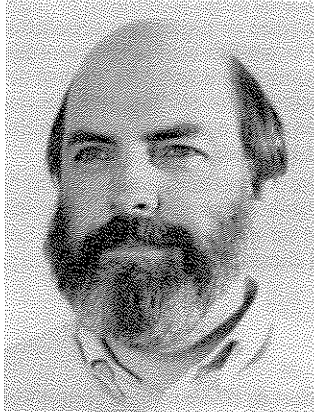


## Retrait de Carbonatation Karbonatisierungsschwinden Carbonation Shrinkage

**Yves F. HOUST**  
Chimiste  
École Polytechnique Fédérale  
Lausanne, Suisse



Yves F. Houst, né en 1946, est diplômé de chimie de l'Université de Lausanne. Il travaille dans le domaine des matériaux de construction depuis 16 ans. Il est actuellement chef de la section chimie au Laboratoire des Matériaux de Construction de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.

**Folker H. WITTMANN**  
Professeur  
École Polytechnique Fédérale  
Zürich, Suisse



Folker H. Wittmann, né en 1936, est gradué en physique. Il fut 4 ans professeur de matériaux de construction à l'Université technique de Delft (Pays-Bas) et 8 ans à l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Il est actuellement Professeur ordinaire de matériaux de construction à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich.

### RÉSUMÉ

Des mesures du retrait de carbonatation ont été effectuées sur des éprouvettes de béton cellulaire de différentes résistances et de la pâte de ciment durcie. L'influence de la teneur en eau et du rapport eau/ciment a été étudiée. Deux mécanismes possibles sont indiqués. La signification du retrait de carbonatation pour la pratique est également discutée.

### ZUSAMMENFASSUNG

Das Karbonatisierungsschwinden wurde an Gasbetonproben mit unterschiedlicher Qualität und an Zementsteinproben gemessen. Der Einfluss des Feuchtigkeitsgehaltes und des Wasser/Zement-Wertes wurde untersucht. Zwei mögliche Mechanismen werden vorgeschlagen. Die Bedeutung des Karbonatisierungsschwindens in der Praxis wird diskutiert.

### SUMMARY

Carbonation shrinkage of autoclaved aerated concrete with different strengths and hardened cement paste have been measured. The influence of moisture content and of water/cement ratio have been studied. Two possible mechanisms are proposed. The significance of carbonation shrinkage in building practice is also discussed.



## 1. INTRODUCTION

La carbonatation des bétons et mortiers est un phénomène qui n'altère pas ces matériaux, bien au contraire: la résistance mécanique, le module d'élasticité et la dureté augmentent, la perméabilité aux gaz et aux liquides diminue, les hydroxydes solubles sont transformés en carbonates. Cependant, si le béton est armé, la carbonatation du matériau qui enrobe l'acier d'armature supprime l'immunité dont bénéficie ce dernier. Les aciers peuvent alors se corroder et ainsi limiter la capacité portante des éléments en béton armé. Lorsque les armatures sont proches de la surface du béton, la formation de rouille peut provoquer la fissuration ou l'éclatement du béton superficiel. Ces types de dégâts sont actuellement assez bien connus, parce que malheureusement trop répandus. Il est toutefois un autre inconvénient dont les conséquences négatives sont heureusement plus rares et en général moins graves : c'est le retrait de carbonatation. Lorsque le ciment réagit avec le gaz carbonique, il y a neutralisation des composés basiques et diminution de volume. Cette diminution de volume se traduit par un retrait différentiel entre la surface et le coeur du béton qui est à l'origine de craquelures et de fissures superficielles.

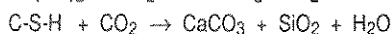
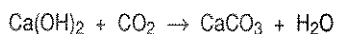
Dans cette communication, on donne les résultats de mesures du retrait de carbonatation du béton cellulaire en fonction de l'humidité relative de l'environnement. Sur des éprouvettes en pâte de ciment durcie on a étudié l'influence du rapport eau/ciment sur le retrait de carbonatation. Les résultats sont comparés avec les données disponibles de la littérature et discutés sur la base des théories proposées.

