



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de JIJEL
Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de GÉNIE CIVIL

THÈSE de MAGISTER

Spécialité : Génie civil
Option : matériaux et modélisation des structures

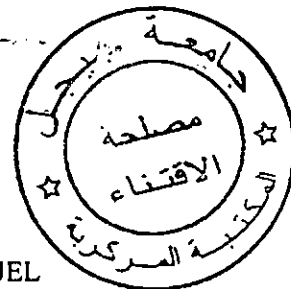
Présentée par

Tarek CHIKER

pour obtenir le grade de

MAGISTER de l'UNIVERSITÉ DE JIJEL

Sujet de la thèse :



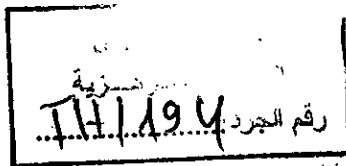
LA CARBONATATION DU BETON

ETAT DE CONNAISSANCES ET ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES CIMENTS LOCAUX COMPOSÉS ET DU CRS

soutenue le 07/01/2008

dévant le jury composé de :

Président	M. H. HOUARI	Professeur	Université de CONSTANTINE
Rapporteur	M. A. ZENNIR	Maître de conférences	Université de JIJEL
Examineur	M. N. AZZOUZ	Professeur	Université de JIJEL
Examineur	M. S. KHALFALLAH	Maître de conférences	Université de JIJEL



624/4



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université de JIJEL
Faculté des Sciences de l'ingénieur
Département de GÉNIE CIVIL

THÈSE de MAGISTER

Spécialité : Génie civil
Option : matériaux et modélisation des structures

Présentée par

Tarek CHIKER

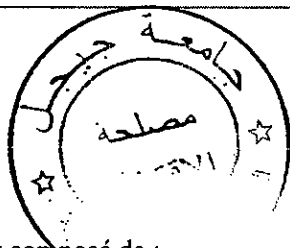
pour obtenir le grade de

MAGISTER de l'UNIVERSITÉ DE JIJEL

Sujet de la thèse :

LA CARBONATATION DU BETON

ETAT DE CONNAISSANCES ET ÉTUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES CIMENTS LOCAUX COMPOSÉS ET DU CRS



soutenue le 07/01/2008

devant le jury composé de :

Président	M. H. HOUARI	Professeur	Université de CONSTANTINE
Rapporteur	M. A. ZENNIR	Maître de conférences	Université de JIJEL
Examineur	M. N. AZZOUZ	Professeur	Université de JIJEL
Examineur	M. S. KHALFALLAH	Maître de conférences	Université de JIJEL

Résumé

De tous les mécanismes de détérioration des structures en béton armé, la corrosion des armatures est jugée par la majorité des auteurs comme la cause principale. En effet, deux agents principaux sont à l'origine de ce phénomène : le CO_2 et les chlorures. Dans ce contexte, on s'intéresse à l'action du CO_2 , qui se traduit par la destruction de la basicité du béton d'enrobage autour des armatures imposée par le pH élevé après la réaction entre le CO_2 atmosphérique et les hydrates de la pâte du ciment.

En principe, ce phénomène est mal traité en Algérie, d'où, il n'existe plus de textes réglementaires pour sa prévision. *A priori*, la norme NF P18-011 recommande des mesures préventives au niveau de la confection du béton en fonction de l'agressivité de l'environnement. Néanmoins, elle ne spécifie plus celles liées à la carbonatation où le choix du liant joue un rôle crucial.

Face à ces enjeux, on a effectué une étude qui envisage : de donner un état de lieux sur la carbonatation, une caractérisation de la carbonatation des bétons à base des ciment courants en Algérie, et en particulier, à base du ciment CRS, utilisé à nos jours dans la superstructure des ouvrages d'arts, dont, on a révélé des résultats contradictoires sur la bibliographie. De ce fait, on a confectionné deux séries de bétons ; la première avec un rapport E/C=0.66 : BCP0₁ (à base d'un CPJ 42.5 de l'usine d'El-Hamma. Constantine) ; BCP0₂ (CPJ 42.5 de l'usine d'Ain Touta. Batna) et BCRS₂ (CRS de l'usine d'Ain Touta. Batna) ; et la deuxième série à base du SRC avec différents rapports E/C [BCRS₁ (E/C=0.8), BCRS₂ (E/C=0.66), BCRS₃ (E/C=0.5) et BCRS₄ (E/C=0.45 avec superplastifiant)]. En suite, une panoplie d'essais de caractérisation à été mise en œuvre : la résistance mécanique R_{C28} , la porosité, DRX et des observations au MEB. Après avoir mettre les bétons sous conditions de carbonatation accélérée, on a évalué la carbonatation des différents bétons avec des essais complémentaire de la caractérisation de la microstructure (porosité, DRX, observation au MEB).

Les résultats des essais de caractérisation mettent en évidence les performances du BCRS₂ par rapport BCP0₁ et BCP0₂ (E/C=0.5) au terme de la résistance mécanique, la porosité et la densification de la microstructure, et pour les BCRS, des performances avec la diminution de E/C. Concernant les résultats de la carbonatation, la carbonatation des BCRS est supérieure à celle des BCPJ avec une diminution de la porosité marquée pour tous les bétons.

Mots clés

Corrosion, carbonatation, nature du ciment, porosité et microstructure.

Abstract

From all mechanisms of structures deterioration in concrete, corrosion of reinforcement was judged by most part of authors as the principal cause. Indeed, two principal agents were in the origin of this phenomenon: carbon dioxide CO_2 and chlorides. Our interest in this context is based on the CO_2 action, traduced by the basicity destruction of concrete cover around reinforcement setting by the higher pH after CO_2 / cement paste hydrates reaction.

As a rule, this phenomenon is badly treated in *Algeria*, in which there are no more rules and regulations for its forecasting. *Priori*, standard *NF P18-11* advice preventive measures in concrete confection according to environmental conditions of exposure. However, specifications related to carbonation are not treated where binder choice have a crucial role.

Face to those issues, the present study was carried out aims; to give an inventory and statement of states of carbonation, characterization of concrete carbonation based usual cements in *Algeria*, particularly, with *CRS* cement, nowadays more and more employed in engineering works superstructure. Which only some contradictory results have been mentioned in literature. Because of that, two concrete series was made, the first with 0,66 E/C-ratio: $BCPO_1$ (based cement *CPJ 42,5* El-Hamma cement works. Constantine); $BCPO_2$ (*CPJ 42,5* from Ain-Touta cement works. Batna). And $BCRS_2$ (*CRS* from Ain-Touta cement works. Batna). The seconde serie is based on *CRS* cement with various E/C ratio [$BCRS_1$ (E/C=0,8), $BCRS_2$ (E/C=0,66), $BCRS_3$ (E/C=0,5), and $BCRS_4$ (E/C=0,45)]. Superplasticizer incorporated). Afterwards, on array of characterization a test was implemented: compression strength tests (R_{C28}), porosity, X-rays diffraction and MEB observation. After, we pute concrete specimens under accelerated conditions we are evaluated carbonation of concrete also, complementary tests (porosity, DRX and MEB).

Test results of characterisation show performances of $BCRS_2$ compared with $BCPO_1$ and $BCPO_2$ (E/C=0,66), in terms of compression strength, porosity and microstructural densification. As regards $BCRS_2$ concretes, performances with the increasing of E/C-ratio: concerning carbonation results, $BCRS_2$ carbonation was higher than $BCPO$ accompanied with a diminution of porosity values marked for all concretes.

Key words

Corrosion, carbonation, cements type, porosity and microstructure.

Remerciements

Je présente à monsieur Nouredine AZOUZA, mes remerciements respectueux pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Mes remerciements vont aussi à messieurs : Hacem HOUARI et Salah KHALFELAH pour avoir accepté d'examiner et de jurer mon travail.

Je remercie monsieur Abdelmalak ZENNIR (Maître de conférence et recteur de l'université de Jijel) qui a dirigé mes recherches. Qu'il soit assuré de ma reconnaissance pour ses précieux conseils, sa disponibilité et ses encouragements constants qui ont rendu ce travail possible. Ainsi, pour la confiance qu'il m'a accordée et son grand respect à mon personne et mes idées.

Un remerciement de tout mon cœur est destiné à monsieur aida Salah AIDA, professeur de université de CONSTANTINE, responsable de l'unité de recherche physique et ses applications, pour son soutien de métallisation de nos échantillons.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Kamel BOUDEGHDEGH (docteur de chimie de l'université de Jijel). Il a suivi au quotidien l'évolution de mon travail. J'ai puisé abondamment dans sa générosité et sa créativité et ai largement bénéficié de l'enthousiasme qu'il manifeste pour la recherche. Il n'a ménagé aucun effort, tant pour le démarrage que pour l'aboutissement de cette thèse.

Monsieur Hakim BENSABRA (enseignant de chimie de l'université de Jijel) pour son soutien bibliographique. Je suis redevable à lui de nombreuses et fructueuses discussions au sujet de la corrosion, qu'on a retrouvée une nouvelle passion en commun, c'était bien l'amour du « matériau béton ».

Je tiens à exprimer, encore une fois, ma grande admiration et ma haute considération à monsieur Nouredin AZOUZA (Professeur de chimie, université de Jijel) pour son encouragement. J'ai apprécié la confiance qu'il m'a manifestée en m'intégrant dans un groupe de recherche qu'il pilote.

Je salue l'ensemble du personnel de laboratoire de génie civil de l'université de Jijel ; Mr. Razouk, Amar et Ami azouz pour aide dans la tâche de confection des bétons et des essais de carbonatation accélérée.

Mr. Abdelneur KHEDIM El-ah, du laboratoire de génie mécanique fait partie des personnes que je tiens particulièrement à remercier. Il a été pendant un an responsable de la mise en point du protocole de carbonatation accélérée. Tant que pour son sérieux que pour ses efforts pour achever cette tâche.

Je remercie Riad et le personnel de laboratoire de chimie industrielle de l'université pour leur soutien chimique. Pour le temps qu'il m'ont accordé lors de l'installation de l'appareillage accéléré.

Les essais de diffraction des Rayon X DRX, et d'observations au microscope Electronique à balayage ont été réalisés à l'unité de MEB de l'université de Jijel. Je remercie à cet égard, Mr. BENABBES, Mr. Nedjmedin BOUNAR et Farhat pour retrouver la meilleure résolution des échantillons.

Mes remerciements vont également à Mr. Abdelhadi FAR, (ingénieur de la société SERO-EST. Algérie) pour son aide d'acquisition des matériaux d'étude utilisés dans notre travail.

Le personnel du département de génie civil et du comité scientifique et tous les enseignants de génie civil méritent ma gratitude pour leur encouragement et leur respect.

Mr. Omar Boutaf m'a accompagné lors de la rédaction de ce mémoire. Etant comme enseignant de sciences politiques, il m'a ouvert les yeux sur la méthodologie et l'analyse des données, d'où, on a retrouvé la durabilité. En commun. Je l'en remercie vivement.

Mrs. Abdenour GUERDOUH et BOUBÂA m'ont accompagné au quotidien comme des amies avant qu'être des chimistes. Je les remercie pour leur support de saisie de pas mal des chapitres de ce mémoire.

Je n'oublier pas non plus Wassila pour son encouragement tout au long de cette thèse et de son soutien amical.

Je remercie chaleureusement mes collègues de la première option de Magister de génie civil ; Ali KANIT comme ami et frère avant d'être un collègue , Adel, Abdeljalil, Meriem, Zine, Rida, et Siham pour leur esprit de groupe c'est un plaisir de travailler encore avec eux.

