

Etude de l'influence de la carbonatation sur les isothermes de sorption des matériaux cimentaires obtenues par méthode accélérée

Mahdi KHADRA^{1,*}, Thomas ROUGELOT¹, Jean-Philippe CARLIER¹, Nicolas BURLION¹

¹Université de Lille, Laboratoire de Mécanique de Lille LML CNRS FRE 3723, Polytech'Lille - 59655 Villeneuve d'Ascq

*Auteur correspondant : mahdi.khadra@gmail.com (M. Khadra)

RÉSUMÉ. L'objectif de cette étude est d'étudier, en utilisant un protocole expérimental accéléré, l'influence de la carbonatation sur les isothermes de désorption et d'adsorption des matériaux cimentaires. Les matériaux analysés sont fabriqués à base de ciment CEM I. Les échantillons utilisés sont de type disques minces de 37 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Les isothermes sont obtenues par suivi gravimétrique des disques placés en enceinte climatique. 20 disques de chaque matériau ont été utilisés dans l'étude et les isothermes de sorption sont obtenues par la moyenne de l'ensemble des disques utilisés. Les résultats montrent que les matériaux issus de la carbonatation accélérée, ont une perte de masse, durant la première semaine à un palier d'humidité relative de 95%, supérieure à celle des matériaux sains. Les résultats montrent aussi que 2 semaines par palier d'humidité relative sont suffisantes pour considérer qu'un état d'équilibre hydrique partiel est atteint au moins sur la branche de désorption. L'analyse des isothermes a montré que, le colmatage des pores dû à la carbonatation engendre une augmentation des pores capillaires tout en diminuant la porosité connectée des hydrates.

ABSTRACT. The objective of this study is to show, using an accelerated experimental method, the influence of carbonation on desorption and adsorption isotherms of cementitious materials. The materials studied are made with cement CEM I. The samples used are of the thin discs of 37 mm diameter and 2 mm thick. The isotherms are obtained by gravimetric monitoring of disks placed in a climate chamber. 20 discs of each material were used in the study and the sorption isotherms are obtained by the average of all discs. The results show that the materials from the accelerated carbonation, have a mass loss during the first week at a relative humidity level of 95%, higher than that of non-carbonated materials. The results also show that two weeks by relative humidity level is sufficient to consider that a partial hydric equilibrium is reached, at least on the desorption branch. The analysis of isotherms showed that clogging of the pores due to the carbonation causes an increase in capillary pores while decreasing the connected porosity of hydrates.

MOTS-CLÉS : Isothermes de désorption et d'adsorption, matériaux cimentaires, carbonatation.

KEY WORDS : Desorption and adsorption isotherms, cementitious materials, carbonation.

1. Introduction

La durabilité des matériaux cimentaires est dans tous ses aspects fortement conditionnée par le rôle joué par l'eau. Sa présence en tant que constituant chimique des hydrates des liants cimentaires, mais également au sein du réseau poreux lui confèrent une grande influence sur les propriétés des bétons. Outre les variations dimensionnelles induites par les retraits de dessiccation (Al-Saleh et Al-Zaid 2006) et les modifications du comportement mécanique (Burlion et al. 2005 ; Popovics 1986), les propriétés de transport sont également hautement dépendantes de la saturation en eau de ce réseau. Les isothermes de sorption relient l'état de saturation en eau ou la teneur en eau d'un matériau poreux à l'humidité relative de l'environnement. Ces isothermes peuvent être déterminées à partir de la variation relative de masse des échantillons à des humidités relatives données.

Lorsqu'un matériau cimentaire partiellement saturé est en contact avec l'air ambiant, le CO₂ pénètre dans ce matériau par le réseau poreux et par les fissures, les hydrates CSH et Ca(OH)₂ réagissent avec le CO₂

atmosphérique pour former un nouveau composant plus dense et de ce fait, la microstructure du matériau est modifiée (Pihlajavaara 1968 ; Bier et al. 1987 ; Houst et Wittmann 1994). Ces réactions contribuent à la corrosion des aciers dans la structure par la chute du pH de la solution interstitielle. Cependant la vitesse de carbonatation dépend du degré de saturation du matériau, celle-ci ne se produisant pas dans un matériau cimentaire complètement saturé en eau ou totalement sec. Ainsi, une connaissance expérimentale de ces isothermes, à la fois en sorption et désorption avec un temps d'essai relativement court, revêt un intérêt dans la modélisation du comportement à long terme de ces matériaux poreux : connaître l'humidité relative dans le matériau nous permet de remonter au degré de saturation de celui-ci et de prédire par la suite la pénétration du CO₂ ou de différents agents agressifs.

