
Influence du degré de saturation en eau sur la carbonatation des bétons : étude expérimentale sur pâtes de ciment

Ph. Turcry, A. Aït-Mokhtar, K. Namoulniara, F. Gendron

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 : philippe.turcry@univ-lr.fr.

RESUME. La carbonatation par fixation du CO_2 atmosphérique est l'un des vieillissements les plus courants des structures en béton armé. Nous présentons ici une campagne expérimentale sur pâtes de ciment, associant suivis de masse et analyses thermogravimétriques, qui nous fournit des informations sur les cinétiques de carbonatation. Deux pâtes ont été étudiées : l'une ne contenant que du ciment CEMI, l'autre un mélange de laitier de haut fourneau et de ciment. Ces pâtes ont été équilibrées à différentes humidités relatives sur une longue période puis soumises à une carbonatation accélérée.

Une bonne corrélation entre prise de masse et variation de concentration en CO_2 a été observée pour la pâte au CEMI. Au contraire, l'évolution massique de la pâte au laitier n'est pas uniquement due à la fixation du CO_2 mais également à un séchage, à cause de modifications des propriétés microstructurales. Une bonne corrélation a été observée également entre les variations de concentration de portlandite et celles des carbonates, sans influence notable de l'état hydrique ni du temps. Pour la pâte au CEMI, les carbonates de calcium proviennent en majorité de la portlandite, qui se carbonate environ 10 fois plus vite que les CSH. Pour la pâte au laitier, les carbonates sont formés en majorité à partir des CSH. Les carbonates des deux pâtes présentent des morphologies bien différentes. Le degré de carbonatation est beaucoup plus élevé pour la pâte au laitier que pour la pâte au CEMI. L'influence de l'état hydrique est plus faible pour la pâte au laitier.

A partir de l'évolution des concentrations en CO_2 , nous avons montré l'influence du degré de saturation initiale sur la vitesse de production de carbonates. Ces vitesses sont inférieures à celles issues d'un modèle de la littérature calé sur des données de carbonatation accélérée.

ABSTRACT. Carbonation by fixation of atmospheric CO_2 is one of the most common ageing of reinforced concrete structures. We present here an experimental campaign carried out on cement pastes, combining mass measurement and thermogravimetric analyzes, which gives us information on carbonation kinetics. Two cement pastes were studied: one containing only CEMI cement, the other a mixture of blast furnace slag and cement. These pastes were conserved at different relative humidities over a long period and then submitted to accelerated carbonation.

A good correlation between mass gain and CO_2 concentration variation was observed for the CEMI paste. On the contrary, the mass evolution of the slag paste is not only due to CO_2 fixation but also to drying. A good correlation was also observed between the variations of portlandite concentration and those of the carbonates, without any significant influence of the water saturation state or of the time. For CEMI paste, calcium carbonates mostly come from portlandite, which carbonates about 10 times faster than CSH. For the slag paste, the carbonates are formed predominantly from CSH. The carbonates of the two pastes have very different morphologies. The degree of carbonation is much higher for slag paste than for CEMI one. The influence of the water saturation degree is lower for the slag material.

From the evolution of CO_2 concentrations, we have shown the influence of the initial degree of saturation on the carbonation kinetics. These are lower than those calculated from a literature model based on accelerated carbonation data.

MOTS-CLÉS : carbonatation, état hydrique, cinétique chimique, laitier de haut fourneau.

KEY WORDS : carbonation, hydric state, chemical kinetics, ground granulated blast furnace slag.

1. Introduction

La carbonatation du béton est une fixation par le matériau du CO₂ atmosphérique qui acidifie la matrice cimentaire. A l'échelle d'une structure en béton armé, la carbonatation provoque un risque de corrosion des aciers. La vitesse de carbonatation est contrôlée par la diffusion du CO₂ gazeux dans la porosité mais aussi par les cinétiques de dissolution et réaction du CO₂ et des phases minérales dans l'eau interstitielle.

