cela peut être éventuellement expliqué par le volume des produits de corrosion formés qui, pour une distance X donnée, peut être plus important dans le cas d'une armature d'un plus grand diamètre malgré une perte relative de diamètre plus faible. En plus, la surface de contact de l'armature avec le béton est plus importante pour un diamètre plus grand, cela peut rendre l'enrobage du béton plus vulnérable à la fissuration.

Le tableau 5.1 récapitule l'ensemble des adaptations effectuées sur le modèle initial.

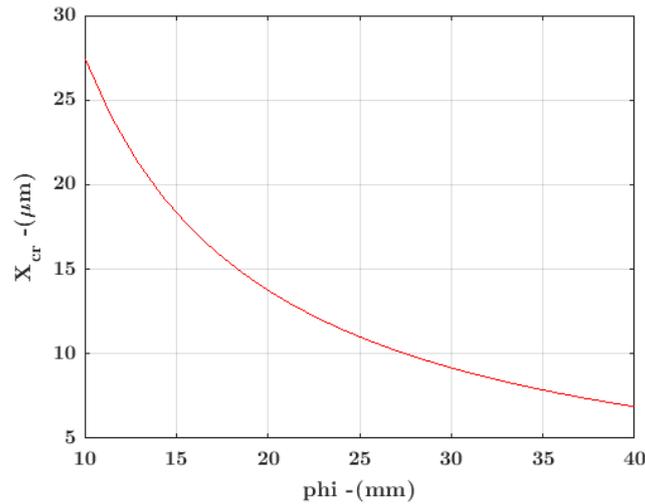


Figure 5.10. Evolution de l'ouverture de la fissure critique X_{crit} en fonction du diamètre de l'armature

Tableau 5.1. Adaptations effectuées sur le modèle de PerfDuB

Variable	Paramètre	Représentation	Adaptation
m	k_c	-	$k_c=1$
CO₂	k_{CO_2}	-	$k_{CO_2} = 1$
	$k_{HR,ini}$	Figure 5-4	-
Humidité relative : HR	$k_{HR,prop}$	Figure 5-7	Modification des valeurs de α et β pour les HR < 60 %
Taux d'humidification : ToW	K_{eff}	Figure 5-8	Limitation de l'intervalle de ToW à [0 , 0,3]
Température : T	k_T	Figure 5-9	-
Diamètre des armatures : ϕ	X_{cr}	Figure 5-10	-

III.2. Paramètres environnementaux pour les classes XC

Les quatre classes d'exposition XC1 à XC4 sont définies en fonction des conditions spécifiques d'humidité relative et de pluie. Nous rappelons que les effets de la température et de cure sortent du cadre de cette étude. On suppose une température constante de 20 °C pour toutes les classes d'exposition. Le tableau 5.2 décrit les données d'entrée de RH et ToW pour les quatre classes d'exposition. Les valeurs d'enrobage retenues pour chaque classe sont celles préconisées par l'Eurocode 2 pour une classe structurale S4. Ces valeurs correspondent à la valeur d'enrobage minimal (c_{min}) exigée par cette norme. En réalité, une tolérance d'exécution (Δc_{dev}) de 10 mm est appliquée pour le béton coulé sur place, elle est mentionnée dans les plans d'armatures pour

tenir compte des mouvements éventuels des armatures dans le coffrage au moment de la mise en œuvre. La somme de la valeur d'enrobage minimale et de la tolérance d'exécution correspond à l'enrobage nominal ($c_{nom} = c_{min} + \Delta c_{dev}$). Dans ce qui suit, toutes les simulations sont réalisées pour l'enrobage minimal par classe d'exposition. Le diamètre de l'armature est fixé à 20 mm, qui est une valeur courante dans les projets de construction.

Tableau 5.2 Conditions environnementales décrites par les classes d'exposition XC et l'enrobage béton recommandé pour chaque classe dans l'Eurocode 2

Classe d'exposition	Description de l'environnement	HR (%)	ToW (-)	c_{min} (mm)
XC1	Sec ou humide en permanence	50	0	15
XC2	Humide, rarement sec	90	0	25
XC3	Humidité modérée	75	0	25
XC4	Alternance d'humidité et de séchage	65	0,05	30

III.3. Indicateur d'efficacité carbone des bétons

Un calcul des émissions de CO_{2,eq} induites par la production des bétons étudiés a été réalisé. Ce calcul est basé sur les facteurs d'émission des différents constituants collectés à partir des analyses de cycle de vie (ACV) et déclarations environnementales des produits (EPD) [161]. Les facteurs d'émission pour chaque constituant sont rappelés dans le tableau 5.3.

Tableau 5.3. Facteurs d'émission des composants du béton

Matériau	Facteur d'émission (kg CO _{2,eq} /kg)	Référence
Clinker	0,881	[70]
Laitier	0,114 *	[69]
	0,085 **	[71]
Calcaire	0,0278	[13]
Sable	0,0026	[114], [162]
Gravier	0,0075	[114], [162]
Plastifiant	0,767	[71]

* Avec allocation économique; ** Sans allocation économique

Ces données ont été utilisées pour calculer l'émission de gaz à effet de serre induite par la production d'un mètre cube de béton pour chaque liant étudié. On note que les émissions liées au processus de malaxage et au transport du béton ne sont pas considérées ici. Cette émission

sera rapportée à la durée de vie (ddv) de l'enrobage en béton prédite par le modèle. Ce rapport fait référence à l'indicateur d'efficacité carbone (IEC) qui est en kg CO_{2,eq} / m³ béton / année :

$$IEC = \frac{CO_2}{\text{Durée de vie en service}} \quad (5-24)$$

Cet indicateur renseigne sur le coût carbone d'une année de durée de vie en service de l'enrobage en béton. Il est proposé comme une unité fonctionnelle plus représentative pour l'utilisation du ciment au sens de l'analyse de cycle de vie (ACV).

IV. Résultats et discussion

IV.1. Etude de sensibilité

Une analyse de sensibilité est effectuée sur les différents paramètres du modèle qui influencent la durée d'initiation et de propagation de la corrosion. Cette étude porte surtout sur les paramètres : HR qui impacte à la fois la durée d'initiation et de propagation, ToW qui influence la durée d'initiation, T et ϕ qui ont un effet la durée de propagation. Pour ToW, deux cas sont envisagés : un matériau résistant à la carbonatation ($V_{\text{carbo,acc}} = 1 \text{ mm.j}^{-1/2}$) et un matériau peu résistant à la carbonatation ($V_{\text{carbo,acc}} = 3 \text{ mm.j}^{-1/2}$). De même, pour T et ϕ , deux cas sont envisagés : un matériau de résistivité élevée ($\rho = 400 \text{ } \Omega.\text{m}$) et faible ($\rho = 50 \text{ } \Omega.\text{m}$). Pour HR, on envisage la combinaison de ces quatre cas de figures.

La figure 5.11 montre la variation de durée d'initiation (t_{mi}), la durée de propagation (t_{prop}) et la durée de vie ($t_{\text{ddv}}=t_{\text{mi}}+t_{\text{prop}}$) en fonction de HR pour les 4 cas explicités ci-dessus. Pour chaque cas, les valeurs de HR choisies pour chaque classe d'exposition sont placées sur les graphes. On constate que la durée de vie varie significativement dépendamment de la valeur de HR. L'allure de la courbe est parabolique. Compte tenu de la fonction $k_{\text{HR,prop}}$ choisie, on remarque qu'en deçà de 60 %, la donnée de sortie du modèle (ddv) devient très sensible à la variation d'HR d'autant plus que le matériau est résistant à la corrosion (ρ élevé). On constate également que pour les basses HR la courbe de ddv est superposée avec la courbe de la durée de propagation. En revanche pour les HR élevées, elle devient superposée à celle de la durée d'initiation.

La figure 5.12 représente la variation de la durée d'initiation (t_{mi}) en fonction du taux d'humidification (ToW). On constate que pour un matériau avec une vitesse de carbonatation faible (courbe noire), la durée d'initiation est faible et l'augmentation de ToW ne l'améliore pas significativement. Au contraire, pour un matériau résistant à la carbonatation (courbe rouge) ; l'augmentation du ToW impacte significativement la durée d'initiation avec une tendance exponentielle, de l'ordre d'une dizaine d'années, voire une centaine pour des variations importantes de ToW.

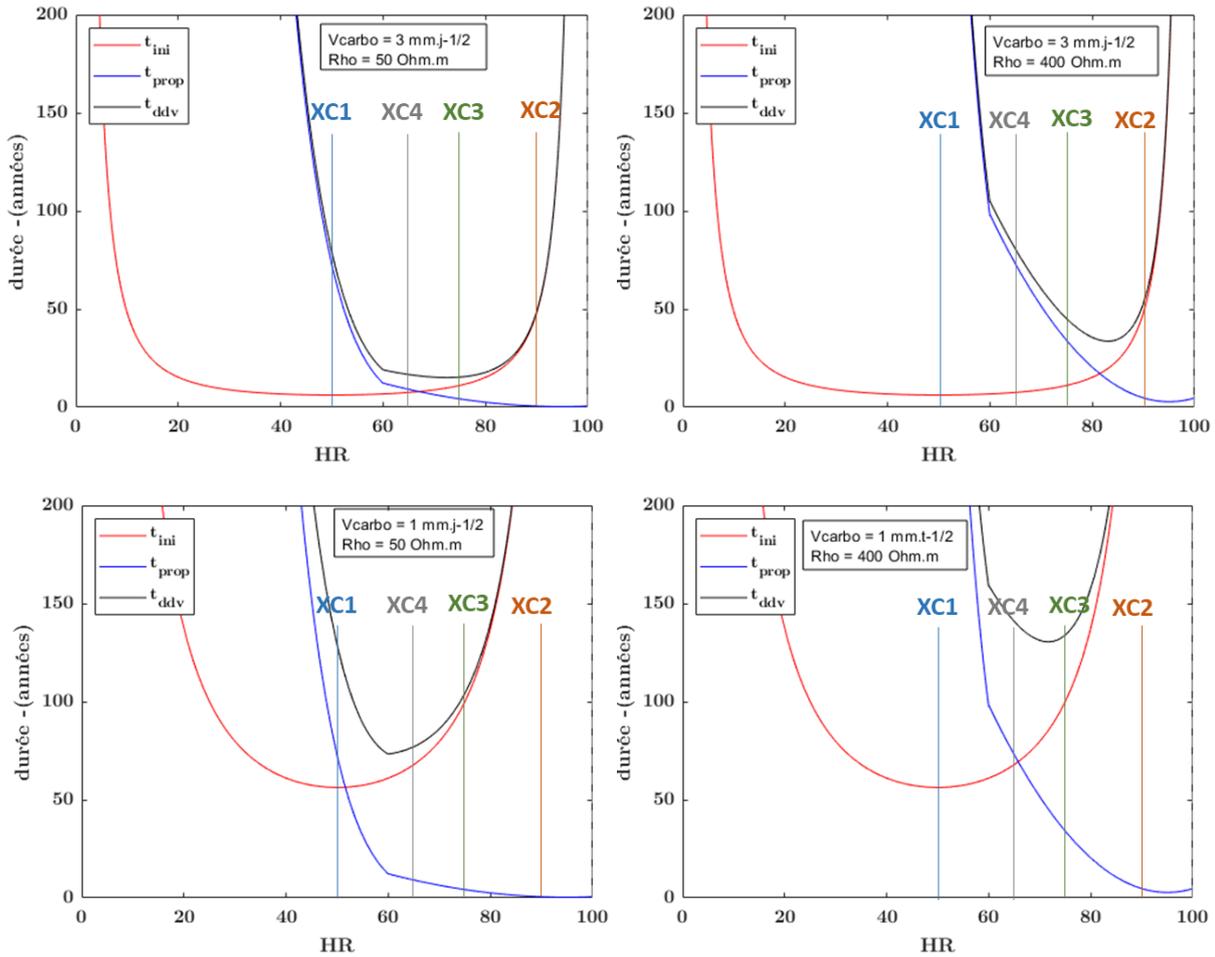


Figure 5.11. Sensibilité de t_{ini} , t_{prop} et t_{ddv} à l'humidité relative (HR).

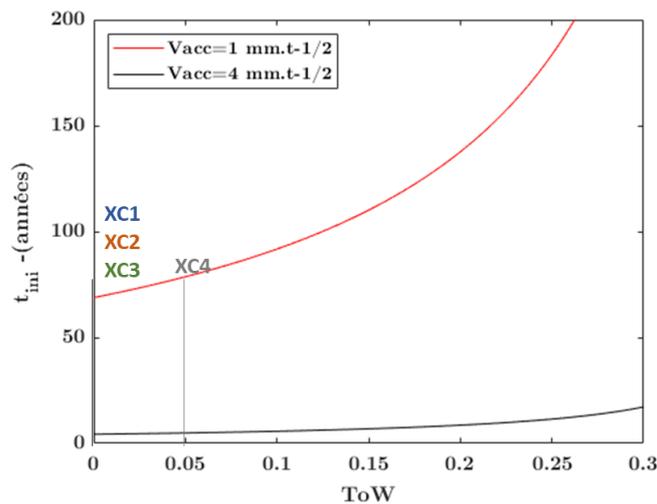


Figure 5.12. Sensibilité de t_{ini} à ToW

La variation de la durée de propagation (t_{prop}) en fonction de la température est représentée dans la figure 5.13. Comme observé précédemment, et dépendamment de la résistivité du matériau, la sensibilité de la durée de propagation à la température varie : pour un matériau peu

résistant à la corrosion, l'augmentation de la température a un effet presque négligeable. Par contre, pour un matériau très résistant à la corrosion, l'augmentation de la température conduit à une diminution significative de la durée de propagation (de l'ordre de quelques années). Une tendance similaire est observée pour le paramètre ϕ (diamètre de l'armature) dans la figure 5-14 avec une sensibilité comparable à celle à la température.