2. Programme expérimental

2.1. Matériaux

Les matériaux utilisés sont fabriqués avec un ciment Portland CEM I. Trois types de matériaux ont été étudiés : un béton ordinaire de rapport E/C = 0,5 et des mortiers de rapport E/C = 0,5 et 0,7. Le tableau 1 regroupe l'ensemble des formulations utilisées, ainsi que la valeur de porosité mesurée par étuvage à 105°C.

Tableau 1. Formulations de béton et de mortiers utilisées.

Composant	Nature	Mortier 0,5	Mortier 0,7	BO 0,5
		Quantité (Kg/m ³)		
Ciment	CEM I 52.5 N	1350	1350	380
Sable	Siliceous [0-5 mm]	450	450	769
Gravillon	[6-14 mm]	-	-	1013
Eau	-	225	315	193
W/C	-	0,5	0,7	0,5
S/C	-	3	3	4,69
Porosité (%) à 105°C	-	19,8	24,7	15,3

2.2. Préparation des échantillons

Les matériaux sont fabriqués dans des moules en bois de 40x25x10 cm. Pour le gâchage, les constituants de chaque formulation sont introduits du plus gros au plus fin à l'intérieur d'un malaxeur d'une capacité totale de 160 litres. Le malaxage dure 1 minute à sec et se prolonge de 1 minute et 30 secondes durant lequel l'ajout de l'eau se fait progressivement, puis on effectue un raclage à la main pendant 30 secondes pour assurer l'homogénéité du mélange. Finalement un dernier malaxage pendant 30 secondes est opéré. Les moules sont remplis en deux couches successives, avec une vibration à l'aide d'une aiguille. La surface en contact avec l'air ambiant est protégée par une bâche plastique afin d'éviter une dessiccation surfacique initiale. Deux jours après le coulage, les échantillons ont été placés dans des cuves d'eau saturée en chaux et thermostatée à 20 °C dans le but de laisser les effets des retraits thermique et endogène se dissiper et assurer l'obtention d'une microstructure stabilisée (processus d'hydratation très avancé). Après un temps de maturation de 8 mois, deux carottes ont été réalisées et deux cylindres de diamètre 37,5 mm et de hauteur h=100 mm ont été alors obtenus. Ces échantillons sont ensuite placés sous eau de chaux pendant quelques jours selon l'ordre du passage au sciage. Le sciage des disques de 2 mm est réalisé à l'aide d'une scie à fil diamanté et sous eau pour éviter la dessiccation des disques, et est effectué à partir de 1 cm de la face supérieure du cylindre. Le nombre de disques retenu est de 10 par carotte, ce qui fait un nombre total de 20 disques par étude pour chaque matériau. Une saturation sous vide pendant 3 jours a été effectuée pour l'ensemble des disques avant de démarrer les essais de désorption, dans le but d'assurer une saturation complète.

2.3. Procédure expérimentale

Les expériences de désorption et d'adsorption de vapeur d'eau, ont été effectuées dans une enceinte climatique à une température de 20°C, où l'humidité relative sera contrôlée par l'enceinte. Les isothermes de désorption sont obtenus en plaçant les échantillons dans l'enceinte sous différentes humidités relatives fixées successivement à 95%, 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 40%, 30% et 12%. Une période d'une à 5 semaines par palier a été retenue pour le relevé de masse des échantillons selon l'humidité relative, à l'aide d'une balance de