Merci encore à Smail, Abdelwahab, Tambo, El hozi, Brahim, Moktar, Abbas, pour leur gentillesse et leur encouragement.

Table de matières

Résumé	
Abstract	
ملخص	
Remerciements	
Introduction générale	

PREMIERE PARTIE REVUE DE LA BIBLIOGRAPHIE

CHAPITRE I LES PATES DE CIMENT ET LES BETONS

1.1 Introduction.....	03
1.2 Généralités.....	03
1.2.1 Le béton.....	03
1.2.1.1 Le ciment portland	03
1.2.1.2 Les granulats	04
1.2.1.3 L'eau de gâchage	04
1.2.1.4 Les charges fines complémentaires	05
1.2.1.5 Les adjuvants	06
1.2.2 Les différents bétons	06
1.2.3 L'acier.....	07
1.3 Chimie du ciment	08
1.3.1 Fabrication et composition du ciment.....	08
1.3.2 Hydratation du ciment	10
1.3.2.1 Produits de l'hydratation.....	11
1.3.2.2 Processus d'hydratation.....	12
1.3.3 La composition de la solution interstitielle.....	15
1.3.4 Microstructure de la pâte de ciment hydraté.....	16
1.3.4.1 Structure des hydrates.....	16
1.3.4.2 Porosité de la pâte de ciment.....	19
1.4 Ciment résistant aux sulfates	19
Conclusion.....	21

CHAPITRE 2
LA CORROSION DES ARMATURES

2.1 Introduction.....	23
2.2 Généralités.....	23
2.2.1 Réactions chimiques de base.....	23
2.2.2 Les formes et les mécanisme de corrosion.....	26
2.3 Processus de la corrosion des aciers dans le béton.....	28
2.4 Etapes de la corrosion.....	30
2.5 Dépassionner des armatures.....	31
2.5.1 Initiation par la carbonatation.....	31
2.5.2 Initiation par l'entrée de chlorures.....	32
2.6 Facteurs influençant la corrosion.....	33
2.6.1 Influence de l'enrobage.....	34
2.6.2 Influence de la composition du ciment.....	34
2.6.3 Influence de l'humidité.....	35
2.6.4 Influence de la résistivité.....	35
2.6.5 Effet de l'oxygène	36
2.6.6. Autres agents agressifs.....	36
2.7 La caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton.....	36
2.8 Les essais de corrosion.....	38
2.9 Dommages de la corrosion.....	41
2.10 Conclusion.....	42

CHAPITRE 3
LA CARBONATATION DU BETON

3.1 Introduction.....	44
3.2 Chimie de la carbonatation.....	45
3.2.1 La pâte du ciment.....	45
3.2.2 La solution interstitielle.....	50
3.3 Profondeur de carbonatation et corrosion.....	52
3.4 Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires.....	53
3.4.1 Evolution de la microstructure et de la structure poreuse.....	53
3.4.1.1 La microstructure.....	53
3.4.1.2 La structure poreuse.....	54
3.4.2 Evolution des performances mécaniques.....	56
3.4.3 Evolution de la teneur en eau.....	57

3.4.4 Evolution des propriétés de transfert.....	58
3.4.5 Retrait de carbonatation.....	59
3.5 Paramètres influençant la carbonatation.....	59
3.6 Les ajouts minéraux.....	64
3.7 carbonatation des bétons à base de CRS.....	66
Conclusion.....	67

**DEUXIEME PARTIE
TRAVAIL EXPERIMENTAL**

**CHAPITRE 4
ESSAIS DE CARACTERISATION DES BETONS D'ETUDE**

4.1 Introduction.....	70
4.2 matériaux de l'étude.....	70
4.2.1 formulation des matériaux.....	70
4.2.2 confection et conservation des éprouvettes.....	73
4.3 essais /modes opératoires.....	73
4.3.1 essai de la résistance à la compression.....	73
4.3.2 quantification de la porosité.....	75
4.3.3 étude de la microstructure par DRX.....	77
4.3.4 Microscopie électronique à balayage (MEB).....	79
4.4 Résultats.....	82
4.4.1 Résistance mécanique à la compression.....	82
4.4.2 Porosité accessible à l'eau.....	83
4.4.3 Diffraction des rayons X.....	83
4.4.4 Observations au MEB.....	86
4.5 Discussions.....	89
4.6 Conclusion.....	91

**CHAPITRE 5
ESSAI DE CARBONATATION ACCELEREE ET ESSAIS COMPLEMENTAIRES**

5.1 Introduction.....	94
5-2 Programme expérimental /modes opératoires.....	94
5-2-1 Porosité, observations MEB et Diffractions aux DRX.....	94
5.2.2 Essais de carbonatation accéléré en laboratoire.....	95
5.2.2.1 Principe et mesures.....	95

5.2.2.2 Protocole de carbonatation accélérée au laboratoire de l'université de Jijel.....	96
5.2.2.3 Prétraitement des échantillons	98
5.2.3 Techniques de suivi de la progression de la carbonatation	100
5.2.3.1 Les indicateurs colorés de pH	100
5.3 Résultats	103
5.3.1 Carbonatation accélérée.....	103
5.3.2 Porosité accessible à l'eau	104
5.3.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	104
5.3.4 Observations au MEB.....	107
5.4 Discussions	109
5.5 Conclusion.....	111
 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	 112

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

ANNEXE 1 LES CIMENTS NORMALISES

ANNEXE 2 LES FICHES TECHNIQUES DES CIMENTS D'ETUDE

ANNEXE 3 DIAGRAMME DE DRX DE LA PORTLANDITE

Notations cimentaires

Oxydes	Notation
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
H ₂ O	H
SO ₃	S

		Composés	Notation
Ciment anhydre	Clinker	Silicate tricalcique Silicate dicalcique Aluminate tricalcique Aluminoferritétracalcique	C ₃ S C ₂ S C ₃ A C ₄ AF
	Sulfate de calcium	Anhydrite Gypse	CS C \bar{S} H ₂
Ciment hydraté		Silicates de calcium hydratés Hydroxyde de calcium (portlandite)	CSH CH

Introduction générale

Il est souvent admis qu'un béton résistant est un béton durable. Mais, on sait maintenant, que dans de nombreuses conditions d'exposition de structures en béton, la résistance mécanique et la durabilité doivent en ensemble être prises en considération dès l'étape de conception. L'accent doit porter sur le terme ensemble. En effet, l'augmentation très rapide des dégâts, le coût des réparations et d'entretien ont crû de telle façon que de nombreuses personnes ont commencé à s'occuper du comportement du béton armé et précontraint à long terme. Or, pour les seuls ouvrages en béton, un rapport de l'OCDE* en 1983, révèle que leur coût d'entretien et de maintenance dans des conditions satisfaisantes de service ont doublés dans les années 80 et triplés dans les années 90, et que cette tendance ne peut s'inverser au siècle suivant à moins de progrès marquant dans la technologie des matériaux.

Etant donnée que l'interaction du béton avec l'environnement se manifeste par dégradations qui se traduisent par des réactions chimiques, le matériau béton se décrit suivant une approche « chimique ». C-a-d, la composition chimique de celui-ci est la clé de sa durabilité. C'est dans ce cadre que s'insère la présente étude.

Dans tous les mécanismes de détérioration des structures en béton armé, la corrosion des armatures est jugée par la majorité des auteurs comme la cause principale, dont, les agents responsables de cette infection sont l'attaque de CO_2 et les chlorures. Dans ce contexte, on s'intéresse de l'action du CO_2 , appelé « la carbonatation » qui est une réaction chimique entre les hydrates de la pâte de ciment et le CO_2 atmosphérique. Quand le CO_2 pénètre à travers le béton durci, il réagit, essentiellement, avec la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, avec la présence d'humidité et d'oxygène pour former la calcite CaCO_3 provoquant alors la chute du pH du béton de 13 à environs 9 et, cela implique, systématiquement, les dépassivation des armatures et l'amorçage de la corrosion.

A l'heure actuelle, plusieurs aspects liés à ce phénomène ont été traités par les chercheurs et, jusqu'ici, plusieurs modèles prédictifs de la carbonatation sont proposés cependant, des zones d'ombre persistent encore et pas mal de facteurs méritent une considération particulière. A priori, on peut assimiler que la règle générale est l'adaptation du béton avec l'agressivité du milieu, là, où il existe un accord entre les auteurs et les normes en vigueur. Citons, par exemple la norme française NFP18-011(**) qui recommande des mesures préventives générales au niveau de la confection du béton en fonction des classes d'agressivité de l'environnement, les mesures spécifiques liées à la carbonatation ne sont pas spécifiées.

* OCDE : organisation de coopération et de Développement Economique

Cela nous ramène à affirmer que la quantification de la nature de la matière carbonatable est indispensable pour aborder l'étude du phénomène. Ainsi, il est répondu à la littérature que la carbonatation semble avoir un effet négatif, particulièrement, en présence d'ajout minéraux, dont l'utilisation est de plus en plus devient courante, soit pour améliorer certaines propriétés du béton, soit parce que se sont des déchets recyclables à faible coût. Entre autres, comme ciments spéciaux, les CRS sont utilisés en Algérie dans la superstructure des ponts espérant d'avoir à grain se quelques MPa sur les résistances mécaniques surtout, dans les zones côtières, où le couplage entre le CO₂ et les chlorures est possible aggravant encore le processus de dégradation. Peu d'études sur la carbonatation des bétons à base de CRS ont été réalisées et, celles ce qu'on a révélé de la littérature, comportent des controverses.

L'objectif premier de ce travail est donc d'étudier, sous conditions accélérées au laboratoire des bétons à base de ciments couramment utilisés en Algérie (ciment composés), avec une considération particulier apporté à ceux avec le CRS. La caractérisation des modifications micro structurale et des propriétés physico-chimiques apparaît clairement comme nécessité puisqu'au regard de la carbonatation, la composition chimique de la pâte du ciment constitue la composante majeure.

Le second objectif est de fournir un état connaissances sur les propriétés de « la matière carbonatable » et, cela nécessite forcément de couvrir : les propriétés physico-chimiques de la pâte de ciment, la corrosion des armatures autant qu'un phénomène électrochimique, un état de lieux sur la carbonatation des matériaux cimentaires.

Un des autres objectifs d'une campagne expérimentale est aussi de disposer de données de caractérisation des bétons d'études servent, autant qu'état initial, comme appuis d'interprétation des modifications microstructures engendrées par la carbonatation.

Ce mémoire comporte deux parties : la première est liée aux aspects de la littérature et la seconde est consacrée au travail expérimental.

LA PREMIERE PARTIE

Dans le *chapitre 1*, une description du mécanisme d'hydratation du ciment a été discutée et une illustration de certains points qui seront utiles dans la partie expérimentale tels que, la chimie du ciment, les produits d'hydratation et les ciments résistants aux sulfates. Le *chapitre 2* se penche à une présentation du phénomène de la corrosion comme conséquence de la carbonatation à savoir, les facteurs influençant sa cinétique, une revue bibliographique des méthodes de caractérisation, des

essais et les dommages y en conséquences. Une revue de connaissances de bases sur la carbonatation des matériaux cimentaires a été discutée dans le *chapitre 3* en décrivant dans un premier temps les mécanismes réactionnels entre les hydrates du béton et le CO₂ et les facteurs qui influent ce phénomène, et dans un deuxième temps ; les conséquences de la carbonatation sur la microstructures et l'états hydrique du béton sont rappelées et enfin, une discussion a été menée sur la carbonatation du ciment composés et du CRS.