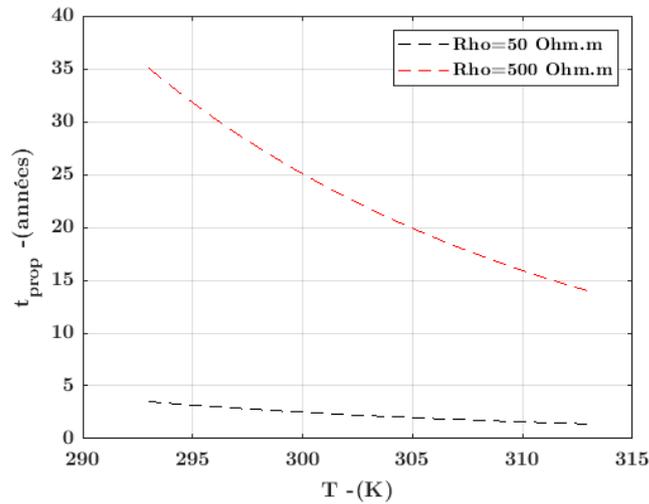


Figure 5.13. Sensibilité de t_{prop} , à T

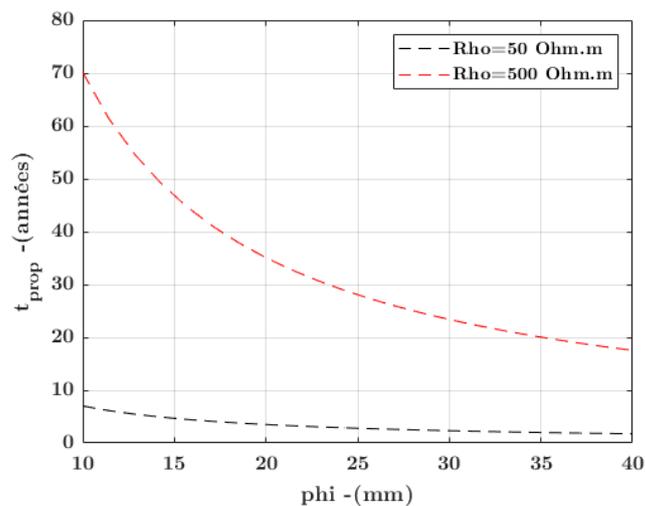


Figure 5.14. Sensibilité de t_{prop} au diamètre des armatures ϕ

IV.2. Cartographies de durées de vies pour les classes XC

Le modèle utilisé nous a permis de générer des cartographies de la durée de vie (ddv) du béton en fonction des propriétés du matériau à savoir la vitesse de carbonatation et la résistivité électrique. Ainsi chaque béton peut être représenté sur les cartographies de durée de vie par un point (figure 5.15 et 5.17) : Béton ($V_{carbo, acc}$, Résistivité ρ). La durée présentée est la somme

des temps d'initiation et de propagation de la corrosion ($t_{ddv} = t_{ini} + t_{prop}$). La résistivité électrique a été mesurée sur béton sain et carbonaté (chapitre 4). Afin d'évaluer l'effet de la prise en compte de la carbonatation sur la résistivité, nous allons dans un premier temps placer sur les cartographies correspondantes à différentes classes d'exposition les points béton ($V_{carbo, acc}$, $\rho_{non\ carbonaté}$) avec la résistivité du béton sain (figure 5.15). Ensuite nous allons placer les points ($V_{carbo, acc}$, $\rho_{carbonaté}$) avec la résistivité du béton carbonaté (figure 5.17) afin d'évaluer l'évolution de la durée de vie du béton d'enrobage.

Sur les figures, les bétons à base de CEM III/A (65S) et CEM II/A (10LL) sont désignés par "III" et "II" respectivement. Nous rappelons que la composition des bétons étudiés respecte les exigences prescriptives de la norme EN 206 pour une classe d'exposition XC3/XC4 en ce qui concerne la teneur minimale en ciment et le rapport E/C maximal, et par conséquent ils respectent également les classes XC1 et XC2 qui sont moins exigeantes. De plus, la composition ainsi que les constituants des bétons étudiés sont proches des bétons de la base de données du projet PerfDuB, qui a servi à établir les lois empiriques du modèle.

Pour la classe XC1, le modèle prévoit des durées de vie longues, cela est cohérent avec le fait que cette classe soit la moins exigeante en terme de composition de béton. En plus, les courbes iso-ddv sont quasiment parallèles à l'axe des abscisses. Pour cette classe d'exposition, le temps de propagation est beaucoup plus élevé que le temps d'initiation qui devient presque négligeable ($t_{ddv} \approx t_{prop}$). Pour l'ensemble des bétons étudiés, les prévisions du modèle dépassent 80 ans, ce qui est au-delà de la durée de vie cible pour les bâtiments (50 ans). Cela reflète le risque de corrosion relativement faible pour les conditions environnementales décrites par la classe XC1. Pour la classe XC2, les courbes sont presque parallèles à l'axe y et légèrement inclinées. Les conditions environnementales décrites par cette classe d'exposition (humide et très rarement sèche) favorisent en effet la corrosion. Ainsi, c'est surtout la carbonatation qui est déterminante et le temps de propagation de la corrosion est négligeable par rapport à celui d'initiation ($t_{ddv} \approx t_{ini}$). En général, tous les bétons étudiés ont une durée de vie supérieure à 50 ans. Cela s'explique par une HR élevée (HR = 90 %) qui conduit à une cinétique de carbonatation faible.

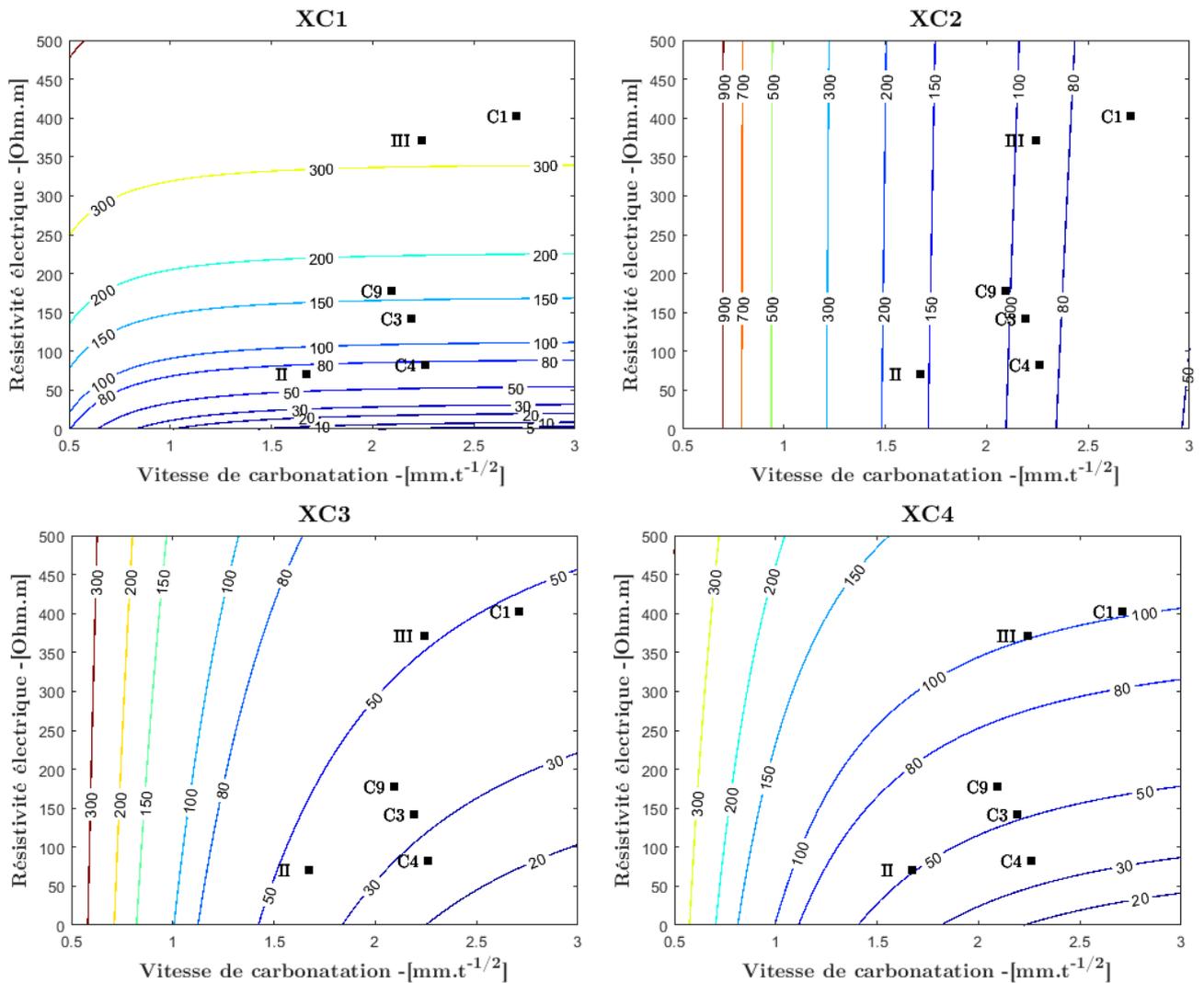


Figure 5.15. Cartographies de durée de vie (en années) prédite par le modèle pour des résistivités mesurées sur béton sain, pour les valeurs d'enrobage minimal c_{\min}

Pour les classes XC3 et XC4, on remarque que les iso-ddv commencent à s'incliner à partir d'une certaine valeur de $V_{\text{carbo,acc}}$. Cela signifie que pour les bétons de faible résistance à la carbonatation, une résistivité élevée contribue significativement à améliorer leur durée de vie, comme c'est le cas pour C1(35K50S15LL) et CEM III/A (65S), qui ont une résistivité de l'ordre de 400 Ohm.m sur béton sain. Cette évolution reflète en effet la prédominance d'une phase sur l'autre. Pour le domaine de ρ et $V_{\text{carbo,acc}}$ présenté dans les graphiques, les iso-ddv présentent un palier à partir d'une vitesse de carbonatation accélérée de $1.25 \text{ mm.j}^{-1/2}$ pour une ddv de 50 ans pour la classe XC3. Concernant la classe XC4 on observe ce palier pour $V_{\text{carbo,acc}} < 1 \text{ mm.j}^{-1/2}$ pour une ddv de 100 ans. On remarque également que les conditions environnementales décrites par la classe XC3 conduisent, selon le modèle à des durées de vie plus faibles par rapport à la classe XC4. Avec un enrobage minimal, on constate que certains bétons, C1(35K50S15LL) et C4 en l'occurrence, n'atteignent pas la durée de vie cible.

Les résultats de l'étude de sensibilité sur la valeur d'enrobage (figure 5.16) montrent que la prise en compte de la tolérance d'exécution dans la définition de l'enrobage nominal améliore nettement la durée de vie de l'enrobage béton et permet d'atteindre la durée de service cible pour la classe structurale considérée (S4) pour le béton à base du liant C1(35K50S15LL). Cela n'est pas le cas pour le béton à base du liant C4(57K18S25LL) dont la durée de vie reste légèrement inférieure à 50 ans. On rappelle que la composition de ce liant déroge à la norme actuelle des ciments ternaires EN 197-5 (2021) ; sa teneur en calcaire est de 25 %. Le résultat trouvé à ce stade, appuie les recommandations des normes ciment (EN 197) et béton (EN 206) qui suggèrent de limiter le pourcentage du calcaire dans le liant à 20 %.

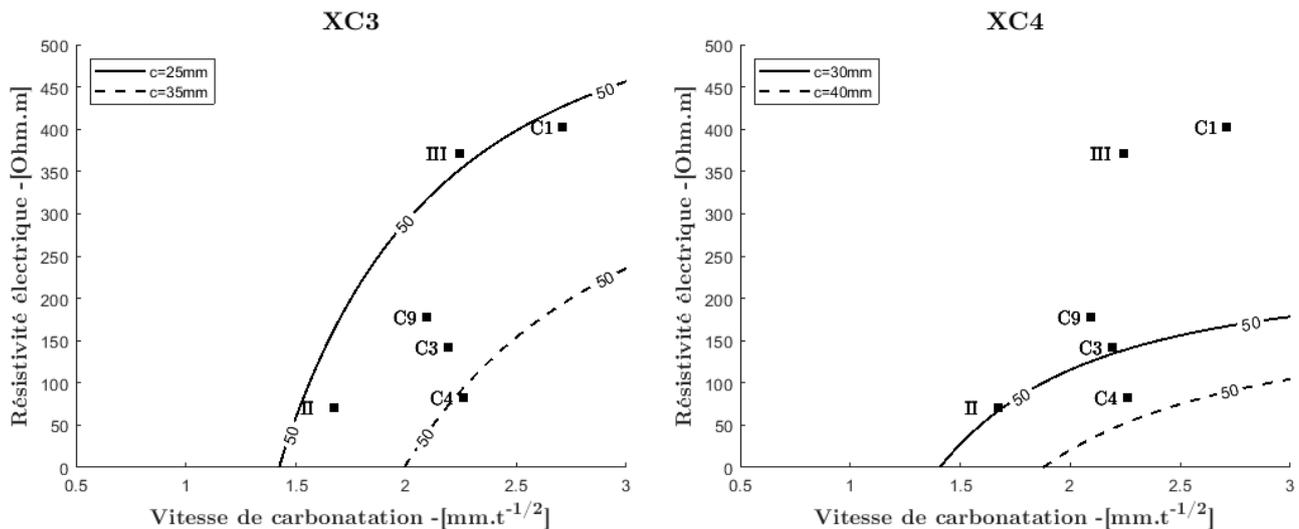


Figure 5.16. Etude de sensibilité de la valeur d'enrobage du béton pour 50 ans de durée de vie : enrobage minimal c_{\min} (trait continu) et enrobage nominal c_{nom} (en pointillé). Les points en noir correspondent au béton étudié avec résistivité mesurée sur béton sain.

D'après les résultats ci-dessus, si l'on tient compte du temps de propagation de la corrosion, les bétons à base des nouveaux ciments de la norme 197-5, même relativement peu résistants à la carbonatation peuvent dans certaines conditions environnementales être plus durables, comme c'est le cas pour le béton C1(35K50S15LL) pour les classes XC1, XC3 et XC4.

Dans un second temps, nous nous intéressons à l'évolution de la durée de vie des bétons étudiés si l'on tient compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité. Dans la figure 5.17, les points béton Non Carbonaté (NC) ($V_{\text{carbo, acc}}$, $\rho_{\text{non carbonaté}}$) sont présentés en noir et les points béton Carbonaté (C) ($V_{\text{carbo, acc}}$, $\rho_{\text{carbonaté}}$) sont présentés en rouge. On constate que la prise en compte de l'effet de la carbonatation sur la résistivité modifie les tendances observées pour certains bétons. Cet effet est plus notable pour les bétons à base de CEM II/A (10LL) et C1(35K50S15LL) dont la différence de résistivité avant et après carbonatation est très significative ; le béton à base de CEM II/A (10LL) retrouve sa durée de vie améliorée, à l'opposé de celui à base de C1(35K50S15LL). Le béton C1(35K50S15LL)_{carbonaté} n'atteint plus la durée de vie cible pour la classe XC4 et celle pour la XC3 est presque divisée par deux. On note tout de même que pour

la classe XC2 pour laquelle la durée d'initiation prédomine, la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité ne change pas les durées de vie des bétons étudiés.

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, les bétons à base des liants pour lesquels le rapport Calcaire/Laitier est autour de 0,66 (C3(50K30S20LL) et C9(57K26S16LL) en l'occurrence), la résistivité mesurée avant carbonatation est maintenue constante après carbonatation. Par conséquent, la durée de vie de ces bétons n'est pas affectée ; les points béton NC et béton C sont superposés.