résolution égale à 0.0001 g. A chaque fois une série de 10 disques est sortie de l'enceinte, qui ne sera pas exposée plus de 90 secondes à l'air ambiant pour limiter les perturbations hydriques lors de la mesure. Ces disques sont ensuite retournés à l'enceinte climatique, et après 5 minutes, une autre série de 10 disques sera de nouveau sortie de l'enceinte. Ces précautions permettent également de limiter la carbonatation des disques qui peut modifier leur réseau poreux et leur masse (Wu et al. 2014). Pour cette raison, une injection d'azote en continu est maintenue durant les expériences de désorption et d'adsorption dans l'enceinte climatique. La masse du premier disque de chaque série de mesure est mesurée 2 fois : une fois à la sortie de l'enceinte et une fois avant le retour à l'enceinte. Une variation de masse entre 0,2 et 0,6 mg est observée selon le type de matériau et le palier d'humidité, cette variation restant très inférieure à la variation de masse entre 2 mesures. Quand la masse de l'échantillon devient stable (ne varie pas de plus de 0,01 g entre deux mesures), l'équilibre hydrique est atteint, et la teneur en eau massique W ainsi que la saturation en eau S_w peuvent être calculées à partir de la variation relative de masse des échantillons selon les expressions :

$$S_w = \frac{m(HR;T) - m_{sec}}{m_{sat} - m_{sec}} \quad [1]$$

Où $m(HR;T)$ est la masse de l'échantillon à une température T donnée après stabilisation de masse à l'humidité relative HR , m_{sec} est la masse de l'échantillon sec et m_{sat} est la masse de l'échantillon saturé. A l'issue du palier de 12 % d'HR, la masse sèche des échantillons est obtenue après un séchage à 60 °C, 80°C, 90°C puis 105°C pour minimiser les gradients thermique tout en assurant une vidange complète des pores après une stabilisation de masse.

Finalement, les échantillons sont pris et placés ensuite de nouveau dans l'étuve à 20°C sous différentes humidités relatives fixées successivement à 12%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% et 90%, afin d'obtenir les isothermes d'adsorption. Ceci peut être considéré comme un cycle complet et couvre la totalité des humidités relatives. L'humidité relative de 100% est assurée par resaturation sous eau saturée en chaux.

3. Résultats et discussion

3.1. Perte relative de masse des matériaux sains

Le fait de travailler avec un grand nombre de disques (20 disques par matériau, issus de 2 carottes différentes), permet de négliger la variabilité intrinsèque (Wu 2014) des matériaux, et de montrer les évolutions moyennes des échantillons. Les figures 1 et 2, présentent les tendances moyennes de la variation relative de masse de 20 disques par étude.

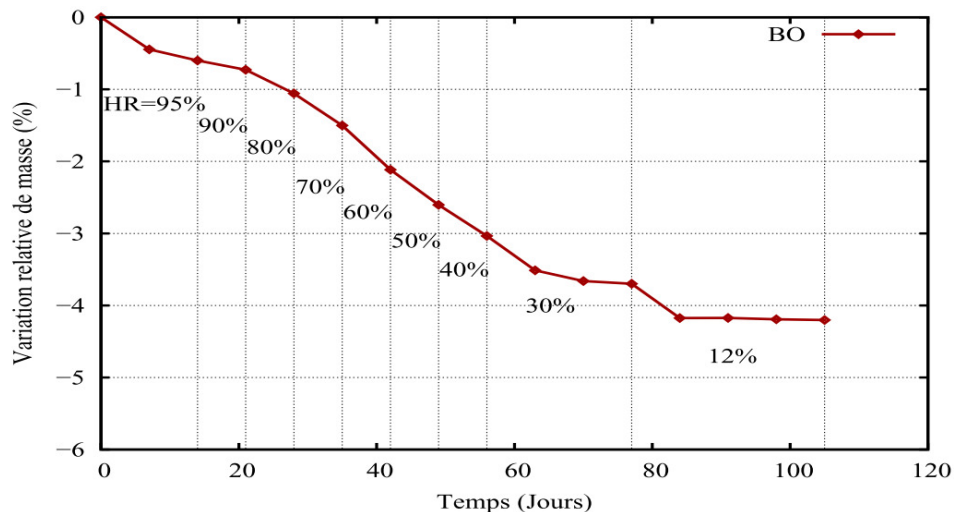


Figure 1. Cinétique de perte de masse des bétons ordinaires BO en fonction du temps.