LA DEUXIEME PARTIE

Dans le *chapitre 4*, après un état de l'art sur la composition, surtout, chimique du béton, on propose une série d'essais de carbonatation tant que microstructure que mécanique et physique. Effectivement, il est important de connaître les caractéristiques des bétons d'étude avant leurs carbonatation pour que ces résultats doivent être utilisés, comme donnés de l'état initiale des bétons pour éclaircir les modifications apportées par l'action du CO₂. Quand au *chapitre 5*, il est destiné aux essais de la carbonatation accélérée. Les essais complémentaires de la quantification de la microstructure espérant de retrouver des interprétations des tendances de la carbonatation des différents échantillons.

D'où on a présenté, en premier lieu, une exposition des modes opératoires des essais. Or, le protocole mis au point de l'appareillage de la carbonatation accélérée au laboratoire de l'université de Jijel a été bien illustré. En suite, nous avons présenté les résultats de la carbonatation et des essais ; porosité, DRX et observations aux MEB avec leurs discussion.

Première partie

REVUE DE LA BIBLIOGRAPHIE

Chapitre 1

LES PÂTES DE CIMENT ET LES BÉTONS

1.1. Introduction

Le béton de ciment Portland peut sembler un matériau banal en apparence, mais il possède une structure interne très complexe. Malgré cette complexité, sa versatilité, sa durabilité et son économie en font un des matériaux de construction les plus largement utilisés au monde. On le constate d'ailleurs par la variété de ses applications dans les routes et trottoirs, les ponts, les bâtiments et les barrages et même en sculpture.

Au cours de sa vie utile, le béton sera probablement fort soumis à divers types de sollicitations autant physiques que chimiques, comme par exemple, l'action des marées, des cycles répétés de gel et de dégel, et les attaques d'agents agressifs provenant de l'environnement. Dans ces conditions, la protection de ce matériau sera assurée en grande partie par ses caractéristiques microstructurales.

Pour mieux comprendre le comportement du béton soumis à divers types d'agressions environnementales où il est utilisé, il paraît important de bien connaître les principales caractéristiques de la microstructure du béton qui peuvent influencer sur sa durabilité, en particulier, sa résistance à la pénétration de CO_2 , caractéristique traitée dans ce travail. Ce chapitre propose une brève description des mécanismes qui gouvernent l'hydratation du ciment, ainsi qu'un rappel sur les principales caractéristiques microstructurales du béton.

1.2. Généralités

1.2.1. Le béton

1.2.1.1. Le ciment portland

Le ciment portland est un liant hydraulique qui se présente sous la forme d'une poudre minérale fine s'hydratant en présence d'eau. Le ciment portland est un mélange de clinker et de gypse finement broyés. Le clinker est obtenu dans les fours à ciment par cuisson à haute température de calcaire (Ca CO_3 , environ 80 %) et d'argile (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , le tout à environ 20%),

Donnant lieu à des nodules durs. C'est en broyant très finement ceux-ci (diamètre des grains inférieur à 100 μm) additionnés d'un peu de gypse que l'on produit le ciment portland largement utilisé.

Les constituants sont hydrauliques, c'est-à-dire qu'ils donnent en présence de l'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement solide.

Depuis les années 1980, le béton de ciment portland pur est devenu très rare. Les formulations courantes contiennent désormais des ciments avec ajouts, ainsi que des adjuvants ou des charges ultrafines telles que la fumée de silice. Conformément à la norme *NF P 15-301*, tous les ciments courants peuvent être classés en cinq types en fonction de leur composition, puis par classe en fonction de leur résistance [ANNEXE 1]. Les fumées de silice sont de plus en plus employées grâce au développement des bétons à très haute performance (THP) possédant un faible rapport eau/ciment (E/C).

1.2.1.2. Les granulats

Les granulats (sables, gravillons et graviers) sont principalement obtenus par criblage et concassage de silex, de calcaire dur, de silico-calcaire, de granite, de quartzite... , ils occupent généralement 60 à 80% du volume total et constituent le squelette du béton. Ils doivent être chimiquement inertes vis-à-vis du ciment, de l'eau et de l'air. Ils sont classés selon les dimensions des grains qui les constituent. Par convention, on nomme sables les grains de dimensions comprises entre 0 mm et 6 mm, gravillons ceux dont les dimensions sont comprises entre 6 mm 125 mm, et cailloux ceux supérieurs à 125 mm. Cependant, depuis 1998 cette catégorie particulière de gravillons n'est plus mentionnée par la norme *XP P 18-540*. La forme et la texture des granulats influencent les propriétés du béton (plus celles du béton frais que du béton durci) [BREYSSE, 1992]. Les particules plates et allongées ou à surface rugueuse demandent plus d'eau pour une ouvrabilité donnée que les particules arrondies ou cubiques. De plus, l'adhérence entre la pâte de ciment et les granulats est influencée par la forme et la texture des particules : elle augmente avec rugosité et leur angularité.

1.2.1.3. L'eau de gâchage

L'eau est un de ingrédients essentiels du béton. En effet, l'eau introduite dans le béton lors de sa fabrication va remplir deux fonctions essentielles : une fonction physique qui confère au béton

frais les propriétés rhéologique d'un liquide et une fonction chimique qui contribue au développement de la réaction d'hydratation et donc de la résistance mécanique.

L'eau de gâchage doit avoir les propriétés de l'eau potable. Il est exclu d'employer de l'eau de mer qui contient de chlorure de sodium car les sels dissous dans l'eau peuvent intervenir dans la rhéologie du béton, la prise de la pâte de ciment et la durabilité du matériau durci (attaque des aciers d'armatures par les chlorures). C'est pourquoi la norme française *NF P 18-303* limite en général à 200 mg/l la quantité de sels dissous.

1.2.1. 4. Les charges fines complémentaires

Les fines complémentaires sont des poudres minérales élaborées par concassage de matières premières ou de sous produits industriels. Leur granulométrie est voisine de celle du ciment ou plus fine. Dans tous les cas, du fait de leur finesse, ces fines vont jouer un rôle actif vis-à-vis de la compacité du squelette en remplissant les vides existants.

- les laitiers de haut fourneau sont issus d'un sous produit formé lors de la fabrication des fontes. Ils possèdent des propriétés hydrauliques latentes, qui ne peuvent être mobilisées que dans un milieu fortement basique. la réaction d'hydratation du laitier est une réaction qui agit sur les performances à long terme du béton.
- Les cendres volantes sont un sous produit industriel récupéré dans les dépoussiéreurs de cheminées des centrales thermiques fonctionnant au charbon pulvérisé. Composées essentiellement de silice et d'alumine, ces cendres présentent un caractère pouzzolonique. Cela signifie que la silice réactive, en se combinant avec la chaux produite lors de l'hydratation du ciment, donne de nouveaux hydrates (silicates de calcium hydraté).cette réaction est extrêmement lente et ne peut contribuer qu'aux performances à long terme du béton. Les additions calcaires sont obtenues par broyage fin de roches calcaires, inertes chimiquement. Ces additions sont souvent appelées fillers calcaires, en référence à leur rôle de remplissage des vides. Ces additions contribuent à augmenter les performances mécaniques du béton.
- Les fumées de silice sont récupérées dans les dépoussiéreurs de l'industrie du silicium et de ses alliages. Il s'agit de particules sphériques très petites, environ 0,1 μm de diamètre, qui sont essentiellement constituées de silice amorphe. Leurs spécificités leur procurent un caractère pouzzolanique.

1.2.1.5. Les adjuvants

Les adjuvants sont des produits chimiques incorporés au béton en faibles quantités afin d'en améliorer certaines propriétés. Les adjuvants les plus courants peuvent être organiques ou inorganiques et sont habituellement classés selon leur fonction :

- Les réducteurs d'eau qui ont pour fonction de diminuer le rapport E/C du béton tout en conservant la maniabilité désirée ;
- Les accélérateurs qui permettent d'accélérer le développement de la résistance au jeune âge du béton et d'accélérer sa prise ;
- Les retardateurs qui permettent de ralentir le durcissement de la pâte ;
- Les superplastifiants qui sont des polymères organiques solubles dans l'eau et dont la synthèse conduit à de longues chaînes de molécules de masses moléculaires élevées. Leur principale action est de s'enrouler autour des grains de ciment de sorte qu'ils se repoussent les uns les autres, entraînant une dispersion des grains [NEVILLE, 2000] ;
- Les agents entraîneurs d'air qui confèrent au béton durci la capacité de résister aux effets de gels et de dégels successifs en favorisant la formation de micro-bulles d'air réparties de façon homogène.

1.2.2. Les différents bétons

Le béton hydraulique est issu de l'association de multiples constituants. À la base, ceux-ci sont au nombre de quatre, à savoir de gravillons, du sable, du ciment et de l'eau et, éventuellement, des additions minérales ou des adjuvants.

Il existe également des bétons spéciaux qui se caractérisent par de propriétés physique physiques et mécaniques supérieures aux bétons ordinaire grâce à leur porosité très réduite. On peut classer les bétons suivant leur résistance à la compression à 28 jour [BAROGHEL, 1994] :

- les bétons ordinaires $20 \leq f_{c28} \leq 50$ MPa
- les bétons hautes performances (B.H.P) $50 \leq f_{c28} \leq 80$ MPa
- les bétons à très hautes performances (B.T.H.P) $80 \leq f_{c28} \leq 150$ MPa

Ces différentes classes correspondant à des formulations spécifiques. Ainsi, le B.H.P et les B.T.H.P sont des formulations à faible rapport E/C qui font intervenir des adjuvants ayant pour fonction principale la réduction des besoins en eau.

La formulation d'un béton s'effectue en conformité avec un cahier des charges qui spécifie les performances attendues en terme de granulométrie, ouvrabilité, résistance durabilité...etc.

1.2.3. L'acier

Les matériaux métalliques sont obtenus par traitement des minerais composés d'oxydes et de sulfures. La cohésion d'un matériau métallique est due à une liaison spécifique assurée par *un nuage d'électrons libres* qui cimente l'arrangement des atomes ionisés. En d'autres termes, les atomes qui constituent ce matériau perdent, chacun, quelques électrons qui sont délocalisés et mis en commun.

Les principaux matériaux métalliques utilisés dans le génie civil sont les aciers non alliés constitués de grains cristallisés, parfaitement jointifs. Les électrons libres traversent les joints et assurent la cohésion mécanique du solide. La nature des grains dépend du matériau et de la méthode de fabrication.

Les aciers non alliés, non traités thermiquement, sont formés de gros grains (de l'ordre de 100 μm) de ferrite (fer avec une structure cristalline cubique centrée et des atomes de carbone en solution), de perlite (une alternance de lamelles de ferrite et de cémentite, Fe_3C) et d'impuretés non métalliques précipitées [RAHARINAIVO, 1995].

Les aciers non alliés, traités thermiquement, comportent d'autres types de grains, en général, plus petits. La martensite s'obtient par un refroidissement rapide après un chauffage au-delà de 950 °C. Elle est constituée des aiguilles fines et dures à base des cristaux quadratiques centrés. La martensite confère aux aciers une résistance élevée qui est accompagnée par la fragilité. Un refroidissement modéré conduit à la transformation d'aiguilles dans des petites sphères (sorbite) alors qu'un refroidissement lent donne naissance à des petites plaquettes (bainite) [RAHARINAIVO, 1995].

En dehors des éléments de base présentés ici, les aciers contiennent des impuretés inévitables provenant du processus de fabrication. Une première famille est constituée d'inclusions, comme le soufre et l'oxygène, qui forment des précipités. Celles-ci ont une action très défavorable sur les

propriétés des produits, pouvant servir d'amorce de rupture, d'initiation à la corrosion par piqûres ou des pièges réversibles où l'hydrogène peut s'accumuler dans le cas de la fragilisation par H_2 .