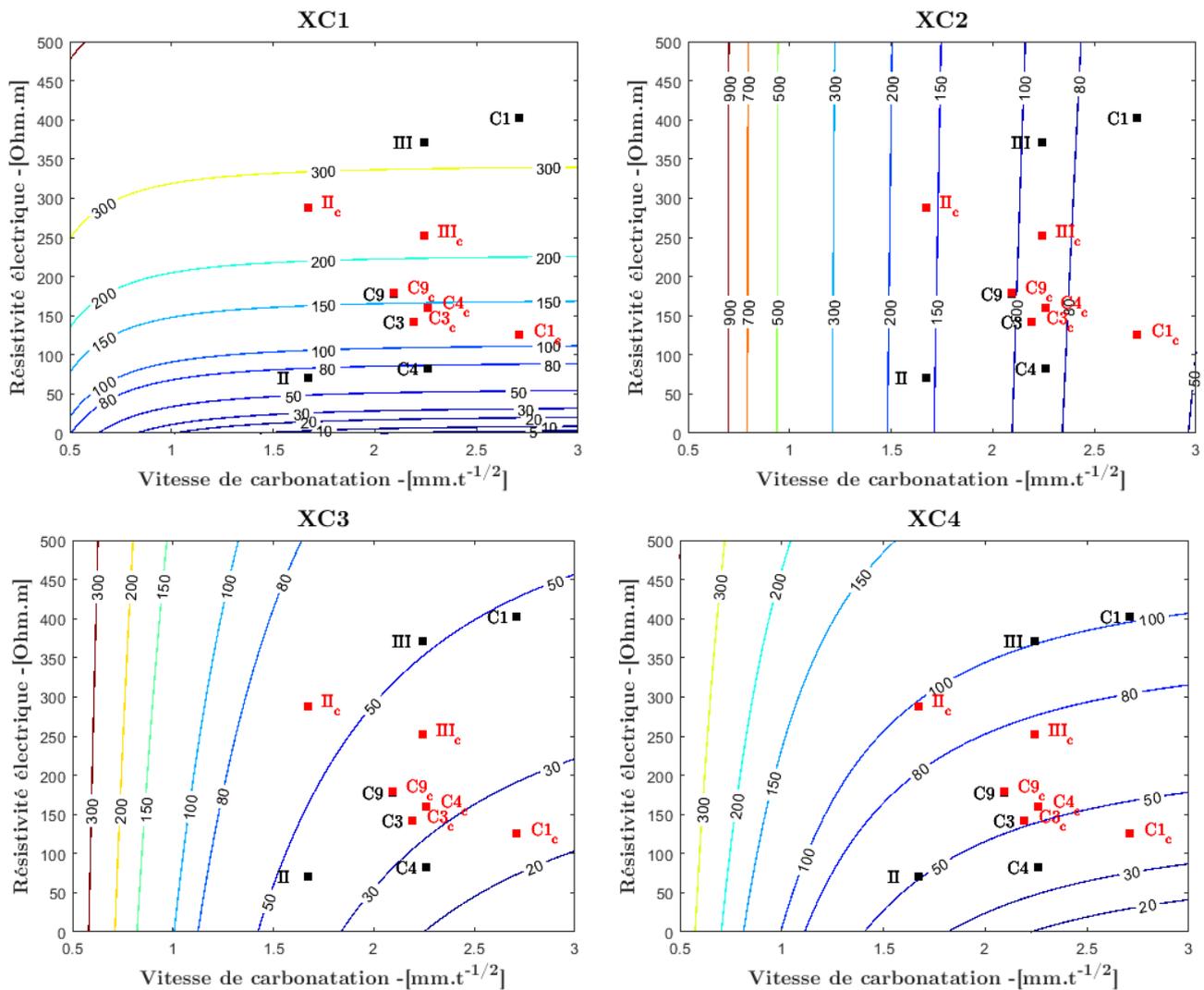


Figure 5.17. Cartographies de durée de vie (en années) prédite par le modèle pour des résistivités mesurées sur béton sain (points noirs) et sur béton carbonatés (points rouges)

Les résultats de l'étude de sensibilité sur la valeur d'enrobage (figure 5.18) montrent que le béton à base du liant C1(35K50S15LL) n'atteint pas la durée de vie cible même en ajoutant la tolérance d'exécution. Cependant, le béton à base de C4(57K18S25LL) respecte désormais la durée de vie requise de par l'effet positif de la carbonatation sur sa résistivité.

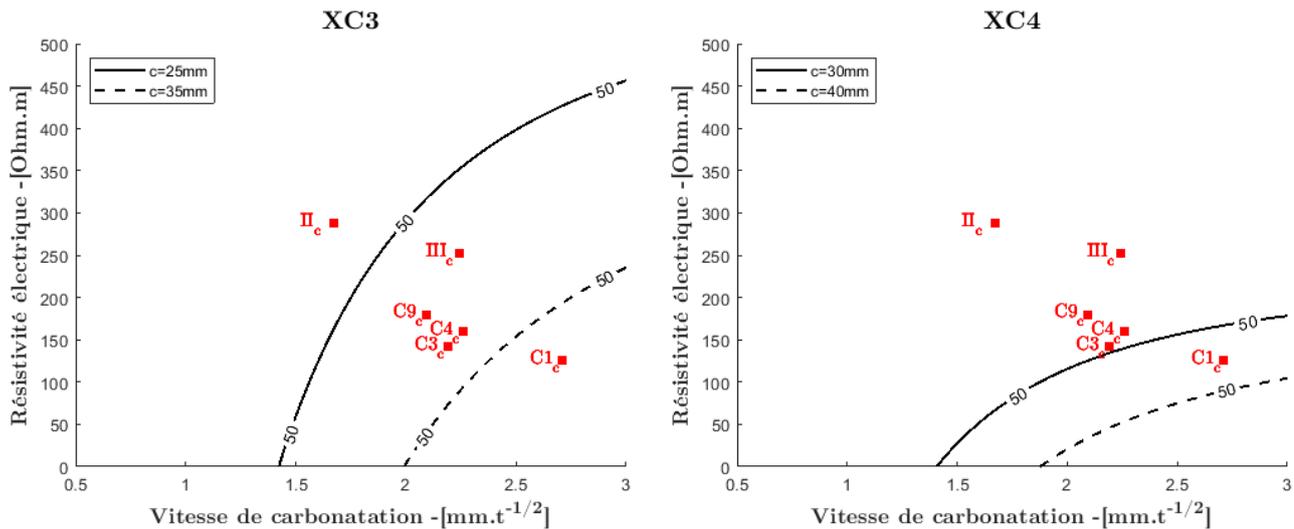


Figure 5.18. Etude de sensibilité de la valeur d'enrobage du béton pour 50 ans de durée de vie : enrobage minimal c_{\min} (trait continu) et enrobage nominal c_{nom} (en pointillé). Les points en rouge correspondent au béton étudié avec résistivité mesurée sur béton carbonaté

IV.3. Indicateur CO₂/Durée de vie

La figure 5.19 présente les facteurs d'émission des ciments étudiés ainsi que leur indice d'efficacité carbone (IEC) pour les compositions des bétons étudiées pour les classes d'exposition XC1 à XC4 avec et sans la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité du béton. On note que les durées de vie sont déterminées pour un enrobage nominal (c_{nom}) et les valeurs présentées sont calculées pour un facteur d'émission moyen du laitier avec et sans allocation.

On précise que cette analyse porte sur la durée de vie de l'enrobage du béton calculée à partir du modèle. Toutefois, on attire l'attention sur le fait qu'il faut distinguer la durée de vie et la durée d'utilisation qui peut être dans certains cas inférieure à la durée de vie. Dans ce cas, le choix du béton devra se faire sur la base de l'IEC calculé à partir de la durée d'utilisation. Le modèle servira à vérifier si le béton atteint bien sa durée d'utilisation cible.

Un IEC faible indique une contribution moindre de la production et de l'utilisation du béton au changement climatique. L'analyse menée est comparative, un béton est qualifié de « bas carbone » s'il présente un IEC « relativement » faible par rapport aux autres bétons.

Si l'on ne tient pas compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité du béton, les bétons à base de CEM III/A (65S), C1(35K50S15LL) et C9(57K26S16LL) sont « bas carbone ». Le C1(35K50S15LL) reste tout de même plus avantageux puisqu'il contient du calcaire qui est une ressource naturelle remplaçant le laitier. En revanche, le CEM II/A (10LL) présente un IEC important pour toutes les classes d'exposition à l'exception de la classe XC2.

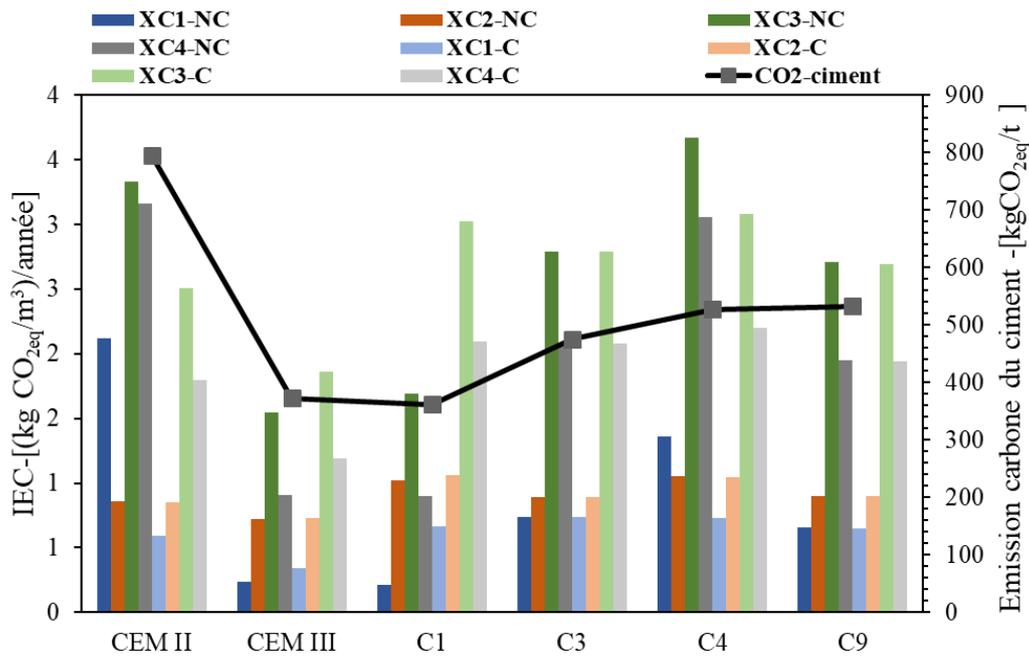


Figure 5.19. Indice d'efficacité carbone des bétons étudiés pour les différentes classes d'exposition avec et sans la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistance

Si l'on tient compte de l'effet de la carbonatation sur la résistance du béton, on observe que les bétons à base des ciments binaires à savoir CEM II/A et CEM III/A (65S) ont les IEC les plus faibles. Le béton C9(57K26S16LL) présente un IEC comparable à celui du CEM II/A pour toutes les classes d'exposition. Les liants ternaires C1(35K50S15LL), C3(50K30S20LL) et C4(57K18S25LL) présentent des IEC qui sont très proches et relativement élevés. La prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistance conduit à des résultats plutôt « pessimistes » quant aux nouveaux ciments de la norme NF EN 197-5 ; le coût carbone d'une année de service devient plus élevé au sens de l'IEC ainsi défini et on trouve que certains bétons n'atteignent pas leur durée de service visée, le C1(35K50S15LL) en l'occurrence. Toutefois, il ressort de ces résultats que leur utilisation est plutôt avantageuse pour des ouvrages dont la durée d'utilisation est faible.

Cette démarche peut être utilisée dans la perspective de maximiser la durée d'utilisation et de limiter la démolition et les travaux de maintenance dont le coût carbone alourdit le bilan carbone total de l'ouvrage. Afin de généraliser l'utilisation de cet indicateur, un IEC seuil pourra être fixé pour qualifier un béton de « bas carbone » de même que dans l'approche performantielle (objectifs de performance, chapitre 4, section I.1.2) Sa détermination nécessite l'étude de plusieurs bétons dont la composition est « bas carbone » c'est-à-dire, qui contiennent plusieurs types d'additions minérales en substitution du clinker.

V. Conclusions

Dans ce chapitre, un modèle de prévision de la durée de vie, qui tient compte de la durée de propagation de la corrosion a été utilisé et adapté pour déterminer la durée de vie des bétons étudiés à partir de leurs propriétés (vitesse de carbonatation accélérée et résistivité). Une nouvelle caractérisation des liants dits « bas carbone » est proposée. Elle est basée sur l'indice d'efficacité carbone qui correspond à l'émission de gaz à effet de serre induite par la production du béton, rapportée à la durée de vie de l'enrobage.

Des cartographies de durée de vie en fonction des propriétés des matériaux ont été générées par le modèle pour différentes classes d'exposition XC (XC1 à XC4). Selon les conditions environnementales décrites pour chaque classe d'exposition, la durée d'initiation ou de propagation peut être prédominante. Si l'on considère la résistivité du béton sain comme donnée d'entrée du modèle, les bétons à base de liants ternaires se sont avérés avantageux puisqu'ils présentent des indices d'efficacité carbone intéressants. Leur durée de vie prédite par le modèle est élevée de par leur résistivité importante. Cependant, la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité influence les tendances observées ; les bétons à base de nouveaux ciments de la norme EN 197-5 (notamment le C1(35K50S15LL)) se trouvent avec des durées de vie relativement faibles par rapport aux béton à base des liants binaires de référence et peuvent ne pas atteindre la durée de vie cible. Ceci a une incidence directe sur leur indice d'efficacité carbone qui devient relativement élevé. Cependant, si l'on rapporte leur émission carbone à une durée d'utilisation qui soit inférieure à leur durée de vie prédite par le modèle, les ciments ternaires peuvent être intéressants. Finalement, on propose de généraliser cette analyse à plusieurs bétons de compositions similaires afin de déterminer un indice d'efficacité carbone seuil permettant de qualifier, par une « méthode absolue », un béton bas carbone.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

I. Conclusions générales

La question initiale concernant les conséquences de l'utilisation des nouveaux ciments de la norme EN 197-5 (2021) sur les propriétés des bétons a été traitée pour le cas des liants ternaires à base de clinker-laitier-calcaire selon plusieurs approches et à deux échelles : la pâte de ciment pour étudier la cinétique d'hydratation et identifier les phases formées, et le béton pour évaluer les propriétés d'usage qui conditionnent finalement l'utilisation du béton et sa durée de vie.

Au début de ce travail, les ciments objets de l'étude n'étaient pas encore commercialisés. Il a donc fallu reproduire, à l'échelle du laboratoire, des liants homogènes avec des propriétés comparables aux liants commercialisés. Pour ce faire, des choix ont été effectués sur les matières premières, la technique du mélange et le taux de gypse. Un critère de composition chimique mesurée par spectrométrie de fluorescence X a permis de valider l'homogénéité des liants reconstitués.