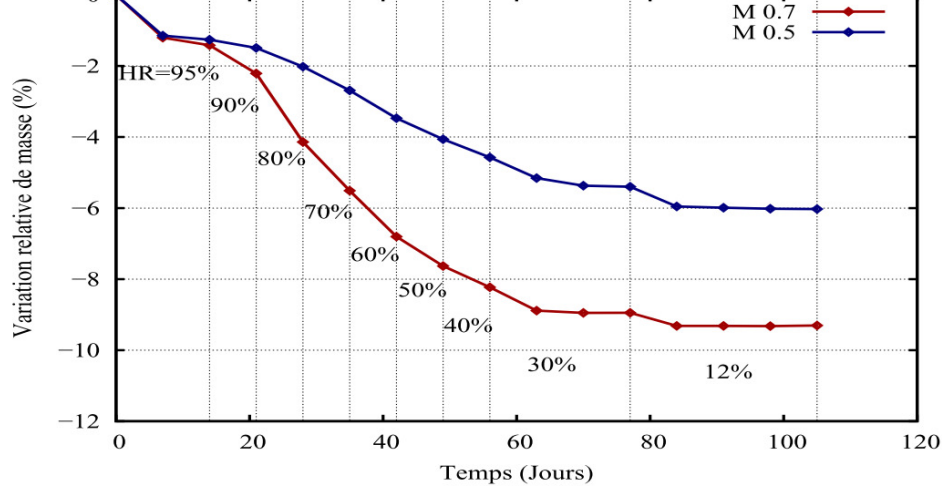


Figure 2. Cinétique de perte de masse des mortiers M 0,5 et M 0,7 en fonction du temps.

Même si l'équilibre hydrique n'est pas atteint au bout d'une semaine (ou plus selon les paliers), et notamment du fait des mécanismes diffusifs (qui ont des temps caractéristiques généralement plus importants que les mécanismes d'advection), un ralentissement marqué des cinétiques de désaturation est constaté dès la fin de la première semaine de séchage : un équilibre partiel (essentiellement lié à un ralentissement des phénomènes advectifs) est atteint. A minima ces résultats peuvent être utilisés pour réaliser une comparaison qualitative entre les différents matériaux. Conformément aux attentes, le protocole permet de mettre en évidence une perte de masse significativement plus importante pour les matériaux présentant le rapport E/C le plus élevé.

3.2. Gain relatif de masse des matériaux sains

Au cours du séchage et de la resaturation des matériaux cimentaires, des phénomènes d'hystérésis peuvent se produire, et modifient les courbes obtenues initialement en désorption. (Wu 2014) propose un protocole rapide de resaturation et montre qu'une période de 7 jours par palier est suffisante pour avoir un équilibre hydrique partiel à une humidité relative imposée pour un béton à haute performance (Andra). Ceci est appliqué sur des cycles de désaturation et resaturation rapide. L'un des objectifs de cette étude est de valider ce résultat pour les matériaux étudiés. Afin d'approcher au mieux l'équilibre hydrique, nous avons néanmoins retenu une période d'au moins 14 jours par palier, même si l'équilibre hydrique n'est pas atteint en particulier entre 40 et 70% d'humidités relatives. Les figures 3 et 4, présentent les cinétiques d'adsorption des différents matériaux étudiés.

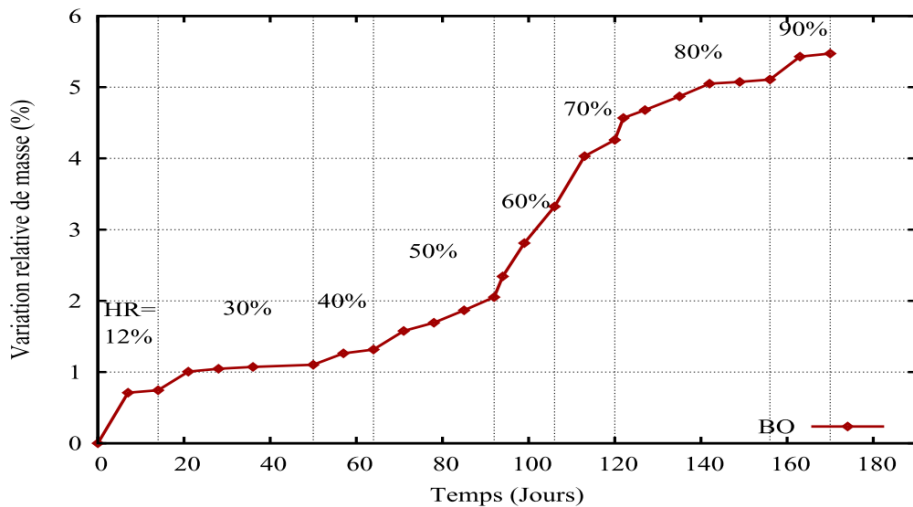


Figure 3. Cinétique de gain de masse des bétons ordinaires BO en fonction du temps.