Un deuxième type d'impuretés, comme le phosphore, reste en solution, fragilise les joints de grains et provoque des contraintes résiduelles élevées lors de soudage.

La teneur en carbone influence d'une manière dominante les propriétés mécaniques des aciers. Ainsi, les aciers dits à haute résistance, pour divers câbles, ont une teneur en carbone élevée, de l'ordre de 0,7 – 0,8 %. Les aciers nécessitant une grande déformabilité, comme les armatures du béton, ont une teneur en carbone faible, de l'ordre de 0,1 à 0,2 %.

Dans la métallurgie moderne, l'amélioration des aciers non alliés passe par une meilleure maîtrise de la fabrication. Des progrès ont été réalisés dans la diminution du niveau de sulfures et oxydes ($S < 10..20$ ppm, $O < 10$ ppm) et dans la réduction de l'allongement des inclusions, produit lors du laminage. Des critères de qualité, basés sur l'analyse d'images au microscope, ont été développés pour quantifier la présence des inclusions et leur morphologie.

La diversité des types d'aciers *de construction* explique les différences de comportement en ce qui concerne les mécanismes et les formes de corrosion.

1.3. Chimie du ciment

1.3.1. Fabrication et composition du ciment

Avant de décrire les mécanismes de l'hydratation du ciment, il semble nécessaire de faire un rappel sur la nature et la composition du ciment le plus couramment utilisé et qui a d'ailleurs été utilisé dans ce projet de recherche, le ciment Portland.

Le ciment Portland est obtenu de la cuisson d'un mélange principalement composé de pierre calcaire et d'argile. Ces matériaux doivent contenir respectivement des proportions appropriées de chaux (provenant de la pierre calcaire) et de fer, de silice et d'alumine (apportés par l'argile) [KOSMATKA et *al.*, 1991].

Les matières premières sélectionnées sont broyées, moulues et dosées pour obtenir un mélange de composition chimique donnée. Le procédé de fabrication employé est sec ou humide. Dans le procédé par voie sèche, le broyage, l'homogénéisation et le chargement du four se font avec des matériaux secs, alors que dans le procédé par voie humide, de l'eau est ajoutée et les mêmes

opérations sont faites sur une pâte liquide. Après homogénéisation, les matières premières broyées sont introduites dans la partie supérieure d'un four. Dans la partie inférieure du four, la température est maintenue entre 1450°C et 1650°C pour transformer chimiquement la matière première en clinker de ciment. Le clinker est ensuite refroidi et réduit en poudre. Au cours de cette dernière opération, on ajoute une faible quantité de gypse afin de régulariser le temps de prise du ciment. Le produit pulvérisé ainsi obtenu constitue le ciment Portland. Le diamètre des particules de ciment est compris entre 1 et 80 µm et elles ont une surface spécifique mesurée avec l'appareil Blaine, de près de 300 m²/kg [MALHOTRA, 1987], et une densité de l'ordre de 3,15.

Les ciments Portland sont normalement constitués à 95% de leur masse de quatre composants principaux qui sont présentés, avec leur formule chimique, au tableau 1.1.

Tableau 1.1 - Formule chimique et abréviation des quatre principaux constituants du ciment

Constituant	Formule chimique	Abréviation
Silicate tricalcique	3CaO.SiO ₂	C ₃ S
Silicate bicalcique	2CaO.SiO ₂	C ₂ S
Aluminate tricalcique	3CaO.Al ₂ O ₃	C ₃ A
Aluminoferrite tétracalcique	4CaO. Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃	C ₄ AF

De façon approximative, les silicates bicalcique et tricalcique représentent généralement plus de 75% des composés du ciment Portland, la plus grande proportion étant occupée par le silicate tricalcique (environ 60%). Les aluminates représentent environ 20% des composés, le reste étant occupé par d'autres constituants, comme le gypse (4 à 6 %), les alcalis et la magnésie. Leurs proportions respectives et la taille des particules de clinker jouent également un rôle déterminant sur la réactivité des constituants et sur les propriétés du béton.

Il est possible d'obtenir le pourcentage de chacun des quatre constituants du ciment à partir d'une analyse chimique de la teneur en oxydes des différents éléments du ciment et des relations de BOGUE. Le tableau 1.2 donne un exemple de la composition chimique et minéralogique d'un ciment typique, ainsi que les équations de BOGUE qui permettent d'estimer la proportion des principales phases du clinker.

Tableau 1.2 - Composition chimique et minéralogique d'un ciment Portland ordinaire

Oxyde	%	Oxyde	%
Perte au feu	1,08	MgO	1,31
SiO ₂	21,1	SO ₃	0,93
Al ₂ O ₃	5,11	K ₂ O	1,02
Fe ₂ O ₃	3,31	Na ₂ O	0,21
TiO ₂	0,21	P ₂ O ₅	0,04
MnO	0,04	SrO	0,08
CaO	65,5	Total	99,9

Equations de BOUGUE	
C ₃ S	= 4,07 C* - 7,60 S - 6,72 A - 1,43 F
C ₂ S	= 8,60 S* + 1,08 F + 5,07 A - 3,07 C*
C ₃ A	= 2,65 A - 1,69 F
C ₄ AF	= 304 F
Avec	A = Al ₂ O ₃
	C* = CaO (total) - CaO (libre) - 1,27 CO ₂ - 0,7 SO ₃
	F = Fe ₂ O ₃
	S* = SiO ₂ (total) - SiO ₂ (non combinée)

1.3.2. Hydratation du ciment

Les réactions qui transforment le ciment portland en un liant dans la pâte en présence d'eau. En d'autres termes, en présence d'eau, les silicates et les aluminates énumérées dans le tableau 1.1 forment des produits d'hydratation qui donnent avec le temps une masse ferme et dure : la pâte de ciment hydraté.

Les composés du ciment peuvent réagir de deux manières : dans la première, l'action directe de deux molécules d'eau provoque une réaction d'hydratation réelle, ou réaction d'hydratation proprement dite ; dans la seconde, la réaction avec l'eau provoque l'hydrolise. Cependant, par commodité, on emploie habituellement le terme « hydratation » pour toutes les réactions du ciment avec l'eau [NEVILLE, 2000].

A priori, deux théories principales ont vu le jour à la fin du 19^e siècle : la théorie de dissolution-précipitation proposée par LE CHATELIER et celle de la réaction topochimique défendue par MICHAELIS. Elles restent des bases de travail. Le rôle de la silice dans l'hydratation de C₃S constitue toujours la ligne de partage des chercheurs actuels. Un éclairage nouveau a été apporté par la microscopie électronique et la spectrométrie de photoélectrons. Ces méthodes ont permis une meilleure approche des phénomènes initiaux de l'hydratation.

D'ailleurs, la documentation sur ce sujet a inspiré de très nombreux chercheurs et il est même certain que le nombre d'articles sur le sujet va continuer à augmenter (LAFUMA, 1965 ; PAPADAKIS et VENUAT, 1966 ; MINDESS et YOUNG, 1981 ; REGUOURD, 1982 a et b ; VERNET et CADORET, 1992 ; NONAT, 1994 ; ECKART et COLL., 1995 ; PERSSON, 1996 ; TAYLOR, 1997 ; DAMIDOT et *al.*, 1997 ; ODLER, 1998). Cet intérêt pour comprendre la prise et le durcissement du ciment Portland, est d'un grand intérêt du point de vue technologique.

1.3.2.1. Produits de l'hydratation

En présence d'eau, les quatre composés identifiés au tableau 1.1 s'hydratent pour former de nouveaux produits qui vont constituer la structure de la pâte de ciment durcie dans le béton. Les silicates de calcium, C_3S et C_2S , s'hydratent pour former l'hydroxyde de calcium et les silicates de calcium hydratés, aussi appelés gels de tobermorite ou C-S-H. Le ciment hydraté contient, en masse, environ 25% d'hydroxyde de calcium et 50% de silicates de calcium hydratés. La résistance et les autres propriétés du ciment hydraté sont attribuées aux C-S-H qui sont des particules extrêmement petites, amorphes et dont la structure est fonction du degré d'avancement de l'hydratation. La portlandite ($Ca(OH)_2$), qui possède une structure essentiellement cristalline, semble contribuer peu à la résistance de la pâte de ciment hydraté.

Toutefois, certains aspects de la durabilité des bétons sont intimement liés à la présence de la portlandite. La portlandite est aussi la phase la plus soluble des hydrates et peut être lessivée lorsque le béton est en contact avec des solutions agressives.

Par ailleurs, le C_3A réagit avec l'eau et l'hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$) pour former l'aluminate tétracalcique hydraté, et contrôle les propriétés du béton à l'état frais. Le C_3A peut aussi réagir avec le gypse et l'eau pour donner du sulfoaluminate de calcium hydraté peu soluble. Le sulfoaluminate de calcium hydraté le plus connu est l'ettringite ($C_3A.3CaSO_4.32H_2O$). Lorsque le gypse a réagi complètement, l'ettringite se combine avec le C_3A encore disponible pour former des monosulfoaluminates ($C_3A.CaSO_4.12H_2O$) [REGOURD, 1986]. Le C_3A encore disponible après l'épuisement de la quantité de gypse peut également s'hydrater pour donner des aluminates hydratés, un produit qui se présente sous forme de plaquettes hexagonales soudées pouvant rigidifier la pâte [REGOURD, 1986]. Le C_4AF agit avec l'eau pour former l'aluminoferrite de calcium hydraté. Ces transformations fondamentales des composés sont résumées au tableau 1.3.

Tableau 1.3 - Transformations des composés du ciment Portland

$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	+ $6\text{H}_2\text{O}$	= $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ $3\text{Ca}(\text{OH})_2$
		gel de tobermorite	hydroxyde de calcium
$2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)$	+ $4\text{H}_2\text{O}$	= $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
		gel de tobermorite	hydroxyde de calcium
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	+ $12\text{H}_2\text{O}$	+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$	= $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
			aluminat tétracalcique hydraté
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	+ $10\text{H}_2\text{O}$	+ $2(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	= $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
			aluminoferrite de calcium hydraté
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	+ $10\text{H}_2\text{O}$	+ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	= $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
			monosulfoaluminat de calcium hydraté

1.3.2.2. Processus d'hydratation

L'hydratation du ciment est caractérisée par une dissolution des solides anhydres suivie d'une précipitation de produits hydratés qui forment, avec le temps, une structure rigide mécaniquement stable. Les C-S-H se développent essentiellement sous la forme d'une couche entourant les grains anhydres, alors que les cristaux de portlandite précipitent à partir de la solution interstitielle. L'hydratation est également un processus exothermique dans lequel le dégagement de chaleur est proportionnel au niveau d'activité à l'intérieur du système. La figure 1.1 illustre les variations de chaleur au cours de l'hydratation.

