
Coefficient de diffusion du CO₂ de matériaux cimentaires à l'état sec : influence de la substitution du ciment par un laitier de haut fourneau et de la carbonatation accélérée

F. Gendron, Ph.Turcry, A. Aït-Mokhtar

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement (LaSIE), UMR 7356 CNRS, Université de La Rochelle, Avenue Michel Crépeau, 17042 La Rochelle, France, mail : fabien.gendron@univ-lr.fr

RÉSUMÉ. La substitution partielle du ciment Portland par un laitier de haut fourneau est une solution pour minimiser l'impact environnemental du matériau « béton ». Néanmoins, elle ne doit pas réduire la durée de vie des ouvrages en béton armé en dégradant la résistance à la carbonatation, phénomène le plus courant de vieillissement du béton. Le coefficient de diffusion du CO₂ gazeux est un paramètre clé pour modéliser la carbonatation. Dans la littérature, ce coefficient est déduit de relations empiriques élaborées dans le cas de matériaux au ciment Portland, a priori non valides pour des matériaux au laitier.

Nous présentons ici les résultats d'une campagne expérimentale menée sur différentes familles de matériaux cimentaires, formulés au ciment Portland et laitier de haut fourneau, carbonatés ou non. Après étuvage, ces matériaux ont été caractérisés à l'aide d'une cellule de diffusion du CO₂ développée dans cet objectif. Nos résultats mettent en évidence l'influence majeure de la nature du liant sur la diffusion gazeuse et montre qu'un modèle universel donnant le coefficient de diffusion en fonction de la simple porosité du matériau est peu envisageable.

ABSTRACT. The partial substitution of Portland cement by blast furnace slag is a solution to minimize the environmental impact of concrete. Nevertheless, this approach should not reduce the lifetime of reinforced concrete structures by degrading the resistance to carbonation, the most common phenomenon of concrete aging. The diffusion coefficient of gaseous CO₂ is a key parameter for modelling carbonation. In literature, this coefficient is often deduced from empirical relations elaborated for materials made with Portland cement. These relations are a priori not valid for materials made with slag.

We present here the results of an experimental campaign carried out on different cement materials, designed with Portland cement and blast furnace slag, carbonated or not. After oven-drying, these materials were characterized using a CO₂ diffusion cell developed for this purpose. Our results highlight the major influence of the binder nature on the gaseous diffusion and show that a universal model giving the diffusion coefficient as a function of the material porosity is hardly conceivable.

MOTS-CLÉS : matériaux cimentaires, diffusion gazeuse, carbonatation, CO₂, laitier de haut fourneau.

KEY WORDS: cementitious materials, gas diffusion, carbonation, CO₂, blast furnace slag.

1. Introduction

L'utilisation de sous-produits industriels, comme les laitiers de haut fourneau, en substitution partielle du ciment Portland doit permettre de réduire significativement l'impact environnemental des bétons (avec une réduction envisagée de 30 à 50% des émissions de gaz à effet de serre). Néanmoins, il convient aussi de considérer le vieillissement des ouvrages en béton armé : le remplacement même partiel du ciment Portland par des additions minérales ne doit pas réduire leur durabilité.

Parmi les phénomènes de vieillissement des structures en béton armé, la carbonatation est sans doute le plus courant, car il résulte de la fixation du dioxyde de carbone atmosphérique engendrant une baisse du pH de la solution interstitielle et augmentant le risque de corrosion de l'acier en raison de leur dépassement. Une manière d'évaluer la durabilité du béton armé consiste à modéliser le processus de carbonatation pour prédire son comportement à long terme.

Le coefficient de diffusion effectif du CO_2 gazeux est un paramètre clé de la carbonatation. Dans les modèles de la littérature, ce coefficient est déduit de relations empiriques. Par exemple, Thiery [THI 2005] propose une expression donnant le coefficient de diffusion en fonction de la porosité, du degré de saturation en eau et du coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air. Cette expression a été construite sur la base des essais de diffusion gazeuse sur mortiers au ciment Portland de Papadakis et al [PAP 1991]. Dans le cas de matériaux contenant des additions minérales, la relation entre coefficient de diffusion et paramètres microstructuraux doit être différente de celle calibrée pour des matériaux au ciment Portland. En effet, des additions telles que les laitiers de haut fourneau entraînent des propriétés bien différentes de celles obtenues dans le cas du ciment Portland [YOU 2011]. Par ailleurs, au-delà de l'influence du liant, la carbonatation a elle-même un effet sur la structure poreuse et donc sur les propriétés de transfert [AUR 2015].