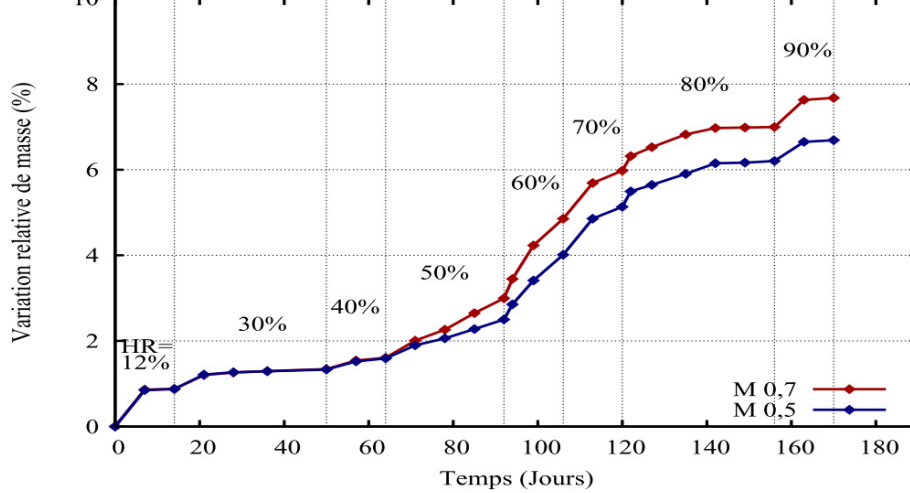


Figure 4. Cinétique de gain de masse des mortiers M 0,5 et M 0,7 en fonction du temps.

L'allure de ces cinétiques est qualitativement similaire. Nous constatons qu'une période de 7 jours est suffisante pour considérer l'équilibre atteint aux faibles humidités relatives. Cependant à partir de 40 %, la prise de masse s'amplifie et les pores proches de l'extérieur commencent à se remplir par condensation, alors que les pores plus en profondeur qui devraient être remplis ne le sont pas aussi facilement (cela nécessite des transferts par évaporation/condensation à l'intérieur du matériau). Ceci traduit que la cinétique d'adsorption de ces matériaux impose qu'il faut plus que 7 jours pour atteindre un équilibre à ces humidités relatives. Toutefois pour les faibles et les hautes humidités relatives, une période de 7 jours peut être considérée comme suffisante.

3.3. Perte relative de masse des matériaux carbonatés

Les matériaux carbonatés sont obtenus par carbonatation accélérée dans une enceinte en plexiglas (Polyméthacrylate de méthyle) avec une teneur en CO₂ et en N₂ égale à 50%. Ces matériaux ont subi un séchage préalable de 2 jours à 40°C, puis ils ont été placés pendant 7 jours à l'air ambiant avant la carbonatation, pour favoriser la pénétration du CO₂ à l'intérieur des matériaux (Thiery 2005). A l'issue du protocole de carbonatation, les disques sont placés de nouveau sous vide et sous eau saturée en chaux pour une resaturation complète avant le démarrage des essais de désorption. A l'arrêt de l'essai, les disques de mortier M 0,7 ont un état de carbonatation totale, les bétons BO présentent un état de carbonatation plus avancé que les disques de M 0,5, comme cela a pu être observé visuellement après l'injection de phénolphaléine.

La figure 5 présentent les tendances moyennes de la variation relative de masse des disques carbonatés.