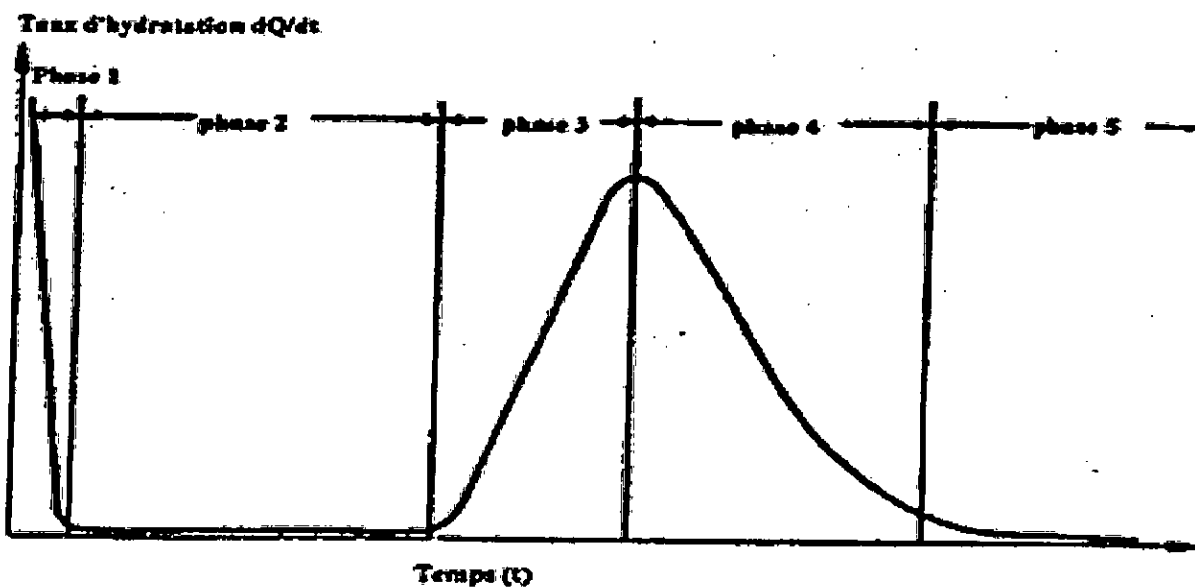


Figure 1.1 - Évolution typique du dégagement de chaleur, dQ/dt lors de l'hydratation du C_3S

Pour décrire le processus d'hydratation de façon schématique, on a emprunté la présentation faite par [ARNAULT, 1999] basée sur les travaux de [VERNET, 1992 b]. Le paragraphe qui suit décrit les cinq principales étapes de l'hydratation du ciment Portland.

1) Pré-induction

Cette phase ne dure que quelques minutes, pendant lesquelles la dissolution de certaines phases est immédiate et accompagnée d'un dégagement de chaleur très violent; le C_3S se dissout superficiellement dès le gâchage en fournissant des ions silicates $H_2SiO_4^{2-}$ et, des ions Ca^{2+} qui passent en solution. Au bout de quelques secondes, la solution est sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté, qui précipite rapidement. Cet hydrate est appelé C-S-H ou gel de tobermorite. Pendant cette période, l'aluminate tricalcique et le gypse se dissolvent rapidement, produisant un dégagement thermique important. Les ions qui sont formés se combinent pour donner des cristaux d'ettringite généralement bien cristallisés [VERNET, 1992 b].

2) Période d'induction (dormante)

Cette période a une durée d'une heure à quelques heures pendant lesquelles les réactions précédentes se poursuivent ou ralentissent. C'est la période pendant laquelle le béton est maniable. A la fin de cette phase, la sursaturation par rapport à la portlandite est atteinte, déclenchant ainsi la précipitation de cet hydrate. Il y a aussi une accélération de la dissolution des grains de ciment, favorisant la formation de C-S-H [VERNET, 1992 b].

3) Période d'accélération

D'une durée variant de quelques heures à quelques jours, c'est dans cette phase qu'il y a dissolution, nucléation et précipitation. Les cristaux de la portlandite et les fibres de C-S-H s'enchevêtrent et remplissent petit à petit les pores. Le matériau devient de plus en plus dense. C'est la période de prise, où le matériau solide acquiert une certaine rigidité par la formation de liens.

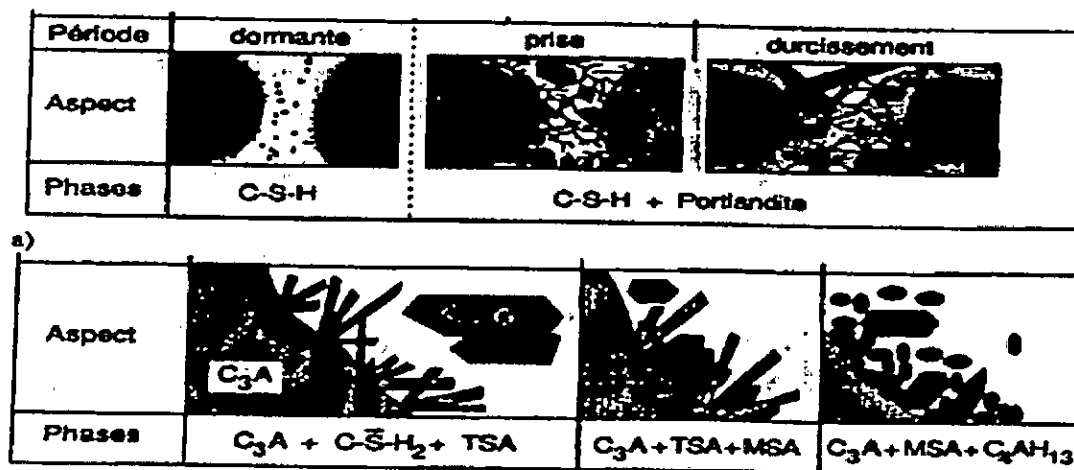
4) Période de décélération

Cette période s'étend sur plusieurs jours. La formation de portlandite et de C-S-H diminue car la couche d'hydrates qui enrobe les grains devient de plus en plus épaisse réduisant ainsi la diffusion des ions et de l'eau. La chaleur d'hydratation est également réduite. Pendant cette période, on peut encore observer des grains de C_3A , tandis que le gypse est, normalement, totalement consommé. La solution devient alors sous-saturée par rapport à l'ettringite, qui va se dissoudre et donner une nouvelle source d'ions sulfate pour former, avec l'aluminate, un nouveau composé appelé monosulfoaluminate de calcium hydraté (MSA). La figure 1.2 schématise l'hydratation des silicates, a) et des aluminates, b) au cours des phases décrites ci-dessus.

5) Phase de consolidation

Pendant cette phase d'une durée de quelques années, le matériau se structure lentement. Bien que le taux de déshydratation soit très faible, l'hydratation se poursuit tant qu'il reste du ciment anhydre et de l'eau dans les pores capillaires (l'humidité relative dans la structure poreuse doit être supérieure à 80% pour que l'hydratation se poursuive). La résistance mécanique s'améliore de façon progressive, mais de plus en plus lentement.

Il convient d'ajouter que la durée de chacune de ces étapes dépend de plusieurs paramètres, comme les caractéristiques du ciment utilisé (finesse des particules, composition chimique), l'utilisation d'ajouts minéraux et la température.



b)

Figure 1.2 - Schématisation du processus de l'hydratation des silicates, a) et des aluminates, b)

d'après VERNET (1992 b)

1.3.3. La composition de la solution interstitielle

La composition de la solution interstitielle est le résultat du passage en solution des composés anhydres du ciment lors de l'hydratation de celui-ci. La composition de la phase aqueuse est fonction du degré d'hydratation, puisque les produits de l'hydratation continuent de se former à partir des ions en solution jusqu'à ce que l'équilibre entre les hydrates et la solution des pores soit atteint. La figure 1.3 représente l'évolution de la composition de la solution interstitielle d'une pâte de ciment de rapport eau/ciment de 0.50 en fonction du temps [VERNET, 1992 a]. Cette figure démontre que la variation de la composition de la solution interstitielle se stabilise après environ 28 jours d'hydratation, soit à partir du moment où la solution est saturée par rapport à chacun des hydrates présents dans le système.

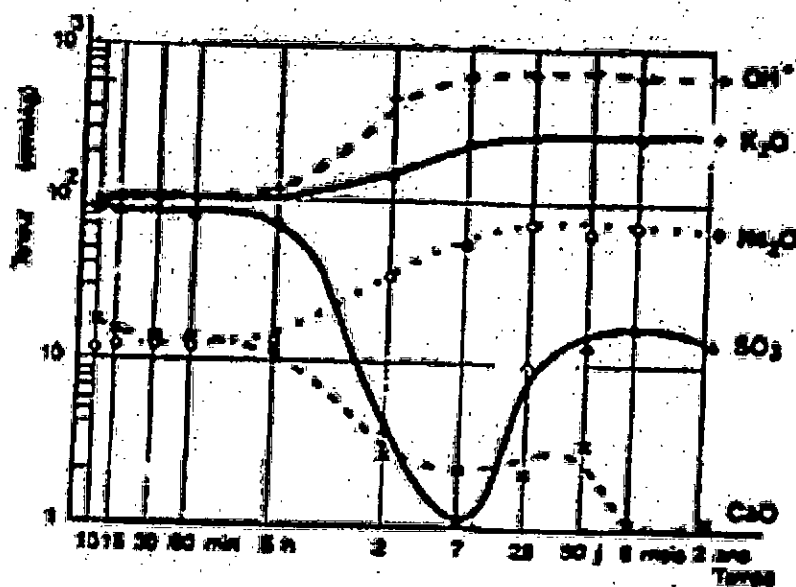


Figure 1.3 - Évolution de la composition de la solution des pores en fonction du temps d'après [LONGUET et COLL. 1973]

Encore là, la composition de la solution interstitielle est influencée par plusieurs paramètres, comme le rapport eau/liant, la composition du ciment, et l'utilisation d'ajouts minéraux [DIAMOND, 1983 et HORNAIN, 1993].

Enfin, la phase interstitielle à l'équilibre est une solution basique de pH compris entre 13 et 13,5. Il est cependant très rare que l'on rencontre un environnement aussi basique dans le milieu naturel,

et cette situation risque d'avoir d'importantes conséquences sur la durabilité de l'ouvrage. Ce problème sera abordé au chapitre 2.

1.3.4. Microstructure de la pâte de ciment hydraté

La composition chimique et la morphologie de la matrice cimentaire influencent de façon significative les propriétés du béton. Ces caractéristiques de la pâte de ciment sont particulièrement déterminantes dans la durabilité des bétons exposés à des environnements agressifs. Les prochains paragraphes présentent brièvement ces caractéristiques.

1.3.4.1. Structure des hydrates

La composition chimique et la morphologie de certains hydrates restent, encore aujourd'hui, mal connus surtout en raison de l'absence de techniques expérimentales permettant de caractériser certains hydrates de très petite taille comme les C-S-H. On sait toutefois que ces particules sont essentiellement amorphes, qu'elles ont une surface spécifique d'environ $700 \text{ m}^2/\text{g}$ [WINSLOW et DIAMOND, 1974], et que leur densité varie entre 2,1 et 2,6 [BENSTED, 1991]. On sait également que le rapport chaux sur silice (C/S) des C-S-H dans une pâte de ciment Portland est généralement compris entre 1,7 et 2,0 [REGOURD, 1986].

Selon [DIAMOND, 1976], le type de morphologie de la particule de C-S-H que l'on retrouve le plus couramment dans les pâtes de ciment hydraté, se présente sous forme de particules aplaties au contour plus ou moins bien défini. Des chercheurs ont également proposé des modèles qui décrivent l'assemblage des hydrates [POWERS et BROWNYARD, 1946 et FELDMAN et SEREDA, 1968] et certains d'entre eux permettent même de prédire certaines propriétés du béton [POWERS et BROWNYARD, 1946 et TAYLOR, 1986]. En général, ces modèles décrivent la pâte de ciment comme un gel solide constitué de particules colloïdales de C-S-H. Ce gel est aussi appelé *gel de ciment* et se présente sous forme de feuillets. On admet également que l'eau peut se trouver intercalée entre les feuillets ou adsorbée sur les feuillets. Enfin, tous ces modèles s'accordent pour assimiler les C-S-H à une structure en feuillets. Ils reconnaissent également que l'eau est intimement liée à la structure des hydrates et qu'elle a une influence prépondérante sur les

propriétés de ces hydrates. La figure 1.4 illustre le modèle proposé par [FELDMAN et SEREDA ,1968].