Ensuite une étude expérimentale systématique a permis de déterminer l'évolution de leurs propriétés mécaniques (résistance en compression, f_c) sur mortier normalisé à plusieurs échéances conjointement à un calcul de CO_2 lié à la production pour finalement calculer leur ratio CO_2/f_c selon l'approche proposée par Damineli. Les résultats de cette étude indiquent que les résistances au jeune âge du béton sont principalement influencées par le clinker, et que le calcaire utilisé dans cette étude a un effet retardateur sur l'hydratation du clinker. Cet effet du calcaire est masqué en présence de laitier surtout avec l'avancement de l'hydratation. Le coefficient d'activité de la combinaison du laitier et du calcaire, calculé à partir de l'équation de Bolomey modifiée, est fortement corrélé avec le ratio CO_2/f_c des liants étudiés. Ceci montre que la combinaison laitier - calcaire peut jouer un rôle important dans l'amélioration de l'efficacité des liants. En conséquence, cinq liants ternaires ont été sélectionnés pour une étude plus approfondie de leur hydratation et de la durabilité des bétons.

Les additions minérales peuvent avoir un impact significatif sur **la microstructure et les propriétés mécaniques** du béton. L'hydratation des ciments plus riches en calcaire se produit plus rapidement à court terme, avant de se stabiliser, tandis que celle des ciments plus riches en laitier se poursuit à plus long terme. La réactivité à court terme semble être liée à la formation d'hémicarboaluminates et à la stabilisation de l'ettringite, tandis que les réactions pouzzolaniques et la formation de C-A-S-H pourraient expliquer la réactivité à long terme des mélanges avec un rapport laitier/calcaire élevé. Les liants contenant une forte proportion de laitier ont des résistances supérieures à ceux contenant du ciment Portland (CEM II/A (10LL)) et la relation entre le degré d'hydratation et la résistance mécanique diffère entre les deux. Les

hydrates formés à long terme issus de la réaction secondaire du laitier ont un fort potentiel de raffinement de la microstructure, ce qui se traduit par des résistances élevées. Les propriétés mécaniques des liants contenant des additions évoluent de manière significative entre 28 jours et 6 mois, contrairement au CEM II/A. La microstructure formée pour les bétons étudiés est différente et est vraisemblablement à l'origine des variations de résistances mécaniques. L'apport des additions à la microstructure de la matrice cimentaire semble être qualitatif plutôt que quantitatif.

Au niveau des indicateurs généraux de **durabilité** des bétons à base de ces liants, l'étude expérimentale menée montre que la porosité ne varie pas significativement entre les différents bétons, ce qui est cohérent avec le volume de pâte constant. Au niveau des propriétés étudiées, les perméabilités mesurées selon le protocole préconisé par le projet PerfDuB ne reflètent pas la perméabilité réelle de la matrice cimentaire surtout pour les bétons avec du laitier. En effet il apparaît que le séchage préalable du béton au laitier à des températures de 80 °C et 105 °C altère sa microstructure de telle manière que l'on ne peut pas déterminer la structure poreuse du béton sain. Ainsi on ne peut pas à ce niveau tirer des conclusions claires sur l'effet combiné du calcaire et du laitier sur la perméabilité au gaz des bétons.

Les deux additions impactent toutes les deux négativement la **résistance à la carbonatation** du béton, mais n'agissent pas de la même manière. Les vitesses de carbonatation dépendent principalement de la quantité de matière carbonatable présente dans le béton, provenant à la fois du clinker et du laitier, qui y contribuent à la hauteur de leur degré d'hydratation ultime. Une forte corrélation a été observée entre les vitesses de carbonatation et le rapport $E/CaO_{\text{réactif}}$ des bétons. La faible corrélation observée entre les cinétiques de carbonatation des bétons et les propriétés de transport du béton sain a été expliquée, en partie, par l'évolution de la microstructure pendant le processus de carbonatation. En effet, les spectres DRX des pâtes de ciment saines et carbonatées ont révélé la carbonatation de tous les produits d'hydratation et la transformation des hémicarboaluminates en monocarboaluminates avec la formation des carbonates de calcium. L'analyse de la microstructure des bétons sains et carbonatés montre que le remplissage de la porosité par la précipitation des produits de carbonatation entraîne une diminution de la porosité accessible à l'eau, tandis que la carbonatation des phases hydratées augmente dans certains cas la taille des rayons d'entrée des pores, ce qui pourra influencer négativement les propriétés de transport de la matrice cimentaire, et par conséquent, accélérer la cinétique de carbonatation.

La **résistivité électrique** du béton sain est améliorée en présence du laitier. Ceci peut être expliqué par le raffinement de la porosité et l'alcalinité faible de la solution porale en présence des additions. Les évolutions microstructurales induites par la carbonatation modifient significativement la résistivité du matériau et les tendances observées sur les résistivités des bétons carbonatés ne suivent pas celles observées sur béton sain. La différence de résistivité semble dépendre du rapport Calcaire/Laitier des liants. Les variations de résistivité observées ne peuvent pas être entièrement expliquées par la différence de taille d'entrée des pores avant

et après carbonatation, mais pourrait éventuellement être liée à l'évolution de la composition de la solution porale due à la carbonatation.

Les vitesses de carbonatation et la résistivité des bétons sains et carbonatés mesurées ont permis, moyennant un modèle empirique, d'estimer la durée de vie de l'enrobage en béton pour les compositions étudiées. La durée de vie comprend les phases d'initiation et de propagation de la corrosion induite par carbonatation. **Un indice d'efficacité carbone** est proposé pour caractériser les ciments dits « bas carbone », qui tient compte des émissions de gaz à effet de serre associées à la production de béton, par rapport à la durée de vie de l'enrobage. Selon le modèle, les bétons à base de ciments ternaires sont avantageux car ils ont des indices d'efficacité carbone intéressants et une durée de vie prédite élevée en raison de leur résistivité élevée, à condition de considérer la résistivité du béton sain comme donnée d'entrée. Toutefois, lorsque l'on prend en compte l'effet de la carbonatation sur la résistivité, les bétons à base des nouveaux ciments de la norme EN 197-5 ont dans certains cas une durée de vie plus faible par rapport aux bétons à base de liants binaires de référence, d'où un impact direct sur leur indice d'efficacité carbone, qui devient relativement élevé. Dans ce cas, le ciment Portland (CEM II/A) étudié peut être considéré comme « bas carbone » en raison de sa durée de vie élevée si l'on tient compte de l'effet de la carbonatation sur la résistivité. Les ciments ternaires sont plutôt avantageux pour les ouvrages à courte durée d'utilisation.

Enfin, il convient de préciser que l'analyse menée est comparative dans le sens où un béton est qualifié de « bas carbone » s'il présente un indice d'efficacité carbone, tel que défini précédemment, « relativement » faible par rapport aux autres bétons. Afin de pouvoir déterminer un seuil d'indice d'efficacité carbone permettant de qualifier un béton de « bas carbone » de manière plus absolue, il est proposé de généraliser cette analyse à plusieurs bétons de compositions similaires.

II. Perspectives

L'étude expérimentale menée dans ce travail décrit le comportement des liants ternaires sous divers aspects, néanmoins, des caractérisations et interprétations supplémentaires pourraient être utiles pour en savoir plus sur ces liants et méritent d'être rappelées.

L'étude sur l'hydratation en lien avec le développement des résistances mécaniques a mis en évidence l'importance de la capacité des hydrates formés à remplir les pores et à améliorer les propriétés mécaniques. Les hydrates formés ont été identifiés par diffraction des rayons X. Des analyses plus approfondies au microscope électronique à balayage et de la résonance magnétique nucléaire auraient été utiles pour confirmer certaines hypothèses concernant le rapport Calcium/Silicium et Aluminium/Silicium des C-(A)-S-H formés à partir des liants au laitier, ainsi que pour étudier de manière plus détaillée la morphologie et la porosité de cette phase.

L'impact de la carbonatation sur la microstructure et le réseau poreux a été étudié, ce qui a permis de mieux comprendre le comportement de certains liants face à la carbonatation. Cependant, la raison de l'évolution de la résistivité mesurée sur le béton carbonaté reste incertaine. Une étude plus approfondie de l'influence de la carbonatation sur la solution porale seraient utile pour élucider l'origine de cette évolution.

Le modèle utilisé dans cette étude pour prédire la durée de vie des bétons a permis de comparer les bétons étudiés en termes d'un indicateur d'efficacité carbone, qui correspond au rapport de l'empreinte carbone du béton sur sa durée de vie. Certains paramètres de ce modèle, tels que le $k_{HR,prop}$, pourraient être améliorés en se basant sur des données expérimentales de résistivité électrique du matériau en fonction de l'humidité relative. En effet, ce paramètre reflète la dépendance de la propagation de la corrosion à l'humidité relative, avec une sensibilité élevée. Cette fonction pourrait être ajustée sur une base de données avec des bétons de compositions similaires à celles étudiées.

Cette étude a identifié plusieurs facteurs qui influencent la durabilité des bétons à base des nouveaux ciments de la norme NF EN 197-5 pour une classe d'exposition XC. Il convient de mentionner qu'il n'existe peut-être pas un seul type de ciment « bas carbone » capable de remplacer toutes les fonctions du ciment Portland. Cependant, compte tenu des progrès réalisés dans l'optimisation des propriétés des bétons et de la variété des applications du ciment (du mortier et des blocs de béton au béton armé), un ciment unique qui remplirait toutes ces fonctions pourrait ne pas être nécessaire. Il est important de cibler les domaines d'utilisation de ces ciments en fonction de leurs avantages. Pour parvenir à cela, une étude couvrant toutes les autres classes d'exposition (XF, XS, XD, XA) est nécessaire pour identifier les points forts de ces ciments.

Nous avons également identifié des moyens d'optimiser la composition des ciments, en modifiant notamment les rapports calcaire/clinker et calcaire/laitier. D'autres approches pourraient également contribuer à améliorer les performances de ces ciments, comme l'étude de différentes compositions chimiques et granulométries de calcaire et de laitier, ainsi que l'analyse de la compatibilité entre laitier et calcaire en évaluant par exemple le taux de réactivité du calcaire en présence du laitier, ou inversement.

Les résistances au jeune âge des bétons à base de ces nouveaux ciments sont relativement faibles et peuvent poser des problèmes de décoffrage pour les applications de béton prêt à l'emploi. Nous nous sommes limités dans cette étude à un seul rapport eau/liant de 0,60. Une solution pour améliorer les résistances à jeune âge serait de réduire ce rapport, comme proposé dans des études précédentes. Cependant, il est important de considérer l'impact de cette modification sur les autres propriétés, en particulier sur le retrait et les propriétés viscoélastiques qui influencent la fissuration du béton à jeune âge. En effet, la fissuration du béton peut non seulement nuire à l'esthétique des ouvrages, mais elle peut également compromettre leur durabilité en facilitant l'ingression d'agents agressifs. Il est donc important de mener une étude sur la vulnérabilité des bétons à base de ces nouveaux ciments à la fissuration à court et à long terme afin de mieux

comprendre ce phénomène et de mettre en place des stratégies de prévention ou de gestion adéquates.

RÉFÉRENCES

- [1] IPCC, « Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. Contribution to the IPCC Sixth Assessment Report », 2022.
- [2] Ministry for the ecological and solidary transition, « National low carbon strategy-The ecological and inclusive transition towards carbon neutrality », p. 176, mars 2020.
- [3] J. Gregory, « Testimony for the Congress of the United States House of Representatives Select Committee on the Climate Crisis Hearing on “Solving the Climate Crisis: Reducing Industrial Emissions through U.S. Innovation.” U.S. House of Representatives Document Repository », sept. 2019, [En ligne]. Disponible sur: <https://docs.house.gov/meetings/CN/CN00/20190926/110026/HHRG-116-CN00-WstateGregoryJ-20190926.pdf>.
- [4] K. L. Scrivener, V. M. John, et E. M. Gartner, « Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry », *Cem. Concr. Res.*, vol. 114, p. 2-26, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.03.015.
- [5] W. F. Lamb *et al.*, « A review of trends and drivers of greenhouse gas emissions by sector from 1990 to 2018 », *Environ. Res. Lett.*, vol. 16, n° 7, p. 073005, juill. 2021, doi: 10.1088/1748-9326/abee4e.
- [6] E. G. Hertwich, « Increased carbon footprint of materials production driven by rise in investments », *Nat. Geosci.*, vol. 14, n° 3, p. 151-155, mars 2021, doi: 10.1038/s41561-021-00690-8.
- [7] R. M. Andrew, « Global CO₂ emissions from cement production, 1928–2018 », *Earth Syst. Sci. Data*, vol. 11, n° 4, p. 1675-1710, nov. 2019, doi: 10.5194/essd-11-1675-2019.
- [8] R. Andersson, H. Stripple, T. Gustafsson, et C. Ljungkrantz, « Carbonation as a method to improve climate performance for cement based material », *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, p. 105819, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105819.
- [9] Z. Cao *et al.*, « The sponge effect and carbon emission mitigation potentials of the global cement cycle », *Nat. Commun.*, vol. 11, n° 1, p. 3777, juill. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-17583-w.
- [10] IEA, « Cement, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/cement>, License: CC BY 4.0 », 2022.
- [11] The Shift Project, « Décarboner la filière ciment-béton dans le cadre du Plan de Transformation de l’Economie Française », 2022, [En ligne]. Disponible sur: https://theshiftproject.org/wp-content/uploads/2022/01/PTEF-Decarboner-lindustrie_-Ciment_-Rapport-final.pdf
- [12] M. Cyr, P. Lawrence, et E. Ringot, « Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength », *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n° 2, p. 264-277, févr. 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.07.001.
- [13] T. Proske, M. Rezvani, S. Palm, C. Müller, et C.-A. Graubner, « Concretes made of efficient multi-composite cements with slag and limestone », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 89, p. 107-119, mai 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.02.012.
- [14] S. Popovics, « Analysis of Concrete Strength Versus Water-Cement Ratio Relationship », *Mater. J.*, vol. 87, n° 5, p. 517-529, sept. 1990, doi: 10.14359/1944.