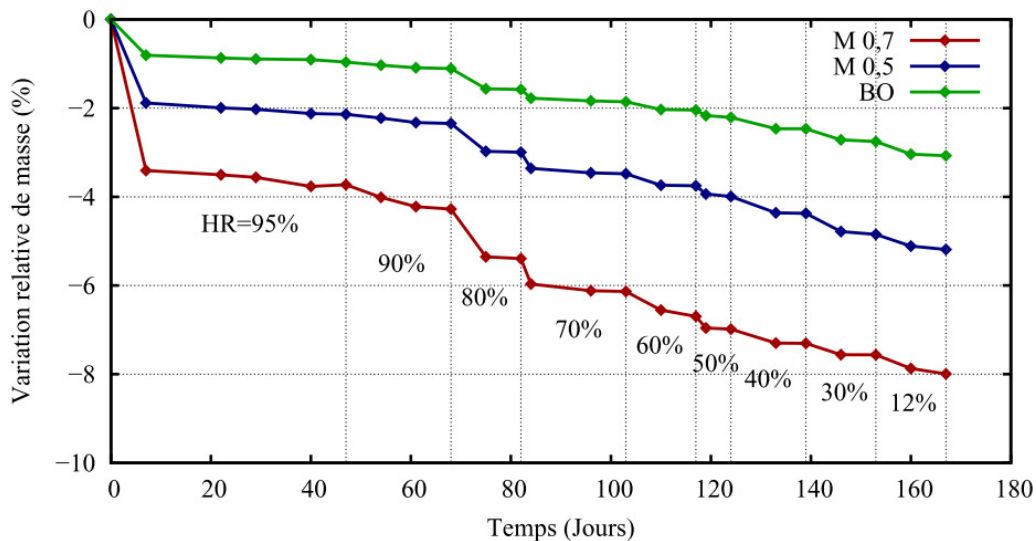


Figure 5. Cinétique de perte de masse des bétons BO et des mortiers M 0,5 et M 0,7 en fonction du temps.

Durant la carbonatation, la microstructure évolue, du fait du colmatage des pores. La décalcification des CSH et la dissolution partielle des CH favorise l'accès à un réseau poreux où l'eau sera plus accessible, favorisant donc les transferts hydriques, et permet de diminuer le temps d'obtention de l'équilibre hydrique. Une forte perte de masse est observée à l'humidité relative HR=95 % surtout à la première semaine par rapport aux matériaux sains, dû à la facilitation d'accès à l'eau qui se trouve dans un réseau de pores percolés qui se draine très rapidement. Nous pouvons signaler que les matériaux partiellement carbonatés perdent plus d'eau à l'humidité relative de 30 % par rapport aux matériaux qui sont complètement carbonatés. Elles montrent aussi qu'une période de 2 semaines par palier est suffisante pour atteindre cet équilibre hydrique.

3.4. Gain relatif de masse des matériaux carbonatés

La figure 6 présente les gains relatifs de masse des matériaux carbonatés.

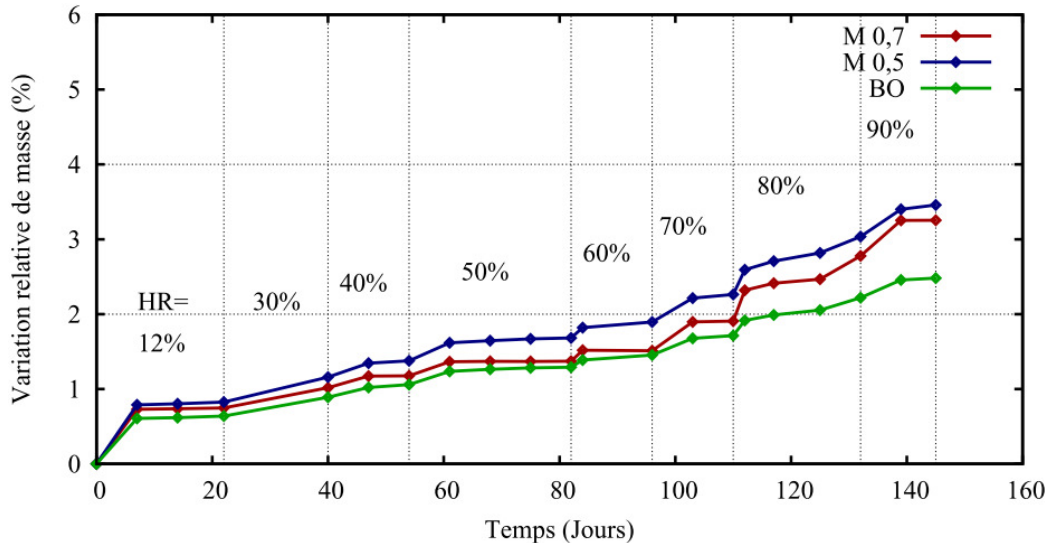


Figure 6. Cinétique de gain de masse des bétons et des mortiers M 0,5 et M 0,7 en fonction du temps.