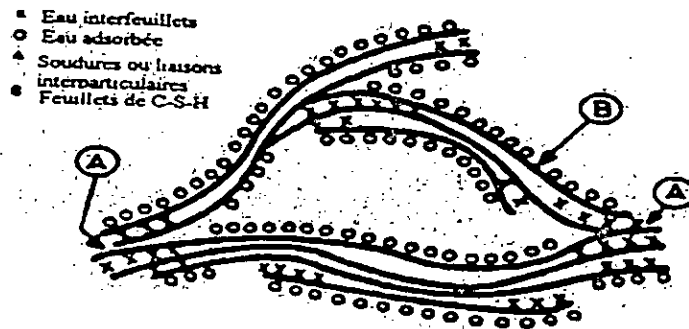


Figure 1.4 - Schéma représentant le modèle de FELDMAN et SEREDA (1968)



Figure 1.5 - Morphologie des C-S-H au MEB

Par ailleurs, l'hydroxyde de calcium, ou portlandite, est un produit bien cristallisé qui se présente sous la forme de cristaux hexagonaux dont les dimensions varient entre 0,01 et 0,1 mm. La densité de ces particules est de l'ordre de 2,24 [BENSTED, 1991].



Figure 1.6 - Morphologie de la portlandite au MEB

On sait également que les principales phases produites par les aluminates sont les Aft (ettringite) et AFm (monosulfoaluminate) qui ont toutes les deux une structure essentiellement cristalline. L'ettringite est caractérisée par des aiguilles prismatiques dont les dimensions sont d'environ 10 μm par 1 μm , tandis que le monosulfoaluminate se présente sous forme de fines plaquettes hexagonales mesurant environ 1 μm par 0,1 μm . Les densités sont respectivement de 1,75 et de 1,95 [BENSTED, 1991].



Figure 1.7 - Morphologie de l'ettringite au MEB

1.3.4.2. Porosité de la pâte de ciment

Bien qu'il n'existe, à l'heure actuelle, que très peu de méthodes permettant d'étudier la porosité des hydrates, certains chercheurs [WINSLOW et DIAMOND, 1974 et PEARSON, 1983] prétendent que le gel de ciment possède une porosité intrinsèque indépendante du rapport E/C et que cette porosité serait de forme plus ou moins sphérique. Au-delà de cette porosité, il existe des pores qui sont des espaces initialement occupés par l'eau de gâchage non comblés par les produits de l'hydratation. Cette porosité est appelée porosité capillaire avec des pores à formes irrégulières. Ces capillaires ont également une influence prépondérante sur les mécanismes de transport dans le béton.

La porosité capillaire va se modifier avec la progression de l'hydratation, processus selon lequel il y a de plus en plus d'hydrates formés qui se déposent dans les vides capillaires. L'avancement de l'hydratation se traduit donc par une diminution de la quantité de grains de ciment anhydres, une diminution de la porosité capillaire et une augmentation du volume d'hydrates [MEHTA et MANMOHAN, 1980].

En plus d'être fonction du degré d'hydratation, la porosité capillaire est fonction du rapport eau/ciment: le volume des pores capillaires augmente avec le rapport eau/ciment. De plus, d'après les travaux de [POWERS et *al.*, 1959], le réseau de capillaires qui est continu au jeune âge, est coupé par le remplissage progressif des capillaires par les produits de l'hydratation.

1.4. Ciment résistant aux sulfates

Lors de l'étude des réactions d'hydratation du ciment et en particulier de la prise, la réaction entre le C_3A et le gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) a été évoquée ainsi que les conséquences de la formation du sulfoaluminate de calcium. Dans un ciment durci, l'hydrate d'aluminate de calcium peut réagir d'une façon semblable avec un sulfate extérieur. Le produit de cette réaction est le sulfoaluminate de calcium qui se forme à l'intérieur de la structure de la pâte de ciment hydraté. Une augmentation de 227 % du volume de la phase solide provoque la dégradation graduelle du béton. Une réaction secondaire est également occasionnée par l'échange de base entre l'hydroxyde de calcium et les sulfates, dont la réaction induit la formation du gypse avec une augmentation du volume de la phase solide de 124 %.

Ces réactions sont connues sous le nom d'attaque par les sulfates. Le sulfate de magnésium et le sulfate de sodium sont des sels particulièrement actifs et la sulfatation est accélérée par des cycles de mouillage-séchage.

La solution à ce problème réside dans l'utilisation d'un ciment ayant un faible pourcentage de C_3A , c'est-à-dire un ciment portland résistant aux sulfates. La norme britannique *BS407:1991* stipule que le pourcentage maximal de C_3A doit être de 3,5% et celui de SO_3 limité à 2,5%. En ce qui concerne les autres caractéristiques, ce ciment est identique au ciment portland ordinaire.

La norme *NF P 15-301* limite la teneur en SO_3 pour les CPA-CEM I à 3,5% si le taux de C_3A est inférieur à 3% et à 2,5% s'il est compris entre 3 et 5%. La limite en SO_3 est de 2,5% pour les CPJ-CEM II, c'est-à-dire pour les portland composé. Aux Etats-Unis, ce ciment est connu comme un ciment de type V ; il est défini dans la norme *ASTM C 150-94*, qui limite le pourcentage de C_3A à 5% ainsi que la somme des pourcentage ($C_4AF+2(C_3A)$) à 25%. Le pourcentage de magnésie est limité à 6%. La norme *NF P 15-301* limite respectivement ces valeurs à 5% pour le C_3A , à 20% pour la somme ($C_4AF+2(C_3A)$) et à 4% pour la magnésie.

Le rôle du C_4AF n'est pas encore bien connu. Du point de vue chimique, le C_4AF constituerait une forme de sulfoaluminate de calcium ainsi que du sulfoferrite de calcium, qui provoque ainsi de l'expansion. Toutefois, il semble que, plus le rapport Al_2O_3/Fe_2O_3 est faible, plus faible est l'action du sulfate de calcium sur le ciment hydraté. Quelques solutions solides sont formées. Qui ne sont susceptible de développer que de faibles attaques. La ferrite de tétracalcium est même plus résistante et peut former un film protecteur au-dessus de l'aluminate de calcium libre [NEVILLE, 1994]. Il est rarement possible de réduire la quantité de Al_2O_3 dans les matières premières, du Fe_2O_3 peut être ajouté au mélange pour augmenter la quantité de C_4AF aux dépens du C_3A [BOGUE, 1949]. Le ciment Ferrari est un exemple de ciment ayant un rapport Al_2/Fe_2O_3 très faible. Les producteurs de ciment remplacent l'oxyde de fer par de l'argile. Un ciment semblable, du nom de ciment Erz, est fabriqué en Allemagne. L'appellation ciment à base de minerai de fer est également utilisée pour ce type de ciment. Les faibles proportions de C_3A et de C_4AF comparativement contenues dans ces ciments résistants aux sulfates signifient une quantité élevée de silicates dans le mélange, ce qui donne au béton une résistance à la compression élevée à moyen et à long terme, mais une faible résistance initiale due à la grande proportion de C_2S qui forme la majeure partie des silicates. La chaleur développée par les ciments résistants aux sulfates

n'est pas beaucoup plus élevée que celle des ciments à faible chaleur d'hydratation. On peut donc en conclure que le ciment résistant aux sulfates est théoriquement un ciment idéal, mais, par suite des exigences spéciales que doivent respecter les matières premières utilisées lors de sa fabrication, on ne peut le produire ni facilement ni économiquement.

Il faudrait ajouter que l'utilisation de ce ciment peut présenter des inconvénients en présence d'ions chlore dans le béton armé puisque la réaction du C_3A avec les ions chlore forme du chloroaluminates de calcium. Par conséquent, une fois fixés sous forme de chloroaluminates, ces ions chlore ne sont plus disponibles pour initier la corrosion des armatures.

Un paragraphe de la norme *BS 4027 :1991* traite du ciment résistant aux sulfates à faible teneur en alcalis. Il est bon de noter qu'une faible quantité d'alcalis dans le ciment permet de contrer la sulfatation, même sans tenir compte de la quantité de C_3A dans le ciment. La raison en est que la faible quantité d'alcalis réduit la disponibilité des ions sulfate nécessaires pour la réaction avec le C_3A , mais on ignore si cet effet perdure [BENSTED, 1992].

1.5. Conclusion

Ce premier chapitre s'est intéressé à un état des lieux sur les matériaux entrant dans la composition du béton. Certains points relatifs au mécanisme de l'hydratation ont été précisés et d'autres méritent d'être éclaircis pour être intégrés *in fine* dans le travail expérimental.

Eu égard aux résultats expérimentaux tirés de la littérature scientifique, les cinétiques des réactions chimiques de l'hydratation du ciment semble jouer un rôle crucial afin de comprendre tout changement microstructurale lié au processus de détérioration du béton

A posteriori, les aspects liées à l'utilisation de ciment contre les sulfates ont été rappelés. Pour les intégrer dans les interprétations des microstructures des bétons observées au MEB. Ce pendant, on a retrouvé que peu de travaux et textes qui traitent les bétons au ciment contre les sulfates pour mieux comprendre les effets d'introduire ce type de ciment sur les propriétés du béton liées à sa durabilité *via* des agressions de l'environnement, et particulièrement, ce qui concerne le phénomène de la corrosion des armatures qui est abordé dans le chapitre suivant.

Chapitre 2

LA CORROSION DES ARMATURES

2.1. Introduction

La corrosion des métaux en milieu aqueux est essentiellement un phénomène électrochimique, en ce sens qu'elle met en jeu des réactions entre des ions et des électrons. Comme toute réaction, une réaction électrochimique n'est possible sur le plan thermodynamique que lorsque le passage d'un état initial à un état final entraîne une diminution de l'enthalpie libre du système [BAÏLON et DORLOT, 2000]. Si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. La vitesse de la réaction doit être appréciable, autrement dit, sa cinétique ne doit pas être nulle. En milieu neutre et aéré (en eau salée Rupture α par exemple), le produit de corrosion du fer est la rouille, $Fe(OH)_3$ [BAÏLON et DORLOT, 2000].

L'étude des mécanismes de corrosion dans le béton a capté l'attention des chercheurs, ingénieurs et propriétaires d'ouvrage d'art depuis plusieurs années. Différents facteurs de dégradation des aciers d'armature ont été ciblés, la principale cause étant l'interaction avec l'environnement extérieur. La grande utilisation des sels de déglçage, les cycles de gel-dégel, les contraintes imposées ainsi que les variations d'humidité sont des exemples de conditions favorisant la dégradation des armatures.

Dans ce chapitre, on a rappelé dans un premier temps les réactions chimiques de base gouvernant le phénomène de la corrosion. Ainsi une description détaillée des mécanismes causés par la carbonatation et celles causés par la pénétration des chlorures. De plus, on a balayé tous les facteurs influençant le déroulement de la corrosion et, par suite, on a donné une revue bibliographique des méthodes de caractérisation de la corrosion et, des essais de détection et caractérisation sont rappelés. Enfin, on a discuté les dommages causés par le phénomène.