- [15] P.-C. Aïtcin, « Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow », *Cem. Concr. Res.*, 2000.
- [16] B. L. Damineli, F. M. Kemeid, P. S. Aguiar, et V. M. John, « Measuring the eco-efficiency of cement use », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, n° 8, p. 555-562, sept. 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.07.009.
- [17] K.-H. Yang, Y.-B. Jung, M.-S. Cho, et S.-H. Tae, « Effect of Supplementary Cementitious Materials on Reduction of CO2 Emissions From Concrete », in *Handbook of Low Carbon Concrete*, Elsevier, 2017, p. 89-110. doi: 10.1016/B978-0-12-804524-4.00005-1.
- [18] G. Bolte, M. Zajac, J. Skocek, et M. Ben Haha, « Development of composite cements characterized by low environmental footprint », *J. Clean. Prod.*, vol. 226, p. 503-514, juill. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.050.
- [19] J. Mai-Nhu et P. Rougeau, « Durabilité des bétons bas carbone. Note CERIB », 2020.
- [20] P. Lawrence, M. Cyr, et E. Ringot, « Mineral admixtures in mortars », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 12, p. 1939-1947, déc. 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(03)00183-2.
- [21] P. Lawrence, M. Cyr, et E. Ringot, « Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength », *Cem. Concr. Res.*, p. 14, 2005.
- [22] P. Lawrence et E. Ringot, « Prise en compte des additions minérales dans le calcul des résistances de mortiers: Application aux mortiers de cendres volantes », *Rev. Fr. Génie Civ.*, vol. 4, n° 4, p. 525-542, janv. 2000, doi: 10.1080/12795119.2000.9692285.
- [23] M. I. A. Khokhar, E. Roziere, P. Turcry, F. Grondin, et A. Loukili, « Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, n° 5, p. 377-385, mai 2010, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2010.01.006.
- [24] W. Matthes *et al.*, « Ground granulated blast-furnace slag, RILEM State-of-the-Art Reports », n° 2018, p. 1-53.
- [25] J. Alexandre et J.- Sebileau, *LE LAITIER DE HAUT FOURNEAU*. 1988. Consulté le: 19 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://trid.trb.org/view/1020052>
- [26] S. Lamberet, D. Guinot, E. Lempereur, J. Talley, et C. Alt, « Field investigations of high performance calcium aluminate mortar for wastewater applications – Calcium aluminate Cements, proceedings of the centenary Conference, Avignon, 30 June – 2 July 2008. Fentiman CH, Mangabhai RJ and Scrivener KL. (editors). IHS BRE Press, 2008, EP94. ISBN 978-1-84806-045-6. ».
- [27] D. M. Roy et G. M. Idorn, « Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete », *ACI J. Proc.*, vol. 79, n° 6, 1982, doi: 10.14359/10919.
- [28] L. Divet, R. Le Roy, et G. Van Rompaey, « Hydratation des laitiers de haut fourneau, Rapport LCPC », 2006.
- [29] A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva, et A. Fernández-Jiménez, « A review on alkaline activation: new analytical perspectives », *Mater. Constr.*, vol. 64, n° 315, p. e022, sept. 2014, doi: 10.3989/mc.2014.00314.
- [30] Y. Zhou et Z. Zhang, « Effect of fineness on the pozzolanic reaction kinetics of slag in composite binders: Experiment and modelling », *Constr. Build. Mater.*, vol. 273, p. 121695, mars 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.121695.
- [31] P. Yan et F. Han, « Quantitative analysis of hydration degree of composite binder by image analysis and non-evaporable water content », *J Chin. Ceram Soc* 43, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105823>.

- [32] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, et A. Kunhi Mohamed, « Advances in understanding cement hydration mechanisms », *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, p. 105823, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105823.
- [33] A. Arora, G. Sant, et N. Neithalath, « Ternary blends containing slag and interground/blended limestone: Hydration, strength, and pore structure », *Constr. Build. Mater.*, vol. 102, p. 113-124, janv. 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.10.179.
- [34] B. Lothenbach, K. Scrivener, et R. D. Hooton, « Supplementary cementitious materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.12.001.
- [35] K. L. Scrivener *et al.*, « TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs: State of the art on methods to determine degree of reaction of SCMs », *Mater. Struct.*, vol. 48, n° 4, p. 835-862, avr. 2015, doi: 10.1617/s11527-015-0527-4.
- [36] V. Kocaba, « Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags - PhD Thesis », Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2009. Consulté le: 19 mai 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://infoscience.epfl.ch/record/140998>
- [37] W. Chen et H. J. H. Brouwers, « The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 2, p. 444-464, janv. 2007, doi: 10.1007/s10853-006-0874-1.
- [38] I. G. Richardson, « The nature of the hydration products in hardened cement pastes », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 22, n° 2, p. 97-113, avr. 2000, doi: 10.1016/S0958-9465(99)00036-0.
- [39] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, et L. Linger, « Hydration of slag-blended cements », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, n° 9, p. 1009-1018, oct. 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007.
- [40] P. Mounanga, M. I. A. Khokhar, R. El Hachem, et A. Loukili, « Improvement of the early-age reactivity of fly ash and blast furnace slag cementitious systems using limestone filler », *Mater. Struct.*, vol. 44, n° 2, p. 437-453, mars 2011, doi: 10.1617/s11527-010-9637-1.
- [41] Z. Giergiczny, « Fly ash and slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, p. 105826, oct. 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105826.
- [42] C. Richet *et al.*, « SYNTHÈSE DES CONNAISSANCES SUR LE COMPORTEMENT À LONG TERME DES BÉTONS APPLICATIONS AUX COLIS CIMENTÉS », p. 285.
- [43] M. Zajac, J. Skocek, S. Adu-Amankwah, L. Black, et M. Ben Haha, « Impact of microstructure on the performance of composite cements: Why higher total porosity can result in higher strength », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, p. 178-192, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.03.023.
- [44] J. Péra, S. Husson, et B. Guilhot, « Influence of finely ground limestone on cement hydration », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, n° 2, p. 99-105, avr. 1999, doi: 10.1016/S0958-9465(98)00020-1.
- [45] D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia, Z. Shi, H. Jia, et Z. Ou, « A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures », *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, p. 659-672, août 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.075.
- [46] G. De Schutter, « Effect of Limestone Filler as Mineral Addition in Self-Compacting Concrete. 36th Conference on Our World in Concrete & Structures : “Recent Advances in the Technology of Fresh Concrete”, Proceedings, edited by CT Tam et al., Ghent University, Department of Structural engineering, 2011, pp. 49–54. ».

- [47] V. L. Bonavetti, V. F. Rahhal, et E. F. Irassar, « Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 6, p. 853-859, mai 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00491-4.
- [48] S. Palm, T. Proske, M. Rezvani, S. Hainer, C. Müller, et C.-A. Graubner, « Cements with a high limestone content – Mechanical properties, durability and ecological characteristics of the concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 119, p. 308-318, août 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.05.009.
- [49] V. Bonavetti, H. Donza, G. Menéndez, O. Cabrera, et E. F. Irassar, « Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 6, p. 865-871, juin 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)01087-6.
- [50] E. H. Kadri, S. Aggoun, G. De Schutter, et K. Ezziane, « Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration », *Mater. Struct.*, vol. 43, n° 5, p. 665-673, juin 2010, doi: 10.1617/s11527-009-9519-6.
- [51] S. H. Liu et P. Y. Yan, « Influence of limestone powder on filling effect of cement paste and pore structure of sand grout », *J Chin Ceram Soc*, p. 210-213, 2008.
- [52] R. Zaitri, M. Bederina, T. Bouziani, Z. Makhloufi, et M. Hadjoudja, « Development of high performances concrete based on the addition of grinded dune sand and limestone rock using the mixture design modelling approach », *Constr. Build. Mater.*, vol. 60, p. 8-16, juin 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.02.062.
- [53] S. Das *et al.*, « The fracture response of blended formulations containing limestone powder: Evaluations using two-parameter fracture model and digital image correlation », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 53, p. 316-326, oct. 2014, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2014.07.018.
- [54] S. Adu-Amankwah, M. Zajac, C. Stabler, B. Lothenbach, et L. Black, « Influence of limestone on the hydration of ternary slag cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, p. 96-109, oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.013.
- [55] K. De Weerd, M. B. Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, et B. Lothenbach, « Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 3, p. 279-291, mars 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.11.014.
- [56] G. Puerta-Falla *et al.*, « Elucidating the Role of the Aluminous Source on Limestone Reactivity in Cementitious Materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 12, p. 4076-4089, 2015, doi: 10.1111/jace.13806.
- [57] S. Adu-Amankwah, « Relationship between Microstructure, Durability and Performance of CEM X Composite Cements - PhD Thesis », The University of Leeds, 2016.
- [58] E. Berodier et K. Scrivener, « Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, n° 12, p. 3764-3773, 2014, doi: 10.1111/jace.13177.
- [59] G. Puerta-Falla, A. Kumar, L. Gomez-Zamorano, M. Bauchy, N. Neithalath, et G. Sant, « The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement », *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, p. 657-665, oct. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.094.
- [60] T. Matschei, B. Lothenbach, et F. P. Glasser, « The role of calcium carbonate in cement hydration », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 4, p. 551-558, avr. 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2006.10.013.
- [61] L. Courard, R. Degeimbre, A. Darimont, X. Willem, F. Michel, et S. Flamant, « SOME EFFECTS OF LIMESTONE FILLER AS A PARTIAL SUBSTITUTE FOR CEMENT IN MORTAR COMPOSITION », p. 11.

- [62] L. Courard et F. Michel, « Limestone fillers cement based composites: Effects of blast furnace slags on fresh and hardened properties », *Constr. Build. Mater.*, vol. 51, p. 439-445, janv. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.10.076.
- [63] Á. Fernández, J. L. García Calvo, et M. C. Alonso, « Ordinary Portland Cement composition for the optimization of the synergies of supplementary cementitious materials of ternary binders in hydration processes », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 89, p. 238-250, mai 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.12.016.
- [64] S. Adu-Amankwah, L. Black, J. Skocek, M. Ben Haha, et M. Zajac, « Effect of sulfate additions on hydration and performance of ternary slag-limestone composite cements », *Constr. Build. Mater.*, vol. 164, p. 451-462, mars 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.12.165.
- [65] H. P. Kuo, P. C. Knight, D. J. Parker, et J. P. K. Seville, « Solids circulation and axial dispersion of cohesionless particles in a V-mixer », *Powder Technol.*, vol. 152, n° 1-3, p. 133-140, avr. 2005, doi: 10.1016/j.powtec.2004.12.003.
- [66] P. W. Cleary et M. D. Sinnott, « Assessing mixing characteristics of particle-mixing and granulation devices », *Particuology*, vol. 6, n° 6, p. 419-444, déc. 2008, doi: 10.1016/j.partic.2008.07.014.
- [67] « EN 197-5, Ciment - Partie 5 : ciment Portland composé CEM II/C-M et Ciment composé CEM VI », 2021.
- [68] European Commission, DIRECTORATE-GENERAL ENVIRONMENT, « Guidance on the interpretation of key provisions of Directive 2008/98/EC on waste ».
- [69] C. Chen, G. Habert, Y. Bouzidi, A. Jullien, et A. Ventura, « LCA allocation procedure used as an incitative method for waste recycling: An application to mineral additions in concrete », *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, n° 12, p. 1231-1240, oct. 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2010.04.001.
- [70] ATILH, « Déclaration Environnementale de Produit in French / Environmental Product Declaration - CEM I ». 2017.
- [71] S. A. Miller, « Supplementary cementitious materials to mitigate greenhouse gas emissions from concrete: can there be too much of a good thing? », *J. Clean. Prod.*, vol. 178, p. 587-598, mars 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.008.
- [72] Thibault Lenormand, Emmanuel Rozière, Ahmed Loukili, Stéphanie Staquet, « Incorporation of treated municipal solid waste incineration electrostatic precipitator fly ash as partial replacement of Portland cement: Effect on early age behaviour and mechanical properties ».
- [73] BARON J., OLLIVIER J-P., « Chapitre 2: Les additions normalisées pour béton », in *Les bétons: bases et données pour leur formulation*, Eyrolles, 1996, p. 59-63.
- [74] P. Thongsanitgarn, W. Wongkeo, A. Chaipanich, et C. S. Poon, « Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size », *Constr. Build. Mater.*, vol. 66, p. 410-417, sept. 2014, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2014.05.060.
- [75] K. Vance, M. Aguayo, T. Oey, G. Sant, et N. Neithalath, « Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, p. 93-103, mai 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.028.
- [76] G. Arliguie, J. P. Ollivier, et J. Grandet, « Etude de l'effet retardateur du zinc sur l'hydratation de la pate de ciment Portland », *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, n° 1, p. 79-86, janv. 1982, doi: 10.1016/0008-8846(82)90101-6.
- [77] M. Petitpain, « Béton à faible impact environnemental pour l'industrie du béton : accélération du durcissement du béton à base de liants ternaires », 2017.

- [78] E. Moudilou, « CINÉTIQUES ET MÉCANISMES DE RELARGAGE DES MÉTAUX LOURDS PRÉSENTS EN TRACES DANS LES MATRICES CIMENTAIRES. », Université d'Orléans, 2000.
- [79] A. Aboulayt *et al.*, « Stability of a new geopolymer grout: Rheological and mechanical performances of metakaolin-fly ash binary mixtures », *Constr. Build. Mater.*, vol. 181, p. 420-436, août 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.025.
- [80] K. Scrivener, R. Snellings, et B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, 2018.
- [81] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffler, et J. Neubauer, « A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, n° 1, p. 123-128, janv. 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.014.
- [82] T. Lenormand, E. Rozière, A. Loukili, et S. Staquet, « Incorporation of treated municipal solid waste incineration electrostatic precipitator fly ash as partial replacement of Portland cement: Effect on early age behaviour and mechanical properties », *Constr. Build. Mater.*, vol. 96, p. 256-269, oct. 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.171.
- [83] J. Bizzozero et K. L. Scrivener, « Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems », *Cem. Concr. Res.*, vol. 76, p. 159-169, oct. 2015, doi: 10.1016/j.cemconres.2015.05.019.
- [84] A. Morandea, « Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite », 2013.
- [85] B. Lothenbach, « Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems », *Mater. Struct.*, vol. 43, n° 10, p. 1413-1433, déc. 2010, doi: 10.1617/s11527-010-9592-x.
- [86] M. Antoni, J. Rossen, F. Martirena, et K. Scrivener, « Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n° 12, p. 1579-1589, déc. 2012, doi: 10.1016/j.cemconres.2012.09.006.
- [87] I. G. Richardson, « The calcium silicate hydrates », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 2, p. 137-158, févr. 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.11.005.
- [88] R. Taylor, I. G. Richardson, et R. M. D. Brydson, « Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 7, p. 971-983, juill. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.012.
- [89] E. Tajuelo Rodriguez, I. G. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, et J. Skibsted, « Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C3S) », *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 114, n° 7, p. 362-371, oct. 2015, doi: 10.1179/1743676115Y.0000000038.
- [90] « NF EN 206-1, Béton – Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité, AFNOR », avr. 2004.
- [91] « Béton - Justification de la durabilité des ouvrages en béton par méthode performantielle, FD P18-480 », 2022.
- [92] E. Ollinger, « Fascicule n°65 - Exécution des ouvrages de génie civil en béton. » 2017.
- [93] A. El Farissi, « Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure », phdthesis, Université de La Rochelle, 2020. doi: 10/document.
- [94] C. Andrade, C. Alonso, A. Arteaga, et P. Tanner, « Methodology based on the electrical resistivity for the calculation of reinforcement service life. », *Malhotra VM Ed. Proc. 5th*