La finalité de nos recherches est d'étudier et de modéliser le coefficient de diffusion du CO_2 de matériaux à forte teneur en laitier de haut fourneau. Nous présentons ici les résultats obtenus à l'aide d'une cellule de diffusion gazeuse développée au LaSIE dans la continuité des travaux de Namouniari [NAM 2016]. Suite à la description du dispositif expérimental, nous analysons les résultats d'une campagne expérimentale sur pâtes de ciment et mortiers, carbonatés ou non, qui sont comparés au modèle de la littérature cité précédemment.

2. Programme expérimental

Le dispositif expérimental sur la Figure 1 a été conçu pour déterminer le coefficient de diffusion effectif du CO_2 de pâtes de ciment et mortiers. Le dispositif est composé de deux chambres assemblées par vissage. Les échantillons étudiés sont de forme cylindrique de 30 à 68 mm de diamètre et de 5 à 30 mm d'épaisseur. Afin d'assurer une diffusion unidirectionnelle, un anneau de résine à prise rapide est moulé sur le pourtour de l'échantillon en laissant libres les faces planes.

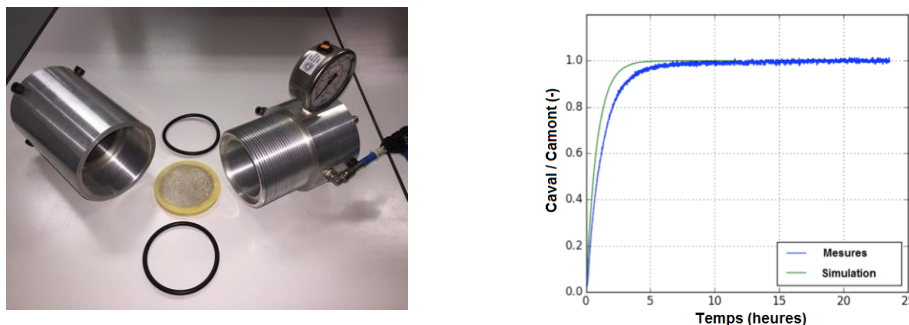


Figure 1. Vue d'ensemble du dispositif de diffusion et d'un échantillon (à gauche) et exemple d'évolution de la concentration en CO_2 dans la chambre en aval comparée à une évolution calculée avec la loi de Fick (à droite).

La cellule est dotée de sondes qui mesurent en continu la concentration en CO_2 dans les chambres en amont et aval du disque testé. La concentration en amont est maintenue constante par régulation à l'aide de la sonde et d'une électrovanne. En aval, la concentration en CO_2 est initialement nulle ($< 0,05\%$). Sous l'effet du gradient de concentration, le CO_2 diffuse à travers le disque. La Figure 1 donne un exemple d'évolution de la concentration en aval (rapportée à la concentration en amont). Le coefficient de diffusion est déterminé par analyse inverse en résolvant numériquement la seconde loi de Fick et en minimisant l'erreur entre évolution de concentration calculée et évolution mesurée.

Ce dispositif expérimental a été utilisé pour une campagne expérimentale sur des pâtes de ciment (CEM I 52,5) et des pâtes avec 75% de substitution massique du ciment par un laitier, formulées avec 3 rapports massiques eau/liant (E/L). Ont également été étudiés des mortiers formulés avec une proportion volumique de 50% de ces six pâtes. Dans la suite, les matériaux nommés « C » contiennent uniquement du CEM I, les matériaux nommés « L » contiennent du laitier. Dans les dénominations, le pourcentage désigne la proportion de pâte et le chiffre désigne 10E/L (par exemple le L6-50 nomme un mortier avec un rapport Eau/Liant de 0,6 et le C4-100 nomme une pâte de ciment CEM I avec un rapport Eau/Ciment de 0,4).