2.2. Généralités

2.2.1. Réactions chimiques de base

La corrosion est l'attaque destructive d'un métal par des réactions électrochimiques qui conduisent à un transfert d'ions et d'électrons à l'interface métal - solution, sous l'influence d'une différence de potentiel entre les deux phases. A la surface d'un métal, on a deux types de réactions

parallèles et simultanées, liés par un bilan électronique précis. On les appelle les réactions électrochimiques conjuguées :

1. **Réaction anodique** (oxydation du métal). L'ion métallique quitte le réseau cristallin solide et passe en solution. Il laisse une quantité équivalente d'électricité dans la phase solide :



2. **Réaction cathodique** réduction d'un oxydant présent dans la solution par capture d'électrons fournis par la cathode. Selon l'environnement et la quantité d'oxygène à la cathode on obtient :

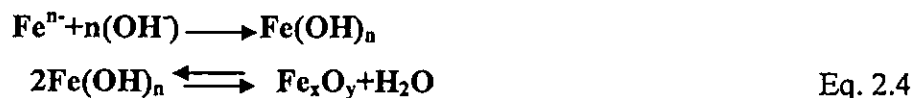
- en l'absence d'oxygène



- en présence d'oxygène



Les réactions anodiques et cathodiques se produisent au contact métal - solution électrolytique. On peut aussi avoir des réactions secondaires et les produits formés peuvent se déposer à la surface du métal :



L'état électrochimique d'un métal dans une solution est caractérisé par la différence entre son potentiel électrique et une électrode de référence.

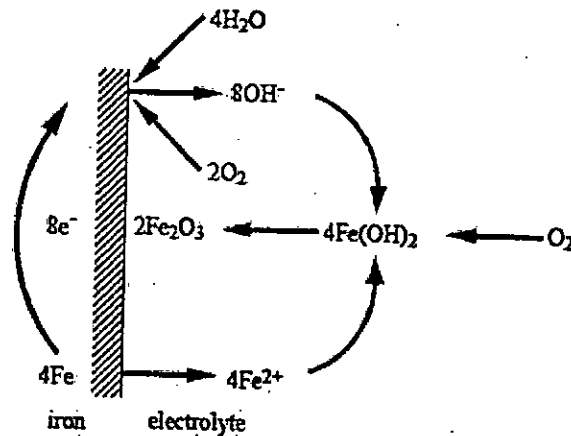


Figure 2.1- processus de la Corrosion, tirée de [GAAL, 2004]

Tableau 2.1 - les potentiels des principales électrodes de référence (à 25 °C)

Electrode de référence	Abréviation	Potentiel (V vs ENH)
Electrode normale d'hydrogène	ENH	0,000
Electrode de cuivre en solution de sulfate de cuivre	Cu/CuSO ₄	+0,320
Electrode de calomel saturé	ECS	+0,241
Electrode d'argent	Ag/AgCl	+0,290
Electrode de zinc en eau de mer		-0,8

La vitesse d'une réaction électrochimique est exprimée en fonction de la charge électrique échangée par intervalle de temps - le courant. Cette grandeur est directement reliée à la quantité de substance produite ou consommée par la loi de Faraday. Si le courant est exprimé par unité d'aire, on parle de densité de courant.

Les calculs thermodynamiques permettent d'identifier le type de corrosion par rapport au déplacement probable d'un état d'équilibre vers un autre [POURBAIX, ZOUBOV, 1963]. Le mécanisme et la cinétique du processus de corrosion peuvent être déterminés par l'analyse des courbes de polarisation (potentiel - courant).

Tableau 2.2 – Etats thermodynamiques du fer, d'après [POURBAIX, ZOUBOV, 1963]

	Désomination	Formule	Couleur	Syst. cristallins
Corps solides	α fer	Fe	gris clair	cubique
	hydroxyde ferreux	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	blanc	trinaire
	oxyde ferreux	FeO	noir	cubique
	magnétite	Fe_3O_4	noir	cubique
	magnétite hydratée	$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	vert - noir	
	hématite	Fe_2O_3	rouge - brun	cubique
	hydroxyde ferrique	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	rouge - brun	cubique
Corps dissous	ion ferreux	Fe^{2+}	vert	
	ion bihypoferrite	HFeO_2^-	vert	
	ion ferrique	Fe^{3+} FeOH^{2+} $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	incolore	
	ion ferrate		violet	

2.2.2. Les formes et les mécanisme de corrosion

La dégradation électrochimique des métaux peut se produire sous plusieurs formes. Nous présentons une classification proposée par [RAHARINAIVO, 1995] qui prend en compte la répartition de la zone anodique :

La corrosion généralisée correspond à une dissolution uniforme du métal. On la rencontre quand la zone de réaction cathodique est proche de la zone anodique.

La corrosion localisée (par piqûres) apparaît si les zones anodiques et cathodiques sont petites et se trouvent dans des endroits prédéterminés (par les défauts locaux et les impuretés).

La corrosion sélective est possible si le matériau métallique à des constituants très différents et certains grains se dissolvent.

La corrosion bimétallique est possible lorsque deux métaux sont en contact et un se dissout au profit de l'autre (couples galvaniques).

La corrosion caverneuse est produite par une hétérogénéité des propriétés physiques ou chimiques de la solution agressive (piles de concentration) ou par l'aération différentielle. Elle se caractérise par une attaque intense suite à la formation des micro-piles dans les crevasses du métal.

La corrosion sous contrainte est induite par l'action simultanée de la corrosion et d'une sollicitation mécanique constante. (Si les forces appliquées sont variables, on parle de fatigue - corrosion.) Dans le génie civil, la corrosion sous contrainte est spécifique aux aciers à haute résistance. Le résultat est la rupture des câbles sans réduction de section ou autres signes préalables. Le mécanisme de la corrosion sous contrainte peut être de deux types :

- *corrosion fissurante sous tension* : une fissure inter ou transcristalline, née dans un défaut local de la couche de passivation, grandit sous l'action combinée de la dissolution très localisée et des contraintes mécaniques ;
- *fragilisation par l'hydrogène* : la ductilité des aciers à haute résistance est diminuée par une augmentation de la concentration d'hydrogène qui peut résulter d'une réaction cathodique (favorisée par l'absence de O_2); le H_2 se rassemble dans les zones où la déformation est plus forte ; une petite fissure due à un petit défaut de géométrie augmente par des sauts successifs qui correspond à la rupture d'un volume fragilise (possible quand la concentration de H_2 a dépassé un certain seuil).

Une autre classification est possible si on prend en compte l'origine des agents agressifs :

La corrosion atmosphérique est fondamentalement liée à la teneur en eau dans l'environnement. Plus le climat est humide, chaud et les brouillards fréquents, plus la corrosion est accrue. Les poussières, le brouillard salin, la pollution (CO_2 , H_2SO_3 , HNO_3) et certains produits ajoutés volontairement (les sels fondants) ont un effet défavorable sur la passivité des métaux. L'agressivité de l'environnement est schématisée par le type d'activité économique : rural, urbain, industriel et maritime [MOR, 1975].

La corrosion par les eaux naturelles dépend de facteurs physiques (comme la température et les flux d'eau qui affectent la stabilité des produits de corrosion), chimiques (l'acidité de l'eau par

exemple) et biologiques. Aussi, les variations des niveaux d'eau accélèrent le risque de corrosion. La corrosion est plus importante près de la surface libre où la teneur en oxygène est plus élevée.

La corrosion dans les sols dépend de la teneur en eau, de la présence de sels dépassivants, du pH et de la résistivité du sol. Une polarisation électrique, due aux courants vagabonds, peut placer le métal dans le domaine de corrosion.

La corrosion bactérienne est possible selon cinq processus combinés, agissant seuls ou se succédant chronologiquement [BREVET et al., 1997].

- la corrosion chimique due à un agent corrosif produit du métabolisme des microorganismes (acides, ammoniac, etc.) ;
- la corrosion électrochimique issue de la formation des piles d'aération différentielle ou de concentration des sels en surface du métal au droit des micro-organismes ;
- la corrosion électrochimique liée à la dépolarisation cathodique par les micro-organismes ;
- la destruction des films protecteurs (naturels ou artificiels) par les micro-organismes ; l'inhibition ou la destruction des inhibiteurs de corrosion.

2.3. Processus de la corrosion des aciers dans le béton

Les processus fondamentaux de la corrosion des aciers dans le béton sont illustrés ci-dessous (figure 2.2)

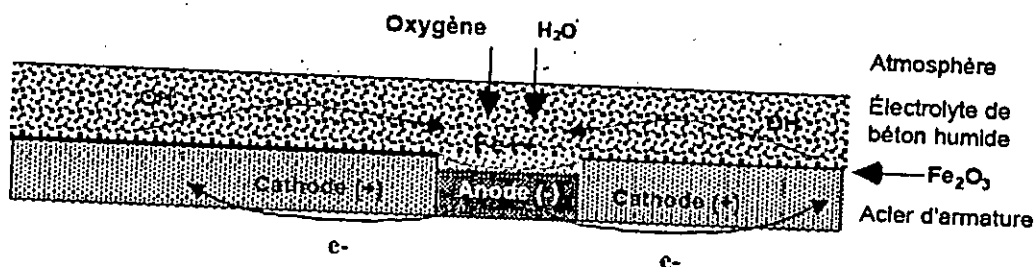


Figure 2.2 - représentation schématique des processus de base de la corrosion des aciers dans le béton [GCI SHERBROOKE].

Quelle que soit la réaction cathodique mise en jeu, la production d'ions hydroxyde fait augmenter le pH de la solution interstitielle au niveau de la zone cathodique. La réaction anodique correspondante est la dissolution de l'acier selon la réaction (2.1). Celle-ci entraîne une diminution de la section de l'acier qui peut finir par rompre.

Les ions Fe^{2+} , produits intermédiaires de la corrosion, pouvant s'oxyder en suite en Fe^{3+} sous certaines conditions, s'accumulent à la surface de l'acier ou sont dissous dans la solution interstitielle ou bien encore diffusent loin de l'armature en fonction des caractéristiques du milieu [NOBEL et LESUEUR, 2004].

Dans la solution interstitielle du béton, normalement riche en oxygène et possédant un pH élevé, les ions Fe^{2+} peuvent rester sous la forme $Fe(OH)_2$ ou être oxydés en ion Fe^{3+} , qui hydrolysés se trouvent alors sous la forme $Fe(OH)_3$, formant ainsi un mince film passif à la surface de l'acier, ce qui va retarder la dissolution du fer. Dans ce cas, l'acier est bien protégé et il n'y aura pas de dommages détectables dus à la corrosion.

Sous certaines conditions, le film passif peut être détruit ou ne pas se former. C'est le cas lorsque le béton a été carbonaté et que le pH de la solution interstitielle est descendu en dessous de 9 ou lorsque une quantité d'ions chlorure a pénétré dans le béton, saturé en eau, et atteint l'armature. De ce fait, la section de l'acier peut continuer de se réduire et la rupture de l'armature se produire. Ce processus, préjudiciable à la durée de vie d'un ouvrage, est favorisé lorsque le béton est saturé en eau car l'évacuation des ions Fe^{2+} de la surface de l'acier est facilitée. Ces ions peuvent alors migrer à la surface du béton et y former des rouilles mais ce type de dommages dû à la corrosion n'a pas d'impact significatif sur l'enrobage du béton.

