

DIFFUSION DE GAZ, CARBONATATION ET RETRAIT DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

THESE N° 1108 (1992)

PRESENTEE AU DEPARTEMENT DES MATERIAUX

ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES

PAR

YVES FREDDY HOUST

Chimiste diplômé de l'Université de Lausanne
originaire d'Essert-sous-Champvent (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. F. H. Wittmann, rapporteur
Dr A. Daina, corapporteur
Prof. C. Huet, corapporteur
Prof. J. P. Ollivier, corapporteur

Lausanne, EPFL
1993

Avant-propos

Les prémices de la recherche faisant l'objet de ce mémoire datent de 1983 lorsque le Professeur F.H. Wittmann, alors directeur du Laboratoire de matériaux de construction (LMC), proposa à P.E. Roelfstra et à l'auteur de ce mémoire de tenter de modéliser la durée de vie des structures en béton en relation avec la carbonatation et la corrosion des armatures. Un modèle numérique fut alors proposé et les paramètres expérimentaux à mesurer définis. Un équipement permettant la détermination des coefficients de diffusion de CO₂ et O₂ fut développé et P.-A. Dubois-dit-Cosandier le testa avec du béton cellulaire et l'améliora au cours d'un travail de diplôme (1985).

Le travail expérimental débuta vraiment courant 1987 avec l'engagement de P. Vulliemin qui contribua fortement à la mise au point de l'appareillage et de la méthode de fabrication de grands cylindres de pâte de ciment durcie avec des rapports eau/ciment allant de 0,3 à 0,8. Les éprouvettes étant à disposition, les mesures de diffusivité, de retrait de carbonatation, de caractérisation de la microstructure et les analyses chimiques furent exécutées jusqu'en 1990, en partie grâce à la participation de R. Oesch qui effectua encore en 1991-92 de nombreuses analyses de carbonates. Je les en remercie, ainsi que mes collègues du LMC qui ont presque tous participé, parfois même sans le savoir, à un aspect ou à un autre de ce travail.

Cette recherche n'aurait pas été approfondie et poursuivie sans l'impulsion du Professeur F.H. Wittmann qui m'a ensuite convaincu d'en faire un travail de thèse de doctorat et m'a toujours fait entière confiance. Qu'il trouve donc ici le témoignage de toute ma gratitude et de la considération que je lui porte. J'associe à ces remerciements le Professeur C. Huet qui a pris la direction du LMC en 1989 et qui m'a laissé temps, moyens financiers et toute liberté pour achever ce travail.

Finalement, mes remerciements vont aux membres du jury non encore cités, le Dr. A. Daina, le Professeur J.P. Ollivier et à son Président le Professeur H.H. Kausch, qui ont bien voulu me faire part de leurs remarques pertinentes et des nombreuses imperfections qu'ils ont trouvées dans le premier texte qui leur a été soumis. Il a ainsi été possible d'améliorer ce mémoire de façon notable.

TABLE DES MATIERES

RÉSUMÉ.....	XI
SUMMARY	XIII
ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES.....	XV
1. INTRODUCTION.....	1
2. BASE DES CONNAISSANCES	7
2.1 Hydratation des ciments Portland et composés.....	9
2.1.1 Introduction.....	9
2.1.2 Hydratation du ciment Portland.....	10
2.1.2.1 Définition.....	10
2.1.2.2 Le silicate tricalcique	11
2.1.2.3 Le silicate bicalcique	17
2.1.2.4 L'aluminate tricalcique.....	18
2.1.2.5 La phase ferrite.....	20
2.1.2.6 Le ciment Portland.....	20
2.1.2.7 L'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation.....	23
2.1.3 Hydratation des ciments pouzzolaniques.....	25
2.1.3.1 Les divers matériaux pouzzolaniques.....	25
2.1.3.2 Mécanismes d'hydratation.....	27
2.1.4 L'hydratation des ciments au laitier.....	29

2.1.4.1	Origine et caractéristiques des laitiers.....	29
2.1.4.2	L'hydratation des laitiers et des ciments au laitier.....	30
2.1.5	L'hydratation du ciment alumineux.....	31
2.2	La microstructure.....	32
2.2.1	Introduction.....	32
2.2.2	Le niveau atomique.....	32
2.2.3	Le niveau des particules.....	35
2.2.4	Le niveau des assemblages de particules.....	40
2.2.4.1	La morphologie.....	40
2.2.4.2	Modélisation.....	43
2.2.4.3	Les pores.....	45
2.2.4.4	L'eau dans la pâte de ciment durcie.....	49
2.2.4.5	L'auréole de transition.....	50
2.2.5	Quelques méthodes de caractérisation.....	53
2.2.5.1	Porosimétrie au mercure.....	53
2.2.5.2	Surface spécifique selon BET.....	54
2.2.5.3	Analyse des méso- et micropores.....	56
2.2.5.3.1	Méthodes avec modèle de pores....	56
2.2.5.3.2	Méthode sans modèle de pores.....	56
2.2.6	Quelques particularités liées à d'autres types de ciments que le ciment Portland.....	57
2.3	Diffusion des gaz dans un milieu poreux.....	58
2.3.1	Loi de Fick.....	58
2.3.2	Mécanismes.....	61
2.3.3	Méthodes de mesure.....	63

2.4 Carbonatation de la pâte de ciment durcie.....	66
2.4.1 Introduction.....	66
2.4.2 Mécanismes de carbonatation.....	67
2.4.2.1 Les réactions chimiques.....	67
2.4.2.2 Description du processus.....	68
2.4.2.3 Facteurs influençant la vitesse.....	71
2.4.3 Modèles de carbonatation.....	77
2.4.3.1 Introduction.....	77
2.4.3.2 Modélisation.....	78
2.4.3.2.1 Modèles phénoménologiques.....	78
2.4.3.2.2 Modèle numérique.....	80
2.4.3.3 Aspects stochastiques.....	83
2.4.4 Modification de la microstructure.....	84
2.4.5 Le retrait de carbonatation.....	85
2.4.6 Influence sur les propriétés mécaniques.....	90
2.4.7 Mesures de la carbonatation.....	94
2.5 Corrosion des armatures dans le béton.....	96
2.5.1 Introduction.....	96
2.5.2 Diffusion des chlorures dans le béton.....	97
2.5.3 Comportement électrochimique du fer.....	99
2.5.4 Diffusion d'oxygène.....	105
2.5.5 Protection contre la corrosion.....	106
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE.....	109
3.1 Introduction.....	111
3.2 Matériaux et échantillons.....	112

3.2.1 Béton cellulaire.....	1 12
3.2.2 Ciment Portland.....	1 12
3.2.3 Granulats.....	1 13
3.2.4 Pâtes de ciments.....	1 14
3.2.4.1 “Petits” cylindres.....	1 14
3.2.4.2 “Grands” cylindres.....	1 14
3.2.5 Mortiers.....	1 17
3.2.5.1 Mortiers 0,1-0,3 mm.....	1 17
3.2.5.2 Mortiers 0,1-4,0 mm.....	1 17
3.3 Caractérisation de la microstructure.....	1 19
3.3.1 Porosimétrie au mercure.....	1 19
3.3.2 Isothermes de sorption.....	1 19
3.3.3 Masse volumique apparente - Porosité.....	1 20
3.4 Diffusion de CO ₂ et O ₂	1 20
3.5 Retrait de carbonatation.....	1 25
3.5.1 Béton cellulaire.....	1 25
3.5.2 Pâtes de ciment - “petits” cylindres.....	1 26
3.5.3 Pâtes de ciment - “petits” prismes.....	1 26
3.6 Mesure des teneurs en carbonates.....	1 27
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	1 29
4.1 Présentation des résultats.....	1 31
4.1.1 Microstructure.....	1 31
4.1.1.1. Porosimétrie au mercure.....	1 31
4.1.1.2 Masse volumique apparente et porosité des mortiers.....	1 38
4.1.1.3 Isothermes de sorption.....	1 38

4.1.2 Diffusion de CO ₂ et O ₂	142
4.1.2.1 Pâtes de ciment durcies.....	142
4.1.2.2 Mortiers.....	145
4.1.3 Retrait de carbonatation.....	145
4.1.3.1 Béton cellulaire.....	145
4.1.3.2 Pâtes de ciment - “petits” cylindres.....	146
4.1.3.3 Pâtes de ciment - “petits” prismes.....	146
4.1.4 Carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur.	149
4.1.4.1 1 ^{ère} série.....	149
4.1.4.2 2 ^{ème} série.....	150
4.2 Discussion des résultats.....	153
4.2.1 Microstructure.....	153
4.2.2 Diffusion de CO ₂ et O ₂	163
4.2.2.1 Pâtes de ciment durcies.....	163
4.2.2.2 Mortiers.....	167
4.2.2.3 Comparaison avec d'autres résultats.....	170
4.2.2.4 Modélisation.....	173
4.2.3 Retrait de carbonatation.....	180
4.2.3.1 Béton cellulaire.....	180
4.2.3.2 Pâtes de ciment - “petits cylindres”.....	181
4.2.3.3 Pâtes de ciment - “petits prismes”.....	182
4.2.4 Carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur.	186
5. CONCLUSIONS.....	191
5.1 Considérations générales.....	193
5.2 Microstructure.....	193

5.3 Diffusion de CO ₂ et O ₂	194
5.4 Retrait de carbonatation.....	197
5.5 Carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur.....	198
5.6 Diffusion globale et locale.....	200
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	203
CURRICULUM VITAE.....	223

RÉSUMÉ

Bien que la carbonatation des matériaux à base de ciment ait été largement étudiée, il reste de nombreuses questions non élucidées. Le manque de données quantitatives ressort particulièrement lorsqu'on veut modéliser le phénomène de carbonatation dans le but de prédire la durée de vie d'une structure en béton armé. C'est ce qui a motivé la présente étude qui traite essentiellement de quatre sujets qui sont: la modification de la microstructure par la carbonatation, la mesure de la diffusivité de CO_2 et O_2 à travers des pâtes de ciment et des mortiers carbonatés, le retrait de carbonatation et l'avancement de la carbonatation dans des mortiers exposés à l'extérieur.

La carbonatation accélérée de pâtes de ciment et de mortiers durcis entraîne d'importantes modifications du système poreux. La porosité est d'autant plus réduite par la carbonatation que le rapport eau/ciment est bas, c'est-à-dire que la porosité est faible. Les mesures de distribution de taille de pores par porosimétrie au mercure montrent que toutes les tailles sont atteintes. Cependant, dans les pâtes de ciment durcies de rapport eau/ciment (E/C) $\leq 0,5$, c'est spécialement le volume des pores de rayon $< 0,1 \mu\text{m}$ qui est diminué. Les isothermes de sorption de vapeur d'eau sont fortement modifiées par la carbonatation. A toutes les humidités relatives, les teneurs en eau d'équilibre diminuent sensiblement après carbonatation. Les pâtes de ciment durcies de différents E/C tendent à avoir une même isotherme de sorption. Les surfaces spécifiques BET sont diminuées par la carbonatation d'environ 50%. De façon générale, la porosité des mortiers étudiés est peu modifiée par la carbonatation. Ceci est dû à une teneur plus élevée en gros pores qui masque l'effet de la carbonatation.

L'influence de la teneur en eau des pâtes de ciment durcies sur la diffusivité de CO_2 et O_2 est nettement plus faible que ce qui avait été observé sur des matériaux non carbonatés. Ce n'est qu'au-dessus de 90% h.r., et pour les pâtes de ciment durcies les moins poreuses ($E/C \leq 0,5$) où dominent les micro- et mésopores, que l'influence de la teneur en eau devient notable. Ces constatations sont une conséquence directe de la forte diminution de la surface interne provoquée par la carbonatation. L'influence sur les mortiers étudiés est encore plus faible à cause de leur porosité plus grossière. Les coefficients de diffusion de CO_2 et O_2 dépendent fortement de la porosité et sont fonction exponentielle de celle-ci. Les coefficients de diffusion des mortiers semblent présenter un minimum lorsque la teneur en sable augmente. Ce minimum se situe dans notre cas à environ 50% de sable en volume. Un tel comportement, apparemment anormal car on augmente la teneur en sable non poreux, peut être expliqué par le fait que lorsque il n'y a que peu de pâte de ciment, de nombreux grains de ciment sont trop gros pour remplir les

interstices entre les grains de sable qui agissent ainsi comme un tamis. Le manque de pâte de ciment pour combler les vides et l'augmentation des auréoles de transition jouent aussi certainement un rôle. Le coefficient de diffusion de CO_2 varie entre 60% et 65% de celui de O_2 , ce qui est dû à la taille supérieure de la molécule de CO_2 . On a montré que la diffusion de Knudsen prédomine dans les pâtes de ciment durcies de $E/C \leq 0,5$, alors que dans celle de $E/C = 0,8$ et les mortiers étudiés, c'est plutôt la diffusion normale qui prédomine. On a également montré que la diffusion de surface est certainement négligeable pour CO_2 et O_2 .

Le retrait de carbonatation du béton cellulaire carbonaté artificiellement avec 2% de CO_2 est maximum autour de 70% h.r.. Comme ce matériau est pratiquement exempt de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le retrait est donc dû essentiellement à la carbonatation des silicates de calcium hydratés. Le temps nécessaire pour atteindre la moitié du retrait final est minimum pour les pâtes de ciment durcies de $0,3 \leq E/C \leq 0,8$ entre 50% et 80% h.r.. Les teneurs en carbonates de pâtes de ciment carbonatées présentent un maximum lorsqu'on les représente en fonction de l'humidité relative. La valeur de ce maximum croît avec E/C et sa position se déplace vers les humidités croissantes lorsque E/C augmente. En revanche, on n'a pas observé de relation simple entre la quantité de carbonate formé et le retrait de carbonatation. Les retraits de carbonatation maximum mesurés atteignent environ 4 mm/m pour le béton cellulaire et 3,5 mm/m pour les pâtes de ciment durcies. La vitesse de carbonatation est limitée aux basses humidités par le manque d'eau catalysant la réaction et aux humidités élevées par celle de diffusion de CO_2 et H_2O . Ces résultats ne permettent pas de tirer de conclusions générales sur l'importance du retrait en fonction de l'humidité, car l'humidité à l'intérieur des matériaux en train de se carbonater dépend non seulement de l'humidité extérieure, mais encore de la vitesse de diffusion de CO_2 et H_2O qui dépendent de la teneur en eau, qui dépend elle-même des dimensions des éprouvettes.

Des dallettes de mortiers ont été placées à l'extérieur, une face directement exposée aux intempéries et l'autre protégée de ces dernières. La répartition des carbonates en profondeur a été mesurée quantitativement. La teneur en carbonates croît avec le dosage en ciment. A dosage en ciment constant, elle augmente avec la quantité d'eau de gâchage. La quantité de carbonates formés et la profondeur de carbonatation sont plus élevées sur les faces protégées des mortiers, excepté pour les mortiers plus poreux où c'est l'inverse qui est observé. Les mortiers de consistance courante, ni trop secs ni trop humides, présentent un front de carbonatation bien défini. Il est d'autant plus large que le mortier est poreux. En revanche, on n'observe pas de front de carbonatation dans les mortiers plus poreux: la carbonatation est partielle et atteint des profondeurs supérieures.

SUMMARY

Though the carbonation of cementitious materials has been widely studied, numerous problems remain unsolved. The lack of quantitative data especially appears when one tries to model the carbonation process with the aim of predicting the lifetime of a reinforced concrete structure. This reason has justified this study which deals essentially with four subjects namely: the modification of the microstructure caused by carbonation, the measure of the diffusivity of CO₂ and O₂ through carbonated hydrated cement paste (hcp) and mortar, the carbonation shrinkage and the progress of the carbonation into mortars exposed outdoors.

The accelerated carbonation of hcp and mortars leads to large modifications of the porous system. The lower the water/cement ratio or, in other words, the porosity, the higher the reduction of porosity. The pore-size distributions, measured by mercury intrusion porosimetry, show that the pores of all sizes are affected. Therefore, in hcp of $W/C \leq 0.5$, the volume of the pores with a radius $< 0.1 \mu\text{m}$ especially decreases. The water vapor sorption isotherms are strongly modified by carbonation. The equilibrium water amounts decrease considerably at all relative humidities after carbonation. The hcp of different W/C get similar sorption isotherms. The BET specific surface area is reduced of 50% by carbonation. The porosity of the studied mortars is little modified by carbonation. This is due to the high level of big pores in these mortars, which is much higher than that of hcp.

The influence of the water content of hcp on the diffusivity of CO₂ and O₂ is clearly lower than that observed on non-carbonated materials. It is only above 90% rh and for the less porous hcp where micro- and mesopores dominates, that the influence of the water content becomes noticeable. These facts are a direct consequence of the strong decrease of the internal surface due to carbonation. On the studied mortars the influence of the water content is still weaker due to their coarser porosity. The diffusion coefficients of CO₂ and O₂ strongly depend on the porosity and are an exponential function of the latter. The same diffusion coefficients determined on the mortars seem to show a minimum as the sand concentration is increased. In our case this minimum is located at a sand concentration of about 50% by volume. At first sight, this behavior appears peculiar because the amount of non-porous sand has been increased. This can be explained by the fact that as the concentration in cement decreases, a lot of cement particles are too big to fill the porosity between sand particles which so acts as a sieve. The lack of cement paste to fill the voids and the augmentation of the "auréoles de transition" can also play a role. The diffusion coefficient

of CO_2 is between 60 and 65% of that of O_2 . This is due to the bigger size of the molecule of CO_2 . It is shown that the Knudsen diffusion predominates in hcp of $W/C \leq 0.5$, whilst in that of $W/C = 0.8$ and in the studied mortars, it is rather the bulk diffusion which predominates. It is also shown that the surface diffusion is certainly negligible for CO_2 and O_2 .

Carbonation shrinkage of autoclaved aerated concrete artificially carbonated with 2% CO_2 is maximum at about 70% rh. As this material contains practically no $\text{Ca}(\text{OH})_2$, the shrinkage is thus due essentially to the carbonation of calcium silicate hydrates. The time necessary to reach half the final shrinkage is minimum for hcp of $0.3 \leq W/C \leq 0.8$ between 50% and 80% rh. The amount of carbonate in carbonated hcp shows a maximum when represented as a function of the relative humidity at which the carbonation shrinkage has been measured. The value of this maximum increases as W/C and its position moves towards rising humidities when W/C increases. On the other hand, no simple relationship was observed between the amount of carbonate and the carbonation shrinkage. The highest measured carbonation shrinkage reaches about 4 mm/m for aerated concrete and 3.5 mm/m for hcp. The rate of carbonation is limited at low rh by the rate of diffusion of CO_2 , if enough water is present to catalyze the reaction, and, at higher rh, by the rate of CO_2 and H_2O vapor diffusion. These results do not allow us to draw general conclusions on the amount of shrinkage, because the humidity inside the carbonating material depends not only on the rh of the environment, but also on the rate of diffusion of CO_2 and O_2 that depends on water content, depending itself on the size of the specimens.

Small slabs of mortar were placed outdoors, one face directly exposed to rain or snow, whilst the other was protected. The distribution of carbonate as a function of the depth was quantitatively measured. The amount of carbonate increases as the cement. At constant cement content, it increases as the mixing water. The amount of carbonate formed and the depth of carbonation are higher than on the protected faces of the mortars, except for the most porous mortars where the contrary is observed. The mortars of common consistency, neither too dry nor too wet, present a well defined carbonation front. The more porous the mortar, the wider the front. On the other hand, no carbonation front is observed in the most porous mortars: the carbonation is not complete and reaches higher depths. In such mortars, the CO_2 diffuses in the bigger pores before having fully reacted with alkaline compounds.

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

1. Chimie du ciment

a) Phases anhydres et simples

C = CaO

A = Al₂O₃

S = SiO₂

\bar{S} = SO₃

F = Fe₂O₃

M = MgO

H = H₂O

\bar{C} = CO₂

N = Na₂O

K = K₂O

L = Li₂O

C-S-H : silicate de calcium hydraté

b) Phases hydratées

AF_m

Phase formée lors de l'hydratation du ciment Portland. Isomorphe du monosulfoaluminate de calcium avec substitution partielle de A par F et SO₄²⁻ par d'autres anions

AF_t

Phase formée lors de l'hydratation du ciment, dérivée de l'ettringite pure avec substitution partielle de A par F et SO₄²⁻ par d'autres anions

Alite

C₃S impur tel qu'on le trouve dans le ciment Portland, contenant d'autres oxydes par substitution à l'état solide

Belite

C₂S impur comme le C₃S ci-dessus

Ettringite

C₆A \bar{S} ₃H₃₂ (ou C₃A·3C \bar{S} ·H₃₂) trisulfoaluminate de calcium

Fss

Solution solide de ferrite. Représente la phase contenant du fer et qui peut varier dans les ciments entre C₆A₂F et C₆AF₂ avec une moyenne approximative de C₄AF

Monosulfo-aluminate de calcium

C₄A \bar{S} H₁₂ (ou C₃A·C \bar{S} H₁₂)

2 Caractères latins

a) Minuscules

a: masse de substance carbonatable ou paramètre

b: paramètre

c: concentration

\bar{c} : vitesse moléculaire moyenne

c_A : concentration de l'espèce A

d: diamètre ou épaisseur

d_L : densité à l'état liquide

e: concentration en eau

f: fraction

f_n : fonctions

g: concentration en gaz

i: nombre entier

k, k': constantes

l: longueur

n: constante ou flux

p: pression partielle

p_a : profondeur de carbonatation des mortiers abrités

p_e : profondeur de carbonatation des mortiers exposés

r: rayon

r_H : rayon hydraulique

t: temps

t_R : temps de rétention

x, y, z: variables ou coordonnées

y_A : fraction molaire de l'espèce A

b) Majuscules

A: constante ou aire

B: constante

C: masse de ciment

D: coefficient de diffusion

D_e, D_g : coefficient de diffusion de l'eau et d'un gaz

D_{eff}: coefficient de diffusion effectif

D_n, D_m, D_k: coefficients de la diffusion normale, mixte, selon Knudsen

E: masse d'eau

J: densité de flux

M: masse molaire

N: nombre d'Avogadro

P: pression

P_s: pression de vapeur saturante

R: constante des gaz parfaits ou résistance

S: masse de sable ou section

T: température

3 Caractères grecs

α_n: paramètre

ε: porosité

λ: libre parcours moyen

μ_l: tortuosité

σ: facteur

4 Divers

ASTM: American Society for Testing and Materials

CEB: Comité Euro-International du Béton

EDX: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

ESCA: Electron Spectroscopy for Chemical Analysis

F: constante de Faraday

ΔH: variation d'enthalpie

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MET: Microscopie Electronique à Transmission

pH₂: pression partielle d'hydrogène

pO₂: pression partielle d'oxygène

RILEM: Réunion Internationale des Laboratoires d'Essai des Matériaux

1. INTRODUCTION

Dès le début de l'emploi du *béton moderne* au siècle passé, on a été confronté à des problèmes de durabilité: dégradation par certaines eaux naturelles, eau de mer, sels, gel. Cependant, à l'exception de cas particuliers bien connus, on a longtemps pensé que le béton était un matériau pratiquement indestructible. Ce n'est que récemment, il y a vingt à trente ans, qu'on s'est préoccupé spécialement des problèmes de durabilité. Des examens soigneux de ponts et d'autres structures qui devaient être démolis et remplacés par de nouvelles constructions, ont montré assez clairement que, à cause de la corrosion, la durée de vie d'une structure était considérablement plus courte que celle prévue initialement. De plus, les structures en béton sont devenues de plus en plus minces et sont souvent exposées à des conditions climatiques sévères (structures en mer), aux sels de déverglaçage répandus sur les routes et aux environnements pollués des zones industrielles. La durabilité du béton, armé ou non, dans des conditions climatiques normales et extrêmes, est donc devenue un sujet d'intérêt majeur et, par conséquent, un domaine de recherche largement exploré. C'est dans ce cadre que s'insère la présente étude.

La carbonatation du béton, qui est la réaction de neutralisation des composés basiques du ciment par le gaz carbonique atmosphérique, est en général sans conséquences défavorables pour le béton lui-même. En revanche, quand il contient des armatures, il n'en est plus de même. L'acier, qui est protégé dans le béton non carbonaté par le milieu basique, peut se corroder lorsque le béton se carbonate. De nombreux facteurs jouent un rôle dans ce cas : qualité du béton, profondeur d'enrobage des armatures, présence de chlorures, humidité, température, pollution, etc.

Le phénomène de la carbonatation est connu depuis longtemps. A titre d'exemple, on peut citer un article de Zschokke (1916)¹ qui décrit déjà parfaitement la carbonatation du béton et ses causes, la corrosion des armatures et les précautions à prendre pour limiter les dégâts. Jusqu'au moins au début des années soixante, les problèmes liés à la carbonatation du béton et à la corrosion des armatures n'ont que peu touché les ingénieurs constructeurs qui se sont plutôt concentrés sur de nouvelles méthodes de construction. Toutefois, ces deux dernières décennies, l'augmentation très rapide des dégâts, le coût des réparations et de l'entretien ont crû de telle façon que de nombreuses personnes ont

¹ Le lecteur peut se reporter aux références bibliographiques de la page 203 pour le détail des citations.

commencé à s'occuper du comportement à long terme du béton armé et précontraint.

De nombreuses publications traitent de la carbonatation du béton armé. Récemment, Parrott (1987) a compilé une bibliographie et recensé 182 articles datant essentiellement des vingt dernières années. Cependant, bien que tous ces efforts ont certainement permis de mieux comprendre la carbonatation et les facteurs qui l'influencent, les méthodes de prévision de la durée de vie des constructions nouvelles ou existantes ne sont actuellement pas fiables. Ainsi, il n'est pas possible de concevoir, entretenir ou réparer les structures avec toute l'efficacité souhaitable. Cette situation exige une recherche détaillée des différents processus impliqués.

Jusqu'à maintenant, l'essentiel des recherches a porté sur l'étude phénoménologique et empirique de parties d'un problème très complexe. Les méthodes traditionnelles ne permettent pas de faire la synthèse de toutes les connaissances acquises et de développer ainsi des méthodes capables de prévoir la durée de vie des structures de façon réaliste. Le développement de nouvelles méthodes devrait permettre de décrire quantitativement les effets de l'humidité, de la teneur en dioxyde de carbone, de la température, des chlorures, de la cure, du type de ciment, de la composition du béton, de revêtements protecteurs sur la carbonatation et la vitesse de corrosion de l'acier d'armature.

La simulation numérique permet actuellement de traiter quantitativement des processus interactifs complexes. C'est ce que ce qui a conduit Houst, Roelfstra et Wittmann (1983) à proposer un modèle numérique pour prédire la durée de vie des structures en béton armé. Toutefois, il est très vite apparu que de nombreuses données numériques nécessaires au modèle étaient inconnues. On peut citer en particulier l'influence de l'humidité du béton sur les coefficients de diffusion du gaz carbonique et de l'oxygène. Ceci nous a entraînés à développer une installation de mesure de diffusivité gazeuse. Pour des raisons pratiques, nous avons dû effectuer ces mesures sur des pâtes de ciment durcies. Pour étudier l'influence des granulats, nous avons effectué les mêmes mesures sur des mortiers. L'effet de la teneur en inclusions et des interfaces entre ces dernières et la matrice de pâte de ciment durcie a également été étudié. Les effets de la carbonatation sur la structure poreuse des pâtes de ciment durcies et des mortiers n'étant pas entièrement connus, nous avons profité des échantillons à disposition pour les étudier.

Peu d'études sur le retrait dit de carbonatation ayant été réalisées, nous avons mesuré la cinétique de ce retrait sur de petites éprouvettes

de pâtes de ciment durcies préalablement équilibrées à quatre humidités relatives.

De plus, nous avons placé des échantillons de mortier à l'extérieur et comparé l'effet d'une exposition directe et à l'abri des intempéries sur l'avancement de la carbonatation.

2. BASE DES CONNAISSANCES ET THÉORIE

2.1 HYDRATATION DES CIMENTS PORTLAND ET COMPOSÉS

2.1.1 Introduction

Dans les constructions, le bâtiment et le génie civil, on emploie principalement comme liant le ciment Portland (CP) qui est utilisé soit pur, soit mélangé avec divers constituants, tels les pouzzolanes naturelles ou artificielles, les laitiers de haut-fourneau. Pour certains travaux particuliers, on utilise encore le ciment dit *alumineux ou fondu*. La composition de ce dernier ciment est tout-à-fait particulière et son hydratation conduit à des composés différents de ceux produits par l'hydratation du ciment Portland.

Par contre, les ciments à la pouzzolane ou au laitier, qui contiennent de 20 à 90 % de clinker de ciment Portland, sont tributaires de l'hydratation du ciment Portland. C'est pourquoi nous nous pencherons plus particulièrement sur le cas du ciment Portland.

Lorsque le ciment Portland réagit avec de l'eau, on observe un fort dégagement de chaleur. L'examen de la figure 2.1, qui donne un exemple de la vitesse de dégagement de chaleur d'hydratation d'un CP, ne permet pas de distinguer la complexité des processus d'hydratation à partir des deux pics qui apparaissent sur la courbe de dégagement de chaleur.

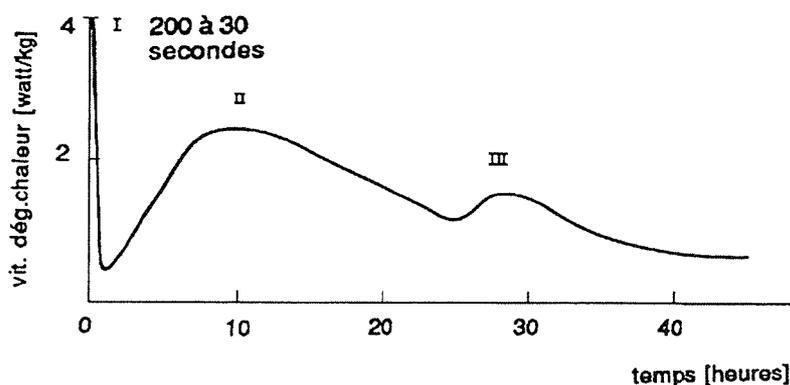


Figure 2.1:

Vitesse de dégagement de chaleur d'hydratation d'un ciment Portland (rapport eau/ciment 0,4).

Le premier pic est de loin le plus haut, mais est de courte durée et suivi par une *période dormante* dans laquelle la chaleur dégagée est faible. Les changements physiques dans la pâte de ciment durant cette période se traduisent par un raidissement croissant et donc une diminution de

l'ouvrabilité. Du point de vue pratique, le délai ultime de mise en oeuvre d'un béton (ou début de prise pour un ciment) se situe approximativement au milieu de la période dormante pour un rapport E/C courant (Bye, 1983). Le maximum du deuxième pic correspond approximativement à la fin de prise qui correspond elle-même à une solidification complète et au début du durcissement.

Afin de comprendre et d'expliquer les réactions d'hydratation du ciment et de pouvoir établir le lien avec certaines propriétés physiques de la pâte de ciment durcie, il est nécessaire de connaître (G.G. Bye, 1983) :

- a. l'influence des divers composés du ciment sur la hauteur des pics de la figure 2.1;
- b. les causes des variations considérables de la vitesse de dégagement de chaleur;
- c. comment les produits d'hydratation se disposent afin d'occuper les vides;
- d. la nature des liaisons entre les produits d'hydratation dans la pâte de ciment durcie.

Ceci n'est pas une tâche aisée, car les processus d'hydratation des principaux composés isolés du ciment Portland ne sont déjà pas faciles à étudier, mais leur interaction complique encore énormément l'étude. Les complications sont encore naturellement fortement augmentées lorsque le ciment Portland est mélangé à des pouzzolanes ou du laitier, ou par l'emploi d'adjuvants.

Toutefois, nous allons tenter de décrire les processus d'hydratation du CP et des ciments dans les paragraphes suivants.

2.1.2 Hydratation du ciment Portland

2.1.2.1 Définition

Le ciment Portland est défini (ASTM C150) comme un ciment hydraulique produit par pulvérisation du clinker, formé essentiellement de silicates de calcium à propriétés hydrauliques, généralement co-broyés avec du sulfate de calcium (en général du gypse). Les principaux

composés du ciment Portland sont les silicates de calcium C_3S^1 et C_2S appelés respectivement silicate tricalcique et silicate bicalcique (environ 75 %). L'alumine et l'oxyde de fer des argiles utilisées pour la fabrication du ciment entraînent la formation de deux autres composés qui sont l'aluminate tricalcique (C_3A) et l'alumino-ferrite tétracalcique. De nombreux autres composés mineurs sont présents dans les grains de clinker. Seuls les oxydes des métaux alcalins (Na_2O et K_2O) jouent un rôle dans les processus de carbonatation.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'hydratation du ciment Portland est un processus extrêmement complexe. De plus, la définition donnée plus haut montre que la composition des ciments Portland n'est pas particulièrement précise et que des produits assez différents peuvent avoir la même dénomination. C'est la raison pour laquelle il est raisonnable de commencer par décrire les réactions des composés pris isolément en tenant compte de leur importance relative.

2.1.2.2 *Le silicate tricalcique*

L'hydratation de C_3S peut être décrite par l'équation 2.1 :



Toutefois, la stoechiométrie de cette réaction n'est pas exacte, car le silicate de calcium hydraté, noté ici $C_3S_2H_4$ n'a pas une composition bien définie. Il s'agit d'un produit amorphe que l'on nomme fréquemment C-S-H.

Par contre, l'hydroxyde de calcium CH a une structure cristalline et une composition bien définie.

Il est fréquent de suivre les premières étapes de la réaction d'hydratation en mesurant le dégagement de chaleur dans un calorimètre à conduction semi-isotherme. Sur la figure 2.2. on a représenté une courbe calorimétrique dérivée idéalisée. Cinq diverses étapes de réaction ont été identifiées (Kondo et Ueda, 1969; Kondo et Daimon, 1969).

¹ Pour les abréviations utilisées dans la chimie des ciments, voir à la page XV.

² L'enthalpie de la réaction ΔH est par convention négative pour une réaction exothermique.

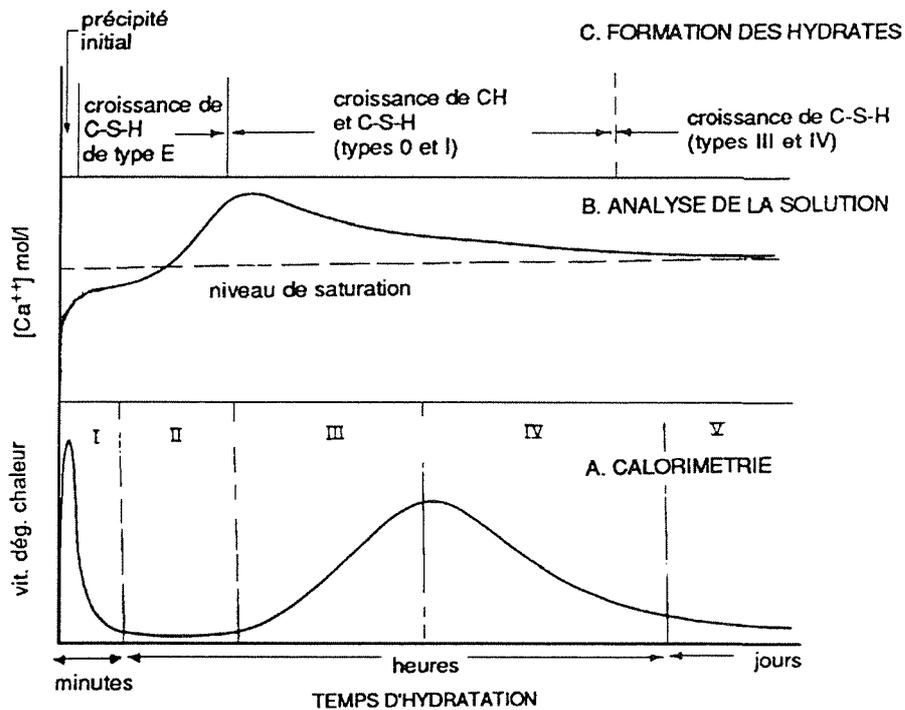


Figure 2.2 :
Représentation schématique de l'hydratation de C_3S en milieu ($e_{\text{eau/solide}} < 1,0$).

Le résumé des processus qui ont lieu aux diverses étapes est donné dans le tableau 2.1

Le choix de la courbe calorimétrique pour décrire la réaction est arbitraire et on peut tout aussi bien la décrire par la vitesse d'apparition en solution de Ca^{2+} (fig. 2.2B) ou des produits d'hydratation (fig. 2.2C). Signalons que la forme de la courbe dépend de l'appareillage utilisé et que le choix de cinq étapes est également arbitraire. Examinons maintenant plus en détail les réactions se déroulant dans les trois périodes du tableau 2.1 ci-après.

Tableau 2.1 : Etapes d'hydratation de C_3S .

période	étape de la réaction	processus chimique	comportement cinétique global
initiale	I. période de préinduction	hydrolyse initiale ; libération des ions	très rapide contrôlé chimiquement
	II. période d'induction	dissolution continue formation de C-S-H	nucléation ou contrôlé par diffusion
médiane	III. période d'accélération (période de post-induction)	croissance initiale des produits d'hydratation permanents	rapide, contrôlé chimiquement
	IV. période de décélération	croissance continue des produits d'hydratation ; développement de la microstructure	modérée, contrôlé chimiquement et par diffusion
finale	V. période de diffusion (période stationnaire)	densification graduelle de la microstructure	très lent, contrôlé par diffusion

1) La période d'hydratation initiale

C'est certainement la période de l'hydratation la plus méconnue, ce qui suggère que les processus sont particulièrement complexes.

En cours d'hydratation, on a observé divers types morphologiques de C-S-H. Deux classifications principales ont été proposées : l'une basée sur les observations au microscope électronique à balayage (MEB) (Diamond 1976), l'autre sur les études au microscope électronique à transmission (MET) (Jennings, Dalgleish et Pratt, 1981). Les deux classifications sont résumées dans le tableau 2.2. On n'a pas, jusqu'à maintenant, pu montrer de différences de structure et de composition qui pourrait en justifier l'une ou l'autre de ces classifications.

Tableau 2.2 : classification morphologique du C-S-H.

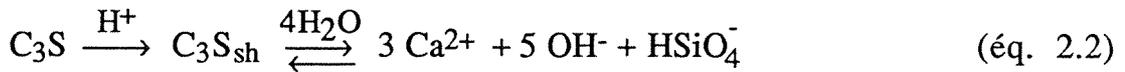
	produits de la période initiale	produits de la période médiane		produits de la période finale	
MET désignation morphologie	E	O amorphe	1 (1') aiguilles radiantes à partir du grain	3 feuilletts plissés	4 gel dense
SEM désignation morphologie	II réticulé	I aiguilles radiantes à partir du grain		III indéfini	IV agglomérats sphériques
degré probable de polymérisation des silicates	monomère (?) + dimère	dimère		dimère (+ polymère ?)	dimère (+ polymère ?)

Durant la période de pré-induction, on observe le passage rapide en solution de silice et de calcium. La concentration en silice décroît rapidement, tandis que celle en calcium continue à croître. Les observations par ESCA permettent de mettre en évidence l'hydratation naissante à la surface des grains. Les observations au MEB montrent la précipitation immédiate de particules globulaires qui ne dure qu'une minute. On observe aussi l'apparition des premiers feuilletts de C-S-H de type E, puis de type II.

Durant la période d'induction (appelée aussi période dormante) qui est accompagnée d'un faible dégagement de chaleur, $[Ca^{2+}]$ et $[OH^-]$ continuent d'augmenter. On observe une importante sursaturation de la solution par rapport à $Ca(OH)_2$ jusqu'à un maximum dont la position dépend fortement du rapport E/C. A la fin de la période d'induction, la

crystallisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ commence et la microscopie électronique permet de distinguer un nouveau type de C-S-H (type 0/type I).

De nombreuses théories ont été élaborées pour expliquer la période d'induction. Ces théories sont souvent contradictoires et il n'est pas aisé de donner une description claire de l'hydratation initiale. Les études sont compliquées du fait que les premières réactions sont très rapides et dépendent de l'histoire du C_3S utilisé (température de cuisson, défauts cristallins, broyage, contact avec la vapeur d'eau...) et de la probabilité de forts gradients de concentration à proximité de la surface des grains. Durant l'étape I, il y a probablement dissolution et précipitation. La première étape est une protonation superficielle de C_3S et une dissolution congruente³ du solide protoné selon l'équation 2.2:



La précipitation de C-S-H a lieu dans la couche d'eau adsorbée et le précipité n'a que quelques couches atomiques d'épaisseur. Il s'en suit l'apparition de phases discontinues à la surface, associées à de grandes quantités d'eau et d'une double couche électrique (Fig. 2.3).

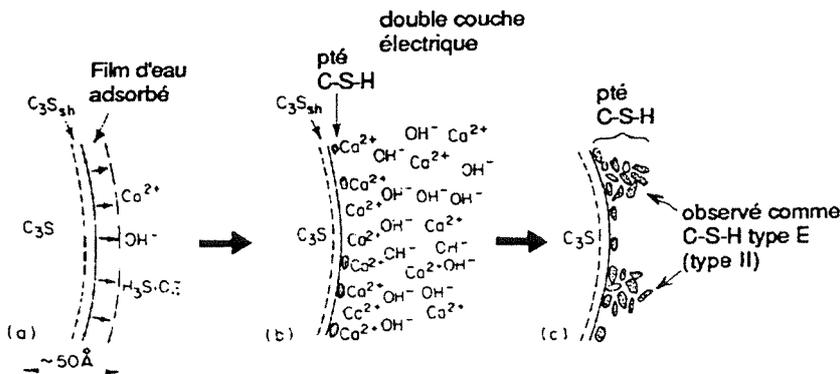


Figure 2.3 : Représentation schématique de l'hydratation de C_3S par dissolution-précipitation conduisant à la formation de C-S-H de type E.

(a) après 1 s; (b) après env. 1 min; (c) après env. 1 h.

Une telle couche freine, mais n'empêche pas le passage des ions. Le C-S-H à ce moment est fortement désordonné, de composition variable et ne recouvre qu'une partie de la surface. La vitesse de libération de Ca^{2+} et OH^- dépend maintenant de la vitesse de dissolution du C_3S protoné, de la diffusion au travers de produits d'hydratation, de la double couche

³ La composition de la phase solide et de la phase liquide est identique.

électrique et finalement de la diffusion dans la solution environnante. L'hydratation subséquente dépend de la formation de Ca(OH)_2 . Cette étape est considérée comme critique, car à ce moment le C-S-H est fortement amorphe et la formation de particules solides apparaît aussitôt que les concentrations locales sont suffisamment élevées. Cependant, l'opinion opposée qui affirme que la formation de germes de C-S-H est l'étape critique ne peut être écartée. Il est possible de considérer que les deux phases se forment à partir des mêmes germes (Fig. 2.4), ce que met en évidence l'interdépendance de la cristallisation des deux phases. Le C-S-H se forme à partir de germes proches de la surface. La forte concentration en silice et le faible produit de solubilité favorise la formation de nombreuses petites particules. Ca(OH)_2 se forme plus loin des grains et les cristaux sont moins nombreux et plus gros.

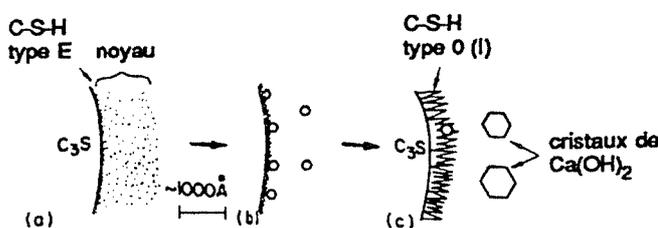


Figure 2.4 :

Scénario possible pour la formation de germes et la croissance de cristaux après la période d'induction.

2) La période d'hydratation intermédiaire

Très peu de produits d'hydratation se sont formés à la fin de la période d'induction, au maximum quelques pour-cent (Odler et Dörr, 1979). L'hydratation la plus importante a lieu durant les étapes III et IV. Young, Tong et Berger (1977) ont montré que l'augmentation de la vitesse de dégagement de chaleur durant la période III était très probablement associée à la cristallisation de Ca(OH)_2 et à la dissolution de C_3S .

Le C-S-H qui se forme autour des grains en train de s'hydrater (Fig. 2.5) n'a pas de forme définie à l'état humide, ce qui n'est pas surprenant pour un matériau amorphe constitué d'un arrangement aléatoire de particules et d'eau. Les couches de C-S-H se séparent lors du séchage ou de l'apparition de fissures et se consolident sous forme d'aiguilles (types 1'/I) en se recroquevillant et en s'enroulant comme des feuilles mortes. Le matériau se répand et remplit les espaces entre les grains. La dimérisation des ions silicates a lieu en même temps que l'hydratation.

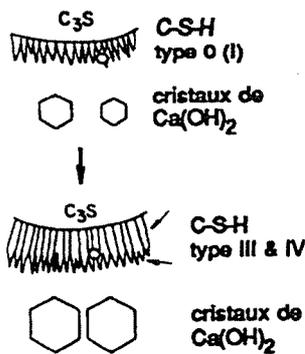


Figure 2.5 :

*Croissance de produits
d'hydratation durant la période
d'hydratation médiane et finale.*

Le moment où l'étape IV débute dépend des caractéristiques du calorimètre et de la distribution de la taille des particules. Le passage au contrôle de la réaction par diffusion est graduel et dépend de l'épaisseur de la couche de C-S-H. A la fin de l'étape III, cette épaisseur est plus grande autour des grands grains et le processus de diffusion limite la réaction plus rapidement que pour les petits grains.

3) La période d'hydratation finale

Durant l'étape V, le C-S-H forme vraisemblablement des structures plus denses, car il y a moins d'espaces à disposition. Il y a également polymérisation au-delà du dimère. On ignore s'il y a des différences de morphologie du C-S-H (types III et IV) qui se forme à ce moment. Les cristaux de $Ca(OH)_2$ continuent à croître et peuvent même complètement entourer des grains de C_3S en train de s'hydrater.

4) Effets de la température

La température a un effet marqué sur les périodes d'hydratation initiales et médianes. la période d'induction est raccourcie lorsque la température augmente. Le degré de polymérisation (voir 2.2.2) augmente avec la température, mais la morphologie du C-S-H ne paraît pas être sensiblement différente jusqu'à $80^\circ C$.

L'hydratation du silicate tricalcique a été étudiée par le Comité RILEM 68-MMMH, TG3 (1984) dans le but de fournir une base à la modélisation mathématique.

2.1.2.3 Le silicate bicalcique

L'hydratation de C_2S , qui est également une réaction exothermique, peut être décrite par l'équation 2.3:



On peut remarquer que les produits d'hydratation sont identiques à ceux de C_3S , mais il y a comparativement une plus forte proportion de C-S-H. L'hydratation et le développement de la microstructure sont environ 90 fois plus lents que pour C_3S . La naissance des cristaux de $Ca(OH)_2$ est également plus lente qu'avec C_3S . D'après Skalny et Young (1981), les mécanismes d'hydratation de C_3S et $C_2S\beta$, l'espèce minéralogique présente dans le clinker Portland, ont d'importantes similitudes.

Les différentes modifications de C_3S (polymorphes), stabilisées avec diverses impuretés, ont des vitesses d'hydratation tout-à-fait comparables. Cela n'est pas vrai pour C_2S dont on connaît aussi de nombreux polymorphes. Toutefois, dans la plupart des ciments, C_2S existe sous la forme β qui est métastable à température ambiante. C'est cette forme qui a également été la plus étudiée et dont le mécanisme d'hydratation est brièvement décrit ici.

Les différents processus d'hydratation de $C_2S\beta$ ont lieu à des temps différents, mais les degrés d'hydratation auxquels ils ont lieu ne sont pas très différents. L'effet de la température sur la vitesse d'hydratation est similaire. Il est vraisemblable que la formation de germes et la croissance de $Ca(OH)_2$ n'est pas aussi critique pour $C_2S\beta$, mais une concentration élevée en calcium est toujours un aspect important de l'hydratation. On peut noter que $C_2S\beta$ réagit très rapidement en présence de $CaCO_3$ formé par l'action de pressions partielles de CO_2 (Goodbrake, Young et Berger, 1979).

Une commission technique de la RILEM (TC-68 - HMM TASK GROUP, 1987) a élaboré un modèle mathématique pour l'hydratation des silicates bicalciques.

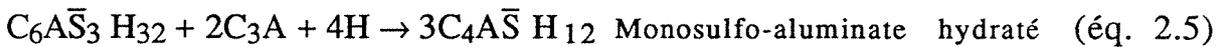
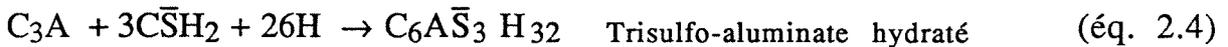
2.1.2.4 L'aluminate tricalcique

Parmi les minéraux présents dans le ciment Portland, C_3A est le plus réactif vis-à-vis de l'eau. Il a de ce fait une importance notable sur l'hydratation initiale et la rhéologie des pâtes de ciment et du béton.

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

d'ajouts. Comme dans le ciment Portland, C_3A s'hydrate toujours en présence de sulfates ajoutés pour régulariser la prise et comme ceux-ci ont une grande importance sur les mécanismes d'hydratation, nous ne traiterons que de ce dernier cas.

En présence d'une quantité de sulfates suffisante, le premier produit d'hydratation est l'ettringite (équation 2.4). Lorsque la teneur en sulfates diminue, l'ettringite se convertit en monosulfo-aluminate hydraté (équation 2.5)



Plus il y a de gypse dans le système, plus il se formera d'ettringite et plus longtemps elle sera stable. La vitesse de dégagement de chaleur lors de l'hydratation est représentée à la figure 2.6. Le premier pic correspond à la formation d'ettringite. Le début du second pic correspond à la conversion de l'ettringite en monosulfo-aluminate hydraté. S'il n'y a pas rapidement une concentration suffisante en

sulfates en solution, il est possible qu'il se forme $C_4A\bar{S}H_2$, C_4AH_{13} et C_2AH_8 lors des premières minutes d'hydratation.

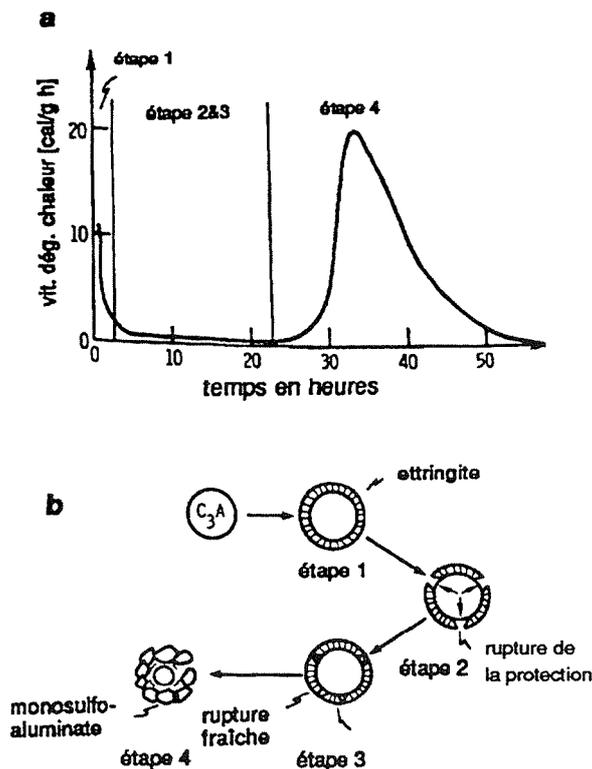


Figure 2.6 :

Hydratation de C_3A
en présence de
gypse :

(a) courbe
calorimétrique;
(b) séquence de
l'hydratation.

Comme l'ettringite se forme à la surface des grains de C_3A , on suppose qu'elle forme une couche protectrice plus ou moins imperméable qui empêche la diffusion de SO_4^{2-} , OH^- et Ca^{2+} . C'est pourquoi on observe la période d'induction lorsque la phase liquide commence à manquer de Ca^{2+} et SO_4^{2-} . L'ettringite se transforme en monosulfo-aluminate hydraté, ce qui détruit la couche protectrice et permet à l'hydratation de C_3A de se poursuivre.

Il faut encore signaler que l'hydratation de C_3A n'est pas indépendante de C_3S ou C_2S . La présence de C_3S accélère la formation de $Ca(OH)_2$, mais retarde celle d'ettringite.

2.1.2.5 La phase ferrite

Les études récentes ont confirmé que l'hydratation de la phase ferrite des ciments Portland était très semblable à celle de C_3A , aussi bien en présence qu'en l'absence de gypse; toutefois, la vitesse d'hydratation est beaucoup plus lente. La spectrométrie Mössbauer (Teoreanu et al., 1979) a permis de montrer que, à température et pression normale, l'hydratation de C_4AF donnait une série d'isomorphes hydratés et $Fe(OH)_3$.

Lorsque l'on ajoute du gypse, la séquence d'hydratation de la phase ferrite est la même que pour C_3A ; il se forme de l'ettringite où Fe est substitué à Al et $Fe(OH)_3$. Collepardi et al. (1979) ont trouvé que l'ettringite obtenue par hydratation de C_4AF en présence de gypse est plus stable que celle produite par C_3A dans les mêmes conditions.

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

2.1.2.6 Le ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland est la superposition des réactions d'hydratation des composés du clinker et du gypse qui ont été décrites précédemment. La pâte qui résulte du mélange du ciment avec l'eau subit d'abord un *raidissement* ou *prise*, puis un *durcissement*. Selon Diamond (1981), on peut définir le processus de raidissement comme la conséquence du passage d'un système de grains en suspension concentrée à un squelette solide viscoélastique capable de supporter des charges appliquées, au moins à court terme, sans déformation importante. Le durcissement conduit à la formation d'un matériau moins

poreux, relativement fragile avec ses propriétés mécaniques finales. Il n'est pas possible de donner une définition plus précise de ces phénomènes, car la courbe du seuil de cisaillement en fonction du temps est continue et sans point singulier. Notamment, le début et la fin de prise des ciments ne ressortent pas sur une telle courbe et ne correspondent qu'à une définition arbitraire liée à un appareil qui est en général l'aiguille de Vicat.

Lorsque le ciment entre en contact avec l'eau, il y a immédiatement échange d'ions entre les phases solides et liquides. La solubilité élevée de certains composés du clinker entraîne une augmentation rapide de la concentration des espèces suivantes :

- silicates de calcium : $\text{Ca}^{2+}, \text{OH}^-$
- aluminates de calcium (et ferrites) $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}(\text{OH})_4^-$
- sulfates de calcium $\text{Ca}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$
- sulfates alcalins $\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-}$

Une importante quantité de chaleur est dégagée lors de la formation des premiers produits d'hydratation. Lors de la période d'induction (ou dormante), la solution devient sursaturée en Ca^{2+} par rapport à $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la formation de germes et la croissance du C-S-H et de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ commence. En ce point de l'hydratation, on observe la formation de feuilletts de C-S-H et quelques bâtonnets de AFt autour des particules solides de clinker.

La diminution de la concentration en Ca^{2+} en solution entraîne une accélération de la dissolution de l'alite, la forme impure de silicate tricalcique que l'on trouve dans le ciment Portland. La porosité de la pâte de ciment diminue suite à la précipitation des nouveaux produits d'hydratation. De minces plaquettes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de C-S-H commencent à créer un contact entre les grains.

A ce moment, la plus grande partie de C_3A a réagi avec les sulfates pour former de l'ettringite (phase AF_t). En cas de manque de sulfates, l'ettringite se transforme en monosulfo-aluminate de calcium hydraté (phase AF_m). Dans les ciments pauvres en C_3A (comme le type V selon ASTM ou le CPHS suisse), mais avec un excès de sulfate de calcium, il est possible que le monosulfo-aluminate ne se forme pas. Les réactions d'hydratation à plus long terme, essentiellement l'hydratation de C_2S , continuent aussi longtemps qu'il y a des réactants et que l'espace disponible le permet. Les produits d'hydratation sont alors déposés dans

les pores et souvent des cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entourent complètement le C-S-H formé primitivement.

On décrit souvent l'hydratation du ciment sur la base de l'hydratation de C_3S . Cette habitude est due au fait que le ciment Portland contient fréquemment au moins 75% d'alite et de belite et que le C-S-H formé à court terme provient essentiellement de l'alite. La connaissance de l'influence de C_3A , des sulfates, des alcalins ou des composés mineurs sur l'hydratation des silicates est malheureusement limitée.

Cependant, les nouvelles techniques (microscopie électronique et analyses microchimiques) ont permis le développement de nouvelles hypothèses sur les mécanismes d'hydratation. A la suite d'observations au MET, Double et Hellowell (1977) et Double, Hellowell et Perry (1978) ont proposé un mécanisme analogue à celui qu'on observe dans les *jardins de silicates* (ou *jardins du chimiste*). Après le gâchage, une enveloppe semi-perméable se forme autour des grains de ciment, ce qui entraîne l'apparition de la période d'induction. Alors que les ions Ca^{2+} peuvent diffuser à travers cette enveloppe, les ions silicates, de plus grande taille, ne le peuvent pas, ce qui provoque l'apparition d'une pression osmotique de part et d'autre de cette enveloppe. La pression augmente jusqu'à ce que les hydrosilicates fortement comprimés s'échappent dans la solution où ils se combinent avec les ions Ca^{2+} pour former des tubes creux. On est alors à la fin de la période d'induction.

L'émission de cette hypothèse a engendré de nombreuses controverses et a stimulé la recherche dont le but était soit de confirmer, soit d'infirmer cette hypothèse. Certains chercheurs ont bien trouvé des fibrilles creuses, cependant, d'après Young, Tong et Berger (1977), cette morphologie correspond plutôt à la phase AF_t qu'à C-S-H. Un fait semble certain actuellement : on n'observe aucun mécanisme lié à l'osmose avec C_3S ; la présence d'autres espèces semble donc nécessaire à la formation d'une membrane semi-perméable. L'hypothèse de l'osmose exige encore d'autres preuves avant de pouvoir être couramment admise, même si elle peut paraître séduisante.

La réactivité des ciments dépend de la réactivité des composés du clinker et donc de leur composition. La réactivité de ces composés est dans l'ordre suivant : $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{F}_{\text{ss}} > \text{C}_2\text{S}$. La vitesse à laquelle les composés individuels réagissent avec l'eau, dépend encore de l'histoire de leur fabrication : vitesse d'augmentation de température lors du chauffage et vitesse de refroidissement. Ces processus affectent la composition des phases minéralogiques dans le clinker, la taille des cristaux, la concentration des défauts cristallins et la concentration des impuretés dans les différentes phases. Le broyage joue également un

rôle sur la réactivité; divers broyeurs conduisent à des différences dans la distribution de la taille des particules.

La vitesse d'hydratation est influencée par l'environnement (température, humidité); les variations de température entraînent des changements de composition et de morphologie des produits d'hydratation.

Parrott et Killoh (1984) ont proposé un modèle pour l'hydratation du ciment qui tient compte de la plupart des paramètres évoqués ci-dessus.

2.1.2.7 L'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation

On a vu précédemment que l'hydratation des silicates tricalciques et bicalciques libère des quantités importantes d'hydroxyde de calcium. Un calcul simple basé sur les équations 2.1 et 2.2 montre que l'hydratation complète de 100 g de C_3S libère 51,3 g de CH et que 100 g de C_2S libèrent 21,5 g de CH. On voit que plus les ciments sont riches en C_3S , plus ils libèrent de CH.

En considérant les ciments Portland ordinaires, Diamond (1976) admet que leur hydratation complète conduit aux proportions (% masse) de produits hydratés suivants :

- gel de C-S-H	~70 %
- CH	~20 %
- ettringite	
+ monosulfoaluminate hydraté	~7 %
- résidu et autres constituants	3%

Ces proportions peuvent naturellement varier avec la composition des ciments. De plus, le degré d'hydratation atteint très rarement 100%. A titre comparatif, Meland (1987) trouve des teneurs en CH de 21,4% et de 24,1% après six mois pour des E/C de 0,5 et 0,7 respectivement. Pressler et al. (1981) trouvent par diffraction des rayons X approximativement 22% de CH dans une pâte complètement hydratée. En présence de matériaux pouzzolanique, une partie de CH peut être fixée (voir 2.1.3).

Roelfstra (1989) a développé un modèle empirique permettant de calculer le degré d'hydratation d'une pâte de ciment en fonction du temps d'hydratation et du rapport E/C. Nous avons utilisé ces valeurs de degré d'hydratation et admis que le ciment entièrement hydraté contient 20% de CH, pour calculer le graphe de la Fig. 2.7. Pour ce calcul, nous avons également admis que la quantité de CH formée par

l'hydratation du ciment est proportionnelle au degré d'hydratation. Cette hypothèse nous paraît raisonnable puisque la quantité de CH formée est proportionnelle à la quantité d'eau réagissant avec les silicates (éq. 2.1 et 2.3).

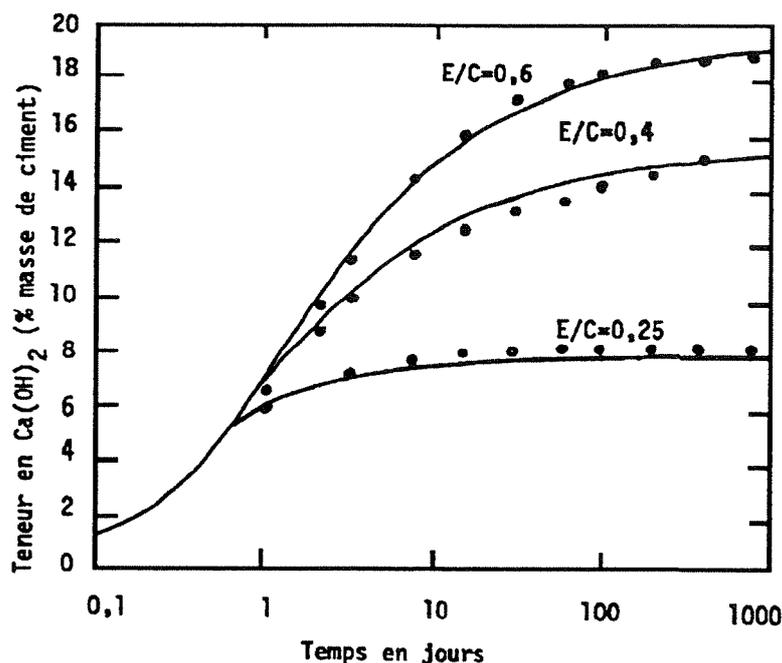


Figure 2.7 :

Teneur en Ca(OH)_2 dans une pâte de ciment en fonction du temps et du rapport E/C.

La quantité de CH libérée par l'hydratation du ciment n'est pas facile à déterminer. En effet, les diverses méthodes à disposition ne donnent pas des résultats équivalents. Cela est dû partiellement au fait qu'une partie du CH formée par l'hydratation est amorphe.

Les seules méthodes qui ne sont en principe pas influencées par la structure de CH sont les méthodes d'extraction chimique, qui font appel à des solvants tels que l'éthylène glycol, l'acide acétoacétique et l'isobutanol (Franke, 1941). Cependant, ces solvants qui permettent l'extraction de CH libre, peuvent dissoudre d'autres constituants, tels que les aluminates de calcium, l'ettringite, MgO et les produits hydratés de la phase ferrite et de C-S-H (Pressler et al., 1961; Shebl et Ludwig, 1978; Lehmann, Locher et Prussog, 1970).

L'analyse thermogravimétrique est largement utilisée pour estimer CH libre (Midgley, 1979; Ramachandran, 1979). Cependant, d'autres produits d'hydratation peuvent se décomposer à la même température, ce qui peut conduire à des résultats erronés. L'analyse thermique différentielle n'est en général pas utilisée pour des déterminations quantitatives.

Les analyses par diffraction des rayons X ne permettent que la détermination du CH cristallisé (portlandite). Cette technique a également permis de mettre en évidence une distribution et une orientation des cristaux de portlandite lors de l'hydratation de C_3S et CP (Zürz et Odler, 1987). Grandet et Ollivier (1980) ont utilisé la diffraction des rayons X pour mettre en évidence l'orientation préférentielle des cristaux de portlandite au contact des granulats.

Pour les pâtes de ciment durcies, le CH cristallin est présent à deux endroits : dispersé dans toute la pâte et remplissant partiellement les pores capillaires (voir 2.2).

Trois types morphologiques différents de CH ont pu être mis en évidence. On ignore actuellement si les variations morphologiques peuvent être attribuées à de faibles différences de composition. Une tentative de classement de ces types de CH et l'étude de l'influence de divers facteurs a été réalisée par Barker et Barnes (1984).

Le rôle de CH dans la pâte de ciment durcie est très controversé; il est pour certains un composé sans importance et pour d'autres, il agit comme bloqueur de la progression des fissures. Ce point n'a pas été éclairci jusqu'à maintenant.

Les propriétés physiques et chimiques principales de CH ont été compilées par Lea (1970, p. 185-186). Une des propriétés les plus importantes du point de vue de la durabilité est la solubilité dans l'eau non négligeable de CH (1,13 g CaO/l à 25°C). La solubilité diminue lorsque la température augmente. En présence d'hydroxydes des métaux alcalins, la solubilité de CH diminue notablement. Cette situation correspond au cas des solutions de CH dans les pores du béton. L'effet de NaOH ou KOH est pratiquement identique pour une solution de même concentration.

2.1.3 Hydratation des ciments pouzzolaniques

2.1.3.1 Les divers matériaux pouzzolaniques

D'après ASTM C 593 (1985), les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux, qui ne possèdent en eux-mêmes pas de propriétés liantes, mais qui, sous forme finement divisée et en présence d'humidité, réagissent chimiquement avec les hydroxydes alcalins et alcalino-terreux à température ordinaire, pour former des composés possédant des propriétés liantes.

Les Grecs et les Romains de l'Antiquité avaient remarqué que les matériaux de certains dépôts volcaniques, lorsqu'ils sont moulus et mélangés avec la chaux, permettent de confectionner des bétons et mortiers résistants à l'action de l'eau. Ils avaient donc découvert les propriétés des pouzzolanes naturelles.

Il y a plusieurs types de pouzzolanes naturelles :

- les roches provenant des éruptions volcaniques qui sont essentiellement dans un état vitreux;
- l'altération de ces mêmes roches a donné naissance à des tufs (par exemple le tuf du Rhin ou trass);
- des terres de diatomée et des minéraux argileux cuits naturellement.

Les pouzzolanes artificielles les plus importantes aujourd'hui sont les cendres volantes, qui sont un résidu de combustion de la houille ou de la lignite dans les centrales thermiques. L'emploi des cendres volantes comme matériau pouzzolanique a commencé en 1957 aux Etats-Unis d'Amérique et depuis s'est largement répandu en Europe. Le constituant majeur est une phase vitreuse (60-90%), formée essentiellement de silice et d'alumine, qui est la phase active.

Les argiles calcinées de 600°C à 900°C peuvent avoir des propriétés pouzzolaniques; un autre matériau naturel, la gaize, roche sédimentaire contenant de la silice et de l'argile, est fréquemment utilisée comme pouzzolane après calcination à 900°C.

La balle de riz est produite lors du décorticage du riz entier. Une tonne de riz produit 200 kg de balle, dont la combustion donne environ 40 kg de cendre. En effectuant une combustion contrôlée, on peut obtenir un matériau à forte teneur en silice amorphe, qui a de remarquables propriétés pouzzolaniques.

Depuis plus de 10 ans, on a commencé à utiliser la fumée de silice (condensed silica fume), qui est un sous-produit de la métallurgie du silicium et des alliages ferrosilicium. Ce matériau est formé de particules très fines, de l'ordre de 0,5 µm. Comparé au ciment Portland et aux cendres volantes, le diamètre de ces particules est environ 100 fois plus petit. Les fumées de silice sont très réactives et ont des propriétés hautement pouzzolaniques grâce à leur finesse et leur teneur élevée en silice amorphe (85% à 95% de SiO₂).

2.1.3.2 Mécanismes d'hydratation

On admet généralement (Takemoto et Uchikawa, 1980; Sersale 1980) que la réaction des pouzzolanes naturelles avec la chaux forme les produits d'hydratation suivants :

- a) CSH
- b) C_4AH_x (x variant de 9-13)
- c) C_2ASH_8 (gehlénite hydratée)
- d) $C_3A \cdot CaCO_3 H_{12}$ (carboaluminate de calcium)
- e) $C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} H_{32}$ (ettringite)
- f) $C_3A \cdot \bar{C}\bar{S} H_{12}$ (monosulfoaluminate de calcium)

Il est évident que la présence de ces produits d'hydratation dépend, parmi d'autres conditions, de la composition chimique de la pouzzolane. En général, tous ces produits d'hydratation ne sont pas présents simultanément. Le carboaluminate de calcium est probablement le résultat de la carbonatation de l'aluminate de calcium hydraté.

L'étude de l'hydratation de mélanges CP-pouzzolane est essentiellement basée sur les réactions d'hydratation des quatre composés principaux du ciment mélangés individuellement avec de la pouzzolane. Ogawa et al. (1980) ont proposé un mécanisme pour la réaction C_3S -pouzzolane (Fig. 2.8). D'après ces auteurs, la réaction des grains de C_3S avec l'eau est accélérée par la présence de particules de pouzzolane qui crée des sites de germination pour les produits de réaction. De plus, la dissolution de C_3S est favorisée par la réaction des ions calcium avec la pouzzolane. L'hydratation de C_3S suivrait, de façon générale, la théorie du film protecteur proposée par Double et d'autres.

Selon les auteurs, l'hydratation de C_3A est soit accélérée en présence de pouzzolane, soit retardée. Uchikawa et Uchida (1980) ont proposé un mécanisme réactionnel C_3A - pouzzolane. Ce mécanisme est similaire à celui de la réaction C_3S -pouzzolane, qui est essentiellement un processus topochimique faisant appel au processus de diffusion et de dissolution.

L'effet de pouzzolanes sur l'hydratation de C_4AF a été étudié par Monosi et al. (1980). Selon la composition de la pouzzolane, l'hydratation de C_4AF peut être accélérée ou retardée.

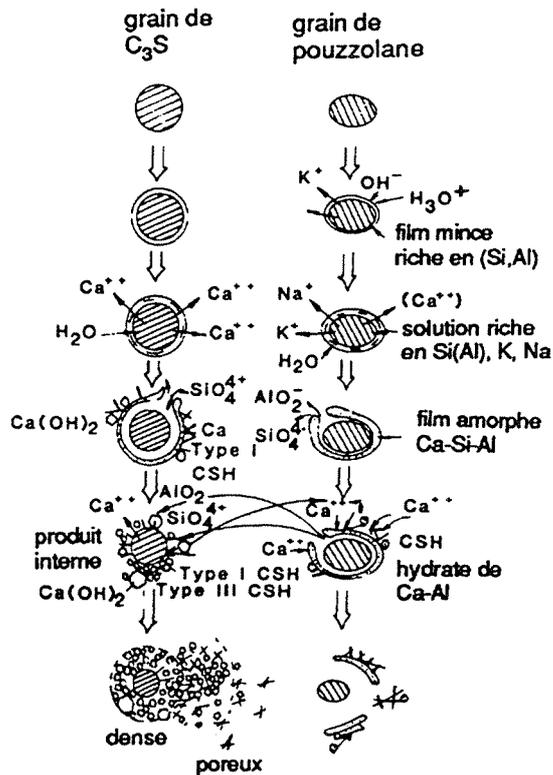


Figure 2.8:

Représentation schématique de la réaction C_3S -pouzzolane (Ogawa et al., 1980).