Tous les matériaux fabriqués ont été stockés au moins 6 mois en conditions endogènes pour assurer une hydratation quasi-complète du liant avant toute caractérisation. A l'issue de cette cure, une série d'échantillons a été séchée à 45°C et 50% HR puis placée à 20°C et 65% HR en enceinte de carbonatation accélérée à 50% de CO₂. A l'issue d'un suivi de masse, nous avons testé les échantillons totalement carbonatés. L'autre série d'essais a porté sur des matériaux non-carbonatés. Avant les essais de diffusion, les échantillons ont été étuvés à 105°C jusqu'à masse constante. Une campagne complète de caractérisation des 12 compositions a été faite pour déterminer la porosité accessible à l'eau selon la norme française NF P 18-459, la distribution de taille des pores par intrusion de mercure et la perméabilité au gaz. Notre but est de corrélérer les différents paramètres microstructuraux et la diffusion du CO₂.

3. Résultats et discussion

Lors de la carbonatation de matériaux cimentaires, des carbonates de calcium sont formés, avec pour conséquent l'augmentation du volume de la phase solide et une diminution de la porosité (Figures 2a et 3a).

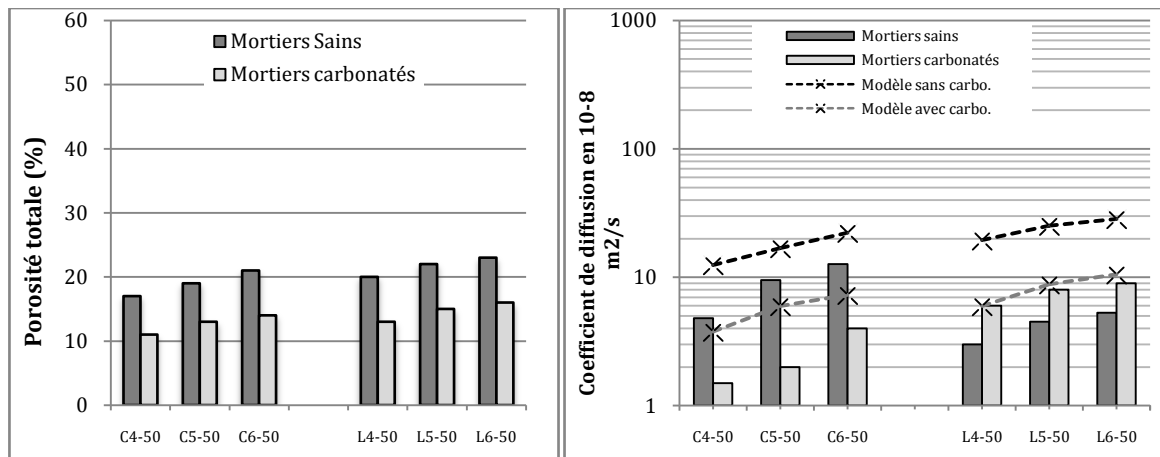


Figure 2.(a) Influence de la carbonatation sur la porosité et (b) sur le coefficient de diffusion du CO₂ des échantillons de mortiers

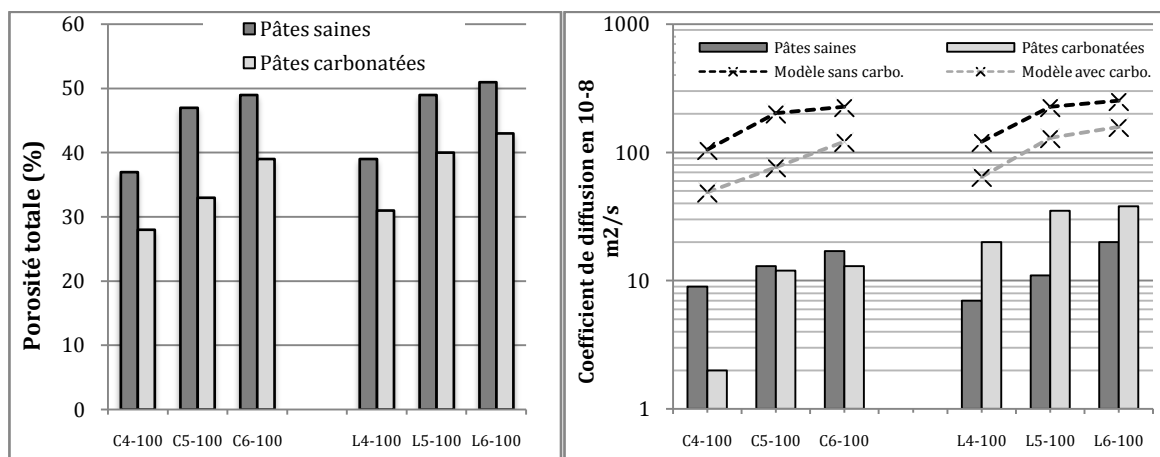


Figure 3.(a) Influence de la carbonatation sur la porosité et (b) sur le coefficient de diffusion du CO₂ des échantillons de pâtes