Les graphiques de la figure 6 montrent que l'équilibre tend à s'établir au bout d'une semaine après le changement de la consigne d'humidité relative, et cela quelle que soit sa valeur. Cependant, à partir de 40%, la prise de masse s'amplifie et les pores proches de l'extérieur commencent à se remplir par condensation, alors que les pores plus en profondeur qui devraient être remplis ne le sont pas aussi facilement (cela nécessite des transferts par évaporation/condensation à l'intérieur du matériau). Ceci traduit que la cinétique d'adsorption de ces matériaux impose qu'il faut plus que 7 jours pour atteindre un équilibre à ces humidités relatives. Toutefois, pour les faibles et les hautes humidités relatives, une période de 7 jours peut être considérée comme suffisante pour atteindre un état d'équilibre partiel.

3.5. Isothermes de sorption: Premier cycle

Les graphiques de la figure 7 présentent les isothermes de désorption et d'adsorption de premier cycle superposées pour les matériaux sains et carbonatés.

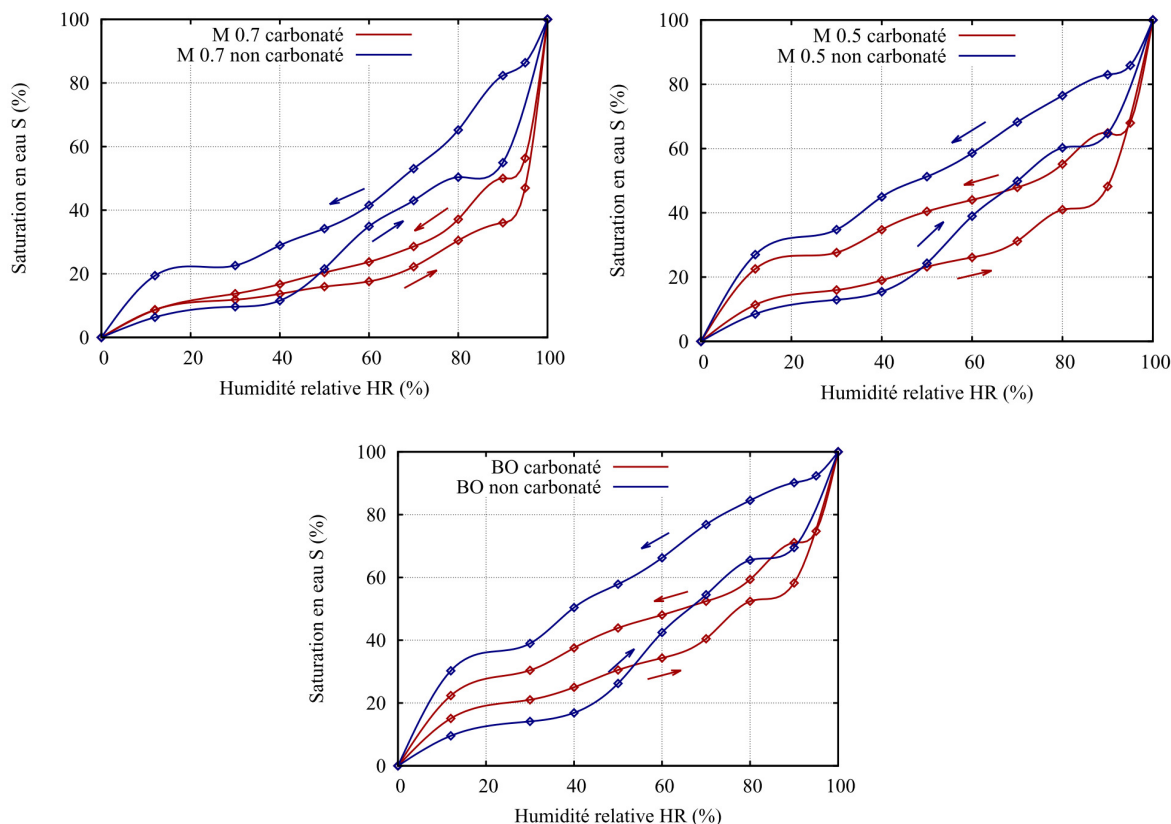


Figure 7. Isothermes de sorption du premier cycle complet des bétons et des mortiers M 0,5 et M 0,7.