Aucune étude spécifique n'a été réalisée sur le système $C_2S\beta$ - pouzzolane. Il semble que certaines cendres volantes et les cendres de balle de riz retardent l'hydratation de $C_2S\beta$; cependant, il n'y a aucune donnée concernant les pouzzolanes naturelles.

Les produits d'hydratation de la réaction ciment Portland-pouzzolane sont similaires à ceux de la réaction chaux-pouzzolane décrits ci-dessus. Cependant, il faut rappeler que les réactions d'hydratation des principaux minéraux du ciment ne sont pas indépendantes et sont influencées par la présence de gypse et par la composition de la pouzzolane.

La quantité d'hydroxyde de calcium libre pouvant réagir avec la pouzzolane est variable; elle dépend du type de pouzzolane, de sa teneur dans le ciment, du temps et des conditions de réaction. D'après Lea (1970, p. 430), la pouzzolane d'un ciment pouzzolanique ne peut pas fixer plus de 20% de sa masse de $Ca(OH)_2$ après une année. Par contre, dans des mélanges 1:1 en masse chaux hydratée-pouzzolane, certaines pouzzolanes sont capables de fixer 50 g de $Ca(OH)_2$ par 100 g de pouzzolane.

La fumée de silice, qui est très réactive, permet une forte réduction de la teneur en Ca(OH)_2 de la pâte de ciment. D'après Sellevold (1981) (fig. 2.9), Ca(OH)_2 décroît linéairement avec la teneur en fumée de silice de la pâte de ciment durcie. Avec une teneur en fumée de silice de 20% en masse, il ne reste que peu de Ca(OH)_2 libéré par l'hydratation du ciment dans une pâte de ciment bien hydratée. Buil et Acker (1985) ont obtenu des résultats similaires sur des mortiers âgés de 28 jours où 25% du ciment a été remplacé par la fumée de silice.

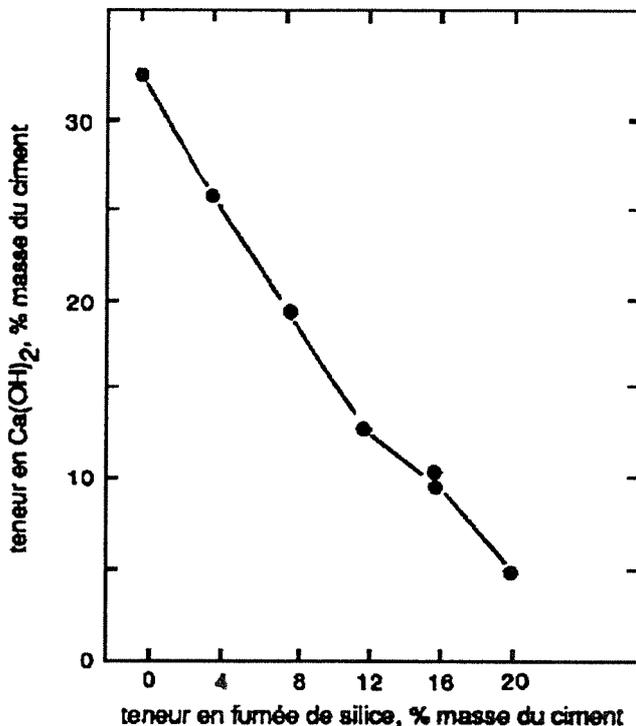


Figure 2.9 :

Influence du remplacement du ciment par de la fumée de silice sur la teneur en hydroxyde de calcium de la pâte de ciment (Sellevold et al., 1981).

2.1.4 L'hydratation des ciments au laitier

2.1.4.1 Origine et caractéristiques des laitiers et des ciments au laitier

Les laitiers sont des sous-produits de l'industrie métallurgique, leur composition chimique, structure et propriétés varient selon leur origine. Les laitiers de haut-fourneau de l'industrie du fer sont hydrauliques, tandis que les laitiers produits avec le procédé Linz-Donawitz ne le sont pas. Les laitiers de la métallurgie du nickel et du cuivre n'ont que des

propriétés pouzzolaniques; ils doivent être activés avec de la chaux avant de devenir hydrauliques.

Les laitiers sidérurgiques peuvent être produits sous forme cristallisée ou vitreuse. Ce n'est que dans les usines modernes que les laitiers sont trempés pour éviter la cristallisation, ce qui les rend utilisables comme ajout au clinker Portland. Les laitiers les plus importants pour cet usage sont les laitiers sidérurgiques de haut-fourneau. Divers procédés sont utilisés pour obtenir des laitiers granulés : on injecte de l'air ou de l'eau dans le laitier en fusion, ce qui forme des gouttes qui sont transformées en grains jusqu'à 4 mm de diamètre. Afin d'éviter la cristallisation, on utilise d'importantes quantités d'eau pour la trempe. Il est ensuite nécessaire de traiter le laitier pour éliminer cette eau. Un nouveau procédé de granulation qui permet la fabrication de boulettes a été développé au Canada (Pelletizer). Ce procédé nécessite l'emploi de beaucoup moins d'eau.

La composition chimique est importante pour l'évaluation des propriétés hydrauliques des laitiers granulés. Elle détermine la basicité du laitier et la structure du verre. L'activité hydraulique des laitiers est fréquemment prédite par un module; le plus fréquent est $(C + M + A)/S$. Selon les normes des différents pays qui en possèdent, ce module doit être $\geq 1,0$ (RFA) ou $\geq 1,4$ (Japon). Un module bas correspond à une faible activité hydraulique.

Les ciments au laitier sont fabriqués en usine par broyage et mélange de laitier granulé avec du clinker de ciment Portland et du gypse. La quantité de laitier peut varier de quelques pour-cent à plus de 80%.

2.1.4.2 L'hydratation des laitiers et des ciments au laitier

L'hydratation des laitiers conduit à la formation de C-S-H et d'aluminates ou de silicoaluminates. Les phases qui peuvent coexister en phase aqueuse sont : C-S-H, C_2ASH_8 et C_4AH_n ($19 \geq n \geq 13$).

Les laitiers réagissent avec l'eau plus lentement que le ciment Portland, mais ils peuvent être activés chimiquement. Les activateurs peuvent être soit alcalins comme la soude caustique, la chaux, le carbonate de sodium, le silicate de sodium ou à base de sulfates comme les sulfates de calcium ou les phosphogypses. Les deux types d'activateurs peuvent être utilisés simultanément avec les activateurs alcalins NaOH et $Ca(OH)_2$. La phase aluminate formée est AF_m . L'activation par les sulfates comme le gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, l'hémihydrate $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ et l'anhydrite conduit à la formation de phases AF_t .

Dans le ciment au laitier, les deux types d'accélérateurs sont présents : le gypse et l'hydroxyde de calcium libéré par l'hydratation des silicates du clinker. Pour tous les ciments industriels, le clinker s'hydrate plus rapidement que le laitier, mais ils réagissent les deux déjà à court terme. Il se forme très vite de l'ettringite ou la phase AF_t . A un âge plus avancé, l'ettringite se transforme en monosulfate ou en AF_m , comme dans le ciment Portland.

2.1.5 L'hydratation du ciment alumineux

Les ciments alumineux sont des liants hydrauliques fabriqués par fusion ou clinkérisation de bauxite rouge et de calcaire, suivie d'un broyage fin. Les plus courants contiennent approximativement 40% d'alumine et d'oxyde de calcium et des quantités moins importantes d'oxyde de fer et de silice.

Dans les ciments alumineux, la phase principale est l'aluminate monocalcique. On trouve également du silicate bicalcique $C_2S\beta$ et des ferrites de calcium. On trouve aussi des traces de $C_{12}A_7$ et la présence de cette phase est importante comme initiateur de l'activité hydraulique de CA.

Les réactions entre les aluminates de calcium et l'eau donnent naissance à une série d'hydrates qui, bien cristallisés, ont les formules suivantes : C_4AH_{13} ; C_3AH_6 ; C_2AH_8 ; CAH_{10} et AH_3 . De façon générale, la nature des hydrates dépend des concentrations relatives de C et A dans la phase aqueuse. A côté des aluminates de calcium purs, on trouve une importante série d'hydrates complexes contenant CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^- . L'oxyde de fer peut se substituer à l'alumine. La clé de l'hydratation des aluminates de calcium se trouve dans le diagramme d'équilibre du système C-A-H.

Lorsqu'on met en contact du CA anhydre avec de l'eau à 21°C, la chaux et l'alumine se dissolvent pour atteindre un rapport des concentrations molaires de 1,06, alors que ce rapport est de 1,0 dans le composé anhydre. Cela est dû à la précipitation de AH_3 ; cependant, d'après le produit de solubilité de AH_3 , ce rapport devrait être plus élevé.

Si le rapport C/A augmente au dessus de 1,06 (par exemple en présence de $C_{12}A_7$), la période d'induction normale, d'habitude longue pour la formation de l'aluminate de calcium hydraté, est progressivement réduite jusqu'à ce qu'une précipitation spontanée se produise pour des rapports $C/A \geq 1,20$. Le pH de la solution est alors de 11,8

approximativement, ce qui assure la passivation des armatures se trouvant dans un tel milieu. Le précipité consiste essentiellement en une phase cristallisée et un gel contenant de l'aluminate monocalcique et de l'alumine.

2.2 LA MICROSTRUCTURE

2.2.1 Introduction

Les propriétés des bétons sont fortement influencées par la fraction de la pâte de ciment durcie. Cette affirmation est valable aussi bien pour les caractéristiques et propriétés mécaniques que pour la durabilité. C'est pourquoi il est important de bien connaître la structure de la pâte de ciment durcie. Pour décrire un tel milieu extrêmement complexe, il est utile de développer un système descriptif permettant de traiter en première approximation les divers composants indépendamment les uns des autres. Diamond (1976) a proposé trois niveaux fondamentaux de la microstructure : (a) le niveau atomique où les propriétés des molécules, des ions et des cristaux sont décrites; (b) le niveau des particules individuelles qui ont grossièrement quelques micromètres; (c) le niveau micromorphologique qui concerne les assemblages des particules qui forment la microstructure à l'échelle de quelques dizaines ou centaines de micromètres.

2.2.2 Le niveau atomique

Les atomes présents dans la pâte de ciment sont ceux que l'on trouve dans le clinker, l'eau et les adjuvants ou ajouts utilisés. Puisque le clinker contient surtout des silicates de calcium, les pâtes de ciment durcies contiennent d'abord du calcium, du silicium et de l'oxygène, puis de l'aluminium, du fer, du soufre et l'hydrogène de l'eau de gâchage. A côté de ces éléments, on trouve de petites quantités de potassium, sodium et quelques autres éléments présents à l'état de traces dans le clinker. On trouve aussi du carbone provenant d'additifs organiques et du CO₂ atmosphérique.

Ces éléments sont assemblés pour former diverses phases cristallines ou amorphes. Les phases cristallisées sont essentiellement l'hydroxyde de calcium, l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté, parfois

C_4AH_{13} et des résidus de C_3S , $C_2S-\beta$ et C_4AF . Les phases de faible cristallinité sont d'abord le silicate de calcium hydraté C-S-H, mais peuvent être aussi des résidus de phases vitreuses du clinker, d'hydroxyde de calcium hydraté, de complexes organiques formés par réaction d'adjuvants avec les produits d'hydratation de C_3A , etc..

Les deux aluminates de calcium hydratés sont assez bien cristallisés dans les pâtes de ciment, bien qu'il y ait fréquemment remplacement de l'aluminium par le fer, des sulfates par les carbonates, les chlorures ou les hydroxydes. On désigne alors ces espèces par AF_t (groupe de l'ettringite) et AF_m (groupe des monosulfates). La masse spécifique de l'ettringite est $1,78 \text{ g/cm}^3$ et celle du monosulfate est $2,02 \text{ g/cm}^3$.

L'hydroxyde de calcium (voir 2.1.2.7) est présent à raison d'au moins 20% dans les pâtes de ciment bien hydratées. A l'intérieur des cristaux, les atomes sont arrangés en couches (figure 2.10) qui ne sont que faiblement liées entre elles. Cet arrangement structural et la symétrie hexagonale explique la morphologie (plaquettes ou prismes qui se clivent facilement). La masse spécifique de $Ca(OH)_2$ est de $2,24 \text{ g/cm}^3$.

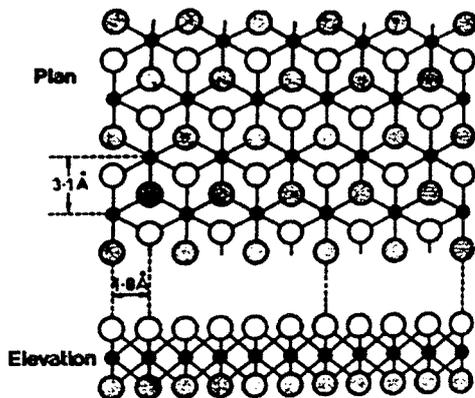


Figure 2.10 :

Structure de $Ca(OH)_2$. Les petits cercles représentent les atomes de Ca; les grands cercles clairs et ombrés représentent les atomes de O; les atomes de H ne sont pas représentés (Taylor, 1981).

Les phases cristallines de même structure que le grenat (C_3AS_3) de type $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ se forment par remplacement de Al^{3+} par Fe^{3+} et de $4OH^-$ par SiO_4^{4-} . Ces phases sont présentes à raison de quelques pour-cent dans les pâtes de ciment hydratées à température ambiante pendant au moins une année ou à haute température. La masse spécifique de $C_6AFS_2H_8$ est de $3,04 \text{ g/cm}^3$.

Le terme C-S-H se rapporte à tout silicate de calcium hydraté ou semi-cristallin. On connaît différentes variétés de C-S-H qui diffèrent par leur composition ou leur degré de cristallinité. Le gel de C-S-H représente 50 à 60% du volume d'une pâte de ciment bien hydratée. La composition du

gel de C-S-H est variable et se modifie au cours du temps. Après quelques heures, le rapport C/S se stabilise à 1,4-1,6 pour C₃S et 1,3- 1,4 pour C₂S. Pour la pâte de ciment, le rapport C/S moyen décroît avec le temps d'environ 2,0 à 1 jour à 1,4-1,6 après quelques années. Le C-S-H incorpore également d'importantes quantités d'ions Al³⁺, Fe³⁺, SO₄²⁻ et même Cl⁻.

La teneur en eau du gel de C-S-H est difficile à définir, car il n'y a pas de distinction nette entre l'eau associée à la "structure" et celle présente dans les pores. L'eau pouvant être éliminée par séchage au-dessus de la glace à -79°C ("D-drying") est en général appelée *eau évaporable*. L'eau retenue dans ces conditions est donc l'*eau non évaporable*. Le C-S-H séché dans ces conditions a un rapport H/S d'environ 0,5. Le séchage à masse constante dans une atmosphère non contrôlée à 100°C permet d'évaporer approximativement autant d'eau que le séchage au-dessus de la glace. Le C-S-H séché à une humidité relative de 11% a une masse spécifique de 2,35 g/cm³.

Dans les silicates, les atomes de silicium sont généralement entourés de quatre oxygènes au sommet et d'un tétraèdre régulier et ces tétraèdres peuvent fréquemment condenser ou polymériser en grandes unités par partage de ces atomes d'oxygène. Comme le C-S-H est pratiquement amorphe, la diffraction X ne donne aucun renseignement sur l'état de polymérisation des anions silicates. Le problème peut être étudié par trois méthodes différentes. La première méthode implique la formation de dérivés par triméthylsilylation et l'analyse subséquente par des méthodes chromatographiques (Lachowski, 1979; Sarkar et Roy, 1979). La deuxième méthode est basée sur l'hydrolyse contrôlée et la formation de complexes de l'acide silicique; la cinétique de complexation est alors mesurée par spectrophotométrie (Parrott et Taylor, 1979). Les deux méthodes ont permis de montrer que le dimère Si₂O₇⁵⁻ est un constituant majeur du C-S-H à côté d'une fraction de polysilicates. Le constituant le plus important de cette dernière fraction est un tétramère ou un pentamère cyclique; on trouve également des espèces contenant jusqu'à 20 unités de silicates. Un exemple de distribution de polysilicates est donné à la figure 2.11. La spectrométrie de résonance magnétique nucléaire de ²⁹Si permet également la mise en évidence des polysilicates (Rassem et al., 1989).

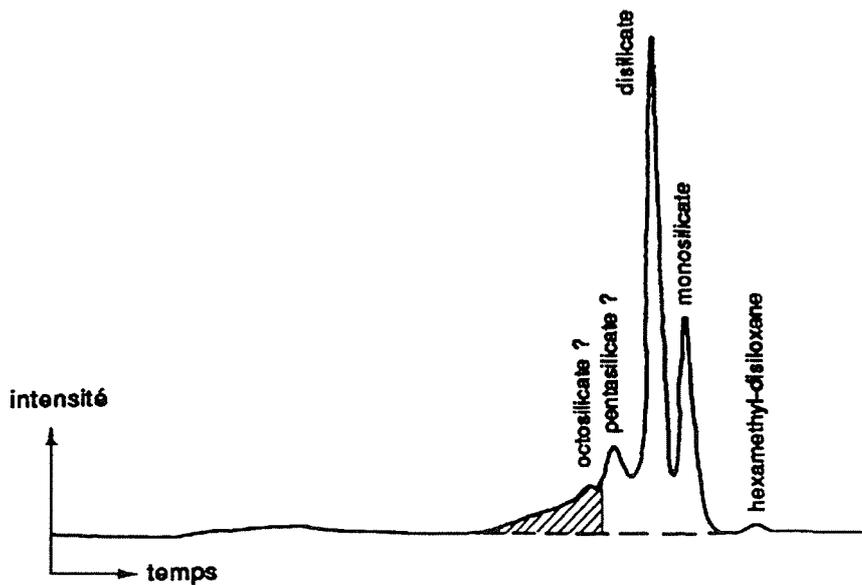


Figure 2.11:

Chromatogramme de perméation sur gel de dérivés d'alite, hydratée à 85% après 40 jours (Young, 1982).

Pour la plupart des substances, la surface spécifique est une propriété qui ne concerne que le niveau des particules. Cependant, cela n'est valable que pour le C-S-H, car la surface spécifique est si élevée qu'elle ne peut être expliquée si l'on n'admet pas qu'il y a une certaine surface disponible à l'intérieur des particules. Les échantillons saturés ont une surface spécifique de l'ordre de $700 \text{ m}^2/\text{g}$; la masse étant déterminée après calcination. Si l'on admet que toute la surface interne d'un échantillon doit être attribuée au C-S-H, on arrive même à $900 \text{ m}^2/\text{g}$. Cependant, après séchage, seulement un tiers de la surface originale peut être mis en évidence. Toutefois, après hydratation prolongée, la plus grande partie de la surface d'origine peut être restituée. De façon générale, on peut estimer la surface spécifique de C-S-H séché à 110°C à environ 200 à $400 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribution de la taille des pores dépend, elle aussi, fortement de l'importance et du mode de séchage, aussi bien que du rapport eau/ciment et du degré d'hydratation.

2.2.3 Le niveau des particules

La microstructure au niveau des particules est essentiellement étudiée par les techniques de la microscopie électronique, c'est-à-dire :

- (a) la microscopie électronique par transmission (MET) de matériel moulu ou redispersé;
- (b) la microscopie électronique à balayage (MEB) de surfaces originales ou sur des surfaces fracturées;
- (c) la microscopie électronique à transmission à haute tension qui permet d'isoler les échantillons du vide élevé;
- (d) la microscopie électronique à transmission à balayage d'échantillons amincis par bombardement ionique;
- (e) la microscopie électronique à transmission à haute résolution et utilisant le microscope à transmission à balayage en réflexion.

Diamond (1976) a le premier proposé une classification du C-S-H en quatre types sur la base d'observations au microscope électronique à balayage en utilisant des images d'électrons secondaires (figure 2.12 à 2.15). Depuis cette époque, de nouvelles techniques sont apparues et ont permis de préciser la connaissance de la morphologie et de la microstructure du C-S-H. La description qui suit est basée sur la classification de Diamond précitée et les développements récents décrits par Pratt (1986).

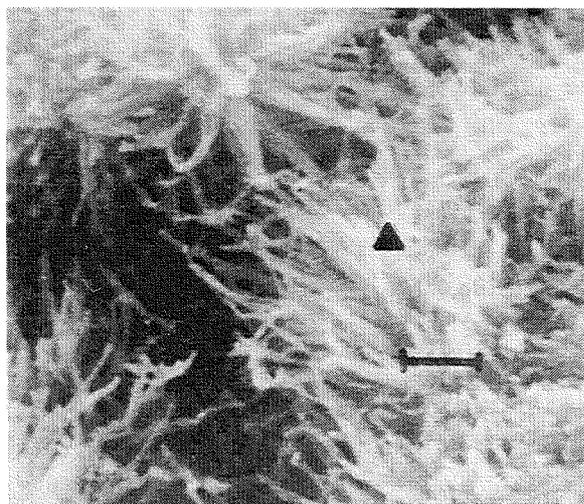


Figure 2.12 :

Micrographie du C-S-H type I prise par MEB. Le C-S-H s'est formé dans un pore d'une pâte de ciment Portland ($E/C=0,6$) hydratée durant 185 jours à $40^{\circ}C$. Dans la zone indiquée, le rapport molaire C/S , déterminé par EDX, est de 2,08 (Diamond, 1976).

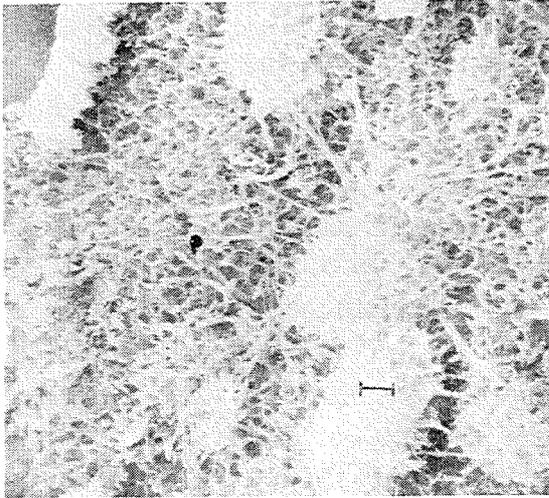


Figure 2.13 :

Micrographie du C-S-H type II, prise par MEB sur un mortier de ciment Portland ($E/C=0,6$) hydraté durant 14 jours à 24°C (Diamond, 1976).

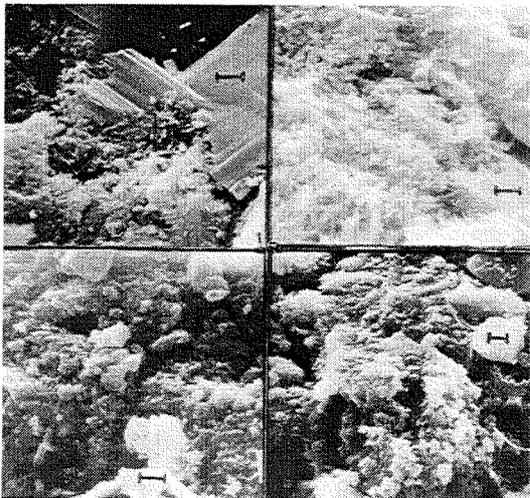


Figure 2.14 :

Diverses micrographies illustrant le C-S-H de type II de pâtes de ciment variées (Diamond, 1976).

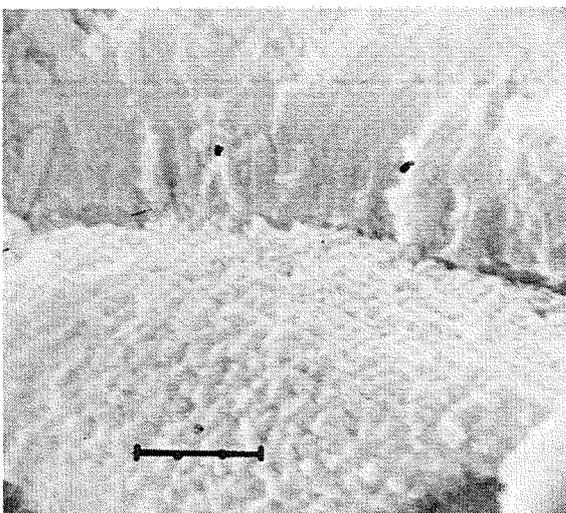


Figure 2.15 :

Micrographie prise par MEB de C-S-H de type IV, provenant d'une pâte de ciment Portland ($E/C=0,6$) et hydratée durant 2 jours à 6°C . Le rapport molaire C/S du premier plan, mesuré par EDX, est de 2,96 (Diamond, 1976).

Les C-S-H de type I et II se forment à l'intérieur du grain de ciment original, d'abord par exfoliation et ensuite par dissolution du coeur du grain et précipitation à l'extérieur. Le type I se forme lorsqu'il y a beaucoup d'espace entre les grains de ciment. Il subsiste à des âges avancés dans les grands capillaires. Fréquemment, lorsque l'espace devient limité, le C-S-H de type I se transforme en type II, plus dense. L'addition de CaCl_2 accélère l'apparition du type II. Les deux types de C-S-H sont poreux et relativement peu denses. Les particules de C-S-H de type I sont qualifiées de "fibreuse" et ont $0,5 \mu\text{m}$ à $2 \mu\text{m}$ de long et environ $0,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Celles de type II ont approximativement la même épaisseur et sont aussi allongées. Cependant, ce type se caractérise par des branchements d'autres particules de C-S-H environ tous les $\text{demi-}\mu\text{m}$, ce qui forme ensuite un réseau interconnecté tridimensionnel.

Dans les pâtes hydratées de C_3S , le C-S-H de type III se présente sous forme de feuillets interfoliés et entrelacés qui sont le produit de la croissance de C-S-H de type I et II de grains adjacents, suivi de densification. Ce phénomène semble également se produire dans les pâtes de ciment et de petits cristaux de CH sont fréquemment englobés dans le C-S-H de type III. Ce dernier type est plus dense que le type I et II et est la phase qui permet la liaison des particules ensemble. Les particules ont une forme irrégulière ou aplatie et une dimension dépassant rarement $0,3 \mu\text{m}$.

Une partie importante du volume de C-S-H dans les pâtes de ciment durcies s'est formé à l'intérieur du contour initial du grain de ciment anhydre. On appelle ce type de produit d'hydratation *produit interne*. Le C-S-H formé dans ces conditions est défini comme étant le type IV. Il s'agit de grains "à fossettes" d'environ $0,1 \mu\text{m}$ qui ne se forment que quand il y a très peu d'espace à disposition et que les mobilités ioniques sont faibles. Pratt (1986) distingue deux sous-espèces du C-S-H de type IV. D'abord un produit qui se forme dans les conditions décrites ci-dessus dans les grains de quelques μm . La seconde sous-espèce se forme topo chimiquement lorsque le processus d'hydratation est déjà avancé, dans les grains supérieurs à $20 \mu\text{m}$.

Il semble qu'il n'y ait pas de différence de composition chimique marquée entre les différentes morphologies de C-S-H. Ces différences paraissent être la conséquence de variations d'interactions physiques entre les particules. Comme on ne trouve les silicates que sous forme de monomères et de dimères au début de l'hydratation, le C-S-H de type I doit contenir essentiellement les silicates sous ces deux formes, alors

que les C-S-H de type III et IV doivent contenir aussi des silicates de degré de polymérisation plus élevé.

Précédemment, la morphologie des particules de CH a déjà été décrite (voir 2.1.2.7). Barker et Barnes (1984) précisent que les cristaux de CH de type I ont une taille d'environ 2 μm , ceux de type II, 1 à 2 μm , mais parfois 10-50 μm , tandis que ceux de type III se développant dans les pores capillaires, ont des tailles très variables.

Les particules d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium sont visibles sur la plupart des échantillons examinés. L'ettringite qui se forme lors de l'hydratation du ciment, se présente souvent sous la forme de bâtonnets relativement longs (4-5 μm). Par contre, l'ettringite secondaire, formée par attaque de sulfates provenant d'une source extérieure, tend à être plus courte, plus mince et de section hexagonale. Le monosulfate de calcium, s'il est présent, est facilement reconnaissable; il est sous forme de plaquettes hexagonales. Ces plaquettes ont quelques micromètres, mais seulement environ 0,1 μm d'épaisseur. Des cristaux d'ettringite et de monosulfoaluminate sont visibles sur la figure 2.16.

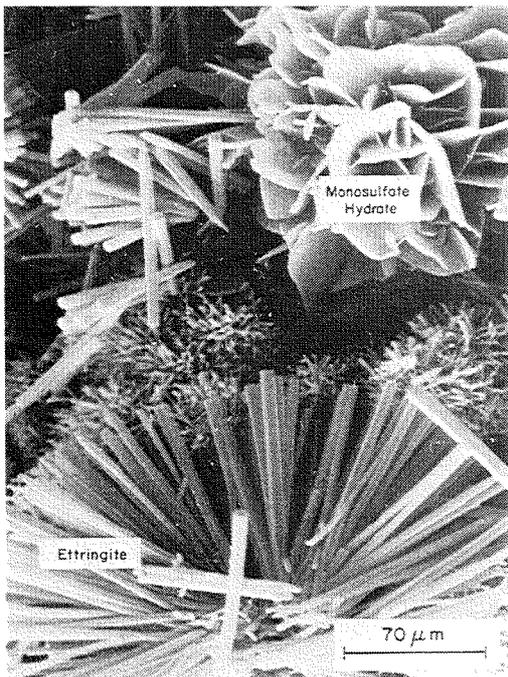


Figure 2.16 :

Micrographie prise au MEB sur laquelle on distingue des cristaux hexagonaux de monosulfoaluminate de calcium typiques et des cristaux d'ettringite de type "aiguille" (Document de F.W. Locher reproduit de Metha, 1986, p. 24).

2.2.4 Le niveau des assemblages de particules

2.2.4.1 La morphologie

L'assemblage de particules dans la pâte de ciment constitue la structure au niveau micromorphologique.

A un âge jeune, on trouve dans une pâte de ciment en train de s'hydrater, un assemblage de grains avec un espace considérable entre eux. Le C-S-H de type I, rayonne de chaque grain, avec des bâtonnets d'ettringite occasionnels. Ce type de structure apparaît clairement sur la figure 2.17.

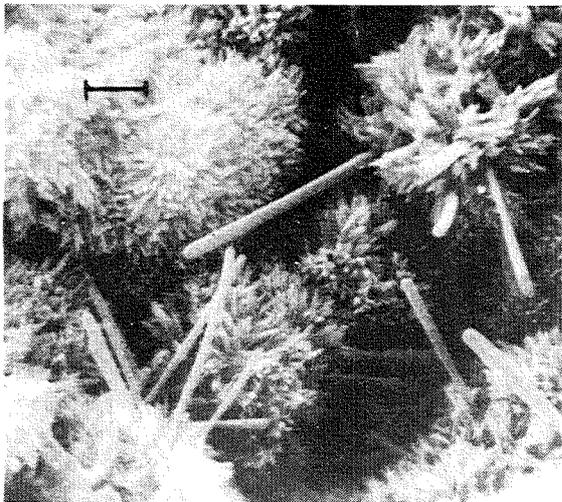


Figure 2.17 :

Micrographie prise au MEB illustrant la structure typique à l'état jeune de gel de C-S-H de type I et d'ettringite dans une pâte de ciment Portland (E/C=0,6, hydratée 2 jours à 24°C; Diamond, 1976).

La structure de la pâte de ciment n'est pas entièrement représentée sur la figure 2.17; on trouve également des zones où l'on peut distinguer du C-S-H de type II, de fins cristaux d'hydroxydes de calcium, des plaquettes de AFm et, ici et là, des particules de C-S-H de type III. Même à cet âge, les minces cristaux d'hydroxyde de calcium commencent à interpénétrer les amas de gel de C-S-H, comme on peut le voir sur la figure 2.18.

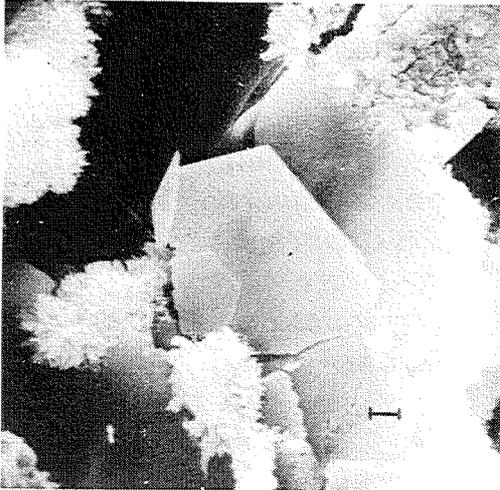


Figure 2.18 :

Micrographie prise au MEB illustrant de minces plaquettes de cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ croissant autour d'amas de gel de C-S-H de type I dans une pâte de ciment Portland ($E/C=0,6$, hydratée 5 jours à 24°C ; Diamond, 1976).

Finalement, lorsque la pâte atteint la maturité, il est de plus en plus difficile de distinguer les particules individuelles dans la masse des produits d'hydratation. On aperçoit des zones où l'hydroxyde de calcium domine, et d'autres où l'on distingue essentiellement du C-S-H de type III. L'aspect d'une surface fracturée est visible sur la figure 2.19 qui est très typique de ce que l'on voit dans des pâtes âgées. On peut occasionnellement trouver des pores et à certains endroits très limités du C-S-H de type I et II, mais ces derniers types ne sont pas du tout typiques des pâtes âgées.



Figure 2.19 :

Micrographie prise au MEB illustrant la structure typique au niveau micromorphologique d'une pâte de ciment à maturité montrant essentiellement du C-S-H de type III et des dépôts de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($E/C=0,6$, hydratée 179 jours à 6°C ; Diamond, 1976).

La formation des phases hydratées et le développement de la structure sont représentés schématiquement aux figures 2.20 et 2.21.

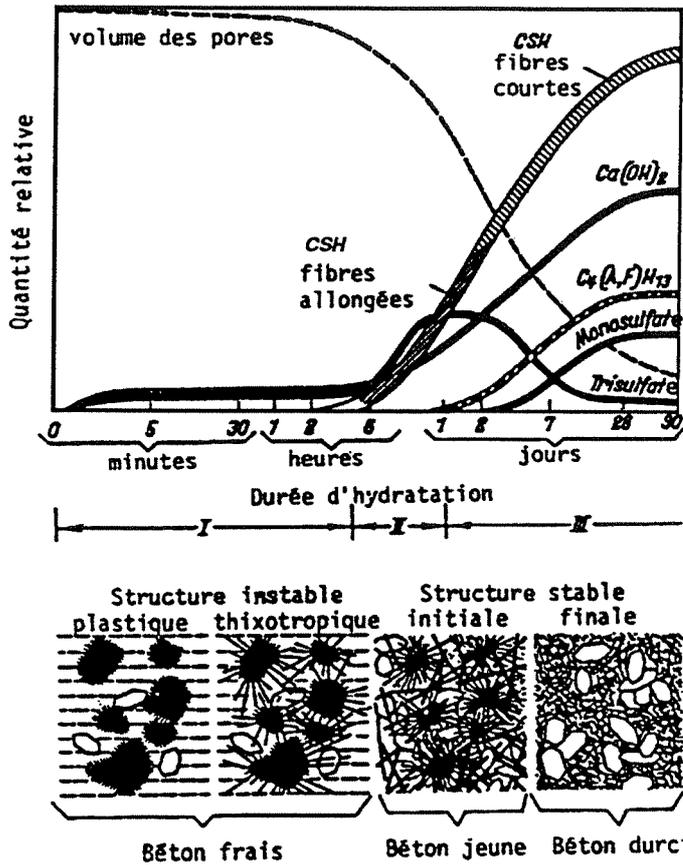


Figure 2.20 :

Diagramme schématique de la formation des phases hydratées et développement de la structure durant l'hydratation du ciment (Locher et al., 1976).

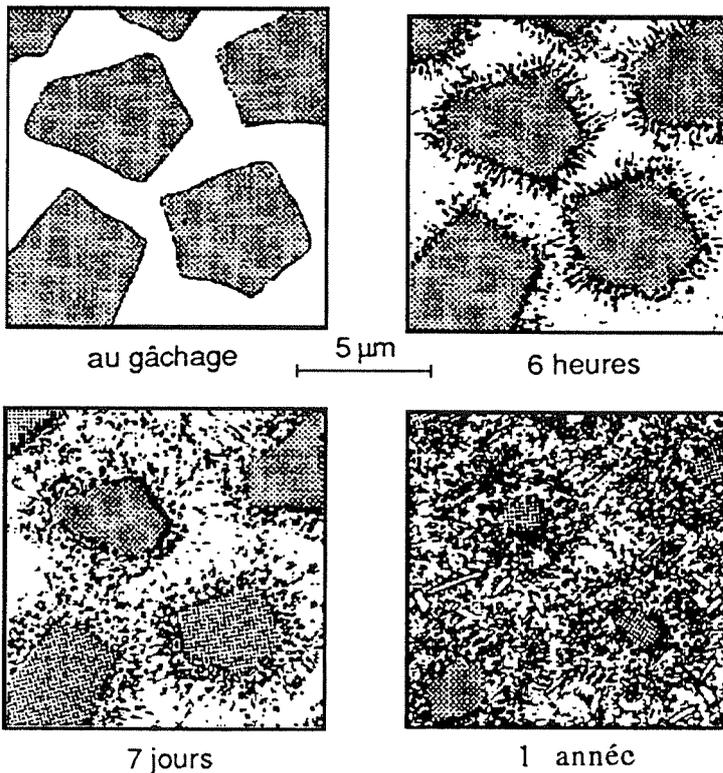


Figure 2.21 :

Développement de la structure dans une pâte de ciment en fonction du temps (Taylor, 1979).

2.2.4.2 Modélisation

Comme la structure exacte du C-S-H est inconnue, divers modèles ont été développés pour expliquer les propriétés des matériaux à base de ciment. Les modèles les plus importants ont été décrits par Wittmann (1982).

Les résultats de mesures d'isothermes d'adsorption ont servi de base au modèle proposé par Powers (1958). Une description schématique de ce modèle est donnée à la figure 2.22. D'après ce modèle, le gel de ciment est une substance rigide constituée de particules de taille colloïdale qui a une porosité caractéristique de 28%. La taille moyenne des pores est de 1,5 nm. Powers les appelle *pores du gel*; les pores capillaires sont sensiblement plus gros et ont été formés par l'eau de gâchage qui se trouvait entre les grains de ciment et n'ont pas été remplis par le gel. Les autres composants qui n'apparaissent pas sur la figure 2.22 sont les grains de ciment anhydre, les cristaux d'hydroxyde de calcium et l'air entraîné. Le matériau a une structure feuilletée et sa résistance est attribuée essentiellement aux forces de van der Waals. Powers classe les pores en deux catégories de tailles différentes. Ce point est particulièrement discutable, car la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment est continue.

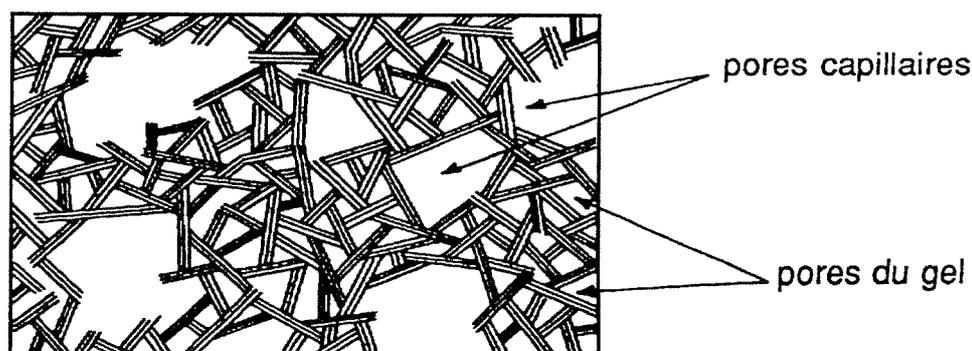


Figure 2.22 : Représentation schématique de la structure du gel de ciment (d'après Powers, 1960).

Selon le modèle de Powers, la teneur en pores de la pâte de ciment est égale à la teneur en eau évaporable. Cependant, la structure en feuillets des particules du gel suggère que peut-être une partie de l'eau évaporable se trouve entre les feuillets et peut être considérée comme faisant partie de la structure (eau du même type que celle que l'on trouve dans les zéolites). Cela implique que la teneur en pores de la pâte de ciment n'est pas égale au volume d'eau évaporable, mais est inférieure à ce dernier volume. L'existence d'eau interfeuillets et l'importance des mouvements de ce type d'eau sont à la base du modèle

de Feldman et Sereda (1970). La représentation schématique de ce modèle est donnée à la figure 2.23. Les particules de gel y sont décrites comme des feuillets "froissés" constitués de 2 à 4 couches de molécules. L'eau contenue dans le gel est soit de l'eau interfeuillets, soit adsorbée physiquement. Selon la température et la pression de vapeur d'eau de l'environnement, les espaces interparticulaires sont remplis d'eau ou non.

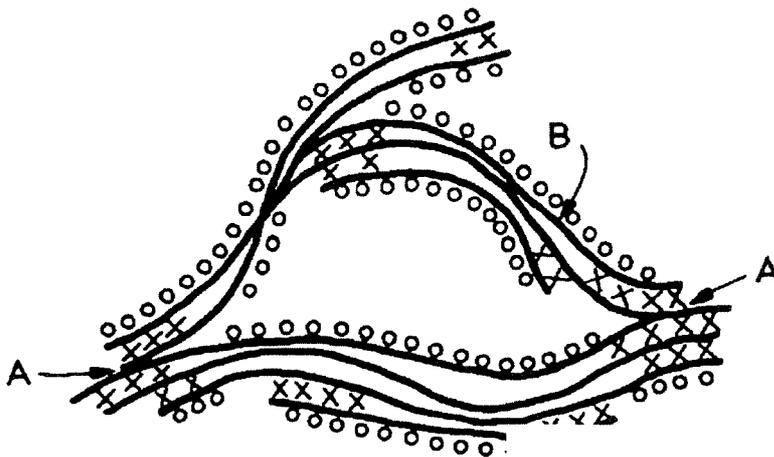


Figure 2.23 :

Microstructure du
gel de ciment
(Selon Feldman et
Sereda, 1970).

- A liaisons interparticules
- B feuillets de C-S-H
- X eau d'hydratation interfeuillets
- O eau adsorbée

Dans une tentative d'unifier les différents modèles, Kondo et Diamon (1974), Diamon et al. (1977) ont suggéré un nouveau modèle de la microstructure de la pâte de ciment durcie (figure 2.24). Dans ce modèle, on distingue les pores inter- et intra-cristallites et les pores entre les particules du gel. A la surface des pores intercristallites, on trouve l'eau adsorbée physiquement (selon le modèle de Powers). On trouve également de l'eau intercristallites qui peut être éliminée lors du séchage. Tous ces modèles ne donnent que des renseignements qualitatifs, mais ils sont utiles pour l'explication des phénomènes du fluage et retrait par exemple. D'autre part, un modèle purement physique, le modèle de Munich (Wittmann, 1976), qui considère le C-S-H comme un xérogel⁴ a prouvé son utilité pour le traitement quantitatif du retrait ou du fluage. Toutefois, la nature chimique du matériau ne peut pas être totalement ignorée et devrait être prise en considération dans des modèles plus précis (Young, 1982).

⁴ Un xérogel est une dispersion colloïdale d'un solide avec un peu d'eau; il est en général obtenu par séchage, comme par exemple le silicagel.

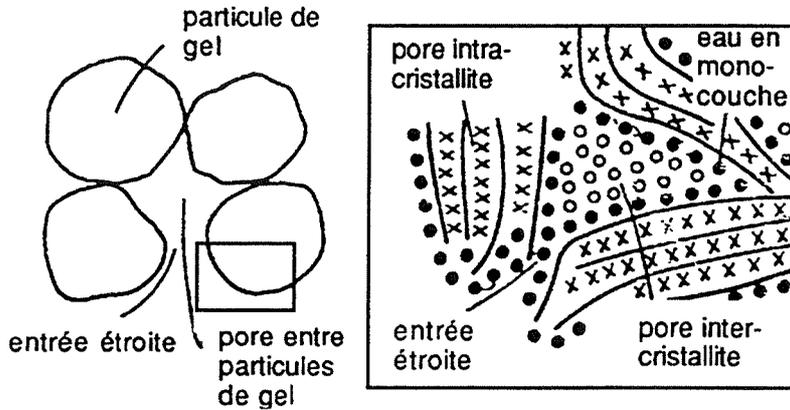


Figure 2.24 :
Modèle simplifié de la structure poreuse du C-S-H (Kondo et Diamon, 1972).

2.2.4.3 Les pores

La pâte de ciment durcie contient divers types de vides qui ont une influence importante sur ses propriétés. Les tailles typiques des vides et des phases solides sont représentées à la figure 2.25.

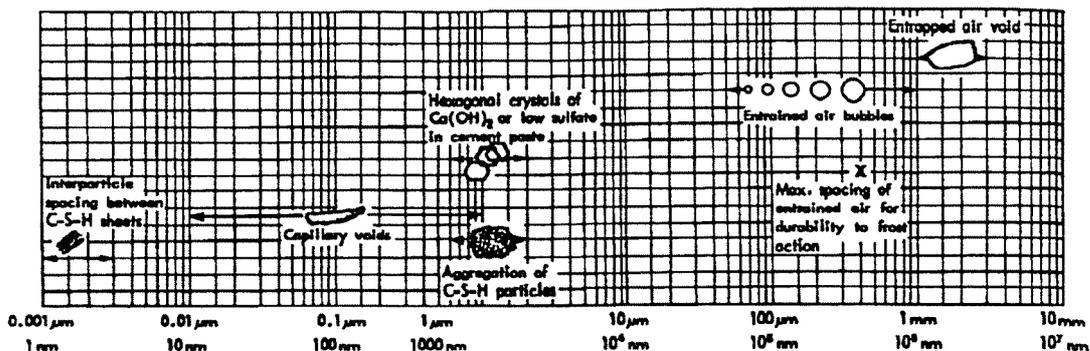


Figure 2.25:
Répartition dimensionnelle des solides et des pores dans la pâte de ciment durcie (Metha, 1986).

Les grands pores ont un diamètre supérieur à 5 μm et sont en général de forme sphérique, contrairement aux pores capillaires plus petits. Les grands pores sont constitués de pores d'air accidentel, dus à la non-élimination de cet air durant le compactage, et de pores d'air entraîné ou occlus, dont la taille est essentiellement comprise entre 50 et 200 μm , tandis que celle des pores d'air accidentel peut couramment atteindre 3 mm. Ces grands pores affectent de façon importante la résistance et la perméabilité de la pâte de ciment durcie.

Les pores capillaires représentent l'espace non rempli par les composés solides de la pâte de ciment durcie. Le volume total d'un mélange ciment-eau reste pratiquement inchangé durant le processus d'hydratation. La masse volumique apparente des produits d'hydratation est considérablement plus faible que celle du ciment anhydre; on peut estimer que 1 cm^3 de ciment Portland produit environ 2 cm^3 de produits d'hydratation lorsque l'hydratation est complète. On doit considérer que l'hydratation est un processus durant lequel l'espace occupé originellement par le ciment et l'eau, est remplacé au fur et à mesure de l'avancement de la réaction par les produits d'hydratation. L'espace qui n'est occupé ni par le ciment, ni par les produits d'hydratation, représente les pores capillaires. Le volume et la taille de ces capillaires sont déterminés par la distance initiale entre les particules de ciment anhydre dans la pâte de ciment fraîche (c'est-à-dire essentiellement du rapport eau/ciment) et du degré d'hydratation du ciment. Les pores capillaires sont subdivisés en trois classes de taille selon leurs influences sur les propriétés de la pâte de ciment durcie (tableau 2.5). Les macropores sont essentiellement présents dans les pâtes jeunes ou les pâtes avec un rapport eau/ciment élevé. Dans les pâtes bien hydratées, avec un rapport eau/ciment bas, ce sont les micropores qui dominent. Les pores interfeuilletés ou micropores ont un diamètre inférieur à 2,6 nm. Dans la littérature passée, on les appelait *pores du gel*. On doit les considérer comme faisant partie des phases solides des pâtes de ciment durcie. Selon Powers, la distance interfeuilletés ou intercouches est de 1,5 nm et représente 28% du volume de C-S-H. Selon le modèle de Feldman et Sereda, la distance interfeuilletés peut varier entre 0,5 et 2,5 nm. Les pores ou les vides de cette taille sont trop petits pour avoir une influence défavorable sur la résistance et la perméabilité. Cependant, l'eau dans ces petits pores peut être liée par des liaisons hydrogène et son élimination dans certaines conditions peut contribuer au retrait de dessiccation et au fluage.

Tableau 2.5 : Les pores de la pâte de ciment durcie.

Classification	diamètre	méthode d'analyse	origine	importance
GRANDS PORES	> 5 μm	microscopie optique	air entraîné, air occlus, mise en place défectueuse; excès d'eau de gâchage	limitent la résistance et la durabilité
PORES CAPILLAIRES				
- macropores	> 50 nm	porosimétrie au mercure	reste des vides remplis d'eau dans les pâtes fraîches	contrôlent la perméabilité et la durabilité
- mésopores capillaires	2,6-50 nm	porosimétrie au mercure; adsorption-désorption de gaz	reste des vides remplis d'eau ; les plus petits pores associés au C-S-H	effets capillaires; créent des contraintes lors du séchage
- micropores	< 2,6 nm	adsorption - désorption de gaz	associés au C-H-S	peuvent provoquer des effets de disjonction lors du séchage et de l'humidification.

Un exemple de distribution différentielle de la taille des pores de pâtes de ciment Portland avec trois différents rapports eau/ciment est donné à la figure 2.26. L'influence du temps d'hydratation est montrée sur la figure 2.27. On remarque, sur cette dernière figure, la diminution de la porosité totale avec le temps, ainsi que la disparition des plus gros pores. Il faut souligner que ce n'est pas la porosité totale, mais bien la

distribution de la taille des pores qui contrôlent la résistance, la perméabilité et les variations volumiques d'une pâte de ciment durcie.

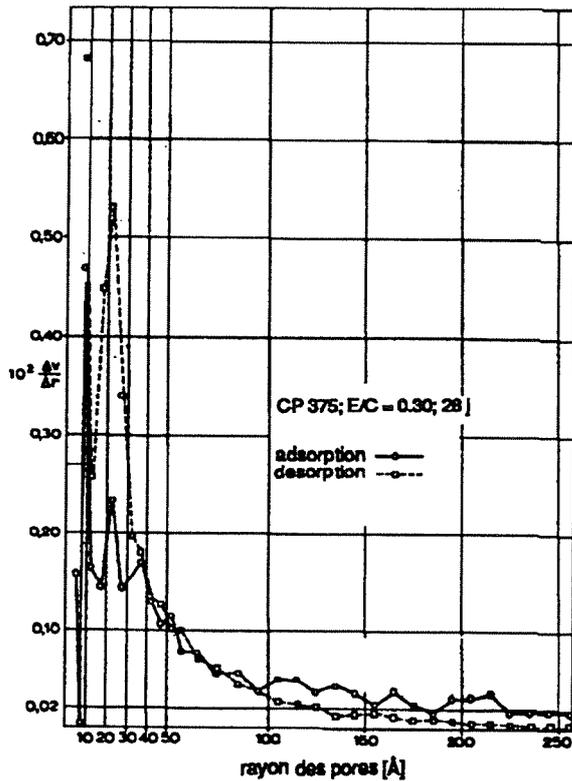


Figure 2.26 :

Distribution différentielle de la taille des pores calculée sur la base d'isothermes de sorption d'un béton de rapport eau/ciment = 0,3 (Wittmann et Englert, 1967).

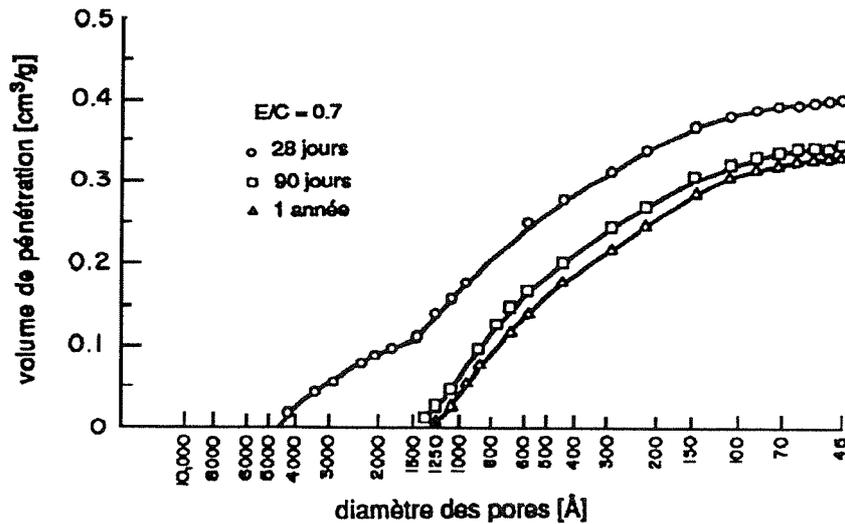


Figure 2.27: Distribution de la taille des pores de pâtes de ciment hydratées à 28 jours, 90 jours et une année, mesurée par porosimétrie au mercure (Metha et Manmohan, 1980).

Comme on la déjà vu, le volume des pores capillaires dans la pâte de ciment durcie dépend de la quantité d'eau de gâchage et du degré

d'hydratation du ciment. L'influence du rapport eau/ciment et du degré d'hydratation est montrée à la figure 2.28.

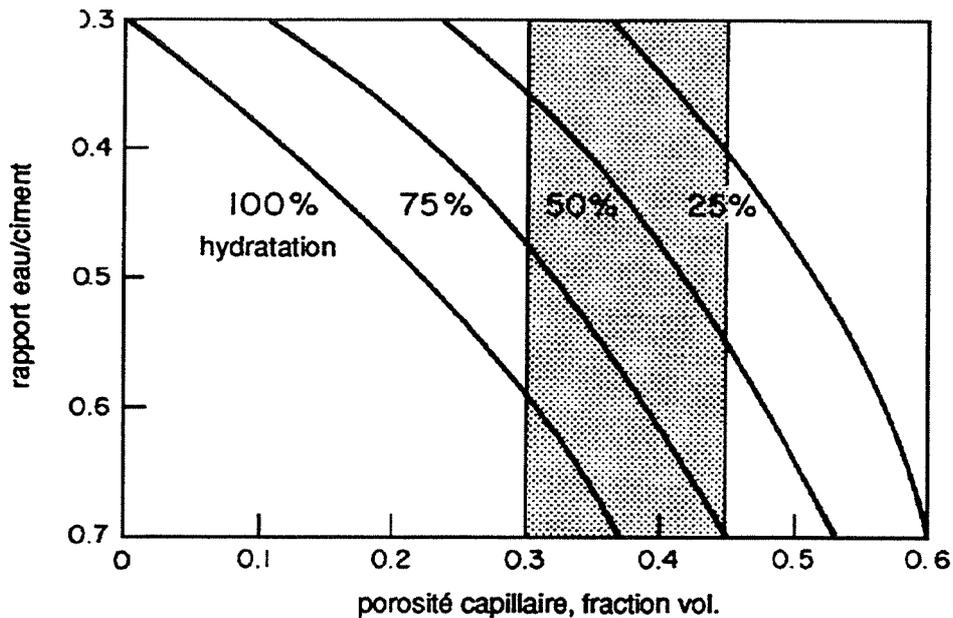


Figure 2.28: Influence du rapport eau/ciment et du degré d'hydratation sur la porosité de la pâte de ciment durcie. La zone ombrée montre le domaine typique de la porosité capillaire (Metha, 1986).

2.2.4.4 L'eau dans la pâte de ciment durcie

Lorsque l'on place une pâte de ciment saturée d'eau à une humidité relative inférieure à 100%, il y a perte d'eau; cette perte est continue jusqu'à une humidité nulle. Malgré ce fait, on définit couramment divers types d'eau.

L'équation de Kelvin ci-dessous, relie l'humidité relative au rayon du pore dans lequel la condensation capillaire a lieu :

$$RT \ln \left(\frac{P}{P_s} \right) = - 2 \gamma \frac{V_e}{r_k} \quad (\text{éq. 2.69})$$

où : R = cte des gaz parfaits = 8,31 J/K mol

T = température en K

P/P_s = humidité relative

γ = tension superficielle de l'eau = 72,75 · 10⁻³N/m (à 20°C)

r_k = rayon du pore [m]

V_e = volume molaire de l'eau = $18,05 \cdot 10^{-6}$ m³/mol (à 20°C)

Cette équation n'est valable que pour le cas de l'adsorption capillaire, c'est-à-dire dans les vides d'une taille supérieure à 5 nm. On peut dire qu'il s'agit de l'eau qui est libre de toute influence des forces attractives des surfaces des solides. Du point de vue du comportement de l'eau **capillaire**, il est possible de diviser l'eau de ce type en deux catégories : l'eau des grands vides (> 50 nm), qui peut être considérée comme eau libre, car son élimination ne provoque pas de variation de volume, et l'eau qui est retenue par tension capillaire, dans les petits capillaires (5 à 50 nm) et qui provoque le retrait lors de son élimination.

L'eau **adsorbée** est très proche de la surface du solide où elle est retenue par les forces attractives superficielles : c'est l'adsorption physique. Il a été suggéré que jusqu'à six couches de molécules d'eau (1,5 nm) peuvent être retenues par des liaisons hydrogènes. Comme l'énergie de liaison des molécules d'eau individuelle décroît avec leur éloignement de la surface du solide, une partie importante de l'eau adsorbée peut être éliminée lors du séchage à 30% h.r.. La perte de l'eau adsorbée est essentiellement responsable du retrait de dessiccation de la pâte de ciment durcie.

L'eau **interfeuillets** ou **intercouches** est associée à la structure du C-S-H. On peut supposer qu'une couche d'eau monomoléculaire se trouve entre les feuillets ou couches de C-S-H où elle est fortement liée par les liaisons hydrogène. Cette eau peut être éliminée par une forte dessiccation (inférieure à 11% h.r.). Le départ de cette eau entraîne un retrait considérable.

L'eau **chimiquement liée** fait partie intégrante de la structure des divers produits d'hydratation du ciment. Cette eau n'est pas éliminée par un séchage, mais par décomposition des hydrates lors du chauffage. Les divers types d'eau associés au C-S-H selon le modèle de Feldman-Sereda sont représentés à la figure 2.23.

2.2.4.5 L'auréole de transition

Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des bétons et mortiers dépendent non seulement de la matrice, des granulats et des proportions de chacun d'eux, mais également de leur liaison.

Dans le cas des granulats non poreux, on a pu mettre en évidence l'existence d'une auréole de transition, autour des granulats, de

composition différente de celle de la pâte de ciment durcie de la masse (Farran, 1956; Maso, 1982). Cette zone qui est souvent de cohésion plus faible, s'altère la première sous des actions mécaniques, physiques ou chimiques extérieures. L'auréole de transition joue donc un rôle important dans la durabilité du béton.

L'origine de l'auréole de transition est encore controversée. Elle pourrait trouver son origine dans les films d'eau qui entourent les granulats dans le béton frais. Cela se traduit par un rapport eau/ciment plus élevé à proximité des gros granulats que dans la matrice, donc par une porosité supérieure. Ensuite, il se forme, comme dans la matrice, de l'ettringite et de l'hydroxyde de calcium, formant de relativement gros cristaux qui constituent un squelette plus poreux que dans une pâte de ciment ou un mortier. Les cristaux d'hydroxyde de calcium (allongés) ont tendance à s'orienter perpendiculairement à la surface des granulats (voir 2.1.2.7). Finalement, du C-S-H faiblement cristallin se forme avec l'avancement de l'hydratation en même temps que de nouveaux cristaux plus petits d'ettringite et d'hydroxyde de calcium apparaissent dans les vides laissés dans le squelette créé par les premiers gros cristaux d'ettringite et d'hydroxyde de calcium. Une représentation schématique de l'auréole de transition est donnée sur la figure 2.29.

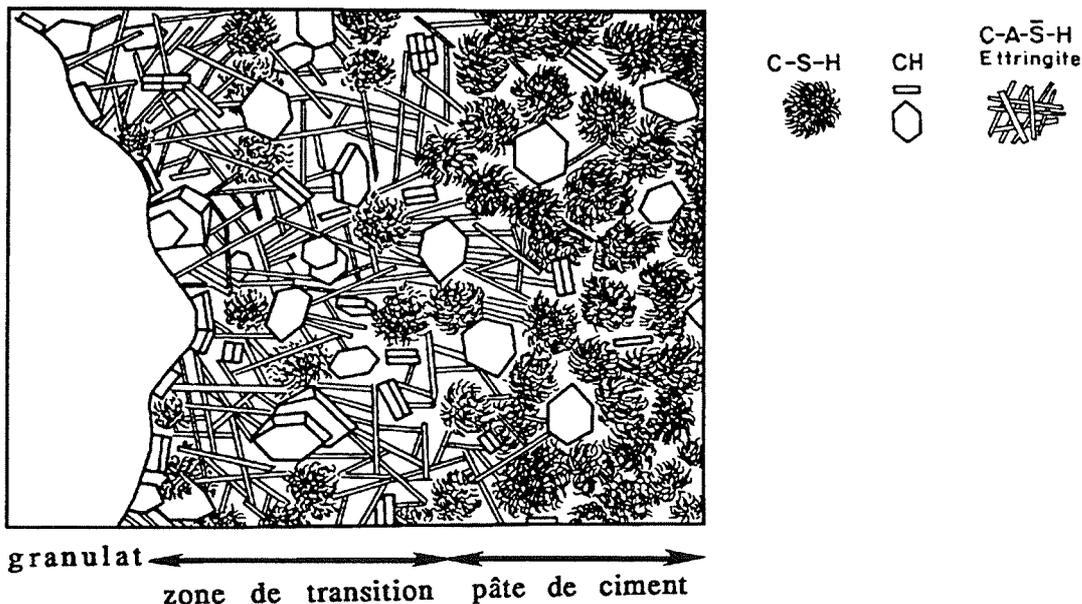


Figure 2.29:

Représentation schématique de l'auréole de transition entre la matrice et un granulat dans un béton (D'après Metha, 1986, p. 38).

En plus du volume élevé des vides capillaires et des cristaux d'hydroxydes de calcium, la faible résistance de l'auréole de transition est encore augmentée par la présence de micro-fissures qui apparaissent même avant que le béton soit mis en charge. Cependant, la

résistance de l'auréole de transition peut fortement augmenter avec l'âge, grâce à la cristallisation de nouveaux produits dans les vides dus à une réaction chimique lente de constituants de la pâte avec les granulats. Il pourrait se former des silicates hydratés et des carbo-aluminates. De telles réactions contribuent à l'augmentation de la résistance, car elles entraînent une diminution de la concentration en hydroxyde de calcium dans l'auréole de transition. Ces transformations ne devraient certainement pas rester sans conséquences sur les phénomènes de transport.

La présence de micro-fissures dans l'auréole de transition, à l'interface avec les armatures et les granulats grossiers, est la première raison pour laquelle le béton est plus perméable que la pâte de ciment ou le mortier correspondant (Metha, 1986, p. 40).

On a longtemps estimé que les auréoles de transition ou les zones interfaciales ne représentaient qu'un faible volume du béton jusqu'à une étude de Diamond et al. (1982) qui ont observé que le facteur d'espacement moyen entre les granulats n'était que de 75 à 100 μm . Avec une auréole de transition de l'ordre de 40 μm , l'essentiel de la pâte interstitielle se trouve dans une zone interfaciale.

L'analyse d'image de mesures d'électrons rétro-diffusés a permis à Scrivener et Pratt (1987), Scrivener et Gartner (1988) et Scrivener et al. (1988) de déterminer la porosité due aux pores $> 0,5 \mu\text{m}$ en fonction de la distance à un granulat. Ils ont observé une forte variation de porosité. Celle-ci, qui peut être de l'ordre de 30% à 2 μm d'un granulat, chute à environ 10% à 30 μm . La concentration en grains de ciment anhydre est très faible à proximité d'un granulat et croît pratiquement linéairement jusqu'à environ 30 μm . Selon Scrivener et al. (1988), la distribution de la taille des grains de ciment détermine l'épaisseur de l'auréole de transition.

D'une façon générale, on peut affirmer que plus la taille des granulats est élevée, plus le rapport local eau/ciment de l'auréole de transition est élevé, et par conséquent, plus le béton est perméable et moins résistant. C'est pourquoi, il faut réaliser des mesures de diffusion, non seulement sur des pâtes de ciment, mais également sur des mortiers et bétons, si l'on veut obtenir des prévisions réalistes grâce à un modèle numérique.

2.2.5 Quelques méthodes de caractérisation

2.2.5.1 Porosimétrie au mercure

Un moyen rapide d'analyser le système poreux dans une large gamme de tailles de pores est la porosimétrie au mercure. Le rayon maximum des grands pores pouvant être analysés est d'environ 300 μm , tandis que la limite inférieure est d'environ 2 nm.

La méthode est basée sur le fait que la pression nécessaire pour faire pénétrer le mercure dans les pores est inversement proportionnelle au rayon de ces pores. L'échantillon de masse connue est placé dans une cellule de capacité connue dans laquelle on fait le vide. Ensuite, on mesure le volume de mercure qui pénètre dans les pores de l'échantillon à différentes pressions convenablement choisies. On peut ainsi calculer le volume des pores de dimensions correspondantes, en admettant qu'un pore quelconque plus grand que tous ceux qui conduisent à lui, sera mesuré avec le pore le plus grand parmi ceux qui lui servent d'accès. Cette méthode attribue donc les pores à des classes de rayons plus petits que leur rayon réel. Dans la cellule sous vide, les seules forces résistantes à la pénétration du mercure sont les forces capillaires. La pression capillaire P est donc égale à la pression du mercure. En admettant que le ménisque du mercure est sphérique, le rayon du pore r est donnée par l'équation de Laplace :

$$r = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{P} \quad (2.7)$$

θ est l'angle de contact du mercure avec les parois des pores. D'après Winslow et Diamond (1970), cet angle varie entre 116° et 130° suivant le mode de séchage de l'échantillon. D'après Jouenne (1979, p. 540), il est pratiquement de 140° pour tous les matériaux à base de silicates. Une récente étude systématique de Cook et Hover (1991) a montré que cet angle pouvait varier entre 139° et 150° pour la pâte de ciment durcie.

γ est la tension superficielle du mercure. Elle est égale à 0,484 N/m à 25°C .

Cette technique permet également de déterminer la distribution surfacique des pores (par exemple avec l'hypothèse de pores cylindriques), les masses volumiques apparentes et absolues et donc la porosité.

2.2.5.2 Surface spécifique selon BET

Brunauer, Emmet et Teller (1938) ont proposé un modèle d'adsorption multicouches des gaz sur les surfaces solides, basé sur la théorie de la polarisation et en admettant que les mêmes pores qui provoquent la condensation sont également responsables de l'adsorption.

L'équation de BET peut prendre la forme linéaire suivante :

$$\frac{P}{V (P_S - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c - 1}{V_m \cdot c} \frac{P}{P_S} \quad (\text{éq. 2.8})$$

où :

P_S : pression de vapeur de saturation de l'adsorbat [Pa]

P : pression de vapeur de l'adsorbat [Pa]

V : masse adsorbée à la pression P [g]

V_m : masse d'adsorbat nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire par unité de masse du solide [-]

c : constante liée à l'énergie d'adsorption [-]

Les valeurs de V_m et c sont obtenues par régression linéaire. En général, la relation est linéaire pour des P/P_S de 0,05 à 0,35.

La surface spécifique BET S [m^2/g] est obtenue par la relation :

$$S = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{M} \quad (\text{éq. 2.9})$$

où :

N : nombre d'Avogadro, $6,023 \cdot 10^{23}$ [mol^{-1}]

σ : aire occupée par une molécule d'adsorbat, $1,14 \cdot 10^{-19}$ [m^2] pour l'eau.

M : masse molaire de l'adsorbat, 18,0 [g/mol] pour l'eau.

Les gaz les plus utilisés sont l'azote, l'argon et le krypton. Les gaz rares ont été choisis pour leur inertie chimique et leur forme sphérique. Toutefois, avec les matériaux à base de ciment, il est judicieux d'utiliser la vapeur d'eau, car par exemple l'azote ne peut pas pénétrer dans les pores de type "bouteille à encre" ("ink bottle pore") à cause de sa taille supérieure et surtout à cause de sa vitesse de diffusion qui est environ

50 fois inférieure à celle de l'eau, de par les différences de température à laquelle les isothermes sont mesurées (77 K contre 293 K par exemple). Les deux raisons données ci-dessus ont été avancées par Hagymassy et al. (1972) pour expliquer certaines différences constatées avec divers adsorbats. Un exemple d'isothermes de sorption est montré sur la figure 2.30.

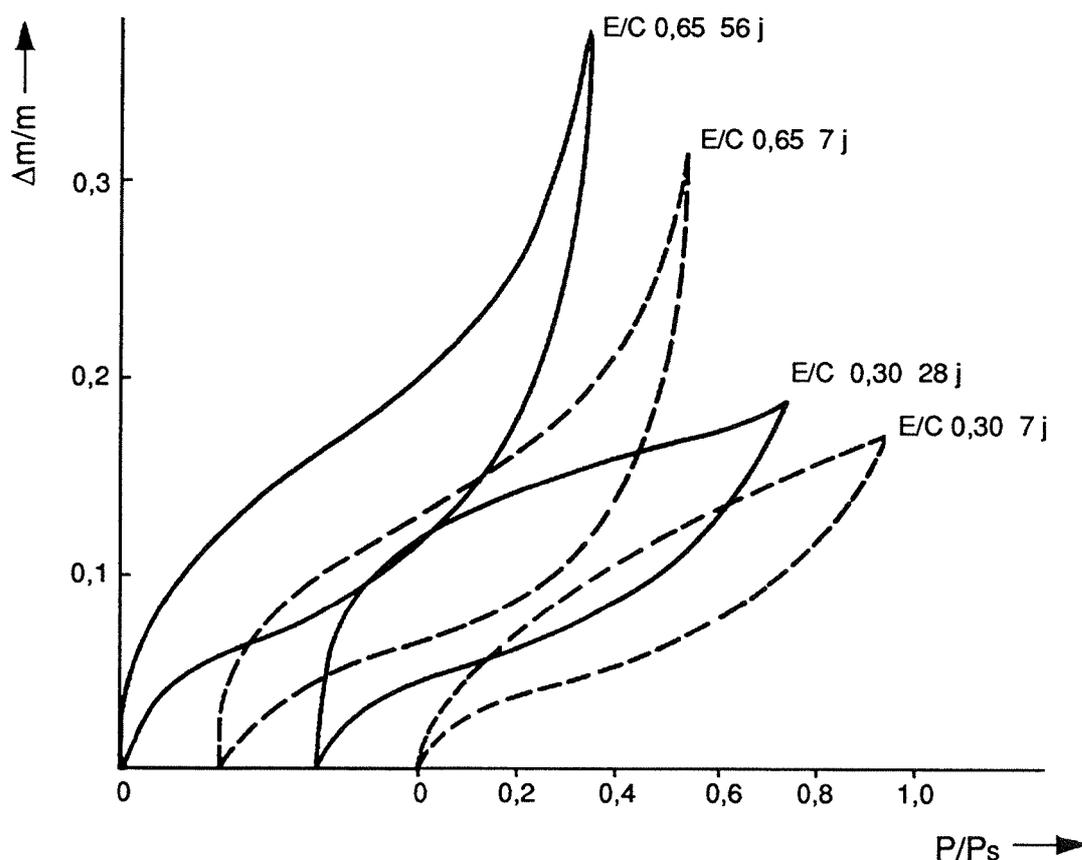


Figure 2.30:

Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur des pâtes de ciment Portland de E/C 0,30 et 0,65, mesurées après deux temps d'hydratation. En abscisse, la pression relative est décalée de 0,2 P/Ps pour améliorer la présentation des courbes successives. En ordonnée, on a représenté l'augmentation de masse due à l'adsorption d'eau, par rapport à la masse initiale (Wittmann, 1977).