## 2. LA CARBONATATION

### 2.1. La réaction chimique

L'hydratation des deux silicates de calcium du ciment portland conduit à la formation de silicates hydratés et d'hydroxyde de calcium,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Les silicates hydratés n'ont pas une composition chimique bien définie et on les symbolise par la formule C-S-H (où C =  $\text{CaO}$ , S =  $\text{SiO}_2$  et H =  $\text{H}_2\text{O}$ ). La composition du C-S-H varie et dépend de nombreux facteurs tels que la composition chimique du ciment, la quantité d'eau de gâchage, l'âge, etc... Pour un ciment donné, la quantité de C-S-H et de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formés dépend essentiellement du rapport eau/ciment et du temps de réaction. Un calcul simple montre que par exemple dans un  $\text{m}^3$  de béton dosé à  $300 \text{ kg/m}^3$  d'un ciment portland, plus de 50 kg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont libérées si l'on admet un degré d'hydratation du ciment de 60%. La teneur en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dans le béton peut être réduite de façon importante par l'emploi de matériaux à propriétés pouzzolaniques, comme les pouzzolanes naturelles ou artificielles, les cendres volantes et la fumée de silice condensée (condensed silica fume).

La carbonatation du béton est un phénomène naturel que subit tout matériau à base de ciment. On appelle carbonatation la réaction du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) qui est normalement présent dans l'air à raison de 0,03% en volume avec les produits d'hydratation du ciment. Dans les locaux fermés non ventilés, cette teneur peut atteindre 0,1% et même 0,3% dans certaines atmosphères urbaines, des tunnels ou des garages. Les réactions chimiques de carbonatation peuvent être décrites de manière simplifiée par les équations suivantes :

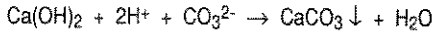


Ces réactions, qui décrivent des réactions de produits solides avec un gaz, sont très lentes. En réalité, c'est essentiellement le gaz carbonique dissous dans l'eau qui réagit avec  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en solution et le C-S-H solide, ce dernier étant pratiquement insoluble dans l'eau, tandis que la solubilité de l'hydroxyde de calcium est de 2,5 g/litre à 25 °C. Toutefois, l'eau des pores contient d'importantes quantités d'hydroxydes de sodium et de potassium qui sont très solubles et, comme la solubilité de l'hydroxyde de calcium dépend fortement de la présence d'ions  $\text{OH}^-$ , il n'y a en réalité que de petites quantités de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissous dans la solution des pores du béton. Lorsque le dioxyde de carbone diffuse dans le béton, NaOH et KOH se carbonatent, ce qui augmente la solubilité de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ce dernier doit alors passer en solution pour réagir, ce qui peut prendre un certain temps et expliquer que la propagation de la carbonatation se produit par déplacement d'une zone

qui a une épaisseur variable selon la compacité du béton. Les aluminates du ciment réagissent également pour donner un gel d'alumine [1, p.546].

Une pâte de ciment en équilibre avec l'air ambiant qui a une humidité relative supérieure à 0% contient de l'eau libre (qui s'évapore si l'on diminue l'humidité relative de l'air ambiant). Cette eau est adsorbée à des humidités relatives basses et condensés dans les capillaires pour des humidités plus élevées. Si les pores et les capillaires ne sont pas remplis d'eau, le gaz carbonique peut diffuser dans tout le système poreux [2]. Il se dissout alors dans l'eau condensée où il réagit immédiatement avec les bases.

La réaction de carbonatation principale qui se produit dans le béton peut alors être représentée par l'équation suivante :



où le  $\text{Ca(OH)}_2$  doit être dissous avant qu'il puisse réagir. Pour carbonater une couche d'une épaisseur de 1 cm d'un béton contenant 50 kg  $\text{Ca(OH)}_2/\text{m}^3$ , on a besoin de  $45'000\text{m}^3$  d'air à 0.033 % de  $\text{CO}_2$  par  $\text{m}^3$ . On comprend mieux ainsi que la carbonatation dans des conditions normales soit un processus lent.  $\text{CaCO}_3$ , le carbonate de calcium qui est le résultat de la réaction existe sous trois formes polymorphes, la calcite, la vaterite et l'aragonite. Bien que la calcite soit la forme la plus stable, les produits initiaux de la réaction de carbonatation naturelle peuvent être l'aragonite ou la vaterite; ces derniers se transforment alors en calcite au cours du temps [1, p.544]. Goodbrake et al. [3] ont trouvé que la principale espèce formée par une carbonatation artificielle était l'aragonite, lorsque les produits d'hydratation peuvent sécher. Toutefois, les conditions de réaction de leur étude étaient bien éloignées de la carbonatation naturelle.

