
Etude physico-chimique du transfert de dioxyde de carbone dans les matériaux cimentaires insaturés

Achour Mohamad^{1*}, Amiri Ouali¹, Bignonnet François¹, Rozière Emmanuel²

¹ Université de Nantes, GeM, Institut de recherche en génie civil et mécanique, France

58 Rue Michel Ange, 44600 Saint-Nazaire * mohamad.achour@univ-nantes.fr

² Ecole Central de Nantes, GeM, Institut de recherche en génie civil et mécanique, France

1 Rue de la Noë, 44321 Nantes

RÉSUMÉ. La corrosion des aciers peut être due au processus de carbonatation du béton induite par la baisse du pH de la solution porale. Ce papier propose un modèle physico-chimique pour décrire la pénétration du dioxyde de carbone durant la phase d'initiation de la corrosion des aciers. Cette pénétration peut être due à la présence d'une solution multi-espèces depuis la dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans l'eau jusqu'à la précipitation de la calcite. Des réactions de dissolution et de précipitation entre les hydrates et la solution porale sont mises en évidence pour décrire le processus de carbonatation du béton. Après avoir identifié tous les paramètres d'entrée, le modèle est utilisé pour prédire la teneur des hydrates du béton, l'évolution de la porosité et de l'état hydrique du béton et ainsi la concentration des espèces ioniques dans la solution porale. Plusieurs applications du modèle sont détaillées et des comparaisons avec des résultats expérimentaux issus de la littérature sont présentées.

MOTS-CLÉS : carbonatation, modélisation physico-chimique, multi-espèces, corrosion.

ABSTRACT. The corrosion of steels can be due to the carbonation process of the concrete, which is responsible for decreasing of the pH and consequently the depassivation of the steels. This paper proposes a physicochemical model to describe the penetration of carbon dioxide in the first period of steel corrosion. This penetration can occur a multi-species solution since the dissolution of carbon dioxide from the air to the pore solution and till the formation of the calcite. The physico-chemical reactions of dissolution and precipitation between the hydrates and the porale solution of concrete are presented to describe the process of carbonation of concrete. After identifying all the input parameters, the model is used to predict the solid amount of hydrates in concrete, the evolution of the porosity and the hydric state of concrete also the concentration of ionic species in the pore solution. Several applications of the model are detailed and comparisons with experimental results from the literature are presented.

KEY WORDS: carbonation, physico-chemical modelling, multi-species, corrosion.

1. Introduction

Les ouvrages en béton armé sont exposés à une atmosphère partiellement saturée en vapeur d'eau et sont sensibles à la pénétration du dioxyde de carbone. La pénétration du dioxyde de carbone conduit à une chute de pH de la solution interstitielle qui se trouve dans les pores des bétons et protège l'acier de la corrosion. L'objectif de cette étude est de fournir une modélisation physico-chimique permettant de quantifier la variation de la teneur des solides dans le béton, sa porosité et son état hydrique pendant le processus de carbonatation [ACH 18]. Cette modélisation se veut la plus exhaustive en considérant le milieu multi-ionique dans la solution porale.

Beaucoup des travaux considèrent dans leurs modèles le transfert de dioxyde de carbone basé sur la loi de Fick qui ne considère pas les réactions physico-chimiques entre les hydrates du béton et la phase aqueuse [YU 87]. D'autres travaux considèrent ces réactions [PAP 91], [BAK 93], [SAE 95] depuis la dissolution du dioxyde de carbone de l'air dans la solution porale mais ne considèrent ni l'effet de la variation du degré de saturation en eau ni la variation de la porosité. Thiéry [THI 05] a développé un modèle qui considère les aspects physico-chimiques pendant la carbonatation du béton ainsi que l'évolution de sa porosité et de son état hydrique, mais le transfert multi-ionique est simplifié. Le modèle développé dans ce papier étudie le mécanisme physico-chimique du transfert de dioxyde de carbone dans le béton en considérant la présence de plusieurs espèces ioniques.

2. Modélisation numérique

2.1 Transfert du dioxyde de carbone

La pénétration de dioxyde de carbone se résume par les équilibres thermodynamiques qui existent entre les phases solides et la solution interstitielle du béton [THI 05]. Seuls la portlandite et les CSH sont considérées comme phases solides dans le béton. Lors des réactions de dissolution et de précipitation, la porosité (ε) évolue. Pour faciliter la modélisation on considère une dissolution instantanée des hydrates. Le tableau ci-dessous résume la loi d'évolution de la porosité $\Delta\varepsilon$, les cinétiques chimiques et les équilibres thermodynamiques de la carbonatation du béton.

Tableau 1. Cinétiques chimiques, équilibres thermodynamiques du transfert de dioxyde de carbone dans le béton et loi d'évolution de la porosité [THI 05].