- CANMETACI Int. Conf. Durab. Concr. Suppl. Pap. Barc. Am. Concr. Inst.*, p. 899-915, 2000.
- [95] J. M. Ortega, I. Sánchez, et M. A. Climent, « Durability related transport properties of OPC and slag cement mortars hardened under different environmental conditions », *Constr. Build. Mater.*, vol. 27, n° 1, p. 176-183, févr. 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.07.064.
- [96] S. Tsvivilis *et al.*, « The effect of clinker and limestone quality on the gas permeability, water absorption and pore structure of limestone cement concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, n° 2, p. 139-146, avr. 1999, doi: 10.1016/S0958-9465(98)00037-7.
- [97] S. Tsvivilis, E. Chaniotakis, E. Badogiannis, G. Pahoulas, et A. Ilias, « A study on the parameters affecting the properties of Portland limestone cements », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 21, n° 2, p. 107-116, avr. 1999, doi: 10.1016/S0958-9465(98)00031-6.
- [98] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, et K. Scrivener, « Influence of limestone on the hydration of Portland cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 6, p. 848-860, juin 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2008.01.002.
- [99] A. C. I. Committee 226, « Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete », *Mater. J.*, vol. 84, n° 4, p. 327-342, juill. 1987, doi: 10.14359/1623.
- [100] A. Hadjsadok, S. Kenai, L. Courard, F. Michel, et J. Khatib, « Durability of mortar and concretes containing slag with low hydraulic activity », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, n° 5, p. 671-677, mai 2012, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.011.
- [101] A.M. NEVILLE, *Properties of Concrete*, 4^e éd. Longman Group Limited.
- [102] H. Shi, B. Xu, et X. Zhou, « Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 23, n° 5, p. 1980-1985, mai 2009, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.08.021.
- [103] R. Hardt, « Chemical binding of water during the hydration of Portland cement and blast-furnace slag blended cement with fly ash », *Ninth Int. Congr. Chem. Cem. Paris*, vol. 2, p. 678-683, 1992.
- [104] A. M. Dunster, « An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation », *Adv. Cem. Res.*, vol. 2, n° 7, p. 99-106, juill. 1989, doi: 10.1680/adcr.1989.2.7.99.
- [105] G. W. Groves, D. I. Rodway, et I. G. Richardson, « The carbonation of hardened cement pastes », *Adv. Cem. Res.*, vol. 3, n° 11, p. 117-125, juill. 1990, doi: 10.1680/adcr.1990.3.11.117.
- [106] T. Nishikawa et K. Suzuki, « Chemical conversion of C-S-H in concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, n° 1, p. 176-182, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90099-X.
- [107] K. Kobayashi, K. Suzuki, et Y. Uno, « Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H », *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, n° 1, p. 55-61, 1994, doi: 10.1016/0008-8846(94)90082-5.
- [108] G. Villain, M. Thiery, et G. Platret, « Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 8, p. 1182-1192, août 2007, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.04.015.
- [109] Paul A. SLEGERS et Paul G. ROUXHET, « Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate », *Cem. Concr. Res.*, 1976.
- [110] M. Thiery, « Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state », phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech, 2005. Consulté le: 2 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00001517>

- [111] T. Nishikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato, et T. Takebe, « Decomposition of synthesized ettringite by carbonation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, n° 1, p. 6-14, janv. 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90130-N.
- [112] V. G. Papadakis, C. G. Vayenas, et M. N. Fardis, « Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation », *Mater. J.*, vol. 88, n° 4, p. 363-373, juill. 1991, doi: 10.14359/1863.
- [113] A. P. Barker et J. D. Matthews, « Concrete Durability Specification by Water/Cement or Compressive Strength for European Cement Types », *Spec. Publ.*, vol. 145, p. 1135-1160, mai 1994, doi: 10.14359/4433.
- [114] X.-Y. Wang et H.-S. Lee, « Effect of global warming on the proportional design of low CO₂ slag-blended concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 225, p. 1140-1151, nov. 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.134.
- [115] E. Gruyaert, P. Van den 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 », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, n° 1, p. 39-48, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.08.024.
- [116] M. Á. Sanjuán, E. Estévez, C. Argiz, et D. del Barrio, « Effect of curing time on granulated blast-furnace slag cement mortars carbonation », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, p. 257-265, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2018.04.006.
- [117] S. Lammertijn et N. De Belie, « Porosity, gas permeability, carbonation and their interaction in high-volume fly ash concrete », *Mag. Concr. Res.*, vol. 60, n° 7, p. 535-545, sept. 2008, doi: 10.1680/mac.2008.60.7.535.
- [118] V. Shah, K. Scrivener, B. Bhattacharjee, et S. Bishnoi, « Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation », *Cem. Concr. Res.*, vol. 109, p. 184-197, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.04.016.
- [119] V. T. Ngala et C. L. Page, « EFFECTS OF CARBONATION ON PORE STRUCTURE AND DIFFUSIONAL PROPERTIES OF HYDRATED CEMENT PASTES », *Cem. Concr. Res.*, vol. 27, n° 7, p. 995-1007, juill. 1997, doi: 10.1016/S0008-8846(97)00102-6.
- [120] M. Saillio, « Interactions physiques et chimiques ions-matrice dans les bétons sains et carbonatés. Influence sur le transport ionique », p. 322.
- [121] S. E. Chidiac et M. Shafikhani, « Electrical resistivity model for quantifying concrete chloride diffusion coefficient », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 113, p. 103707, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103707.
- [122] K. Tuutti, « Corrosion of steel in concrete », *Swed. Cem. Concr. Res. Inst. Stockh.*, 1982, [En ligne]. Disponible sur: <http://www.cbi.se/viewNavMenu.do?menuID=317&oid=857>
- [123] « NF P18-459 - Mars 2010 ». <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-p18-459/beton-essai-pour-beton-durci-essai-de-porosite-et-de-masse-volumique/article/707675/fa160729> (consulté le 23 mai 2021).
- [124] A. Abbas, M. Carcasses, et J.-P. Ollivier, « Gas permeability of concrete in relation to its degree of saturation », *Mater. Struct.*, vol. 32, n° 1, p. 3-8, janv. 1999, doi: 10.1007/BF02480405.
- [125] G. Villain, V. Baroghel-Bouny, C. Kounkou, et C. Hua, « Mesure de la perméabilité aux gaz en fonction du taux de saturation des bétons », *Rev. Fr. Génie Civ.*, vol. 5, n° 2-3, p. 251-268, avr. 2001, doi: 10.1080/12795119.2001.9692306.
- [126] D. Perraton, P.-C. Aïtcin, et A. Carles-Gibergues, « Mesure de la perméabilité aux gaz des bétons : perméabilité apparente et perméabilité intrinsèque Partie I - Validation des concepts de Carman et de Klinkenberg dans le cas d'un BHP », p. 10.
- [127] Z. El-Abidine Kameche, F. Ghomari, M. Choinska, et A. Khelidj, « La perméabilité relative aux gaz : Une propriété de transport importante contrôlant la durabilité du béton

- partiellement saturé », *MATEC Web Conf.*, vol. 11, p. 01020, 2014, doi: 10.1051/mateconf/20141101020.
- [128] L. J. Klinkenberg, « The Permeability Of Porous Media To Liquids And Gases », présenté à *Drilling and Production Practice*, OnePetro, janv. 1941. Consulté le: 23 mai 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://onepetro.org/APIIDPP/proceedings/API41/All-API41/API-41-200/52076>
- [129] P. Turcry, J. Mai-Nhu, E. Rozière, B. Thauvin, et F. Cussigh, « French project “PerfDub” on performance-based approach: from Round-Robin tests to new test procedures for durability indicators and accelerated carbonation. », *Proc. Fib Symp. Concr. – Innov. Mater. Des. Struct.*, p. 505-512, 2019.
- [130] R. du Plooy, S. Palma Lopes, G. Villain, et X. Dérobert, « Development of a multi-ring resistivity cell and multi-electrode resistivity probe for investigation of cover concrete condition », *NDT E Int.*, vol. 54, p. 27-36, mars 2013, doi: 10.1016/j.ndteint.2012.11.007.
- [131] K. Hornbostel, C. K. Larsen, et M. R. Geiker, « Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, p. 60-72, mai 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019.
- [132] B. S. Divsholi, T. Y. D. Lim, et S. Teng, « Durability Properties and Microstructure of Ground Granulated Blast Furnace Slag Cement Concrete », *Int. J. Concr. Struct. Mater.*, vol. 8, n° 2, p. 157-164, juin 2014, doi: 10.1007/s40069-013-0063-y.
- [133] A. Leemann, P. Nygaard, J. Kaufmann, et R. Loser, « Relation between carbonation resistance, mix design and exposure of mortar and concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 62, p. 33-43, sept. 2015, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2015.04.020.
- [134] K. S. T. Chopperla et J. H. Ideker, « Using electrical resistivity to determine the efficiency of supplementary cementitious materials to prevent alkali-silica reaction in concrete », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 125, p. 104282, janv. 2022, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2021.104282.
- [135] A. Vollpracht, B. Lothenbach, R. Snellings, et J. Haufe, « The pore solution of blended cements: a review », *Mater. Struct.*, vol. 49, n° 8, p. 3341-3367, août 2016, doi: 10.1617/s11527-015-0724-1.
- [136] R. A. Medeiros-Junior et M. G. Lima, « Electrical resistivity of unsaturated concrete using different types of cement », *Constr. Build. Mater.*, vol. 107, p. 11-16, mars 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.168.
- [137] C. Y. Tai et F.-B. Chen, « Polymorphism of CaCO₃, precipitated in a constant-composition environment », *AIChE J.*, vol. 44, n° 8, p. 1790-1798, 1998, doi: 10.1002/aic.690440810.
- [138] E. Kangni-Foli *et al.*, « Carbonation of model cement pastes: The mineralogical origin of microstructural changes and shrinkage », *Cem. Concr. Res.*, vol. 144, p. 106446, juin 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106446.
- [139] F. Kaddah, H. Ranaivomanana, O. Amiri, et E. Rozière, « Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates: Investigation on the microstructure and transport properties at cement paste and mortar scales », *J. CO₂ Util.*, vol. 57, p. 101885, mars 2022, doi: 10.1016/j.jcou.2022.101885.
- [140] B. Chen, F. Kuznik, M. Horgnies, K. Johannes, V. Morin, et E. Gengembre, « Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review », *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 193, p. 320-334, mai 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.013.
- [141] A. A. Torres-Acosta et A. A. Sagues, « Concrete Cracking by Localized Steel Corrosion - Geometric Effects », *Mater. J.*, vol. 101, n° 6, p. 501-507, nov. 2004, doi: 10.14359/13489.

- [142] G. Markeset et R. Myrdal, « Modeling of reinforcement corrosion in concrete - State of art », 7, 2008.
- [143] B. Bary et A. Sellier, « Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete », *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, n° 10, p. 1859-1872, oct. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.025.
- [144] T. de Larrard, B. Bary, E. Adam, et F. Kloss, « Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples », *Comput. Mater. Sci.*, vol. 72, p. 1-14, mai 2013, doi: 10.1016/j.commatsci.2013.01.039.
- [145] F. Gendron, « Carbonatation des matériaux cimentaires: étude de la diffusion du CO₂ », p. 257.
- [146] M. Carcassès, F. Cussigh, et F. Toutlemonde, « Definition of performance thresholds according to exposure classes - Summary report - PerfDuB in French - Définition de seuils de performance en fonction des classes d'exposition- Rapport de synthèse-PerfDuB », 2021.
- [147] Wierig HJ, « Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure. In: Proceedings of the RILEM seminar on the durability of concrete structures under normal outdoor exposure », p. 239-49, 1984.
- [148] R.F.M. Bakker, « Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions », *Rapp CEMIJ Bv Lab Imuiden Holl*, 1993.
- [149] M. Thiery, C. Cremona, et V. Baroghel-Bouny, « Application of the reliability theory to the assessment of carbonation-induced corrosion risk of rebars », *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 16, n° 3-4, p. 273-287, avr. 2012, doi: 10.1080/19648189.2012.667987.
- [150] S. Poyet, « Determination of the intrinsic permeability to water of cementitious materials: Influence of the water retention curve », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 35, n° 1, p. 127-135, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.08.023.
- [151] Q. Huy Vu *et al.*, « Impact of different climates on the resistance of concrete to natural carbonation », *Constr. Build. Mater.*, vol. 216, p. 450-467, août 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.04.263.
- [152] K. Hornbostel, C. K. Larsen, et M. R. Geiker, « Relationship between concrete resistivity and corrosion rate – A literature review », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 39, p. 60-72, mai 2013, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2013.03.019.
- [153] R. François, S. Laurens, et F. Deby, « Steel Corrosion in Reinforced Concrete », in *Corrosion and its Consequences for Reinforced Concrete Structures*, Elsevier, 2018, p. 1-41. doi: 10.1016/B978-1-78548-234-2.50001-9.
- [154] C. Andrade, C. Alonso, et J. Sarría, « Influencia de la humedad relativa y la temperatura en las velocidades de corrosión de estructuras de hormigón », *Mater. Constr.*, vol. 48, n° 251, p. 5-17, sept. 1998, doi: 10.3989/mc.1998.v48.i251.468.
- [155] S. Jäggi, H. Böhni, et B. Elsener, « Macrocell corrosion of steel in concrete – experiments and numerical modelling », in *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier, 2007, p. 75-88. doi: 10.1533/9781845692285.75.
- [156] Y. Schiegg, L. Audergon, H. Böhni, et B. Elsener, « On-line monitoring of corrosion in reinforced concrete structures », in *Corrosion of Reinforcement in Concrete*, Elsevier, 2007, p. 133-145. doi: 10.1533/9781845692285.133.
- [157] M. Pour-Ghaz, O. Burkan Isgor, et P. Ghods, « The effect of temperature on the corrosion of steel in concrete. Part 2: Model verification and parametric study », *Corros. Sci.*, vol. 51, n° 2, p. 426-433, févr. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2008.10.036.
- [158] V. Bouteiller, J.-F. Cherrier, V. L'Hostis, N. Rebolledo, C. Andrade, et E. M. Victoire, « Influence of humidity and temperature on the corrosion of reinforced concrete prisms », *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 16, n° 3-4, p. 471, mars 2012, doi: 10.1080/19648189.2012.668004.

- [159] M. Stefanoni, U. M. Angst, et B. Elsener, « Electrochemistry and capillary condensation theory reveal the mechanism of corrosion in dense porous media », *Sci. Rep.*, vol. 8, n° 1, p. 7407, mai 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25794-x.
- [160] G. Medjigbodo, E. Rozière, K. Charrier, L. Izoret, et A. Loukili, « Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin », *Constr. Build. Mater.*, vol. 183, p. 114-126, sept. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.138.
- [161] AFNOR, « NF EN 15804+A1, Sustainability of construction works - Environmental product declarations - Core rules for the product category of construction products ». 2014.
- [162] S. Mehdipour *et al.*, « Mechanical properties, durability and environmental evaluation of rubberized concrete incorporating steel fiber and metakaolin at elevated temperatures », *J. Clean. Prod.*, vol. 254, p. 120126, mai 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120126.