## 2.2. Variation de volume

La réaction de carbonatation de  $\text{Ca(OH)}_2$  entraîne une augmentation du volume. Si l'on ne tient compte que des produits solides, l'augmentation de volume de  $\text{Ca(OH)}_2$  est, selon les produits de réaction formés, la suivante :

	→ calcite ( $\text{CaCO}_3$ )	+ 12 %
portlandite ( $\text{Ca(OH)}_2$ )	→ aragonite ( $\text{CaCO}_3$ )	+ 3 %
	→ vaterite ( $\text{CaCO}_3$ )	+ 19 %

La distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment durcie est modifiée par la carbonatation [4]. Elle montre une notable réduction du volume des pores après carbonatation, le phénomène étant plus marqué pour une carbonatation accélérée [5].

La réduction de la porosité entraîne une augmentation des résistances mécaniques. La calcite qui s'est formée consolide la structure de la pâte de ciment durcie. Il est bien connu que le carbonate de calcium qui se forme par carbonatation de  $\text{Ca(OH)}_2$  est un excellent liant. C'est lui qui assure l'essentiel de la résistance mécanique des mortiers à la chaux. La résistance à la compression et à la flexion de bétons au ciment portland conservés dans une atmosphère de  $\text{CO}_2$  peut augmenter jusqu'à 30% par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de gaz carbonique [1, p.547]. L'augmentation de résistance est d'autant plus marquée que le rapport eau/ciment du béton est bas [6]. La carbonatation accélérée qui permet l'augmentation des résistances mécaniques entraîne également une diminution du fluage [7] ou une augmentation du fluage si la carbonatation se produit lorsque le béton est sous charge [8]. La dureté, l'imperméabilité et la stabilité de volume sont favorablement influencées par la carbonatation [9].

Les matériaux poreux à base de ciment subissent diverses déformations volumiques que l'on nomme retrait (ou gonflement). Les causes de ces déformations sont multiples et peuvent être classées en quatre catégories[10] :

- retrait thermique lié à une variation de température (causée dans le béton par le refroidissement qui suit l'élévation de température provoquée par l'hydratation du ciment);



- retrait capillaire lié à la formation de ménisques d'eau entre les particules par évaporation superficielle de l'eau de gâchage;
- retrait de dessiccation lié à une diminution de la quantité d'eau dans les pores du matériau;
- retrait chimique (ou gonflement) lié aux réactions chimiques entre le ciment et l'eau ou à la carbonatation par exemple.

Ces divers types de retrait peuvent se produire simultanément, c'est ce qui se passe en général dans la pratique, ou consécutivement. Si l'on élimine le retrait thermique et le retrait de carbonatation qui sera traité plus en détail par la suite, on peut séparer les retraits en *retrait de dessiccation* (sans vieillissement, c'est-à-dire que l'hydratation est bloquée) et en *retrait endogène* d'un béton qui vieillit sans échange d'eau à l'extérieur [11]. Lorsqu'un béton vieillit et sèche en même temps, son retrait n'est pas la somme du retrait de dessiccation et du retrait endogène. Dans la pratique, il faut donc tenir compte de l'interaction de ces phénomènes.

### 3. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 3.1. Béton cellulaire

Des prismes de béton cellulaire 20/20/150 mm ont été prélevés par sciage dans des parpaings de trois qualités courantes du commerce. Ces bétons cellulaires se distinguent essentiellement par leur résistance à la compression et leur masse volumique apparente après séchage à 105 °C, qui est respectivement de 307, 386 et 501 kg/m<sup>3</sup> pour les types L, N et H. Ces prismes ont été placés immédiatement après sciage à différentes humidités relatives dans une enceinte climatique à 25 °C. Les variations de longueurs ont été mesurées au moyen d'un capteur inductif placé sur le prisme posé verticalement. Dès l'obtention de l'équilibre (plus de variation notable de longueur), les prismes ont été mis en contact avec de l'air contenant 2 % de CO<sub>2</sub>, ceci toujours à la même humidité relative. Les variations de longueurs ont été mesurées au moyen de capteurs déjà décrits jusqu'à stabilisation.

#### 3.2. Pâte de ciment

##### 3.2.1. Echantillons cylindriques

Les échantillons cylindriques de diamètre 3 mm et de longueur 80 mm ont été obtenus en coulant de la pâte de ciment dans un moule constitué de deux plaques fixées ensemble et percées dans le plan de leurs surfaces communes. Le diamètre et la longueur des trous définissent les dimensions de l'échantillon. Les pâtes de ciment sont injectées au moyen d'une seringue. Les échantillons ont été conservés 28 jours dans l'eau.