La constante c est approximativement égale à $e^{(\Delta H_1 - \Delta H_2)/RT}$ où ΔH_1 est l'enthalpie moyenne d'adsorption et ΔH_2 l'enthalpie de condensation. ΔH_1 peut être calculé si l'on a déterminé l'isotherme d'adsorption à plusieurs températures et si l'on admet que $\Delta H_1 - \Delta H_2$ est indépendant de la température, ce qui est approximativement le cas. En admettant que V_m varie avec la température comme $d_L^{2/3}$ (où d_L est la densité de

l'adsorbat à l'état liquide), on peut calculer des isothermes d'adsorption à d'autres températures.

2.2.5.3 *Analyse des méso- et micropores*

2.2.5.3.1 *Méthodes avec modèle de pores*

Barrett, Joyner et Halenda (1951) ont décrit une méthode d'estimation du volume et de la surface des corps poreux accessibles aux molécules de différentes tailles, à partir des isothermes de sorption. Cette méthode, parfois désignée par le sigle BJH, est basée sur :

- L'équation de Kelvin
- L'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative : t (P/P_0)
- Un modèle de pores (cylindres ou plans parallèles).

L'équation de Kelvin (voir 2.2.4.4) n'est valable que dans le cas d'adsorption capillaire et ne doit être utilisée en principe que pour des pressions relatives correspondantes à l'hystérèse d'une isotherme de désorption.

L'épaisseur statistique t de la couche adsorbée est calculée à partir d'une isotherme mesurée sur un solide de même composition chimique que celui étudié, mais non poreux.

En appliquant l'équation de Kelvin à une isotherme de sorption, on peut tracer le volume cumulé des pores $V = f(r_k)$ ayant un rayon supérieur au rayon de Kelvin r_k . En fait, le rayon réel des pores r_p est supérieur au rayon de Kelvin. Pour des pores cylindriques on a $r_p = r_k + t$ et pour des pores plans parallèles : $d_p = r_k + 2t$.

La méthode de calcul proposée par Barrett, Joyner et Halenda fait appel à une constante, choisie plus ou moins arbitrairement. C'est pourquoi Pierce (1953) a proposé une nouvelle méthode simplifiée donnant des résultats équivalents.

2.2.5.3.2 *Méthode sans modèle de pores*

Toutes les méthodes employées jusqu'à un article de Brunauer, Mikhail et Bodor (1967) étaient basées sur des modèles idéalisant la forme des pores. La validité des hypothèses n'avait donc jamais pu être évaluée précisément. Les auteurs cités ont proposé une méthode permettant d'obtenir les distributions du volume et de la surface des pores sans

faire aucune hypothèse sur leur forme. Ils utilisent la notion de rayon hydraulique r_h au lieu du rayon de Kelvin. Le rayon hydraulique est égal à V/S où V est le volume d'un groupe de pores et S la surface des parois de ces pores. Le volume est obtenu de manière traditionnelle à partir des isothermes de sorption, tandis que la surface est calculée à partir des isothermes selon une nouvelle méthode. Les volumes, surfaces et rayons hydrauliques ainsi obtenus sont des propriétés des "coeurs" de groupes de pores. Le "cœur" étant défini comme la partie non remplie d'un pore qui contient un film adsorbé sur ses parois. La surface des parois des pores est calculée grâce à l'équation de Kieselev; l'équation de Kelvin étant un cas particulier de cette dernière équation. Toutefois, la méthode n'est pas totalement exempte d'hypothèses sur la forme des pores, car elle fait appel à une correction due à l'épaisseur adsorbée sur les parois liée à la forme des pores. Toutefois, cette correction est identique pour des pores plans parallèles ou cylindriques.

On peut remarquer que pour des pores cylindriques, le rayon hydraulique est égal à la moitié du rayon du cylindre. On ne peut donc comparer directement une distribution de la taille des pores selon BJH et cette méthode, si les rayons respectifs sont les rayons de cylindres et le rayon hydraulique.

2.2.6 Quelques particularités liées à d'autres types de ciments que le ciment Portland

De façon générale, les ciments pouzzolaniques demandent plus d'eau de gâchage que le ciment Portland pour obtenir la même consistance. Cette demande en eau augmente avec la teneur en pouzzolane et sa finesse. Selon Cook (1986), il y a un certain consensus dans la littérature pour affirmer que l'addition de pouzzolane augmente la porosité totale. Cependant, plus la réaction pouzzolanique progresse, plus on remarque une augmentation des pores fins au détriment des grands pores. Comme ce sont ces grands pores (>50 nm) qui influencent notablement la résistance, la perméabilité et finalement la durabilité, les bétons confectionnés avec de tels ciments sont fréquemment moins perméables et plus durables que des mêmes bétons au ciment Portland. Toutefois, il faut assurer une longue cure aux bétons au ciment pouzzolanique pour que ces avantages se manifestent.

Ces constatations ont été faites avec toutes les pouzzolanes, que ce soit la fumée de silice condensée, des cendres de balle de riz ou des cendres volantes. Les effets bénéfiques étant notablement plus marqués pour les pouzzolanes les plus actives.

Les bétons au ciment au laitier, contenant plus de 70% de laitier, sont pratiquement imperméables aux ions Cl^- et alcalins (Smolczyk 1980). La résistance à la diffusion augmente considérablement avec la teneur en laitier. Cette propriété est de première importance pour la résistance à la corrosion du béton armé ainsi que pour la prévention des réactions silico-granulats. De même, l'imperméabilité des bétons au ciment au laitier augmente considérablement avec la teneur en laitier. Avec ce type de ciment, ce n'est pas la porosité totale, qui dépend fortement du rapport E/C, qui est décisive, mais la distribution de la taille des pores. Plus la quantité de macropores est faible, plus c'est favorable. Cela signifie que la taille moyenne des pores d'une pâte de ciment au laitier est plus basse que celle d'un ciment Portland.

2.3 DIFFUSION DES GAZ DANS UN MILIEU POREUX

2.3.1 Loi de Fick

La première loi de Fick décrit phénoménologiquement le processus de diffusion unidimensionnel :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{éq. 2.10})$$

où J est la densité du flux de gaz, dc/dx le gradient de concentration et D le coefficient de diffusion.

On écrit parfois cette même loi sous la forme :

$$n = -D S \frac{dc}{dx} \quad (\text{éq. 2.11})$$

où n est le flux de gaz et S la surface à travers laquelle la diffusion se produit.

Cette équation définit le coefficient de diffusion de deux gaz diffusant l'un dans l'autre sans obstacle. Si la diffusion est gênée par un milieu poreux, les gaz doivent diffuser à travers le réseau poreux du matériau. La distance nécessaire pour traverser le matériau est plus longue que dans le cas de la diffusion non gênée. On définit alors la tortuosité comme la distance que les molécules de gaz doivent parcourir pour traverser le matériau divisée par son épaisseur⁵. Ainsi, on définit un

⁵ Cette définition de la tortuosité doit être considérée actuellement comme simplifiée et est très insuffisante pour décrire un modèle de pores complexes.

coefficient de diffusion effectif pour un échantillon qui a l'épaisseur effective :

$$J = D_{\text{eff}} \frac{\Delta c}{d} \quad (\text{éq. 2.12})$$

où d est l'épaisseur du matériau poreux représentatif. L'épaisseur représentative est définie comme l'épaisseur minimum pour laquelle D_{eff} est indépendant de d .

Considérons une section S d'un matériau poreux traversé par des capillaires dont la section est S_c . Le rapport de la surface totale et de la surface des capillaires est :

$$\mu_s = \frac{S}{S_c} \quad (\text{éq. 2.13})$$

avec $S_c = \sum_i S_i$.

Si l'on a un réseau de capillaires et que l'on appelle l_c la longueur moyenne des capillaires et l l'épaisseur du matériau poreux, on a pour une série n des capillaires de longueur l_i :

$$l_c = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n l_i \quad (\text{éq. 2.14})$$

et on peut écrire le rapport suivant :

$$\mu_l = \frac{l_c}{l} \quad (\text{éq. 2.15})$$

où μ_l est la tortuosité. La représentation schématique de ce modèle est donnée à la figure 2.31.

D'une façon générale, on définit la tortuosité de la façon suivante: $D_{\text{eff}} = \bar{D} \varepsilon / \mu_l$; \bar{D} étant la moyenne des coefficients de diffusion $D(r_i)$ de tous les pores de rayon r_i et ε la porosité. Il existe donc dans le cas général, plusieurs valeurs de μ_l si l'on considère des groupes de pores de rayons r_i (Carniglia, 1986). Cette définition de la tortuosité prend en compte aussi bien un allongement du chemin qu'une variation du rayon des capillaires.

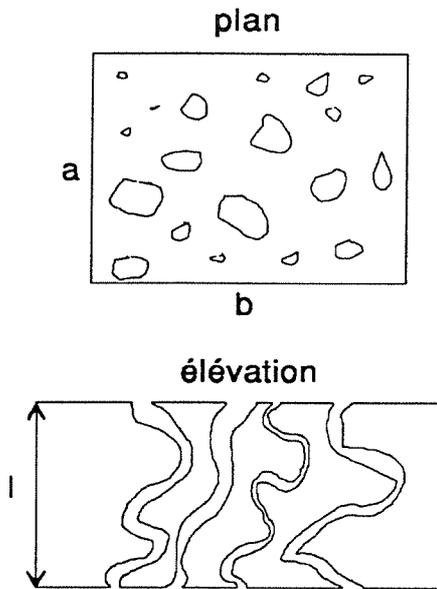


Figure 2.31 :

Représentation schématique d'un système poreux illustrant la tortuosité des pores.

On peut définir le coefficient de résistance à la diffusion μ du matériau de la façon suivante :

$$\mu = \mu_s \cdot \mu_l \quad (\text{éq. 2.16})$$

μ est un nombre sans dimension qui indique de combien de fois le flux n (éq. 2.11) est plus petit lorsque la diffusion se produit à travers la surface réduite S_c et le chemin allongé l_c au lieu de la surface totale S et de l'épaisseur l . D'après ce modèle, μ n'est défini strictement que pour un matériau poreux. Cependant, on peut facilement étendre cette définition et dire que μ indique également combien de fois un matériau est plus résistant à la diffusion qu'une couche d'air dans les mêmes conditions.

Le coefficient de la résistance à la diffusion peut être déterminé pratiquement pour tous les matériaux en déterminant le coefficient de diffusion.

D'après l'équation 2.12 et la définition de la résistance à la diffusion, on peut écrire :

$$\mu = \frac{J_a \cdot l_a}{J_p \cdot l_p} = \frac{D_a}{D_p} \quad (\text{éq. 2.17})$$

avec J_a : densité de flux du gaz diffusant dans l'air

l_a : épaisseur de la couche d'air

J_p : densité du flux du gaz diffusant dans le matériau

l_p : épaisseur du matériau poreux

D_a, D_p : coefficients de diffusion du gaz dans l'air et dans le matériau poreux.

La résistance à la diffusion R d'un matériau multicouches, dont l'épaisseur des couches i est l_i , est la suivante :

$$R = \sum_i \mu_i \cdot l_i \quad (\text{éq. 2.18})$$

Dans la littérature, il est rare de trouver les valeurs de coefficients de diffusion. Ce sont plutôt les coefficients de résistance à la diffusion qui sont indiqués.

2.3.2 Mécanismes

En réalité, les processus de diffusion dans les capillaires sont complexes et il est possible de distinguer au moins trois différents mécanismes de transport (Daerr et Ludwig, 1973; Lawrence, 1981; Smith, 1981) :

- Aussi longtemps que les dimensions des pores sont inférieures au libre parcours moyen des molécules de gaz, la diffusion dite de Knudsen prédomine. Les collisions entre molécules sont négligeables par rapport à celles des molécules avec les parois des capillaires. Le mécanisme de transport est le même pour des gradients de pression partielle ou totale, ce qui entraîne l'identité des coefficients de diffusion et de perméabilité. Pour des pores cylindriques, le coefficient de diffusion de Knudsen D_k est :

$$D_k = \frac{2}{3} \bar{c} r \quad (\text{éq. 2.19})$$

où \bar{c} est la vitesse moléculaire moyenne et r le rayon du capillaire. La vitesse moléculaire moyenne est :

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M}} \quad (\text{éq. 2.20})$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température et M la masse molaire.

- Dans les pores où le libre parcours moyen des molécules de gaz est dix fois plus petit que le diamètre des pores, la diffusion dite normale prédomine. Les molécules de gaz se déplacent par collision l'une contre l'autre. Ce type de diffusion n'a lieu que si la pression totale est la même aux deux extrémités des capillaires. Le coefficient de diffusion normale D_n est :

$$D_n = \frac{1}{3} \bar{c} \lambda \quad (\text{éq. 2.21})$$

où λ est le libre parcours moyen qui est donné par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{R T}{N \pi d^2 P} \quad (\text{éq. 2.22})$$

où N est le nombre d'Avogadro, d le diamètre moléculaire et P la pression.

Pour les pores de diamètre intermédiaire de même ordre de grandeur que le libre parcours moyen, Weeler (1951) a proposé une équation semi-empirique:

$$D_m = \frac{1}{3} \bar{c} \lambda [1 - \exp(-2r/\lambda)] \quad (\text{éq. 2.23})$$

Scott et Dullien (1962) ont proposé pour le domaine intermédiaire l'équation:

$$\frac{1}{D_m} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_n} \quad (\text{éq. 2.24})$$

de laquelle on dérive:

$$D_m = \frac{D_n}{1 + \lambda/2r} \quad (\text{éq. 2.25})$$

Pour des calculs plus précis, on pourra se reporter à Smith (1981) qui propose d'autres équations qui ont été appliquées à des catalyseurs.

- En plus des deux mécanismes déjà mentionnés, la diffusion de surface peut se produire en même temps. Si les surfaces des pores sont actives et permettent donc l'adsorption de gaz, le gaz peut

diffuser le long des parois des pores par une succession de réactions d'adsorption-désorption d'un site actif à un autre. Dans les très grands pores, ce type de diffusion devient négligeable.

Lorsque la force motrice est un gradient de concentration, les gaz sont transportés par diffusion. Si l'on est en présence d'un gradient de pression absolue et non plus partielle comme dans la diffusion, on parle alors de perméation. Dans ce dernier cas, la loi de Darcy ou plutôt celle plus générale de Hagen-Poiseuille, s'applique en tenant compte de la compressibilité du fluide.

Les considérations précédentes sont valables pour un matériau poreux dont les pores sont vides. Or, nous avons vu (2.2.4.4) que, en fonction de l'humidité relative de l'environnement, les pores étaient plus ou moins remplis d'eau. Si l'on considère la représentation schématique de la figure 2.32, on constate que pour une humidité élevée, certains pores capillaires sont remplis d'eau. Dans ce dernier cas, la diffusion ne peut plus se faire à l'état gazeux. Pour traverser l'échantillon, les molécules à l'état gazeux doivent se dissoudre avant de diffuser. La diffusion à l'état liquide est environ 10'000 fois plus lente qu'à l'état gazeux. On peut donc s'attendre à d'importantes variations de vitesse de diffusion de gaz dans un milieu à porosité capillaire importante en fonction de la teneur en eau de ce milieu.

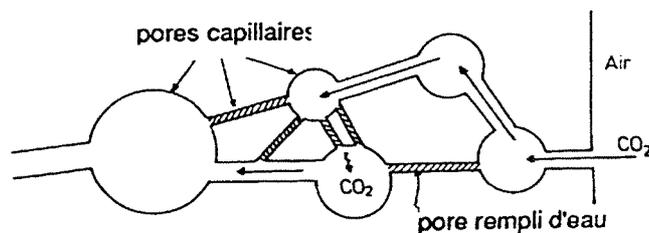


Figure 2.32:

Représentation schématique de la diffusion du CO₂ dans le béton. Le système des grands capillaires qui ne sont pas remplis d'eau permettent le transport à l'état gazeux. Le système est parfois interrompu par des petits capillaires remplis d'eau où les gaz doivent diffuser, ce qui ralentit le transport (Tuuti, 1982, p. 32).

2.3.3 Méthodes de mesure

Les coefficients de diffusion effectifs de gaz dans les solides sont couramment mesurés sur des catalyseurs. L'appareil le plus usuel, de type flux stationnaire est représenté, schématiquement à la figure 2.33 pour l'étude de la diffusion de O₂ et N₂. Dans ce cas, l'équation de la densité de flux de l'espèce A peut être écrite ainsi:

$$J = - D_{\text{eff}} \frac{dc_A}{dx} = - \frac{P}{RT} D_{\text{eff}} \frac{dy_A}{dx} \quad (\text{éq. 2.26})$$

où P est la pression, c_A la concentration et y_A la fraction molaire de A.

En admettant que D_{eff} est indépendant de la concentration, on peut écrire après intégration:

$$J = - \frac{P}{RT} D_{\text{eff}} \frac{\Delta y_A}{\Delta x} \quad (\text{éq. 2.27})$$

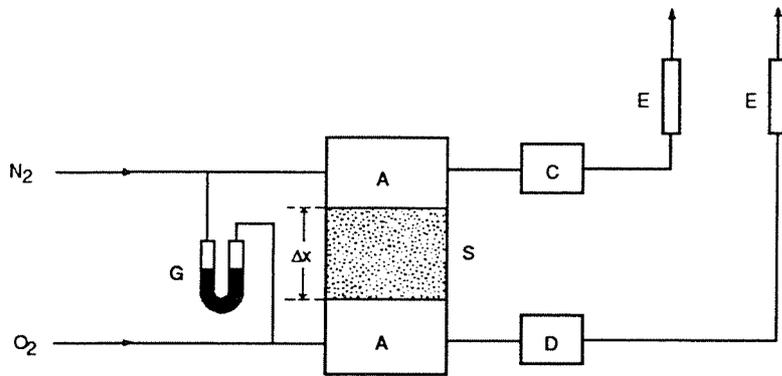
où Δx est l'épaisseur de l'échantillon. Si l'on connaît la concentration de l'espèce A de part et d'autre de l'échantillon, et les flux gazeux, on peut calculer le coefficient de diffusion effectif. Les méthodes dynamiques ont également été utilisées. Par exemple, on introduit brusquement une impulsion du composé A dans un flux d'hélium traversant la chambre supérieure de l'équipement montré sur la figure 2.34. Un flux d'hélium pur traverse également la chambre inférieure. Une certaine quantité de composé A introduit lors de l'injection rapide va diffuser à travers l'échantillon poreux. Sa concentration pourra être mesurée dans le flux inférieur comme une réponse à l'injection. Pour des flux élevés d'un composé non adsorbé, la diffusivité effective peut être calculée au moyen de la formule suivante (Doğu et Smith, 1975):

$$D_{\text{eff}} = \frac{(\Delta x)^2 \cdot \varepsilon}{6 t_R} \quad (\text{éq. 2.28})$$

où t_R est le temps de rétention du composé A dans l'échantillon. On l'obtient à partir de la mesure de la réponse à l'impulsion $c_A(t)$ par l'équation:

$$t_R = \frac{\int_0^{\infty} c_A(t) t dt}{\int_0^{\infty} c_A(t) dt} \quad (\text{éq. 2.29})$$

où c_A est la concentration en fonction du temps, ε la porosité et Δx l'épaisseur de l'échantillon.



- A: chambre de mélange
- C: détecteur pour déterminer la composition de O₂ dans N₂
- D: détecteur pour déterminer la composition de N₂ dans O₂
- E: débitmètres
- S: échantillon
- G: jauge d'égalisation de pression

Figure 2.33:

Appareil de mesure de la vitesse de diffusion à pression constante dans un matériau poreux (D'après Smith, 1981).

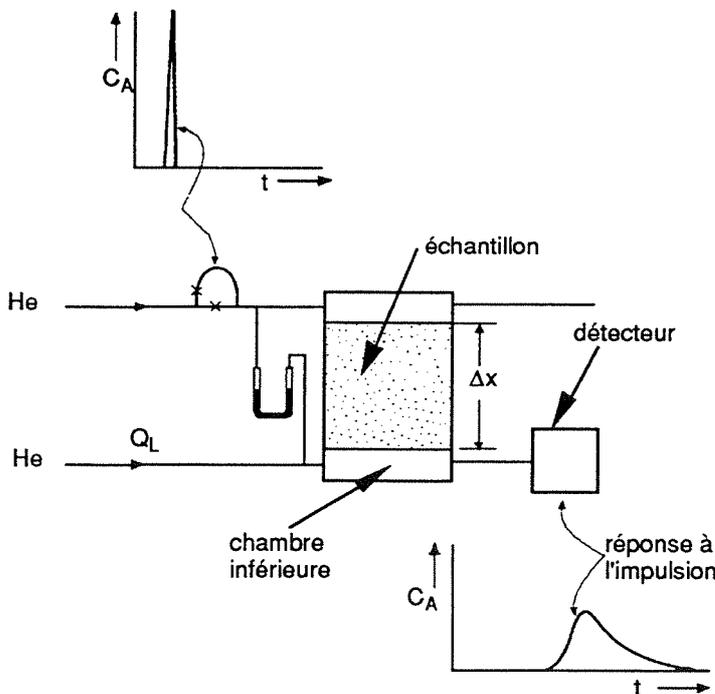


Figure 2.34 :

Méthode de mesure dynamique de la diffusion dans les matériaux poreux (D'après Smith, 1981).

D'autres équations ont été développées aussi bien pour des matériaux adsorbants que pour des flux plus lents. La comparaison des mesures de diffusivité selon les méthodes stationnaires ou non-stationnaires peut en principe fournir des informations sur la structure poreuse. Par exemple, les pores en "cul-de-sac" n'interviennent pas dans la méthode stationnaire, mais influencent les résultats des expériences dynamiques. Divers auteurs ont mesuré la diffusivité de gaz à travers des matériaux à base de ciment. Zağar (1967), Därr et Ludwig (1973), Tuuti (1982),

Hurling (1984), puis Papadakis et al. (1991d) ont mesuré la diffusivité de divers gaz, mais essentiellement de N_2 et O_2 selon la méthode stationnaire ci-dessus.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature de mesures effectuées selon la méthode dynamique décrite ici. Cependant, une méthode dynamique, mais différente, a été utilisée par Houst et Wittmann (1986) pour mesurer la diffusivité de bétons cellulaires autoclavés. Cette méthode a été perfectionnée et utilisée pour cette étude. Elle est décrite en détail dans la partie expérimentale ci-après.

2.4 CARBONATATION DE LA PATE DE CIMENT DURCIE

2.4.1 Introduction

Comme on l'a déjà vu (2.1.2), l'hydratation du ciment Portland conduit à la formation d'une solution basique dans les pores des pâtes de ciment, par la présence d'hydroxydes de calcium, sodium et potassium. Lorsque la pâte de ciment durcie sèche, de l'air pénètre dans le système poreux plus ou moins rempli d'eau.

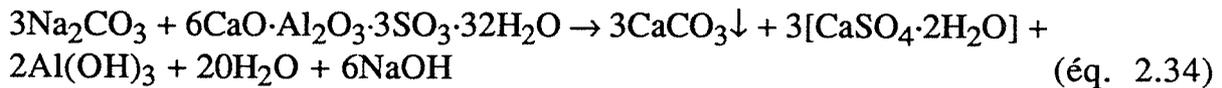
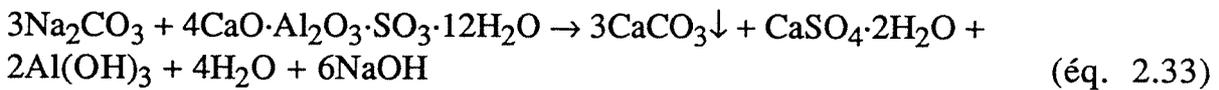
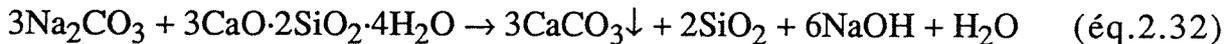
L'air contient en moyenne 0,033% de gaz carbonique (CO_2) en volume (Stumm et Morgan, 1981). Le gaz carbonique réagit avec les hydroxydes pour former des carbonates. C'est cette réaction de neutralisation de bases (les hydroxydes), par un acide (le gaz carbonique) qu'on nomme carbonatation. En réalité, tous les composés du ciment, anhydres ou hydratés, peuvent réagir et se carbonater, à l'exception du gypse.

La carbonatation des pâtes de ciment, mortiers et bétons a une influence bénéfique sur de nombreuses de leur caractéristiques mécaniques, chimiques et physiques. Cependant, lorsque le matériau est renforcé par des armatures métalliques, de sérieux problèmes peuvent apparaître. D'autre part, la carbonatation des matériaux à base de ciment provoque une diminution de volume qui peut conduire à la fissuration et à l'affaiblissement de la structure. Après avoir décrit en détail les mécanismes de la carbonatation, nous verrons ses conséquences sur les propriétés du matériau béton, ainsi que quelques méthodes de mesure.

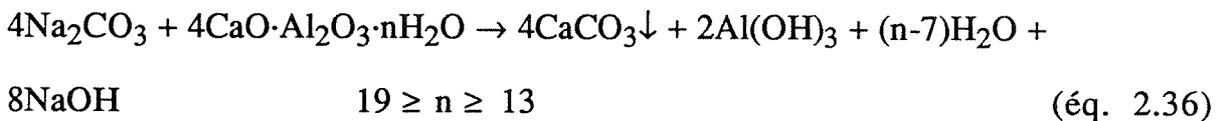
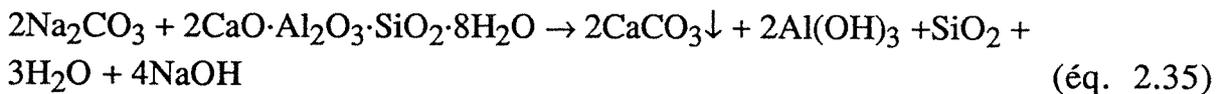
2.4.2 Mécanismes de carbonatation

2.4.2.1 Les réactions chimiques

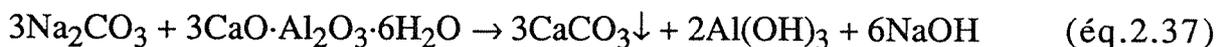
La carbonatation est un processus physico-chimique complexe qui met en jeu des réactants et réactifs à l'état gazeux (CO_2 , H_2O), dissous (CO_2 , OH^- , etc.) et solide (les composés anhydres et hydratés du ciment Portland. Les équations globales suivantes décrivent la carbonatation des principaux composés résultant de l'hydratation des ciments Portland :



Les équations correspondantes pour les deux principaux composés hydratés des laitiers à part le C-S-H sont :



La carbonatation du ciment alumineux hydraté et âgé est représentée par l'équation 2.37 :



si l'on ne considère que la phase la plus stable. AH_3 , l'autre phase stable ne se carbonate pas.

2.4.2.2 Description du processus

La carbonatation des ciments Portland se fait avec une augmentation de masse pour les principaux composés (éq. 2.32 et 2.33). Par contre, il n'en est pas de même pour les ciments au laitier (éq. 2.35 et 2.36) ou pour les ciments à forte teneur en sulfate (éq. 2.34). On ne peut énoncer de règle générale pour les ciments pouzzolaniques, mais en considérant le rapport clinker Portland/pouzzolane qui est toujours supérieur à 1, il est vraisemblable qu'ils se comportent plutôt comme le ciment Portland. La carbonatation des ciments alumineux âgés se fait avec un gain de masse.

La solution se trouvant dans les pores des pâtes de ciment durcies contient essentiellement des hydroxydes alcalins. En effet, Ca(OH)_2 a une solubilité qui diminue fortement lorsque la concentration en ions hydroxyles augmente. Par exemple à 20 °C, la solubilité de CaO est de 0,15 g/l dans une solution 0,2 M de NaOH ou KOH, alors qu'elle est de 1,2 g/l dans l'eau pure (Fratini, 1949). D'après Longuet (1976), pour une concentration en hydroxyles de 0,5 M, la solubilité de CaO est environ 0,003 g/l. Longuet et al. (1973) ont effectué des analyses très complètes de solutions interstitielles obtenues par pressurage de pâtes de ciment durcies de différentes compositions et après différents temps de durcissement. Il ressort de ces analyses, qu'après les premières heures et jusqu'à quelques jours, la solution interstitielle est saturée ou même sursaturée de Ca(OH)_2 . Ces solutions restent plus ou moins saturées jusqu'à 2 ou 3 mois, période pendant laquelle les concentrations en ions alcalins et hydroxyles atteignent leur maximum. Puis, selon le type de ciment, la concentration en Ca(OH)_2 diminue très fortement jusqu'au dessous de la limite de détection. Cette très faible solubilité de Ca(OH)_2 fait que ce dernier se trouve donc essentiellement sous forme solide dans les pâtes de ciment durcies, les mortiers et les bétons âgés.

Diamond (1975) a utilisé une modification de la théorie de Debye-Hückel dans le but d'expliquer les résultats de Longuet et al. décrits ci-dessus. Ne pouvant expliquer par le calcul la quasi disparition des ions calcium des solutions interstitielles de pâtes de ciment âgées, Diamond a émis l'hypothèse qu'une couche imperméable de silice pouvait se former autour des cristaux de chaux. Dans une étude plus récente, Ma et al. (1992) ont calculé la solubilité de Ca(OH)_2 dans les solutions interstitielles selon les modèles de Greenberg-Copeland (utilisé par Diamond), de Bromley et de Pitzer-Mayorga. Ils arrivent à la conclusion qu'aucun de ces modèles ne s'applique vraiment aux calculs de solubilité de la chaux dans les solutions de force ionique élevées, telles les solutions interstitielles. L'explication théorique de la très forte baisse de solubilité de Ca(OH)_2 est donc encore à trouver.

Lorsque le gaz carbonique entre en contact avec la solution basique des pores, il y a donc d'abord formation de carbonate de sodium (éq. 2.30). Quand les hydroxydes se sont presque entièrement transformés en carbonate, la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ augmente, ce dernier se dissout et réagit avec les carbonates, car CaCO_3 , le produit de réaction (éq. 2.31), est très peu soluble en milieu alcalin. Cette dernière réaction libère à nouveau du NaOH et les réactions peuvent donc continuer jusqu'à épuisement de la réserve de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Une expression de la vitesse de dissolution du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a été proposée par Ramachandran et Sharma (1969). Pour des raisons de simplification, on n'a écrit ici que les réactions mettant en jeu NaOH , mais il est évident que l'on peut écrire les mêmes équations avec KOH .

Les produits de réaction solides de la carbonatation, très peu solubles en milieu alcalin ou neutre, sont le carbonate de calcium et la silice. Les réactions de carbonatation produisent de l'eau, naturellement susceptible de s'évaporer, ce qui joue un rôle important, comme on le verra par la suite, sur les variations volumiques des pâtes de ciment durcies et naturellement des bétons et mortiers.

Le carbonate de calcium, CaCO_3 , existe à l'état solide sous trois formes cristallines différentes (polymorphisme). La forme thermodynamiquement stable à température et pression normales est la calcite. Cette dernière est stable au-dessous de $30\text{ }^\circ\text{C}$, tandis que l'aragonite est stable au-dessus de cette température.

La silice formée par carbonatation des silicates se trouve sous forme de gel (Steinour, 1959; Šauman, 1972; Slegers et Rouxhet, 1976; Goodbrake et al., 1979b; Suzuki et al., 1984). La teneur en eau de ce gel de silice varie entre 0,46 et 1,0 mole de H_2O par mole de SiO_2 (Kuatbajew, 1970).

La réaction semble ne pas modifier la morphologie de C-S-H (Šauman 1972; Baird et al. 1975). La carbonatation des sulfoaluminates (éq. 2.33 et 2.34) conduit à la formation de calcite, de gypse et d'hydroxyde d'aluminium (Mindess et Young, 1981). Selon Šauman et Lach (1972), C_3AH_6 se transforme en $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) et vatérite qui se transforme ensuite en calcite.

La réactivité des deux principaux composés des pâtes de ciment hydratées, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et C-S-H, ne semble pas clairement établie. Vénuat et Alexandre (1968), Calleja (1980) admettent que l'hydroxyde de calcium est le plus réactif, tandis que Slegers et Rouxhet (1976) ont trouvé que C-S-H était la phase la plus réactive. Il est vraisemblable que tous aient raison et que la réactivité, comme bien d'autres caractéristiques, dépend fortement des conditions expérimentales et notamment de l'état des échantillons : poudre ou compact.

Il est très généralement admis que tous les composés hydratés du ciment Portland, à l'exception du gypse peuvent se carbonater, déjà avec le gaz carbonique normalement présent dans l'air (Steopoe, 1935; Lebey et Blakey, 1956; Steinour, 1959; Hunt et Tomes, 1962). Babushkin et al. (1985) ont calculé les pressions d'équilibre pour la carbonatation de nombreux composés du ciment hydraté. Ils ont trouvé que les pressions d'équilibre (toutes inférieures à 10^{-7} atm) sont nettement plus faibles que la pression partielle du CO_2 atmosphérique ($3,2 \cdot 10^{-4}$ atm). L'hydroxyde de calcium cristallin a la pression d'équilibre la plus basse de ces composés ($7,9 \cdot 10^{-14}$ atm). Ces mêmes auteurs donnent également les variations d'énergie libre des réactions qui sont très favorables à la carbonatation. Yin-yu et Qui-dong (1987) ont calculé une pression d'équilibre de $1,4 \cdot 10^{-13}$ atm à 20°C pour l'hydroxyde de calcium. Donc, du point de vue thermodynamique, rien ne s'oppose à la carbonatation de tous les composés du ciment, à l'exception du gypse.

D'après Meyer (1949), la vitesse de carbonatation des quatre principaux composés du ciment hydraté suit leur vitesse d'hydratation. Les composés anhydres du ciment peuvent aussi réagir avec le gaz carbonique, mais de façon notable seulement à concentration en CO_2 élevée (Goodbrake et al., 1979a; Djabarov, 1968). La cinétique de la réaction de carbonatation de poudres de $\text{C}_2\text{S}-\beta$ et de C_3S a été étudiée par Goodbrake et al. (1979a). Les énergies d'activation et de réaction ont été déterminées. Les deux réactions sont fortement exothermiques. Le degré de réaction augmente avec la température de réaction, la surface des particules, le temps de réaction, l'humidité relative et la pression partielle de CO_2 . La carbonatation de $\text{C}_2\text{S}-\beta$ et de C_3S forme de l'aragonite et du gel de silice. De faibles quantités de C-S-H sont formées au début de la réaction. Aucune formation d'hydroxyde de calcium n'a été observée durant la carbonatation.

Dans une étude complémentaire, Goodbrake et al. (1979b) ont observé qu'il se forme de la calcite lorsque les silicates sont humides et que la calcite se transforme en aragonite lorsque les silicates peuvent sécher. Ils ont également mis en évidence l'accélération du processus d'hydratation à concentration élevée en CO_2 (formation de C-S-H) et l'effet important de l'humidité relative de l'ambiance entre 0 et 50%.

On peut calculer la quantité de CO_2 nécessaire à une carbonatation complète en admettant que tout le CaO se transforme en CaCO_3 , à l'exception de celui sous forme de CaSO_4 , que MgO se transforme en MgCO_3 , que Na_2O et K_2O se transforment respectivement en Na_2CO_3 et K_2CO_3 . Le calcul de la quantité de CO_2 nécessaire aux réactions complètes est le suivant :

0,786·(% CaO - 0,7·% SO₃)

1,092·% MgO

1,420·% Na₂O

0,935·% K₂O

Les pour-cent d'oxydes (en masse) sont fournis par l'analyse du ciment anhydre.

Toutefois, d'après Grandet (1975), seuls le C-S-H et l'ettringite peuvent se carbonater totalement; le degré de carbonatation de la portlandite (CH) se limite à 50% ou à 60%. L'arrêt de la carbonatation peut s'expliquer par la taille des cristaux sur lesquels le carbonate de calcium adhère parfaitement pour former une couche imperméable au CO₂. Un broyage ultérieur de ces cristaux partiellement carbonatés permet la poursuite de la réaction.

2.4.2.3 Facteurs influençant la vitesse

Comme on vient de le voir, on ne peut comparer la carbonatation de ciment ou de composés du ciment à l'état anhydre et à l'état hydraté. Comme du point de vue pratique, la carbonatation du ciment hydraté est d'une importance nettement supérieure, nous nous concentrerons essentiellement sur le ciment hydraté.

De nombreux facteurs influencent la vitesse de carbonatation. Parmi les plus importants, on peut citer :

- le rapport eau/ciment
- la cure
- le dosage en ciment
- le type de ciment
- la concentration en gaz carbonique
- la teneur en eau
- la température
- la teneur en alcalins
- les fissures

S'il s'agit de pâtes de ciment durcies, de mortier ou de béton, ces différents facteurs n'ont évidemment pas la même importance. Il est fréquent que l'influence de chaque facteur n'a pas été étudiée pour les trois matériaux précités, mais seulement pour un ou deux. Il est donc

difficile, voire impossible de tirer des renseignements quantitatifs pour chacun de ces facteurs. Toutefois, nous allons tenter de faire la synthèse des renseignements très variés que l'on peut trouver dans la littérature.

Rapport eau/ciment

Le rapport eau/ciment est très important puisque l'on sait (voir 2.2.4.3) que la porosité des matériaux à base de ciment dépend en grande partie du rapport eau/ciment au moment du gâchage. Il est évident que s'il n'y a pas assez d'eau, la mise en place ne sera pas optimum et laissera d'assez grands vides permettant une pénétration du gaz carbonique pratiquement sans entrave. Tout excès d'eau conduit également à un excès de porosité favorisant la pénétration de gaz.

Cure

La cure joue un rôle très important de façon indirecte, puisqu'elle aussi influence notablement la porosité. En effet, l'hydratation du ciment diminue la porosité. Fattuhi (1988) a mis en évidence l'importance d'une bonne cure avec des essais de carbonatation accélérés.

Dosage en ciment

Plus le dosage en ciment est élevé, plus il y a de matière susceptible de se carbonater. Donc les dosages en ciment élevés tendent à freiner la vitesse de pénétration du gaz carbonique. Ceci naturellement à condition que la cure soit suffisante.

Type de ciment

Les ciments avec des constituants secondaires (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes) ont naturellement une teneur en composés susceptibles de se carbonater inférieure à celle du ciment Portland. D'après Vénuat et Alexandre (1968), et Ho et Lewis (1987), les bétons de ciment aux cendres volantes se carbonatent plus rapidement sur les bétons au ciment Portland. Hobbs (1988) a montré que c'était surtout la cure à court terme qui avait un effet déterminant. D'après Vénuat (op. cit.), l'effet du laitier est défavorable à court terme. Mais après environ 5 ans, l'ajout de laitier à une finesse supérieure à celle du clinker peut diminuer la vitesse de carbonatation.

L'effet des pouzzolanes est identique à celui des cendres volantes.

Concentration en gaz carbonique

Il semble qu'aucune étude systématique n'ait été faite à ce sujet. On admet généralement qu'une augmentation de la teneur en gaz carbonique accroît la vitesse de carbonatation. Des accroissements de la vitesse de carbonatation ont été observés dans des endroits où la teneur en CO_2 peut être relativement élevée : garages, tunnels routiers, cheminées, etc. (Nischer, 1986). Les essais effectués avec des teneurs en CO_2 élevées donnent des résultats très différents selon les chercheurs. Il semble qu'on ne puisse extrapoler aux conditions atmosphériques normales les résultats de tels tests.

Il est vraisemblable qu'à partir d'une certaine concentration, ce ne soit plus la disponibilité du CO_2 à l'état dissous qui soit un facteur limitant la vitesse, mais plutôt la teneur en calcium, c'est-à-dire sa vitesse de dissolution ou de diffusion.

Teneur en eau

La teneur en eau du béton ou l'humidité de l'air en équilibre avec le béton est un facteur très important. Lorsque le béton est saturé d'eau, la carbonatation est extrêmement lente puisque le gaz carbonique doit diffuser dans l'eau et que le rapport des coefficients de diffusion dans l'eau et dans l'air est de l'ordre de 10^4 .

Dans un béton "sec" le gaz carbonique ne peut pratiquement pas réagir puisque la réaction n'a pratiquement lieu qu'en solution où il peut se former facilement des ions CO_3^{--} .

La vitesse de carbonatation sera donc maximale entre ces deux extrêmes. Vénuat (1978b), en se basant sur des mesures de Verbeck (1958), a construit la figure 2.35.

Les bétons exposés aux intempéries et qui subissent des cycles d'humidification-séchage se carbonatent notablement plus lentement. L'augmentation de la teneur en eau du béton provoque un ralentissement de la vitesse de diffusion de l'eau et du gaz carbonique.

Selon la teneur en eau, la vitesse de carbonatation est contrôlée par la diffusion du gaz carbonique ou de l'eau (Verbeck, 1958; Daimon et al., 1971).

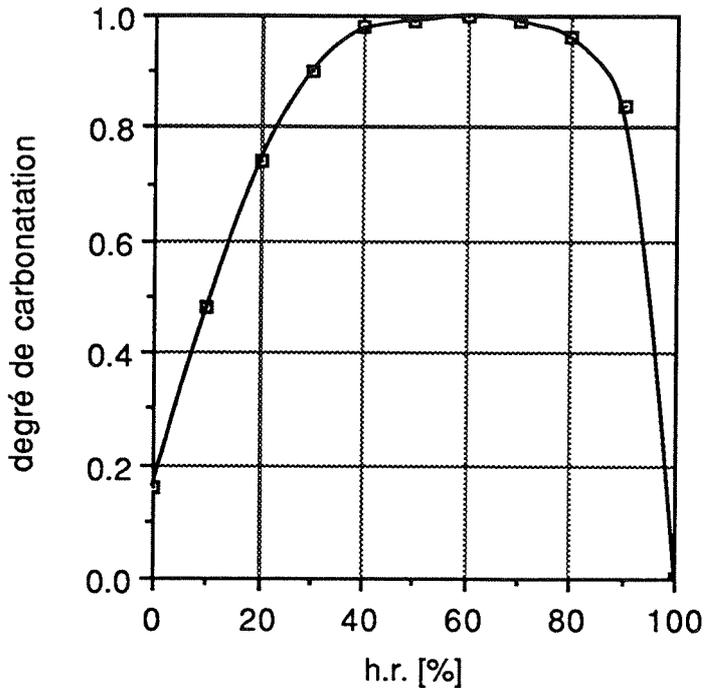


Figure 2.35:

Degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative (Vénuat, 1978b).

L'augmentation de la teneur en eau ou la circulation d'eau permet la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ supplémentaire. La diffusion de ce dernier ou son injection à l'état dissous peut conduire à la réalcalinisation des parties du matériau carbonaté. Bier et al. (1987) ont étudié la réalcalinisation du béton carbonaté par l'application d'un crépi au mortier de CP.

Température

Nous n'avons pas trouvé d'étude spécifique sur l'influence de la température. Cependant, il est généralement admis qu'une augmentation de la température augmente la vitesse de carbonatation. Tout cela naturellement dans un domaine de température usuel. Cependant, il est possible que la vitesse de carbonatation soit parfois diminuée, surtout à température élevée. On ne peut expliquer cela que par l'accroissement de la vitesse de séchage et également par la diminution de la solubilité des gaz lorsque la température augmente.

Teneur en alcalis du ciment

Kobayashi et Uno (1989 et 1990) rapportent qu'au Japon, on a pu mettre en évidence une accélération de la carbonatation du béton depuis les années 1970, période à laquelle les cimenteries japonaises se sont converties à la méthode de production du ciment par voie sèche. Cette méthode accroît sensiblement la teneur en alcalis.

D'après Bensted (1991), l'accroissement de la carbonatation est dû à l'accélération de l'hydratation du ciment Portland par les alcalis et, d'autre part, à la plus grande hétérogénéité de la microstructure et à la porosité plus grossière lorsque les réactions d'hydratation sont accélérées, ce qui favorise la pénétration du gaz carbonique.

Fissures

Les fissures d'origine structurale ou de retrait permettent un accès plus aisé des gaz et de l'humidité. Cependant, on admet généralement que les fissures superficielles du béton qui ont moins de 0,2 mm d'ouverture jouent un rôle négligeable.

Les principaux facteurs qui influencent la vitesse de carbonatation du béton sont résumés dans le tableau 2.6.

Tableau 2.6 : Principaux facteurs influençant la vitesse de carbonatation.

Facteur	Influence
E/C (eau/ciment)	plus ce rapport est bas, plus la vitesse de carbonatation est faible
dosage en ciment	une augmentation du dosage diminue la profondeur de carbonatation à un temps donné
cendres volantes laitiers pouzzolanes	augmentent la profondeur carbonatée à un temps donné. Toutefois ces additions permettent de diminuer la porosité et l'effet négatif peut être annulé
résistance à la compression d'hydratation	la vitesse de carbonatation diminue si l'augmentation de résistance se traduit par une diminution de la porosité et une augmentation des produits
cure	une bonne cure diminue la vitesse de carbonatation, car le béton sera plus compact et l'hydratation du ciment augmentée
concentration en CO ₂	une augmentation de la concentration en CO ₂ accroît la vitesse de carbonatation
humidité interne du béton	vitesse de carbonatation maximum entre 50% et 70% h.r.; en dessous de 50% h.r. vitesse très faible ou nulle ainsi qu'au-dessus de 90% - 95% h.r.
exposition aux intempéries (cycles humidification-séchage)	diminution de la vitesse de carbonatation pour un béton compact
température	une augmentation de la température augmente la vitesse de carbonatation
revêtements protecteurs: peintures, revêtements, etc.	peuvent très fortement réduire la vitesse de carbonatation. Les revêtements hydrophobes peuvent accroître la vitesse de carbonatation
alcalis du ciment	plus la teneur est élevée, plus la vitesse de carbonatation l'est aussi

2.4.3 Modèles de carbonatation

2.4.3.1 Introduction

De très nombreuses formules empiriques ont été proposées pour décrire la vitesse de carbonatation. Ces formules montrent pratiquement toutes que la profondeur carbonatée x est proportionnelle au temps t à une puissance fractionnaire p , le plus souvent égale à $\frac{1}{2}$ ($x \sim t^p$). Ceci n'est pas étonnant, puisque, comme il est démontré à la section suivante, c'est une solution de la 1ère loi de Fick.

On trouvera une large citation de ces formules dans un article d'Alexandre (1976). De nombreux paramètres sont pris en compte : rapport eau/ciment, dosage en ciment, résistance mécanique, type de conservation, etc.

Cependant, il y a deux formules très simples, au vu des facteurs du tableau 2.6, qui méritent d'être indiquées ici puisqu'elles sont d'un emploi pratique certain. D'abord, la formule proposée par Vénuat et Alexandre (1968) :

$$x = B + A\sqrt{t} \quad (\text{éq. 2.38})$$

Le coefficient B peut être interprété comme une carbonatation rapide du béton jeune qui se carbonate ensuite proportionnellement à \sqrt{t} . Cette formule est utile lorsque l'on a pu mesurer la profondeur de carbonatation à deux âges suffisamment différents afin de déterminer les paramètres A et B . Alors, il est possible de calculer, pour une évaluation indicative, le temps nécessaire pour atteindre une certaine profondeur de carbonatation (en général la profondeur d'enrobage des armatures). On peut évidemment utiliser également la formule bien connue :

$$x = A\sqrt{t} \quad (\text{éq. 2.39})$$

pour laquelle il suffit d'une mesure pour calculer le coefficient A .

Ces deux formules ont tendance à surestimer la profondeur de carbonatation après environ 30 à 50 ans. Pour pallier ce défaut, Schiessl (1976) a proposé une autre formule qui tend alors vers une profondeur de carbonatation maximum. Cette formule convient relativement bien jusqu'à environ 30 ans. Il est normal en fait que la carbonatation soit inférieure à \sqrt{t} puisque la réaction de carbonatation entraîne une densification du matériau qui devient de moins en moins perméable au

gaz carbonique. En réalité, l'exposant ne devient inférieur à $\frac{1}{2}$ qu'après un certain temps.

Les bétons et mortiers sont fréquemment fissurés, ce qui naturellement favorise la pénétration du gaz carbonique. L'influence des fissures a été étudiée par Schiessl (1976). Il semble généralement admis (CEB, 1985) que seules des fissures dont l'ouverture est supérieure à 0,2 mm jouent un rôle défavorable notable.

Il est évident que ces formules ne tiennent pas compte d'un climat variable (humidité, température, teneur en gaz carbonique, etc.) Pour cela, seuls des modèles plus complexes peuvent convenir comme on le verra plus loin.

2.4.3.2 Modélisation

2.4.3.2.1 Modèles phénoménologiques

Selon la 1ère loi de Fick (éq. 2.10), on peut écrire :

$$dg = -D \frac{\Delta c}{x} dt \quad (\text{éq. 2.40})$$

où dg est la masse de CO_2 diffusant à travers une section unitaire [kg/m^2], Δc la différence de concentration de CO_2 entre l'air et le front de carbonatation [kg/m^3], x l'épaisseur de la couche carbonatée [m] et D le coefficient de diffusion de CO_2 dans un échantillon de composition et de teneur en eau donnée [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$].

La masse de CO_2 nécessaire pour carbonater les substances alcalines est :

$$dg = a dV \quad (\text{éq. 2.41})$$

où a est la quantité de substances alcalines [kg/m^3] et dV le volume de l'échantillon [m^3].

En substituant l'équation 2.41 dans l'équation 2.40, on obtient :

$$D \frac{\Delta c}{x} dt = a dV = a dx \quad (\text{éq. 2.42})$$

car pour une section unitaire $a dV = a dx$

d'où:

$$x \, dx = \frac{D}{a} \Delta c \, dt \quad (\text{éq. 2.43})$$

Si D et Δc sont constants et indépendants du temps et de la profondeur, l'intégration de cette équation, avec une constante d'intégration nulle, donne :

$$x^2 = \frac{2 \cdot D}{a} \Delta c \, t \quad (\text{éq. 2.44})$$

qui peut s'écrire sous la forme bien connue :

$$x = A \sqrt{t} \quad (\text{éq. 2.45})$$

$$\text{où: } A = \sqrt{\frac{2D \Delta c}{a}} \quad (\text{éq. 2.46})$$

D n'est normalement pas indépendant du temps ni de la profondeur. Cependant, après un certain temps, la carbonatation atteint une profondeur où la microstructure est relativement constante (plus d'effet de paroi, ni de modification importante du degré d'hydratation).

Par contre, l'influence de l'humidité n'est en général pas négligeable pour des bétons au contact de l'atmosphère extérieure. Dans ce cas, on peut utiliser différents coefficients de diffusion (Bakker, 1988) déterminés par ajustement de courbes.

Un autre modèle basé sur la loi de Fick a été développé à l'Université d'Eindhoven (Rijnen, 1985). Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la carbonatation est négligeable aussi longtemps que le béton est humide. Le béton doit donc sécher avant de se carbonater. La profondeur de carbonatation est calculée également selon la loi de Fick. La vitesse de carbonatation durant les périodes où le béton est humide, puis sec est décrite par l'équation suivante :

$$x = A\sqrt{t_1} + A\sqrt{t_2 - \left(\frac{x_1}{B}\right)^2} + \dots + A\sqrt{t_n - \left(\frac{x_{n-1}}{B}\right)^2} \quad (\text{éq. 2.47})$$

Dans cette équation $\left(\frac{x_{n-1}}{B}\right)^2$ représente le temps nécessaire pour évaporer l'eau après la $(n-1)$ ème période d'humidification jusqu'à la profondeur de carbonatation après la $(n-1)$ ème période de séchage. Le temps d'humidification est négligé. On suppose que la réhumidification est instantanée.

t_n est la durée de la n ème période de séchage.

x_n la profondeur de carbonatation après la $n^{\text{ième}}$ période de séchage.

A et B dépendent respectivement des coefficients de diffusion effectifs de CO_2 et H_2O , de la quantité de substance à carbonater, de l'eau à évaporer et de différences de concentration de CO_2 et H_2O entre l'air et le front de carbonatation ou le front de séchage. Ces coefficients sont du même type que le coefficient A de l'équation 2.45.

Dans ce modèle, l'équation de Fick est utilisée aussi bien pour la carbonatation que pour le séchage. S'il n'y a pas d'humidification, l'équation 2.47 devient :

$$x = A\sqrt{t}$$

S'il y a humidification, la profondeur de carbonatation atteindra une limite qui sera déterminée par les périodes de séchage les plus longues. La limite est atteinte dès lors que :

$$t_n - \left(\frac{x_{n-1}}{B}\right)^2 = 0 \quad (\text{éq. 2.48})$$

Il s'en suit que $x_{\text{lim}} = B \sqrt{t_n}$

Dans ce modèle, la profondeur de carbonatation limite (x_{lim}) est déterminée par le coefficient de diffusion de H_2O tandis que la vitesse à laquelle cette limite est atteinte dépend du coefficient de diffusion du CO_2 .

D'après Bakker (1988), ce modèle décrit de façon satisfaisante la carbonatation dans des conditions d'humidité successives différentes.

2.4.3.2.2 Modèle numérique

La simulation numérique permet actuellement de traiter des processus interactifs complexes de manière quantitative. C'est pourquoi Houst, Roelfstra et Wittmann (1983) ont proposé un modèle numérique permettant de tenir compte de tous les paramètres et interactions mis en jeu. Ce modèle peut être décrit de façon suivante.

Le béton jeune est un matériau poreux saturé d'eau. Immédiatement après le décoffrage, le séchage commence. Il est généralement admis que le séchage peut être décrit de façon satisfaisante par une équation de diffusion :

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_e \frac{\partial e}{\partial x} \quad (\text{éq. 2.49})$$

Dans cette équation e représente la teneur en eau évaporable et D_e est le coefficient de diffusion effectif d'humidité. Ce coefficient dépend fortement de la teneur en eau.

Lorsque la surface du béton en train de sécher est exposée à l'atmosphère normale, la carbonatation se produit en même temps ce qui signifie que les composés basiques réagissent avec le gaz carbonique de l'air (équations 2.30 à 2.37). Comme le montrent ces équations de carbonatation, de l'eau est libérée par la carbonatation dans le matériau. Pour tenir compte de ce gain d'humidité, il faut modifier l'équation 2.49:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_e \frac{\partial e}{\partial x} + \alpha_1 \frac{\partial f_a}{\partial t} \quad (\text{éq. 2.50})$$

où f_a représente la quantité de carbonate formé (a étant la quantité de substances alcalines et f la fraction ayant réagi) et α_1 est un paramètre du matériau qui dépend de la teneur en ciment, du type de ciment, du degré d'hydratation et du rapport eau/ciment. Dans la prochaine étape, on considère la pénétration du gaz carbonique dans le système poreux du béton. En première approximation, on peut à nouveau utiliser l'équation générale de la diffusion de gaz :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_g \frac{\partial g}{\partial x} \quad (\text{éq. 2.51})$$

D_g est le coefficient de diffusion effectif du gaz carbonique; il dépend de la teneur en eau. Durant la carbonatation, du gaz carbonique est consommé. Pour tenir compte de cette perte, on peut modifier l'équation 2.51 ainsi :

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_g \frac{\partial g}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial f_a}{\partial t} \quad (\text{éq. 2.52})$$

Dans cette dernière équation, α_2 est à nouveau un paramètre du matériau qui dépend essentiellement de la composition du béton.

La vitesse de formation du carbonate dans le béton est donnée par $\frac{\partial f_a}{\partial t}$. Il est évident que cette vitesse de formation dépend du degré de carbonatation, comme par exemple :

$$f_1(f_a) = \frac{a - f_a}{a} \quad (\text{éq. 2.53})$$

et de la concentration en CO₂ :

$$f_2 (g) = \frac{P(\text{CO}_2)}{P_s(\text{CO}_2)} \quad (\text{éq. 2.54})$$

P_s étant la pression de saturation du CO₂.

Finalement, l'influence de la teneur en eau e sur $\frac{\partial f_a}{\partial t}$ est :

$$f_3 (e)$$

Si l'on admet que ces trois influences majeures sur la carbonatation peuvent être combinées sous forme de facteur, on peut écrire :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \alpha_3 f_1(f_a) \cdot f_2(g) \cdot f_3(e) \quad (\text{éq. 2.55})$$

où α_3 est à nouveau un paramètre du matériau qui tient compte des proportions du mélange et du degré d'hydratation du béton considéré.

A l'aide des équations 2.50, 2.52 et 2.55, il est possible d'étudier l'interaction mutuelle du séchage et de la diffusion du gaz carbonique sur la carbonatation. Un modèle numérique basé sur ces trois équations a été développé et la méthode des différences fines utilisée pour résoudre numériquement ce système d'équations.

Jusqu'à maintenant, les valeurs des paramètres du modèle sont loin d'être toutes connues. En particulier, l'influence de la microstructure et de l'humidité sur le coefficient de diffusion n'était guère connue. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé un important travail expérimental pour déterminer l'influence du rapport eau/ciment et de la teneur en eau d'équilibre sur le coefficient de diffusion de CO₂.

Les méthodes utilisées et résultats obtenus constituent la partie la plus importante de ce mémoire et sont décrits en détail au chapitre 4.

Toutefois, soit à l'aide de valeurs de paramètres tirées de la littérature, soit estimées, une solution numérique du système de trois équations différentielles donné précédemment, a permis de déterminer la profondeur de carbonatation de deux types de béton en fonction du temps. Les résultats obtenus à l'aide du modèle montrent qu'après une carbonatation initiale rapide, l'avancement de la carbonatation suit approximativement une loi en \sqrt{t} . Ces résultats, comparés à des mesures effectuées in situ, se sont avérées tout-à-fait réalistes (figure 2.36).

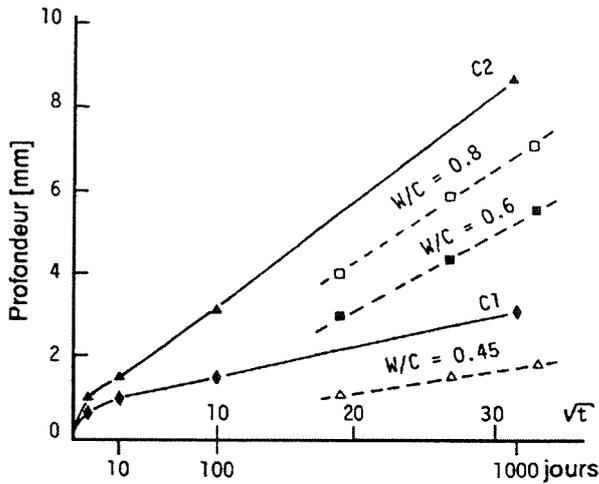


Figure 2.36 :

Profondeur de carbonatation en fonction du temps calculée pour deux types de béton : C₁ est un béton courant, tandis que C₂ est un béton médiocre. A titre comparatif, on a reporté des résultats expérimentaux de Schiessl (1976).

2.4.3.3 Aspects stochastiques

On a vu que de nombreux paramètres influencent la vitesse de carbonatation. Si l'on ne considère que la variabilité du matériau, due à des différences locales de composition, et en admettant que le processus de carbonatation puisse être décrit par la loi de Fick, alors on peut utiliser avec une bonne approximation (Sentler, 1984) l'équation suivante :

$$f(x,t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi\sqrt{t}}} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - A\sqrt{t}}{\sigma\sqrt[4]{t}}\right)^2\right] \quad (\text{éq. 2.56})$$

Cette fonction donne une distribution normale de la valeur moyenne de la profondeur de carbonatation $A\sqrt{t}$ avec un écart-type $\sigma\sqrt[4]{t}$. La variabilité ne tient pas compte de l'influence de l'environnement. A et σ sont des facteurs qui déterminent l'évolution dans le temps du phénomène. Le matériau est défini par son rapport eau/ciment et par sa situation dans l'environnement (à l'abri ou exposé à la pluie). Les valeurs de A et σ peuvent être lues sur le graphe de la figure 2.37).

A titre d'exemple, on peut déterminer la probabilité qu'un enrobage de 20 mm d'un béton gâché avec un E/C = 0,5 se carbonate en 50 ans dans un environnement à l'abri des intempéries. Le calcul à l'aide des valeurs de la figure 2.37 est le suivant :

$$P(x > 20) = 1 - \Phi\left(\frac{20 - 1,3\sqrt{50}}{2,5\sqrt[4]{50}}\right) = 0,052 \quad (\text{éq. 2.57})$$

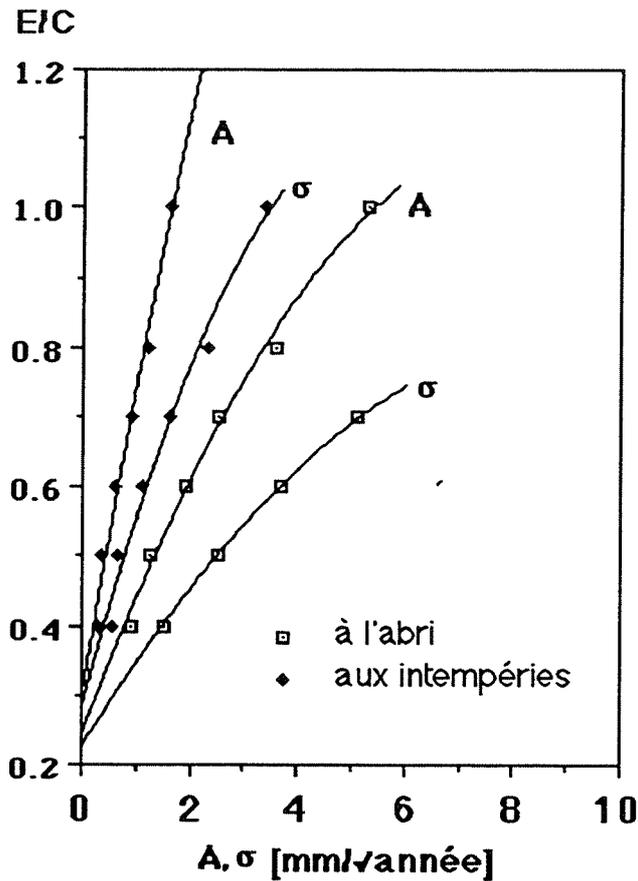


Figure 2.37 :
Influence de l'environnement et de E/C sur les facteurs A et σ de la distribution normale de la profondeur de carbonatation (Sentler, 1984).

2.4.4 Modification de la microstructure

La microstructure des matériaux à base de ciment est fortement modifiée par la carbonatation. Vénuat (1978) a constaté qu'un mortier au ciment Portland non carbonaté était assez peu compact et avait une microporosité élevée : les éléments fibreux sont reliés par des ponts cristallins de Ca(OH)_2 . Après carbonatation, ces fibres sont remplacées par un ensemble compact de silicate de calcium hydraté carbonaté et de microcristaux de calcite jointifs. Les grains de ciment non encore hydratés sont entourés par une carapace de calcite, ce qui doit certainement fortement retarder une hydratation ultérieure.

La réaction de carbonatation de $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entraîne une augmentation de volume. Si l'on ne tient compte que des produits solides, l'augmentation de volume de Ca(OH)_2 est, selon les produits de réaction formés, la suivante :

	→ Vatérite	+ 19%
	(CaCO ₃)	
Portlandite	→ Calcite	+ 12%
Ca(OH) ₂	(CaCO ₃)	
	→ Aragonite	+ 3%

Cette augmentation de volume se traduit bien par une notable diminution de la porosité (Pihlajavaara, 1968; Vénuat, 1978; Houst et al., 1983; Hilsdorf et al., 1984; Bier et al., 1987; Ying-yu et Qui-dong, 1987) ainsi que de la surface spécifique selon BET (Hilsdorf et al., 1984). Cette diminution ne touche pas également toutes les tailles de pores. Les modifications de la microstructure seront discutées en détail dans la partie expérimentale à la lumière de nombreux résultats que nous avons obtenus grâce à des mesures de distribution de taille de pores et de surface spécifique par porosimétrie au mercure et adsorption d'eau.

D'autre part, il est évident que la modification de la microstructure n'est pas sans conséquence sur les processus de diffusion et de perméabilité des gaz et solutions. Hilsdorf et al. (1984) ont montré que des échantillons carbonatés avaient une vitesse de séchage nettement plus lente que celle des échantillons non carbonatés.

2.4.5 Le retrait de carbonatation

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 (Ferraris et Wittmann, 1987) :

- retrait thermique lié à une variation de température (causée dans le béton par l'hydratation du ciment qui est une réaction exothermique);
- retrait chimique (ou gonflement) lié aux réactions chimiques entre le ciment et l'eau ou à la carbonatation par exemple;
- 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 variation de l'humidité relative et donc de la quantité d'eau dans les pores du matériau.

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 ci-après, 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 (Baron, 1982). 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.

Comme on l'a déjà vu, la carbonatation de Ca(OH)_2 entraîne une augmentation de volume des solides de 3% à 19% selon que le produit de la réaction est de l'aragonite, de la calcite ou de la vaterite. Il paraît donc à première vue curieux que cette réaction entraîne un retrait et non un gonflement. Pourtant toutes les expériences mettent en évidence un retrait.

Afin d'expliquer cette apparente contradiction, diverses explications ont été avancées. On a d'abord attribué le retrait de carbonatation à la perte d'eau provoquée par la réaction. On a observé que la quantité d'eau libérée par cette réaction était accompagnée d'un retrait qui est du même ordre de grandeur que celui que provoque le départ d'une même quantité d'eau, sans carbonatation. Cette explication n'est toutefois pas entièrement satisfaisante, car elle n'explique pas comment le départ de l'eau provoque du retrait. De plus, on trouve de façon générale qu'un corps poreux solide subit ou ne subit pas de retrait lorsqu'il perd de l'eau. Si la perte d'eau est accompagnée d'un retrait, alors invariablement le corps a une humidité interne plus faible qu'avant cette perte, et réciproquement. D'après Alexander et Wardlaw (1959), le retrait de carbonatation est, à tous les stades, une fonction linéaire du degré de carbonatation.

Cette constatation a conduit Powers (1962) à émettre une hypothèse sur le retrait de carbonatation. Selon cet auteur, le retrait de carbonatation est dû à la dissolution des cristaux d'hydroxyde de calcium alors que ceux-ci sont soumis à une contrainte de compression. Le retrait de carbonatation à humidité constante est proportionnel à l'augmentation temporaire de compressibilité de la pâte de ciment durcie résultant du transfert de l'hydroxyde de calcium des régions sous contrainte et du dépôt de carbonate de calcium dans des régions où celui-ci n'est pas sous contrainte. D'autre part, la carbonatation des particules de C-S-H aurait lieu par une réaction topochimique, c'est-à-dire sans transport de matière ou dissolution. La carbonatation du C-S-H ne provoque ainsi pas de déformation de l'échantillon.

La diminution de l'eau chimiquement liée, c'est-à-dire de l'eau faisant partie des particules de C-S-H, a également été avancée comme cause du retrait de carbonatation (Hunt et Tomes, 1962). Dans ce cas, il faut attribuer le retrait de carbonatation, non plus essentiellement à l'hydroxyde de calcium, mais bien au C-S-H. Cette explication est basée sur l'observation qu'il y a moins d'une molécule d'eau libérée lors de la réaction d'une molécule de CO_2 avec la pâte de ciment durcie, alors que lors de la carbonatation de l'hydroxyde de calcium, une molécule de CO_2 libère une molécule d'eau. Selon Swenson et Sereda (1969), le retrait de carbonatation serait lié à la déshydratation et la polymérisation du gel de silice formé lors de la carbonatation.

La figure 2.38 montre le retrait de mortier au ciment portland séché jusqu'à l'équilibre avec différentes humidités, puis carbonaté en atmosphère de CO_2 pur. La courbe A représente le retrait de dessiccation du mortier âgé de 28 jours dans une atmosphère exempte de CO_2 . La courbe B représente le retrait de dessiccation et d'une carbonatation subséquente. La courbe C montre le retrait simultané de dessiccation et de carbonatation. Des résultats similaires ont été obtenus par Verbeck (1958). Les courbes B-A et C-A de la partie inférieure de la figure 2.38 montrent respectivement le retrait de carbonatation seul dû à une carbonatation subséquente et simultanée à la dessiccation.

On remarque que le retrait de carbonatation maximum se produit à environ 50% d'humidité relative. Bien qu'il se produise une certaine carbonatation, on n'observe pas de retrait de carbonatation à environ 100% h.r. ou au-dessous de 25% h.r. (Verbeck, 1958). Dans le cas où les échantillons sèchent et se carbonatent simultanément, la carbonatation se produit à une humidité qui est bien supérieure à l'humidité d'équilibre, car l'humidité à l'intérieur des échantillons est nettement plus élevée à cause de l'eau libérée par la réaction de carbonatation.

La figure 2.39 montre le retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies, préalablement conditionnées à différentes humidités relatives, en fonction du temps (Swenson et Sereda, 1968). On remarque qu'après peu de temps, le retrait tend à être maximum vers 50% d'humidité relative. A un jour, le retrait est maximum vers 70% h.r.. On peut attribuer cela au fait qu'il faut vraisemblablement une humidité à l'intérieur du matériau de l'ordre de 70-80% pour que la vitesse de carbonatation soit maximum. Au début, l'humidité à l'intérieur du matériau est égale à celle de l'environnement, puis elle croît rapidement puisque la réaction de carbonatation libère localement de l'eau. Lorsque la carbonatation se produit à une certaine distance de la surface, l'eau a besoin de plus de temps pour diffuser vers l'extérieur ou il faut une humidité relative plus basse de l'environnement.

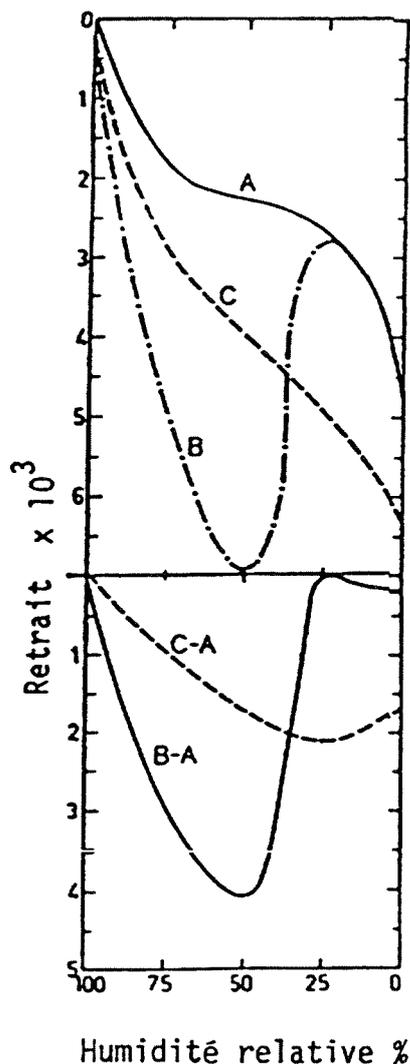


Figure 2.38:

Influence de la carbonatation sur le retrait de mortiers au ciment (D'après Kamimura et al., 1965).

Courbe A : retrait de dessiccation sans carbonatation

Courbe B : séchage, puis carbonatation

Courbe C : séchage et carbonatation simultanés.