Cinétiques chimiques	Évolution de la porosité	Équilibres Thermodynamiques
$\delta_{\text{CSH}}^0 = \frac{\partial S_{\text{CSH}}}{\partial t}$ $\delta_{\text{CSH}}^0 = \frac{1}{3} \frac{\partial S_{\text{CaCO}_3\text{-CSH}}}{\partial t}$ $\delta_{\text{CSH}}^0 = 3 \frac{\partial S_{\text{SH(gel de silice)}}}{\partial t}$ $\delta_{\text{CaOH}_2}^0 = \frac{\partial S_{\text{Ca(OH)}_2}}{\partial t} =$ $-X_p^0 \frac{1}{1 + \frac{h}{D} \frac{R_p(\gamma)}{R_c(\gamma)} (R_c(\gamma) - R_p(\gamma))}$ <p>$S_{\text{Ca(OH)}_2}$ est la teneur en portlandite (mol/L), $R_p(\gamma)$, $R_c(\gamma)$, X_p^0, h et D sont des paramètres qui dépendent de la portlandite.</p>	$\Delta\varepsilon = \bar{V}_{\text{NaCl}} C_{\text{NaCl}} + \bar{V}_{\text{CaCO}_3} S_{\text{CaCO}_3}$ $- \bar{V}_{\text{CaOH}_2} (S_{\text{CaOH}_2}^0 - S_{\text{CaOH}_2})$ $+ \Delta \bar{V}_{\text{CSH}} (S_{\text{CSH}}^0 - S_{\text{CSH}})$ <p>\bar{V}_{NaCl}, C_{NaCl}, $S_{\text{CaCO}_3}^0$, S_{CSH} et $\Delta \bar{V}_{\text{CSH}}$ sont respectivement le volume molaire et la concentration du NaCl, la teneur initiale et instantanée de CSH et la variation du volume liée à la carbonatation d'une mole de CSH.</p>	$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_H [\text{CO}_2]$ $[\text{HCO}_3^-] = K_1 [\text{OH}^-] [\text{H}_2\text{CO}_3]$ $[\text{CO}_3^{2-}] = K_2 [\text{OH}^-] [\text{HCO}_3^-]$ $K_p = [\text{Ca}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$ $K_c = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$ $K_e = [\text{OH}^-] [\text{H}^+]$

K_H , K_1 , K_2 , K_E , K_p , et K_c sont les constantes d'équilibres des réactions de carbonatation du béton.

Le transport du dioxyde de carbone est considéré diffusif à travers la phase gazeuse. L'expression du flux molaire du dioxyde de carbone est donnée par l'équation suivante où S_e est le degré de saturation.

$$J_{\text{CO}_2} = -D_{\text{CO}_2}(\varepsilon, S_e) \text{grad}[\text{CO}_2] \quad [1]$$

Thiery [THI 05] a calé le coefficient de diffusion du dioxyde de carbone en comparant ces résultats numériques avec ceux des essais expérimentaux de Papadakis [PAP 99]. Il a obtenu l'équation ci-dessous que nous utiliserons dans cette modélisation:

$$D_{CO_2} = D_{CO_2}^0 \varepsilon^{2.74} (1 - S_e)^{4.2} \quad [2]$$

2.2 Transfert ionique et d'humidité

Le transfert des ions dans la solution interstitielle est modélisé par l'équation de Nernst Planck:

$$J_i = -D_i \left[\text{grad} C_i + \frac{z_i F}{RT} C_i \text{grad} \Psi + C_i \text{grad} (\ln Y_i) \right] + C_i V \quad [3]$$

Où J_i , D_i , C_i , z_i et Y_i sont respectivement le flux (mol/m²/s), le coefficient de diffusion effectif (m²/s), la concentration (mol.m⁻³), la valence et le coefficient d'activité de l'ion i . F est la constante de Faraday (C.mol⁻¹), R est la constante des gaz parfaits (J.mol⁻¹.K⁻¹), Ψ est le potentiel électrostatique (V) et V est la vitesse de convection.

Le moteur du transfert hydrique est modélisé en termes de diffusion, convection et un terme source qui est en relation avec la formation de l'eau lors de la carbonatation du béton.

$$\frac{\partial S_e}{\partial t} = -\frac{K_e K_{re}}{\varepsilon \mu_e} \frac{\partial P_c}{\partial S_e} \text{grad} S_e + \frac{R_a D_{va}}{\rho_e} \frac{\partial \rho_v}{\partial S_e} \text{grad} S_e - \frac{M_{H_2O}}{\rho_e} \frac{\partial S_{CaOH_2}}{\partial t} \quad [4]$$

K_e , K_{re} , R_a , D_{va} , P_c , μ_e , M_{H_2O} et ρ_e sont la perméabilité intrinsèque et relative à l'eau, la résistance à l'air le coefficient de diffusion de la vapeur, la pression capillaire, la viscosité et la masse molaire et la masse volumique de l'eau. Les 5 premiers termes se calculent en fonction de la porosité et du degré de saturation (S_e). L'isotherme de Van Genuchten est prise en compte par la détermination de la perméabilité relative à l'eau en fonction de la teneur en eau et en fonction de la porosité.