A cause de leur fragilité, les échantillons ont été montés sur des bâtis. Ils ont été placés verticalement au sommet d'un triangle équilatéral et collés sur une plaque métallique. Une autre plaque a été collée sur les échantillons. Un appareil simple permet de les positionner correctement et de les tenir en place et parfaitement verticaux pendant le collage. Le dispositif permet de mesurer une moyenne des variations dimensionnelles au moyen d'un seul capteur inductif placé sur la plaque supérieure. Les bâtis ont ensuite été placés dans une chambre climatisée à 25 °C et 55 % h.r. Après obtention de l'équilibre hydrique, on a introduit dans l'enceinte du CO<sub>2</sub> pur.

##### 3.2.2. Echantillons prismatiques

Nous avons utilisé des prismes de pâte de ciment de dimension 3/3/9 mm, prélevés par sciage dans des cylindres de 160 mm de diamètre. La méthode de fabrication de ces cylindres, dont le rapport eau/ciment varie entre 0.3 et 0.8, est décrite dans une autre communication à ce symposium [12]. Ces échantillons ont été montés sur les mêmes bâtis que ceux déjà décrits pour les échantillons cylindriques, mais après au moins une année de conservation dans l'eau. Ensuite, les bâtis ont été placés dans une chambre climatique à 30 °C jusqu'à obtention de l'équilibre. On a alors introduit dans l'enceinte de l'air contenant 2 % de CO<sub>2</sub>. Le retrait de carbonatation a été mesuré au moyen des capteurs déjà décrits.

#### 4. RESULTATS ET DISCUSSION

Le retrait de carbonatation, mesuré sur les échantillons de béton cellulaire en fonction de l'h.r., est montré à la figure 1. On constate que le retrait a un maximum autour de 80 % h.r. et il diminue brusquement à des humidités plus basses que 70 % h.r. Le béton cellulaire ne contient que très peu de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Le retrait est donc à attribuer à la réaction des silicates calciques hydratés avec le  $\text{CO}_2$ . Vu la grande porosité du béton cellulaire, l'eau libérée pendant la carbonatation ne change pas autant l'h.r. du matériau que dans une pâte de ciment durcie. Il est à remarquer que la densité (type de béton cellulaire) n'a qu'une très faible influence sur le retrait.

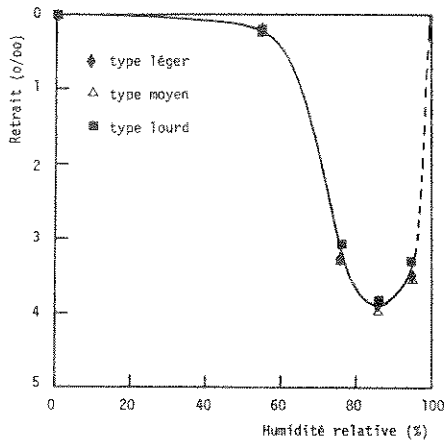


Fig. 1 Retrait de carbonatation de trois types de béton cellulaire autoclavé préalablement équilibré à différentes h.r.

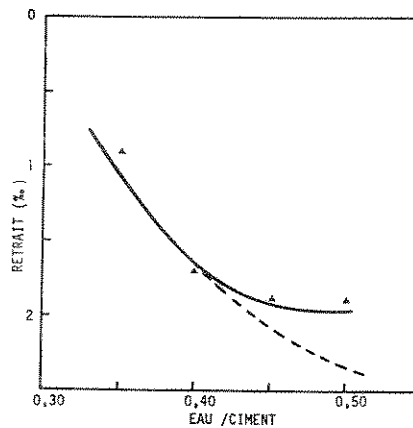


Fig. 2 Retrait de carbonatation de pâtes de ciment en fonction de e/c à 55% h.r.

À la figure 2, le retrait de carbonatation mesuré sur des éprouvettes de pâte de ciment durcie équilibrées à 55 % h.r. est montré en fonction du rapport eau/ciment. On constate que le retrait augmente avec le rapport e/c. Il est bien connu que le degré d'hydratation et donc la quantité de produit d'hydratation y inclus le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sont plus élevés dans les pâtes avec un rapport e/c plus grand. Pendant la fabrication des échantillons cylindriques avec un rapport e/c plus élevé que 0.4, on n'a pas pu éviter une certaine décantation. Ceci signifie que les valeurs de e/c réelles sont plus basses qu'indiquées à la figure 2 (voir courbe traitillée). Afin d'éviter ce problème, nous avons préparé les échantillons prismatiques décrits ci-dessus. Actuellement, le retrait de carbonatation n'a pas pu être mesuré à cause de la longue période d'équilibrage. Toutefois, les résultats seront présentés au symposium.