La carbonatation, qui progresse de l'extérieur vers l'intérieur, provoque un retrait non uniforme. L'extérieur du béton a tendance à se retirer, tandis que l'intérieur est stable. Le retrait est compensé par des déformations dues à des contraintes internes, de traction proche de la surface et de compression dans le coeur. Le diagramme schématique du développement des fissures lorsque les contraintes sont réduites par le fluage est donné à la fig. 2.40. La fissuration peut être évitée seulement si la contrainte élastique induite, réduite par le fluage, est à tout moment plus petite que la résistance à la traction. Cependant, comme le module d'Young du matériau carbonaté est plus élevé, le risque de fissuration augmente.

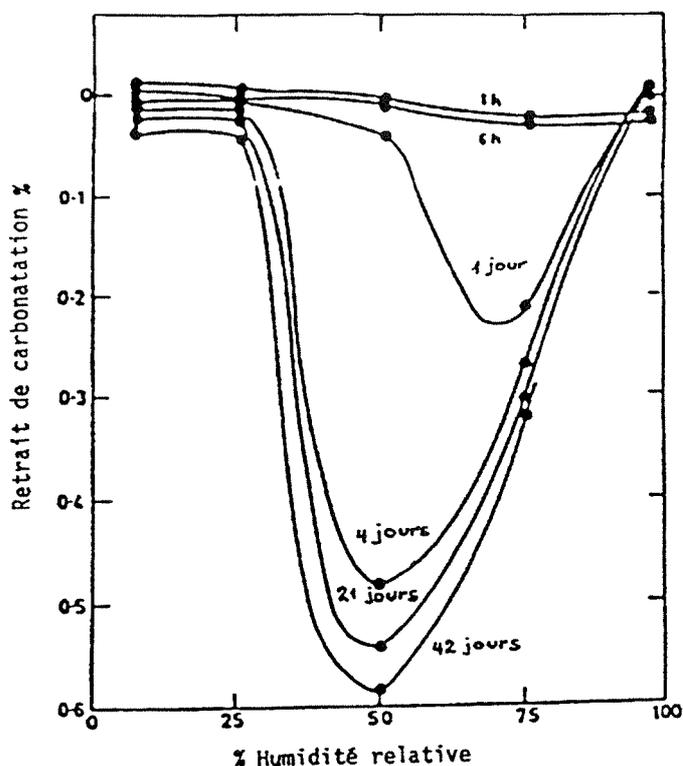


Figure 2.39 :

Retrait de carbonatation de pâtes de ciment préalablement conditionnées à diverses humidités. (Swenson et Sereda, 1968).

La fissuration qui se produit à la surface des éléments en béton se présente soit sous forme de craquelures (ou faïençage) ou de fissures proprement dites. Les craquelures sont un phénomène bien connu. Elles consistent en un fin réseau de fissures dont l'ouverture est de la taille d'un cheveu. Elles sont particulièrement visibles sur les surfaces qui sont plus ou moins humides ou lorsque les poussières se sont accumulées dans ces petites fissures. Elles ont un effet inesthétique seulement. D'après Lea (1970, p. 542), on a longtemps attribué ces craquelures uniquement à des défauts de composition ou de mise en place des bétons et mortiers qui rendent la couche superficielle, ou peau du béton, de moindre qualité que la masse. Il est indubitable que ces causes entraînent l'apparition de craquelures, mais il est tout à fait vraisemblable que la carbonatation joue dans ce cas également un rôle important. Les craquelures sont toujours superficielles et se distinguent en cela des autres fissures, comme les fissures de retrait, qui généralement pénètrent dans la masse. Les craquelures provoquées par la carbonatation n'apparaissent généralement qu'après un temps relativement long, après que la couche superficielle ait séché. Lorsque l'on observe des sections de béton, on remarque que la profondeur des craquelures coïncide avec la profondeur de carbonatation, ce qui tend à confirmer que la carbonatation peut être responsable de l'apparition de craquelures.

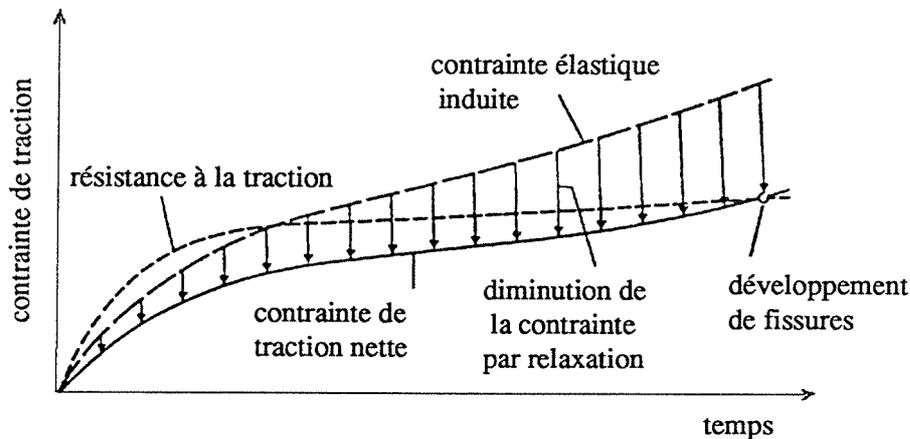


Figure 2.40:
Représentation schématique du développement des fissures lorsqu'une contrainte de traction due au retrait gêné est diminuée par la relaxation (Neville et Brooks, 1987).

Les fissures apparaissent surtout dans les bétons poreux où la profondeur de carbonatation est importante. Lorsque les armatures sont proches de la surface, elles créent des zones localement affaiblies et il n'est pas rare de voir que de telles fissures suivent les armatures. Lorsque les fissures d'une ouverture d'au moins 0,2 mm environ atteignent les armatures, le béton à proximité de l'acier se carbonate rapidement, ce qui réduit l'alcalinité du milieu et crée des conditions dans lesquelles les aciers sont susceptibles de se corroder.

2.4.6 Influence sur les propriétés mécaniques

On sait depuis l'Antiquité que les mortiers à la chaux grasse durcissent à l'air, essentiellement grâce à la carbonatation. L'accroissement de la résistance de tels mortiers est lent et suit la pénétration de la carbonatation. Bien que la carbonatation des composés du ciment conduise à leur décomposition, la résistance mécanique est fortement augmentée.

La figure 2.41 montre l'accroissement de la résistance à la compression obtenu par carbonatation de pâtes de ciment Portland d'éprouvettes conservées en atmosphère de CO_2 . Il est de même pour des mortiers dont la résistance à la compression est multipliée par 2,6 après 28 jours.

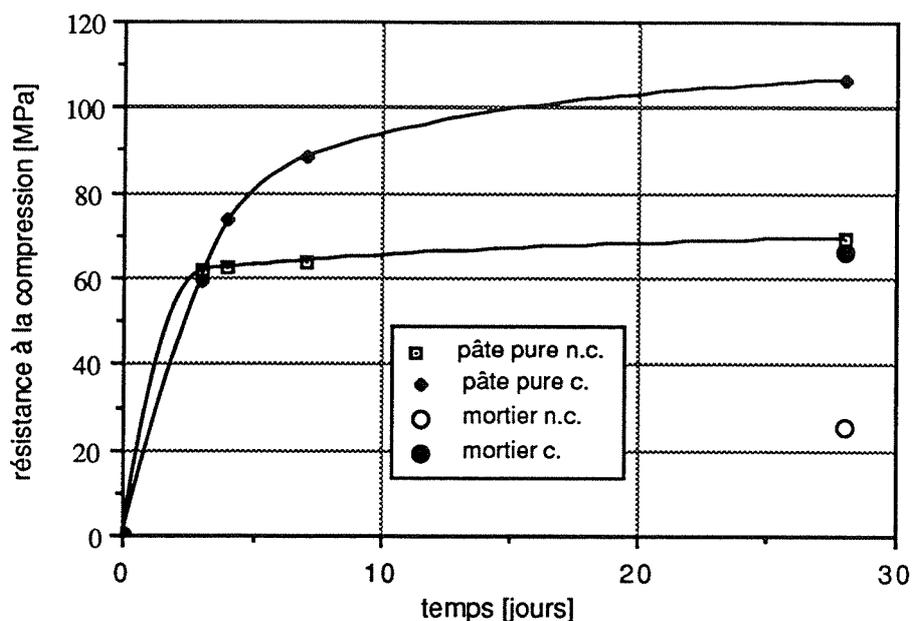


Figure 2.41: Résistance en compression de pâtes pures de CP et de 2 mortiers, conservés à 50% h.r. (n.c.) et en atmosphère de CO_2 (c.). (D'après Hornain, 1976).

La résistance à la traction est également sensiblement augmentée par la carbonatation (figure 2.42). On constate que l'amélioration de la résistance est plus importante pour des mortiers médiocres et relativement poreux. Le module d'Young est également augmenté par la carbonatation (Meyers, 1949). De manière générale, on a aussi remarqué que l'amélioration des propriétés mécaniques était plus ou moins proportionnelle à la teneur en clinker Portland des ciments. Lorsque cette teneur est inférieure à 40%, il a même diminution de la résistance (Mann et Schatz, 1967).

D'une façon générale, le fluage diminue lorsque les résistances sont augmentées par la carbonatation (Alexandre, 1973). Cependant, dans le cas des ouvrages en béton ou en béton armé, la carbonatation, qui intéresse la peau de l'ouvrage et joue de ce fait un rôle essentiel pour la protection des armatures, n'intervient pratiquement pas au coeur des éléments et n'a donc qu'une faible incidence sur les résistances, le retrait et le fluage. Par contre, en laboratoire, et sur de petites éprouvettes, la carbonatation peut jouer un rôle plus important. C'est ce qui a motivé une recherche de Parrott (1975), qui a mesuré le fluage en compression de pâtes de ciment en train de se carbonater. Il est apparu que le fluage était augmenté de façon très importante dans ces conditions (figure 2.43). La déformation due au fluage d'éprouvettes en train de se carbonater est, après 7 semaines, environ 70% plus élevée

que celle de mêmes éprouvettes protégées du gaz carbonique. Des augmentations de fluage similaires ont été observées lorsque la carbonatation débute après 29 jours de chargement. L'augmentation de la déformation due au fluage est, après 3 semaines de carbonatation, de 50%. Ces constatations ne sont pas étonnantes, car la carbonatation modifie la structure de la pâte de ciment et le squelette qui supporte les contraintes est donc affaibli. On constate également le même phénomène sur des éprouvettes de pâte de ciment en train de sécher (phénomène mécano-sorptif).

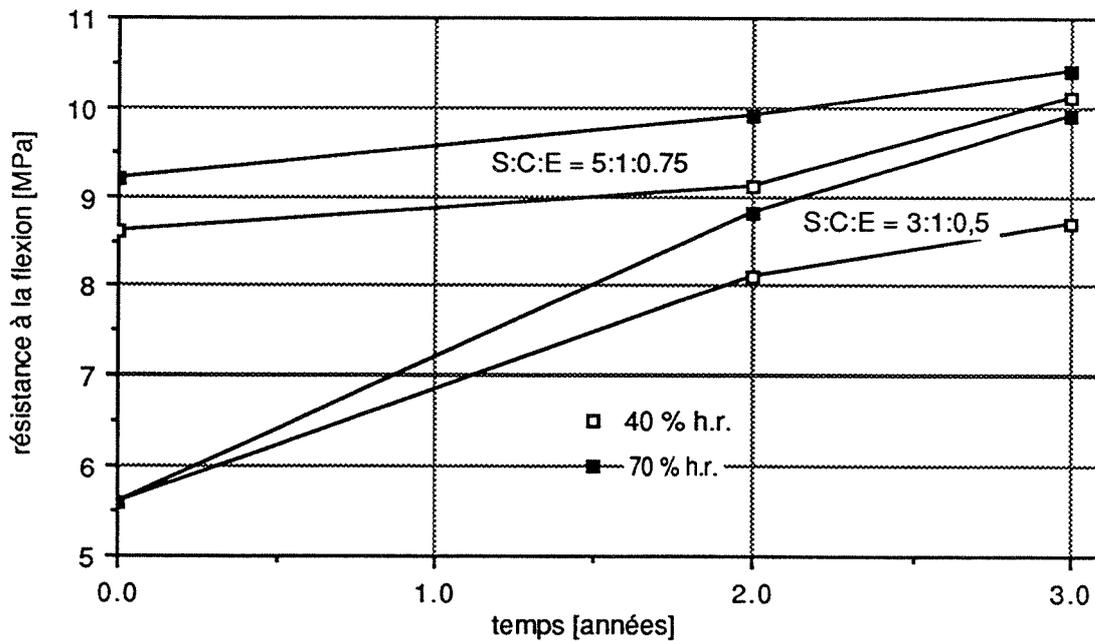


Figure 2.42:

Effet de la carbonatation sur la résistance à la traction par flexion de prismes de mortier (25/25/160 mm). Les prismes ont d'abord subi une cure de 2 ans à 20°C dans un récipient scellé (sans CO₂), puis ont été exposés 2 ans à l'air où ils se sont carbonatés (D'après Pihlajavaara, 1976) (S: sable, C: ciment, E: eau).

Les principaux effets de la carbonatation sur le béton durci et plus particulièrement sur les propriétés mécaniques, sont résumés dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7: Principaux effets de la carbonatation sur le béton durci, d'après Vénuat (1978a).

Effets de la carbonatation		influence sur le béton	
		Favorable	Défavorable
Décroissance du pH		Ciment armé de fibres de verre	Protection moins bonne ou perte de protection des aciers
Augmentation de la compacité par formation de microcristaux remplissant certains vides	Couche mince en surface	teinte plus régulière. Moins d'efflorescences. Résistance accrue à l'usure	Hétérogénéité. Fissuration éventuelle due au retrait différentiel
	Couche moyenne carbonatée	Mêmes avantages que ci-dessus, plus: - résistances mécaniques augmentées, - résistance améliorée aux eaux agressives (en immersion totale)	Hétérogénéité fausse les mesures et leur interprétation
	Carbonatation entière	Mêmes avantages que ci-dessus, plus: - résistances encore augmentées (de même que module de déformation) - stabilité plus grande	Pièces plus fragiles (surtout si elles sont minces). Retrait total augmenté. Fluage augmenté si carbonatation sous charge

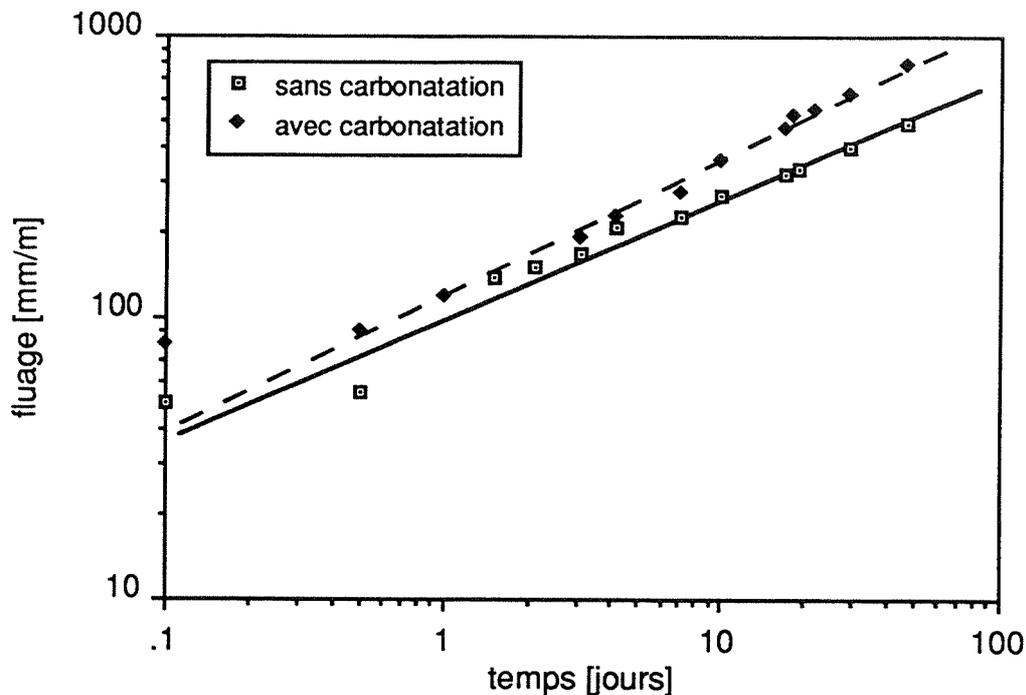


Figure 2.43:
Déformation due au fluage d'éprouvettes (12,5/12,5/110 mm) de pâte de ciment durcie conservée à 65% h.r.. Après 3 jours sous charge (10% de la contrainte de rupture) et à l'abri du CO₂ les éprouvettes ont été placées dans une atmosphère normale, contenant du gaz carbonique (D'après Parrott, 1975).

2.4.7 Mesures de la carbonatation

De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer la profondeur de carbonatation (méthodes qualitatives) et la variation de la teneur en carbonates (méthodes quantitatives). Certaines de ces méthodes, que nous décrivons ci-dessous, peuvent également être qualifiées de semi-quantitatives.

Indicateurs colorés acide/base

Un des effets de la carbonatation est de réduire l'alcalinité du milieu. Comme il a déjà été écrit, le pH de la solution se trouvant dans les pores des matériaux à base de ciment Portland (solution interstitielle) a un pH supérieur à 12. Après carbonatation, le pH descend au-dessous de 8. Cette variation de pH peut être mise en évidence par un indicateur coloré dont le domaine de virage est compris entre 12 et 8. Les indicateurs qui conviennent le mieux sont certainement la phénolphthaléine, qui vire de rouge à incolore dans le domaine de pH de 10 à 8,4, et la thymolphthaléine qui vire de bleu à incolore quand le pH varie de 10,6 à 9,3. La recommandation SIA 162/3 (1990) décrit la

marche à suivre pour la mesure de la profondeur de carbonatation avec ces deux indicateurs. La recommandation RILEM (1988) n'envisage que la méthode à la phénolphthaléine. La méthode de mesure est simple et consiste simplement à pulvériser une solution d'indicateur sur la surface de rupture fraîchement créée du matériau à examiner. La portion colorée de l'échantillon est considérée comme non carbonatée. Cette technique a été discutée par Forrester (1976) et Grube et Krell (1986).

Microscopie

L'examen pétrographique de lames minces, prélevées perpendiculairement à la surface exposée, permet de distinguer la présence de calcite ou de vatérite. Theophilus et Bailey (1984) concluent que cette technique donne des résultats identiques à ceux obtenus avec la phénolphthaléine. Cependant, la détermination microscopique de la profondeur de carbonatation est gênée par la présence de grains de sable fins de calcite qui ont le même aspect et la même morphologie que les produits de la carbonatation. L'examen pétrographique permet en même temps une observation de la structure du béton (fissures, auréole de transition, air entraîné ou occlus, etc.).

Diffraction des rayons X

Cette technique a été employée apparemment plutôt pour étudier les mécanismes de carbonatation que comme méthode d'analyse de routine. D'après Thuret (1976), les résultats obtenus avec cette technique sont comparables avec ceux de la méthode à la phénolphthaléine.

Analyses chimiques

Tuuti (1982) a effectué des déterminations du rapport Ca/CO₂ sur des tranches de béton. Il peut ainsi construire un profil de concentration en fonction de la profondeur. Nous avons également réalisé depuis de nombreuses années des forages au moyen d'outils adéquats qui permettent de récupérer des portions de poudre de bétons correspondant à des pas de moins de 0,1 mm. La détermination de la teneur en CO₂ est alors effectuée au moyen d'un analyseur automatique de type Leybold ou Ströhlein. Il est évident que toutes les méthodes chimiques sont utilisables (gravimétrie, volumétrie, etc.).

Analyses thermiques

Les méthodes d'analyse thermiques sont utilisées pour identifier et mesurer les trois polymorphes du carbonate de calcium. Toutefois, l'interprétation des résultats est difficile surtout à cause d'espèces faiblement cristallines, surtout l'aragonite et la vatérite (Forrester, 1976). La thermogravimétrie permet d'établir des profils de concentration et d'étudier la cinétique de carbonatation (Rahman et Glasser, 1989). D'après ces auteurs cette méthode donne des résultats

assez semblables à ceux de la phénolphaléine, mais non identiques. La thermogravimétrie permet notamment de mettre en évidence une zone de transition assez large où le degré de carbonatation varie.

D'après Deloye (1992), l'analyse thermogravimétrique de bétons et mortiers carbonatés permet de distinguer les carbonates formés de ceux présents dans les granulats. Ces derniers ayant une cristallinité supérieure se décomposent à une température supérieure. En revanche, cette distinction n'est plus possible lorsque les granulats sont de type dolomitique.

Spectroscopie infrarouge et Raman

En spectroscopie infrarouge, il est possible de détecter moins de 1% de carbonates associé aux silicates. On peut distinguer, grâce à leurs différentes bandes d'absorption, la calcite, la vaterite, l'aragonite et le carbonate de calcium mono-hydraté (Farmer, 1964).

Bensted (1977) a utilisé la spectrométrie Raman pour suivre la carbonatation des composés du ciment hydraté comme le C-S-H et l'ettringite.

Radiographie neutronique

Reijonen et Pihlajavaara (1972) ont montré que la radiographie neutronique permet de détecter les variations de teneur en eau dans le béton. L'atténuation des neutrons thermiques dans le béton est principalement due à l'hydrogène et donc même de faibles variations de teneur en eau, comme celles associées à la carbonatation, peuvent être détectées. Il s'agit donc d'une méthode indirecte. Les auteurs affirment que cette méthode donne des résultats similaires à ceux obtenus par les indicateurs de pH.

2.5 CORROSION DES ARMATURES DANS LE BÉTON

2.5.1 Introduction

On admet généralement que l'on peut utiliser le béton armé parce que l'acier enrobé dans le béton est protégé par la passivation, obtenue essentiellement grâce au caractère fortement alcalin de l'eau des pores du béton.

Le premier rôle du béton enrobant les armatures est de constituer un frein physique et chimique à la pénétration des substances tendant à détruire la passivation de l'acier. A cet égard, les substances les plus dommageables sont le gaz carbonique, provoquant la carbonatation du

béton et les chlorures. C'est essentiellement ce qui motive les études sur la carbonatation. Bien que notre étude n'ait porté que sur des points liés à la carbonatation, il nous paraît utile de décrire brièvement les mécanismes de corrosion des armatures du béton armé.

Dans la durée de vie d'une structure en béton armé, on peut distinguer deux périodes: une période d'initiation et une période de propagation (Figure 2.44). La durée de la première période est déterminée par la vitesse de neutralisation du béton d'enrobage ou la vitesse de pénétration de substances agressives comme les chlorures. Lorsque le béton d'enrobage est carbonaté ou que la concentration en chlorures autour de l'acier est suffisante, la période de propagation commence, puis l'acier se corrode jusqu'à ce que la section des aciers soit réduite au-dessous d'une valeur acceptable. On atteint alors la durée de vie de la structure ou la durée d'utilisation avant réparation.

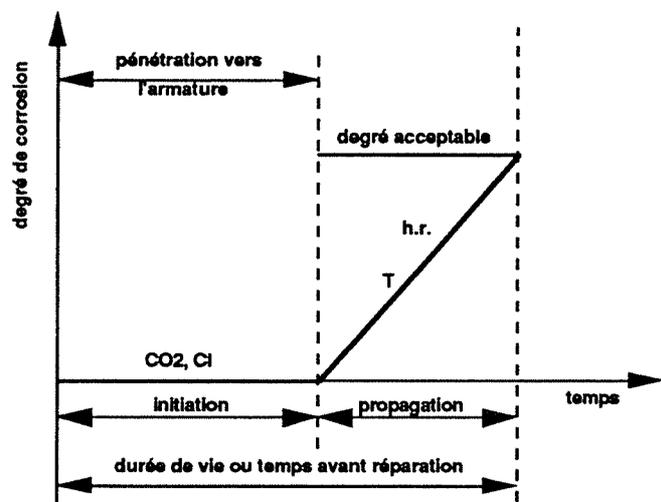


Figure 2.44:

Représentation schématique de la corrosion des armatures dans le béton armé (D'après Tuuti, 1982).

Le processus de carbonatation du béton et les facteurs qui l'influencent ont été traités en détail précédemment. En revanche, la pénétration des chlorures, qui concerne la période d'initiation, n'a pas encore été traitée. C'est pourquoi nous allons étudier cette question, avant de décrire les phénomènes mis en jeu durant la période de propagation.

2.5.2 Diffusion des chlorures dans le béton

La présence de chlorures dans le béton peut être volontaire lorsque l'on utilise des accélérateurs de prise à base de chlorures. Actuellement, la plupart des normes nationales interdisent formellement ce type d'adjuvant pour le béton armé et précontraint. Les chlorures peuvent également provenir des autres constituants du béton: sable et gravier, ciment, eau de gâchage. Les normes prévoient des limites de teneur en

chlorures de ces composants. Cependant, l'origine des chlorures est le plus souvent extérieure; ils proviennent de l'eau de mer ou des chlorures utilisés fréquemment pour le déverglaçage des chaussées en hiver. Dans ce cas, les chlorures pénètrent dans le béton par diffusion à l'état dissous ou par absorption capillaire sous l'effet de phénomènes tels le séchage, le gel-dégel, etc..

On interprète généralement les expériences de diffusion par un modèle simple faisant intervenir un transport selon la loi de Fick dans un milieu poreux. Cependant, de tels modèles, reposant sur des bases purement physiques, négligent la réaction des chlorures avec les composés du ciment. D'après Bernaudat et Revertégat (1986), un phénomène d'adsorption se superposerait aux phénomènes décrits. D'après Raharinaivo et al. (1987), la distribution des chlorures peut être calculée avec les lois de la diffusion à condition que le ciment n'ait pas une très haute teneur en C₃A et que sa porosité ne soit pas trop fine.

Richartz (1969) a réalisé une étude systématique de la fixation des chlorures par les composés du ciment. Il a montré que toutes les phases du clinker sont susceptibles de réagir avec les chlorures durant l'hydratation. A température ambiante, au sein d'une solution contenant 1g Cl⁻/litre, l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite forment le sel de Friedel (3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O). A concentration en chlorure plus élevée, il se forme une phase plus riche en chlorures, analogue à l'ettringite. Le sel de Friedel est stable aussi bien dans l'eau, qu'en solution saturée d'hydroxyde de calcium. Il réagit avec le gaz carbonique en formant de l'hydrargillite et de la calcite, de l'aragonite ou de la vaterite. La carbonatation met donc en liberté les chlorures fixés, ce qui est naturellement favorable à la corrosion des armatures. Avec le ciment utilisé par Richartz (op. cit.), il n'a pas été constaté de traces de corrosion sur les armatures, jusqu'à une addition de chlorures de 0,4%, exprimée par rapport au ciment. De là une limite de teneur en chlorures très souvent admise dans les mortiers et bétons (CEB, 1985). D'après Raharinaivo (1987), cette limite serait atteinte lorsque [Cl⁻] = [OH⁻], mais dépendrait fortement de la porosité et de la distribution de la taille des pores. Toutefois on admet généralement que le risque devient important à partir d'un rapport $\frac{[Cl^-]}{[OH^-]} \geq 0,6$ (Turriziani, 1986). Les plus gros pores jouent naturellement un rôle très négatif. Byfors (1986) a montré que les concentrations en Cl⁻, OH⁻ et SO₄²⁻ influençaient la capacité de fixation des ions chlorures par le ciment. L'allongement de la cure, qui favorise l'hydratation du ciment, a un effet favorable sur la capacité de fixation des ions chlorures (Kayyali et Haque, 1988). Toutefois, cet effet n'est pas favorable pour les ciments à constituants secondaires à caractère pouzzolanique, puisque [OH⁻] diminue et augmente la solubilité

du sel de Friedel. C'est notamment le cas de la fumée de silice condensée (Page et Vennessland, 1983).

Les recherches effectuées avec divers types de ciment confirment que la diffusion des chlorures est fortement influencée par la composition du ciment. Cependant, il semble que la structure des pores joue un rôle beaucoup plus important que la teneur en C₃A (Page et al., 1981). La carbonatation libère les chlorures fixés, ou limite leur fixation, mais réduit également la porosité, donc a également pour effet de diminuer la diffusion des chlorures.

L'interface entre l'acier en train de se corroder et la pâte de ciment a été étudiée par Monteiro et al. (1985). Sur des échantillons ne contenant que du ciment Portland, un film constitué de gros cristaux de chaux (CH) a été observé à la surface de l'acier et recouvre la majeure partie de la surface. Le fait de remplacer 16% de ciment Portland par de la fumée de silice ne modifie pas cette situation de façon notable. Cependant, on n'observe de la corrosion que sur les échantillons contenant de la fumée de silice. Cela conduit les auteurs à la conclusion que dans le deuxième cas, la solution des pores contient un rapport [Cl⁻]/[OH⁻] plus élevé. D'après Page et Havdahl (1983), cet inconvénient est limité aux jeunes âges. L'influence de charges mécaniques sur la pénétration des chlorures a été étudiée par François et Maso (1988). Les essais ont été réalisés au moyen de poutres en béton chargées en flexion et placées dans un climat de brouillard salin jusqu'à 43 semaines. Les résultats montrent une diffusion des chlorures plus importante dans les zones en traction que dans les zones comprimées. Ces résultats confirment l'hypothèse d'un endommagement de l'interface granulats/pâte de ciment dans les zones en traction des poutres soumises à la flexion. Cela montre que les granulats interfèrent dans les processus de diffusion des ions agressifs et que les essais effectués sur les pâtes de ciment ne peuvent être généralisés simplement au béton.

La nocivité des sulfures, normalement présents dans les laitiers, est nettement inférieure à celle des chlorures (Van den Bosch, 1976).

2.5.3 Comportement électrochimique du fer

La résistance à la corrosion d'un métal est une propriété de l'ensemble du système métal-environnement-sollicitations. Elle dépend donc d'une multitude de facteurs comme la composition chimique, la microstructure, la nature chimique et physique de l'environnement et des sollicitations mécaniques. Cette interdépendance de nombreux

facteurs compliquent singulièrement l'étude de la corrosion et donc de la prévision de la durée de vie d'une structure (Landolt, 1990).

Lorsqu'on immerge un métal dans une solution d'électrolyte, des ions du métal passent en solution, ce qui confère au métal une charge négative. Deux métaux différents immergés dans la même solution auront un potentiel différent et lorsqu'on relie les deux métaux par un conducteur, des électrons vont se déplacer du métal qui a le potentiel le plus négatif (l'anode) vers celui qui a le potentiel le moins négatif (la cathode). On aura ainsi réalisé une pile électrolytique.

Une différence de potentiel peut également apparaître si deux électrodes d'un même métal sont placées dans deux électrolytes différents et de concentration différente. C'est ce qui se passe dans le cas des aciers d'armature; l'électrolyte se trouve dans la structure poreuse du béton et sa composition peut varier le long de l'armature, ce qui entraîne l'apparition de piles entre des points à différents potentiels.

Les réactions chimiques qui se produisent dans les conditions normales sont les suivantes:

1) dissolution du fer à l'anode:



2) décomposition de l'eau à la cathode:



3) migration des ions OH^- à l'anode:



Une représentation schématique de ces réactions est donnée à la figure 2.45. En présence d'oxygène, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se transforme en Fe_2O_3 et FeO . Selon les conditions, la composition des produits d'oxydation est variable et peut être représentée par la formule générale $(\text{FeO})_x (\text{Fe}_2\text{O}_3)_y (\text{H}_2\text{O})_z$ où x , y , z dépendent de l'environnement. Trois facteurs rendent possible la corrosion:

- la conductibilité électrolytique du béton;
- la possibilité de dissolution anodique du fer;
- la présence d'oxygène

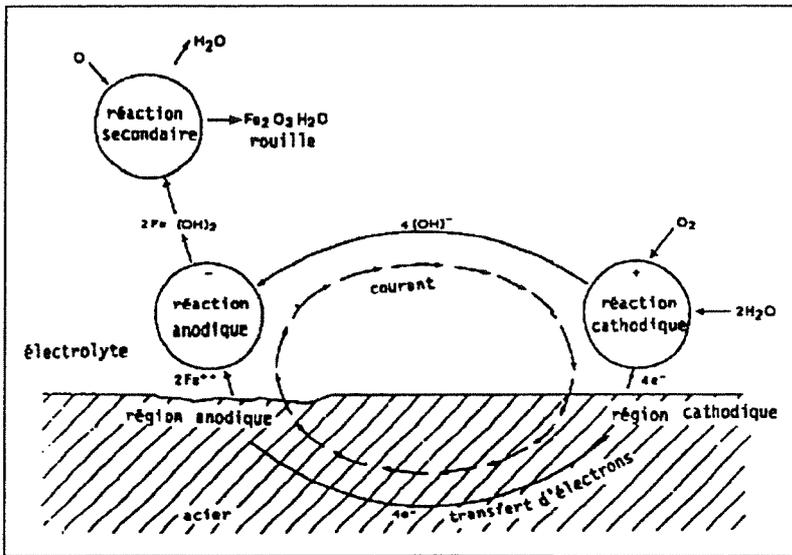


Figure 2.45:

Représentation schématique des réactions de corrosion des armatures dans le béton.

L'eau est essentielle. Elle réagit à la cathode et permet d'établir le circuit entre l'anode et la cathode. La présence de sels dissous diminue la résistance de la pile de corrosion, ce qui augmente le courant et donc la vitesse de corrosion. On a représenté sur la figure 2.46 la vitesse de corrosion du fer en fonction du potentiel.

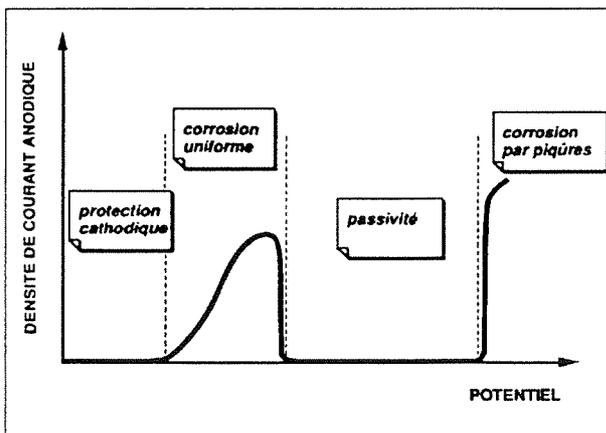


Figure 2.46:

Représentation schématique de la variation de la vitesse de corrosion en fonction du potentiel (D'après Landolt, 1990). Loi de Faraday: vitesse de corrosion = I_a/nF .

(I_a = intensité du courant anodique; n = nombre d'électrons échangés par atome corrodé; F = 96500 Coulomb/mol).

Aux potentiels fortement négatifs, la vitesse de corrosion est négligeable. C'est le domaine de la protection cathodique. Lorsque le potentiel devient moins négatif, la vitesse de corrosion augmente pour atteindre un maximum. Dans ce domaine, la corrosion est uniforme; il est suivi du domaine passif où la vitesse de corrosion n'est pas nulle, mais très faible. Aux potentiels encore plus anodiques, la vitesse de corrosion augmente avec le potentiel, c'est le domaine de corrosion par piqûres. Les valeurs numériques de potentiel et les vitesses de corrosion correspondantes sont difficiles à prédire (Landolt, op. cit.). La vitesse de

corrosion peut être exprimée de différentes façons. On peut l'exprimer par l'épaisseur corrodée par unité de surface (g/m^2) ou encore par unité de surface et de temps ($\text{g/m}^2 \text{ an}$ ou $\text{mol/m}^2 \text{ s}$). On l'exprime aussi souvent en densité de courant (A/m^2). D'après la loi de Faraday, la densité de courant anodique I_a est égale à la vitesse de corrosion ($\text{mol/m}^2 \text{ s}$) divisée par le nombre de charge n et la constante de Faraday.

On appelle potentiel de corrosion, le potentiel qu'acquiert un métal dans un environnement donné. La valeur de ce potentiel dépend de la cinétique des réactions d'oxydation et de réduction. La densité de courant, c'est-à-dire la vitesse de corrosion des réactions anodiques et cathodiques, est représentée schématiquement à la figure 2.47. Dans cet exemple, le potentiel de corrosion qui est le potentiel où les densités de courant des réactions anodiques et cathodiques sont égales, se situe dans le domaine passif. C'est le cas de l'acier d'armature dans le béton non carbonaté qui est à un potentiel compris entre 0,1 V et 0,2 V sur l'échelle ehv. La densité de courant au potentiel de corrosion est très faible, de l'ordre de $0,1 \text{ mA/m}^2$, ce qui correspond à quelques dizaines de $\mu\text{m/an}$.

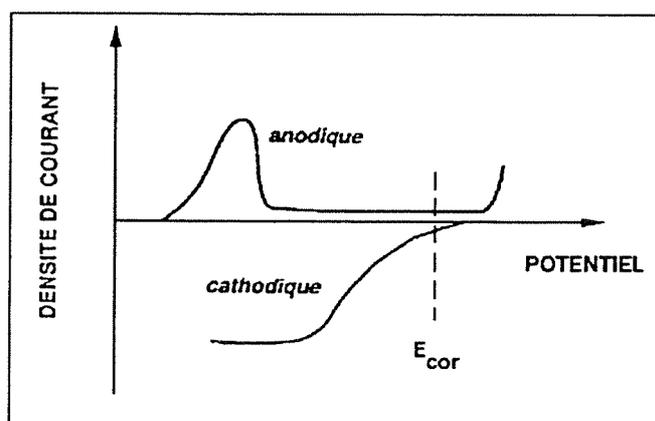


Figure 2.47:

Vitesses de corrosion anodiques et cathodiques en fonction du potentiel. Cas d'un métal passif. E_{cor} : potentiel de corrosion. (D'après Landolt, 1990).

Lorsque la corrosion a lieu, les réactions qui se produisent dépendent de l'électrolyte et du potentiel de surface qui apparaît naturellement ou qui est imposé. L'effet de ces facteurs peut être déduit du diagramme de Pourbaix (figure 2.48). On peut distinguer essentiellement trois zones:

- une zone de corrosion lorsque toutes les conditions sont réunies;
- une zone sans corrosion ou d'immunité, les ions métalliques ne peuvent s'échapper du métal;
- une zone de passivation; la passivité est due à la formation d'un film superficiel protecteur, imperméable de Fe_3O_4 et Fe_2O_3 de 2 à 20 nm d'épaisseur qui se forme à la place de la rouille.

D'après ce diagramme, le domaine d'immunité du fer se situe au-dessous de -0.62 V par rapport à l'électrode à hydrogène normale, indépendamment de l'environnement.

L'oxygène est nécessaire pour la réaction cathodique où il réagit avec l'eau et les électrons pour former des ions hydroxydes (OH^-). Sans oxygène, il n'y aura pas de corrosion, excepté en milieu acide où il peut y avoir oxydation du métal par le proton. La présence d'oxygène modifie la composition des produits de corrosion. Le rôle de l'oxygène et sa diffusion sont discutés plus en détail dans 2.5.4.

Une pile de corrosion est réalisée seulement quand une différence de potentiel apparaît entre deux points reliés. La distance entre l'anode et la cathode peut varier de façon considérable, ce qui permet de considérer deux types de pile: les micropiles et les macropiles. Les micropiles sont très locales et en relation avec la structure cristalline du métal. Les différences de potentiel sont dues à des différences de compositions entre les cristaux. Ce type de corrosion est peu important pour la corrosion des armatures dans le béton. Elle se manifeste de façon typique sur un acier exposé à une atmosphère très humide ou polluée par l'apparition de rouille uniforme à la surface de l'acier. Dans les macropiles, l'anode et la cathode peuvent être éloignées de plusieurs

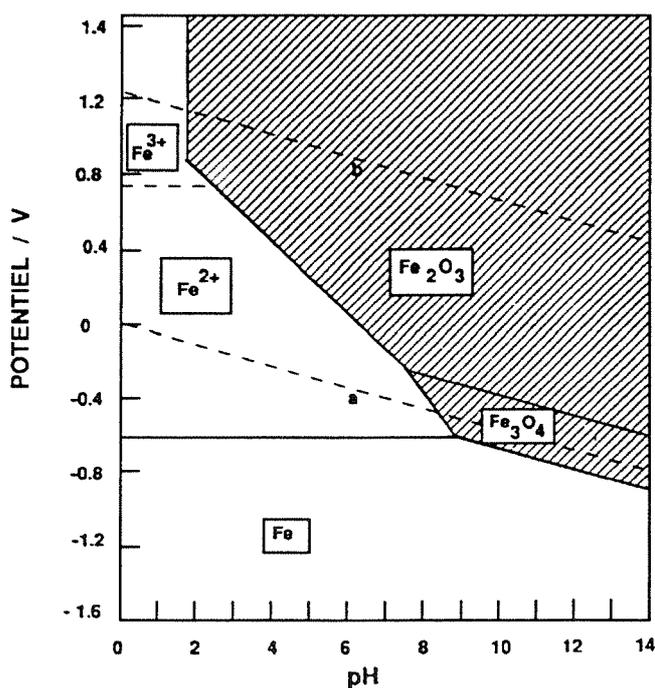


Figure 2.48:

Diagramme d'équilibre pH - potentiel du système Fe - H₂O à 25 °C (D'après Pourbaix, 1963). L'échelle de potentiel est celle de l'électrode à hydrogène normale (échelle eh_n).

Domaine Fe²⁺/Fe³⁺ : corrosion.

Domaine Fe₂O₃/Fe₃O₄ : passivation.

Domaine Fe : immunité.

Limites de stabilité de H₂O :

a : $p\text{H}_2 < 1\text{ atm.}$

b : $p\text{O}_2 < 1\text{ atm.}$

centimètres, voire de plusieurs mètres. Ces piles se forment quand certaines parties du métal sont dans un environnement différent. Les

différences de potentiels peuvent être considérables. La corrosion se traduit par l'apparition de taches de rouille: c'est ce que l'on constate normalement dans la corrosion des aciers d'armature dans le béton.

Comme on l'a vu, la carbonatation du béton entraîne une baisse du pH de la solution interstitielle à une valeur inférieure à environ 9. L'armature dans ce milieu tend à prendre un potentiel plus négatif, mais situé dans la zone de corrosion du diagramme de Pourbaix (figure 2.49). Si tout le béton d'enrobage est carbonaté, par exemple à cause d'une fissure, et si de l'eau et de l'oxygène sont à disposition, une corrosion par micropiles pourra se produire. En revanche, si seulement certaines zones sont carbonatées (fissures, nids de gravier, armatures en surface, etc.), des macropiles pourront apparaître entre les armatures de ces zones et celles de zones non carbonatées. C'est le phénomène le plus courant dans le béton armé (Beeby, 1982).

La présence de chlorures dans la solution interstitielle joue un rôle très défavorable. Le mécanisme qui gouverne l'attaque des ions Cl^- sur les armatures est celui qui intervient dans la formation de piqûres en milieu alcalin. Il en résulte une attaque acide, à quelques endroits bien définis de l'armature, qui est auto-stimulée par l'hydrolyse du composé soluble formé ainsi :

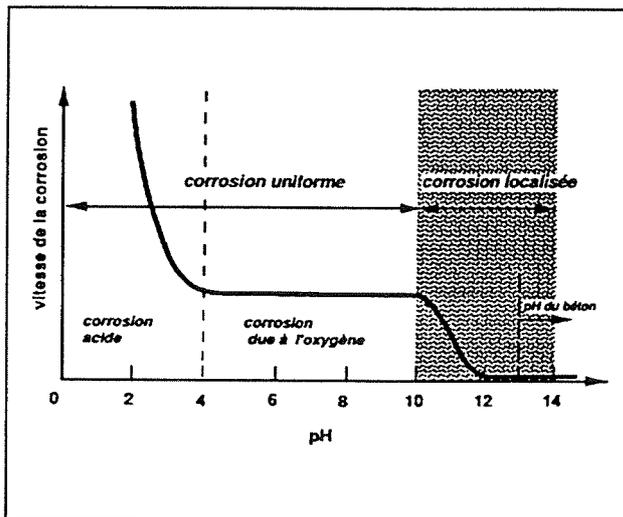


Figure 2.49:

Influence du pH sur la vitesse de corrosion (d'après Krenkler, 1980).

La mesure des courbes de polarisation du fer en milieu alcalin en présence ou non de chlorures permet de mettre en évidence une chute du potentiel de corrosion en présence de chlorures qui correspond au démarrage de la réaction anodique de dissolution qui développe les piqûres.

La vitesse de corrosion dépend essentiellement des 3 facteurs suivants:

- la résistance électrique du béton; plus elle est élevée, plus la vitesse de corrosion est lente;
- la présence d'oxygène à la cathode, si la disponibilité de l'oxygène est limitée, c'est-à-dire inférieure à la quantité requise par le flux d'électrons, ce sera un facteur contrôlant la vitesse;
- la vitesse à laquelle ont lieu les réactions anodiques; elle peut être limitée par certains inhibiteurs; toutefois, ce n'est pas un facteur généralement considéré comme critique.

La présence d'eau est très importante, car elle influence la résistance électrique, comme d'ailleurs la présence de sels solubles. La température a un effet important, puisque la vitesse des réactions chimiques augmente généralement avec la température, tandis que la résistance électrique des solutions diminue. La corrosion est essentiellement un problème pour les bétons humides, mais non saturés d'eau, car la vitesse de diffusion de l'oxygène devient comparativement nulle dans l'eau. Dans les bétons secs, il n'y a que peu de risque de corrosion, parce qu'il y a très peu d'eau et donc la résistance électrique est élevée.

2.5.4 Diffusion d'oxygène

L'oxygène peut pénétrer dans le béton à l'état gazeux ou dissous dans la solution interstitielle. Bien que, comme on l'a vu au paragraphe précédent, il n'est pas toujours nécessaire pour que la corrosion se produise, il joue cependant un rôle important et limite généralement la vitesse de corrosion dans les bétons saturés d'eau où il doit diffuser à l'état dissous (Gjørv et al., 1986; Gonzalez et al., 1990).

La diffusion à l'état gazeux a été étudiée par de nombreux chercheurs dont on peut citer Tuuti (1982), Grube et Lawrence (1984a), Hurling (1984). Lawrence (1984), Gaber (1988). On détermine également couramment la perméabilité à l'oxygène; une méthode Cembureau a été publiée (Kollek, 1989a et b). Cette méthode ne permet toutefois pas d'effectuer des mesures sur des échantillons ayant des teneurs en eau variables. Il a été montré qu'il existe une assez bonne corrélation entre perméabilité et diffusivité pour le méthane (Chouchen et Katz, 1978) et pour l'oxygène (Lawrence, 1984; Gaber, 1988). Comme il est plus aisé de déterminer le coefficient de perméabilité et en connaissant la corrélation entre perméabilité et diffusivité, on peut estimer le coefficient de diffusion en mesurant celui de perméabilité au même gaz. L'influence de

divers paramètres a été étudiée: le dosage en ciment (Hurling 1984; Gaber 1988), le rapport eau/ciment (Tuuti 1982; Hurling, 1984; Gaber, 1988), l'influence d'adjuvants ou ajouts (Tuuti, 1983; Lawrence, 1984; Gaber, 1984), le dosage en ciment (Hurling, 1984; Grube et Lawrence, 1984, Gaber, 1988), la durée ou le type de cure (Tuuti, 1982; Grube et Lawrence, 1984; Hurling, 1984), la résistance à la compression (Hurling, 1984) et la distance par rapport au coffrage (Tuuti, 1982).

Le coefficient de diffusion de O_2 à $0^\circ C$ dans l'air est égal à $1,78 \cdot 10^{-3} m^2/s$. Dans le béton, d'après les données de la littérature citée, il se situe entre $1 \cdot 10^{-7}$ et $1 \cdot 10^{-9} m^2/s$. En tenant compte de la porosité qui est comprise entre 10 et 25%, on obtient des valeurs de coefficient de diffusion effectif entre $1,8 \cdot 10^{-4}$ et $4 \cdot 10^{-4} m^2/s$, ce qui est bien éloigné des coefficients mesurés. Il faut donc admettre que les facteurs géométriques (variations de tortuosité et de constrictivité) jouent un rôle important.

2.5.5 Protection contre la corrosion

Les essais de laboratoire et examens de bétons détériorés montrent qu'un facteur essentiel pour prévenir ou retarder la corrosion est d'avoir une épaisseur d'enrobage suffisante. Les différentes normes ou codes nationaux prévoient les épaisseurs d'enrobage à réaliser en fonction des sollicitations auxquelles les structures sont soumises. La tendance est d'ailleurs au renforcement des exigences. La compacité du béton est ensuite un autre facteur essentiel. Elle dépend essentiellement de la composition du béton: teneur en ciment, eau, sable, granulats grossiers, de la mise en place (et des possibilités de mise en place), ainsi que de la cure. Tout cela tend à contrôler l'environnement chimique de l'acier pour le maintenir dans le domaine de passivation stable (Fig 2.48). A part avec les moyens décrits ci-dessus, il est encore possible de protéger l'acier d'armature au moyen de revêtements ou par polarisation électrochimique.

Depuis plus de 15 ans aux Etats-Unis et Canada, et quelques années en Europe, on produit des armatures protégées par un revêtement de résine époxyde. Aux Etats-Unis, la proportion des armatures protégées atteint actuellement environ 6% de la production globale d'aciers d'armature. En Suisse, des essais ont été réalisés depuis 1985 et la première application à grande échelle a été réalisée en 1990. Quelques exemples d'application ont été donnés par Suter et Elsener (1990) qui discutent également les avantages et inconvénients de cette technique. Pour éviter le contact direct du revêtement avec son environnement, le

revêtement doit être exempt de tout défaut, ce qui est, de façon générale, difficile à obtenir. Les revêtements en zinc font toutefois exception à cette règle, car en cas de défaut, il se forme une pile électrochimique entre le revêtement et l'acier, ce qui permet de maintenir la protection (Landolt, 1990).

La protection cathodique des armatures consiste à leur imposer un potentiel électrique suffisamment négatif pour que le fer ne puisse s'oxyder. Elle peut être obtenue de deux façons: par anode sacrificielle (méthode passive) ou par courant imposé (méthode active). La première méthode est basée sur la réalisation d'une pile électrochimique où la cathode est l'acier et l'anode du zinc ou du magnésium. Dans la deuxième méthode, on utilise le courant continu d'un redresseur et on relie l'armature à protéger au pôle négatif et l'anode au pôle positif. On utilise actuellement surtout comme anode des treillis en titane recouverts d'oxydes de métaux nobles, qui ont une espérance de vie élevée. La protection cathodique peut être réalisée sur des structures existantes à réhabiliter ou des structures neuves telles que ponts, garages, tunnels, immeubles ou plates-formes marines. D'après Tvarusko (1990), la protection cathodique est la seule méthode pour arrêter la corrosion des armatures du béton, quelle que soit la concentration en chlorures du béton.

3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3.1 INTRODUCTION

La présente étude s'insère dans le cadre général de la durabilité du béton armé et est centrée sur la diffusion du gaz carbonique. Comme on l'a vu précédemment, le gaz carbonique diffuse dans un béton âgé depuis la surface à travers un matériau entièrement carbonaté jusqu'à une zone, que nous appelons front de carbonatation, qui a une certaine épaisseur et dans laquelle il y a simultanément diffusion et réaction du gaz carbonique avec les composés basiques du ciment. Au-delà de cette zone, le matériau n'est pas carbonaté et le CO₂ n'y a pas encore diffusé.

La première étape de l'étude a été la mesure de la diffusivité de CO₂ à travers des matériaux carbonatés. Nous avons profité de la possibilité expérimentale de mesurer simultanément la diffusivité de O₂. En effet, celle-ci joue parfois un rôle important lors de la corrosion des aciers d'armature et influence la vitesse de corrosion.

Lorsque le gaz carbonique diffuse dans un front de carbonatation, il s'y passe divers phénomènes. Il y a des réactions chimiques de neutralisation accompagnées de libération d'eau, des modifications de la microstructure et apparition de retrait appelé retrait de carbonatation. Pour mieux comprendre ces phénomènes nous avons mesuré la répartition des carbonates formés lors d'une carbonatation naturelle dans deux environnements donnés. Nous avons également mesuré le retrait de carbonatation afin de mieux comprendre les mécanismes de carbonatation locaux.

Certains essais ont été effectués sur du béton cellulaire autoclavé. Ce matériau a été utilisé à cause de sa porosité très élevée, de la stabilité de sa microstructure et de la quasi absence d'hydroxyde de calcium. Il a déjà souvent été utilisé comme matériau modèle au LMC pour de nombreux types d'essais (voir par exemple Wittmann, 1983).

D'autre part, cette étude a nécessité la fabrication de cylindres de pâte de ciment de diamètre 150 mm, avec des rapports eau/ciment allant de 0,3 à 0,8. Pour cela, il a été nécessaire de mettre au point une méthode de fabrication d'éprouvettes relativement complexe. Pour étudier l'influence d'inclusions dans la pâte de ciment durcie, on a également confectionné des cylindres de mortier de même dimension. Pour des raisons de temps nécessaire pour atteindre un équilibre hydrique, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures sur des bétons.

Pour l'interprétation des résultats, il a été nécessaire de caractériser la microstructure des matériaux utilisés avant et après carbonatation. On

s'est basé pour cela sur la mesure des isothermes de sorption, de la porosité par porosimétrie au mercure et par absorption d'eau.

3.2 MATÉRIAUX ET ÉCHANTILLONS

3.2.1 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 en Suisse. Ces bétons cellulaires se distinguent essentiellement par leurs masses volumiques apparentes après séchage à 105°C, qui sont respectivement de 307, 386 et 501 kg/m³ pour les types L, N et H et par leurs résistances à la compression. Les caractéristiques physiques et mécaniques de ce matériau ont été mesurées par Houst et al. (1983b). Ces prismes ont été placés immédiatement après sciage à différentes humidités relatives dans une enceinte climatique à 25°C.

3.2.2 Ciment Portland

les ciments Portland utilisés sont le ciment Portland normal (CP) et le ciment Portland à haute résistance (CPHR) provenant de l'usine d'Eclépens. La composition chimique de ces ciments est reportée dans le tableau 3.1. La courbe granulométrique des deux ciments est reportée sur la figure 3.1. Elle a été mesurée au moyen d'un granulomètre à laser, de type Mastersizer de la Maison Malvern.

*Tableau 3.1: Composition chimique du CP et du CPHR d'Eclépens
(toutes les grandeurs sont en pour-cent en masse).*

Type	Insol.	p. feu	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
CP	0,4	3,0	63,0	1,95	4,7	2,95	19,9	0,4	0,9	2,5
CPHR	0,3	2,7	63,3	1,9	4,8	2,9	19,7	0,4	0,9	2,6

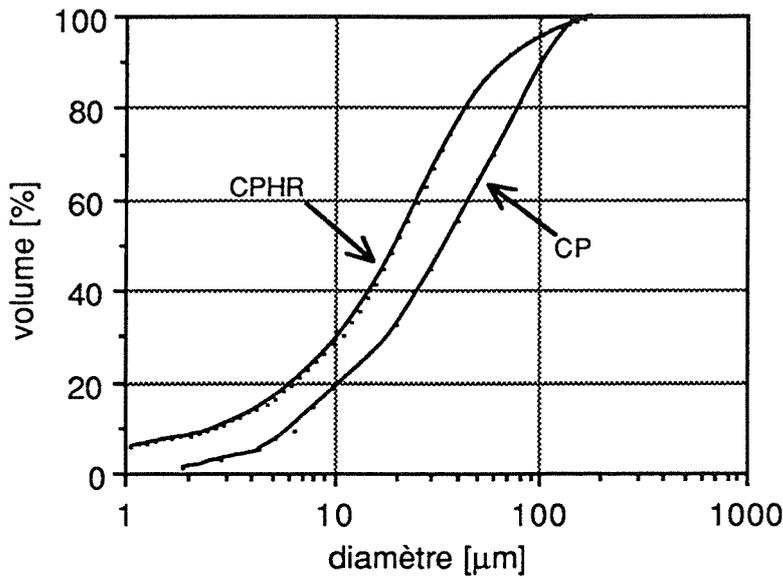


Figure 3.1 :
Courbe
granulométrique
du CP et du CPHR.

3.2.3 Granulats

Les granulats utilisés pour la confection des mortiers sont des sables de quartz en quatre composantes: 0,1-0,3 mm; 0,4-0,8 mm; 0,8-1,8 mm; 2,0-4,0 mm dont les courbes granulométriques sont reportées sur la figure 3.2. La courbe granulométrique de sable 0,1-0,3 mm a été de plus mesurée au moyen du granulomètre à laser précédemment utilisé pour les ciments. Les résultats sont reportés sur la figure 3.3.

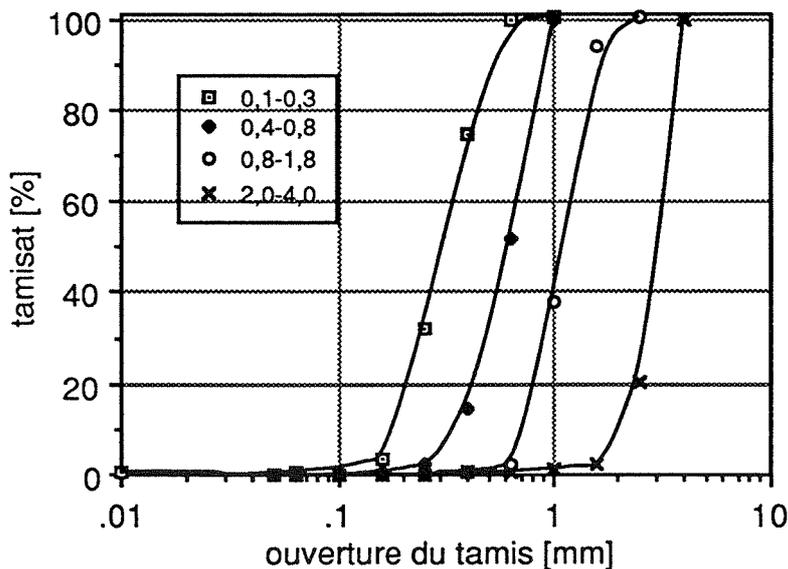


Figure 3.2 :
Courbe
granulométrique des
4 composantes du
sable 0,1-4,0 mm.

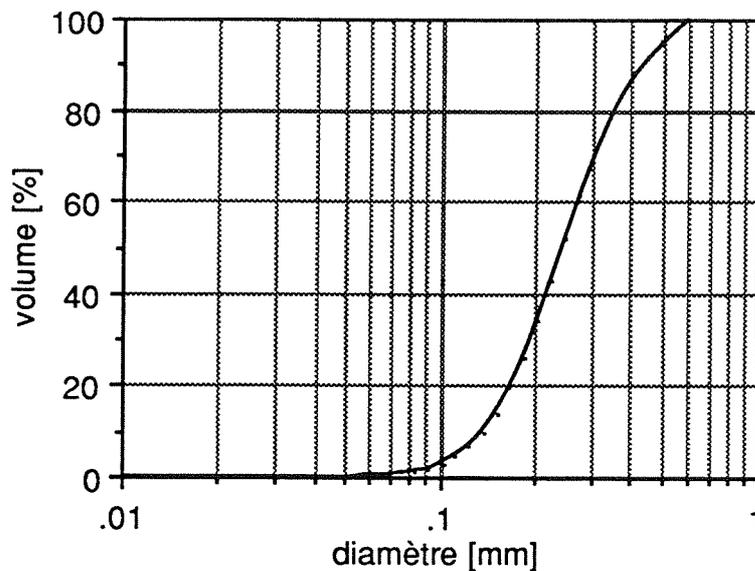


Figure 3.3 :
Courbe
granulométrique
du sable 0,1-0,3
mm.

3.2.4 Pâtes de ciments

3.2.4.1 "Petits" cylindres

Des échantillons cylindriques de diamètre 3 mm et de longueur 80 mm ont été obtenus en coulant de la pâte de ciment Portland 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. Cette disposition permet d'obtenir directement une moyenne du retrait de trois échantillons.

3.2.4.2 "Grands" cylindres

Pour obtenir des pâtes de ciment durcies homogènes avec des rapports eau/ciment élevés et donc des porosités variant sur une grande échelle, deux méthodes ont été utilisées. Powers et al. (1959) ont employé des ciments "superfins" et Sereda et Swenson (1967) ont

proposé une autre méthode dont nous nous sommes inspirés pour préparer des pâtes de ciment jusqu'à un rapport eau/ciment égal à 0,8.

Les principales caractéristiques de cette dernière méthode sont:

1. Possibilité d'évacuer l'air du ciment à sec.
2. Introduction d'une quantité d'eau déterminée et mesurable à la poudre sous vide.
3. Possibilité de mélanger la poudre et l'eau de façon efficace.
4. Permettre l'hydratation pendant que les particules de ciment sont maintenues à l'état dispersé dans l'eau.

Les points 1 et 2 sont facilement satisfaits en plaçant le ciment dans une enceinte dans laquelle on fait le vide et l'introduction de l'eau se fait au moyen d'une burette ou d'une ampoule graduée. Le mélange est assuré par un barreau d'agitation magnétique qui est mis en mouvement par un aimant manoeuvré à la main. Le moule est un tube cylindrique en plastique. Le point 4 est satisfait en faisant tourner horizontalement sur deux rouleaux le tube cylindrique contenant le mélange selon son grand axe à une vitesse qui permet à chaque particule de décrire une petite orbite elliptique et de pratiquement conserver ainsi sa position dans la masse. La pâte de ciment est normalement maintenue en mouvement durant 48 heures.

L'appareil de Sereda et Swenson permet d'obtenir un cylindre de pâte de ciment durcie de 32 mm de diamètre et de 140 mm de longueur.

Pour nos mesures de diffusion de gaz, nous avons besoin de disques de diamètre 150 mm. La méthode décrite ci-dessus ne permettait pas de confectionner des éprouvettes d'une telle taille. C'est surtout la méthode de gâchage qui n'est pas adaptée. Nous avons donc été amenés à modifier cette méthode.

Le moule est un cylindre de PVC de 153 mm de diamètre et de 300 mm de longueur dont les deux extrémités sont obturées par des bouchons en verre acrylique. Les faces internes des deux couvercles sont coniques afin de faciliter l'échappement de l'air.

Le gâchage est réalisé à la main avec une quantité d'eau déminéralisée et dégazée environ 10% inférieure à la quantité nécessaire. Le mélange est ensuite passé 4 fois à travers un tamis à mailles de 1 mm d'ouverture afin d'obtenir un mélange exempt de grumeaux. Il est ensuite transvasé dans le moule puis dans une enceinte dans laquelle on fait le vide. On place préalablement dans le moule un agitateur à

ailettes et on raccorde le moule à une ampoule graduée qui permet d'ajouter la quantité d'eau nécessaire pour atteindre le rapport eau/ciment désiré. On mélange la pâte de ciment pendant 25 min, puis on ajoute le complément d'eau nécessaire pour obtenir le rapport eau/ciment désiré et on mélange encore 5 min.

Après avoir rétabli la pression, on place le bouchon conique sur le moule qu'on dépose sur le dispositif rotatif constitué de deux cylindres revêtus de caoutchouc. On utilise un système prévu pour un broyeur à jarres en porcelaine. Ce système n'a tout d'abord pas permis d'obtenir des échantillons sans cavités, situées généralement au coeur des échantillons. Ceci n'est pas très surprenant si l'on se rappelle que le système ciment-eau subit une contraction durant l'hydratation. Cette diminution de volume se traduit donc par un "vide" dans le volume du moule. Pour éviter cet inconvénient, nous avons relié pendant la rotation le moule par un tuyau à une ampoule graduée remplie d'eau. Ce système permet de combler les vides au fur et à mesure qu'ils se forment, en augmentant naturellement le rapport eau/ciment d'environ 3 à 6% pour des E/C de 0,8 et 0,3 respectivement. La vitesse de rotation circonférencielle du moule est d'environ 1,25 m/min.

Après prise, les échantillons ont été démoulés et placés dans une solution saturée d'eau de chaux pendant 6 à 8 mois. Les cylindres ont ensuite été sciés en disques de 1 à 3 mm d'épaisseur. Tous les échantillons de pâtes de ciment durcies non carbonatées proviennent de ce type d'éprouvettes et ont servi à la caractérisation de la microstructure (voir 4.1.1). Seul le ciment Portland normal (CP) a été utilisé pour ce type d'éprouvette.

De petits prismes 3/3/90 mm ont été prélevés par sciage dans les disques de 3 mm d'épaisseur et ont servi pour les mesures du retrait de carbonatation (voir 4.1.3.2). Ils ont au total toujours séjourné au moins 1 année en solution basique.

Les autres disques ont été carbonatés dans des boîtes à gants en atmosphère de CO₂ pratiquement pur et à humidité relative de 55% pour les rapports E/C égaux à 0,3, 0,4 et 0,5 et de 76% pour ceux de E/C égal à 0,8. On a choisi une humidité de 76% pour la pâte de ciment durcie la plus poreuse, car on a estimé que grâce à sa porosité plus élevée, l'eau produite par la réaction de carbonatation pouvait s'évaporer plus facilement et ne pas limiter la vitesse de carbonatation. La carbonatation a duré entre 6 et 15 mois suivant les échantillons. Son avancement a été observé par le test à la phénolphaléine (voir 2.4.7).

3.2.5 Mortiers

3.2.5.1 Mortiers 0,1-0,3 mm

Trois mortiers de même E/C ont été confectionnés avec du sable de quartz 0,1-0,3 mm (voir 3.2.3) et du ciment Portland à haute résistance (voir 3.2.2). Ces trois mortiers, dont la composition est reportée dans le tableau 3.2, se distinguent par des rapports ciment/sable variant de 0,25 à 0,67, avec un rapport E/C = 0,6.

Les mortiers ont été mélangés dans un malaxeur de laboratoire et coulés dans des moules cylindriques de diamètre 160 mm et de 320 mm de hauteur. Après 28 jours de durcissement dans le moule, une partie des échantillons a été sciée en tranches de 2 à 3 mm d'épaisseur qui ont été ensuite carbonatées dans des boîtes à gants en atmosphère de CO₂ pur et à une humidité relative de 76% selon la même procédure que celle utilisée pour les pâtes de ciment (voir 3.2.4). Ces échantillons ont servi à des mesures de diffusion de CO₂ et O₂.

Tableau 3.2: Composition des mortiers 0,1-0,3 mm (% en masse), E/C = 0,6.

Sable de quartz 0,1-0,3 mm [%]	CPHR [%]	C/S
60	40	0,67*
70	30	0,43**
80	20	0,25***
* mise en place par coulage seul ** mise en place à la table vibrante *** mise en place par damage en 6 couches		

3.2.5.2 Mortiers 0,1-4,0 mm

lère série

La première série de mortiers, dont la composition est reportée dans le tableau 3.3, a servi à confectionner trois dalles 500/400/60 mm, qui après 28 jours de cure dans l'eau ont été exposées à l'atmosphère extérieure, inclinées à 45°C en direction de l'ouest. La face de damage a été exposée directement aux intempéries, tandis que la face inférieure (coffrée) était protégée de la pluie. L'avancement de la carbonatation de ces mortiers a été mesurés sur les deux faces après 8 mois d'exposition.

Tableau 3.3: Composition des mortiers 0,1-4,0 mm (1^{ère} série). Toutes les grandeurs sont en kg/m³, sauf la teneur en air qui est en dm³/m³.

mortier type	mortier 1	mortier 2	mortier 3
ciment	525	400	325
sable*	1213	1370	1426
eau	341	324	325
air **	34	32	33
masse vol. app.**	2079	2094	2076
E/C	0,65	0,81	1,00
* Le sable comprend 25 % de chacune de 4 composantes			
** valeurs estimées			

2^{ème} série

Cette série de mortiers dont la composition est reportée dans le tableau 3.4, a servi à confectionner 6 dalles de dimensions 400/400/70 mm, qui après 28 jours de cure dans l'eau ont été conservées à l'air du laboratoire pendant 14 mois. Après cette période de stockage, une bande de 10 cm de largeur a été sciée dans les dalles, puis exposée aux intempéries, tandis que l'autre face était protégée de la pluie. Les surfaces sciées étaient inclinées à 45° et exposées à l'ouest. L'avancement de la carbonatation de ces mortiers a également été mesuré sur les deux faces après 12 mois d'exposition.

Tableau 3.4: Composition des mortiers 0,1-4,0 mm (2^{ème} série). Toutes les grandeurs sont en kg/m³, sauf la teneur en air qui est en dm³/m³.

E/C	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ciment	406	406	406	406	406	406
sable*	1836	1717	1598	1481	1359	1243
eau	162	203	244	284	325	365
air **	16	20	24	28	33	37
masse vol. app.**	2420	2326	2248	2171	2090	2014
* Le sable comprend 25 % de chacune de 4 composantes						
** valeurs estimées						

3.3 CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE

3.3.1 Porosimétrie au mercure

Nous avons utilisé un porosimètre (Micromeritics Autopore 9200) qui permet d'obtenir des pressions jusqu'à 415 MPa, ce qui correspond à un rayon minimum de 1,7 nm. Nous avons admis que l'angle de contact pâte de ciment ou mortier-mercure est de 135° et la tension superficielle de mercure de 0,484 N/m.

Les échantillons de pâte de ciment et de mortier (des disques) ont été concassés et la fraction comprise entre 3 et 5 mm, qui a été séparée par tamisage, a servi aux mesures porosimétriques. Les échantillons ont été séchés à l'étuve à 70°C avant les mesures afin d'éliminer l'essentiel de l'eau adsorbée. Environ 4,5 g ont été en moyenne introduits dans les pénétromètres.

L'appareil fournit comme résultats la masse volumique apparente des échantillons, la masse volumique absolue, la porosité, la surface spécifique des pores calculée pour des pores cylindriques, les courbes du volume cumulé et différentiel des pores.

3.3.2 Isothermes de sorption

Les mesures des isothermes de sorption ont été faites sur des échantillons (des disques) concassés dont on a sélectionné la fraction 3-5 mm par tamisage. Les fragments ont ensuite été séchés à l'étuve à 105°C jusqu'à masse constante, placés dans des récipients tarés et pesés. Puis, les récipients et leur contenu ont été mis dans des dessiccateurs à vide dans lesquels l'humidité relative est établie par des solutions saturées de sels (voir tableau 3.5). Pour accélérer les processus d'échange de vapeur d'eau, la pression est abaissée dans les dessiccateurs à la pression d'ébullition des solutions. Les échantillons ont été pesés jusqu'à l'obtention d'une masse constante, c'est-à-dire jusqu'à l'équilibre, cela pour au moins 6 semaines.

Les mêmes échantillons ont alors été placés dans d'autres dessiccateurs contenant de l'eau pure (h.r. $\sim 100\%$) jusqu'à l'obtention d'un pseudo-équilibre (environ 3 semaines), puis on les a placés à nouveau dans les dessiccateurs où règnent diverses humidités. Les échantillons ont été pesés jusqu'à l'obtention d'une masse constante (au minimum 12 semaines) ce qui nous permet de tracer les isothermes de désorption. Toutes les isothermes de sorption ont été mesurées à 18°C .

solution saturée de	humidité relative	
	15°C	20°C
KOH	10	9
LiCl·H ₂ O	13	12
CH ₃ COOK	21	22
MgCl ₂ ·6H ₂ O	34	33
K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	44	44
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	56	55
NaNO ₂	-	66
NaCl	76	76
(NH ₄) ₂ SO ₄	81	81
KCl	87	86
KNO ₃	94	93
K ₂ SO ₄	97	97

Tableau 3.5:

Humidité relative de l'air [%] au dessus de solutions saturées de sel selon ISO R483 et Rockland (1960).

3.3.3 Masse volumique apparente - Porosité

Nous avons utilisé la méthode traditionnelle qui consiste à déterminer le volume des éprouvettes à partir d'une pesée dans l'air et dans l'eau (poussée d'Archimède).