3. Résultats et discussion

Le modèle numérique est implémenté dans un code de volume fini pour résoudre les équations. L'application est faite en premier temps sur une pâte de ciment de la littérature afin de prédire ses teneurs en hydrates, sa porosité et son état hydrique pendant la carbonatation. Ce béton possède les caractéristiques suivantes :

Tableau 2. Les propriétés de la pâte de ciment utilisées dans les simulations.

Propriétés	Pâte de ciment
Rapport eau/liant	0,57
Porosité à l'eau	46%
Degré de saturation dans la pâte	63,2%
Perméabilité à l'eau	7×10^{-22} m ²
Teneur en portlandite initiale	27% de la masse du ciment
Teneur en CSH initiale	51% de la masse du ciment

La pâte de ciment est soumise à la carbonatation pendant 28, 90 et 337 jours avec une concentration de dioxyde de carbone imposée de 3%. Les isothermes de sorption et de désorption sont modélisées en fonction de l'isotherme de Van Genuchten. Le modèle regroupe tous les hydrates consommés, les produits formés et la variation de la porosité dans le béton. La figure ci-dessous illustre la teneur en portlandite pendant la carbonatation.

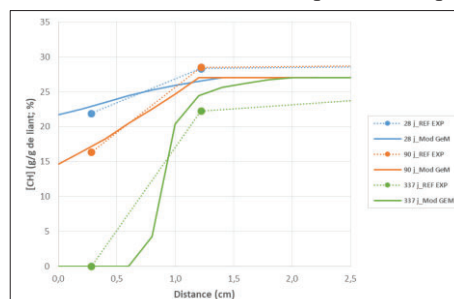


Figure 1. Profils de portlandite dans la pâte de ciment : comparaison avec les résultats expérimentaux.

La réaction des ions carbonates avec les ions calciums libérés par la dissolution de la portlandite et la carbonatation des CSH entraîne une baisse du pH. Ces produits d'hydratation se dissolvent pour ajuster le pH de la solution. En outre, de nouveaux produits sous forme de gel de silice et de la calcite se précipitent sur les hydrates. La formation de ces produits induit une variation de la porosité de la pâte de ciment. Cette variation est illustrée dans la figure ci-dessous :

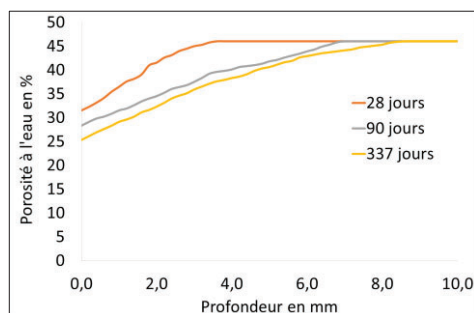


Figure 2. Profils de porosité de la pâte de ciment.

4. Conclusions

Un modèle numérique multi-ionique a été développé pour simuler le transfert de dioxyde de carbone en tenant compte des mécanismes physico-chimiques dans les matériaux cimentaires. Ce modèle a donné les résultats suivants :

- 1- Le modèle permet de décrire le transfert des ions en solution et de dioxyde de carbone.
- 2- Les résultats montrent que lors de la carbonatation la porosité change due aux réactions de précipitation de la calcite et du gel de silice et de dissolution de la portlandite et des CSH. Le modèle est alors capable de prédire la teneur des composants solides dans le béton qui est en bonne cohérence avec les résultats expérimentaux de la littérature.

Ce modèle est limité par la non considération d'autres hydrates dans le béton que la portlandite et les CSH. En plus il est basé sur un modèle simple de dissolution de la portlandite.

5. Références

- [ACH 18] M. Achour, O. Amiri, F. Bignonnet, and E. Rozière, "Influence of carbonation on ionic transport in unsaturated concrete: evolution of porosity and prediction of service life," *Eur. J. Environ. Civ. Eng.*, vol. 8189, pp. 1–16, 2018.
- [YU 87] L. Ying-yu and W. Qui-dong, "The mechanism of carbonation of mortars and the dependence of carbonation on pore structure concrete," *ACI-SP 100, Concr. Durab.*, pp. 1915–1943, 1987.
- [PAP 91] V. Papadakis, C. Vayenas, and M. Fardis, "Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete," *ACI Mater. J.*, vol. 8, no. 88, pp. 186–196, 1991.
- [BAK 93] R. F. M. Bakker, "Model to calculate the rate of carbonation resistance of concrete under different climatic conditions," Technical report, CEMIJ, (Netherlands), 1993.
- [SAE 95] A. V. Saetta, B. A. Schrefler, and R. V. Vitaliani, "2 - D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 8, pp. 1703–1712, 1995.
- [THI 05] M. Thiéry, "Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques," Thèse de doctorat de l'Ecole nationale des ponts et chaussées, 2005.
- [PAP 99] V. G. Papadakis, "Effect of fly ash on Portland cement systems: Part I. Low-calcium fly ash," *Cem. Concr. Res.*, vol. 29, no. 11, pp. 1727–1736, 1999.