À première vue, il est étonnant qu'une réaction chimique qui est associée à une augmentation de volume puisse provoquer du retrait. Il y a plusieurs hypothèses de ce phénomène décrites dans la littérature [13-16]. On sait qu'une partie du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est bien cristallisée; on l'observe facilement à l'aide des rayons X. Cependant, environ 20 % du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se trouve sous forme colloïdale.

Les cristaux ne subissent pas de retrait de dessiccation, tandis que le gel de C-S-H qui les entoure et la partie du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  amorphe se rétrécissent. Les cristaux sont donc sous contrainte dans la pâte de ciment durcie partiellement séchée et ils empêchent le retrait. La carbonatation nécessite la dissolution des cristaux et les contraintes peuvent être ainsi libérées. Ce phénomène permet un retrait supplémentaire de la pâte qui entoure les cristaux.



D'autre part, en mesurant l'isotherme d'adsorption, on a constaté qu'à une h.r. donnée la pâte de ciment durcie carbonatée ne contient qu'une fraction de l'eau d'équilibre d'une même pâte non carbonatée. Cette perte d'eau s'explique par le fait que la microstructure des produits d'hydratation devient plus grossière [4]. Ce deuxième mécanisme accroît le retrait de carbonatation.

## 5. CONCLUSION

Nous avons élaboré une méthode de mesure du retrait de carbonatation. Il est indispensable d'équilibrer les échantillons avant la carbonatation avec des h.r. différentes, si on veut comprendre les mécanismes du phénomène. Etant donné que le retrait de carbonatation est de l'ordre de 1 %, il faut s'attendre que la couche carbonatée soit fissurée. Le risque pour la pratique n'est pas dramatique pour autant qu'il s'agisse d'un béton de bonne qualité. Les techniques modernes de traitement des surfaces du béton permettent de freiner considérablement la carbonatation et les conséquences néfastes.

## BIBLIOGRAPHIE

1. LEA F.M., The Chemistry of Cement and Concrete (2nd Ed.), Edward Arnold, London (1970).
2. HOUST Y.F., WITTMANN F.H., The diffusion of carbon dioxide and oxygen in aerated concrete, in (F.H. Wittmann Ed.), Materials Science and Restoration, Technische Akademie Esslingen, Ostfildern (1986) 629-634.
3. GOODBRAKE C.J., YOUNG J.F. and BERGER R.L., Reaction of hydraulic calcium silicates with carbon dioxide and water, J. Amer. Ceram. Soc., 62 (1979) 488-491.
4. PIHLAJAVAARA S.E., Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste, Mat. Constr., 1 (1968) 521-526.
5. BIER Th.A., KROPP J. and HILSDORF H.K., Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste in Durability of Construction Materials (J.C. Maso Ed.), Chapman and Hall, London-New York (1987) Vol. 3, pp. 927-934.
6. FREY R. und GOERKE, H.-J., Derzeitiger Stand der Kenntnis des Einflusses der Carbonatisierung auf die Festigkeitseigenschaften von Betonen, TIZ-Fachberichte, 106 (1982) 184-187.
7. ALEXANDRE J., Influence de la carbonatation sur le fluage en compression du béton, Rev. mat. Constr., No 684 (1973) 22-30.
8. PARROTT L.J., Increase in creep of hardened cement paste due to carbonation under load, Mag. Concr. Res., 27 (1975) 179-181.
9. KAMIMURA K., SEREDA P.J. AND SWENSON E.G., Changes in Weight and Dimensions in the Drying and Carbonation of Portland Cement Mortars, Mag. Concr. Res., 17 (1965) 5-14.
10. FERRARIS C.F. et WITTMANN F.H., Retrait de la pâte de ciment durcie, Chantiers/Suisse, 18 (1987) 289-292.
11. BARON J., Les retraits de la pâte de ciment in Le béton hydraulique, Presses de l'ENPC, Paris (1982), chap. 27.
12. HOUST Y.F., WITTMANN F.H., Diffusion de gaz et durabilité du béton armé, Communication à ce symposium.
13. POWERS T.C., A Hypothesis on Carbonation Shrinkage, J. PCA R. & D. Lab., May 1962, pp. 40-50.
14. HUNT C.M. and TOMES L.A., Reaction of blended Portland Cement Paste with Carbon-Dioxide, J. Res. Nat. Bur. Stand., 66A (1962) 473-481.
15. SWENSON E.G. and SEREDA P.J., Mechanism of the Carbonation Shrinkage of Lime and Hydrated Cement, J. Appl. Chem., 18 (1968) 111-117.
16. VERBECK G., Carbonation of Hydrated Portland Cement, ASTM Spec. Techn. Publ. No 205 (1958) 17-36.