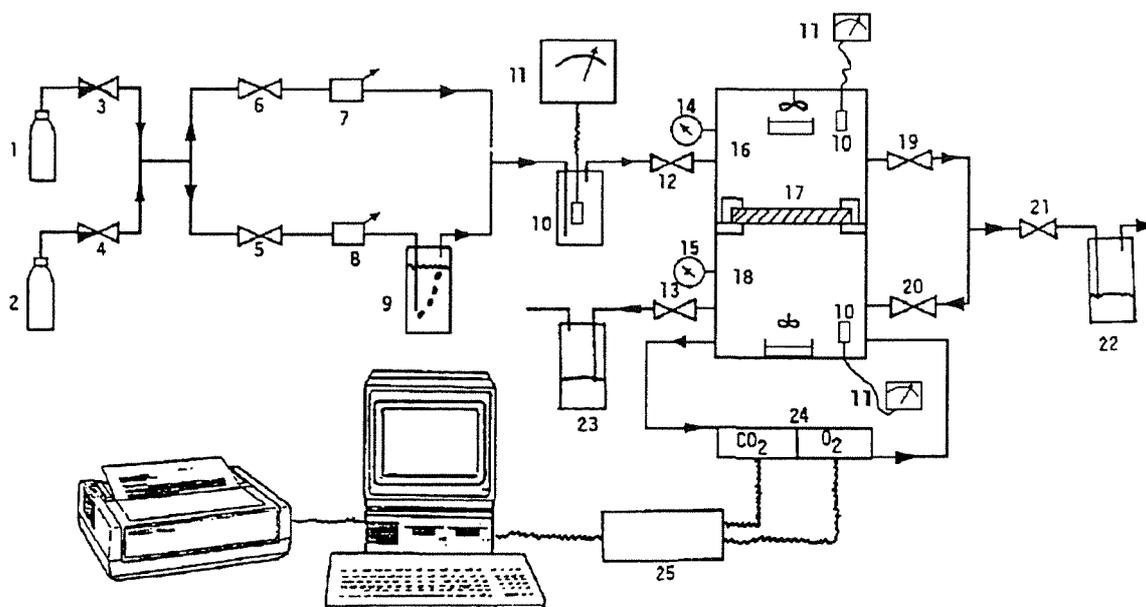
Les éprouvettes sont séchées à 105 °C jusqu'à masse constante, pesées à sec, imbibées d'eau sous vide, pesées dans l'eau et dans l'air. La porosité est calculée à partir de la masse d'eau absorbée lors de l'imbibition sous vide.

3.4 DIFFUSION DE CO₂ ET O₂

L'appareillage que nous avons développé (Figure 3.4) devait remplir essentiellement deux conditions:

- a. utiliser des éprouvettes de dimensions relativement importantes pour être représentatives;
- b. permettre l'utilisation de gaz avec une humidité définie et pouvant être variée.

Sur la base de ces exigences, nous avons développé un système de mesure qui est décrit schématiquement à la figure 3.4.



- | | | | |
|--------|--|--------|--|
| 1. | gaz : 78% N ₂ - 20% O ₂ - 2% CO ₂ | 14-15. | manomètres |
| 2. | gaz: 100% N ₂ | 16. | chambre supérieure |
| 3-6. | vannes | 17. | échantillons |
| 7-8. | débitmètres | 18. | chambre inférieure |
| 9. | flacon laveur contenant H ₂ O | 19-21. | vannes |
| 10. | sonde de mesure h.r. | 22-23. | flacons destinés à prévenir l'introduction d'air ambiant |
| 11. | indicateur h.r. | 24. | analyseurs de gaz |
| 12-13. | vannes | 25. | système d'acquisition de données |

Figure 3.4:
Représentation schématique du dispositif expérimental pour les mesures de diffusion de CO₂ et O₂.

Le mélange de gaz est contenu sous pression dans la bouteille 1. Nous avons choisi un mélange contenant 78% N₂, 20% O₂ et 2% CO₂ pour ces mesures. La bouteille 2 contient de l'azote pur et sert à purger le système. Le gaz est humidifié par passage dans un flacon laveur rempli d'eau muni d'un verre fritté pour créer de fines bulles. On obtient ainsi une humidité relative approchant 100%. Des humidités inférieures sont obtenues en ne faisant passer qu'une partie du gaz dans le flacon. Par exemple si 60% du débit passe par le flacon et 40% par le by-pass, l'humidité relative des deux gaz réunis sera de 60%. Il est possible de vérifier l'humidité du mélange dans le flacon 10 qui est muni d'une sonde d'humidité reliée à l'appareil de mesure 11. La chambre de mesure est séparée en deux volumes 17 et 18 par l'échantillon dont le diamètre est de 160 mm et l'épaisseur 5 à 30 mm. Les chambres sont munies de petits ventilateurs enclenchables à volonté pour assurer l'homogénéisation. Les analyseurs de gaz 24 comprennent une pompe

qui permet un prélèvement continu de gaz dans la chambre 18. Le gaz après avoir traversé les analyseurs retourne dans cette chambre. Les analyseurs des gaz ont été fournis par la maison Leybold-Heraeus et sont de types Oxynos-1 pour l'oxygène et Binos-1 pour le CO₂. La mesure de l'oxygène est basée sur ses propriétés paramagnétiques, tandis que la mesure du CO₂ est basée sur l'absorption lumineuse de ce gaz dans l'infrarouge. Les deux systèmes de mesures sont sélectifs. La vapeur d'eau à 100% entraîne une interférence de moins de 0,02% des valeurs de CO₂, qui peuvent facilement être corrigées par étalonnage de O₂ et CO₂, et une variation de pression atmosphérique de 10 mbar a une influence de 1% sur les mesures. Une correction peut être réalisée. Les échelles de mesures sont de 0 à 25% pour O₂ et 0 à 10% pour CO₂.

Le signal analogique des analyseurs est numérisé par une unité d'acquisition de données qui permet l'affichage des résultats en continu sur écran ainsi que l'acquisition sur disquettes. Le traitement des données est ensuite effectué sur le micro-ordinateur relié au système.

Au début de l'expérience, le système est purgé à l'azote (vannes 3 et 21 fermées; 5, 6, 12, 13, 19 et 20 ouvertes). Lorsque les analyseurs étalonnés indiquent 0% d'O₂ et CO₂, on ferme les vannes 4, 13 et 20 et on ouvre les vannes 3 et 21. Ainsi, au début des mesures, la chambre inférieure 18 ne contient que de l'azote. En 5 minutes environ, la chambre supérieure 17, contient un mélange gazeux de même composition que celle de la bouteille 1, plus de la vapeur d'eau. On diminue alors le débit du gaz, puis on commence à mesurer les teneurs en CO₂ et O₂ dans la chambre inférieure qui sont alors représentées graphiquement sur l'écran du micro-ordinateur et enregistrées sur un disque souple (Figure 3.5).

La fréquence de mesures est programmable (5 domaines) pour l'adapter aux variations de concentration. Dans l'exemple de la figure 3.5, la fréquence des mesures est la suivante:

- 120 mesures chaque minute
- 120 " " 2 minutes
- 48 " " 5 minutes
- 24 " " 10 minutes
- 14 " " 20 minutes

soit 326 mesures pour un temps total de 18,67 heures.

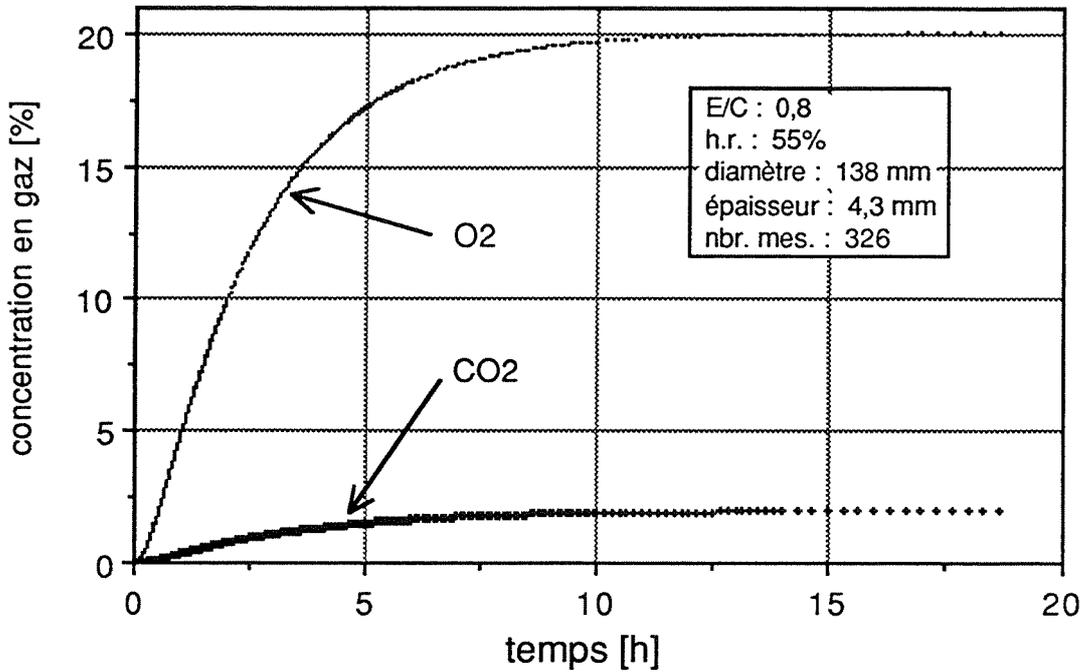


Figure 3.5:
Concentration en CO₂ et O₂ mesurées en fonction du temps.

Comme la diffusion est lente et que chaque chambre est munie d'un ventilateur, on peut estimer qu'à chaque instant la 1^{ère} loi de Fick est vérifiée. Si les points de mesure sont rapprochés dans le temps, on peut faire l'estimation suivante:

$$J = \frac{\text{nombre de moles}}{\text{temps} \times \text{surface de diffusion}} \quad (\text{éq. 3.1})$$

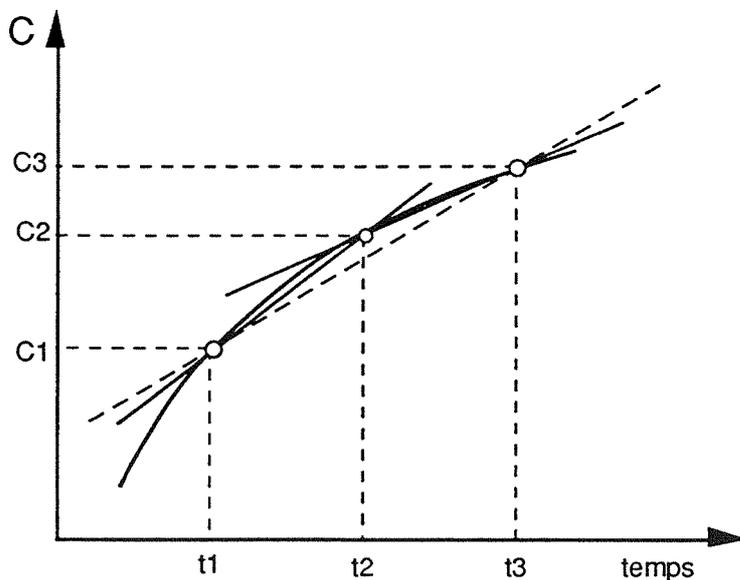


Figure 3.6 :
Représentation schématique du calcul du coefficient de diffusion à partir des courbes temps-concentration.

Si $t_1 < t_2 < t_3$ (voir figure 3.6)

$$\text{alors: } c(t_3) = c(t_2) + J(t_2)' \cdot \frac{A}{V} (t_3 - t_2) \quad (\text{éq. 3.2})$$

$$\text{et } c(t_2) = c(t_1) + J(t_1)' \cdot \frac{A}{V} (t_2 - t_1) \quad (\text{éq. 3.3})$$

où $c(t)$ = concentration du gaz mesurée au temps t
 V = volume de la chambre inférieure
 A = aire de l'échantillon

$J(t_2)'$ et $J(t_1)'$ des équations 3.2 et 3.3 sont légèrement différents et leur moyenne arithmétique est plus proche de la valeur du flux à l'instant t_2 :

$$J(t_2) = \frac{J(t_2)' + J(t_1)'}{2} = \frac{1}{2} \frac{V}{A} \left[\frac{c(t_3) - c(t_2)}{t_3 - t_2} + \frac{c(t_2) - c(t_1)}{t_2 - t_1} \right] \quad (\text{éq. 3.4})$$

En connaissant le flux au temps t_2 et la concentration $c_{\max} = c(t = \infty)$ dans la chambre inférieure, on peut calculer le coefficient de diffusion au temps t_2 en supposant que le gradient de concentration dans les plaques est égal à $(c_{\max} - c(t_2))/d$, d étant l'épaisseur de l'échantillon:

$$D(t_2) = J(t_2) \frac{d}{c_{\max} - c(t_2)} \quad (\text{éq. 3.5})$$

On peut donc calculer pour chaque point mesuré (excepté pour les deux premiers et le dernier) une valeur de D . En pratique, on fait la moyenne des valeurs D dans un domaine où les valeurs sont relativement constantes.

Ce calcul est réalisé par le logiciel développé pour cette application. Un exemple de calcul est donné à la figure 3.7. Les coefficients de diffusion ont été calculés sur la base des résultats reportés sur la figure 3.5. Pour ce cas, on n'a conservé que les mesures comprises entre 2 et 9 heures soit 157 points de mesures. Le choix du domaine utilisé pour le calcul du coefficient de diffusion final dépend de l'aspect des résultats obtenus qui dépendent eux-mêmes du type d'échantillon, de son épaisseur et de l'humidité relative à laquelle on effectue la mesure. On remarquera que dans ce cas, le coefficient de diffusion de O_2 ne dépend pas de la concentration entre 10% et 19,5 %, ni celui de CO_2 entre 0,8% et 1,9%. Cette remarque est valable pour tous les domaines de calcul que nous avons utilisés.

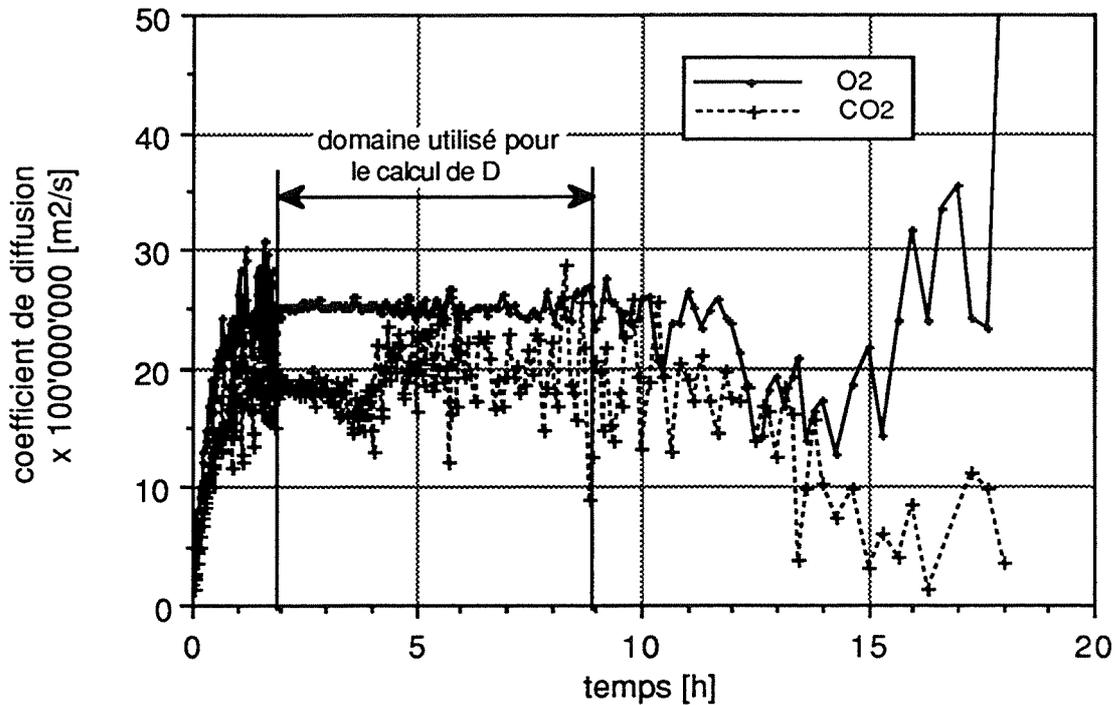


Figure 3.7:
coefficients de diffusion de CO₂ et O₂ calculés d'après les résultats de la figure 3.5.

L'appareillage a été testé par Dubois-dit-Cosandier (1985) avec trois types de béton cellulaire autoclavé, caractérisé par des porosités différentes. Ces mesures ont montré, d'une part, que l'équipement développé convenait à des mesures de diffusion en fonction de l'humidité et, d'autre part, qu'il était souhaitable d'apporter quelques améliorations. Ceci a été fait et les modifications apportées à la suite de ces premières mesures sont incorporées à la description de la méthode décrite ici.

3.5 RETRAIT DE CARBONATATION

3.5.1 Béton cellulaire

Les prismes 20/20/150 mm (voir 3.2.1) ont été placés dans des bûtes métalliques et dans un incubateur à CO₂ à une température de 25°C. Les variations de longueur ont été mesurées au moyen de capteurs inductifs placés sur les prismes posés verticalement. L'humidité relative était réglée par des solutions saturées de sels et contrôlée au moyen d'une sonde d'humidité. Dès l'obtention de l'équilibre (plus de variation notable de longueur), les prismes ont été mis en contact avec une atmosphère contenant 2% de CO₂, ceci toujours à la même humidité

relative. Les mesures ont été poursuivies jusqu'à stabilisation dimensionnelle.

3.5.2 Pâtes de ciment - "petits" cylindres

Les échantillons cylindriques de diamètre 3 mm et de longueur 80 mm (voir 3.2.4.1), montés sur leur bâti et munis d'un dispositif de mesure à capteur inductif (voir figure 3.8 ci-après), ont été placés dans une enceinte climatique à 25 °C et à 55% r.h.. Après obtention de l'équilibre hydrique, on a introduit dans l'enceinte du CO₂ pur et poursuivi les mesures jusqu'à stabilisation dimensionnelle.

3.5.3 Pâtes de ciment - "petits" prismes

Nous avons utilisé les prismes 3/3/90 mm de pâte de ciment durcie prélevés dans des cylindres de 160 mm de diamètre décrits sous 3.2.4.2. Les échantillons ont été montés sur des bâtis tels que montrés à la figure 3.8. Les bâtis ont ensuite été placés dans un incubateur à CO₂ à humidité relative contrôlée et à 30°C jusqu'à l'obtention de l'équilibre. On a alors introduit dans l'enceinte du CO₂ de façon à ce que sa concentration volumique soit de 2%. Le retrait de carbonatation a été mesuré au moyen des capteurs inductifs décrits ci-dessus et visibles sur la figure 3.8

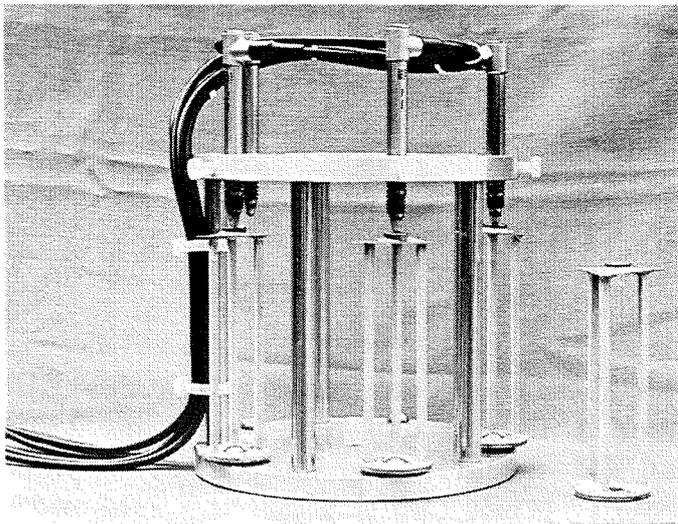


Figure 3.8:

*Dispositif expérimental
utilisé pour les mesures
de retrait de
carbonatation.*

3.6 MESURE DES TENEURS EN CARBONATES

Toutes les analyses de carbonates, des pâtes de ciment durcies et les mortiers ont été effectuées sur un analyseur automatique Leybold CSA 2003. Cet analyseur est constitué d'un four à induction, permettant de décomposer thermiquement les échantillons et d'un analyseur de gaz à infrarouge. On ajoute à l'échantillon (0,05 à 0,5 g de poudre passant au tamis de 0,1 mm d'ouverture) de la poudre de fer comme fondant et des copeaux de tungstène comme conducteur. Le chauffage est réalisé dans un courant d'oxygène, ce qui provoque l'oxydation de nombreux composés et notamment ceux du carbone. Donc finalement le carbone sous toutes les combinaisons est transformé en CO_2 et analysé comme tel. La méthode est très sensible, elle convient également pour l'analyse de traces et de teneurs majeures.

Les prélèvements ont été effectués au moyen d'une fraise spécialement développée par Girardet au Laboratoire de Conservation de la Pierre (L.C.P.) de l'EPFL pour l'analyse des pierres des monuments (Girardet et Félix, 1981). La fraise est formée de deux couteaux en métal dur. Elle est fixée sur une perceuse dont les déplacements sont programmables par pas d'au moins 0,1 mm avec une précision d'environ 0,03 mm. Le diamètre de fraisage est de 36 mm. Lors de chaque fraisage on récupère la poudre qui peut être directement analysée. Cette méthode permet de construire le profil de concentration en CO_2 en fonction de la profondeur.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

4.1.1 Microstructure

4.1.1.1. Porosimétrie au mercure

Les mesures de porosimétrie au mercure ont été effectuées sur les pâtes de ciment durcies de E/C 0,3, 0,4, 0,5 et 0,8 non carbonatées et carbonatées, excepté pour l'échantillon de E/C = 0,3 qui n'est pas entièrement carbonaté. Les résultats sont reportés graphiquement sur les figures 4.1 à 4.3 pour chaque rapport eau/ciment. Chaque résultat donné ici est la moyenne de 2 à 4 essais. On a donné conventionnellement la valeur 1 au volume cumulé des pores des pâtes de ciment non carbonatées. Les résultats groupés par séries d'échantillons non carbonatés sont donnés sur la figure 4.4 et carbonatés sur la figure 4.5.

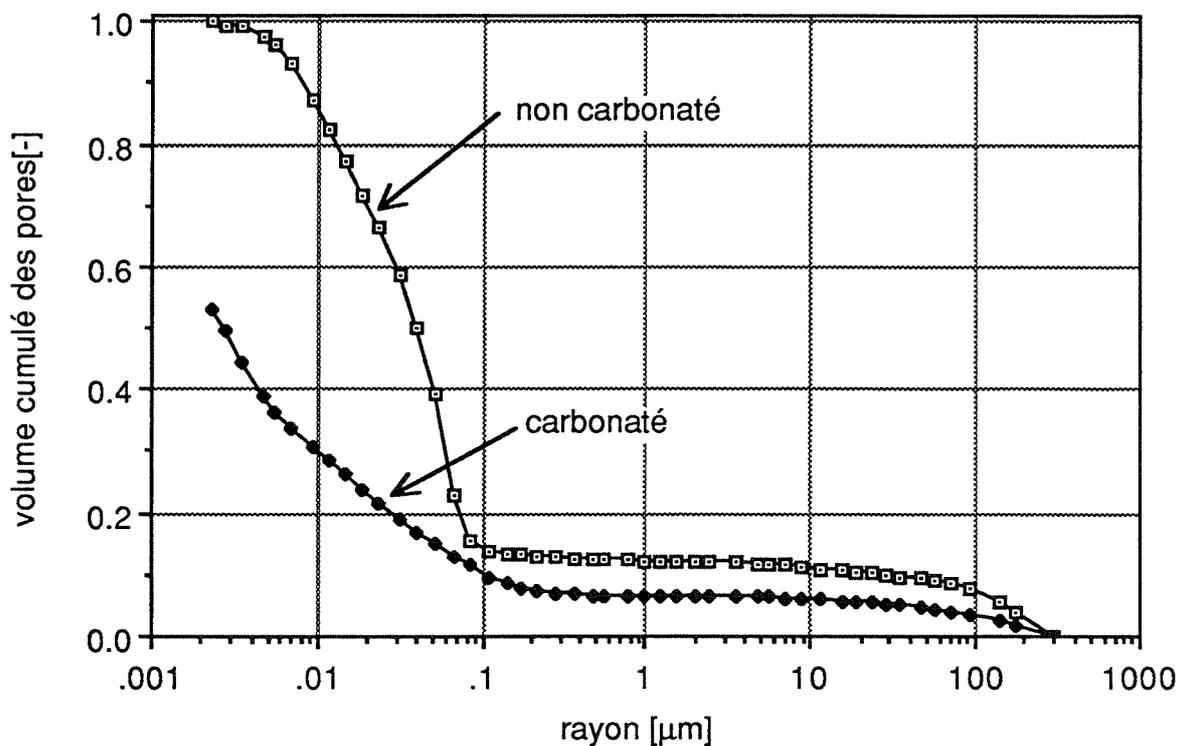


Figure 4.1 :
Taille des pores des pâtes de ciment durcies de E/C=0,4.

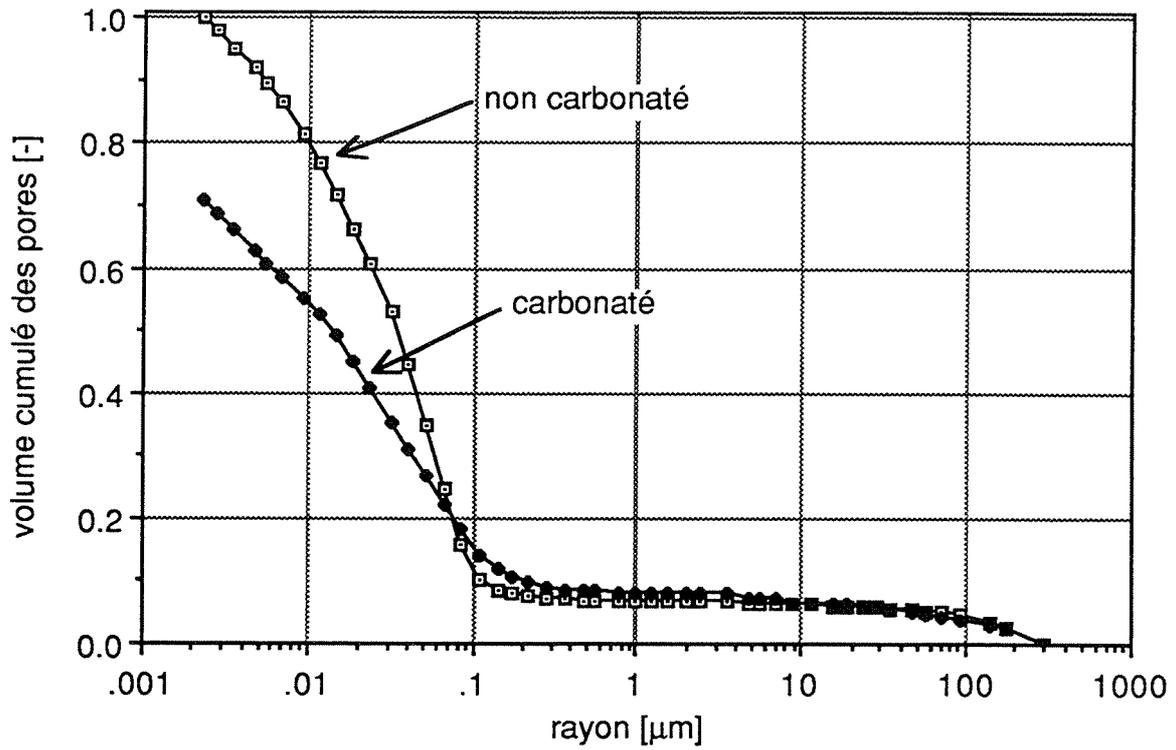


Figure 4.2 :
Taille des pores des pâtes de ciment durcies de $E/C=0,5$.

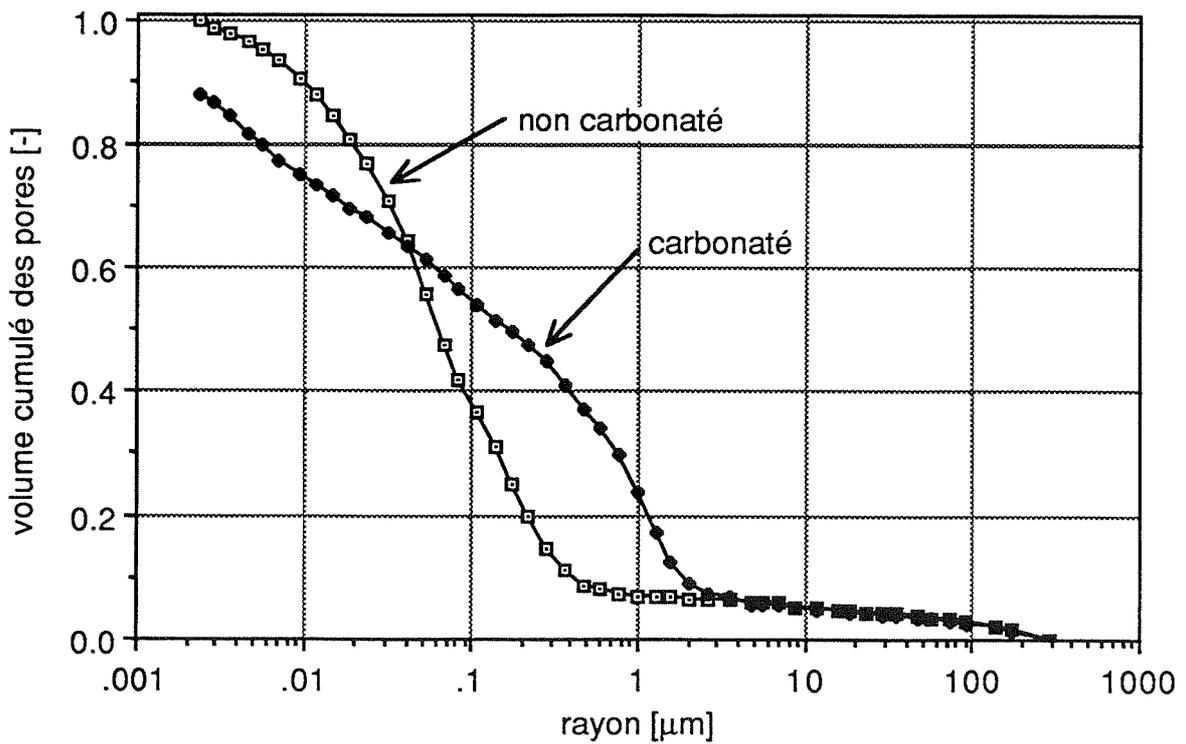


Figure 4.3 :
Taille des pores des pâtes de ciment durcies de $E/C=0,8$.

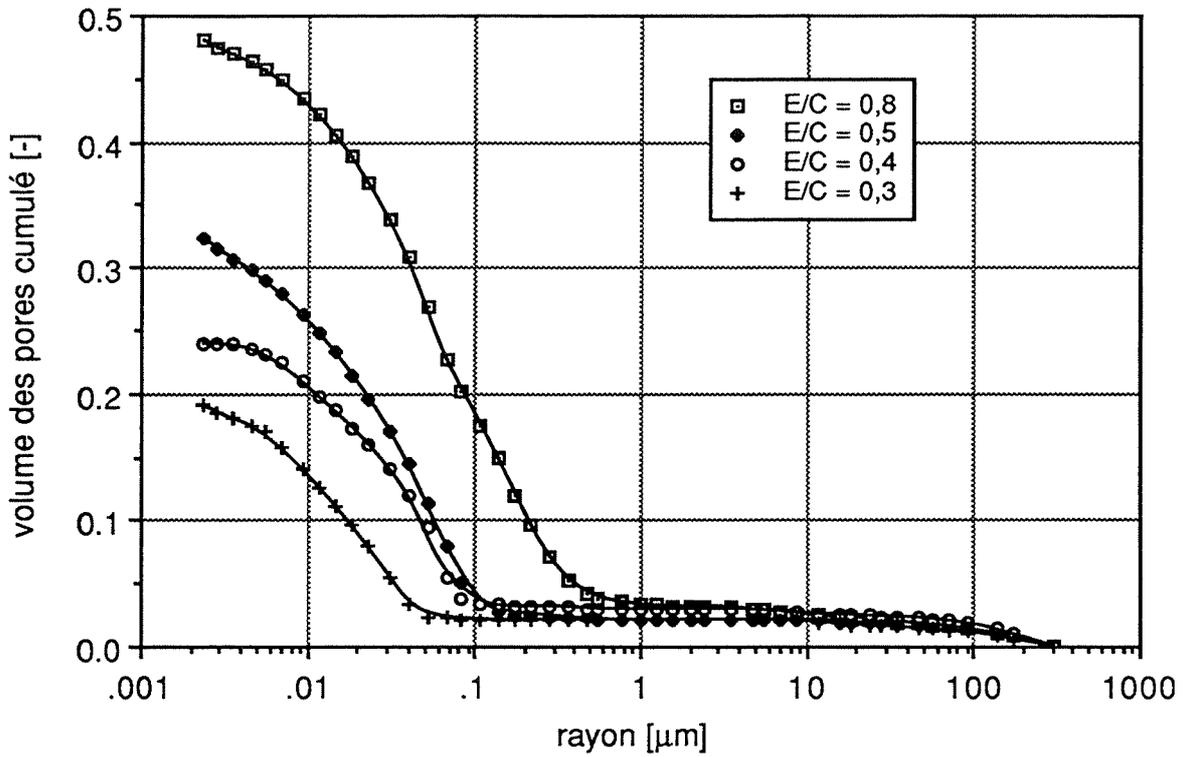


Figure 4.4 :
Taille des pores des pâtes de ciment durcies non carbonatées.

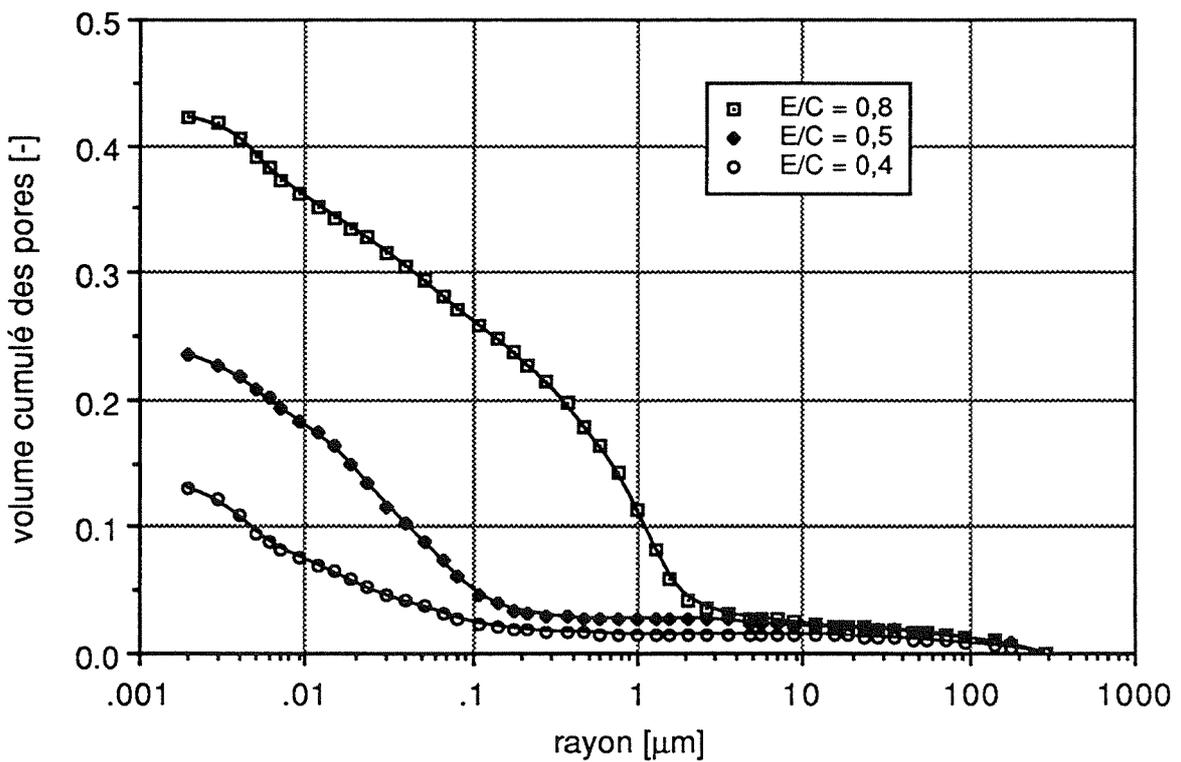


Figure 4.5 :
Taille des pores des pâtes de ciment durcies carbonatées.

La surface spécifique des divers échantillons, calculée pour des pores cylindriques, est présentée graphiquement sur la figure 4.6 et le rayon moyen de ces mêmes échantillons sur la figure 4.7.

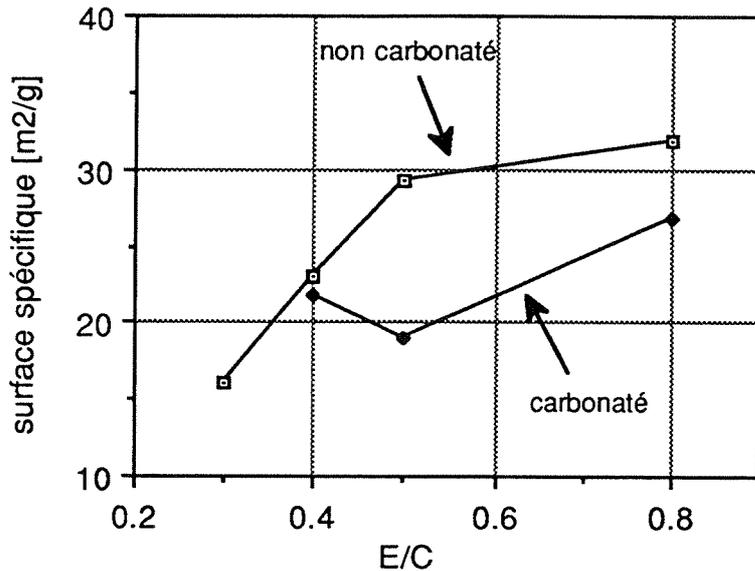


Figure 4.6 :

Influence de la carbonatation sur la surface spécifique des pores.

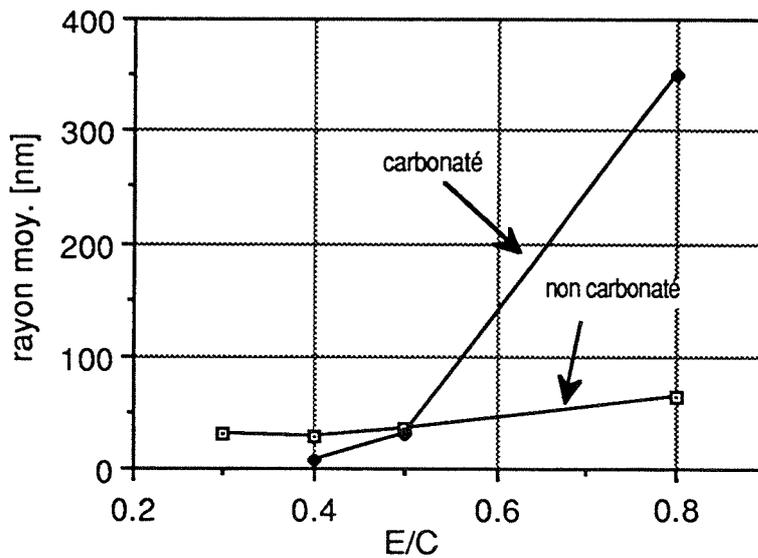


Figure 4.7 :

Influence de la carbonatation sur le rayon moyen des pores.

Les mesures de porosimétrie au mercure ont également été effectuées sur les mortiers (voir 3.2.5.1). Les résultats, reportés pour les échantillons carbonatés et non carbonatés, sont donnés sur les figures 4.8 à 4.10. Les résultats des trois mortiers non carbonatés sont également reportés sur la figure 4.11 et ceux des mortiers carbonatés sur la figure 4.12.

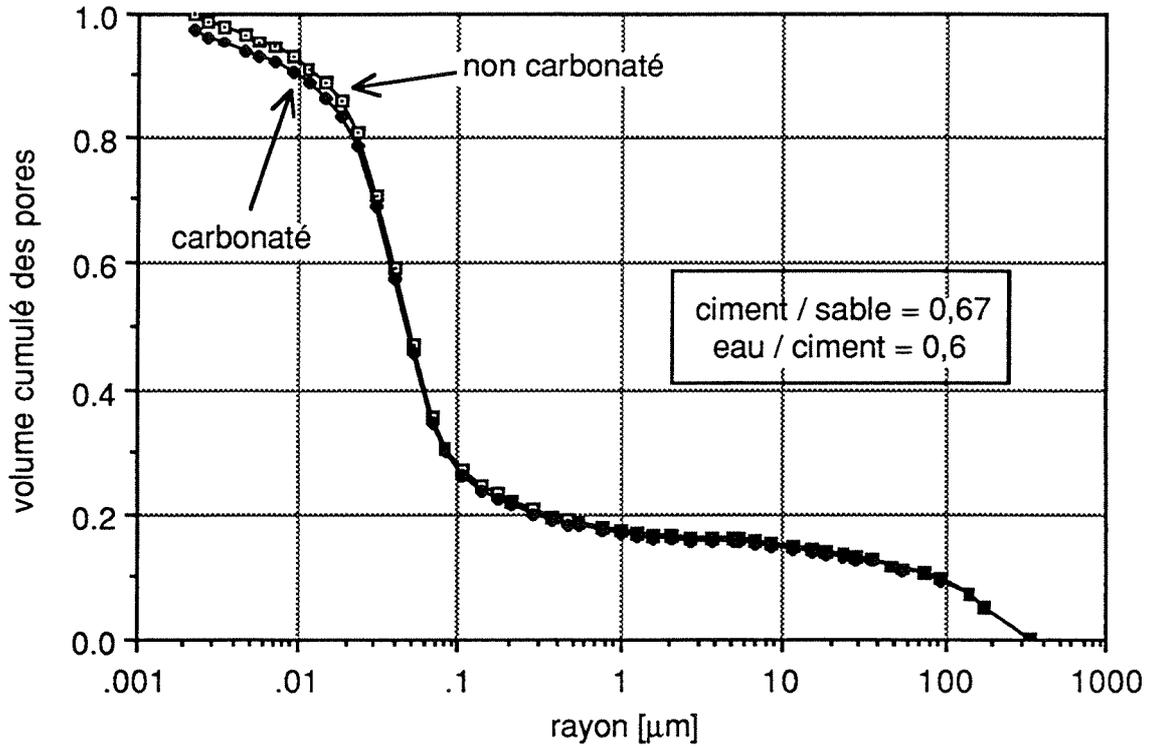


Figure 4.8 :
Taille des pores du mortier $C/S = 0,67$ carbonaté et non carbonaté.

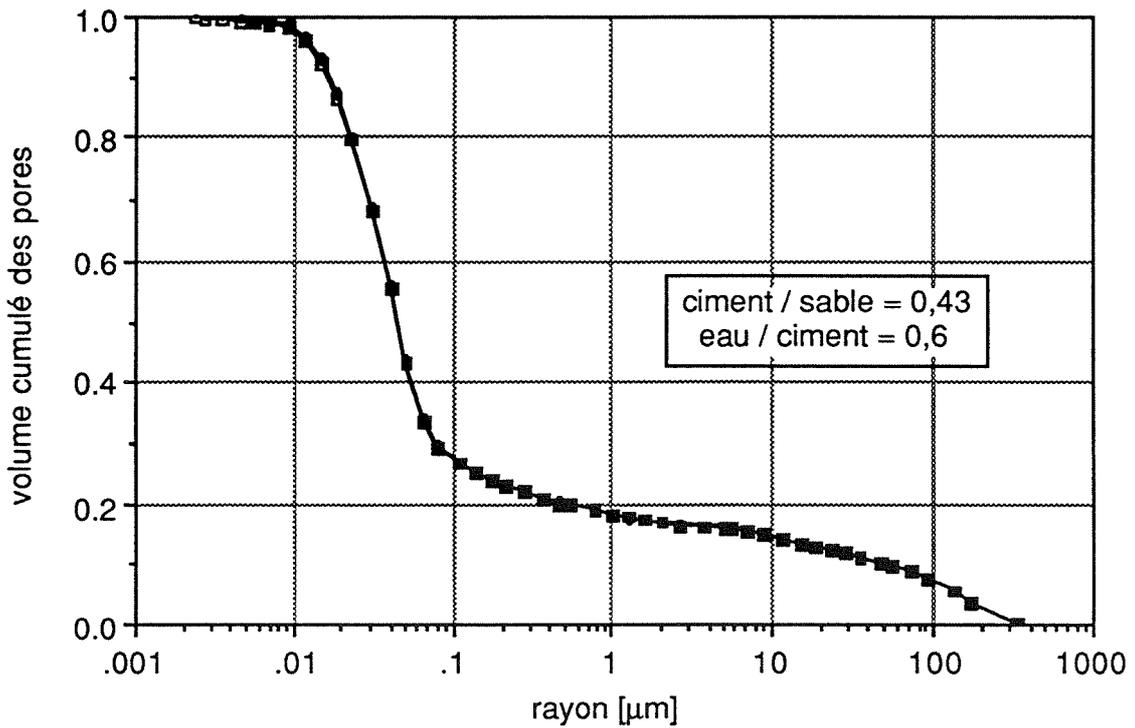


Figure 4.9 :
Taille des pores du mortier $C/S = 0,43$ carbonaté et non carbonaté
(les courbes sont pratiquement confondues).

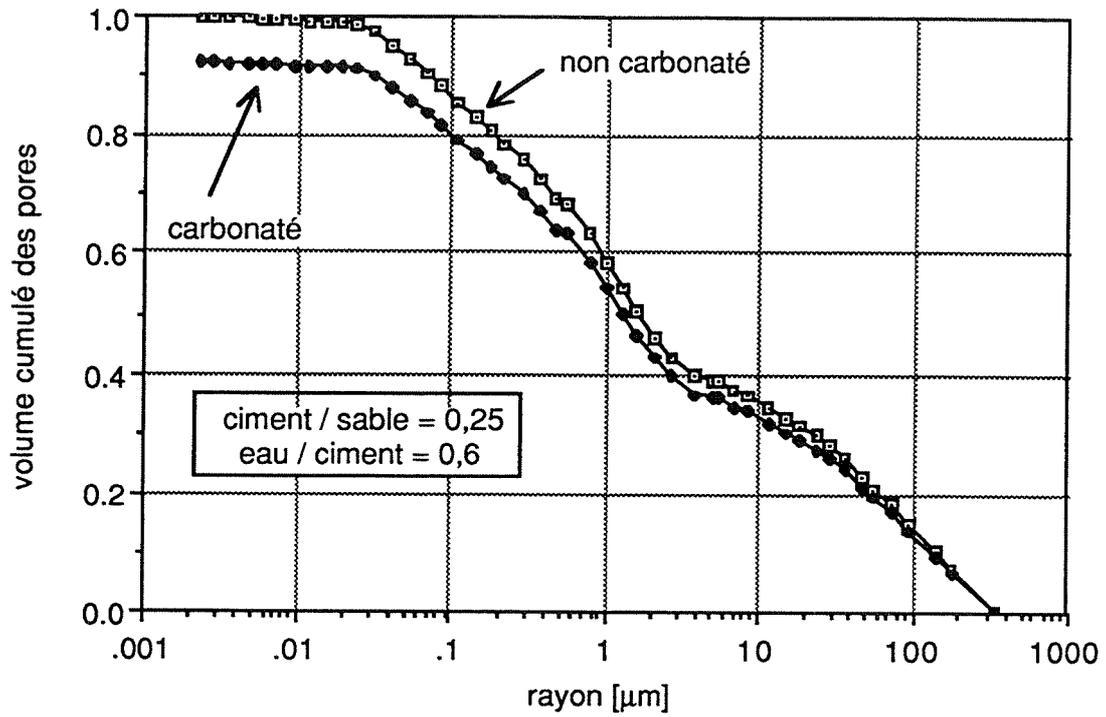


Figure 4.10 :
Taille des pores du mortier $C/S = 0,25$ carbonaté et non carbonaté.

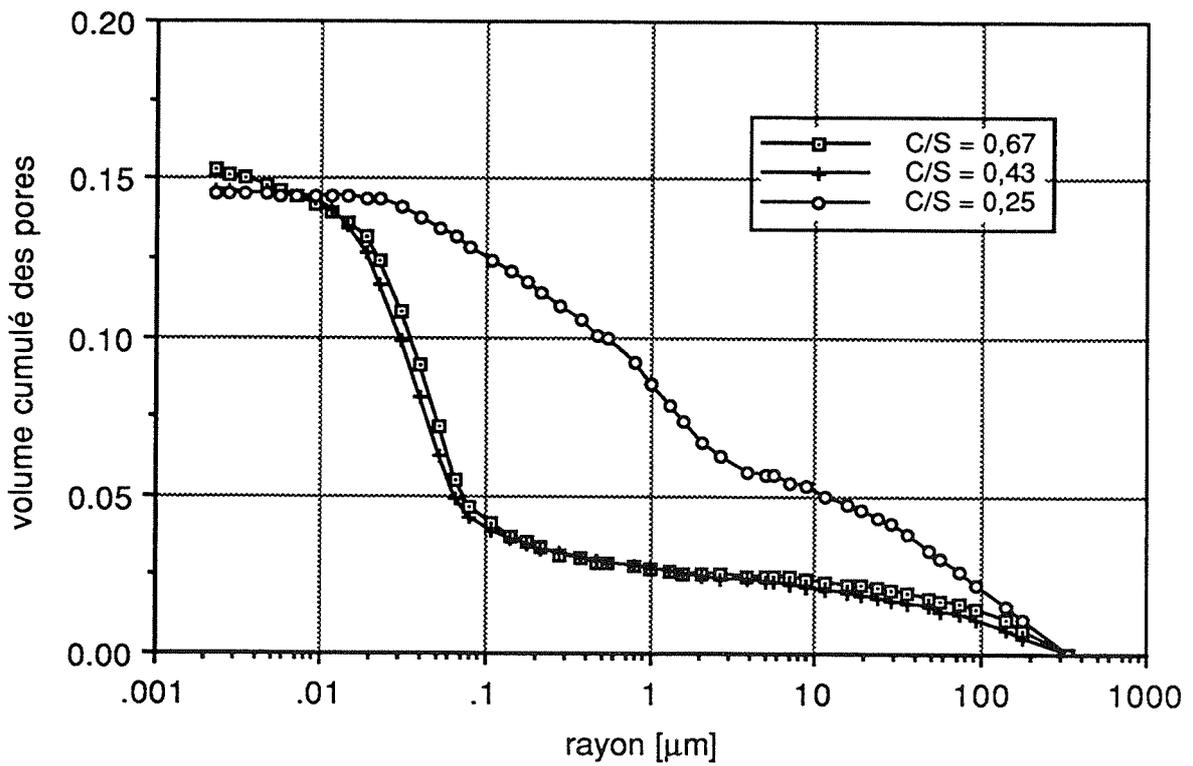


Figure 4.11 :
Taille des pores des mortiers non carbonatés.

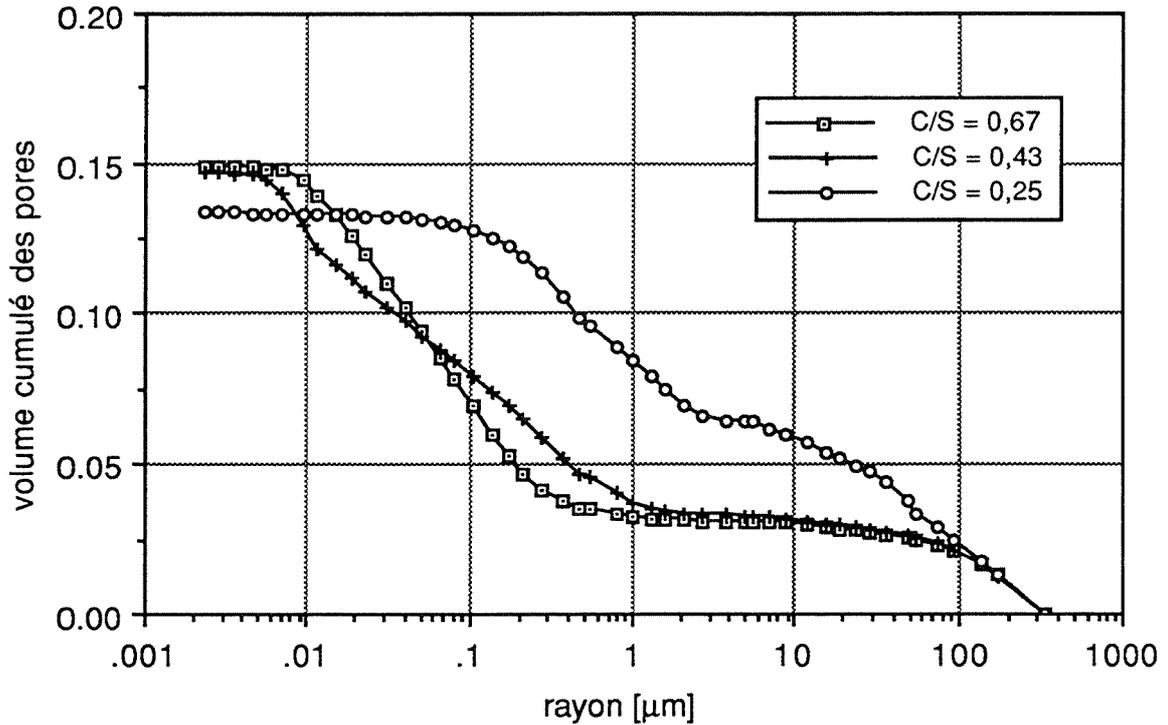


Figure 4.12 :
Taille des pores des mortiers carbonatés.

Les masses volumiques apparentes et porosités des pâtes de ciment durcies et des mortiers sont données dans les tableaux 4.1 et 4.2. Ces résultats découlent des mesures porosimétriques.

Tableau 4.1: Porosité et masse volumique apparente des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (mesurées par porosimétrie au mercure).

E/C	porosité [%]		masse vol. appar. [kg/m ³]	
	non carb.	carbonaté	non carb.	carbonaté
0,3	19.05	-	1828	-
0,4	24.05	13.4	1595	2026
0,5	32.3	23.0	1448	1805
0,8	48.0	42.3	1092	1364

Tableau 4.2: Porosité et masse volumique apparente des mortiers carbonatés et non carbonatés (mesurées par porosimétrie au mercure).

C/S	porosité [%]		masse vol. app. [kg/m ³]	
	non carb.	carbonaté	non carb.	carbonaté
0,67	15.3	14.9	1804	1998
0,43	14.6	14.9	1884	2021
0,25	15.5	13.4	1872	1952

4.1.1.2 Masse volumique apparente et porosité des mortiers

Les masses volumiques apparentes et porosités, qui ont été calculées sur la base de mesure d'imbibition d'eau sous vide d'éprouvettes carbonatées et non carbonatées, sont reportées dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Porosité, masse volumique apparente (mesurées par imbibition d'eau) et dosage en ciment des mortiers carbonatés et non carbonatés.

C/S	porosité [%]		masse vol. app. [kg/m ³]		dosage en CP [kg/m ³]
	non carb.	carbonaté	non carb.	carbonaté	
0,67	28,6	18,4	1829	2120	692
0,43	23,6	23,1	1959	2009	564
0,25	25,4	24,6	1918	1989	372

On a également reporté dans ce tableau le dosage en ciment calculé sur la base des masses volumiques apparentes indiquées dans ce même tableau et en admettant que l'eau retenue à 105°C était de 15% de la masse du ciment.

4.1.1.3 Isothermes de sorption

Les mesures d'isothermes d'adsorption et de désorption ont été effectuées sur les mêmes pâtes de ciment durcies qui ont servi aux mesures de porosimétrie au mercure, c'est-à-dire les pâtes non carbonatées de $E/C = 0,3, 0,4, 0,5$ et $0,8$ et sur les mêmes pâtes carbonatées, excepté celle de $E/C = 0,3$ qui n'était pas entièrement carbonatée.

Les résultats sont reportés graphiquement sur les figures 4.13 à 4.16 (adsorption) et 4.17 à 4.20 (désorption). Les isothermes d'adsorption des

pâtes carbonatées sont reportées sur la figure 4.21 et celles de désorption des mêmes échantillons sur la figure 4.22.

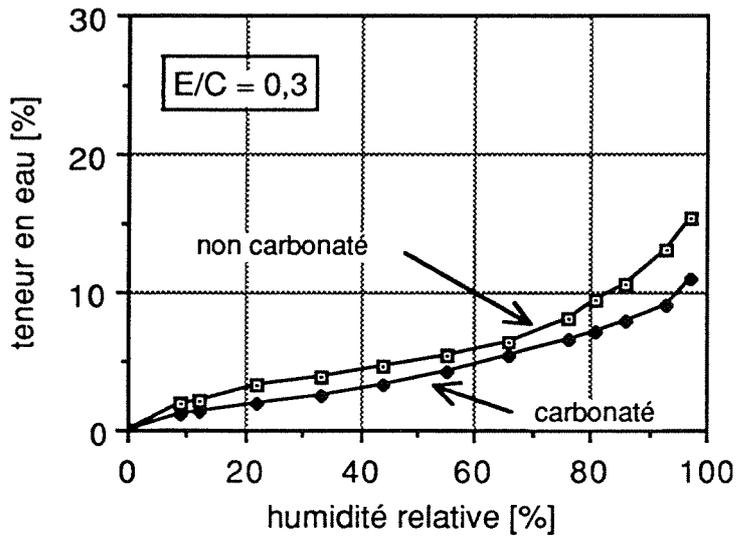


Figure 4.13 :

Isothermes d'adsorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées (partiellement) et non carbonatées (E/C= 0,3).

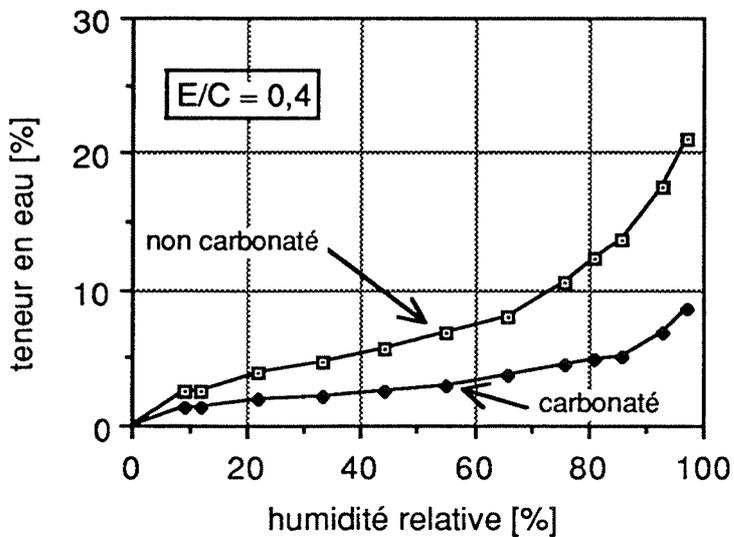


Figure 4.14 :

Isothermes d'adsorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C= 0,4)

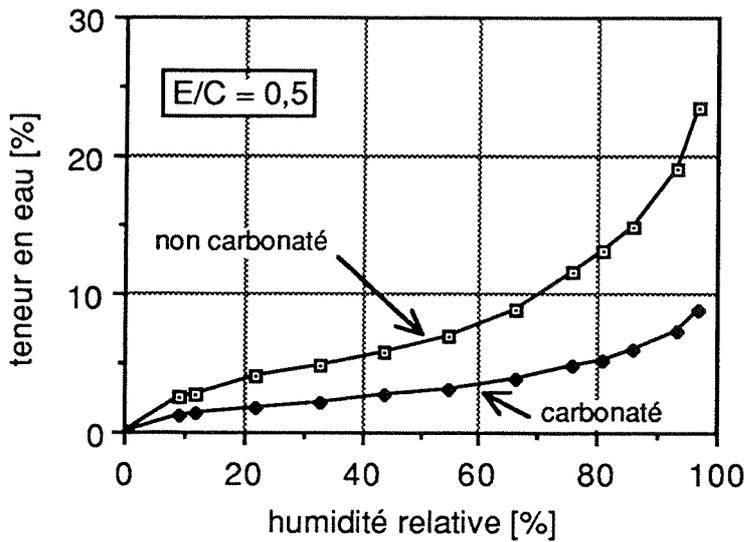


Figure 4.15 :

Isothermes d'adsorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C = 0,5).

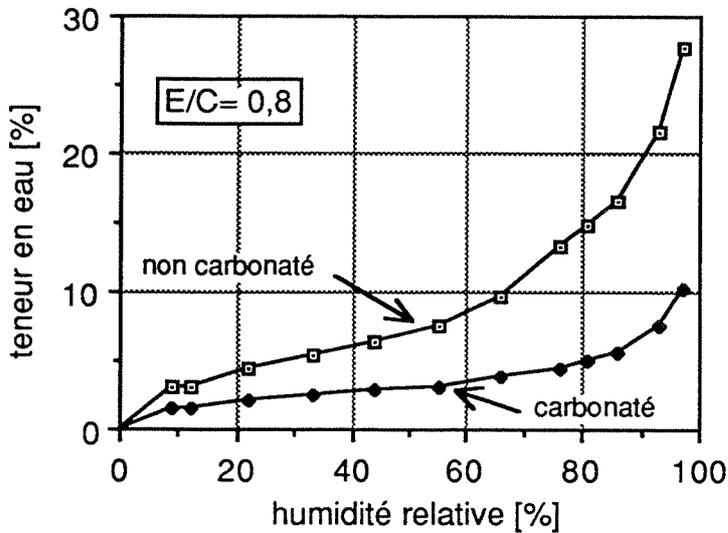


Figure 4.16 :

Isothermes d'adsorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C = 0,8).

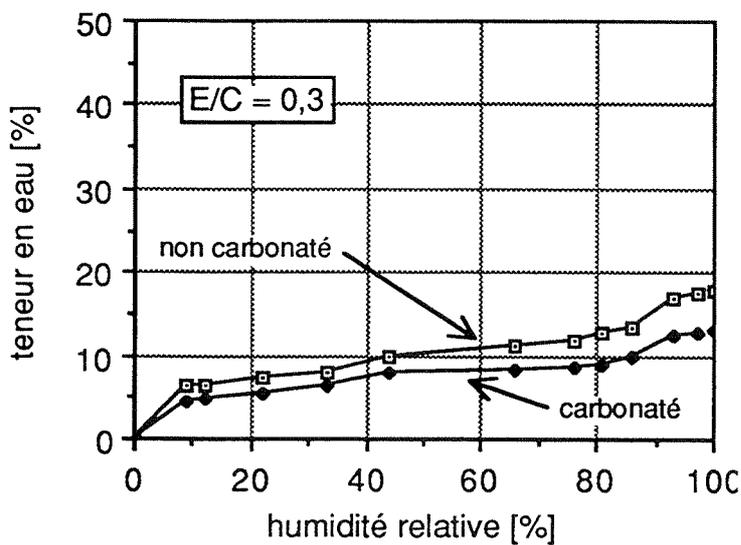


Figure 4.17 :

Isothermes de désorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées (partiellement) et non carbonatées (E/C = 0,3).

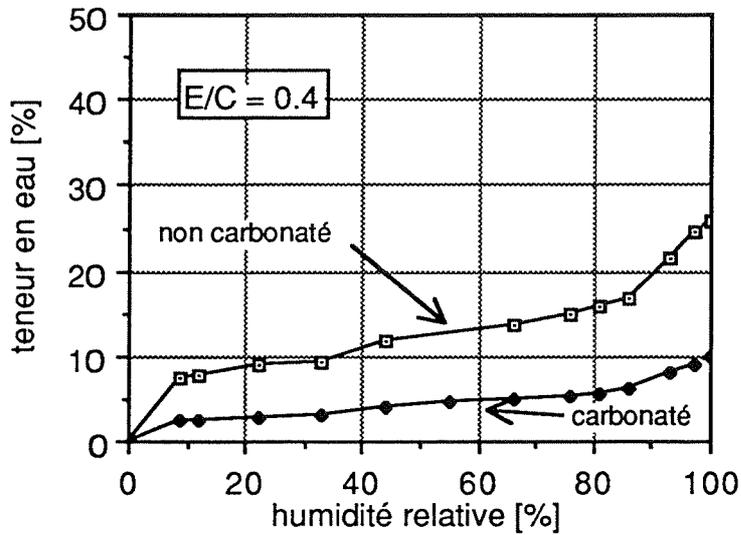


Figure 4.18 :

Isothermes de désorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C= 0,4).

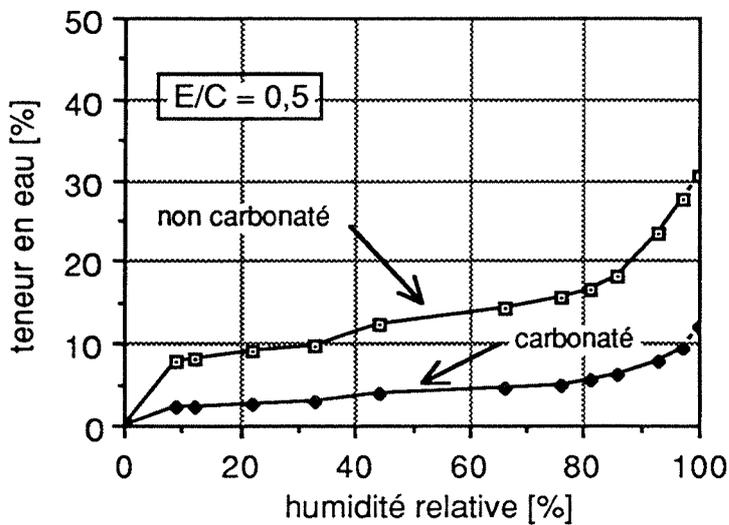


Figure 4.19 :

Isothermes de désorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C= 0,5).

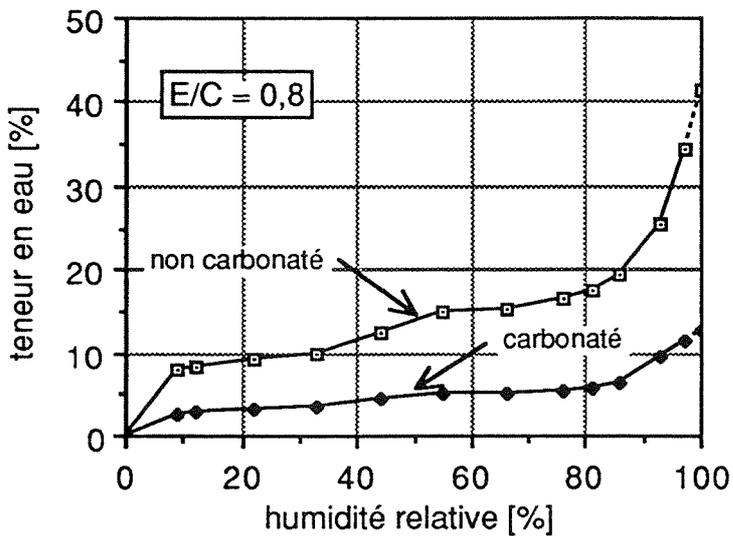


Figure 4.20 :

Isothermes de désorption (18°C) des pâtes de ciment carbonatées et non carbonatées (E/C= 0,8).

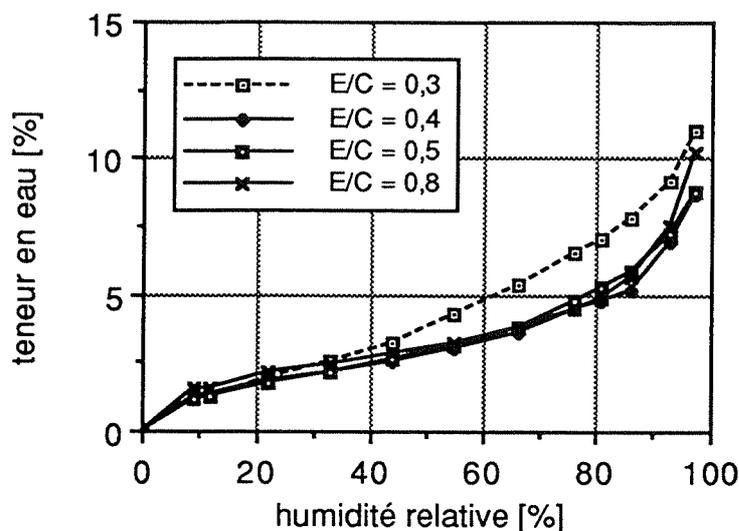


Figure 4.21 :

Isothermes d'adsorption des pâtes de ciment carbonatées. Celle de rapport E/C = 0,3 n'est que partiellement carbonatée.

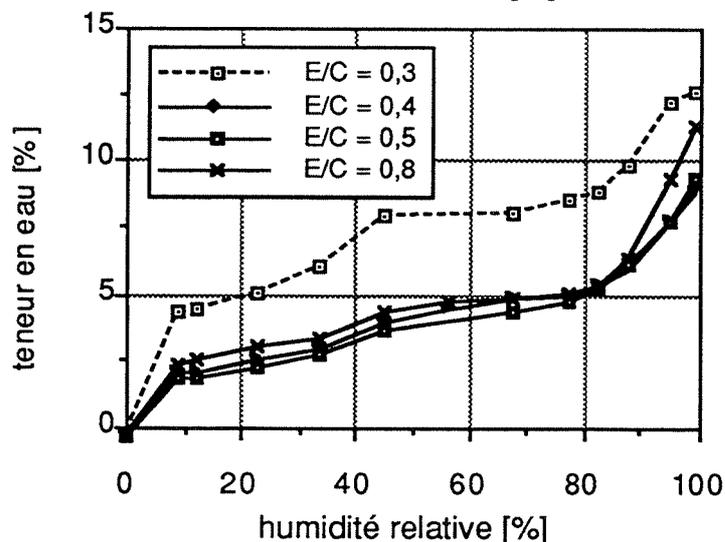


Figure 4.22 :

Isothermes de désorption des pâtes de ciment carbonatées. Celle de rapport E/C = 0,3 n'est que partiellement carbonatée.