Sur les Figures 2b et 3b, sont donnés les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement (histogramme) et des coefficients calculés avec le modèle de Thiery, cité précédemment (courbes en pointillés). Dans le cas de matériaux secs, ce modèle s'écrit : $D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \phi^{2,74}$ où $D_{CO_2}^0$ est le coefficient de diffusion hors du milieu poreux. Pour chaque matériau, deux coefficients ont été calculés, en utilisant les porosités avant et après carbonatation accélérée.

Le modèle suggère que la porosité est la propriété qui contrôle directement la diffusion. De fait, les coefficients de diffusion sont bien croissants avec la porosité. Le rapport E/L affecte d'ailleurs comme attendu la propriété de transfert. Néanmoins, la corrélation entre porosité et coefficient de diffusion dépend fortement de la composition. A l'état sain, les matériaux au CEM I présentent des coefficients plus élevés que les matériaux aux laitiers, ce qui résulte du réseau poreux a priori plus tortueux de ces derniers. En outre, bien que plus significativement poreuses, les pâtes présentent des coefficients plus faibles que les mortiers, dont la porosité est sans doute plus connectée. Cela montre que la porosité seule ne peut être un bon indicateur de la diffusivité.

L'état de carbonatation joue aussi un rôle majeur. Dans le cas des matériaux au ciment Portland, la carbonatation provoque une diminution du coefficient de diffusion, bien corrélée à la diminution de porosité. A l'opposé, les matériaux au laitier voient leur coefficient augmenter alors que leur porosité diminue. La carbonatation de ces matériaux fait naître un réseau poreux plus grossier et mieux connecté [AUR 2015]. En outre, nos échantillons de pâtes au laitier présentaient une microfissuration bien visible, due aux retraits de séchage et carbonatation.

Au final, le modèle empirique surestime systématiquement le coefficient de diffusion. Dans le cas des pâtes, la différence va jusqu'à un facteur de 10, alors que pour les mortiers la surestimation est de l'ordre de 2 à 3. Rappelons que ce modèle a été calé, à l'origine, sur des résultats d'essais sur mortiers.

4. Conclusion

Nos résultats mettent en évidence l'influence majeure sur la diffusion gazeuse de la nature du liant et d'une carbonatation accélérée. Ils montrent aussi qu'un modèle universel donnant le coefficient de diffusion en fonction de la simple porosité du matériau est peu envisageable.

Pour autant, il convient de faire quelques remarques quant à notre étude. D'abord, le mode de séchage à 105°C peut endommager le matériau, en créant par exemple une microfissuration qui aura un impact direct sur la diffusion du CO₂. Ensuite, la carbonatation accélérée a été faite à une forte concentration en CO₂, qui, bien qu'utilisée dans la norme française, est connue pour modifier la structure poreuse de la matrice cimentaire. Enfin, nos résultats devront donc être confirmés dans le cas de matériaux partiellement saturés en eau.

5. Références

- [AUR 2015] AUROY M., POYET S., LE BECOP P., TORENTI J.M., CHARPENTIER Th., MOSKURA M., BOURBON X. "Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials", *Cement and Concrete Research*, 74, 2015, p. 44–58.
- [NAM 2016] NAMOULNIARA K., TURCRY Ph., AIT-MOKHTAR A., "Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials", *EJECE*, Vol. 20, 10 2016, p. 1183-1196
- [PAP 1991] PAPADAKIS V.G., VAYENAS C.G., FARDIS M.N. "Fundamental modelling and experimental investigation of concrete carbonation", *ACI Materials Journal*, vol. 88, n°4, 1991, p. 362-373.
- [THI 2005] THIERY M., *Modélisation atmosphérique des matériaux cimentaires, Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005.
- [YOU 2011] YOUNSI A., TURCRY P., ROZIERE E., AÏT-MOKHTAR A., LOUKILI A., « Performance-based design and carbonation of concrete with high flyash content », *Cement and Concrete Composites*, vol. 33, 2011, p. 993-1000.