L'état hydrique du matériau a une influence majeure sur la carbonatation [VER 58]. Un béton saturé en eau se carbonate très peu car la diffusion du CO₂ est empêchée ; un béton sec ne se carbonate pas, car les réactions chimiques se font en phase aqueuse. La vitesse de carbonatation est en général maximale lorsque le béton est à l'équilibre avec une ambiance entre 50 et 60% d'humidité relative (HR). Si l'influence de la teneur en eau est bien connue, on peut néanmoins noter que la plupart des résultats de la littérature porte sur des bétons au ciment Portland et très peu sur des bétons à faible dosage en clinker. En outre, comme l'analyse Drouet, l'équilibre hydrique du matériau avec l'ambiance n'est pas toujours correctement prouvé par les auteurs [DRO 2010]. Enfin, les études sont menées sur des échantillons de volume représentatif du béton, ce qui permet difficilement de découpler les phénomènes, diffusion et réactions chimiques, et d'appréhender l'influence du degré de saturation en eau sur chacun d'eux séparément.

Dans le travail présenté ici, nous nous intéressons à l'influence de l'état hydrique de pâtes de ciment sur les cinétiques chimiques de carbonatation accélérée [NAM 15]. Deux pâtes font l'objet de l'étude : l'une contenant un ciment Portland, l'autre un liant à forte teneur en laitier de haut fourneau. Pour satisfaire la condition d'équilibre hydrique avant carbonatation, des échantillons de petites dimensions ont été conservés sur 18 mois à différentes HR, puis placés dans des enceintes de carbonatation accélérée à une même HR. Le suivi de la carbonatation des échantillons a été réalisé par des mesures de masse et des analyses thermogravimétriques (ATG). Après l'exposition du programme expérimental, les résultats de cette campagne sont présentés, discutés et comparés aux résultats d'un modèle.

2. Programme expérimental

La pâte, nommée C4, contenant un ciment CEMI 52,5 a un rapport massique eau/ciment de 0,4. La seconde pâte, L3, contient un mélange de laitier granulé de haut fourneau et de CEMI 52,5, dont les proportions massiques sont respectivement 75 et 25% dans le liant. Le rapport eau/liant de la pâte L3 est de 0,32. Des prismes 4x4x16 cm ont été fabriqués avec ces deux pâtes puis conservés sous eau pendant environ 2 ans. Après cette période, les pâtes présentent des porosités accessibles à l'eau identiques de 36%. A partir des prismes, des lamelles de dimensions 3x10x40 mm ont été obtenues par sciage, puis placées à 20°C dans cinq dessiccateurs à différentes HR : 12, 33, 50, 65 et 90%. Ces ambiances ont été assurées par des solutions salines. Des granulés de chaux sodée ont également été placés dans les dessiccateurs pour absorber le CO₂ et minimiser la carbonatation « naturelle » pendant la mise à l'équilibre hydrique. Cette dernière, déterminée par un suivi de masse, a pris plus d'un an.

Une fois l'équilibre hydrique atteint (selon un critère sur la variation relative de masse), les lamelles ont été redécoupées à l'aide d'une pince coupante en fragments de dimensions 3x4x10 mm. Ces échantillons ont été placés dans des enceintes de carbonatation à une même HR que celle de la phase d'équilibrage. Au total, 250 échantillons ont été mis en carbonatation, c'est-à-dire 25 échantillons par HR et par pâte. Dans les enceintes de carbonatation, la concentration volumique en CO₂ a été régulée à 50%, ce qui correspond à la valeur utilisée pour l'essai de carbonatation accélérée couramment pratiqué en France.

Durant la carbonatation, la fixation du CO₂ par la matrice cimentaire engendre un gain de masse que l'on a cherché à mettre en évidence par des pesées réalisées environ 2 fois par semaine pendant les deux premières semaines, puis 1 fois par semaine jusqu'à 6 semaines d'essai. Une dernière pesée a été effectuée après environ 4,5 mois de carbonatation.

A différentes échéances, trois échantillons par pâte destinés à une ATG ont été retirés de chaque enceinte de carbonatation et placés dans des flacons contenant une solution alcaline de NaOH/KOH. Juste avant l'ATG, les échantillons, ayant séjourné deux jours au minimum dans la solution de conservation, sont pesés. Une pesée hydrostatique est également réalisée pour déterminer leur volume et leur masse volumique. Les échantillons sont ensuite réduits en poudre dans un mortier en agate. Un mélange homogène de 100 mg, qui représente plus du tiers de la masse de l'échantillon d'origine, est utilisé pour le dosage des hydrates et des carbonates de calcium par ATG. Celle-ci est réalisée à sous argon à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Notons que la connaissance de la masse volumique nous permet d'exprimer les quantités mesurées par ATG en fonction du volume des échantillons (en mol/cm³ ou mg/cm³).