4.1.2 Diffusion de CO₂ et de O₂

4.1.2.1 Pâtes de ciment durcies

Les résultats des coefficients de diffusion en fonction de l'humidité d'équilibre des échantillons sont reportés dans le tableau 4.3. Les mesures n'ont pas été effectuées sur les échantillons de rapport E/C = 0,3 qui n'étaient pas encore entièrement carbonatés et réagissaient donc encore avec le CO₂ durant les mesures. L'humidité relative indiquée ne correspond pas toujours à celle que l'on obtient avec une solution de sel, telle qu'indiquée dans le tableau 3.5, car il n'a pas toujours été possible d'obtenir l'humidité désirée dans la chambre. Toutefois, les échantillons étaient approximativement en équilibre hydrique comme l'ont montré

Tableau 4.4 - Coefficients de diffusion de l'oxygène et du dioxyde de carbone des pâtes de ciment durci en fonction de l'humidité relative et de E/C (l'erreur indiquée correspond à un écart-type). n = nombre de mesures

humidité relative	E/C = 0.4		E/C = 0.5		E/C = 0.8	
	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]
48	(7,8±1,9)·10 ⁻⁹ n = 8	(5,9±1,9)·10 ⁻⁹ n = 8			(1,9±0,4)·10 ⁻⁷ n = 17	(1,5±0,4)·10 ⁻⁷ n = 17
55	(1,0±1,8)·10 ⁻⁸ n = 10	(5,5±1,5)·10 ⁻⁹ n = 10	(3,0±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,2±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,0±0,4)·10 ⁻⁷ n = 22	(1,6±0,4)·10 ⁻⁷ n = 22
76	(9,2±1,9)·10 ⁻⁹ n = 8	(4,3±1,7)·10 ⁻⁹ n = 8	(2,8±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,1±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,2±0,5)·10 ⁻⁷ n = 20	(1,6±0,4)·10 ⁻⁷ n = 20
86	(8,0±1,7)·10 ⁻⁹ n = 6	(4,2±1,6)·10 ⁻⁹ n = 6	(2,7±0,2)·10 ⁻⁸ n = 3	(1,9±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,4±0,6)·10 ⁻⁷ n = 16	(1,3±0,4)·10 ⁻⁷ n = 16
91	(6,6±1,6)·10 ⁻⁹ n = 11	(4,0±1,6)·10 ⁻⁹ n = 11			(2,0±0,6)·10 ⁻⁷ n = 12	(1,3±0,4)·10 ⁻⁷ n = 12
95	(5,2±1,4)·10 ⁻⁹ n = 6	(3,4±1,3)·10 ⁻⁹ n = 6			(1,9±0,6)·10 ⁻⁷ n = 9	(1,2±0,4)·10 ⁻⁷ n = 9

Tableau 4.5 - Coefficients de diffusion de l'oxygène et du dioxyde de carbone dans les mortiers en fonction de l'humidité relative et de C/S (l'erreur indiquée correspond à un écart-type). n=nombre de mesures. C/S = rapport ciment/sable.

humidité relative [%]	C/S= 0,25		C/S = 0,43		C/S= 0,67	
	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]	D _{O₂} [m ² /s]	D _{CO₂} [m ² /s]
55	(1,0±0,2)·10 ⁻⁷ n = 2	(7,0±1,2)·10 ⁻⁸ n = 2	(1,8±1,3)·10 ⁻⁸ n = 3	(1,1±0,8)·10 ⁻⁸ n = 3	(3,2±1,0)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,7±0,3)·10 ⁻⁸ n = 3
76	(9,8±1,8)·10 ⁻⁸ n = 2	(6,7±1,2)·10 ⁻⁸ n = 2	(1,5±1,0)·10 ⁻⁸ n = 4	(7,0±6,0)·10 ⁻⁹ n = 4	(3,5±0,4)·10 ⁻⁸ n = 3	(2,2±0,1)·10 ⁻⁸ n = 3
86	(1,0±0,2)·10 ⁻⁷ n = 2	(6,2±1,5)·10 ⁻⁸ n = 2	(2,0±1,5)·10 ⁻⁸ n = 2	(8,0±9,2)·10 ⁻⁹ n = 2	(4,6±0,6)·10 ⁻⁸ n = 3	(1,5±0,0)·10 ⁻⁸ n = 3

les pesées des échantillons juste avant leur fixation dans la chambre et après les mesures. L'humidité indiquée représente en fait une moyenne durant les mesures. La variation d'humidité durant les mesures pouvait atteindre $\pm 2\%$ h.r.. Chaque valeur de coefficient de diffusion figurant dans le tableau 4.4 est la moyenne de plusieurs mesures, entre 3 et 22. Lorsque le nombre de mesures est supérieur à 3, les mesures ont été effectuées sur plusieurs échantillons. Le nombre total de mesures est de 159.

4.1.2.2 Mortiers

Les coefficients de diffusion ont également été déterminés sur 3 mortiers contenant du sable de quartz 0,1-0,3 mm (voir 3.2.5.1). Les mesures ont été effectuées entre 55% et 86% d'humidité relative. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.5. Chaque valeur reportée dans ce tableau est la moyenne de 2 à 4 mesures. Il y a toujours au moins 2 échantillons testés. Le nombre total de mesures effectuées est de 24. Les conditions expérimentales sont identiques à celles des pâtes de ciment durcies.

4.1.3 Retrait de carbonatation

4.1.3.1 Béton cellulaire

Les résultats des mesures du retrait de carbonatation de 3 types de béton cellulaire sont représentés graphiquement sur la figure 4.23. Les points indiqués sur le graphe sont la moyenne de trois mesures.

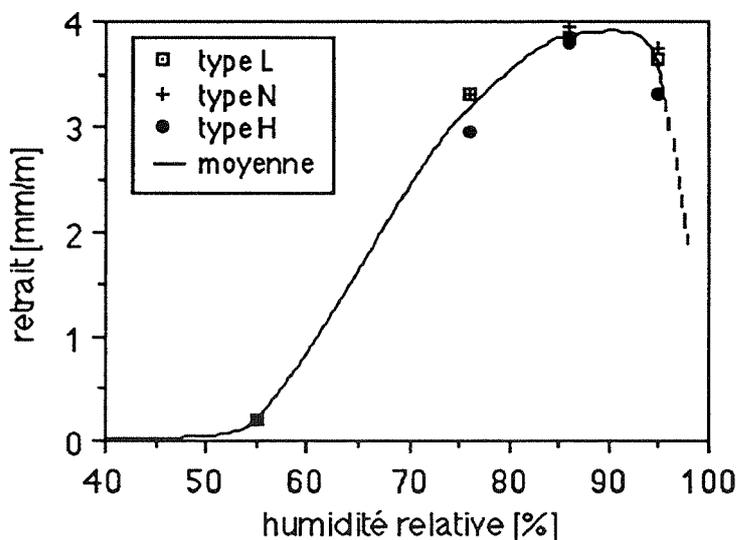


Figure 4.23 :

Retrait de carbonatation de trois types de béton cellulaire préalablement équilibrés à différentes humidités relatives et à 21°C (Houst et Wittmann, 1989).

4.1.3.2 Pâtes de ciment - "petits" cylindres

Les résultats des mesures de retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies (voir 3.2.4.1) gâchées avec 4 E/C différents sont représentés graphiquement à la figure 4.24. Avant le début de la carbonatation, les éprouvettes ont été équilibrées à une humidité relative de 55%. Les points indiqués sur le graphe sont la moyenne de 3 mesures.

L'explication de la courbe en traitillé est fournie à 4.2.3.2 dans la discussion des résultats.

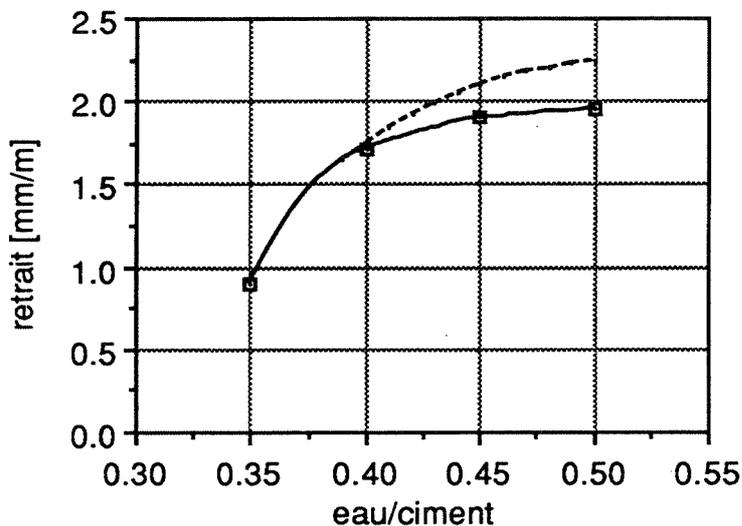


Figure 4.24 :

Retrait de carbonatation de pâtes de ciment en fonction de E/C à 55% h.r. et à 25°C (Houst et Wittmann, 1989).

4.1.3.3 Pâtes de ciment - "petits" prismes

Les résultats des mesures de retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies (voir 3.5.3) gâchées avec 4 E/C différents et à 4 h.r., sont représentés graphiquement aux figures 4.25 à 4.28. Chaque point du graphe est la moyenne de 3 mesures effectuées sur 3 bâtis. Les mesures ont été effectuées à 30°C pour des raisons de contrôle de température, les enceintes de carbonatation étant construites plus particulièrement pour des cultures de cellules aux alentours de 37°C.

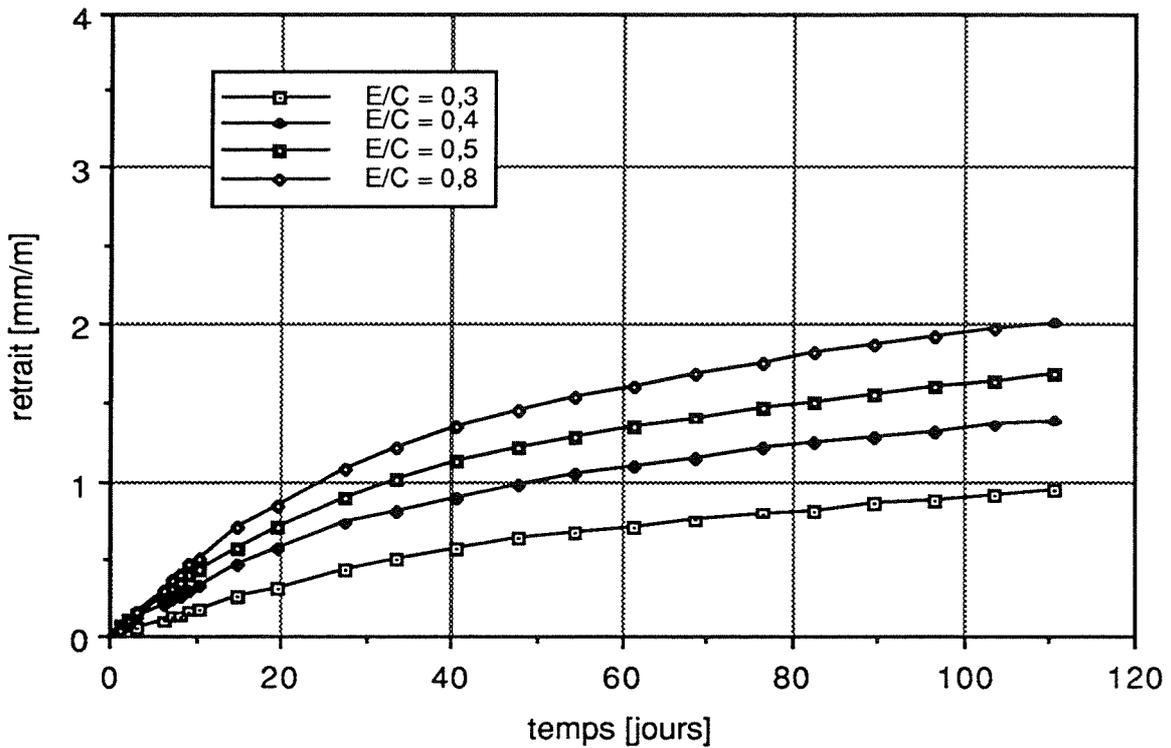


Figure 4.25 :
Retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies préalablement équilibrées à 30% h.r. et à 30°C.

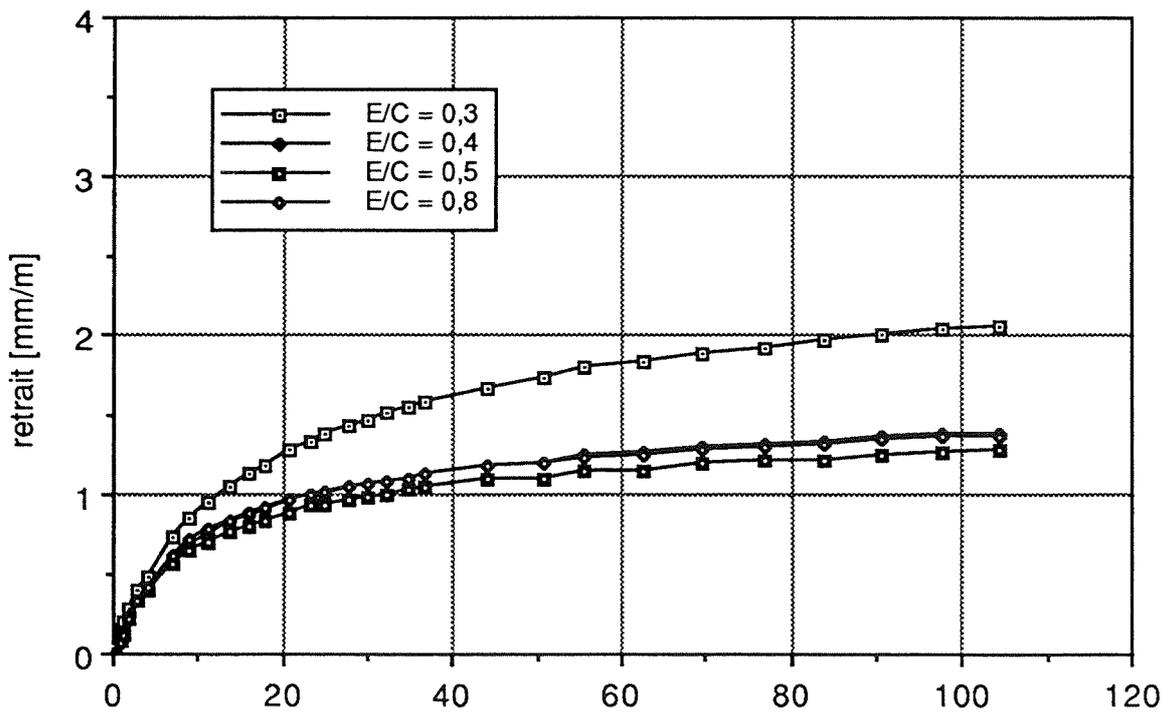


Figure 4.26 :
Retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies préalablement équilibrées à 48% h.r. et à 30°C.

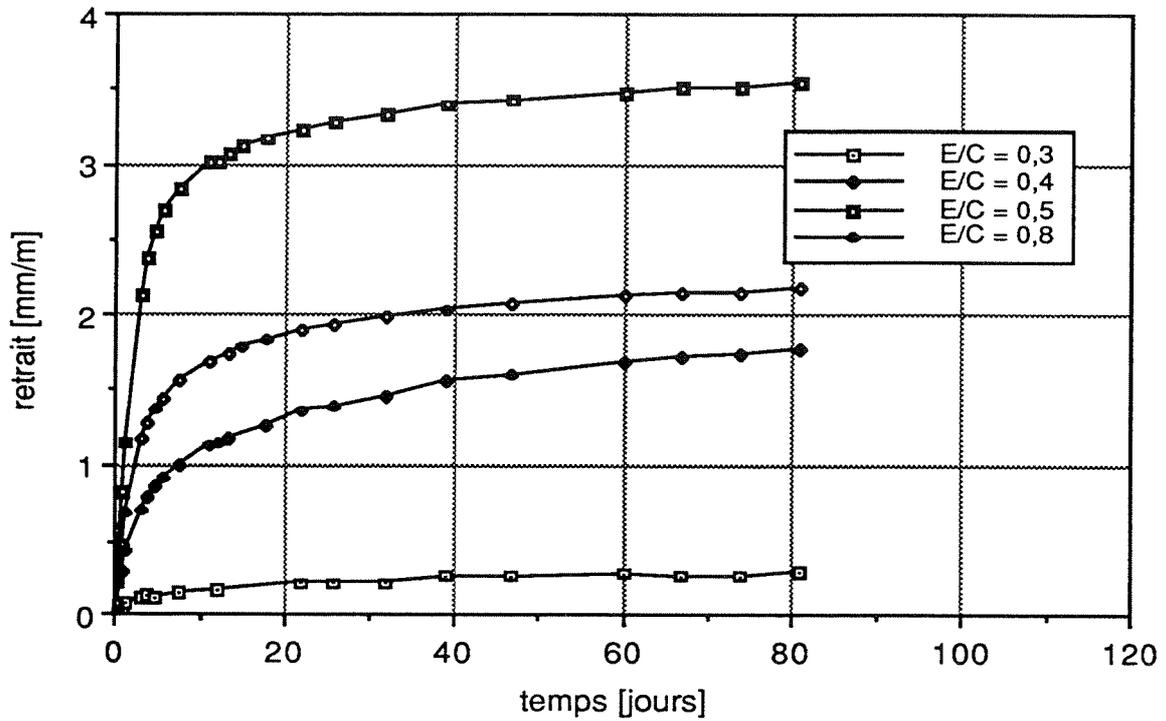


Figure 4.27 :
Retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies préalablement équilibrées à 76% h.r. et à 30°C.

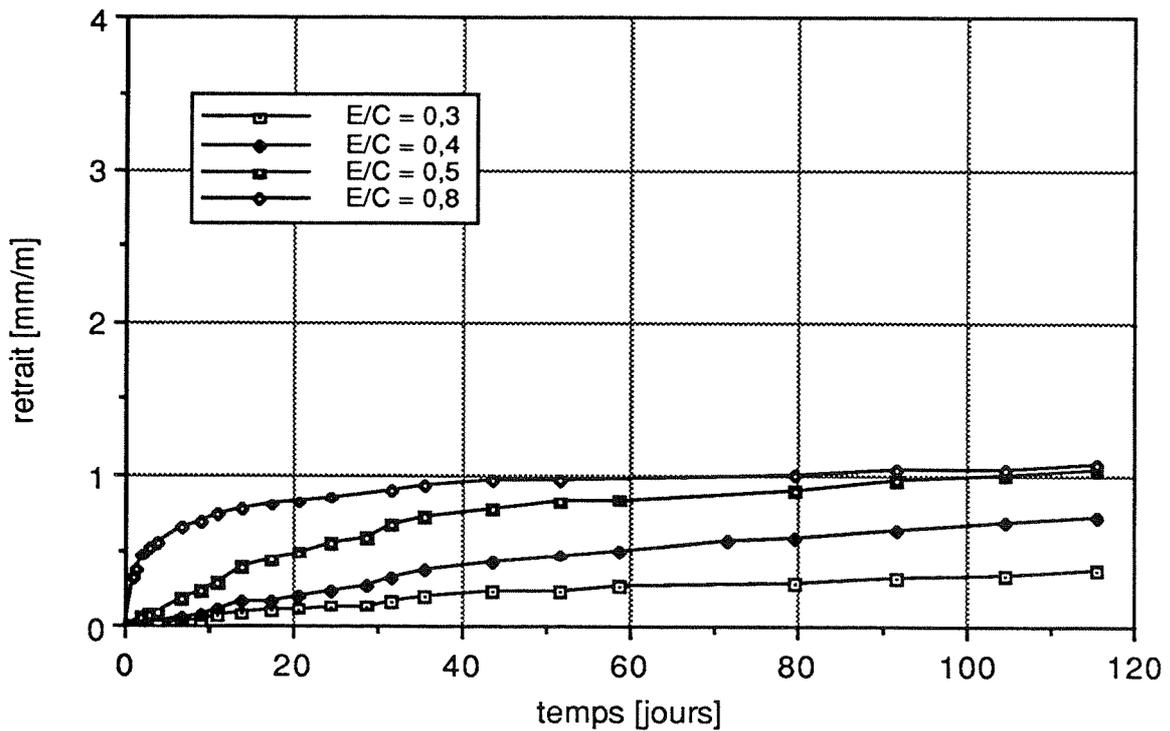


Figure 4.28 :
Retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies préalablement équilibrées à 90% h.r. et à 30°C.

4.1.4 Carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur

4.1.4.1 1ère série

Les 3 dalles de mortier (voir 3.2.5.2) ont été analysées selon la méthode décrite (voir 3.6) et les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 4.29 à 4.31. La profondeur de carbonatation a également été mesurée par la méthode à la phénolphaléine (voir 2.4.7).

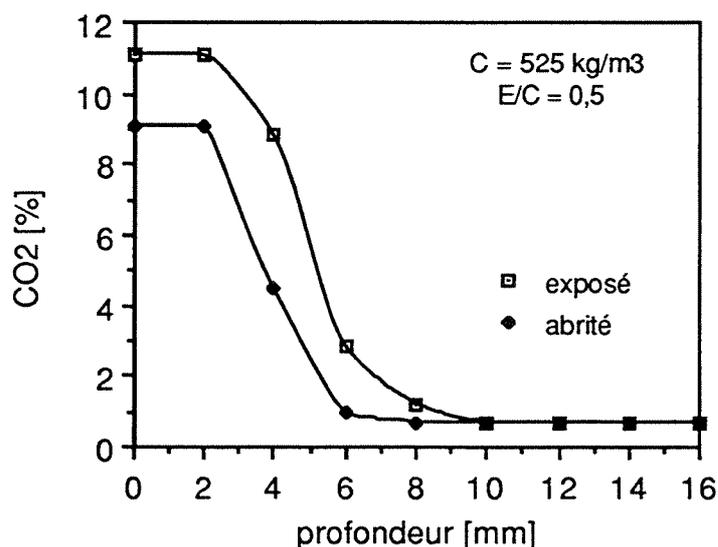


Figure 4.29 :

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur.

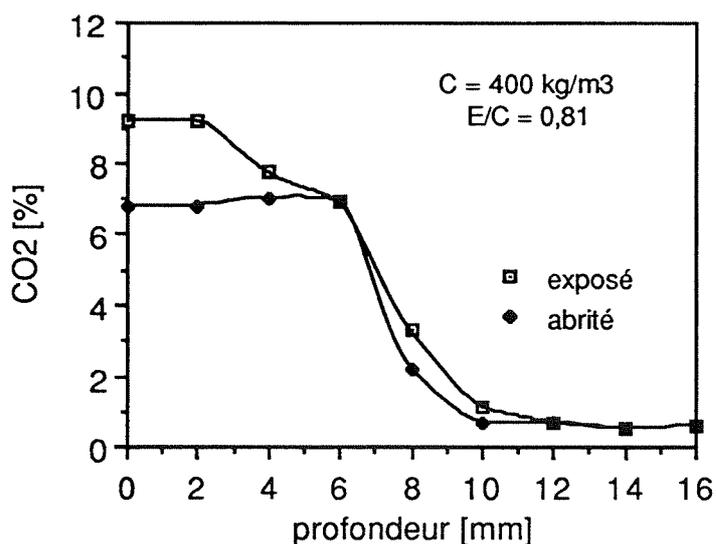


Figure 4.30 :

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur.

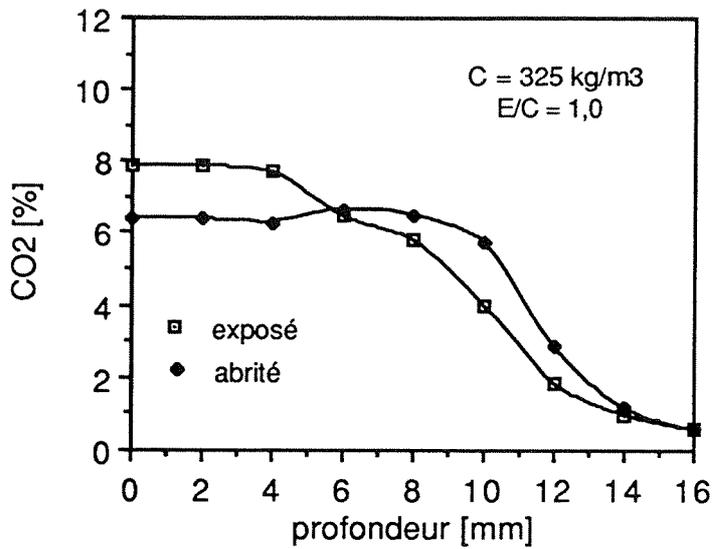


Figure 4.31:

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur.

4.1.4.2 2^{ème} série

Les 6 dalles de mortier (voir 3.2.5.2) ont été analysées, après 12 mois d'exposition à l'extérieur, selon la méthode décrite (voir 3.6) et les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 4.32 à 4.37. La profondeur de carbonatation a également été mesurée par la méthode à la phénolphtaléine (voir 2.4.7).

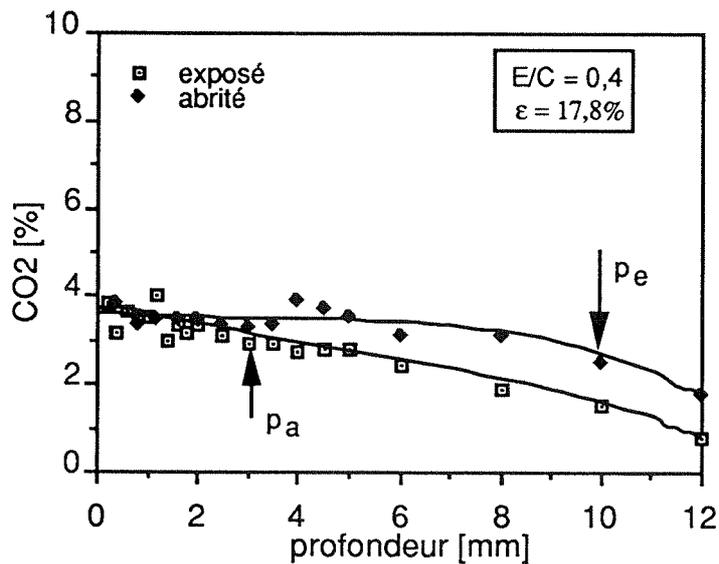


Figure 4.32 :

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphtaléine, ε porosité totale).

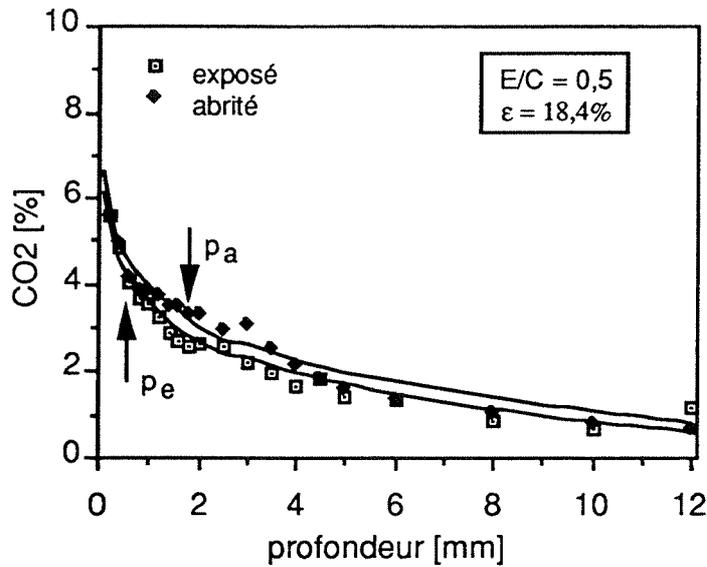


Figure 4.33 :

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphtaléine, ε porosité totale).

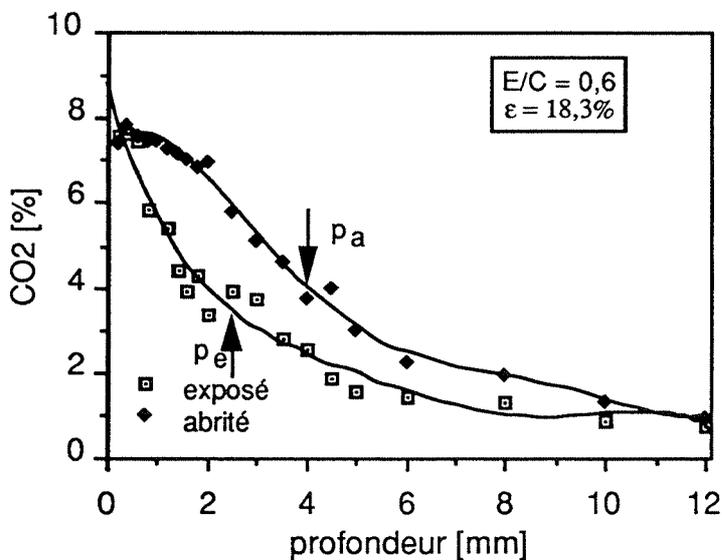


Figure 4.34:

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphtaléine, ε porosité totale).

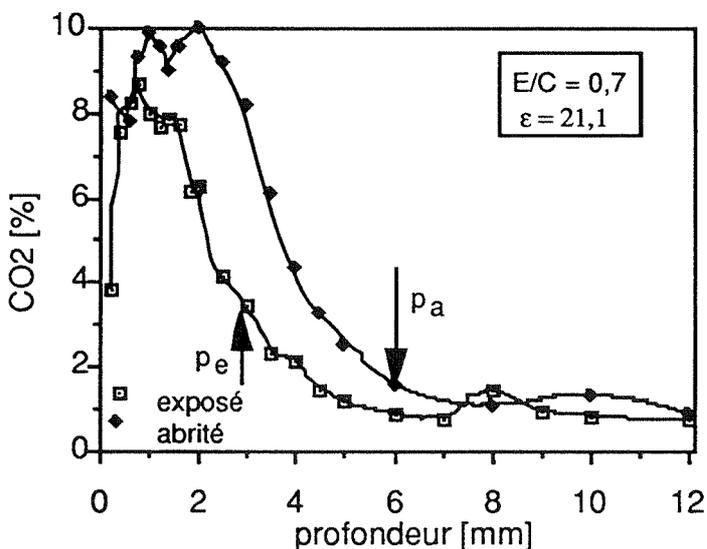


Figure 4.35:

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphtaléine, ε porosité totale).

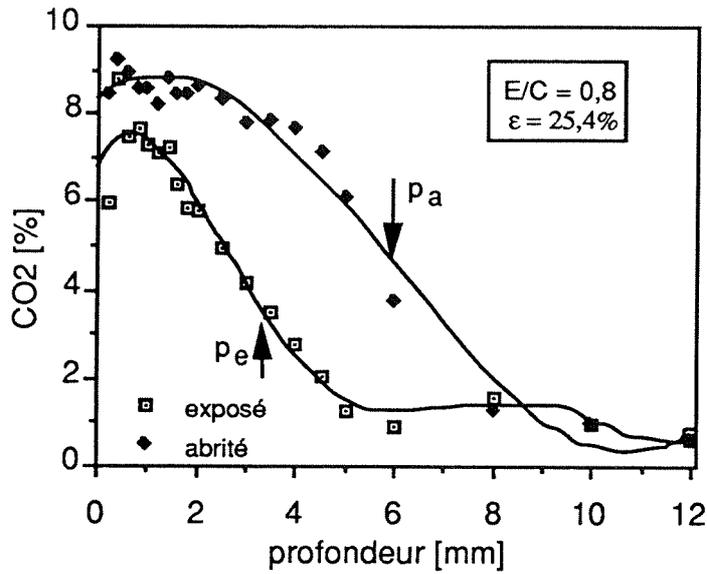


Figure 4.36 :

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphthaléine, ε porosité totale).

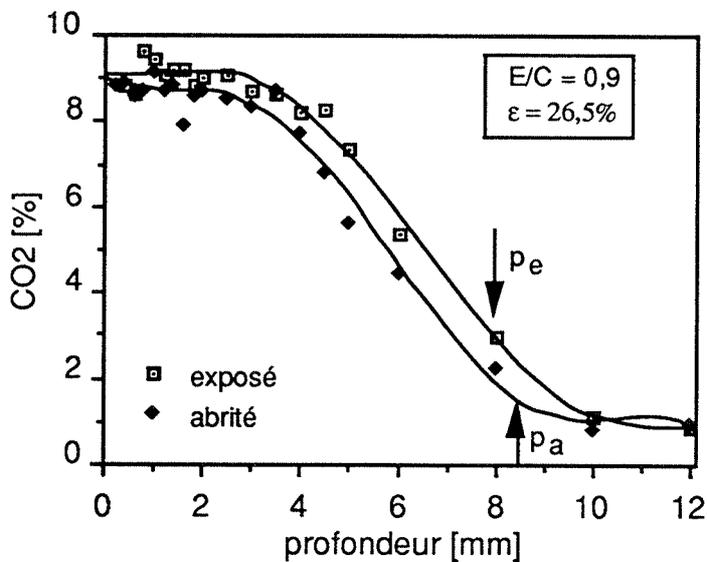


Figure 4.37:

Profil de répartition des carbonates dans une plaque de mortier exposée à l'extérieur. (p_a et p_e : profondeurs de carbonatation mesurées à la phénolphthaléine, ε porosité totale).

4.2 DISCUSSION DES RÉSULTATS

4.2.1 Microstructure

Il est bien connu que les produits d'hydratation du CP dans les pâtes pures, les mortiers et les bétons tend à remplir les vides entre les particules solides et donc à diminuer la porosité. L'examen des courbes de distribution de la taille des pores de la figure 4.4 montre que ce sont tout spécialement les pores de rayon compris entre 0,05 et 0,5 μm qui sont affectés. Une comparaison avec des données de la littérature (par exemple Winslow et Liu, 1989; Shi-ping et Grandet, 1988) montre le fort degré d'hydratation des quatre pâtes de ciment durcies. D'autre part, on constate sur la même figure que le volume des pores de rayon $> 0,5 \mu\text{m}$ ne varie que faiblement pour les quatre E/C, ce qui n'est généralement pas le cas. Nous attribuons cette particularité à un degré d'hydratation supérieur des pâtes de ciment de E/C croissant, ce qui permet un meilleur remplissage des grands pores et donc une augmentation du volume des pores plus petits. Le plus grand degré d'hydratation des pâtes de ciment de E/C croissant est également mis en évidence par l'augmentation des surfaces spécifiques avec E/C (figure 4.6 et tableau 4.6 ci-après). Signalons ici que les valeurs de porosité indiquées dans le tableau 4.1, déterminées par porosimétrie au mercure, sont trop faibles, car cette technique ne mesure pas tous les micropores, ni d'ailleurs les pores de rayon $> 300 \mu\text{m}$. Par conséquent, les masses volumiques apparentes indiquées dans ce tableau sont trop élevées.

L'effet global de la carbonatation sur les mêmes pâtes de ciment durcies, qui est visible sur la figure 4.5, se traduit tout d'abord par une réduction générale de la porosité, qui va de 10,6 à 5,7%. C'est la pâte de E/C = 0,4 qui a subi la plus forte diminution de porosité. On voit (figure 4.1) que toutes les tailles de pore sont atteintes par cette réduction. Ce sont essentiellement les pores $< 0,08 \mu\text{m}$ de la pâte de ciment de E/C = 0,5 (figure 4.2) qui ont été réduits, tandis que pour la pâte de E/C = 0,8, la répartition des pores de rayon $< 2 \mu\text{m}$ est modifiée (figure 4.3). Il est surprenant de constater que le volume des pores de $0,4 \mu\text{m} \leq \text{rayon} \leq 3 \mu\text{m}$ augmente dans l'échantillon de E/C = 0,8 après carbonatation. On peut envisager que cet échantillon, qui est le moins résistant, s'est microfissuré pendant la carbonatation sous l'effet du retrait de dessiccation et de carbonatation.

Les constatations différentes que l'on peut faire selon le E/C se retrouvent dans la littérature. Certains chercheurs affirment que toutes les tailles de pores sont affectées par la carbonatation (Papadakis et al., 1991d) et ne donnent des résultats que pour un seul E/C, d'autres tirent

des conclusions plus prudentes et affirment que la carbonatation semble plus affecter les mésopores de rayon $0,01 \mu\text{m} < r < 0,05 \mu\text{m}$ que les plus petits (Philajavaara, 1968).

A partir des résultats des mesures de distribution de taille des pores de pâtes de ciment durcies par porosimétrie au mercure, nous dirons que:

1. La carbonatation diminue la porosité totale. La réduction de porosité est d'autant plus marquée que E/C est bas.
2. Toutes les tailles de pores sont affectées par la carbonatation, mais spécialement le volume des pores capillaires de rayon $< 0,1 \mu\text{m}$ est diminué. Ceci est spécialement valable pour les pâtes de ciment durcies de E/C courant égal ou inférieur à 0,5.

Le deuxième point est particulièrement important du point de vue de la durabilité, car c'est surtout le volume des macropores qui est réduit, ce qui est tout-à-fait favorable à la durabilité, puisqu'une partie de ces pores contrôle notamment la perméabilité et les effets capillaires (voir tableau 2.5).

La distribution de la taille des pores des mortiers non carbonatés avec les deux plus forts dosages en ciment (C/S = 0,67 et 0,43) est pratiquement identique, tandis que celle du mortier avec un rapport ciment/sable = 0,25, le moins dosé, est très nettement différente (figure 4.11). La porosité de la fraction de "pâte de ciment" du mortier a tendance à croître avec la teneur en sable. On obtient ainsi des porosités de 46,5, 45,9 et 56,6% pour des C/S de 0,67, 0,43 et 0,25, d'après les valeurs du tableau 4.3. Si l'on se base sur la formule de Caquot $C = \frac{550}{\sqrt[5]{d}}$

valable pour des rapports E/C usuels, le dosage en ciment C devrait être au minimum de 700 kg de CP par m^3 en tenant compte du diamètre maximum des granulats d. Les dosages en ciment de ces trois mortiers sont reportés dans le tableau 4.3. On voit donc que seul le premier a approximativement un dosage suffisant pour obtenir un mortier plein. Un dosage en ciment insuffisant se traduit donc essentiellement par un excédent de grands pores ($> 5 \mu\text{m}$).

La carbonatation n'a pratiquement pas modifié la distribution de la taille des pores de rayon $< 300 \mu\text{m}$ des mortiers de C/S = 0,67 (figure 4.8) et C/S = 0,43 (figure 4.9), et faiblement celui de C/S = 0,25. Ces constatations ne correspondent pas aux observations que l'on trouve dans la littérature pour les mortiers (Ying-Yu et Qui-Dong, 1987; Dewaele et al., 1991). En effet, les mortiers devraient se comporter

approximativement comme les pâtes de ciment durcies pour lesquelles on observe un affinement de la taille des pores. Cependant, on remarque que si les porosités des mortiers de $C/S = 0,25$ et $0,43$ n'ont guère été modifiées par la carbonatation. En revanche, celle du mortier de $C/S = 0,67$ a très fortement diminué (tableau 4.3). Cela est certainement dû à la teneur en produits d'hydratation carbonatés nettement plus élevée dans le premier mortier. Les masses volumiques apparentes ont augmenté, ce qui montre bien qu'il y a eu carbonatation, qui a d'ailleurs été mise en évidence par le test à la phénolphthaléine. Les masses volumiques apparentes et porosités déterminées par porosimétrie au mercure sont très différentes de celles mesurées par absorption d'eau sous vide. Cela est dû en partie à la présence de pores d'air entraîné ou occlus de rayon supérieur à $300 \mu\text{m}$ visibles à l'oeil nu et non pris en compte. Il est vraisemblable qu'une partie de ces pores ait été affinée par la carbonatation, ce qui peut partiellement compenser la diminution du volume des pores détectés par la porosimétrie au mercure et expliquer la faible différence des distributions de taille de pores observées sur les figures 4.8 et 4.9.

L'examen visuel des pâtes de ciment durcies montre qu'il y a très peu de pores d'air entraîné ou occlus ($> 300 \mu\text{m}$), ce qui explique que l'on n'ait pas observé d'anomalies apparentes pour ce type de matériau.

En comparant les courbes de distribution de tailles de pores des pâtes de ciment durcies non carbonatées (fig. 4.4) et des mortiers non carbonatés (fig. 4.11), on constate que la "pâte de ciment" des mortiers a une teneur en pores de rayon $> 0,1-1 \mu\text{m}$ nettement plus élevée. Cela montre que la présence de granulats influence la microstructure de la pâte qui se forme autour d'eux. Ces résultats sont d'ailleurs conformes à ceux obtenus par Winslow et Liu (1990) qui ont également montré que la fraction "pâte de ciment" des mortiers était plus poreuse que celle d'une pâte de ciment durcie pure de même E/C , cela étant d'autant plus marqué que le degré d'hydratation est plus élevé.

L'examen des isothermes de sorption (figures 4.13 à 4.20) montre de façon évidente l'effet de la carbonatation qui diminue sensiblement la teneur en eau d'équilibre des pâtes de ciment. Cet effet est aussi marqué en adsorption qu'en désorption. On remarque aussi rapidement que la carbonatation complète des différentes pâtes de ciment durcies entraîne la formation d'un système microporeux pratiquement indépendant du E/C d'origine.

Toutes les isothermes, des échantillons carbonatés ou non, manifestent une forte hystérèse entre la désorption et l'adsorption. D'après Hagymassy et al. (1972), il faudrait attendre au minimum trois semaines

pour l'adsorption et quatre mois et demi pour la désorption. Ils attribuent l'existence de boucles d'hystérèse essentiellement à des états de non-équilibre hydrique. On admet couramment que les pâtes de ciment Portland durcies contiennent de nombreux pores de forme "bouteille à encre" ("ink bottle pores"), c'est-à-dire de pores dont l'accès est fortement réduit. Le processus par lequel les molécules pénètrent dans ces pores est la diffusion avec énergie d'activation. Les molécules s'adsorbent à l'entrée du pore et obtiennent éventuellement suffisamment d'énergie des vibrations des atomes de la surface d'adsorption pour franchir la barrière d'énergie. L'équilibre thermodynamique est atteint nettement plus lentement pour la désorption, car l'énergie d'activation de la désorption est la somme de l'énergie d'activation de l'adsorption et de l'énergie d'adsorption. Pour les présents résultats, nous avons attendu six et douze semaines minimum pour respectivement l'adsorption et la désorption, ce qui nous semble suffisant pour atteindre l'équilibre. D'après Mikhail et Robens (1983), l'existence de boucles d'hystérèse peut être due à trois facteurs. L'adsorption-désorption provoque des effets de gonflement-retrait non entièrement réversibles, d'où augmentation possible de la surface d'adsorption. La condensation capillaire, qui se produit au-dessus d'une pression relative d'environ 0,35, est souvent à l'origine d'une hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption. Une des raisons est l'hystérèse de l'angle de contact liquide-solide lors de la désorption, ce qui a pour effet qu'un pore se vide à une pression plus basse qu'à celle où il se remplit. La dernière raison est liée à l'équation de Kelvin. Ainsi, un pore de grand diamètre relié à un pore de plus petit diamètre qui l'alimente, se videra à une pression plus basse qu'à celle où il se remplit ("ink bottle pores"). Nous attribuerons donc la présence d'hystérèses dans les isothermes de sorption plutôt à ces trois facteurs.

Les mesures des isothermes d'adsorption d'eau nous ont permis de calculer les surfaces spécifiques selon BET des pâtes de ciment durcies, carbonatées et non carbonatées. Pour ce calcul, on a tenu compte des points de mesure entre 9% et 44% h.r.. Les résultats sont représentés graphiquement à la figure 4.38 et donnés dans le tableau 4.6. Dans ce même tableau sont également indiqués les degrés d'hydratation des pâtes de ciment. Ces derniers ont été calculés en appliquant la relation $V_m = k E_c$ trouvée par Powers et Brownyard (1946). Dans cette relation V_m est la masse d'eau nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire par unité de masse de pâte de ciment durcie de l'équation de BET (éq. 2.8), k une constante qui dépend du type de ciment et du type de séchage et E_c est l'eau chimiquement liée. Le degré d'hydratation a été calculé en admettant que le ciment totalement hydraté possède 23% d'eau liée chimiquement et que $k = 0,32$. La nature linéaire de la relation entre la surface spécifique et le degré

d'hydratation implique que la composition de la pâte demeure inchangée durant l'hydratation. Cette hypothèse est justifiée pour des temps d'hydratation élevés.

Les valeurs de degré d'hydratation trouvées paraissent faibles pour des durées d'hydratation de 6 à 8 mois. Il est vraisemblable que la valeur du coefficient k choisi est trop faible. D'après Soroka (1979, p. 57), le coefficient k varie entre 0,255 pour un séchage sur $MgClO_4 \cdot 2-4H_2O$ (p-drying) et 0,32 pour un séchage au-dessus de la glace à $-79^\circ C$ (d-drying). Une telle variation de coefficient peut faire augmenter les degrés d'hydratation mesurés de l'ordre de 20%, ce qui semblerait toutefois plus probable dans notre cas. D'autre part, si l'on désirait connaître avec plus de précision les degrés d'hydratation, il aurait fallu mesurer l'eau non évaporable. Cependant, dans cette étude, ce sont plus les variations relatives entre les échantillons qui nous intéressent, que les valeurs absolues. C'est pourquoi cette détermination n'a pas été faite. Les résultats obtenus montrent que pour les trois E/C les plus élevés, le degré d'hydratation est relativement constant et que les variations de porosité sont essentiellement dues aux variations de l'eau de gâchage.

Tableau 4.6 : surface spécifique selon BET des pâtes de ciment durcies et degré d'hydratation calculé à partir des surfaces spécifiques.

E/C	surface spécifique BET [m ² /g]		degré d'hydratation
	non carbonaté	carbonaté	
0,3	107	(75,7)	0,38
0,4	130	57,4	0,46
0,5	134	60,0	0,48
0,8	143	62,4	0,51

On peut naturellement relever que les surfaces spécifiques calculées à partir des mesures par porosimétrie au mercure (fig. 4.6) et d'adsorption d'eau sont très différentes. Rappelons simplement que la porosimétrie au mercure ne permet pas l'analyse des plus petits pores qui jouent un rôle essentiel dans la surface spécifique.

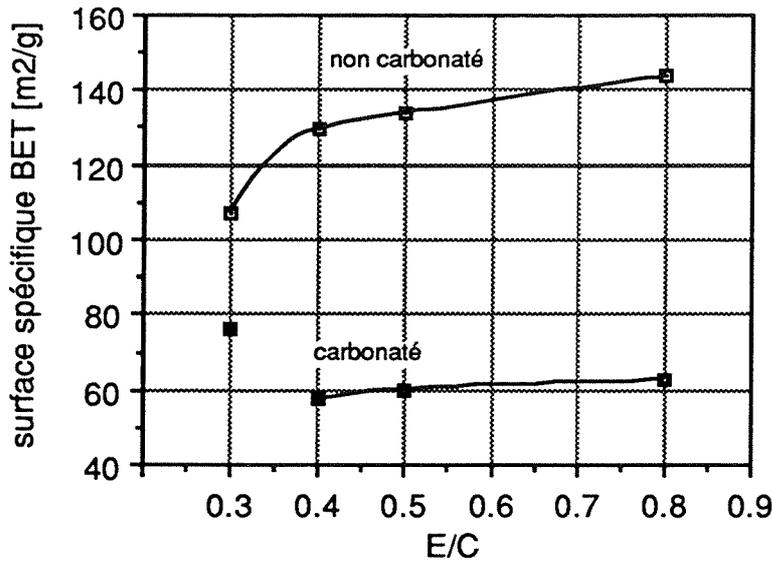


Figure 4.38:

Surface spécifique selon BET des pâtes de ciment durcies carbonatées et non carbonatées.

Les isothermes de désorption nous ont également permis de calculer la distribution de la taille des méso- et micropores selon la méthode de Pierce (1953) décrite à 2.2.5.3.1. Pour ces calculs, on a utilisé les valeurs de l'épaisseur de la couche adsorbée en fonction de l'humidité relative $t(P/P_0)$ mesurées par Badmann (1981) sur une pâte de ciment durcie non carbonatée (fig. 4.39). La courbe a été ajustée par un polynôme du 5e degré sur les points de mesure. Le calcul de la distribution qui est basé, rappelons-le, sur l'équation de Kelvin, l'épaisseur de la couche d'eau adsorbée et des pores cylindriques, a été effectué pour des humidités relatives comprises entre 96,4% et 11,2%. A ces humidités relatives correspondent des pores de rayon de 30,4 nm et 0,9 nm. Grâce au modèle de pores choisi, il est également possible de calculer la surface spécifique des pores cylindriques. Les volumes et les surfaces spécifiques cumulés de ces pores sont reportés dans le tableau 4.7. Les distributions de tailles de pores sont représentées graphiquement aux figures 4.40 à 4.47 aussi bien pour les échantillons non carbonatés que carbonatés.

Tableau 4.7: Volumes cumulés et surfaces spécifiques des micropores $\geq 0,9$ nm et des mésopores $\leq 30,4$ nm.

E/C	vol. des pores cumulé [cm ³ /g]		surface spéc. des micro- et mésopores [m ² /g]	
	non carbonaté	carbonaté	non carbonaté	carbonaté
0,3	0,118	0,094	110	103
0,4	0,16	0,065	127	55
0,5	0,179	0,068	134	53
0,8	0,216	0,077	121	56

On a déjà mis en évidence avec les calculs de surface spécifique BET que le degré d'hydratation augmentait avec E/C (tableau 4.7). Plus le degré d'hydratation est élevé, plus la quantité de xérogel formé est importante, mais l'assemblage des particules de xérogel est de moins en moins compact. Cela se traduit par une augmentation de porosité qui est mise en évidence sur les figures 4.40 à 4.43. La distribution de la taille des pores présente pour les quatre pâtes de ciment durcies un maximum à environ 2 nm. La hauteur de ce maximum est une mesure de la quantité de xérogel formé (Wittmann et Englert, 1967). On constate bien sur les figures 4.40 à 4.43 une augmentation du maximum à 2 nm avec E/C.

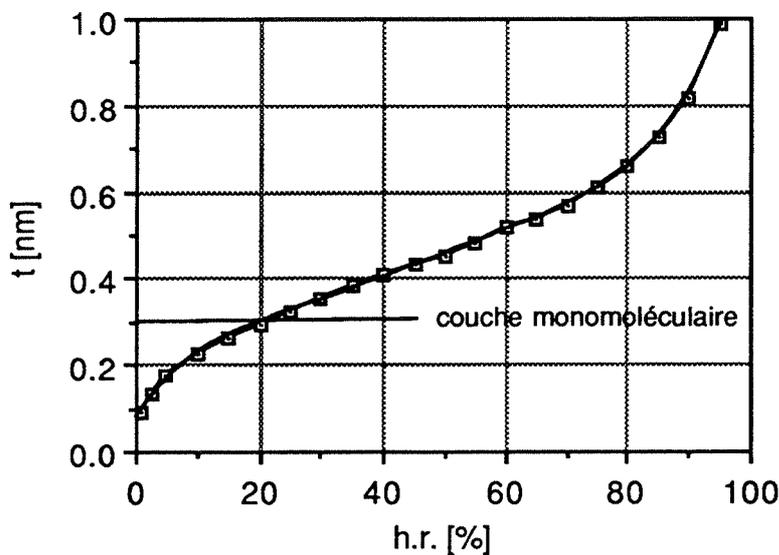


Figure 4.39:
Epaisseur de la couche d'eau adsorbée en fonction de l'humidité relative (d'après Badmann, 1981).

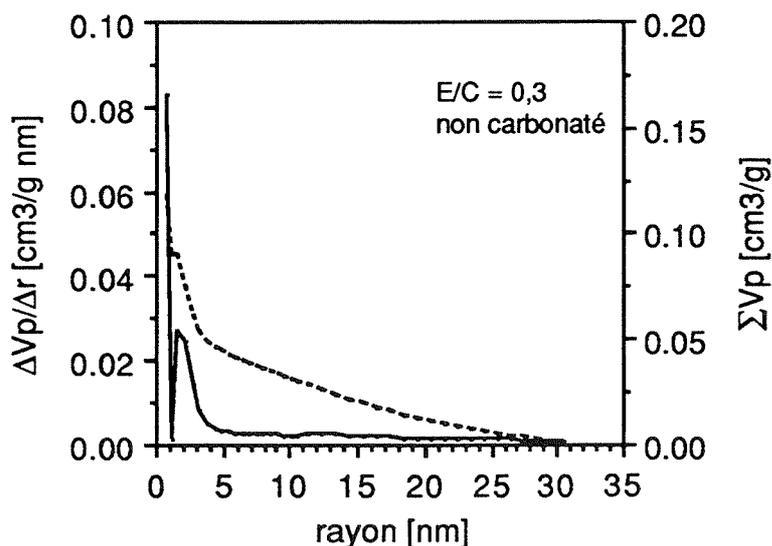


Figure 4.40:
Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,3 non carbonaté.

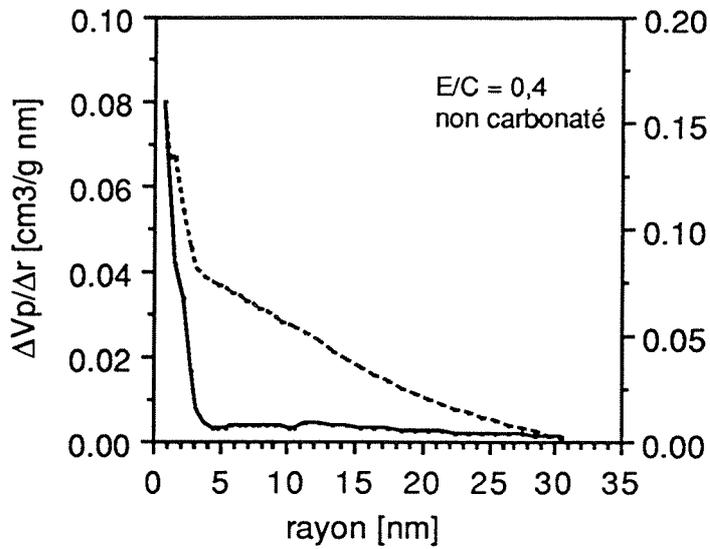


Figure 4.41:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,4 non carbonatée.

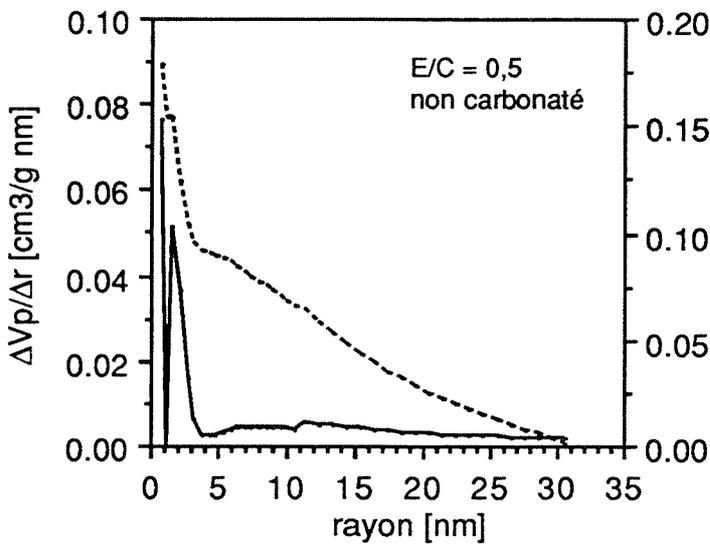


Figure 4.42:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,5 non carbonatée.

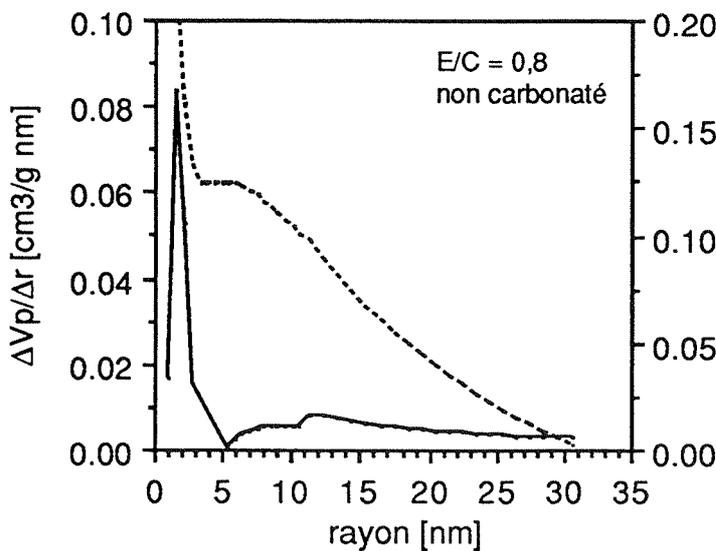


Figure 4.43:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,8 non carbonatée.

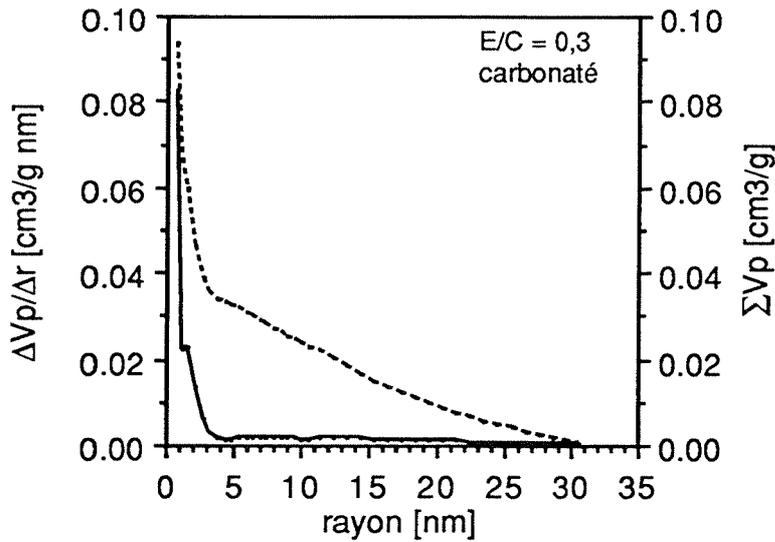


Figure 4.44:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,3 carbonatée.

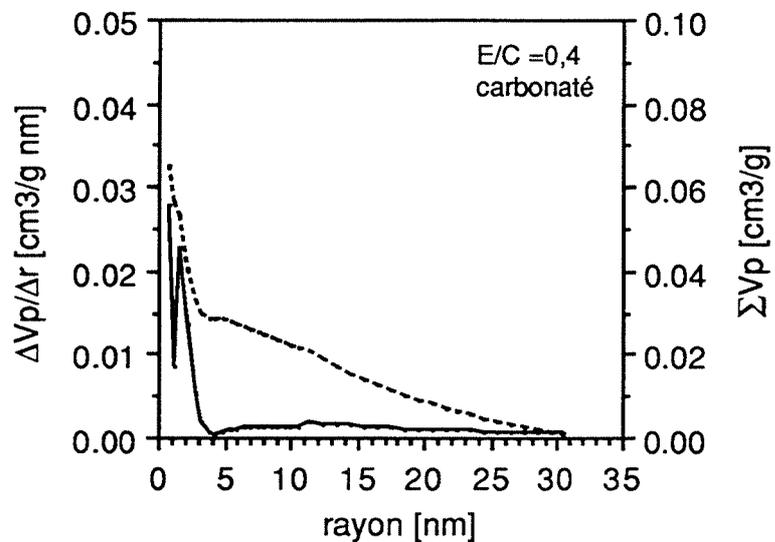


Figure 4.45:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,4 carbonatée.

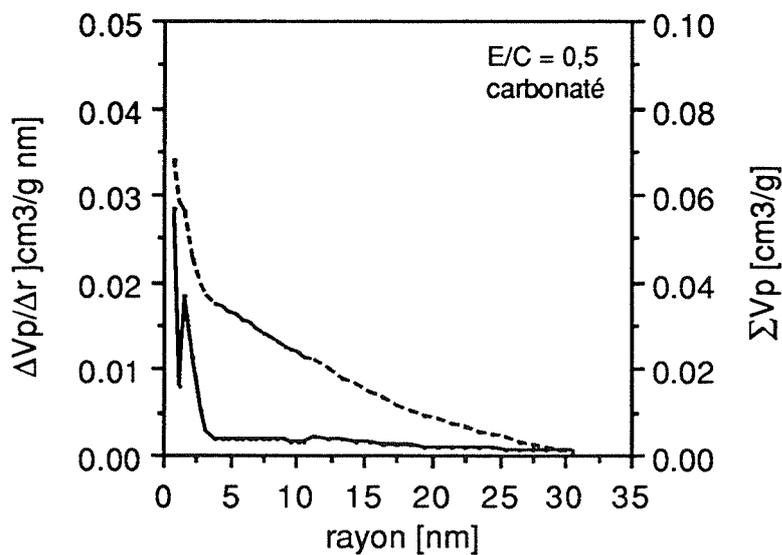


Figure 4.46:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,5 carbonatée.

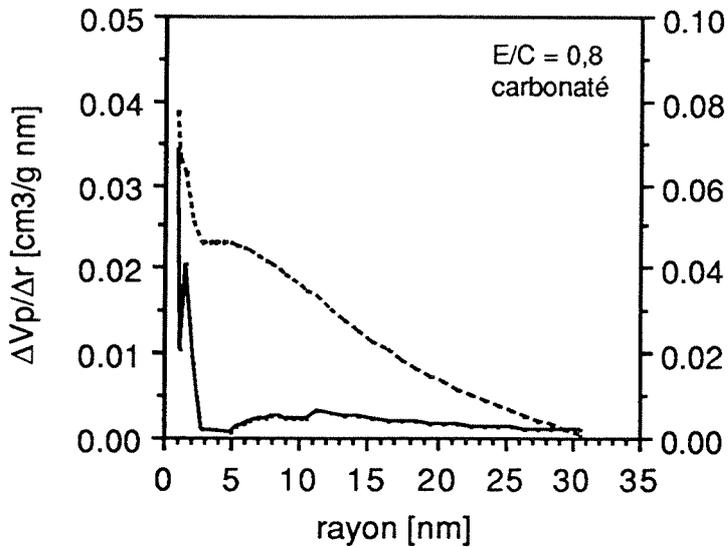


Figure 4.47:

Distribution intégrale et différentielle de la taille des pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,8 carbonatée.

D'autre part, on peut remarquer une bonne correspondance des surfaces spécifiques calculées selon BET (tableau 4.6) et selon Pierce (tableau 4.7). On constate donc que la méthode de Pierce, qui admet l'hypothèse des pores cylindriques, contrairement à la méthode BET qui ne fait appel à aucun modèle de pores, est tout à fait adaptée à la caractérisation des pâtes de ciment durcies. Disons tout de suite que cette constatation est également valable pour les pâtes de ciment durcies carbonatées. La carbonatation entraîne une très forte diminution des pores de rayon $\leq 30,4$ nm (tableau 4.7) jusqu'à une valeur approximativement constante (environ $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$) pour les trois échantillons entièrement carbonatés (E/C de 0,4 à 0,8). Cela se traduit aussi naturellement par une très forte diminution de la surface spécifique des mêmes échantillons jusqu'à une valeur constante d'environ $55 \text{ m}^2/\text{g}$ (tableau 4.7). Il semble donc que la carbonatation de ces pâtes de ciment transforme le xérogel en un matériau relativement constant, vraisemblablement de compacité maximum et cela indépendamment de la porosité (donc du E/C d'origine). Cette constatation confirme les résultats de Wittmann et Englert (1967) qui ont trouvé que la porosité du xérogel non carbonaté était indépendante de E/C.

Il faut encore rappeler que les présents résultats ont été obtenus sur des matériaux carbonatés artificiellement et qu'il n'est pas certain que la carbonatation naturelle conduise aux mêmes conclusions. D'après Kollo (1991), la carbonatation artificielle des matériaux à base de ciments au laitier entraîne des modifications très différentes de celles observées après une carbonatation naturelle.

4.2.2 Diffusion de CO₂ et O₂

4.2.2.1 Pâtes de ciment durcies

Les coefficients de diffusion des deux gaz donnés dans le tableau 4.4 sont représentés graphiquement à la figure 4.48. Les courbes de la figure 4.48a ont été calculées par ajustement de la fonction suivante:

$$D_g = k [\epsilon(1 - P/P_s)]^n \quad (\text{éq. 4.1})$$

aux points expérimentaux. D_g est le coefficient de diffusion effectif du gaz g , ϵ la porosité (tableau 4.1), P/P_s l'humidité relative et k et n des paramètres. Cette fonction empirique a été proposée par Papadakis et al. (1991a). Dans une autre publication, Papadakis et al. (1991c) affirment qu'on peut attribuer la valeur 2 à n pour obtenir un bon ajustement.

L'influence de la teneur en eau, tirée des isothermes d'adsorption, est mise en évidence sur la figure 4.48b. Cette représentation a l'avantage de s'appliquer aussi bien à des échantillons en équilibre d'adsorption que de désorption, à condition que les pores de type "bouteille à encre" ne provoquent pas d'hystérèse importante. L'influence de la porosité "vide", c'est-à-dire non remplie par l'eau adsorbée et condensée, est montrée sur la figure 4.48c. La porosité "vide" a été calculée comme la différence entre la porosité totale (tableau 4.1) et le volume d'eau d'équilibre tiré des isothermes d'adsorption. La teneur en eau a une influence manifeste pour les échantillons de $E/C=0,4$, pratiquement nulle pour ceux de $E/C=0,8$ et intermédiaire pour ceux de $E/C=0,5$. Ceci montre clairement que seul le système de méso- et micro-pores, qui prédomine dans les pâtes de ciment les moins poreuses, est modifié de façon notable par l'eau adsorbée et condensée. Les échantillons de $E/C=0,8$ qui possèdent une importante macroporosité sont pratiquement insensibles à l'influence de la vapeur d'eau jusqu'à 95% d'humidité relative.

On constate immédiatement à l'examen de la figure 4.48 une influence considérable de E/C et donc de la porosité. Le coefficient de diffusion augmente d'un facteur approximatif de 20 à 25 lorsque E/C passe de 0,4 à 0,8. L'influence de la porosité sur les coefficients de diffusion à 55% h.r. est montrée graphiquement à la figure 4.49. On constate que la relation exponentielle entre le coefficient de diffusion et la porosité de l'équation 4.1 est satisfaite à humidité constante. Les courbes continues sont des fonctions exponentielles obtenues par ajustement aux points expérimentaux. Les paramètres k et n de l'équation 4.1 ne sont pas constants et diffèrent passablement de ceux donnés par Papadakis et al. (1991a). Pour nos pâtes de ciment durcies, on peut donc simplifier l'équation 4.1 puisque l'influence de la porosité n'est pas vérifiée par

cette équation. On décrira donc de préférence l'influence de l'humidité par l'équation 4.2 suivante:

$$D_g = k' (1 - P/P_s)^n \quad (\text{éq. 4.2})$$

k' et n étant des paramètres caractéristiques du type de matériau.

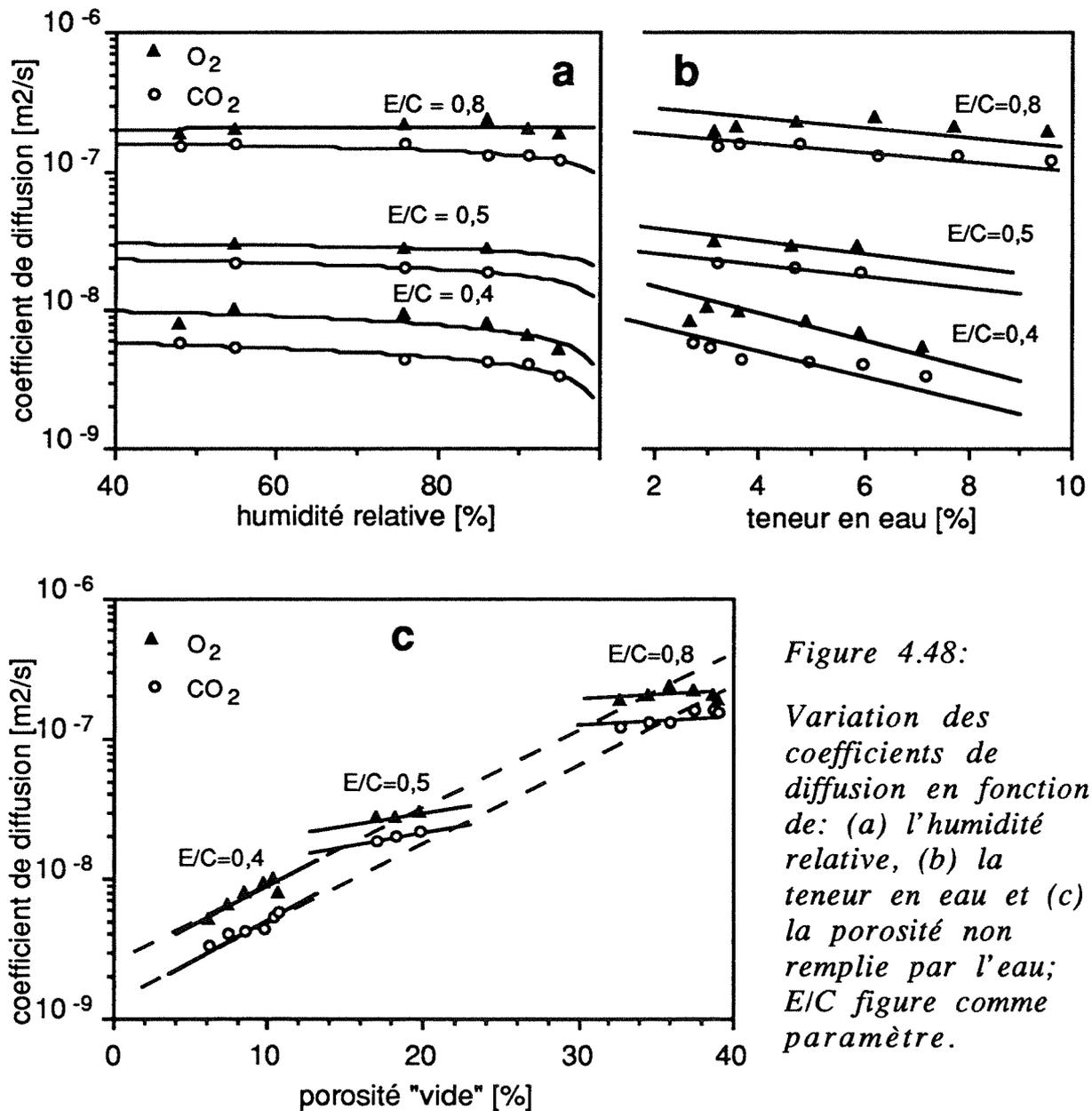


Figure 4.48:

Variation des coefficients de diffusion en fonction de: (a) l'humidité relative, (b) la teneur en eau et (c) la porosité non remplie par l'eau; E/C figure comme paramètre.

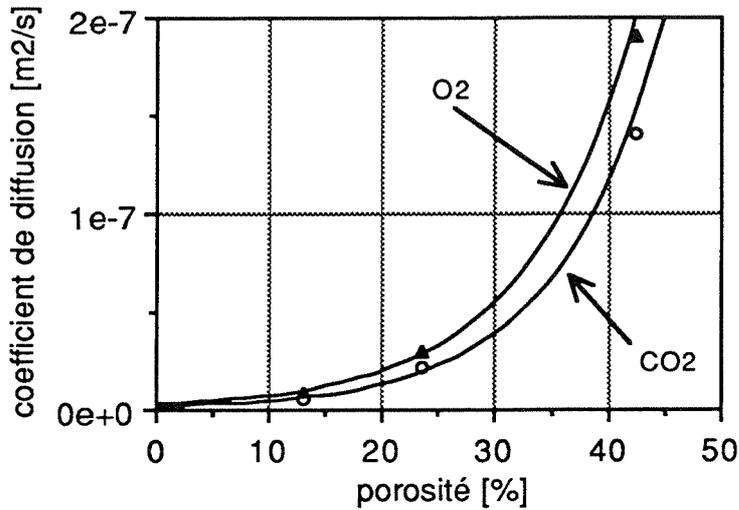


Figure 4.49:

Influence de la porosité des pâtes de ciment durcies sur le coefficient de diffusion à 55% h.r..