La modification de la distribution poreuse après la carbonatation se traduit par une modification morphologique de l'isotherme de sorption du matériau carbonaté. Nous pouvons observer que l'angle de l'incurvation aux fortes humidités relatives (entre 95% et 100%) devient plus aigu après la carbonatation. Nous constatons ainsi que les phénomènes de condensation capillaire diminuent avec la carbonatation (Drouet 2010). Nous observons aussi que l'hystérésis est plus marquée dans le cas de l'échantillon sain et que dans le cas du matériau carbonaté : les deux isothermes 'désorption et adsorption' tendent à se rapprocher, à cause du réseau poreux mieux connecté de grand pores apparus avec la carbonatation, aussi du fait que l'équilibre hydrique semble être mieux approchés dans le cas des matériels carbonatés que dans le cas des matériels sains. Ce résultat peut être directement corrélé à la densification de la microstructure après la carbonatation, où l'accessibilité aux micropores est rendu difficile par la formation du carbonate de calcium.

4. Conclusions

Une étude des isothermes de désorption et d'adsorption a été réalisée pour des mortiers et des bétons sains et carbonatées. Ces isothermes ont été obtenus par méthode accélérée en réduisant le temps d'attente par palier d'humidités relatives. Les résultats ont montrés que la carbonatation tend à réduire le temps d'équilibre par palier (dans une première approche), cela peut être dû au fait qu'une partie d'eau reste piégée dans les pores à cause de la calcite formée par la carbonatation nécessitant un temps d'attente beaucoup plus important pour être évacuée. Le colmatage des pores d  à la carbonatation, et notamment le remplacement des hydrates CH et CSH par la calcite CaCO_3 engendre une nouvelle forme de porosité en supprimant une autre et la rend non connectée, ce qui se traduit par une modification des isothermes de sorption et désorption.

5. Bibliographie

[BIE 87] BIER T., KROPP J. et HILSDORF H.K., « Carbonation and realcalinisation of concrete and hydrated cement paste », MASO, J.C.  diteur : *Durability of Construction Materials*, p. 927-934, London-New York. Chapman and Hall, 1987.

- [BUR 05] BURLION N., BOURGEOIS F. et SHAO J.F., « Effects of desiccation on mechanical behaviour of concrete », *Cement and Concrete Composites*, vol. 27, n° 3, 2005, p. 367-379.
- [DRO 10] DROUET E., « Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques », *Ecole Normale Supérieure de Cachan, Thèse de doctorat, 2010*.
- [HOU 94] HOUST Y.F. et WITTMANN F.H., « Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 6, 1994, p. 1165-1176.
- [PIH 68] PIHLAJAVAARA S.E., « Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste », *Materials and Structures*, vol. 1, n° 6, 1968, p. 521-526.
- [POP 86] POPOVIC S., « Effects of curing method and moisture condition on compressive strength of concrete », *ACI Journal*, vol. 83, n° 4, 1986, p. 650-657.
- [THI 10] THIERY M., « Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires », *Ecole Nationale des ponts et chaussées, Thèse de doctorat, 2005*.
- [SAL 06] AL-SALEH S.A. et AL-ZAID R.Z., « Effects of drying conditions, admixtures and specimen size on shrinkage strains », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 10, 2006, p. 1985-1991.
- [WU 14] WU Q., ROUGELOT T., BURLION N. et BOURBON X., « Experimental investigation on the first desorption isotherm of a high performance concrete with thin sliced samples », *Construction and Building Materials*, vol. 72, 2014, p. 389-397.
- [WU 14] WU Q., « Isothermes de désorption de matériaux cimentaires : étude d'un protocole accéléré et estimation du VER », *Université de Lille 1, Thèse de doctorat, 2014*.