3. Résultats et discussion

Le mode de préconditionnement utilisé pour étudier l'influence de la teneur en eau sur la carbonatation a ses limites. De fait, la durée de mise à l'équilibre est très longue. En outre, nous n'avons pas réussi pendant cette période à empêcher une carbonatation « naturelle » des échantillons, certes très réduite. Cette campagne expérimentale fournit néanmoins de nombreuses informations sur les cinétiques de carbonatation.

Malgré la dispersion des résultats, des variations de masse significativement différentes selon l'humidité sont observées (Figure 1). Les gains de masse les plus faibles sont obtenus à 90% HR. Cela signifie une faible carbonatation due à un degré de saturation trop élevé pour permettre la diffusion du CO_2 . De même, les variations de masse à 12% HR sont faibles, ce qui témoigne a priori d'un manque d'eau disponible pour la carbonatation. L'influence de l'HR est surtout marquée pour la pâte C4. La pâte L3 connaît une variation de masse plus lente que la pâte C4 sans le plafonnement observé pour cette dernière.

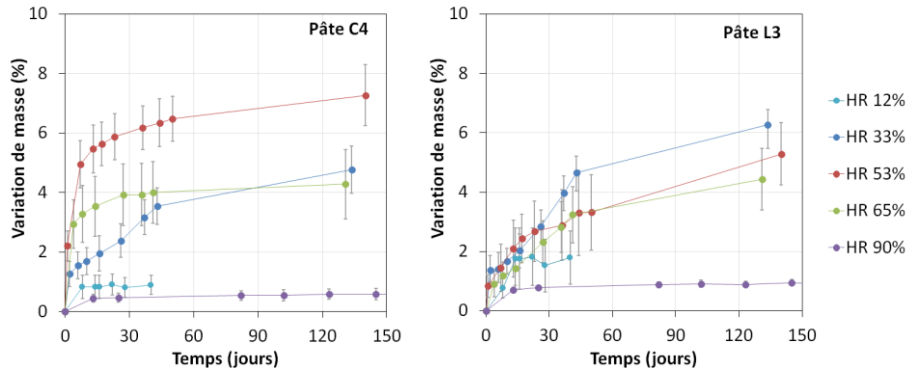


Figure 1. Variations de masse durant la carbonatation des pâtes C4 et L3 sous différentes HR.

Pour la pâte C4, le gain de masse s'explique principalement par la fixation de CO_2 (Figure 2). Au contraire, l'évolution de la masse de la pâte L3 résulte aussi d'un séchage a priori dû à sa carbonatation plus lente et une modification importante de ses propriétés microstructurales (capacité de rétention d'eau et perméabilité).

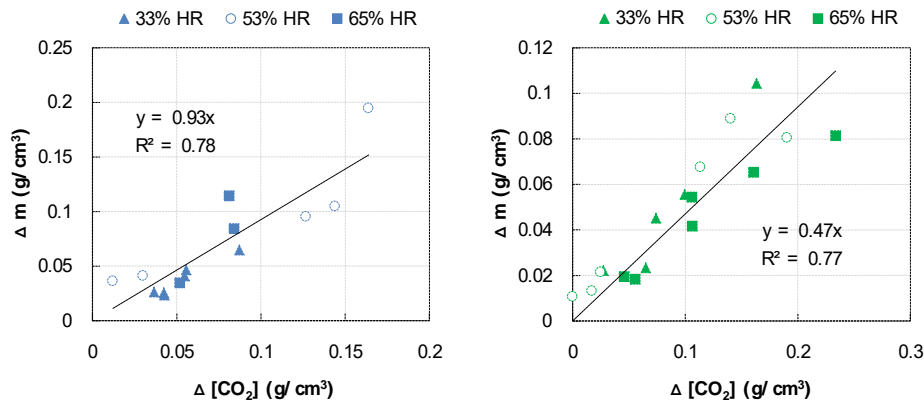


Figure 2. Corrélation entre variations de masse volumique et variations de concentration en CO_2 déterminées par ATG des pâtes C4 (à gauche) et L3 (à droite).

Une bonne corrélation a été observée entre les variations de concentration en portlandite et celles des carbonates de calcium, pour les deux pâtes, sans influence notable de l'état hydrique ni du temps (sur les 40 premiers jours de carbonatation accélérée). Pour la pâte C4, le CaCO_3 provient en majorité de la portlandite, qui se carbonate environ 10 fois plus vite que les CSH. A l'opposée, les carbonates proviennent en majorité des silicates de calcium hydratés pour la pâte L3. Les différences de cinétiques de carbonatation entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CSH sont pour ce matériau plus faibles que dans le cas de la pâte au CEM I. En outre, les résultats d'ATG suggèrent des différences de morphologie des carbonates produits dans la pâte L3 et ceux dans la pâte C4. Enfin,

le degré de carbonatation à l'issue de l'investigation est beaucoup plus élevé pour la pâte au laitier (entre 40 et 60% environ des hydrates sont carbonatés) que pour la pâte au CEMI.