On a vu précédemment (voir 2.2.5.3) que les pores de la pâte de ciment durcie se remplissaient d'eau selon l'équation de Kelvin par condensation capillaire et que les surfaces se recouvraient d'une ou plusieurs couches de molécules d'eau par adsorption. En admettant un équilibre hygro-thermique entre des pores cylindriques et un environnement donné, tous les pores de rayon $r_p = r_k + t$ et plus petits seront remplis d'eau (r_k et t étant respectivement le rayon de Kelvin et l'épaisseur statistique du film d'eau adsorbé). Les autres pores seront recouverts d'un film d'eau d'épaisseur t qui réduit le volume à disposition pour la diffusion à l'état gazeux. La distribution volumique de la partie "vide" des pores (le coeur des pores) en fonction des humidités auxquelles les mesures de diffusion ont été réalisées est représentée aux figures 4.50 à 4.52 pour les trois pâtes de ciment durcies carbonatées.

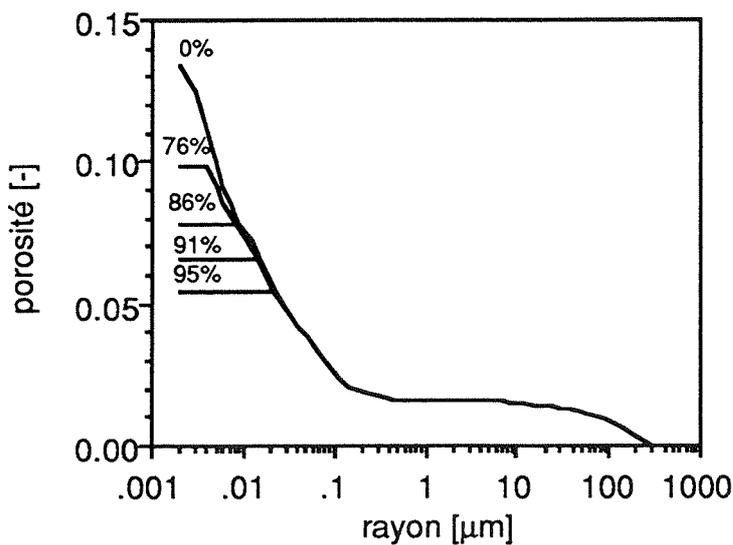


Figure 4.50:

Distribution de la taille des "coeurs" de pores de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,4.

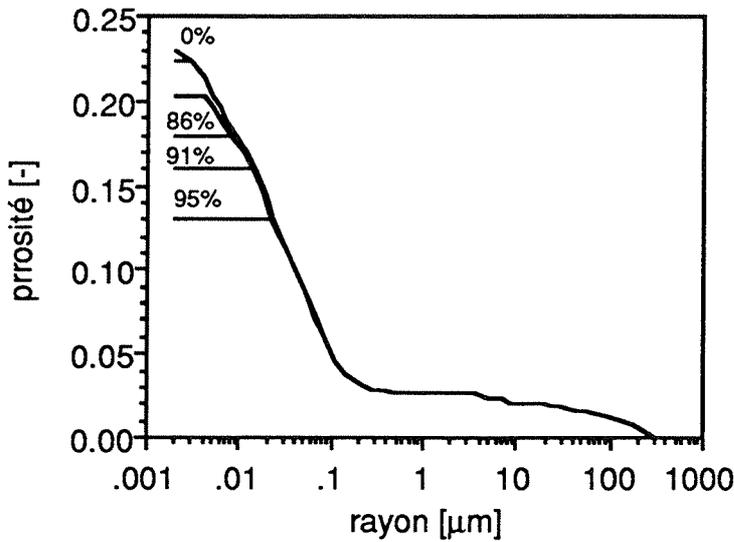


Figure 4.51

Distribution de la taille des "coeurs" de pores de la pâte de ciment durcie de $E/C = 0,5$.

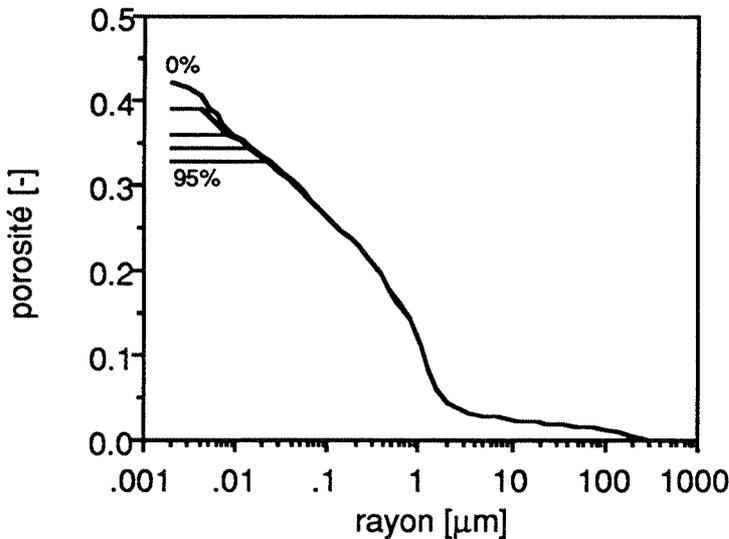


Figure 4.52:

Distribution de la taille des "coeurs" de pores de la pâte de ciment durcie de $E/C = 0,8$.

Si la distribution de la taille des pores, mesurée par porosimétrie au mercure, correspondait à la distribution réelle de toutes les tailles de pores, les diminutions de porosité visualisées sur les figures 4.50 à 4.52 devraient correspondre aux teneurs en eau d'équilibre, c'est-à-dire aux points de l'isotherme d'adsorption. Or, on observe que pour les humidités relatives comprises entre 48% et 95%, ces points s'alignent sur une courbe nettement inférieure, mais d'allure générale semblable. Cette partie des isothermes d'adsorption n'est que translatée vers le bas par rapport aux courbes réelles. Cela est dû au fait que la teneur et la distribution des micropores adoptée (celle mesurée par porosimétrie) n'est pas entièrement satisfaisante. On se rappelle que la porosimétrie au mercure tend à sous-estimer la taille des pores, lorsqu'ils sont de type "bouteille à encre". Toutefois, ces distributions de taille de pores nous paraissent suffisantes pour étudier semi-quantitativement les processus de diffusion, car les micropores inférieurs à 2,6 nm de

diamètre ne doivent jouer qu'un faible rôle dans les processus de diffusion de gaz par rapport au volume important de pores de plus grand diamètre.

On a vu que le coefficient de diffusion était une fonction exponentielle de la porosité (figure 4.49). Sur la figure 4.53, on a reporté les coefficients de diffusion en fonction de la porosité des coeurs de pores indiquée sur les figures 4.50 à 4.52. On remarque que les relations exponentielles de la figure 4.53 ne permettent pas de décrire de façon très satisfaisante l'influence de l'humidité relative sur le coefficient de diffusion, du moins pour la pâte de ciment la plus poreuse. Il faudra donc envisager un modèle moins simple pour cette influence. C'est ce que nous tentons par la suite.

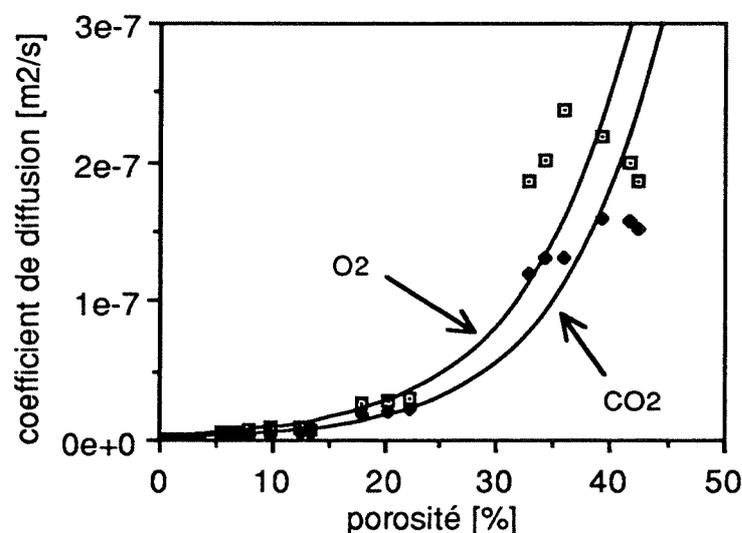


Figure 4.53:
Influence de la porosité des "coeurs" de pores sur les coefficients de diffusion de CO₂ et O₂.

4.2.2.2 Mortiers

Les coefficients de diffusion des deux gaz figurant dans le tableau 4.5 sont représentés graphiquement à la figure 4.54. On a placé les points correspondant aux humidités relatives de 55%, 76% et 86% sur le même graphe, car l'humidité n'influence pratiquement pas les coefficients de diffusion dans le domaine d'humidité exploré. Cette constatation est justifiée par un calcul de distribution des "coeurs de pores" comme on l'a déjà effectué avec les pâtes de ciment durcies (voir 4.2.2.1) qui montre une réduction de porosité de 14,9% à 14,3% à 86% d'humidité relative. Une telle réduction ne peut avoir qu'un effet négligeable sur les coefficients de diffusion.

L'influence de la teneur en sable est également montrée à la figure 4.54. Les coefficients de diffusion de la pâte de ciment pure ont été interpolés dans le tableau de résultats pour un E/C = 0,6. Les coefficients de

diffusion mesurés présentent un minimum pour une concentration en sable d'environ 50% (segments de droites en pointillés).

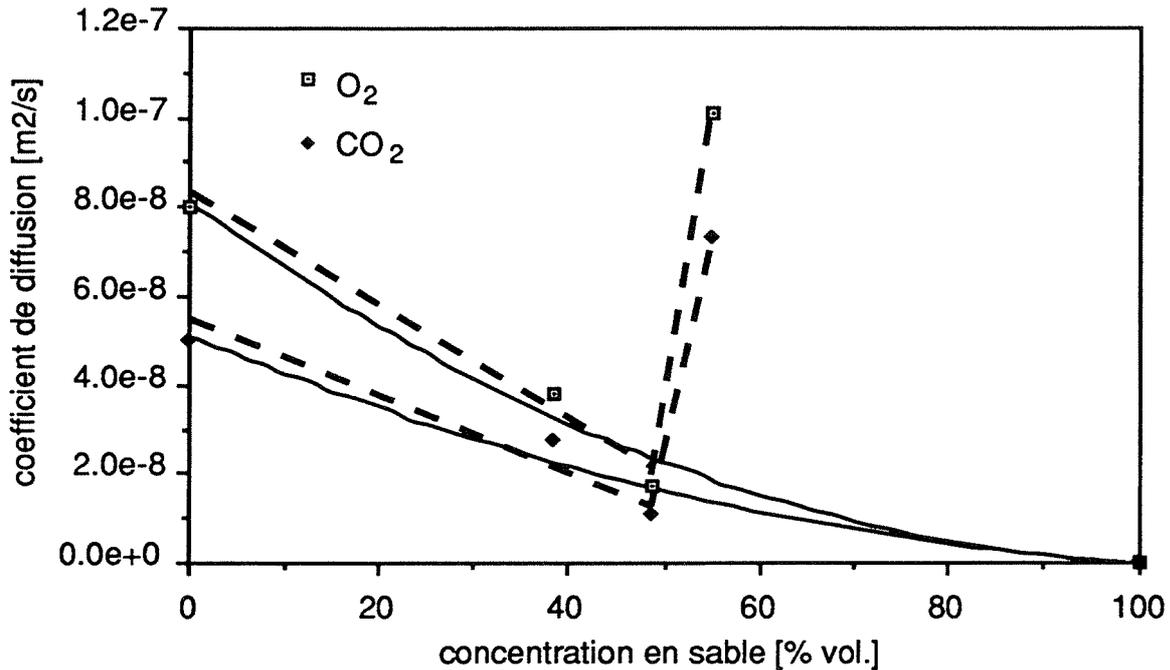


Figure 4.54:

Influence de la teneur en sable sur les coefficients de diffusion.

Les courbes en traits continus représentent un ajustement aux points expérimentaux (excepté les résultats à concentration en sable de 55,1%) et au point pour une hypothétique concentration en sable non poreux de 100% pour laquelle les coefficients de diffusion sont nuls. Pour un modèle de pores en parallèles, le coefficient de diffusion décroît linéairement quand la concentration en sable (C_s) augmente de 0 à 100%. Sa valeur est celle de la pâte de ciment durcie pure à $C_s = 0$ et 0 à $C_s = 100\%$. Les courbes en traits continus correspondent à ce que l'on mesure sur un matériau diphasique lorsqu'on représente une propriété relative au transport, telle que la conductivité thermique de la loi de Fourier (ou le module d'élasticité), en fonction de la concentration en une des deux phases. On constate donc qu'un tel modèle ne permet pas d'expliquer les résultats obtenus au-delà d'une concentration en sable de 50% environ.

En examinant les valeurs de porosité des mortiers reportées dans le tableau 4.3, on constate que plus la concentration en granulats augmente (donc plus la concentration en pâte de ciment durcie diminue) plus la porosité augmente. On ne peut donc pas simplement appliquer la théorie des matériaux diphasiques, puisque la porosité dépend de la concentration en granulats. L'augmentation de la porosité est

certainement due au fait que les mortiers de $C_s = 48,6$ et $55,1\%$ ne contiennent pas assez de ciment pour combler les vides entre les grains de sable.

Si l'on admet que seule la fraction de pâte de ciment durcie contribue à la diffusivité, on peut normaliser le coefficient de diffusion pour un volume unitaire de pâte de ciment durcie. Ce calcul effectué, on observe la même tendance que celle de la figure 4.54, si l'on représente les coefficients de diffusion normalisés en fonction de la porosité. Ces considérations ne sont donc pas suffisantes pour expliquer la diffusivité des mortiers étudiés.

Nous pensons que le comportement apparemment surprenant du mortier de $C_s = 55,1\%$ du point de vue de la diffusivité pourrait être dû à un phénomène de type percolation des grands pores de ce dernier mortier. Il se créerait ainsi de véritables canaux interconnectés facilitant la diffusion en diminuant fortement la tortuosité. Cette hypothèse est étayée par les distributions de taille de pores (figure 4.12) qui montrent une forte augmentation des grands pores pour le mortier de $C_s = 55,1\%$.

Nilsson (1982) avait déjà observé une augmentation de la diffusivité de la vapeur d'eau à travers du béton à partir d'une concentration en granulats de 70% . Il l'avait attribuée à l'accroissement des microfissures de retrait hydrique et à l'augmentation des vides près de la teneur maximale possible en granulats.

Nous avons également envisagé que l'augmentation de la concentration en granulats entraîne un accroissement des auréoles de transition plus poreuses qui finiraient par percoler et créeraient des canaux de plus grande porosité augmentant la diffusivité. Toutefois nous ne pensons pas que ce phénomène seul puisse entraîner une telle augmentation de diffusivité.

Wittmann et al. (1993) ont observé une brusque diminution du module de Young de la matrice poreuse de mortiers à grains jusqu'à 2 mm de diamètre, lorsque la concentration volumique en sable atteint environ 50% . A cette diminution du module de Young correspond un brusque accroissement de la porosité de la matrice. Ces auteurs ont attribué cette brusque variation de certaines propriétés au fait que lorsque l'épaisseur théorique du film de pâte de ciment entre les grains de sable devient trop faible, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur de la taille des grains de ciment, ces derniers ne peuvent plus passer dans les interstices entre les grains de sable et la porosité croît ainsi brusquement. Les petits grains de sable agissent comme une sorte de tamis. Pour un mortier avec des grains jusqu'à 2 mm et une concentration en sable de 50% , l'épaisseur

critique se situe à environ 40 μm . L'épaisseur théorique du film de pâte de ciment est égal au rapport du volume spécifique de la matrice et de la surface spécifique du sable. En assimilant les particules de sable à des sphères, la surface spécifique du sable utilisé est de 0,012 m^2/g . L'épaisseur du film de pâte de ciment calculé est de 58, 38 et 29 μm pour des concentrations volumiques en sable de 38,5, 48,6 et 55,1%. Le diamètre moyen des particules du ciment utilisé est de 22 μm . L'épaisseur critique du film interstitiel se situe donc dans notre cas à environ 1,5 fois le diamètre moyen des grains de ciment. Ce résultat est tout à fait comparable à ceux obtenus par Wittmann et al. (1993) et l'explication avancée s'adapte également de façon satisfaisante à nos résultats.

4.2.2.3 Comparaison avec d'autres résultats

Les seules valeurs de coefficient de diffusion de CO_2 en fonction de l'humidité relative que l'on trouve dans la littérature sont celles de Papadakis et al. (1991d) et, encore, il semble que les coefficients de diffusion n'aient pas été réellement mesurés comme indiqué (Papadakis et al., 1989; Papadakis et al., 1991b), mais calculés à partir de mesures avec N_2 (Papadakis et al., 1991c, 1991d) en appliquant la relation $D_{\text{CO}_2} = 0,80 \cdot D_{\text{N}_2}$, découlant des équations 2.19 et 2.20. Rappelons qu'un tel calcul ne s'applique strictement qu'à la diffusion de type Knudsen qui ne domine que dans les pâtes de ciment durcies de faible E/C. Pour la diffusion normale, le rapport des coefficients de diffusion est égal au rapport des produits des vitesses moléculaires moyennes par les libres parcours moyens (équation 2.21) et on obtient ainsi $D_{\text{CO}_2} = 0,53 \cdot D_{\text{N}_2}$. Il faut encore signaler que ces auteurs ne précisent pas si les mesures ont été effectuées sur des échantillons carbonatés ou non.

D'autre part, ces mêmes auteurs ont effectué des mesures sur des échantillons cylindriques de 25 mm de diamètre et de 10 mm de hauteur, coulés dans un moule en PVC. L'effet de paroi sur de tels échantillons n'est pas négligeable. Après une cure de 3 mois à 30°C dans l'eau, les échantillons ont été placés "plusieurs" jours dans une enceinte à humidité constante et contrôlée, dans le but d'avoir un matériau en équilibre hydrique pour les mesures de diffusion. D'après nos propres expériences, ce n'est pas quelques jours qui sont nécessaires, mais quelques mois. Rappelons que pour des échantillons beaucoup plus petits, nous avons attendu 12 semaines pour obtenir un équilibre de désorption (voir 4.2.1)! A notre avis, les échantillons qui ont servi pour ces mesures n'étaient pas en équilibre hydrique et avaient certainement des teneurs en eau correspondant à une humidité nettement supérieure

à celle attendue. Rappelons également que les mesures de la présente étude ont été effectuées sur des échantillons en équilibre hydrique d'adsorption. Pour faciliter la comparaison, nous les avons reporté sur la figure 4.55. On constate que, d'une façon générale, les résultats sont assez semblables, mais que l'influence est nettement plus faible sur nos résultats. Nous attribuons ceci aux différences de teneur en eau et de microstructure que nous avons expliquées ci-dessus.

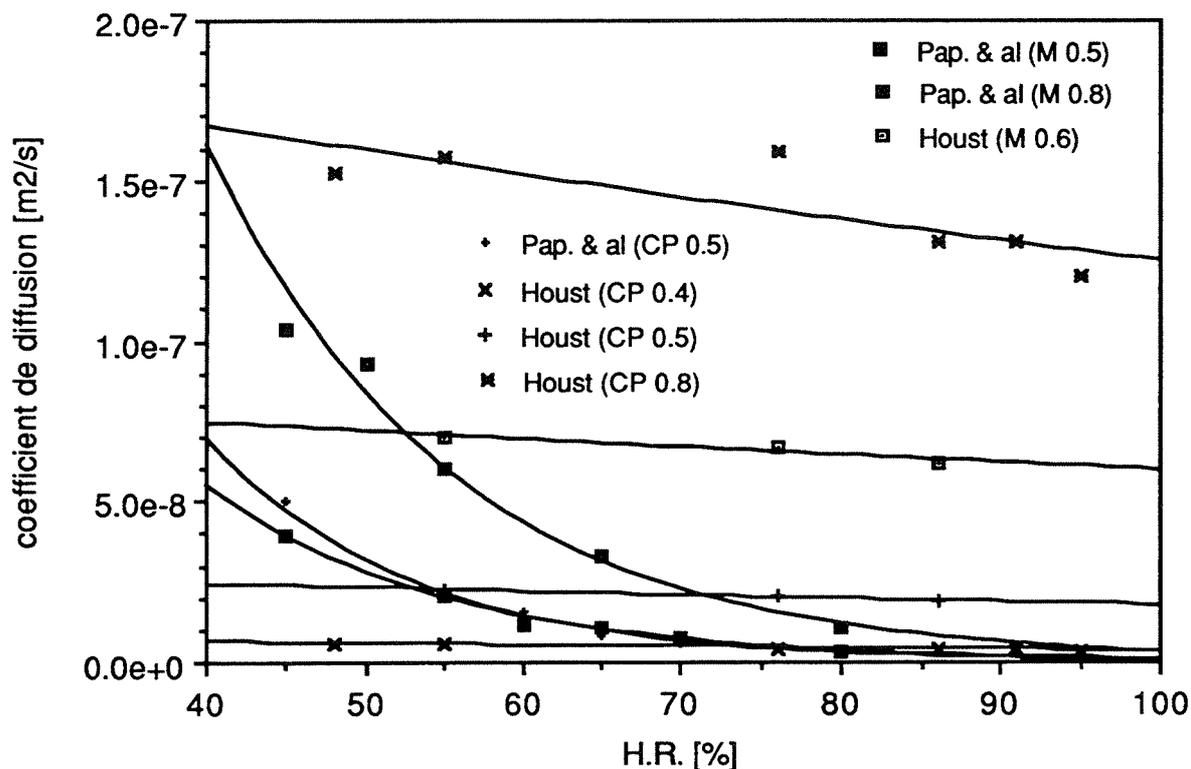


Figure 4.55:

Coefficient de diffusion de CO₂ en fonction de l'humidité à travers des pâtes de ciment durcies (CP) et des mortiers (M): Comparaison des résultats de Papadakis et al. (1991d) et de la présente étude.

Les mesures de coefficient de diffusion de l'oxygène ont déjà été discutées au point 2.5.4. Nous avons représenté à la figure 4.56 les rares valeurs de coefficients de diffusion en fonction de l'humidité que l'on peut trouver dans la littérature. Les mesures de Tuuti (1982) ont été effectuées sur des éprouvettes de béton de 150 mm de diamètre, contenant des granulats jusqu'à 32 mm. Avant les mesures, les éprouvettes ont été conditionnées dans différents climats durant 6 mois au minimum. On peut donc estimer que les éprouvettes étaient relativement près de l'équilibre hydrique. Hurling (1984) a également effectué des mesures sur des éprouvettes de béton de diamètre 110 mm et de 20 mm d'épaisseur, contenant des granulats jusqu'à 8 mm. Il a

étudié l'influence de la cure, ainsi que de l'humidité de conservation après une cure de 7 jours seulement. Le béton n'était donc pas en équilibre hydrique durant les mesures et les valeurs trouvées sont certainement trop basses. Le CEB (1990) indique que le coefficient de diffusion effectif de CO_2 et O_2 dans le béton est de $0,5 \cdot 10^{-8}$ à $6 \cdot 10^{-8}$ m^2/s . Ces valeurs limites sont représentées par deux segments de droite horizontaux en traitillé sur la figure 4.56. D'autre part, le CEB donne une expression du coefficient de CO_2 en fonction de la résistance à la compression. D'après le CEB, l'expression donnée est valable pour un béton conservé à l'abri de la pluie (à environ 60% h.r.). Pour un béton exposé à la pluie et conservé à 70% h.r., le coefficient de diffusion doit être réduit de 50%. Sur la même figure, nous avons reporté les coefficients de diffusion que nous avons mesurés sur le mortier C/S = 0,25 de la présente étude.

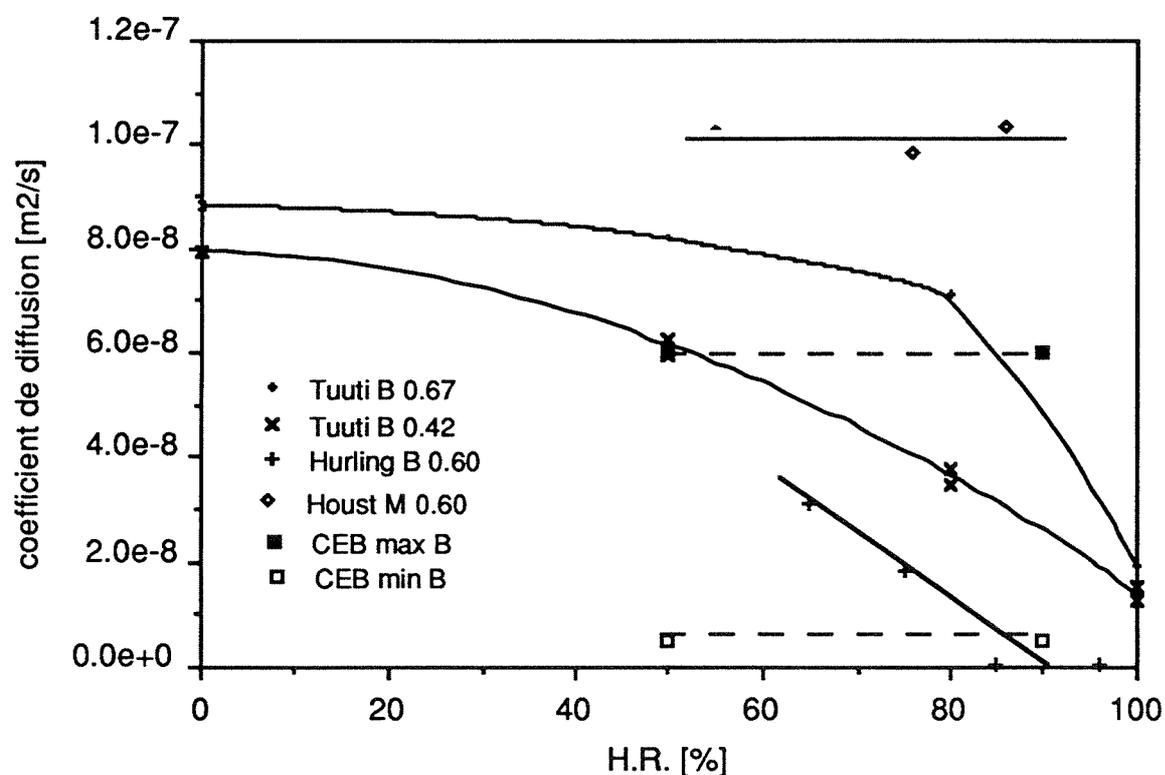


Figure 4.56:
Coefficient de diffusion de O_2 en fonction de l'humidité à travers des bétons (B) et du mortier (M), selon Tuuti (1982), Hurling (1984), les indications du CEB (1990) et la présente étude.

Tous les résultats reportés sur la figure 4.56 et tirés de la littérature proviennent de mesures effectuées sur des bétons non carbonatés. Les coefficients mesurés dans ces conditions ne peuvent donc être utilisés

sans précaution pour un calcul de disponibilité d'oxygène à proximité d'une armature en train de se corroder. En effet, dans ces conditions, l'oxygène diffuse en général à travers un béton carbonaté, qui est en principe moins perméable que le béton non carbonaté. D'autre part, la variation de teneur en eau d'un béton carbonaté sera nettement plus faible que celle du même béton non carbonaté, comme le montre l'examen des isothermes d'adsorption et de désorption des matériaux à base de ciment. Cela implique une plus faible dépendance des coefficients de diffusion de la teneur en eau, comme on l'observe sur les mortiers carbonatés de la présente étude.

La diffusion de vapeur d'eau à travers des pâtes de ciment durcies carbonatées et non carbonatées a été mesurée par Hilsdorf, Kropp et Günter (1984) en fonction de la teneur en eau d'équilibre. Ils ont également trouvé que la teneur en eau d'équilibre avait une influence sur le coefficient de diffusion nettement plus faible sur les échantillons carbonatés que sur ceux qui ne l'étaient pas. Nos résultats pour O_2 et CO_2 confirment donc ceux obtenus avec H_2O .

Les échantillons qui ont servi aux mesures de Tuuti et Hurling ne représentent pas entièrement un béton en place. Les échantillons de Tuuti ont été prélevés par carottage et sciés, ceux de la présente étude ont été sciés et ceux de Hurling ont été moulés. Dans les deux premiers cas, les auréoles de transition ont été mises en contact directement avec l'atmosphère et de ce fait, surtout pour Tuuti, jouent un rôle trop important. L'effet de paroi est trop important pour les échantillons de Hurling, qui ont 20 mm d'épaisseur. Toutefois, on constate que les valeurs indiquées par le CEB (1990) encadrent vraisemblablement les coefficients de diffusion de la plupart des bétons courants.

4.2.2.4 Modélisation

Il est rarement possible de prédire les vitesses de diffusion dans un matériau poreux en apportant simplement un facteur correctif dû à la réduction de section à cause de la phase solide (Smith, 1981). Les raisons en sont les suivantes:

- a) l'arrangement de régions poreuses interconnectées est tortueux et aléatoire, si bien que la longueur de diffusion est inconnue.
- b) l'importance de la diffusion normale et de celle de Knudsen sont difficiles à apprécier, car elles dépendent de la forme de pores qui n'est pas définie.

- c) l'importance de la contribution de la diffusion de surface n'est en général pas connue et ne peut être prédite.

Malgré ces difficultés, des études ont été entreprises dans le but de calculer les vitesses de diffusion à partir de paramètres microstructuraux. Wakao et Smith (1962), Johnson et Stewart (1965), ont proposé une théorie permettant de prédire les vitesses de diffusion à pression constante à travers un milieu poreux bi-dispersé. Le calcul est ensuite basé sur la connaissance de la distribution du volume des pores en fonction de leur rayon. Les paramètres microstructuraux nécessaires sont déterminés par porosimétrie au mercure et adsorption d'azote. Un développement ultérieur du modèle de Johnson et Stewart (1969) a été réalisé par Feng et Stewart (1973), en introduisant dans le modèle poreux interconnecté des pores en cul-de-sac. La théorie des milieux effectifs et l'approximation du lissage des champs ont été ensuite utilisés par Burganos et Sotirchos (1987) pour étudier le transport de masse dans un réseau de pores aléatoires longs, droits et cylindriques. Le facteur de tortuosité a été construit mathématiquement par Carniglia (1986) à partir des mesures de porosimétrie au mercure et d'adsorption. Ce modèle permet de calculer la tortuosité sans avoir recours à des mesures de diffusion.

Ces modèles développés essentiellement pour des catalyseurs, pourraient apparemment être utilisés pour calculer les coefficients de diffusion à travers les matériaux à base de ciment. Ceci implique toutefois que l'on connaisse avec une précision suffisante la distribution de la taille des pores aussi bien pour les micro-, méso- et macropores que pour les grands pores. Or, il n'y a aucune méthode d'analyse qui recouvre toute la gamme des rayons des pores et il n'est en principe pas possible de raccorder les résultats des différentes méthodes.

Une analyse critique de la perméabilité, de la diffusivité et des paramètres microstructuraux a été faite par Garboczi (1990). D'après ce dernier, seule la théorie de Katz-Thompson peut permettre une bonne prévision de la diffusivité dans les matériaux tels que les pâtes de ciment durcies. Cette théorie est basée sur des mesures de diffusion, de distribution de taille de pores par porosimétrie au mercure qui toutes deux permettent de bien définir les paramètres relatifs à l'espace poreux liés aux mécanismes de transport. Ces paramètres sont combinés dans une équation faisant appel aux mathématiques de la théorie de la percolation qui a d'abord été formulée pour résoudre le problème de la géométrie aléatoire des espaces poreux. Toujours d'après le même auteur, la prévision de la diffusivité dans les matériaux à base de ciment selon cette méthode doit encore être développée et testée avant que son utilité puisse être définitivement prouvée. Ollivier et Massat (1992)

arrivent à la même conclusion dans une étude de la perméabilité et de la microstructure du béton et précisent que la détermination des paramètres expérimentaux est toujours un facteur limitant.

L'application et le développement de la théorie de Katz-Thompson sortant du cadre de cette étude, nous nous sommes limités à tenter de calculer les coefficients de diffusion de CO_2 et O_2 d'abord selon deux modèles très simples.

Pour le premier modèle, on fait les hypothèses suivantes:

- a) la porosité complexe peut être représentée par des cylindres parallèles de rayon égal à deux fois le rayon hydraulique. (Rappelons que le rayon hydraulique d'un système poreux est défini comme le rapport du volume des pores et de leur surface. Le rayon hydraulique d'un cylindre est égal à la moitié de son rayon géométrique).
- b) les mesures de porosimétrie au mercure permettent de décrire la porosité de façon complète.
- c) le coefficient de diffusion est proportionnel à la porosité.
- d) le seul mécanisme de transport est la diffusion selon Knudsen.

Pour le deuxième modèle, on se base sur l'hypothèse c) ci-dessus et on admet que le seul mécanisme de transport est la diffusion normale. Pour ce deuxième modèle, il n'est pas nécessaire de faire d'hypothèses sur la taille des pores.

Les coefficients de diffusion de CO_2 et O_2 à travers les pâtes de ciment durcies et les mortiers ont été calculés selon les deux modèles décrits ci-dessus et les éq. 2.19 et 2.21. Pour ces calculs, la pression était de $9,7 \cdot 10^4$ Pa et la température de 296 K: On a calculé le diamètre moléculaire moyen de O_2 et de CO_2 d'après les valeurs données par Moore (1962, p. 225) pour les libres parcours moyens. Ces diamètres sont 0,482 nm pour O_2 et 0,618 nm pour CO_2 . On a reporté sur la figure 4.57 les coefficients de diffusion de CO_2 mesurés, calculés pour une diffusion selon Knudsen (D_k) et pour une diffusion normale (D_n) en fonction de la porosité. Les mêmes résultats pour O_2 sont reportés sur la figure 4.58.

Les coefficients de diffusion D_k et D_n de CO_2 sont plus petits que ceux de O_2 , comme les coefficients mesurés d'ailleurs. Ce résultat est dû au fait que D_k et D_n sont tous deux proportionnels à \bar{c} (la vitesse moléculaire

moyenne) des équations 2.19 et 2.21 qui est proportionnelle à $M^{-\frac{1}{2}}$ (M étant la masse moléculaire du gaz). D_n dépend également du libre parcours moyen λ (éq. 2.22) qui est proportionnel à d^{-2} , d étant le diamètre de la molécule. Comme d peut dépendre assez fortement de la méthode de mesure ou du modèle utilisé, les rapports $D_n(\text{CO}_2)/D_n(\text{O}_2)$ peuvent varier dans une certaine mesure. On remarque que les coefficients de diffusion calculés D_k et D_n sont nettement plus grands que les coefficients mesurés. Cela est dû au fait que la tortuosité n'est pas prise en compte dans ces modèles et est égale à 1.

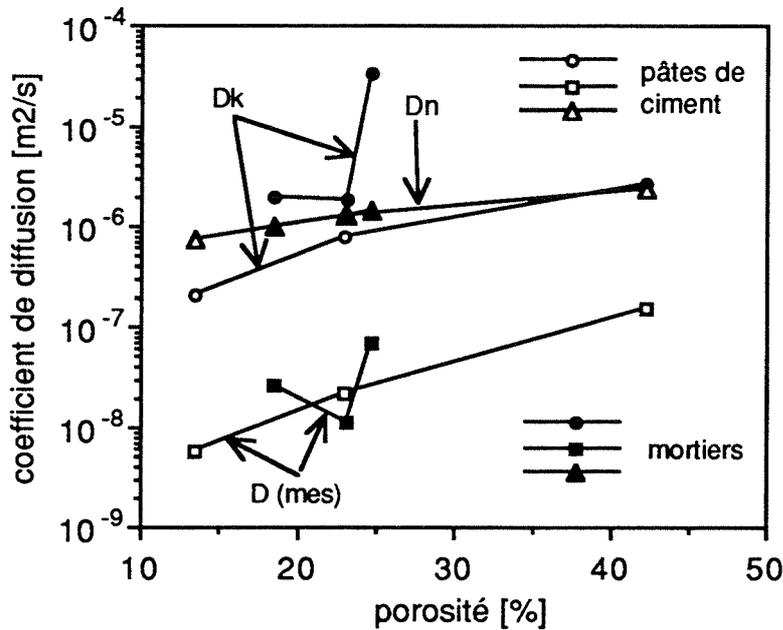


Figure 4.57:

Coefficient de diffusion de CO₂ en fonction de la porosité. Valeurs mesurées ($D(\text{mes})$), calculées pour une diffusion de Knudsen (D_k) et normales (D_n).

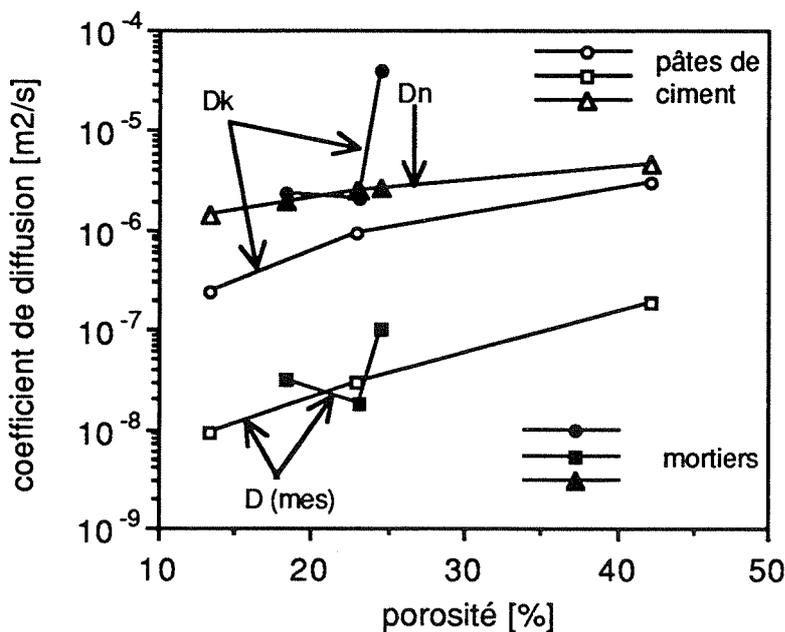


Figure 4.58:

Coefficient de diffusion de O₂ en fonction de la porosité. Valeurs mesurées ($D(\text{mes})$), calculées pour une diffusion de Knudsen (D_k) et normales (D_n).

Avec le premier modèle, la tortuosité (rapport des coefficients de diffusion calculés et mesurés) des pâtes de ciment durcies varie entre 16 et 31 pour O₂ et entre 18 et 39 pour CO₂. Avec le second modèle, elle varie entre 83 et 240 pour O₂ et 59 et 170 pour CO₂. Ces valeurs nous semblent très discutables puisqu'elles s'appliquent à des pores répartis sur environ cinq ordres de grandeur. Il paraît évident que la tortuosité sera d'autant plus faible que le matériau a une porosité plus grossière. L'interconnectivité des pores joue encore un rôle très important. Ces résultats ne sauraient donc être comparés à des valeurs mesurées sur des matériaux à spectre de porosité beaucoup plus étroit. Des tortuosités de l'ordre de 100 au plus sont en général mesurées sur des matériaux frittés.

Les hypothèses émises au point de vue de la porosité semblent justifiées pour la pâte de ciment durcie, mais ne le sont pas pour les mortiers, puisque les pores de rayon supérieur à 300 µm ne sont pas pris en compte par cette technique. Or, on a vu qu'une partie non négligeable de la porosité des mortiers était due à des pores de rayons supérieurs (tableaux 4.2 et 4.3).

Le rayon hydraulique des pâtes de ciment durcies varie entre 24 et 96 nm, alors que le libre parcours moyen de O₂ est de 73 nm et celui de CO₂ de 45 nm. De ce point de vue, seule la diffusion de Knudsen a lieu dans ce type de capillaire. Pour les mortiers durcis, dont le rayon hydraulique varie de 168 à 2160 nm, seule la diffusion normale devrait être importante.

Les restrictions majeures avancées au sujet de ces deux modèles, nous amènent à proposer un troisième modèle que nous appellerons mixte. Dans ce modèle, nous séparons les pores en trois catégories correspondant aux modes de transport qui s'y effectuent. Ces classes de pores, qui dépendent de l'espèce gazeuse diffusant, ainsi que le mode de transport et l'équation correspondante, sont indiqués dans le tableau 4.8. Les équations utilisées ont été données sous 2.3.2. Le domaine des plus gros pores comprend les grands pores et une partie des macropores. Dans ce domaine, la diffusion suit la loi de diffusion normale qui ne dépend pas de la taille des pores. On peut donc ajouter à ce domaine le volume des pores qui n'est pas mesuré par la porosimétrie au mercure, mais mis en évidence par une mesure de porosité totale.

Le domaine intermédiaire comprend le reste des macropores. La diffusion dans ce domaine est mixte: elle est régie par la diffusion normale et selon Knudsen. On utilise le rayon hydraulique pour définir le rayon r entrant dans l'équation correspondante.

Le troisième domaine comprend les méso- et les micropores où seule la diffusion de Knudsen se produit. On utilise le rayon hydraulique pour calculer le rayon r de la formule de Knudsen. Pour des pores parallèles, on calcule le coefficient de diffusion global selon la formule suivante:

$$D = \varepsilon_1 \cdot D_n + \varepsilon_2 \cdot D_m + \varepsilon_3 \cdot D_k \quad (\text{éq. 4.3})$$

où ε_1 , ε_2 et ε_3 sont les porosités des trois domaines.

Tableau 4.8: Mode de transport et équation correspondante selon la taille des pores.

Classe de pore de diamètre d (λ = libre parcours moyen)	Mode de transport et équation de diffusion correspondante
$d \geq 10\lambda$ (O ₂ : $d \geq 730$ nm) (CO ₂ : $d \geq 450$ nm)	Diffusion normale $D_n = \frac{1}{3} \bar{c} \cdot \lambda$
$\lambda \leq d < 10 \lambda$ (O ₂ : $73 \text{ nm} \leq d < 730 \text{ nm}$) (CO ₂ : $45 \text{ nm} \leq d < 450 \text{ nm}$)	Mixte (diffusion normale et de Knudsen) $D_m = \frac{D_n}{1 + \lambda/2r}$
$\lambda > d$ (O ₂ : $73 \text{ nm} < d$) (CO ₂ : $45 \text{ nm} < d$)	Diffusion de Knudsen $D_k = \frac{2}{3} \bar{c} \cdot r$

Les résultats des coefficients de diffusion calculés selon ce 3ème modèle pour les pâtes de ciment durcies et les mortiers sont donnés dans le tableau 4.9. Dans ce tableau, on a également indiqué la fraction volumique de chaque domaine contribuant à la diffusion et les tortuosités.

On remarque tout d'abord que les tortuosités des pâtes de ciment durcies diminuent lorsque la concentration en grands pores augmente, ce qui est tout-à-fait conforme à ce que l'on peut attendre. Les tortuosités des mortiers sont du même ordre de grandeur. Celles du mortier de C/S = 0,43 sont particulièrement élevées et traduisent vraisemblablement un effet important de l'augmentation de la teneur en sable qui n'est compensé de façon notable par l'effet des auréoles de transition. Les tortuosités que l'on peut calculer sont fortement

influencées par les modèles utilisés. Papadakis et al. (1989) ont calculé des tortuosités de l'ordre de 3 pour un modèle de pores en parallèles pour la diffusion de CO₂ à travers des pâtes de ciment durcies. Une telle valeur peut paraître faible si l'on sait que pour contourner un grain cubique le chemin est allongé d'un facteur 2. Toutefois, l'arrangement réel des pores, par exemple des gros pores en série avec des petits, joue un rôle très important qu'il n'est pas possible d'évaluer sans renseignements plus précis sur la microstructure.

Tableau 4.9: Fraction volumique des trois domaines de porosité, coefficient de diffusion calculé selon le 3ème modèle et tortuosité des pâtes de ciment durcies et des mortiers carbonatés.

E/C ou C/S	ϵ_1 [%]	ϵ_2 [%]	ϵ_3 [%]	$D_{O_2} \cdot 10^6$ [m ² /s]	$D_{CO_2} \cdot 10^6$ [m ² /s]	$\mu_1 (O_2)$ [-]	$\mu_1 (CO_2)$ [-]
0,4	1,69	2,55	9,15	0,50	0,32	50	58
0,5	2,80	7,17	13,03	1,1	0,70	36	32
0,8	19,74	10,77	11,79	3,2	1,8	16	11
0,67	7,26	6,46	4,68	1,5	0,86	45	32
0,43	13,44	4,63	5,03	2,0	1,1	108	99
0,25	21,73	2,66	0,19	2,6	1,4	26	19

On a reporté sur la figure 4.59 les valeurs des coefficients de diffusion mesurés et calculés selon le modèle mixte. Ce modèle traduit mieux l'influence de la porosité que les deux premiers. L'accroissement de la tortuosité que l'on peut attendre pour les échantillons de faible porosité est également plus important.

L'examen du tableau 4.9 montre que dans les pâtes de ciment durcies de E/C = 0,4 et 0,5, le transport de gaz s'effectue essentiellement selon le mécanisme de Knudsen, alors que dans celle de E/C = 0,8, c'est la diffusion normale qui prédomine. Dans les trois mortiers, qui ont une teneur plus élevée en gros pores, c'est généralement la diffusion normale qui prédomine. Le calcul du rapport D_{CO_2}/D_{O_2} donne les valeurs 0,64, 0,64 et 0,56 pour les pâtes de ciment durcies de E/C croissant et 0,57, 0,55 et 0,53 pour les mortiers de C/S décroissant. Ces valeurs reflètent bien l'importance relative de la diffusion selon Knudsen et normale pour lesquelles on a respectivement des rapports D_{CO_2}/D_{O_2} théoriques de 0,8 et 0,52.

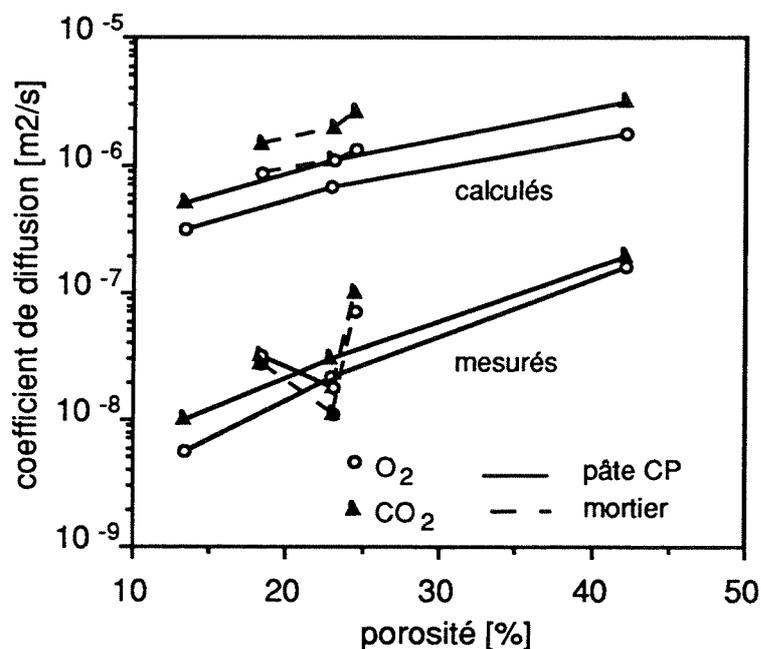


Figure 4.59:

Coefficients de diffusion de O₂ et CO₂ mesurés et calculés selon le modèle de diffusion mixte.

Rappelons que dans les trois modèles présentés ici, la diffusion de surface a été négligée. D'après Därr et Ludwig (1973), elle n'interviendrait dans les matériaux de construction qu'avec C₂H₄. D'après les indications données par Smith (1981), la diffusion de surface peut être importante à température ambiante, pour des gaz tels que CO₂, CH₄ et C₂H₄. Elle peut même contribuer jusqu'à 54% du transport de masse pour CO₂ à travers une pastille d'alumine. Toutefois, nous pensons justifié de négliger ce mode de transport dans nos échantillons, car il n'y a pas de différence notable entre les coefficients de diffusion de O₂ et CO₂, alors qu'il est peu vraisemblable que la diffusion de surface joue un rôle important et identique dans le transport de ces deux gaz.

4.2.3 Retrait de carbonatation

4.2.3.1 Béton cellulaire

Les résultats des essais, qui sont représentés graphiquement sur la figure 4.23, montrent que le retrait est maximum autour de 85-95% h.r.. Il diminue brusquement pour des humidités relatives inférieures à 70%. Le béton cellulaire est pratiquement exempt de Ca(OH)₂. Le retrait est donc à attribuer essentiellement à la réaction des silicates de calcium hydratés avec CO₂. Ces résultats montrent que même en l'absence de Ca(OH)₂, le retrait de carbonatation peut être considérable et, comme on le verra plus loin, même plus important que celui de pâtes de ciment durcies. Vu la grande porosité du béton cellulaire et sa forte teneur en

gros pores, l'eau libérée par la carbonatation ne modifie pas autant la teneur en eau du matériau que dans le cas d'une pâte de ciment durcie. Cela devrait se traduire par un retrait maximum à une humidité relative plus élevée.

Zhao et al. (1986) ont trouvé que la carbonatation artificielle du béton cellulaire autoclavé, à humidité relative et concentration en CO_2 élevées, entraînait la formation de carbonate de calcium (surtout de la calcite) essentiellement dans les grands pores d'air occlus, contrairement à ce qui est observé sur des échantillons carbonatés naturellement à l'extérieur, où ce ne sont pratiquement que les pores de gel qui sont réduits. De plus, la carbonatation artificielle produit une baisse de la résistance mécanique contrairement encore à la carbonatation naturelle. Ces auteurs ont aussi trouvé que la vitesse de carbonatation dépendait de la cristallinité des produits d'hydratation (tobermorite et C-S-H mal cristallisé). Ces constatations nous amènent à supposer que le retrait de nos échantillons aurait peut être été plus faible à plus basse concentration en CO_2 . Il est évident que la formation de cristaux dans les produits d'hydratation améliore la rigidité du squelette et diminue ainsi les déformations instantanées et différées liées aux contraintes de retrait.

Il est à remarquer que la masse volumique apparente, et donc le dosage en liant, n'a qu'une faible influence sur le retrait. On peut supposer que la matrice de sable inerte s'oppose suffisamment au retrait pour en limiter l'augmentation normalement liée à un dosage plus élevé.

Ces mesures de retrait effectuées sur du béton cellulaire peuvent avoir un intérêt pratique. En effet, ce matériau est parfois utilisé dans des locaux où l'on procède à des fermentations de fruits qui libèrent d'importantes quantités de CO_2 dans des locaux où l'humidité relative est couramment de l'ordre de 80 à 90%. Dans de tels cas, toutes les conditions sont réunies pour obtenir un retrait maximal dans un temps relativement court. Cela se traduira sans doute par la fissuration du béton cellulaire.

4.2.3.2 Pâtes de ciment - "petits cylindres"

Les résultats de ces essais sont représentés graphiquement sur la figure 4.24. On constate que le retrait augmente avec E/C. Il est bien connu que le degré d'hydratation et donc la quantité de produits d'hydratation sont plus élevés dans les pâtes de ciment durcies avec un E/C plus grand. Pendant la fabrication de ces éprouvettes avec un rapport E/C plus grand que 0,4, il n'a pas été possible d'éviter une certaine décantation et

perte d'eau. Ceci signifie que les valeurs de E/C réelles sont plus basses qu'indiquées sur la figure 4.24. Avec les valeurs réelles, on peut s'attendre à un retrait plus élevé, de l'ordre de grandeur de celui indiqué par la courbe en traitillé sur cette figure. Afin de pallier cette difficulté, nous avons préparé les échantillons prismatiques découpés dans de grands cylindres de pâtes de ciment durcies.

4.2.3.3 Pâtes de ciment - "petits prismes"

Les résultats des mesures de retrait de carbonatation à différentes humidités sont représentés graphiquement sur les figures 4.25 à 4.28. Nous avons ajusté, par la méthode des moindres carrés, la fonction hyperbolique suivante aux points expérimentaux:

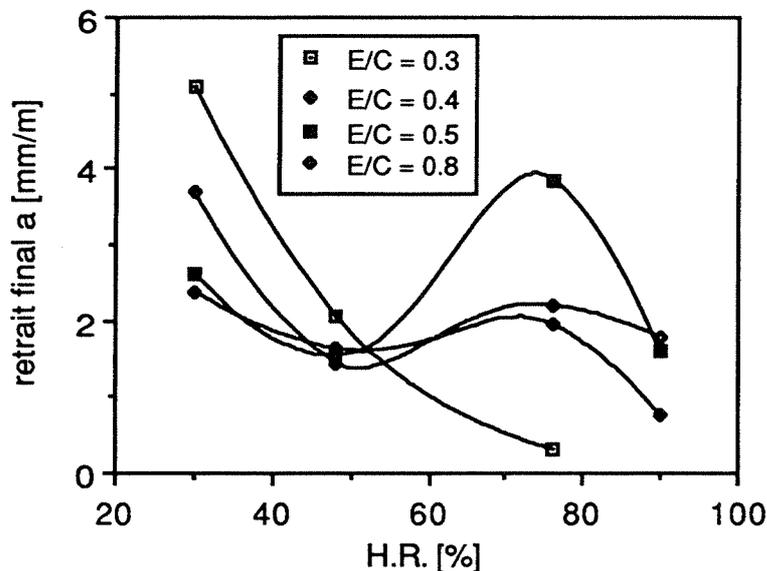
$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{a t}{b + t} \quad (\text{éq. 4.4})$$

où $\frac{\Delta l}{l}$ est le retrait, t le temps, a et b des paramètres. a est égal au retrait final ($t = \infty$) et b est le temps nécessaire pour obtenir la moitié du retrait final.

Le retrait final des quatre mortiers carbonatés à différentes humidités relatives est donné dans le tableau 4.10 et représenté graphiquement sur la figure 4.60. Si l'on fait abstraction de la pâte de ciment durcie de E/C = 0,3, qui a un comportement parfois mal défini à cause de son extrême compacité qui limite fortement la diffusion de CO₂ et de H₂O, les trois autres échantillons semblent présenter deux maxima de retrait: un entre 70% et 80% h.r. et l'autre vers 30% h.r.. Il faut cependant interpréter ce résultat avec prudence, car les mesures à court terme ont un poids trop important dans l'ajustement de la fonction hyperbolique aux points expérimentaux. Les points de certaines mesures à court terme, surtout à basse humidité relative, s'écartent sensiblement de la courbe calculée. Cela peut être attribué au fait que la réaction de carbonatation ne démarre à une vitesse notable que lorsqu'il y a suffisamment d'eau à disposition pour l'amorcer.

Tableau 4.10: Retrait de carbonatation final en mm/m (paramètre *a* de l'équation 4.4).

HR. [%]	E/C = 0,3	E/C = 0,4	E/C = 0,5	E/C = 0,8
90	-	0.76	1.60	1.77
76	0.31	1.95	3.85	2.00
48	2.07	1.63	1.52	1.45
30	5.09	2.38	2.62	3.70



Le temps nécessaire pour obtenir la moitié du retrait final, le paramètre *b* de l'équation 4.4, est donné dans le tableau 4.11 et représenté graphiquement à la figure 4.61. On remarque que ce temps est minimum entre 50% et 80% h.r.. La durée des mesures varie approximativement de 80 à 120 jours, ce qui est inférieur ou égal au paramètre *b* des échantillons exposés à 90% h.r.. L'ajustement d'une fonction hyperbolique à ces résultats expérimentaux pour évaluer le paramètre *b* peut donc être entaché d'une erreur importante.

Tableau 4.11: Temps nécessaire (en jours) pour atteindre la moitié du retrait final (paramètre *b* de l'équation 4.4).

HR. [%]	E/C = 0,3	E/C = 0,4	E/C = 0,5	E/C = 0,8
90	-	117	135	58,0
76	9,73	5,86	3,10	2,97
48	12,0	13,4	13,3	9,64
30	312	66,1	54,3	70,5

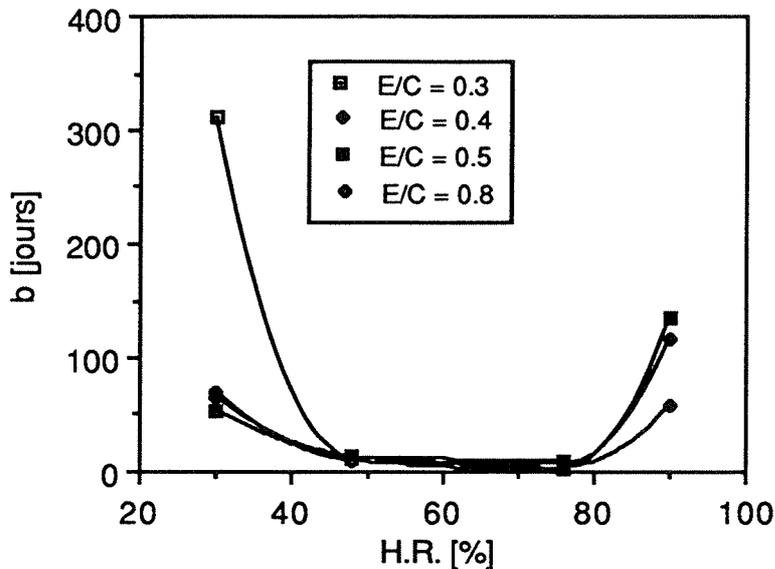


Figure 4.61:

Temps nécessaire pour atteindre la moitié du retrait final, calculé selon l'équation hyperbolique 4.4.

On peut comparer ces résultats avec ceux du degré de carbonatation en fonction de l'humidité relative de la figure 2.33. En effet, le degré de carbonatation à un moment donné est également une mesure de la vitesse de carbonatation. Il est remarquable de constater que les domaines pour lesquels la quantité de carbonate formé est maximum et où le temps nécessaire pour atteindre la moitié du retrait final est minimum se correspondent parfaitement. A humidité relative élevée, la vitesse de carbonatation est limitée par l'accessibilité du CO_2 dans le système microporeux partiellement rempli d'eau. Comme les mesures ont été effectuées sur des échantillons en équilibre de désorption, la teneur en eau des pâtes de ciment durcies était supérieure à celle des échantillons sur lesquels on a mesuré la diffusivité de CO_2 et O_2 . L'effet de l'humidité relative doit donc être plus marqué dans ce cas. A basse humidité relative, la vitesse de réaction est limitée par la faible teneur en eau des pâtes de ciment durcies qui permet la solubilisation de l'hydroxyde de calcium. Après l'introduction du CO_2 , la vitesse de réaction est pratiquement nulle pendant les premières heures, puis elle augmente brusquement, car la réaction libère de l'eau localement et provoque ainsi une sorte d'autocatalyse.

D'autre part, nous avons mesuré la quantité de carbonate formé après exposition à l'atmosphère de CO_2 . Les résultats qui sont reportés sur la figure 4.62 ont été obtenus par analyse des pâtes de ciment durcies selon la méthode décrite sous 3.6. L'analyse a été effectuée sur les 3 séries de prismes exposées à chaque humidité relative et tous les résultats sont reportés sur cette figure. L'allure de ces courbes est conforme aux observations précédentes. Il faut toutefois considérer ces résultats avec quelque circonspection, car l'analyse n'a pas été effectuée

après le même temps d'exposition pour tous les échantillons, mais après les mesures de retrait représentées aux figures 4.25 à 4.28. Les courbes, des paraboles qui ont été ajustées aux points expérimentaux, présentent un maximum qui se déplace vers les humidités croissantes pour des E/C croissants. On remarque aussi que la teneur en carbonate croît également avec le E/C pour toutes les humidités relatives. On se rappelle que le degré d'hydratation croît selon la même tendance. On peut donc affirmer que ce sont essentiellement les produits d'hydratation qui se sont carbonatés. D'autre part, nous n'avons constaté aucune relation simple entre le retrait de carbonatation et la teneur en carbonate pour aucune pâte de ciment durcie. Cela peut être expliqué, à notre avis, par la superposition de divers phénomènes: réaction de carbonatation qui entraîne la formation de cristaux de carbonate de calcium de différentes tailles s'opposant au retrait, diffusion d'eau facilitant le retrait, modification de la microstructure, des forces capillaires et de la pression de disjonction, etc. De plus, il est également possible que les espèces de carbonate ne soient pas toujours identiques. On a vu que les variations volumiques dues à la carbonatation varient selon qu'il se forme de la calcite, de l'aragonite ou de la vaterite.

Il ressort de ces mesures que le retrait de carbonatation peut atteindre, dans les pâtes de ciment durcies les plus poreuses, 3 à 4 mm/m à des humidités relatives courantes de l'ordre de 70% à 80%. Ces valeurs sont comparables aux résultats obtenus par Kamimura et al. (1965) représentés sur la figure 2.38. Il faut toutefois noter que leurs résultats ont été obtenus sur des mortiers où le retrait est gêné par les granulats et devrait donc être plus faible que pour une pâte de ciment. Il est possible que leurs échantillons n'étaient pas en complet équilibre hydrique et qu'une partie du retrait de dessiccation s'est ajoutée au retrait de carbonatation. Un retrait du même ordre de grandeur est observé lorsqu'on sèche des pâtes de ciment durcies en équilibre hydrique avec 11% h.r. jusqu'à siccité. Ce séchage provoque le départ de l'eau interfeuillet ou intercouches du C-S-H (voir 2.2.4.4). On peut donc supposer que la carbonatation du C-S-H détruit sa microstructure, du moins partiellement, ce qui libère de l'eau et entraîne un retrait considérable, comparable à celui obtenu par une dessiccation poussée. La modification de la microstructure par la carbonatation a été mise en évidence par la diminution du pic à 2 nm des distributions de tailles de pores (figures 4.40 à 4.47) qui est caractéristique du xérogel.

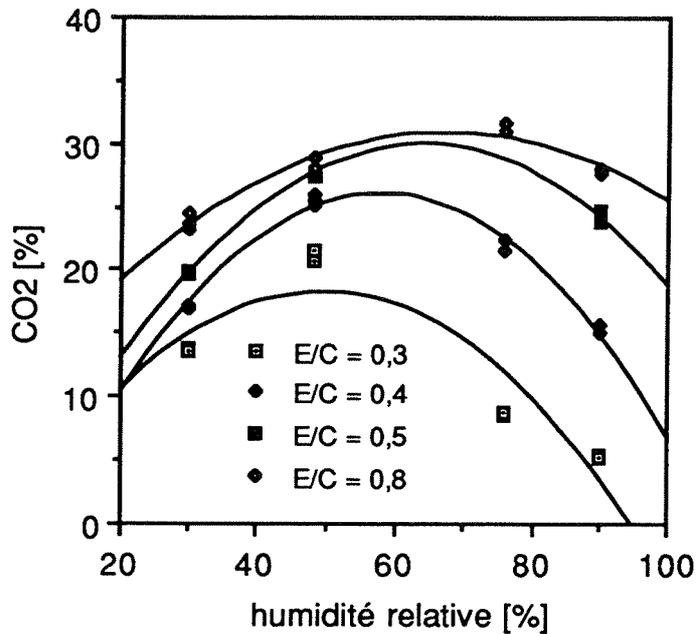


Figure 4.62

Teneur en carbonates, exprimée en CO₂, des prismes de pâte de ciment durcie après exposition en atmosphère de 2% de CO₂.

Les zones superficielles des bétons ressemblent souvent à des pâtes de ciment durcies de E/C élevé et sont donc susceptibles de subir des retraits de carbonatation importants si le retrait de dessiccation s'est déjà produit. Il est donc tout à fait vraisemblable que le retrait de carbonatation soit à l'origine des craquelures et fissures superficielles. Toutefois ces craquelures et fissures n'ont qu'une faible profondeur et ne jouent que peu de rôle dans la durabilité des bétons et mortiers. Elles ont en revanche un effet inesthétique accru par l'accumulation de poussières dans leurs cavités.

4.2.4 Carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur

Afin de tester la possibilité de mesurer quantitativement la progression de la carbonatation avec les moyens à notre disposition (fraise pour le prélèvement précis de poudre et analyseur performant), nous avons préparé les mortiers dits de la 1^{ère} série (voir 3.2.5.2). Les trois types de mortier ont des dosages en ciment de 525, 400 et 325 kg/m³ et avaient une consistance approximativement constante. Les résultats sont représentés graphiquement sur les figures 4.29 à 4.31. La distribution des teneurs en carbonates correspond à celle obtenue par Tuuti (1982). Schématiquement, la teneur en carbonate est pratiquement constante jusqu'à une certaine profondeur, puis elle décroît au moins linéairement sur une épaisseur qui paraît d'autant plus grande que le mortier est poreux, puis elle se stabilise à une valeur correspondant à la teneur résiduelle en carbonates des constituants du mortier. On appelle cette

zone de transition *front de carbonatation*. Le mortier exposé directement aux intempéries a une teneur en carbonates supérieure dans la couche superficielle. Ceci peut être attribué à une migration des hydroxydes solubles lors des cycles de séchage-humidification et, peut-être, à un degré d'hydratation du ciment plus élevé. Le transport d'hydroxydes vers l'extérieur entraîne donc une certaine réalcalinisation superficielle. Ceci pourrait expliquer pourquoi certaines barres d'armature pourvues d'un faible enrobage ne se corrodent que très lentement dans un environnement exposé directement aux intempéries. On constate également que la teneur en carbonates est d'autant plus élevée que le dosage en ciment est élevé et que la profondeur de carbonatation est d'autant plus élevée lorsque le dosage en ciment est faible. Ces constatations sont tout à fait conformes à celles faites par d'autres chercheurs. En revanche, seul le mortier avec le dosage en ciment le plus faible et protégé des intempéries a une profondeur de carbonatation plus élevée que celui directement exposé. Ceci ne correspond pas à ce qui est généralement observé.

Ces résultats préliminaires nous ayant montré que les moyens à disposition permettaient de suivre quantitativement la progression de la carbonatation, nous avons préparé les six mortiers dits de 2ème série (voir 3.2.5.2). Ces mortiers ont un dosage en ciment constant de 406 kg/m³ et des teneurs en eau croissantes, de façon à varier le rapport eau/ciment de 0,4 à 0,9. La consistance de ces mortiers variait de *terre humide* à *fluide*. Les résultats des mesures de profil de carbonatation pour deux types d'exposition sont donnés sur les figures 4.32 à 4.37. Les porosités totales, qui ont été mesurées selon 3.3.3, sont indiquées sur les figures.

On remarque d'abord que la carbonatation est d'autant plus importante et nette que E/C est plus élevé. La porosité croît également, comme il est normal, avec E/C. L'examen de surfaces fraîchement créées sur lesquelles on a pulvérisé une solution de phénolphthaléine, montre une séparation nette de la zone incolore (carbonatée) et de la zone colorée en rouge (non carbonatée) pour les mortiers de $E/C \geq 0,6$. Le mortier de $E/C = 0,4$ présente, à partir de la face directement exposée, une zone d'environ 10 mm d'épaisseur avec des îlots colorés en rouge. Cette constatation, bien que moins nette, peut être faite sur l'autre face de l'échantillon et sur le mortier de $E/C = 0,5$. On peut donc admettre que sur ces échantillons, la carbonatation ne présente pas un front bien défini comme on a l'habitude de le constater. L'examen visuel montre que le mortier possède d'assez nombreux gros pores entre 0,5 mm et 2 mm, qui sont dus à un défaut de compactage, lié à la consistance du mortier frais qui était de type *terre humide*. Le gaz carbonique peut donc diffuser dans le mortier grâce à ces gros pores en ne carbonatant qu'une

partie du matériau à proximité des pores. Les autres mortiers plus homogènes et avec une porosité mieux répartie, ne présentent donc pas ce type de carbonatation. La teneur en carbonates du mortier de E/C = 0,4 varie faiblement de la surface vers l'intérieur et cela spécialement pour la face exposée directement aux intempéries. Les valeurs de la profondeur de carbonatation p_e et p_a indiquées sur les figures 4.32 et 4.33 correspondent au maximum de profondeur de carbonatation que l'on peut distinguer à partir des faces exposées et abritées respectivement. Cette ambiguïté disparaît pour les mortiers plus poreux et les valeurs indiquées correspondent à la valeur moyenne de la profondeur de la zone colorée en rouge. Les profils des teneurs en carbonates de ces derniers mortiers sont également nettement plus conformes aux résultats de Tuuti (1982) et à ceux de la première série de mortiers. Le maximum de produits carbonatés varie entre 8 % et 10 % de CO₂ à proximité de la surface exposée et 1 % vers l'intérieur. Cette valeur est due à la teneur en CO₂ résiduelle des constituants des mortiers.

La carbonatation mesurée sur la face des mortiers directement exposée aux intempéries est en général moindre et moins profonde que celle mesurée sur la face abritée. Cette constatation confirme celles faites par d'autres chercheurs (Parrott, 1987). Cependant, le mortier de E/C = 0,9 se comporte différemment et c'est la face exposée de ce mortier qui est plus profondément carbonatée, comme on l'avait déjà constaté avec le mortier le plus poreux de la 1^{ère} série. On voit donc que les mortiers très poreux peuvent se carbonater plus rapidement lorsqu'ils sont exposés aux intempéries, certainement parce qu'ils peuvent sécher suffisamment vite et que, dans ce cas, le facteur limitant la vitesse de carbonatation est la diffusion du CO₂. Les résultats obtenus sur les mortiers directement exposés aux intempéries nous paraissent difficile à interpréter, car la carbonatation peut se produire en partie grâce au CO₂ dissous dans l'eau de pluie qui est elle-même absorbée par capillarité dans le mortier. On est donc loin des seuls phénomènes de diffusion gazeuse.

Il n'y a apparemment pas de corrélation évidente entre les mesures de profondeur de carbonatation après pulvérisation de phénolphtaléine et les mesures de teneurs en carbonates. En effet, on n'observe aucune coloration dans des mortiers qui sont loin d'être entièrement carbonatés (figures 4.33 à 4.37). Il est plus surprenant que sur le même mortier, on mesure des profondeurs de carbonatation correspondant à des teneurs en carbonates assez différentes (figures 4.35 à 4.37). Toutefois, une partie de ces différences peut être due à la variabilité du front de carbonatation mesuré avec la méthode à la phénolphtaléine dont il est parfois difficile d'évaluer la moyenne. Une autre explication plus

importante est que certains cristaux de CH et des grains de ciment partiellement hydratés ont subi une carbonatation superficielle et partielle. Lors de la rupture du mortier avant la pulvérisation de phénolphthaléine, la partie de ces cristaux de CH et de ces grains de ciment peut être mise à nu et donc donner une réaction basique. L'analyse des carbonates fournit une valeur moyenne correspondant au volume du prélèvement. Ce volume qui est de 200 mm^3 pour un pas de prélèvement de $0,2 \text{ mm}$ n'est pas toujours représentatif et explique les brusques variations de composition que l'on peut observer sur certains échantillons (figures 4.32, 4.35, 4.36).

On a calculé pour chaque mortier et chaque exposition la quantité de carbonates que l'on peut attribuer à la réaction du CO_2 atmosphérique avec le ciment. On a admis que, à partir de 10 à 12 mm de profondeur, la teneur en carbonates n'est due qu'aux composants du mortier. Les résultats sont représentés sur la figure 4.63. On observe une relation approximativement linéaire entre la quantité de carbonates formés et E/C. Les mortiers de E/C = 0,4 et E/C = 0,9 directement exposés aux intempéries s'écartent sensiblement de cette relation et on n'en a pas tenu compte pour tracer la droite correspondant à ces mortiers.