ANNEXES

Sommaire

Annexe 1 : Fiches techniques des matériaux cimentaires.....	158
Annexe 2 : Fiches techniques des granulats.....	162
Annexe 3 : Analyse DRX du CEM I 52.5 R et CEM II/B-LL 32.5 R.....	165

Annexe 1 :

Fiches techniques des matériaux cimentaires

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50



Version du : 09/02/2018
N° DoP : 0333-CPR-5201

Fiche produit	VILLIERS AU BOUIN CEM I 52.5 R CE CP2 NF
----------------------	--

Caractéristiques physiques et mécaniques											
Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Stabilité en mm	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Chaleurs en J/g		L*
1j	2j	7j	28j						41h	120h	
33	44	55	63	28.8	1H55	0	3.14	4882	400	-	67

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants																				
Perte au feu	1.4	Principaux Clinker (K) de Villiers au Bouin Secondaires	100.0	Nature	Caractéristiques																			
SiO ₂	20.1			Clinker (K) de Villiers au Bouin	CaO/SiO ₂	-	3.1																	
Al ₂ O ₃	4.4			Sulfate de calcium Gypse Anhydrite	4.9	C ₃ S+C ₂ S (%)	-	77																
Fe ₂ O ₃	2.2					Additifs Agent de mouture Agent réducteur de Cr VI	0.180	MgO (%)	-	4.3														
TiO ₂	0.2							Calcaire (L ou LL)	-	Al ₂ O ₃ (%)	-	-												
MnO	0.0									Laitier (S)	-	C ₃ S (%)	-	67										
CaO	63.6											Cendres (V)	-	C ₂ S (%)	-	11								
MgO	4.0													Fumées de silice (D)	-	C ₃ A (%)	-	9						
SO ₃	3.3															-	-	C ₄ AF (%)	-	7				
K ₂ O	0.66																	-	-	CaCO ₃ (%)	-	-		
Na ₂ O	0.16																			-	-	Vb (g/100g)	-	-
P ₂ O ₅	0.2																					-	-	TOC (%)
S--	0.02			-	-																			Laitier vitreux (%)
Cl-	0.02					-	-																	(CaO+MgO)/SiO ₂
Insoluble	0.2	-	-					CaO+MgO+SiO ₂ (%)	-															-
Na ₂ O eq.	0.60							-	-	PF (%)	-													-
Na ₂ O eq. Actif	-									-	-	CaO réactive (%)	-											-
C ₃ A	7.90											-	-	SiO ₂ réactive (%)	-									-
														C ₃ A+0.27xC ₃ S	-	-	-							SiO ₂ amorphe (%)
C ₄ AF+2xC ₃ A	-													-	-			PF (%)	-					-
																		-	-	Aire massique BET (m ² /kg)	-			-

Etablissement	Vrac	Big bag	Sac 25 kg	Sac 35 kg
Usine de Villiers au Bouin	Oui	Non	Non	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
79200 Guéville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 889 RCS Versailles

Annexe 1. 1. Fiche technique du CEM I 52.5 R

Version du : 11/02/2019
N° DoP : 0333-CPR-5206

Fiche produit

VILLIERS AU BOUIN
CEM II/B-LL 32.5 R CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques											
Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn	Stabilité en mm	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Chaleurs en J/g		L*
1j	2j	7j	28j						41h	120h	
-	25	37	44	28.2	2H36	0	3.01	5168	295	-	71

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants			
Perte au feu	12.5	Principaux		Nature	Caractéristiques		
SiO ₂	15.9	Clinker (K) de Villiers au Bouin	70.0	Clinker (K) de Villiers au Bouin	CaO/SiO ₂	-	3.1
Al ₂ O ₃	3.4	Calcaire (LL)	29.0		C ₃ S+C ₂ S (%)	-	78
Fe ₂ O ₃	1.7				MgO (%)	-	4.2
TiO ₂	-	Secondaires	1.0		Al ₂ O ₃ (%)	-	-
MnO	-				C ₃ S (%)	-	68
CaO	60.4	FDEC (F)			C ₂ S (%)	-	10
MgO	3.1				C ₃ A (%)	-	9
SO ₃	2.9	Sulfate de calcium			C ₄ AF (%)	-	7
K ₂ O	0.55	Gypse	3.4	Calcaire (L ou LL)	CaCO ₃ (%)	-	95.5
Na ₂ O	0.10	Anhydrite	-		Vb (g/100g)	-	0.6
P ₂ O ₅	0.1	Additifs			TOC (%)	-	0.14
S--	<0,02	Agent réducteur de Cr VI	0.10	Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	-	-
Cl-	0.05				(CaO+MgO)/SiO ₂	-	-
Insoluble	1.4				CaO+MgO+SiO ₂ (%)	-	-
Na ₂ O eq.	0.46			Cendres (V)	PF (%)	-	-
Na ₂ O eq. Actif	0.42				CaO réactive (%)	-	-
C ₃ A	-				SiO ₂ réactive (%)	-	-
C ₃ A+0.27xC ₃ S	-			Fumées de silice (D)	SiO ₂ amorphe (%)	-	-
C ₄ AF+2xC ₃ A	-				PF (%)	-	-
					Aire massique BET (m ² /kg)	-	-

Etablissement	Vrac	Big bag	Sac 25 kg	Sac 35 kg
Usine de Villiers au Bouin	Oui	Non	Non	Oui

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
78300 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 838 525 €
Siren 854 800 889 RCS Versailles

Annexe 1. 2. Fiche technique du CEM II/B-LL 32.5 R



Laitier granulé de haut-fourneau moulu CE produit à Dunkerque

Répond à la norme européenne **NF EN 15 167-1, 2006** : Laitier granulé de haut-fourneau moulu pour utilisation dans le béton, mortier et coulis – partie I : définitions, exigences et critères de conformité.

Le certificat CE de constance des performances **1164-CPR-LGM004** a été délivré le 21 juin 2018, par le CERIB, organisme notifié n° 1 164. Ecocem est un laitier moulu de classe A, suivant les distinctions faites dans la norme **NF EN 206/CN**.

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 Dunkerque, 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.



COMPOSITION CHIMIQUE (centésimale moyenne)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Cl ⁻	S ²⁻	Na ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O _{equiv.}
35,9	11,7	0,5	41,6	7,4	0,7	0,1	0,01	0,7	0,28	0,45	0,58

Module chimique (CaO+MgO)/SiO₂ : > 1,25 (≥1,2 : classe A selon NF EN 206/CN)

CARACTÉRISTIQUES MECANIQUES (valeurs indicatives représentatives)

Formulation		Résistances en compression			INDICE D'ACTIVITÉ			Temps de prise initiale (min)
Ecocem	Ciment référence	7jrs	28jrs	90jrs	7jrs	28jrs	90jrs	
0%	100 %	45	56	68	--			165
50 %	50 %	33	55	71	73 %	96 %	104 %	200
Limites de la norme produit NF EN 15 167-1					≥ 45%	≥ 70%		< 2 x Tps ciment
Limites classe A selon norme NF EN 206/CN					≥ 65%	≥ 85%		

AUTRES CARACTÉRISTIQUES

Surface spécifique blaine	>4200 cm ² /g	> ≥ 2750 cm ² /g - NF EN 15 167-1 > ≥ 4200 cm ² /g - classe A selon NF EN 206/CN
Diamètre médian indicatif (d50)	11 µm	
Passant à 32 µm	≥ 95 %	
Masse volumique	2,90 ± 0,03 g/cm ³	
Densité apparente	0,8 ± 0,1 g/cm ³	
Indice [cic L*a*b*] avec CR410	L* = 87,5 ± 2	
Perte au feu (950 °C)	< 1,5 %	
Humidité (100 °C)	< 0,5 %	

Révision : 01/2020 (1.1)
Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par la norme de référence.

CONTACT

T +33 (0)4 42 90 76 30 E contact@ecocem.fr W www.ecocem.fr



HEALTH & SAFETY
ISO 45001:2018
NSAI Certified



QUALITY
I.S. EN ISO 9001:2015
NSAI Certified



ENVIRONMENT
I.S. EN ISO 14001:2015
NSAI Certified

Annexe 3. 1. Fiche technique du laitier ECOCEM



Omya International AG
P.O. Box 335
CH-4665 Oftringen

+41 62 789 29 29
+41 62 789 20 77

www.omya.com

Betocarb® HP - EB

SITE:	ERBRAY, France																														
DESCRIPTION DU PRODUIT:	Addition calcaire de catégorie A-FM selon la norme NF P 18-508 pour bétons hydrauliques. Utilisable en tant que filler pour bétons hydrauliques hautes performances (EN 12620+ A1). Attention, produit non adapté aux bétons de parement et architectoniques (essai LG_007).																														
COMPOSITION DU PRODUIT:	<table border="0"> <tr><td>CaCO₃</td><td>96.9</td><td>%</td></tr> <tr><td>Carbonates totaux</td><td>97.7</td><td>%</td></tr> <tr><td>Chlorures</td><td>0.0022</td><td>%</td></tr> <tr><td>Sulfates</td><td>0.0008</td><td>%</td></tr> <tr><td>Soufre total</td><td>0.02</td><td>%</td></tr> <tr><td>Matières organiques</td><td>0.01</td><td>%</td></tr> <tr><td>Essai au bleu de méthylène</td><td>0.4</td><td>g/kg</td></tr> <tr><td>Alcalins équivalents</td><td>0.004</td><td>%</td></tr> <tr><td>Silice totale</td><td>0.5</td><td>%</td></tr> <tr><td>Réactivité aux alcalins</td><td>NR</td><td></td></tr> </table>	CaCO ₃	96.9	%	Carbonates totaux	97.7	%	Chlorures	0.0022	%	Sulfates	0.0008	%	Soufre total	0.02	%	Matières organiques	0.01	%	Essai au bleu de méthylène	0.4	g/kg	Alcalins équivalents	0.004	%	Silice totale	0.5	%	Réactivité aux alcalins	NR	
CaCO ₃	96.9	%																													
Carbonates totaux	97.7	%																													
Chlorures	0.0022	%																													
Sulfates	0.0008	%																													
Soufre total	0.02	%																													
Matières organiques	0.01	%																													
Essai au bleu de méthylène	0.4	g/kg																													
Alcalins équivalents	0.004	%																													
Silice totale	0.5	%																													
Réactivité aux alcalins	NR																														
CARACTERISTIQUES TYPES DU PRODUIT:	<table border="0"> <tr><td>Granulométrie:</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>· Particules < 2 mm</td><td>100</td><td>%</td></tr> <tr><td>· Particules < 0.125 mm</td><td>94.9</td><td>%</td></tr> <tr><td>· Particules < 0.063 mm</td><td>85.5</td><td>%</td></tr> <tr><td>Surface spécifique Blaine (DIN 66126)</td><td>431</td><td>m²/kg</td></tr> <tr><td>Blancheur:</td><td></td><td></td></tr> <tr><td>· CIE L* (ISO 11664-4)</td><td>85.5</td><td></td></tr> <tr><td>Indice d'activité à 28 jours</td><td>0.77</td><td></td></tr> <tr><td>Taux d'humidité départ usine (ISO 787-2)</td><td>0.2</td><td>%</td></tr> </table>	Granulométrie:			· Particules < 2 mm	100	%	· Particules < 0.125 mm	94.9	%	· Particules < 0.063 mm	85.5	%	Surface spécifique Blaine (DIN 66126)	431	m ² /kg	Blancheur:			· CIE L* (ISO 11664-4)	85.5		Indice d'activité à 28 jours	0.77		Taux d'humidité départ usine (ISO 787-2)	0.2	%			
Granulométrie:																															
· Particules < 2 mm	100	%																													
· Particules < 0.125 mm	94.9	%																													
· Particules < 0.063 mm	85.5	%																													
Surface spécifique Blaine (DIN 66126)	431	m ² /kg																													
Blancheur:																															
· CIE L* (ISO 11664-4)	85.5																														
Indice d'activité à 28 jours	0.77																														
Taux d'humidité départ usine (ISO 787-2)	0.2	%																													
CARACTERISTIQUES GENERALES DU PRODUIT:	<table border="0"> <tr><td>Densité (ISO 787-10)</td><td>2.7</td><td>g/ml</td></tr> <tr><td>Densité apparente tassée (ISO 787-11)</td><td>1.7</td><td>g/ml</td></tr> </table>	Densité (ISO 787-10)	2.7	g/ml	Densité apparente tassée (ISO 787-11)	1.7	g/ml																								
Densité (ISO 787-10)	2.7	g/ml																													
Densité apparente tassée (ISO 787-11)	1.7	g/ml																													
APPLICATIONS PRINCIPALES:	<p>Béton auto-plaçant Béton prêt à l'emploi Eléments préfabriqués Applications spéciales - Béton projeté</p>																														
CONDITIONNEMENT STANDARD:	<p>REPARTITION GRANULOMETRIQUE (Malvern Mastersizer 2000):</p> <p>CONDICIONNEMENT STANDARD:</p> <ul style="list-style-type: none"> - VRAC - SAC (papier) de 25 kg sur palette - CONTENEUR SOUPLE 																														

Annexe 1. 3. Fiche technique du filler calcaire OMYA Betocarb

Annexe 2 :

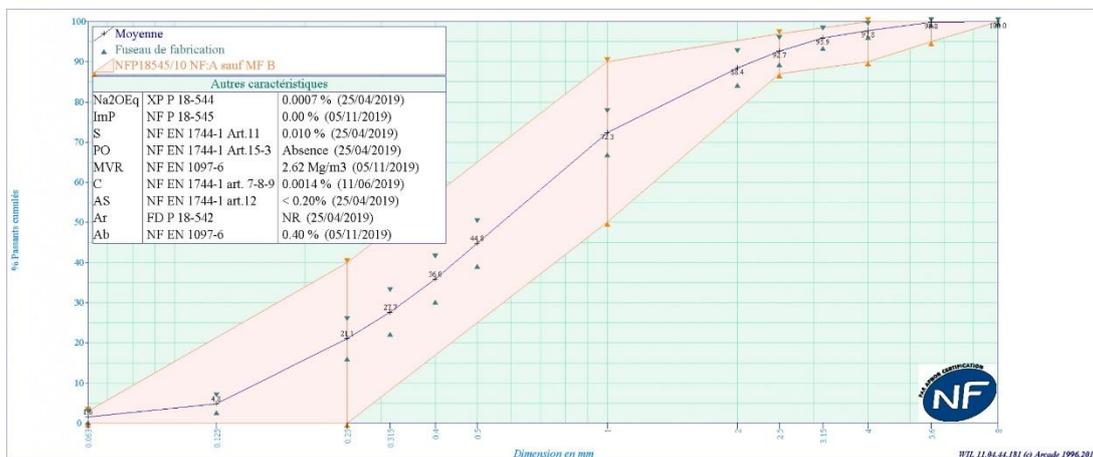
Fiches techniques des granulats

 GSM <small>HEIDELBERGCEMENT Group</small>	GSM PAYS DE LA LOIRE 3 rue du Charron CS 90412 44804 St Herblain Cedex	Fiche Technique de Produit <small>Engagement du 01/07/2020 au 31/12/2020</small> <small>Page 1/1, imprimé le mercredi 1 juillet 2020</small>
---	--	---