Pour aller plus loin dans l'analyse des résultats, nous pouvons supposer que les vitesses de carbonatation observées ont été contrôlées par les phénomènes chimiques (dissolution des espèces, réactions) et non par la diffusion du CO_2 (hormis pour les échantillons conservés à 90% HR). En effet, étant donnée la taille millimétrique des échantillons, le temps caractéristique de la diffusion, que nous pouvons calculer à l'aide d'un modèle de diffusivité de la littérature, est bien plus faible que les durées de carbonatation expérimentales [NAM 16].

Sur cette hypothèse, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus avec un modèle de la littérature [THI 07] qui prend en compte l'influence du degré de saturation sur les cinétiques chimiques à l'aide d'une simple fonction linéaire. Sur la figure 3 sont tracées en fonction du degré de saturation (S) les vitesses de carbonatation ainsi calculées et les vitesses initiales déduites des ATG (production de CaCO_3). Les vitesses calculées sont bien plus élevées que les vitesses mesurées. L'influence du degré de saturation doit donc être modélisée avec d'autres expressions. A titre d'exemple, le modèle tel que celui proposé par Bazant semble plus approprié [BAR 04].

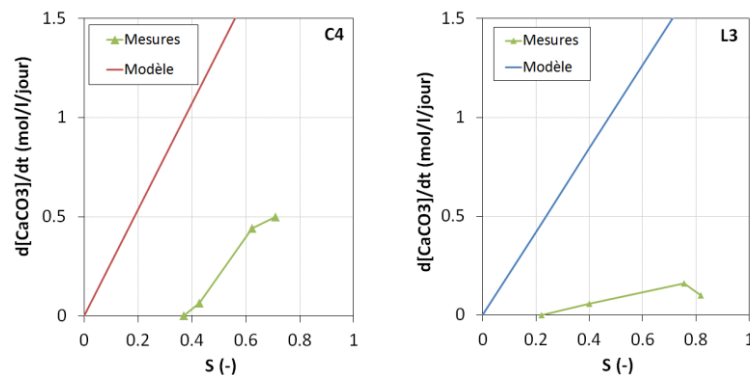


Figure 3. Vitesses de carbonatation calculées et vitesses déduites des ATG en fonction du degré de saturation en eau des pâtes C4 (à gauche) et L3 (à droite).

4. Conclusion

Si les données acquises lors de cette campagne expérimentale sont intéressantes et la méthode d'investigation est prometteuse, cette dernière devra encore être améliorée. Pour réduire la durée de préconditionnement, la réduction de la taille des échantillons est sans doute la solution la plus simple, d'autant que cela fournirait aussi un moyen de découpler encore plus sûrement diffusion et réactivité chimique. L'état de carbonatation des échantillons, notamment sa répartition spatiale, pourra être investiguée avec d'autres techniques, comme la spectroscopie Raman ou la diffraction de rayons X, techniques bien adaptés à des échantillons de petite taille. Cela permettrait de mettre en évidence la manière dont progresse la carbonatation au sein des échantillons.

5. Bibliographie

- [BAR 04] BARY B., SELIER A., "Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete", *Cement and Concrete Research*, 34, 2004, p. 1859–1872
- [DRO 10] DROUET E., *Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques*, Thèse de Doctorat de l'ENS Cachan, 2010.
- [NAM 16] NAMOULNIARA K., TURCRY Ph., AIT-MOKHTAR A., "Measurement of CO_2 effective diffusion coefficient of cementitious materials", *EJECE*, 20 (10), 2016, p. 1183-1196.
- [NAM 15] NAMOULNIARA K., *Etude expérimentale de la diffusion du CO_2 et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker*, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2015.
- [THI 07] THIERY M., VILLAIN G., DANGLA P., PLATRET G., "Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics", *Cement and Concrete Research*, 37 (7), 2007, p. 1047-1058.
- [VER 58] G. VERBECK G., "Carbonation of hydrated Portland cement", *ASTM Special Technical Publication*, 205, 1958, p. 17-36.