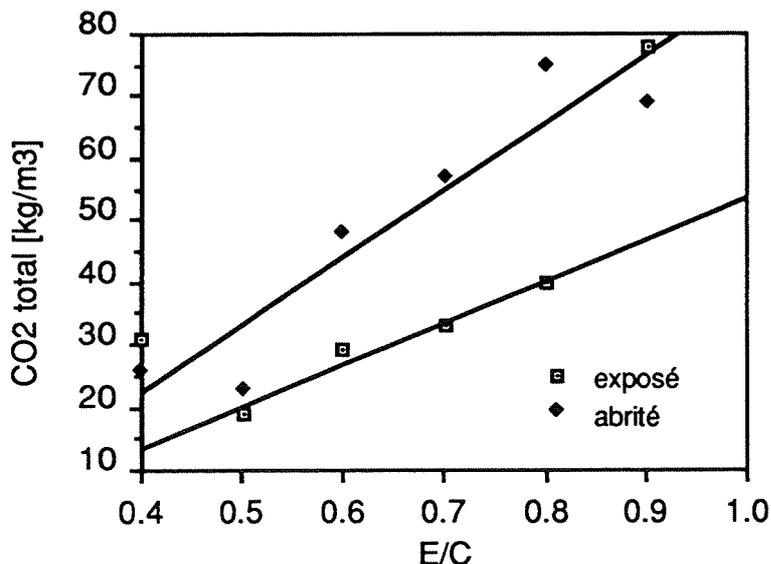


Figure 4.63:

Quantité de carbonates formés par la carbonatation naturelle des mortiers après 12 mois d'exposition à l'extérieur.

Sur la figure 4.64, on a reporté les profondeurs de carbonatation mesurées après pulvérisation de phénolphthaléine en fonction de E/C. Une relation approximativement linéaire entre E/C et la profondeur de carbonatation est également observée. On n'a pas tenu compte des résultats des mortiers de E/C = 0,4 et de E/C = 0,9 exposés pour tracer les droites de la figure 4.64 pour les raisons déjà indiquées. Ces résultats confirment ceux de Vénuat (1978b) qui a proposé la même relation entre la profondeur de carbonatation et E/C.

Rappelons que les échantillons de mortier ont été sciés avant d'être exposés à l'extérieur et que donc tout effet de paroi est exclu. Il est vraisemblable que la composition superficielle de mortiers et bétons coffrés exposés aux mêmes conditions auraient été légèrement différente. En effet, la peau de bétons et mortiers est plus riche en liant et plus poreuse. Ceci devrait se traduire par une teneur en carbonates plus élevée.

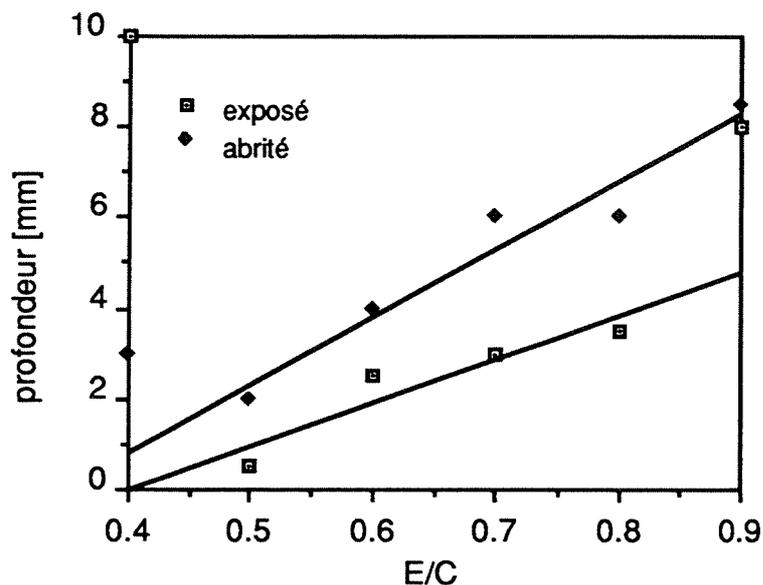


Figure 4.64:

Profondeur de carbonation, mesurée après pulvérisation de phénolphthaléine, sur des mortiers après 12 mois d'exposition à l'extérieur.

5. CONCLUSIONS

5.1 CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

La carbonatation mettant en jeu des phénomènes très complexes, on en trouve très peu d'explications quantitatives. On ne peut espérer résoudre un certain nombre de problèmes fondamentaux que par une combinaison d'essais. C'est pourquoi nous avons entrepris cette étude qui comprend plusieurs sujets sans qu'on voie peut-être directement les liens qui les rattachent.

Les quatre sections suivantes traitent de la modification de la microstructure de pâtes de ciment durcies et de mortiers par la carbonatation, de la diffusivité de CO_2 et O_2 , du retrait de carbonatation et la carbonatation de mortiers exposés à l'extérieur. On a résumé l'essentiel des résultats obtenus, ainsi que leur discussion. Une cinquième section a été ajoutée. Elle tente de faire la synthèse des résultats décrits dans les quatre sections précédentes.

5.2 MICROSTRUCTURE

La carbonatation accélérée des pâtes de ciment durcies entraîne d'importantes modifications du système poreux. La porosité totale est d'autant moins réduite par la carbonatation que E/C est bas. Cette réduction est respectivement de 10,6%, 9,3% et 5,7% pour des E/C de 0,8, 0,5 et 0,4. La mesure de la distribution de la taille des pores par porosimétrie au mercure montre que toutes les tailles de pores sont atteintes par la carbonatation. Cependant, dans les pâtes de ciment de E/C = 0,5 ou inférieur, c'est spécialement le volume des pores de rayon $< 0,1 \mu\text{m}$ qui est diminué. La condensation capillaire se produisant essentiellement dans les pores de ce domaine, les phénomènes défavorables seront réduits. La carbonatation a donc de ce point de vue un effet positif.

Sur les mortiers que nous avons étudiés, elle n'a pas eu un effet aussi important. Seul le mortier de rapport ciment/sable = 0,67 a subi une diminution notable de la porosité. Ceci n'est pas surprenant puisque ce sont d'abord les produits d'hydratation du ciment Portland qui réagissent avec CO_2 . Les distributions de taille de pores mesurées par porosimétrie au mercure ne sont apparemment pas modifiées par la carbonatation. La raison en est que des pores de rayon supérieur à $300 \mu\text{m}$, non pris en compte par cette technique, sont partiellement affinés par la carbonatation, tandis que d'autres sont totalement ou partiellement colmatés. Il y a donc une compensation entre les pores

affinés et les pores colmatés qui explique l'apparente stabilité de la distribution de la taille des pores.

Les isothermes de sorption de vapeur d'eau sont fortement modifiées par la carbonatation. A toutes les humidités relatives, la teneur en eau d'équilibre diminue sensiblement. Les pâtes de ciment durcies carbonatées de différents E/C ont des isothermes de sorption pratiquement identiques. Il s'en suit que leurs surfaces spécifiques sont fortement réduites par la carbonatation de 130-140 m²/g à 60 m²/g. La distribution de la taille des pores de rayon compris entre 1 et 30 nm, calculées à partir des isothermes de désorption, est fortement modifiée par la carbonatation, ce qui confirme les constatations faites sur la base des mesures par porosimétrie au mercure.

5.3 DIFFUSION DE CO₂ ET O₂

L'influence de l'humidité relative sur les coefficients de diffusion de O₂ et CO₂ à travers les pâtes de ciment durcies carbonatées, est nettement plus faible que celle qui a été observée sur des matériaux non carbonatés. Ceci peut être attribué à une forte diminution de la surface interne provoquée par la carbonatation qui limite l'adsorption d'eau susceptible de réduire les coefficients de diffusion des gaz. Les résultats obtenus montrent que l'influence de l'humidité sur la diffusivité n'est notable que pour les pâtes de ciment durcies possédant une faible macroporosité, c'est-à-dire celles de E/C ≤ 0,5. Dans ces échantillons, la porosité est constituée essentiellement de micro- et mésopores où l'eau peut s'adsorber et condenser et ainsi réduire le volume à disposition pour la diffusion à l'état gazeux.

La fonction suivante permet de décrire de façon satisfaisante l'influence de l'humidité relative sur les coefficients de diffusion de gaz:

$$D_g = k' (1 - P/P_s)^n \quad (\text{éq. 5.1})$$

k' et n sont des paramètres caractéristiques du matériau. En revanche, le rapport E/C et donc la porosité ont une forte influence sur les coefficients de diffusion. Ils augmentent d'un facteur 20 à 25 lorsque E/C passe de 0,4 à 0,8 (ou la porosité de 13,4% à 42,3%) et sont fonction exponentielle de la porosité. Cependant, la relation exponentielle entre la porosité des coeurs de pore (partie des pores laissée vide par l'eau adsorbée et condensée) et les coefficients de diffusion n'est pas vérifiée de façon satisfaisante. Cela est vraisemblablement dû à la distribution de taille de pores déduite des mesures de porosimétrie au mercure qui sous-estime la taille des pores et le volume des micropores.

Le coefficient de diffusion de CO_2 varie entre environ 60% et 75% de celui de O_2 , ce qui est expliqué par la différence de taille des molécules et correspond approximativement à ce que prévoit la théorie cinétique des gaz (entre 52% et 85%).

L'influence de l'humidité sur les coefficients de diffusion des mortiers carbonatés est négligeable entre 55% et 86% h.r.. Cette constatation est justifiée par un calcul du volume des coeurs de pores qui ne varie pratiquement pas dans le domaine exploré. Ceci est dû à la porosité beaucoup plus grossière des mortiers. Les coefficients de diffusion de O_2 et CO_2 semblent présenter un minimum lorsqu'on augmente la teneur en sable. Ce minimum se situe à une concentration en sable d'environ 50%. Un tel comportement, apparemment anormal puisque on augmente la concentration en sable non perméable, a déjà été observé pour la diffusion de vapeur d'eau. A partir d'une certaine concentration en granulats, l'épaisseur du film de pâte de ciment durcie entre les grains de sable devient de l'ordre de grandeur de la taille des grains de ciment. Ces derniers ne peuvent donc plus passer dans les interstices entre les grains de sable qui agissent comme une sorte de tamis et la porosité croît donc brusquement. Lorsqu'on augmente la teneur en sable, il y a un seuil à partir duquel la teneur en ciment n'est plus suffisante pour combler les vides, ce qui entraîne également un accroissement de la porosité. L'augmentation de la teneur en sable entraîne également un accroissement des auréoles de transition qui sont plus poreuses. Ces causes, ainsi que d'éventuelles fissures dues au retrait hydrique ou de carbonatation, expliquent à notre avis l'augmentation de la diffusivité des mortiers à partir d'une certaine concentration en granulats.

Les coefficients de diffusion de CO_2 déterminés lors de cette étude sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus par Papadakis et al. (1991d), aussi bien sur des pâtes de ciment que sur des mortiers. Toutefois, d'après ces auteurs, l'influence de l'humidité est nettement plus marquée. Ceci pourrait être dû au fait que leurs échantillons n'étaient pas carbonatés et que les mesures ont été effectuées avec O_2 , puis calculées pour CO_2 . Les coefficients de diffusion de O_2 que nous avons obtenus sont également du même ordre de grandeur que ceux indiqués dans la littérature. Là encore la comparaison est difficile puisque les mesures ont été effectuées sur des mortiers ou des bétons non carbonatés, assez différents de nos échantillons et rarement en équilibre hydrique. L'effet de l'humidité étant naturellement plus important pour des échantillons non carbonatés.

Les mesures de diffusivité que nous avons effectuées sur des pâtes de ciment durcies et des mortiers peuvent servir de base numérique à un modèle de matériau composite réaliste. Cette étape est indispensable

puisque, à notre avis, il n'est pas possible pour des raisons pratiques de réaliser des mesures de diffusivité de gaz sur des bétons courants représentatifs, carbonatés et en équilibre hydrique.

Trois mécanismes au moins peuvent entrer en jeu lors de la diffusion gazeuse. Ce sont la diffusion normale, selon Knudsen et de surface. Les résultats obtenus avec O_2 et CO_2 montrent qu'on peut négliger la diffusion de surface de ces gaz dans les matériaux à base de ciment. Aussi bien la diffusion normale que celle de Knudsen ne permettent pas de décrire de façon satisfaisante la diffusion de O_2 et CO_2 dans nos pâtes de ciment durcies et nos mortiers. Ces deux seuls mécanismes conduisent notamment à des tortuosités apparemment trop élevées. Nous avons donc été amenés à proposer un modèle que nous appelons de diffusion mixte. Dans ce modèle, on sépare les pores en trois catégories correspondant aux modes de transport qui s'y effectuent. Dans le domaine des grands pores et d'une partie des macropores, le transport de gaz s'effectue par diffusion normale qui est indépendante du rayon des pores. Le domaine intermédiaire, qui comprend le reste des macropores, est celui de la diffusion mixte: le transport s'effectue par diffusion normale et selon Knudsen. On utilise le rayon hydraulique comme rayon entrant dans l'équation correspondante. Le troisième domaine comprend les méso- et micro-pores où seule la diffusion selon Knudsen se produit. On utilise également le rayon hydraulique dans la l'équation correspondante. On calcule pour des pores en parallèles, le coefficient de diffusion effectif global D selon l'équation 5.2:

$$D = \varepsilon_1 D_n + \varepsilon_2 D_m + \varepsilon_3 D_k \quad (\text{éq. 5.2})$$

où ε_1 , ε_2 , ε_3 sont les porosités des trois domaines et D_n , D_m , D_k les coefficients de diffusion calculés pour les trois domaines. Les coefficients de diffusion calculés selon ce modèle sont naturellement plus grands que ceux mesurés, le rapport entre coefficient de diffusion calculé et mesuré étant la tortuosité. De façon générale, les tortuosités sont plus élevées pour O_2 que CO_2 , ce qui était prévisible puisque la molécule de O_2 plus petite est susceptible de prendre des chemins plus étroits et plus tortueux. La tortuosité croît lorsque la porosité diminue, car c'est essentiellement la teneur en gros pores qui diminue. Dans les pâtes de ciment de $E/C = 0,4$ et $0,5$, c'est le transport selon Knudsen qui prédomine, alors que dans celle de $E/C = 0,8$ et les mortiers c'est essentiellement la diffusion normale.

5.4 RETRAIT DE CARBONATATION

Le retrait de carbonatation du béton cellulaire est maximum autour de 85%-95% h.r. et il diminue brusquement au-dessous de 70% h.r.. Ce matériau étant pratiquement exempt de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, le retrait est donc dû à la carbonatation des silicates de calcium hydratés. La forte concentration en gros pores du béton cellulaire permet à l'eau libérée par la carbonatation de diffuser facilement, si bien que le retrait maximum se produit à une humidité relative élevée. De plus, le retrait de carbonatation qui peut être plus élevé que celui des pâtes de ciment durcies, n'est pratiquement pas influencé par le type de béton cellulaire, c'est-à-dire sa porosité et son dosage en liant. L'importance du retrait du béton cellulaire et la vitesse à laquelle il se produit lorsqu'il est exposé à 2% de CO_2 , peuvent être à l'origine de graves fissures dans les maçonneries, surtout si la teneur en CO_2 de l'atmosphère est élevée (caves où se produit la fermentation par exemple).

La fonction hyperbolique de l'équation 5.3 suivante permet de décrire de façon satisfaisante le retrait de carbonatation en fonction du temps des pâtes de ciment durcies.

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{at}{b+t} \quad (\text{éq. 5.3})$$

$\frac{\Delta l}{l}$ est le retrait, a un paramètre égal au retrait final pour $t = \infty$ et b un autre paramètre qui correspond au temps nécessaire pour atteindre la moitié du retrait final.

L'équation 5.3 ne permet pas d'évaluer le retrait final avec précision, spécialement à haute humidité pour les échantillons les moins poreux. Ceci est dû en partie à la cinétique de retrait de ces échantillons qui ne suit pas l'équation hyperbolique 5.3 les premiers jours de mesure. La cinétique de retrait est en réalité complexe puisqu'elle dépend non seulement des coefficients de diffusion de CO_2 et H_2O , mais encore de la modification des propriétés mécaniques au cours de la réaction (module de Young, fluage ...). Il nous semble donc que seule une modélisation beaucoup plus raffinée permettrait de prendre en compte ces divers facteurs et de décrire de façon satisfaisante le retrait de carbonatation.

Le temps nécessaire à atteindre la moitié du retrait final, calculé selon l'équation 5.3, est minimum pour toutes les pâtes de ciment durcies entre 50% et 80% h.r. environ. Ce résultat correspond au maximum de taux de carbonatation en fonction de l'humidité relative observé par Verbeck (1958). De même, on admet généralement que la vitesse de carbonatation est maximum vers 50%- 70% d'humidité relative.

D'autre part, la quantité de carbonates formés, mesurée en fonction de l'humidité relative sur les mêmes échantillons, présente un maximum. La position de ce maximum se déplace vers les humidités croissantes lorsque la porosité des pâtes de ciment durcies augmente. Les courbes ont également tendance à s'aplatir, ce qui montre une moindre sensibilité à la teneur en eau pour les échantillons plus poreux. A humidité relative élevée, la vitesse de carbonatation est limitée par l'accessibilité du CO_2 dans le système microporeux partiellement rempli d'eau. A basse humidité relative, la vitesse de réaction est limitée par la faible teneur en eau des pâtes de ciment durcies qui permet la solubilisation de l'hydroxyde de calcium.

La quantité de carbonate formée dans les pâtes de ciment durcies croît avec E/C. Ceci est dû à un degré d'hydratation plus élevé et donc à une plus grande quantité de produits faciles à carbonater.

En revanche, nous n'avons pas trouvé de relation simple entre le retrait de carbonatation et la quantité de carbonates formés. Nous attribuons ce fait à la complexité des divers phénomènes parfois couplés qui ne se traduisent pas par des conséquences physiques et mécaniques simples.

Le retrait de carbonatation des pâtes de ciment durcies les plus poreuses atteint 3 à 4 mm/m. Ces valeurs correspondent aux retraits mesurés par Kamimura et al. (1965) sur des mortiers. Toutefois, comme la cinétique de carbonatation est en général lente, sur les éléments de construction il ne se produit que des craquelures et des fissures superficielles qui ont essentiellement un effet inesthétique.

Il est également confirmé que la carbonatation d'éprouvettes de pâte de ciment durcie en équilibre hydrique provoque un retrait, bien que paradoxalement la réaction de carbonatation entraîne une augmentation de volume des produits solides. Ce retrait est largement dû, à notre avis, à la modification de la microstructure qui cause une importante diminution de la teneur en eau d'équilibre. Il est naturellement tout à fait possible que d'autres phénomènes beaucoup plus complexes jouent également un rôle.

5.5 CARBONATATION DE MORTIERS EXPOSÉS À L'EXTÉRIEUR

La carbonatation des faces supérieures et inférieures des dalles de mortier exposées à 45° à l'extérieur, a pu être mesurée par analyse chimique quantitative qui a permis de mettre en évidence la répartition

des carbonates par pas de 0,2 mm à 2 mm. La teneur en carbonates croît comme le dosage en ciment et donc le degré d'hydratation. A dosage en ciment constant, la teneur en carbonates croît également avec la quantité d'eau de gâchage, donc avec le degré d'hydratation.

La quantité de carbonates et la profondeur de carbonatation sont plus élevées sur les faces protégées des mortiers, excepté pour les mortiers très poreux où c'est l'inverse qui est observé. Cela est dû au frein à la diffusion de l'eau apportée par les intempéries qui limite la porosité disponible pour la diffusion gazeuse. On a mis en évidence une relation linéaire croissante entre E/C et la quantité de carbonates formés et la profondeur de carbonatation.

Les mortiers directement exposés aux intempéries ont une teneur en carbonates supérieure dans la couche superficielle. Ceci peut être expliqué par les cycles d'humidification-séchage. Durant les périodes de pluie, l'eau pénètre par capillarité dans le mortier où elle se sature en hydroxydes alcalins et alcalino-terreux, surtout en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Lors du séchage, la solution migre vers la surface et s'évapore. A cause de la sursaturation, elle précipite les hydroxydes qui étaient à l'état dissous. Sous l'effet du gaz carbonique atmosphérique, ils se carbonatent au cours du temps. Ce phénomène peut donc entraîner une certaine réalcalinisation des couches superficielles déjà carbonatées.

Il n'y a pas de relation évidente entre la profondeur de carbonatation mesurée à la phénolphthaléine et le profil de teneur en carbonates. Cela peut être expliqué par la mise à nu de parties de grains de ciment non entièrement carbonatés, puisque la phénolphthaléine indique toujours une profondeur inférieure à celle où la teneur en carbonates est minimum.

Le mortier de E/C = 0,4, celui gâché avec le moins d'eau, ne présente pas de front de carbonatation, mais une carbonatation diffuse assez profonde, avec des îlots de matière non entièrement carbonatée. Ceci est dû à de gros pores régulièrement répartis, liés à la consistance *terre humide* du mortier frais. Ces pores permettent au CO_2 de diffuser dans le mortier avant qu'il ne carbonate entièrement la matière entre les pores.

Les mortiers de consistance courante présentent un front de carbonatation bien défini. Il s'agit d'une zone d'autant plus large que le mortier est plus poreux, limitée vers l'extérieur par du mortier entièrement carbonaté et, vers l'intérieur, par du mortier non carbonaté. Le front de carbonatation est donc une tranche du matériau où la carbonatation varie de totale à nulle.

5.6 DIFFUSION GLOBALE ET LOCALE

Les mesures de diffusion que nous avons effectuées permettent de décrire le transport de CO_2 dans un matériau carbonaté, donc non réactif. Nous avons également admis qu'il y avait équilibre entre le CO_2 à l'état gazeux et celui dissous dans l'eau interstitielle et adsorbée. Les coefficients de diffusion mesurés peuvent donc servir aux calculs numériques décrivant la diffusion en amont du front de carbonatation.

La quantité de carbonates formée dans les pâtes de ciment durcies est d'autant plus faible que E/C est bas (figure 4.62). La même observation peut être faite sur les mortiers (figures 4.32 à 4.35. On constate de plus sur la figure 4.32 que, bien que le taux de carbonatation soit faible, la profondeur de carbonatation est élevée. Ces constatations nous conduisent à proposer un modèle pour les pâtes de ciment durcies et les mortiers peu ou moyennement poreux, comprenant deux niveaux dans la microstructure. La frontière entre ces deux niveaux se situe entre 0,1 et 0,5 μm en considérant les figures 4.4 et 4.11. Le niveau inférieur comprend les micropores, les mésopores et une partie des macropores. C'est essentiellement dans ce domaine que les phénomènes de condensation capillaire et d'adsorption jouent un rôle important. Dans ce domaine, la diffusion de gaz est lente et fortement influencée par la teneur en eau. Les pores sont longs et tortueux. En revanche, le niveau supérieur, qui comprend les plus grands macropores n'est guère influencé par l'eau. La diffusion de gaz y est nettement plus rapide. Un tel système poreux à deux niveaux est représenté schématiquement sur la figure 5.1.

La porosité est fortement exagérée, mais on distingue aisément le réseau poreux grossier de pores interconnectés permettant un accès assez direct à l'intérieur du matériau. Entre les pores de ce réseau, on peut distinguer un autre réseau beaucoup plus complexe de pores fins. Lorsque le gaz carbonique est mis en contact avec un tel système poreux, il diffuse assez rapidement à l'intérieur du matériau par le réseau des grands pores où il ne fait, dans un premier temps, que carbonater les parois des pores. Une faible fraction de CO_2 diffuse dans le réseau des pores secondaires fins où la diffusion est plus lente et difficile. Un tel schéma s'applique à un front de carbonatation et permet d'expliquer la formation d'îlots non entièrement carbonatés dans un matériau qui a été traversé par le gaz carbonique. Ce système à deux niveaux, s'il est utilisé dans un modèle numérique implique l'utilisation de coefficients de diffusion différents.

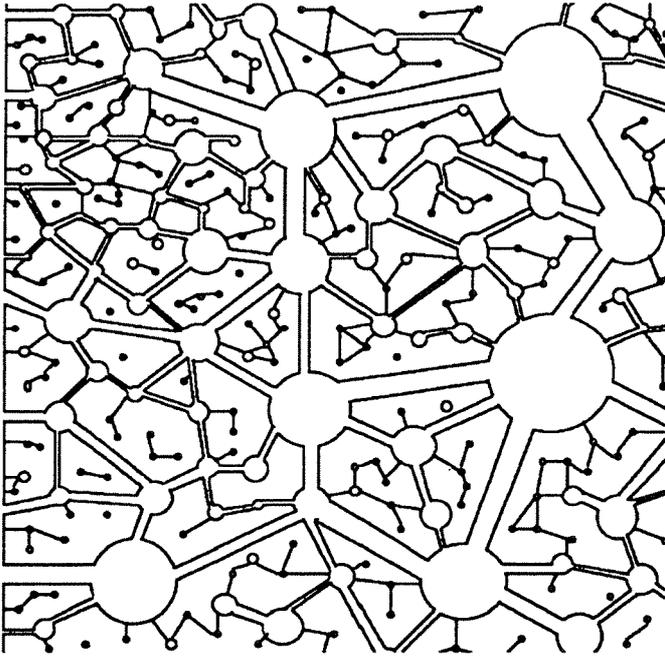


Figure 5.1:

Représentation schématique du système poreux d'une pâte de ciment durcie avant carbonatation.

Lorsque le ciment est bien hydraté, la teneur en pores capillaires dépend essentiellement du rapport E/C. Plus ce rapport est bas, plus la teneur en pores capillaires basse. Le réseau des pores secondaires correspondra donc essentiellement au réseau d'une pâte de ciment de bas E/C, de l'ordre de 0,3. Dans un tel réseau, le coefficient de diffusion des gaz sera fortement dépendant de l'humidité relative, car c'est dans ces pores qu'il y a condensation. En présence d'eau liquide, ce réseau sera complètement obturé et la diffusivité pratiquement nulle.

Le coefficient de diffusion de gaz dans le réseau primaire des grands pores sera beaucoup plus élevé et indépendant de la teneur en eau, à condition que le matériau ne soit pas en contact avec de l'eau liquide. En présence d'eau liquide une partie importante du système des grands pores sera obturée par capillarité.

Dans un matériau carbonaté, la diffusion du gaz carbonique peut être définie par un coefficient de diffusion global, peu sensible à la teneur en eau. Dans un matériau en train de se carbonater et en absence d'eau liquide, il faudra en revanche utiliser deux coefficients de diffusion différents. L'un décrira la diffusion dans le système des grands pores et sera peu dépendant de la teneur en eau, tandis que l'autre, qui décrira la diffusion dans les pores les plus fins, en dépendra fortement. Il dépendra également de la distribution de la taille des pores. La largeur du front de carbonatation sera fonction de ces deux coefficients de diffusion.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Alexander K.M. and Wardlaw J., 1959: A Possible Mechanism for Carbonation Shrinkage and Cracking, based on thin Layers of Hydrated Cement, *Austr. J. Appl. Sci.*, **10**, 470-483.

Alexandre J., 1973: Influence de la carbonatation sur le fluage en compression du béton, *Rev. Mat. Constr.*, No 684, 22-30.

Alexandre J., 1976: Vitesse de carbonatation, in RILEM International Symposium carbonatation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 3.1.

ASTM C593, 1985: Standard Specification for Fly Ash and other Pozzolans for Use with Lime, in 1986 Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, p. 367.

Badmann R., 1981: Das physikalisch gebundene Wasser des Zementsteins in der Nähe des Gefrierpunkts, Dissertation, Technische Universität München, München.

Babushkin V.I., Matveyev G.M., Mechedlov Petrossyan O.P., 1985: Thermodynamics of Silicates, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Tokyo, p. 341.

Baird T., Cairns-Smith A.G. and Snell D.S., 1975 : Morphology and CO₂ Uptake in Tobermorite Gel, *J. Coll. Interface Sci.*, **50**, 387-391.

Bakker R.F.M., 1988: Initiation Period, in *Corrosion of Steel in Concrete* (P. Schiessl Ed.), Chapman and Hall, London, New York, pp. 22-55.

Barker A.P. et Barnes P., 1984: Characterisation of Calcium Hydroxide in Set Cements Using some Established and Novel Techniques, in the *Chemistry and Chemically-related Properties of Cement*, British Ceramic Proceedings No 35, British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, pp. 25-40.

Baron J., 1982: Les retraits de la pâte de ciment, in *Le béton hydraulique*, Presses de l'ENPC, Paris, chapitre 27.

Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.P., 1951: The Determination of Pore Volume and Area Distribution in Porous Substances, I. Computation from Nitrogen Isotherms, *J. Am. Chem. soc.*, **73**, 373-380.

Beeby A.W., 1982: Corrosion of Steel in Concrete, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **81**, 97-100.

Bensted J., 1977: Raman Spectral Studies of Carbonation Phenomena, *Cem. concr. Res.*, **7**, 161-164.

Bensted, J., 1991: A discussion of the paper "Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part 2, Influence of Alkali in Cement on Rate of Carbonation of Concrete" by K. Kobayashi and Y. Ono, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 675.

Bernaumat F. and Revertegat E., 1986: Modélisation des phénomènes de transport dans les mécanismes d'altération d'une pâte de ciment, *in Proc. 8th Int. Conf. Chem. Cem., Rio de Janeiro, Vol. V*, pp. 41-46.

Bier Th.A., Kropp J. and Hilsdorf H.K., 1987: Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste, *in Durability of Construction Materials (J.C. Maso éd.)*, Chapman and Hall, London-New York, vol. 3, pp. 927-934.

Bodor E.E., Older I. and Skalny J., 1970: An Analytical Method for Pore Structure Analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, **32**, 367-369.

Brunauer S., Emmet P.H. and Teller E., 1938: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.

Brunauer S., Mikhail R.Sh. and Bodor E.E., 1976: Pore structure Analysis without a Pore Shape Model, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 451-453.

Buil M. and Acker P., 1985: Creep of Silica Fume Concrete, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 463-466.

Burganos V.N. and Sotirchos S.V., 1987: Diffusion in Pore Networks: Effective Medium Theory and Smooth Field Approximation, *AIChE J.*, **33**, 1678-1689.

Burghardt A. and Smith J.M., 1979: Dynamic Response of a Single Catalyst Pellet, *Chem. Eng. Sci.*, **34**, 267-273.

Bye G.C., 1983: Portland Cement - Composition, Production and Properties, Pergamon Press, Oxford, p. 84.

Byfors K., 1986: Chloride Binding in Cement Paste, *in Nordic Concrete Research No 5, Norske Betongforening, Oslo*, pp. 27-38.

Calleja J., 1980: Durability, *in Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem., Paris 1980, Ed. Septima (1981), vol I*, pp. VII-2/1-2/48.

Carniglia S.C., 1986: Construction of the Tortuosity Factor from Porosimetry, *J. Catalysis*, **102**, 401-418.

CEB, 1985: Draft CEB-Guide to Durable Concrete Structure, *Bulletin d'information* No 166, Lausanne, p. 231.

Chou Chen L. and Katz D.L., 1978: Diffusion of Methane through Concrete, *ACI J.*, **75**, 673-679.

Colleparidi M., Monosi S., Moricani A. and Corradi M., 1979: Tetracalcium Aluminoferrite Hydration in the Presence of Lime and Gypsum, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 431-437.

Cook D.J., 1986: Natural pozzolanas, in *Cement Replacement Materials* (R.N. Swamy Ed.), Surrey University Press, Glasgow and London, pp. 1-39.

Cook R.A. and Hover C., 1991: Experiments on the Contact Angle between Mercury and Hardened Cement Paste, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 1165-1175.

Därr G.M. and Ludwig U., 1973: Determination of permeable Porosity, *Mat. Constr.*, **6**, 185-190.

Deloye F.X., 1992: Calculs minéralogiques, conférence présentée le 2 juillet au séminaire AFREM/MRT: Prévention des désordres liés aux phénomènes d'alcali-réaction, à paraître dans *Bull. liaison lab. ponts chaussées*.

Dewaele P.J., Reardon E.J. and Dayal R., 1991: Permeability and Porosity Changes Associated with Cement Grout Carbonation, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 441-454.

Diamon M., Abo-El-Enein S.A., Hosaka G., Goto S. and Kondo R., 1977: Pore Structure of Calcium Silicate in Hydrated Tricalcium Silicate, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **60**, 110-114.

Diamond S. 1975: Long-term Status of Calcium Hydroxide Saturation of Pore Solutions in Hardened Cements, *Cem. Concr. Res.*, **5**, 607-616.

Diamond S. 1976: Cement Paste Microstructure - An Overview at Several Levels, in *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Cem. Concr. Assoc., Wexham Springs, Slough, pp. 2-30.

Diamond S., 1980: in *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem.*, Ed. Septima, Paris, vol. IV (1981), p. 113.

Diamond S., Mindess S. and Lovel J., 1982: On the Spacing between Aggregates Grains in Concrete and the Dimensions of the Auréole de Transition, in RILEM Colloquium Liaisons Pâtes de Ciment Matériaux Associés, Toulouse, C42-C46.

Djabarov N.B., 1968: Die Bedeutung der Zementzusammensetzung für die CO₂-Behandlung von Zellenbeton, Zement-Kalk-Gips, 21, 225-230.

Doğ u T., Keskin A., Doğ u G. and Smith J.M., 1986: Single-Pellet, Moment Method for Analysis of Gas-Solid Reactions, AIChE J., 32, 743-750.

Doğ u G. and Smith J.M., 1975: A Dynamic Method for Catalyst Diffusivities, AIChE J., 21, 58-61.

Double D.D. and Hellowell A., 1977: The Solidification of Cement, Scient. Amer., 237(1), 82-90.

Double D.D., Hellowell A. and Perry S.J., 1978: The Hydration of Portland Cement, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 359, 435-451.

Dubois-Dit-Cosandier P.A., 1985: Coefficients de diffusion du CO₂ et de O₂ dans le béton cellulaire, Travail de diplôme, EPFL, Lausanne.

Farmer V.C., 1964: Infra-Red Spectroscopy of Silicates and Related Compounds, in The Chemistry of Cement (H.F.W. Taylor Ed.), Academic Press, London, vol. 2, p. 289.

Farran J., 1956: Contribution minéralogique à l'étude de l'adhérence entre les constituants hydratés des ciments et les matériaux enrobés, Rev. Mat. Constr., 490-491, 155-172 et 492, 191-209.

Fattuhi N.I., 1988: Concrete Carbonation as Influenced by the Curing Regime, Cem. Concr. Res., 18, 426-430.

Feldman R.F. and Sereda P.J., 1970: A New Model for Hydrated Portland Cement and its Practical Implications, Eng. J., 53, 53-59.

Feng C. and Stewart W.E., 1973: Practical Models for Isothermal Diffusion and Flow of Gases in Porous Solids, Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 143-147.

Ferraris C.F. and Wittmann F.H., 1987: Retrait de la pâte de ciment durcie, Chantiers, 18, 289-292.

Forester J.A., 1976: Measurement of Carbonation, in Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 21.

François R. and Maso J.C., 1988: Effect of Damage in Reinforced Concrete on Carbonation or Chloride Penetration, *Cem. Concr. Res.*, **18**, 961-970.

Franke B., 1941: Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben Wasserfreiem und Wasserhaltigem Calciumsilikat, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **247**, 180-184.

Fratini N., 1949: Solubilità dell'idrato di calcio in presenza di idrato di potassio e idrato di sodio, *Ann. Chim. Applicata*, **39**, 616-620.

Gaber K., 1988: Influence of Mix Proportions and Components on the Diffusion Coefficient and Permeability of Concrete, *Darmstadt Concrete*, **3**, 39-48.

Garboczi E.J., 1990: Permeability, Diffusivity, and microstructural parameters: a Critical Review, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 591-601.

Girardet F. and Félix C., 1981: Accumulation des composés soufrés dans un mur en molasse abrité de la pluie à l'Eglise St.-François à Lausanne, Suisse, in *The conservation of Stone, IIA*, International Symposium, October 1981, Centro Conservazione Sculture all'Aperto, Bologna, pp.91-105.

Gjørsv O.E., Vennesland O. and El-Busaidy A.H.S., 1986: Diffusion of Dissolved Oxygen Through Concrete, *Mat. Performance*, **25**, 39-44.

González J.A., Molina A., Otero E. and López W., 1990: On the Mechanism of Steel Corrosion in Concrete: the Role of Oxygen Diffusion, *Mag. Concr. Res.*, **42**, 23-27.

Goodbrake C.J., Young J.F. and Berger R.L., 1979a: Reaction of Beta-Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate with Carbon Dioxide and Water Vapor, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 168-171.

Goodbrake C.J., Young J.F. and Berger R.L., 1979b: Reaction of Hydraulic Calcium Silicates with Carbon Dioxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 488-491.

Grandet J., 1975: Contribution à l'étude de la prise et de la carbonatation des mortiers au contact des matériaux poreux, Université Paul Sabatier, Toulouse, Thèse n° 671.

Grandet J. and Ollivier J.P., 1980: Orientation des hydrates au contact des granulats, Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cem., Paris, 1980, Ed. Septima (1981), vol. III, 63-68.

Grube H. and Lawrence C.D., 1984: Permeability of Concrete to Oxygen, in Proc. RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, 26th-29th March 1984, Universität Hannover, Hannover, pp. 68-79.

Grube H. and Krell J., 1986: Zur Bestimmung der Carbonatisierungstiefe von Mörtel und Beton, Beton, **36**, 104-109.

Hagymassy Jr. J., Odler I., Yudenfreund M., Skalny J. and Brunauer S., 1972: Pore Structure Analysis by Water Vapor Adsorption. III. Analysis of Hydrated Silicates and Portland Cements, J. Colloid Interface Sci., **38**, 20-34.

Hilsdorf H.K., Kropp J. and Günter M., 1984: Carbonation, Pore Structure and Durability, in Proc. RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, 26th-29th March 1984, Universität Hannover, 182-197.

Hobbs D.W., 1988: Carbonation of Concrete Containing pfa, Mag. Concr. Res., **40**, 69-78.

Ho D.W.S. and Lewis R.K., 1987: Carbonation of Concrete and its Prediction, Cem. Concr. Res., **17**, 489-504.

Ho D.W.S. and Harrison R.S., 1990: Influence of Surface Coating on Carbonation of Concrete, J. Mat. Civ. Eng., **2**, 35-44.

Hornain H., 1976: Carbonation accélérée et résistances mécaniques, in Rilem International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough, paper 5.2.

Houst Y.F., Roelfstra P.E. and Wittmann F.H., 1983a: A Model to Predict Service Life of Concrete Structures, in Materials Science and Restoration, 1st International Colloquium (Wittmann F.H. Ed.), Ed. Lack + Chemie, Filderstadt (RFA), pp. 181-186.

Houst Y.F., Alou F. and Wittmann F.H., 1983b: Influence of Moisture Content on Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete, in Autoclaved Aerated Concrete (F.H. Wittmann Ed.), Elsevier, Amsterdam, pp. 219-234.

Houst Y.F. and Wittmann F.H., 1989: Retrait de carbonatation, in IASBE Symposium Lisbon 1989: Durability of Structures, IABSE, Zürich, IABSE Report vol 57/1, pp. 139-144.

Hunt C.M. and Tomes L.A., 1962: Reaction of Hardened Portland Cement Paste with Carbon Dioxide, Journal Res. NBS, **66A**, 473-481.

Hurling H., 1984: Oxygen Permeability of Concrete, in Proc. RILEM Seminar on the Durability of Concrete Structures under Normal Outdoor Exposure, 26th-29th March 1984, Universität Hannover, pp. 91-101.

Jawed I., Skalny J. and Young J.F., 1983: Hydration of Portland Cement, in Structure and Performance of Cements (P. Barnes Ed.), Applied Science Publishers, London and New York, p. 240.

Jennings H.M., Dalgleish B.J. and Pratt P.L., 1981: Morphological Development of Hydrating Tricalcium Silicate as Examined by Electron Microscopy Techniques, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 567-572.

Johnson M.F.L. and Stewart W.E., 1965: Pore structure and Gaseous Diffusion in Solid Catalysts, J. Catalysis, **4**, 248-252.

Jouenne C.A., 1979: Traité de céramiques et matériaux minéraux, Septima, Paris.

Kamimura K., Sereda P.J. and Swenson E.G., 1965: Changes in Weight and Dimensions in the Drying and Carbonation of Portland Cement Mortars, Mag. Concr. Res., **17**, 5-14.

Kayyali O.A. and Haque M.N., 1988: Effect of Carbonation on the Chloride Concentration in Pore Solution of Mortars with and without Fly Ash, Cem. Concr. Res., **18**, 636-648.

Klopfer H., 1976: Anstrichschäden, Bauverlag, Wiesbaden und Berlin, pp. 80-83.

Kobayashi K. and Uno Y., 1989: Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part 1: Preliminary Tests with Mortar Specimen, Cem. Concr. Res., **19**, 821-826.

Kobayashi K. and Uno Y., 1990: Influence of Alkali on Carbonation of Concrete, Part 2: Influence of Alkali in Cement on Rate of Carbonation of Concrete, Cem. Concr. Res., **20**, 619-622.

Koller J.J., 1989a: The Determination of the Permeability of Concrete to Oxygen by the Cembureau Method - A Recommendation, Mat. Struct., **22**, 225-230.

Koller J.J., 1989b: Mesure de la perméabilité du béton à l'oxygène par la méthode Cembureau - Recommandations, Ciments, bétons, plâtres, chaux, 778-3/89, 169-173.

Kollo H., 1991: communication personnelle.

Kondo R. and Diamon M., 1969: Early Hydration of Tricalcium Silicate: A Solid Reaction with Induction and Acceleration Periods, J. Am. Ceram. Soc., **52**, 503-508.

Kondo R. and Diamon M., 1974: Phase Composition of Hardened Cement Paste, in Proc. 6th Int. Congr. Chem. Cem. Moscow, Section II, a.

Kondo R. and Ueda S., 1969: Proc. 5th Int. Congr. Chem. Cement Tokyo 1968, vol II, pp. 203-255.

Krenkler K., 1980: Chemie des Bauwesens - Band 1 - Anorganische Chemie, Springer, Berlin, etc., p. 375.

Kuatbajew K.K., 1970: Eigenschaftänderungen von Kalziumhydro-silikaten im Karbonisierungsprozess, Silikattechnik, **21**, 383-385.

Latchowski E.E., 1979: Trimethylsilylation as a Tool for the Study of Cement Pastes, II. Quantitative Analysis of the Silicate Fraction of Portland Cement Pastes, Cem. Concr. Res., **9**, 337-342.

Landolt D., 1990: Corrosion et protection de l'acier: aspects généraux, in Corrosion et protection contre la corrosion, SIA, Zürich, pp. 13-27.

Lawrence C.D., 1984: Transport of Oxygen through Concrete, in The Chemistry and Chemically-Related Properties of Cement (F.P. Glasser, Ed.), British Ceram. Proc. n° 35, British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, pp. 227-293.

Lea F.M., 1970: The Chemistry of Cement and Concrete, Edward Arnold, London, 3rd Ed.

Leber I. and Blackey F.A., 1956: Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete, ACI Journal, **28**, 295-308.

Lehmann H., Locher F.W. and Prussog P., 1970: Quantitative Bestimmung des Calciumhydroxids in hydratisierten Zementen, Tonind.-Ztg., **94**, 230-235.

Lentz C.W., 1967: Effect of Carbon Dioxide on Silicate Structures in Portland Cement Paste, XXXVI^e Congrès International de chimie

industrielle, Bruxelles, Industrie chimique Belge, T. 32 (1967), vol II, pp. 487-491.

Locher F.W., Richartz W. and Sprung G.S., 1976: Erstarren von Zement. Teil I: Reaktion und Gefügegenwicklung., Zement-Kalk-Gips, 29, 435-442.

Longuet P., Burglen L. and Zelwer A., 1973: La phase liquide du ciment hydraté, Rev. mat. constr., 676, 35-41.

Longuet P., 1976: La protection des armatures dans le béton armé élaboré avec des ciments de laitier, Silicates industriels, 41, 321-328.

Ma W., Brown P.W. and Shi D., 1992: Solubility of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the Liquid Phase from Hardened Cement Paste, Cem. Concr. Res., 22, 531-540.

Mehta P.K. and Manmohan D., 1980: Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Paste, in Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cement, Septima, Paris, Vol III, VII-1 - VII-5.

Mehta P.K., 1986: Concrete-Structure, Properties and Materials, Prentice-Hall, Englewood.

Meyers S.L., 1949: Effects of Carbon Dioxide on Hydrated Cement and Concrete, Rock Products, 52, 96-98.

Meland I., 1987: Level of Calcium Hydroxide and Mechanism of Carbonation in Hardened Blended Cement, in Nordic Concrete Research, Publ. n° 6, Norske Betonforening, Oslo, pp. 169-178.

Midgley H.G., 1979: The Determination of Calcium Hydroxide in Set Portland Cements, Cem. Concr. Res., 9, 77-82.

Mikhail R.Sh., Brunauer S. and Bodor E.E., 1968: Investigations of a Complete Pore Structure Analysis, I. Analysis of Micropores, J. Colloid Interface Sci., 26, 45-53.

Mikhail R.Sh. and Robens E., 1983: Microstructure and Thermal Analysis of solids surfaces, John Wiley & Sons, Chichester, etc, pp. 46-60.

Mindess S. and Young J.F., 1981: Concrete, Prentice Hall, New York.

Monosi S., Moriconi G. and Collepardi M., 1980: The Effect of Pozzolanas on the Tetracalcium Aluminoferrite Hydration, Il Cemento, 77, 229-236.

Monteiro P.J.M. and Gjrv O.E., 1985: Microstructure of the Steel-Cement Paste Interface in the Presence of Chloride, *Cem. Concr. Res.*, **15**, 781-784.

Moore W.J., 1962: Physical Chemistry, 4th Ed., Longmans, London.

Neville A.M. and Brooks J.J., 1987: Concrete Technology, Longman Group, Harlow, p. 225.

Nilsson L.O., 1982: Hygroscopic Moisture in Concrete - Drying, Measurements and its Related Material Properties, Institute of Technology, Lund.

Nischer P., 1986: The Quality of the Concrete Texture, *Betonwerk + Fertigteil-Technik*, **52**, 363-368.

Odler I. and Drr H., 1979: Early Hydration of Tricalcium Silicate, I. Kinetics of the Hydration Process and the Stoichiometry of the Hydration Products, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 239-248.

Ogawa K., Uschikawa H., Takemoto K. and Yasui T., 1980: The Mechanism of the Hydration in the System C₃S-Pozzolana, *Cem. Concr. Res.*, **10**, 683-696.

Ollivier J.P. and Massat M., 1992: Permeability and Microstructure of Concrete: a Review of Modelling, *Cem. Concr. Res.*, **22**, 503-514 .

Page C.L., Short N.R. and El Taras A., 1981: Diffusion of Chlorid Ions in Hydrated Cement Paste, *Cem. Concr. Res.*, **11**, 395-406.

Page C.L. and Vennesland Ø., 1983: Pore Solution Composition and Chloride Binding Capacity of Silica-Fume Cement Pastes, *Mat. Constr.*, **16**, 19-25.

Page C.L. and Havdahl J., 1985: Electrochemical Monitoring of Corrosion of Steel in Microsilica Cement Pastes, *Mat. Constr.*, **18**, 41-47.

Page C.L. and Lambert P., 1987: Kinetics of Oxygen Diffusion in Hardened Cement Paste, *J. Mater. Sci.*, **22**, 942-946.

Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., 1989: A Reaction Engineering Approach to the Problem of Concrete Carbonation, *AIChE J.*, **35**, 1639-1649.

Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., 1991a: Fundamental Concrete Carbonation Model and Application to Durability of Reinforced Concrete, in *Durability of Buildings Materials and*

Components (Baker J.M., Nixon P.J., Majumdar A.J., Davies H., Ed.), Spon, London etc., pp. 27-38.

Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., 1991b: Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation, *ACI Mater. J.*, **88**, 363-373.

Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., 1991c: Experimental Investigation and Mathematical Modeling of the Concrete Carbonation Problem, *Chem. Eng. Sci.*, **46**, 1333-1338.

Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N., 1991d: Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete, *ACI Mater. J.*, **88**, 186-196.

Parrott L.J., 1975: Increase in Creep of Hardened Cement Paste due to Carbonation under Load, *Mag. Concr. Res.*, **27**, 179-181.

Parrott L.J. and Taylor M.G., 1979: A Development of the Molybdate Complexing Method for the Analysis of Silicate Mixtures, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 483-488.

Parrott L.J. and Killoh D.C., 1984: Prediction of Cement Hydration, in *The Chemistry and Chemically-Related Properties of Cement*, British Ceramic Proc. n° 35, The British Ceramic Society, Stoke-on-Trent, pp. 41-53.

Parrott L.J., 1987: A Review of Carbonation in Reinforced Concrete, Cement and Concrete Association, Wexham Springs.

Parrott L.J. and Killoh D.C., 1989: Carbonation in a 36 Year Old In-Situ Concrete, *Cem. Concr. Res.*, **19**, 649-656.

Pierce C., 1953: Computation of Pore Sizes from Physical Adsorption Data, *J. Phys. Chem.*, **57**, 149-152.

Philajavaara S.E., 1968: Some Results of the Effect of Carbonation on the Porosity and Pore Size Distribution of Cement Paste, *Mat. Constr.*, **1**, 521-526.

Philajavaara S.E., 1976: An Experimental Study of the Effect of Carbonation on the Strength of Concrete, in *RILEM International Symposium Carbonation of Concrete*, Cement and Concrete Association, Slough (1976), paper 4.5.

Pourbaix M., 1963: Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C, Gauthiers-Villars + Cie, Paris.

Powers T.C. and Brownyard T.L., 1946: Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. Part 3: Theoretical Interpretation of Adsorption Data, *J. Amer. Concr. Inst.*, **18**, 469-504.

Powers T.C., 1958: Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 1-5.

Powers T.C., Copeland L.E. and Mann H.M., 1959: Capillary Continuity or Discontinuity in Cement Pastes, *J. Portl. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.*, **1**, 38-48.

Powers T.C., 1960: Physical Properties of Cement Pastes, in *Proc. 4th Int. Symp. Chem. Cement*, Washington, 1960, vol. 2, pp. 577-613.

Powers T.C., 1962: A Hypothesis on Carbonation Shrinkage, *J. Portl. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.*, May, 40-50.

Pratt P.L., 1986: Current Developments in Cement and Concrete Microstructure, in *Research on the Manufacture and Use of Cements*, Proc. Engg. Fond. Conf. (G. Frohnsdorf Ed.), Engineering Foundation, New York, pp. 107-116.

Pressler E.E., Brunauer S., Kantro P.L. and Weise C.H., 1961: Determination of Free Calcium Hydroxide Contents of Hydrated Portland Cements and Calcium Silicates, *Anal. Chem.*, **33**, 877-882.

Raharinaivo A., Genin J.M. and Grimaldi G., 1987: Mechanism of Chlorid Actions on Steel Corrosion in Concrete, in *4th Int. Conf. Dur. Build. Mater. Comp.* Singapore 1987, Pergamon Press, Oxford, vol. 2, pp. 575-681.

Rahman A.A. and Glasser F.P., 1989: Comparative Studies of the Carbonation of Hydrated Cements, *Adv. Cem. Res.*, **2**, 49-54.

Ramachandran P.A. and Sharma M.M., 1969: Adsorption with Fast Reaction in a Slurry Containing Sparingly Soluble Fine Particles, *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 1681-1686.

Ramachandran V.S., 1979: Differential Thermal Method of Estimating Calcium Hydroxide in Calcium Silicate and Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 677-684.

Rassem R., Zanni-Thévenon H., Schneid I. and Regourd M., 1989: ²⁹Si High-Resolution NMR Study of Tricalcium Silicate Hydration, *J. Chim. Phys.*, **86**, 1253-1264.

Reardon E.J., James B.R. and Abouchard J., 1989: High Pressure Carbonation of Cementitious Grout, *Cem. Concr. Res.*, **19**, 385-399.

Reijonen H. and Pihlajavaara S.E., 1972: On the Determination by Neutron Radiography of the Thickness of the Carbonated Layer of Concrete Based upon Changes in Water Content, *Cem. Concr. Res.*, **2**, 607-615.

Richartz W., 1969: Die Bindung von Chlorid bei der Zementhärtung, *Zement-Kalk-Gips*, **22**, 447-456.

Rijnen C., 1985: cité par Bakker (1988).

RILEM, 1988: CPC-18 Measurement of Hardenend Concrete Carbonation Depth, *Mat. Constr.*, **18**, 453-455.

RILEM Committee 68-MMH, TG3, 1984: The hydration of Tricalcium Silicate, *Mat. Constr.*, **17**, 457-468.

Rockland L.B., 1960: Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity Between 5°C and 40°C, *Anal. Chem.*, **32**, 1375-1376.

Roelfstra P.E., 1989: A Numerical Approach to Investigate the Properties of Concrete - Numerical Concrete, thèse EPFL n° 788, Lausanne, p. 59.

Sarkar A.K. and Roy D.M., 1979: A New Characterization Technique for Trimethylsilylated Products of Old Cement Pastes, *Cem. Concr. Res.*, **9**, 343-352.

Šauman Z., 1972: Effect of CO₂ on Porous Concrete, *Cem. Concr. Res.*, **2**, 541-549.

Šauman Z. and Lach V., 1972: Long-Term Carbonization of the Phases 3CaO · Al₃O₃ · 6H₂O and 3CaO · Al₃O₃ · SiO₂ · 4H₂O, *Cem. Concr. Res.*, **2**, 435-446.

Schiessl P., 1976: Zur Frage der zulässigen Rissbreite der erforderlichen Betondeckung in Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton, Heft 255, Wilhelm Ernst + Sohn, Berlin, München, Düsseldorf.

Schwiete H.E. and Ludwig U., 1966: Über die Bestimmung der Offenen Porosität im Zementstein, *Tonind. Ztg*, **90**, 562-574.

Scott D.S. and Dullien F.A.L., 1962: Diffusion of Ideal Gases in Capillaries and Porous Solids, *AIChE J.*, **8**, 113-117.

Scrivener K.L. and Pratt P.L., 1987: The Characterization and Quantification of Cement and Concrete Microstructure, in *Pore Structure and Construction Materials Properties* (Maso J.C. Ed.), Chapman and Hall, London-New York, vol. 1, pp. 61-68.

Scrivener K.L., Crumie A.K. and Pratt P.L., 1988: A Study of the Interfacial Region between Cement Paste and Aggregates in Concrete, in *Bonding in Cementitious Composites* (Mindess S. and Shah S.P. Eds.) Material Research Society, Pittsburgh, pp. 87-88.

Scrivener K.L. and Gartner E.M., 1988: Microstructural Gradients in Cement Paste around Aggregates Particles, in *Bonding in Cementitious Composites* (Mindess S. and Shah S.P. Eds.) Material Research Society, Pittsburgh, pp. 77-85.

Sellevoid E.J, Bager D.H., Klitgaard Jensen E. and Knudsen T., 1981: Silica Fume-Cement Pastes: Hydration and Pore Structure, in *Proc. Nordisk Mini seminar on silica in concrete*, Norwegian Inst. of Technology, Trondheim, Norway, December 1981, pp. 1-32.

Sentler L., 1984: Stochastic Characterization of Carbonation of Concrete, in *3rd Int. Conf. Dur. Build. Mat. Comp.* (T. Sneek and A. Kaarresalo Eds), Technical Research Centre of Finland, Espoo, vol. 3, pp. 569-559.

Sereda P.J. and Swenson E.G., 1967: Apparatus for Preparing Portland Cement Paste of High Water Cement Ratio, *Mater. Res. Stand.*, **7**, 152-154.

Sersale R., 1980: Structure and Characterization of Pozzolanas and Fly-Ashes, in *Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cements*, Septima, Paris, vol. I, IV-1/3 - IV-1/18.

Sheble F.A. and Ludwig U., 1978: Investigation Relating to the Determination of Calcium Hydroxide by the Franke Method, *Zement-Kalk-Gips*, **31**, 510-515.

Shi-ping J. and Grandet J., 1988: Evolution comparée des mortiers de ciment au laitier et des mortiers de ciment Portland, *Cem. Concr. Res.*, **19**, 487-496.

SIA 162/3, 1990: Recommandation 162/3: Détermination de la profondeur de carbonatation du béton, SIA, Zürich.

Skalny J. and Young J.F., 1981: Mechanisms of Portland Cement Hydration, in Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cements, Septima, Paris, vol. I, II-1/1 – II-1/45.

Slegers P.A. and Rouxhet G., 1976: Carbonation of the Hydration Products of Tricalcium Silicate, Cem. Concr. Res., 6, 381-388.

Smith J.M., 1981: Chemical Engineering Kinetics, 3th Ed., Mac Graw-Hill, New York, Chap. 11.

Smolczyk H.G., 1980: Slag Structure and Identification of Slags, in Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cements, Septima, Paris, vol. I, III-1/3 - III-1/17.

Soroka I. 1979: Portland Cement Paste and Concrete, The Macmillan Press, London and Basingstoke.

Soroka I. and Baum H., 1986: Cement Paste with High Water Cement Ratio, Il Cemento, 83, 3-12.

Steinour H.H., 1959: Some Effects of Carbon Dioxide on Mortars and Concrete - Discussion, J. Amer. Concr. Inst., 55, 905-907.

Steopoe A., 1935: Die Einwirkung der Kohlensäure auf erhärteten Zement, Zement, 24, 795-797.

Stumm W. and Morgan J.J., 1981: Aquatic Chemistry, John Wiley & Sons, New York.

Suter R. and Elsener B., 1990: Armatures protégées, in Corrosion et protection contre la corrosion, SIA, Zürich, pp. 59-65.

Suzuki K., Nishikawa T. and Ito S., 1984: Formation and Carbonation of C-S-H in Water, Cem. Concr. Res., 15, 213-224.

Swenson E.G. and Sereda P.J., 1968: Mechanism of the Carbonation Shrinkage of Lime and Hydrated Cement, J. Appl. Chem., 18, 111-117.

Takemoto K. and Ushikawa H., 1980: Hydration of Pozzolana Cement, in Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cements, Septima. Paris, vol. I, IV-2/1 - IV-2/29.

Taplin J.H., 1959: A Method for Following the Hydration Reaction in Portland Cement Paste, Aust. J. Appl. Sci., 10, 329-345.

Taylor H.F.W., 1979: Mineralogy, Microstructure and Mechanical Properties of Cements, *in* Mineralogy of Ceramics - Proc. Brit. Ceram. Soc. n° 28, BCS, Stoke-on-Trent, pp. 147-163.

Taylor H.F.W., 1981: Portland Cements: Hydration Products, *J. Educ. Modules Mater. Sci. Eng.*, **3**, 429-449.

TC-68 - HMM Task Group 3, 1987: Mathematical Modelling of Hydration of Cement: Hydration of Dicalcium Silicate, *Mat. Constr.*, **20**, 377-382.

Teoreanu I., Filoti G., Hritcu C., Bucea L., Spânu V., Ciocanel S. and Ivascu M, 1979: Interaction Mechanism of $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ and $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ with Water at Various Pressure and Temperature, *Il Cemento*, **76**, 19-28.

Theophilus J.P. and Bailey M., 1984: The Significance of Carbonation Tests and Chloride Level Determination in Assessing the Durability of Reinforced Concrete, *in* 3rd Int. Conf. Dur. Build. Mat. Comp. (T. Sneek and A. Kaarresalo Eds), Technical Research Centre of Finland, Espoo, vol. 3, pp. 209-238.

Thuret B., 1976: Modifications provoquées des cinétiques de carbonatation, *in* RILEM International Symposium, Carbonation of Concrete, Cement and Concrete Association, Slough (1976), paper 3.3.

Turriziani R., 1986: Internal Degradation of Concrete: Alkali Aggregates Reaction, Reinforcement Steel Corrosion, *in* Proc. 8th Int. Conf. Chem. Cem., Rio de Janeiro, vol. I, 388-442.

Tuuti K., 1982: Corrosion of Steel in Concrete, Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm.

Tvarusko A., 1990: Protection cathodique des armatures dans le béton, *in* Corrosion et protection contre la corrosion, SIA, Zürich, 67-71.

Uschikawa H. and Uchida, S., 1980: Influence of Pozzolana on the Hydration of C_3A , *in* Proc. 7th Int. Congr. Chem. Cements, Septima, Paris, vol. 3, IV-24 - IV-29.

Van den Bosch V., 1976: Le comportement des aciers d'armature dans les bétons de ciment métallurgique, *Silicates Industriels*, **41**, 329-333.

Vénuat M., 1978a: La commission technique 16-C «Carbonatation», *Mat. Constr.*, **11**, 142-146.

Vénuat M., 1978b: Relations entre la carbonatation du béton et les phénomènes de la corrosion des armatures du béton, *Annales de l'ITBTP*, **364**, 42-47.

Vénuat M. and Alexandre J., 1968-1969: De la carbonatation du béton, *Rev. mat. const.* **638**, 421-427 (1968); **639**, 469-481 (1968); **640**, 5-15 (1969).

Verbeck G., 1958: Carbonation of Hydrated Portland Cement, in *ASTM Special Technical Publication no 205*, Washington, pp. 17-36.

Wakao N. and Smith J.M., 1962: Diffusion in Catalyst Pellets, *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 825-834.

Weeler A., 1951: *Advances in Catalysis*, vol. III, Academic Press, New York, pp. 250-327.

Winslow D. and Liu D., 1990: The Pore Structure of Paste in Concrete, *Cem. Concr. Res.*, **20**, 227-235.

Wittmann F.H. and Englert G., 1967: Bestimmung der Microporenverteilung in Zementstein, *Mater. Sci. Eng.*, **2**, 14-20.

Wittmann F.H., 1976: The Structure of Hardened Cement Paste - A Basis for a Better Understanding of the Materials Properties, in *Hydraulic Cement Pastes: Their Structure and Properties*, Cem. Concr. Asso., Wexham Springs, Slough, pp. 96-117.

Wittmann F.H., 1977: Grundlagen eines Modells zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften des Betons, in *Deutscher Ausschuss für Stahlbeton*, Heft 290, Wilhelm Ernst & Sohn, Berlin etc., pp. 43-101.

Wittmann F.H., 1982: Modelling of Concrete Behaviour, in *Contemporary European Concrete Research*, GOTAB, Stockholm, pp. 171-189.

Wittmann F.H. (Ed.), 1983: *Autoclaved Aerated Concrete, Moisture and properties*, Elsevier, Amsterdam.

Wittmann F.H., Steiger T. and Sadouki H., 1993: Experimental and Numerical Study of Effective Properties of Composite Materials, in *Micromechanics of Concrete and Cementitious Composites* (C. Huet Ed.), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.

Ying-yu L. and Qui-dong W., 1987: The Mechanism of Carbonation of Mortars and the Dependence of Carbonation on Pore Structure, in

Concrete Durability - Katherine and Bryan Mather International Conference, ACI, Detroit, vol. 2, pp. 1915-1943.

Young J.F., Tong H.S. and Berger R.L., 1977: Composition of Solutions in Contact with Hydrating Tricalcium Silicate Pastes, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 193-198.

Young J.F., 1982: The Microstructure of Hardened Portland Cement Paste, **in** Creep and Shrinkage in Concrete Structures (Z.P. Bažant and F.H. Wittmann, Eds.), John Wiley & Sons Ltd, Chichester, pp. 3-22.

Yu S.W. and Page C.L., 1991: Diffusion in Cementitious Materials: 1. Comparative Study of Chloride and Oxygen Diffusion in Hydrated Cement Paste, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 581-588.

Zağar L., 1967: Effektive Porosität in feinporigen keramischen Werkstoffen nach der Gasdiffusionmethode, *Sprechsaal*, **100**, 143-148.

Zhao Y., Li D. and Sun G., 1986: Investigation into the Carbonation of Autoclaved Aerated Concrete (AAC), **in** Proc. 8th Int. Congr. Chem. Cem., Rio de Janeiro, vol. V, pp. 93-98.

Zschokke B., 1916: Ueber das Rosten der Eisenanlagen im Eisenbeton, *Schw. Bauz.*, **LVII**, 285-289.

Zürz A. and Odler I., 1987: XRD Studies of Portlandite Present in Hydrated Portland Cement Paste, *Adv. Cem. Res.*, **1**, 27-30.

CURRICULUM VITAE

Nom: HOUST
Prénoms: Yves Freddy
Naissance: 15 avril 1946 à Lausanne
Origine: Essert-sous-Champvent/VD

Formation et diplôme

Maturité fédérale type C - Neuchâtel, 1967

Diplôme de chimiste, Université de Lausanne, 1972.

Langues: français: langue maternelle
allemand: lu, parlé
anglais: lu, parlé, écrit

Expérience professionnelle

Assistant: UNIL, Institut de chimie minérale et analytique, 1972.

EPFL, Laboratoire des matériaux pierreux, 1973-1975.

Chimiste: EPFL, Laboratoire des matériaux pierreux, puis au Laboratoire de matériaux de construction depuis 1976.

Chargé de cours: EPFL, diverses charges de cours aux départements des matériaux et d'architecture depuis 1987.

Commissaire professionnel pour les apprentis laborants en chimie du Canton de Vaud depuis 1979.

Membres des commissions SIA 162/2 et 162/3, 1986-1990.

Membre des groupes de travail TG4 et TG8 pour l'élaboration des normes européennes sur les granulats, depuis 1990.

Publications

Delisle J.P. et Houst Y., Que peut-on attendre d'une détermination du dosage en ciment de bétons et mortiers durcis ?, *Chantiers/Suisse*, **8** (6) (1977) 47-50.

Houst Y. et Delisle J.P., L'obstruction des canalisations et drainages en béton filtrant par les dépôts calcaires, *Chantiers/Suisse*, **9** (5) (1978) 20-23.

Houst Y., Deux cas d'attaque de bétons par les sulfates, *Chantiers/Suisse*, **10** (2) (1979) 15-18.

Furlan V. et Houst Y., Réaction des alcalis du ciment avec les granulats et le verre, *Chantiers/Suisse*, **10** (11) (1979) 51-54.

Furlan V. et Houst Y., Les matériaux pouzzolaniques et leur utilisation, *Chantiers/Suisse*, **11** (7) (1980) 29-32.

Houst Y.F., Alou F. and Wittmann F.H., Influence of Moisture Content on Mechanical Properties of Autoclaved Aerated Concrete, in *Autoclaved Aerated Concrete - Moisture and Properties*, ed. by F.H. Wittmann, Elsevier, Amsterdam (1983) pp. 219-234.

Houst Y., Alou F. et Wittmann F.H., Influence de l'humidité sur les propriétés mécaniques du béton cellulaire autoclavé, *Ingénieurs et Architectes Suisses*, **109** (1983) 9-15.

Houst Y.F. and Wittmann F.H., Bibliography on Autoclaved Aerated Concrete, In *Autoclaved Aerated Concrete Moisture and Properties*, ed. by F.H. Wittmann, Elsevier, Amsterdam (1983) pp. 325-369.

Furlan V. et Houst Y., Cristallisation des sels et dégâts des matériaux, *Chantiers/Suisse* **14** (1983) 225-228 et **14** (1983) 317-320.

Houst Y.F., Roelfstra P.E., Wittmann F.H., A model to predict service life of concrete structure, in *Proceedings of International Colloquium on "Materials Science and Restoration"* (September 6-8, 1983), Edition Lack + Chemie, Filderstadt (1983) pp. 181-186.

Furlan V., Houst Y., Salzkristallisation und Materialschäden, Bau, 63 (1984) 483-486 et 63 (1984) 531-534.

Houst Y., Carbonatation du béton et corrosion des armatures, Chantiers/Suisse, 15 (1984) 569-574.

Houst Y., Possibilités d'utilisation des déchets dans la construction, Chantiers/Suisse, 15 (1985) 17-21.

Houst Y., La durabilité du béton, Journal Suisse des Entrepreneurs, no 38 (1985) 50-55.

Houst Y., Pfefferkorn J., Wolter H., Détermination du dosage en ciment des bétons et mortiers durcis, Chantiers/Suisse, 16 (1986) 21-24.

Houst Y., Pfefferkorn J., Wolter H., Zementdosierung-Bestimmung im erhärteten Beton und Mörtel, Schweizer Ingenieur und Architekt, 104 (1986) 208-211.

Alou F., Houst Y., Effet des produits hydrofuges sur la durabilité du béton, Chantiers/Suisse, 17 (1986) 321-324.

Houst Y.F. and Wittmann F.H., The Diffusion of Carbon Dioxide and Oxygen in Aerated Concrete, in 2nd International Colloquium: Materials Science and Restoration, F.H. Wittmann (Ed.), Technische Akademie Esslingen, Ostfildern (1986) pp. 629-634.

Houst Y., Le retrait de carbonatation, Chantiers/Suisse, 20 (1989) 55-60.

Houst Y.F., Wittmann F.H., Diffusion de gaz et durabilité du béton armé, in IABSE Symposium Lisbon 1989 : Durability of Structures, AIPC, Zürich (1989). IABSE report vol. 57/1, pp. 139-144

Houst Y.F., Wittmann F.H., Le retrait de carbonatation du béton, in IABSE Symposium Lisbon 1989 : Durability of Structures, AIPC, Zürich (1989). IABSE Report vol. 57/1, pp. 255-260.

Houst, Y. F., Evaluation de la qualité du béton, analyses physiques et chimiques, in Corrosion et protection contre la corrosion, SIA, Zürich (1990), Documentation DO57, pp. 37-49.

Houst, Y.F., La notion de durée de vie d'un ouvrage : son estimation, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Session de formation continue, 6-8 mars, Paris (1990).

Houst Y.F., Le béton est-il victime d'un cancer?, *Alerte* No 38 (1991) 7.

Alou F., Houst Y.F., Amélioration de la durabilité du béton - Effet des produits hydrofuges, in *Colloque international La Rochelle-France 12/14 juin 1991 "La détérioration des matériaux de construction"* (F. Auger, Ed.), IUT, La Rochelle (1991), pp. 295-304.

Houst Y.F., Alou F., Méthodes d'estimation de la durée de vie des structures en béton, in *Colloque international La Rochelle-France 12/14 juin 1991 "La détérioration des matériaux de construction"* (F. Auger, éd.), IUT, La Rochelle (1991), pp. 255-264.

Houst Y.F. et F.H. Wittmann, Les liants minéraux, in *Guide de la technique 2: les matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (1991), pp. 105-113.

Houst Y.F., Les déchets industriels, in *Guide de la technique 2: les matériaux*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (1991), pp. 165-169.

Houst Y.F., Influence of Microstructure and Water on the Diffusion of CO₂ and O₂ through Cement Paste, in *Second CANMET/ACI International Conference on Durability of Concrete*, Montreal (1991) Supplementary Papers pp. 141-159.

Alou F., Houst Y.F., Repair Mortars for Concrete Exposed to Freeze-Thaw and Deicer Salts, in *Fourth International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, Istanbul, May 3-8 (1992), Supplementary papers, pp. 331-350.

Houst Y.F., Sadouki H. and Wittmann F.H., Influence of Aggregate Concentration on the Diffusion of CO₂ and O₂, in *Interfaces in Cementitious Composites* (J.C. Maso ed.) - Proc. RILEM Intern. Conf. Toulouse 1992, Spon, London (1993), pp. 279-288.

Jaquerod C., Alou F. and Houst Y.F., Nondestructive Testing of Repair Mortars for Concrete, in *Werkstoffwissenschaften und Bausanierung* (Proc. 3rd Intern. Coll. Materials Science and Restoration Esslingen 1992, F.H. Wittmann Ed.), Expert Verlag, Ehningen bei Böblingen (1993), vol. 1, pp. 872-888.

Houst Y.F., Influence of Moisture on Carbonation Shrinkage Kinetics of Hydrated Cement Paste, in *5th RILEM Int. Symposium on Creep and Shrinkage of Concrete*, Spon, London (1993) à paraître.