Producteur : SAINT COLOMBAN **Utilisateur :** SAINT COLOMBAN
Granulats : 0/4 Préfa type (0/2.5) NF
Péetrographie : Alluvionnaire siliceux Pliocène
Elaboration : Roulé lavé

Partie contractuelle																	
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage																	
Classe granulaire		Norme											Code				
0 4		Norme NF P 18-545 Article 10											A sauf MF B				
	0.063	0.125	0.25	0.315	0.4	0.5	1	2	2.5	3.15	4	5.6	8	EN_f	MB	SE(10)	MFe
V.S.S.+U	4		42				93		99		100	100	100	4.00	2.00		3.35
V.S.S.	3		40				90		97		100	100	100	3.00	1.50		3.20
V.S.I.	0		0				50		87		90	95	100	0.00		65	2.50
V.S.I.-U	0		0				47		85		88	94	100	0.00		60	2.35
Ecart-type max			12.12				12.12										0.21

Partie informative																	
Résultats de production																	
du 06/01/20 au 30/06/20																	
	0.063	0.125	0.25	0.315	0.4	0.5	1	2	2.5	3.15	4	5.6	8	EN_f	MB	SE(10)	MFe
Maximum	4	8	28	36	45	53	80	94	97	99	99	100	100	3.62	0.40	82	3.04
X ^{N-1} -2σ-Ecart-types	2	7	26	33	41	50	77	92	96	98	99	100	100	2.49		79	2.86
Moyenne Xf	2	5	21	28	36	45	72	88	93	96	98	100	100	1.55	0.40	76	2.71
X ^{N-1} -2σ-Ecart-types	1	3	17	23	31	40	67	85	90	94	97	100	100	0.61		73	2.55
Minimum	1	3	14	19	26	32	62	83	89	92	95	99	100	0.75	0.40	68	2.46
Ecart-type	0.8	1.4	3.6	4.0	4.2	4.1	4.0	3.0	2.3	1.6	1.0	0.2	0.0	0.751	0.000	2.0	0.120
Nombre de résultats	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	3	52	55



LEFRANC Dominique Animateur Qualité



Annexe 2. 1. Fiche technique du sable 0/4



Producteur : CARRIERE DE BELLEVUE **Utilisateur : CONTROLE INTERNE**
Granulats : 0/2 lavé
Pétrographie : AMPHIBOLITE

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

0	2
---	---

Norme

Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

a

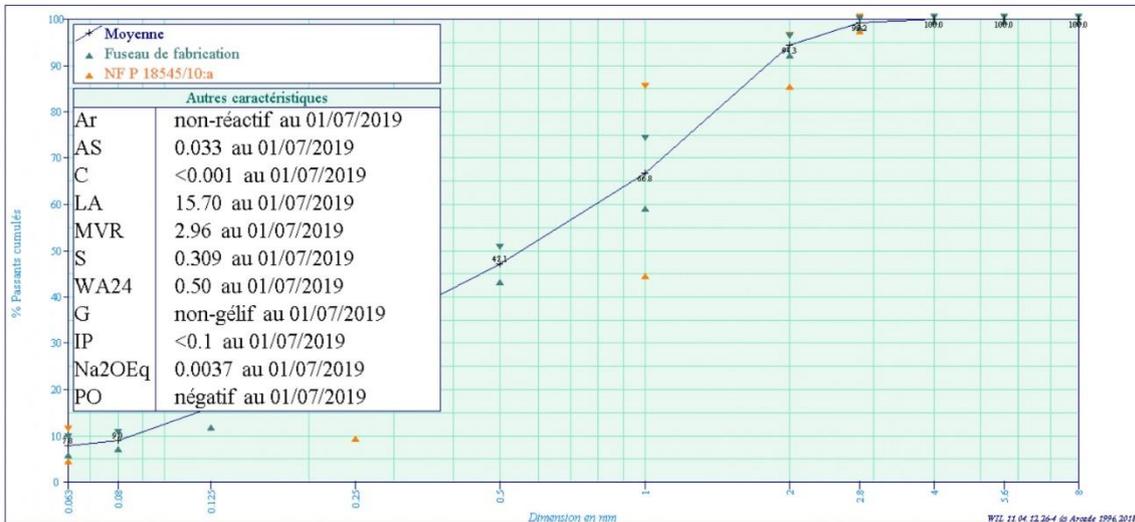
	0.063	0.08	0.125	0.25	0.5	1	2	2.8	4	5.6	8	FM	W	SE(10)
Etendue e	6			40		40	10					0.6		
V.S.S.+U	13			54		89	98					2.95		
V.S.S.	11			50		85	96					2.80		
V.S.I.	5			10		45	86	98	100	100	100	2.20		60
V.S.I.-U	3			6		41	84	97				2.05		55

Partie informative

Résultats de production

du 27/01/20 au 22/06/20

	0.063	0.08	0.125	0.25	0.5	1	2	2.8	4	5.6	8	FM	W	SE(10)
Maximum	9	10	22	33	51	76	96	100	100	100	100	2.57	17.6	72
Xf+1.25xEcart-types	9	10	20	33	50	74	96	100	100	100	100	2.56	17.3	72
Moyenne Xf	8	9	16	31	47	67	94	99	100	100	100	2.45	10.7	71
Xf-1.25xEcart-types	6	8	12	29	44	60	93	99	100	100	100	2.33	4.2	69
Minimum	6	7	13	28	44	61	92	99	100	100	100	2.29	4.2	69
Ecart-type	1.2	1.1	3.1	2.0	2.7	5.7	1.3	0.4	0.00	0.00	0.00	0.090	5.20	1.0
Nombre de résultats	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7



Le Contrôleur qualité : S. DUGUY

Le Directeur : Ph. SICOT

Annexe 2. 2. Fiche technique du sable 0/2



CARRIERE DE BELLEVUE

S.A.S GOURRAUD
85600 BOUFFERE
TEL : 02.51.94.00.88 - FAX : 02.51.94.22.52

Fiche technique de produit

Engagement du 01/07/2020 au 31/12/2020

Page 1/1, imprimé le mercredi 22 juillet 2020

Producteur : CARRIERE DE BELLEVUE **Utilisateur :** CONTROLE INTERNE
Granulats : GRAVIER 6.3/10 CE
Pétrographie : AMPHIBOLITE
Elaboration : CONCASSE

Partie contractuelle

Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage

Classe granulaire

6.3	10
-----	----

Norme

Norme NF P 18-545 Article 10 - EN 12620 et EN 13139

Catégorie

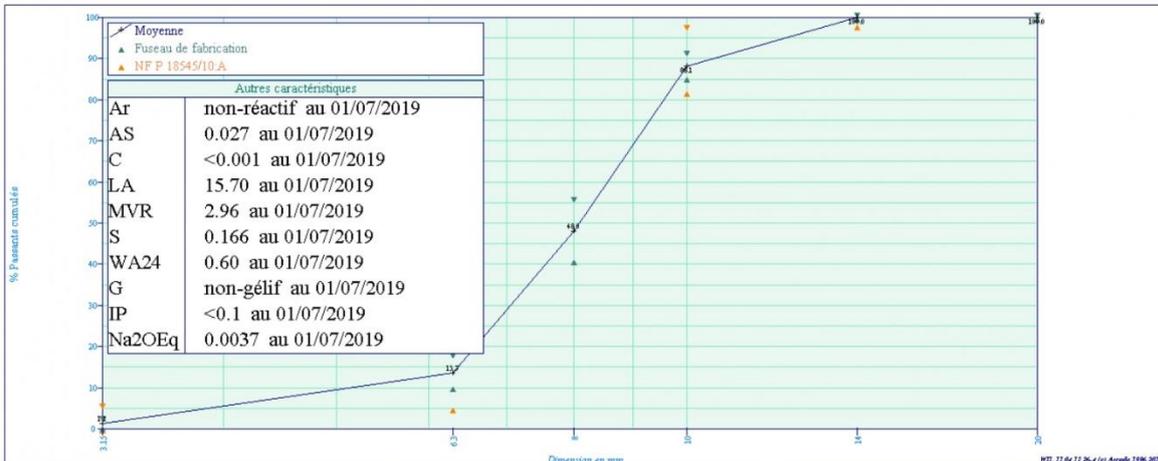
A

	3.15	6.3	8	10	14	20	f	FI	W
Etendue e		15		15					
V.S.S.+U	6	25		100			1.80	24.00	
V.S.S.	5	20		97			1.50	20.00	
V.S.I.		5		82	98	100			
V.S.I.-U		0.0		77	97				

Partie informative

Résultats de production

	du 13/01/20 au 29/06/20								
	3.15	6.3	8	10	14	20	f	FI	W
Maximum	3	19	59	92	100	100	1.01	13.04	4.0
Xf+1.25xEcart-types	2	17	55	91	100	100	0.68	12.56	3.4
Moyenne Xf	1	14	48	88	100	100	0.39	10.49	2.5
Xf-1.25xEcart-types	0	10	41	85	100	100	0.09	8.42	1.6
Minimum	1	10	40	85	100	100	0.13	9.00	1.3
Ecart-type	0.6	2.8	5.7	2.1	0.00	0.00	0.237	1.657	0.70
Nombre de résultats	22	22	22	22	22	22	22	5	22



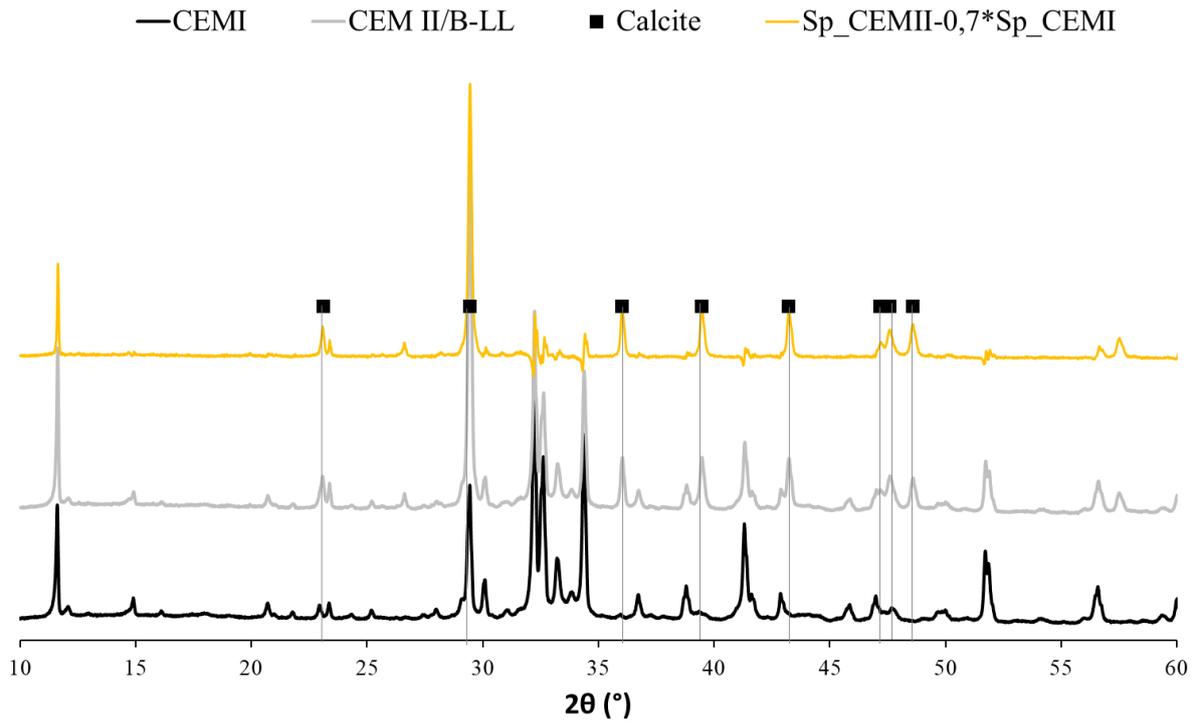
Le Contrôleur qualité : S. DUGUY

Le Directeur : Ph. SICOT

Annexe 2. 3. Fiche technique du gravier 6/10

Annexe 3 :

Analyse DRX du CEM I 52.5 R et CEM II/B-LL 32.5 R



Annexe 3. 1. Spectre DRX du CEM I, CEM II/B-LL et leur différence pondérée

Titre : Effets de la composition des liants bas carbone sur l'hydratation et la durabilité des bétons : vers un indicateur de performance en lien avec l'empreinte carbone

Mots clés : Ciment bas carbone, laitier, calcaire, durabilité, carbonatation, corrosion

Résumé : Utiliser des bétons bas carbone est devenu désormais une nécessité amenant les normes qui régissent les bétons (EN 206) et les ciments (EN 197) à évoluer. L'utilisation des ciments dits « bas carbone » est rendue par conséquent possible (CEM II/C-M et CEM VI). Le travail présenté se concentre sur l'évolution de la microstructure, des résistances mécaniques et de la durabilité des bétons à base de ciments bas carbone, notamment les mélanges ternaires Clinker-Laitier-Calcaire (K-S-LL). Un indicateur est proposé pour caractériser l'empreinte carbone du béton et sa durabilité en ce qui concerne la corrosion induite par la carbonatation.

Les résultats de ce travail mettent en évidence le rôle important des additions réactives à réduire le coût carbone des liants tout en maintenant de bonnes propriétés mécaniques. Un modèle permettant la prévision de la durée de vie de l'enrobage en fonction des propriétés des matériaux cimentaires est adapté à notre problématique. Les bétons à base des ciments ternaires présentent des rapports CO_2/ddv intéressants liés à une durée de propagation de corrosion élevée par rapport aux bétons à base de ciment portland. Cependant, la prise en compte de l'effet de carbonatation sur la résistivité électrique influence les tendances observées.

Title : Effects of the composition of low-carbon binders on hydration and durability of concretes: towards a performance indicator related to the carbon footprint

Keywords : Low carbon cement, slag, limestone, durability, carbonation, corrosion

Abstract : The use of low-carbon concrete has now become a necessity leading to changes in the standards governing concrete (EN 206) and cement (EN 197). The use of so-called "low carbon" cements is therefore made possible (CEM II/C-M and CEM VI). The work presented focuses on the evolution of the microstructure, mechanical strength and durability of low-carbon cement-based concretes, in particular clinker-slag-limestone ternary mixtures (K-S-LL). An indicator is proposed to characterize the carbon footprint of concrete and its durability with respect to corrosion induced by carbonation.

The results of this work demonstrate the important role of the reactive additions in reducing the carbon cost of the binders while maintaining good mechanical properties. A model allowing the prediction of the service life of the coating as a function of the properties of the cement materials is adapted to our problem. Concretes based on ternary cements have advantageous CO_2/ddv ratios associated with a high corrosion propagation time compared with concretes based on portland cement. However, consideration of the carbonation effect on electrical resistivity influences the observed trends.