La corrosion devient préjudiciable lorsque la vitesse de corrosion de l'acier est très élevée et que les produits de corrosion, ne pouvant être évacués de la zone de corrosion, s'accumulent à la surface de l'acier. C'est le cas si la solution interstitielle est riche en oxygène et en espèces agressives, et si l'enrobage de béton n'est pas assez humide. Une partie des ions Fe^{2+} dissous peuvent alors s'oxyder et être transformés en oxydes ferriques hydratés ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) qui se déposent ensuite, avec des oxydes et hydroxydes ferreux, à l'interface acier-béton. Le volume des produits de corrosion étant de 2 à 6 fois supérieur à celui du métal, une contrainte d'expansion se crée à cette interface. Plus l'acier est corrodé, plus cette contrainte est importante, et lorsque celle-ci devient plus importante que la résistance à la traction de l'enrobage, des fissures apparaissent.

Ces fissures vont accélérer la pénétration des espèces agressives et développer le processus de corrosion.

2.4. Etapes de la corrosion

Selon [MAMILLON], et [TUUTI, 1982] l'évolution de la corrosion des armatures des bétons s'effectue généralement en deux étapes :

- 1- Au départ, l'acier est stabilisé par la couche de passivation qui empêche la formation de la rouille. Puis durant la phase de l'amorçage, les espèces néfastes vis-à-vis de la corrosion pénètrent dans le béton et l'acier se dépassive alors progressivement. Cette dépassivation peut être engendrée par de nombreux facteurs dont la carbonatation et la pénétration des ions chlorure sont les plus dominants.
- 2- Les oxydes et hydroxydes produits par des réactions d'oxydation à la surface du métal s'accumulent. La formation de ces produits d'oxydation va alors entraîner un gonflement qui finira par provoquer la fissuration de l'enrobage du béton.

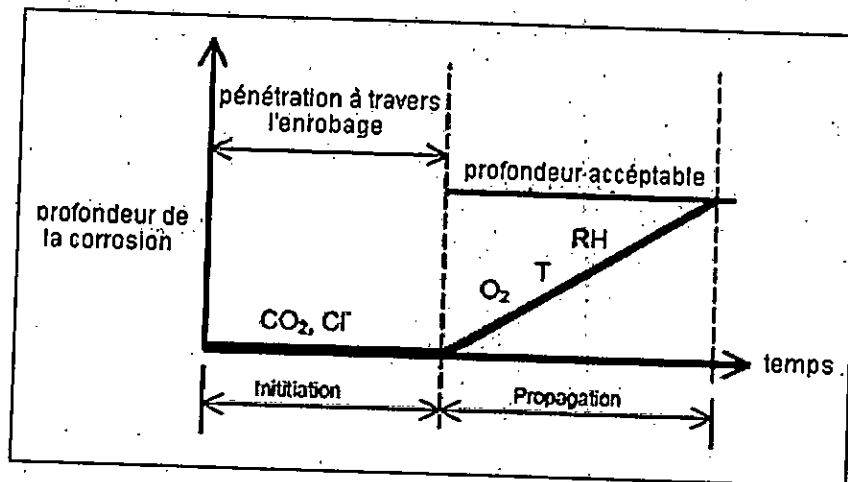


Figure 2.3 - schéma de la cinétique de la corrosion des armatures dans le béton [TUUTI, 1982].

En pratique, il doit être fait en sorte que la période d'amorçage soit la plus longue possible. Pour cela, il faut prévoir des épaisseurs d'enrobage suffisantes et choisir une formulation de béton permettant de diminuer sa perméabilité à l'eau et au gaz.

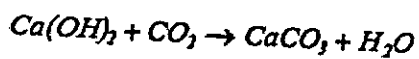
2.5. Dépassivation des armatures

La dépassivation de l'acier dans le béton se produit le plus souvent par l'action de deux agents pouvant se présenter simultanément : le dioxyde de carbone CO₂ (carbonatation) et les ions chlorures au niveau des armatures.

Ces deux agents peuvent interagir entre eux puisque la carbonatation, en changeant la structure du réseau poreux, peut affecter la diffusion de chlorures au sein du béton [NEVILLE, 1995]. En effet, après carbonatation, il a été observé une réduction de la porosité totale et une redistribution de la taille des pores, rendant plus difficile la pénétration de chlorures [NOBEL et LESUEUR, 2004]. On résume ci-après les cinétiques gouvernant les processus de pénétration de CO₂ et de chlorures.

2.5.1. Initiation par la carbonatation

‡ L'entrée du CO₂ de l'air réagira avec de l'hydroxyde de calcium dans le béton avec la formation de carbonates de calcium et une réduction de pH à environ 9. La réaction peut être présentée comme suit :



Eq. 2.5

L'état de passivation des armatures n'est plus maintenu quand le front de carbonatation atteint l'armature. La corrosion est amorcée à ce stade. Considérant qu'autres paramètres sont accomplis (quantité suffisante d'électrolyte etc.). Le taux de carbonatation est régi par un certain nombre de paramètres et certains d'entre eux sont montrés dans le tableau 2.3.

L'initiation et la propagation due à la carbonatation sont montrées sur la figure 2.4.

Tableau 2.3 – les paramètres influençant la carbonatation, d'après TUUTI [1982] & FAGERLUND [1992]

paramètres influençant la carbonatation	
<ul style="list-style-type: none"> ▪ la quantité de la matière carbonatable ▪ le coefficient de diffusion de CO₂ ▪ l'humidité relative de béton d'enrobage 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ taux de concentration de CO₂ dans l'air ▪ capacité de fixation de CO₂ ▪ le tems de cure humide

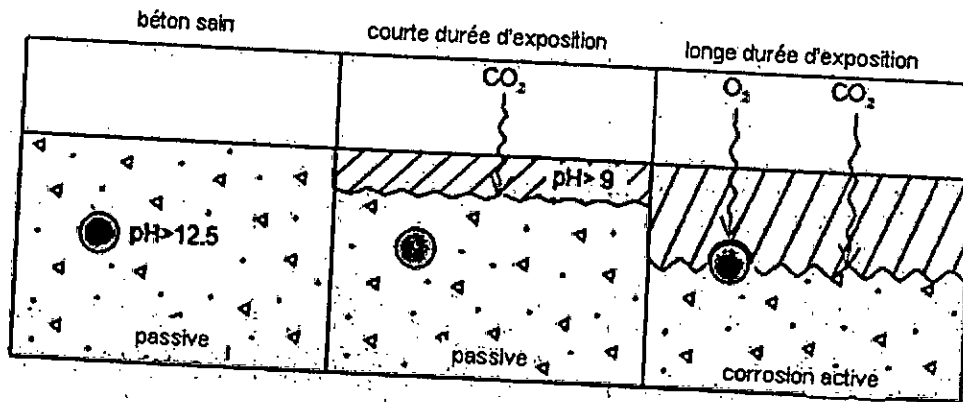


Figure 2.4 - corrosion induite par carbonation, d'après FAGERLUND [1992].

2.5.2. Initiation par l'entrée de chlorures

En béton non fissuré, la corrosion de micro-cellule se développera selon [RAUPACH, 1996], qui a assumé que les secteurs d'anode et de cathode se développent dans les paires très près de chacun au long des armatures. Les cellules de corrosion sont microscopiques et regarderont en tant que corrosion générale. La corrosion de Micro-cellule se produit habituellement par la carbonatation ou par la pénétration des chlorures le long des barres. L'oxyde de fer issu de la corrosion a un volume plus grand que l'acier original. Ceci donne une pression intérieure dans le béton qui provoque des contraintes orientées vers l'extérieur. Alors, le béton se fissure et avec le temps, ce processus se continue à travers les fissures permettant la pénétration des agents agressifs. Les chlorures peuvent avoir leur origine par exemple des sels de deverglaçage, d'eau de mer ou de zones de marnage.

Selon [WIRJE et OFFRELL, 1996], une période additionnelle de cure humide des bétons abrités de la pluie peut diminuer la diffusion des chlorures à travers des pièces externes. Quand la concentration des chlorures atteint un niveau critique, appelée la valeur-seuil, la corrosion sera amorcée. L'entrée des chlorures et leur influence dépend d'un certain nombre de facteurs et certains d'entre eux sont présentés dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 – les paramètres influençant l'initiation par les chlorures, d'après BYFORS [1990] & FAGERLUND [1992]

paramètres influençant l'initiation par les chlorures	
■ concentration des chlorures	■ capacité de fixation
■ diffusion des chlorures	

Les paramètres du tableau 2.4 sont liés chimiquement à la pâte de ciment. La composition chimique (principalement C_3A , C_4AF , contenu d'alcali) du ciment est de la capacité de celle-ci à fixer les chlorures [BYFORS, 1990]. L'utilisation des ajouts cimentaires, tel que, la silice, les cendres volantes, le laitier induit la consommation des ions OH^- , qui provoque la baisse du pH. C'est seulement la teneur des chlorures libres dans la solution des pores, non liés, qui peut influencer le processus corrosif.

Comme mentionné au-dessus, l'attaque des chlorures libres est relié à la quantité d'autres ions de (principalement les ions d'hydroxyde) dans la solution des pores. Le rapport critique entre ces deux quantités quand la corrosion s'amorce est décrit par [HAUSMANN, 1967] comme la *valeur-seuil* et calculée comme suit :

$$\frac{[Cl^-] \text{ (mol/l)}}{[OH^-] \text{ (ekv/l)}}$$

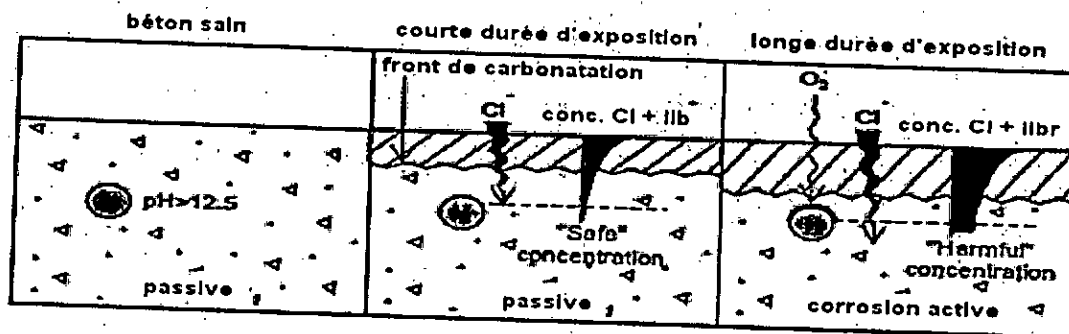


Figure 2.5 - la corrosion induite par les chlorures, d'après FAGERLUND [1992].

2.6. Facteurs influençant la corrosion

La tenue, face à la corrosion, des armatures dans le béton est fonction des paramètres concernant l'acier et le béton, ainsi que des propriétés existantes à leur interface. Cela est déterminé par la

composition de la solution interstitielle du béton et des caractéristiques métallurgiques de l'acier. Les facteurs environnementaux (humidité, température, dioxyde de carbone, ions chlorures) ne peuvent affecter directement les processus de corrosion, mais, ils peuvent causer des dégradations du béton et accélérer l'entrée d'espèces agressives rendant la solution interstitielle en contact avec l'acier plus corrosive.

Lorsqu'ils atteignent les armatures, les ions chlorures et le dioxyde de carbone sont tenus pour les deux agents responsables de la plupart des cas de corrosion des structures en béton armé. La température et l'humidité, tout comme les autres facteurs peuvent détériorer le béton, jouent aussi un rôle important dans la corrosion des armatures.

La corrosion de l'acier n'est donc pas dépendante d'un unique paramètre mais de plusieurs dont les interactions concourent ou non à la corrosion.

2.6.1. Influence de l'enrobage

L'épaisseur de l'enrobage en béton détermine le temps que vont mettre les espèces agressives pour arriver à l'armature. Parfois la durée de vie d'une structure peut être fortement améliorée en augmentant l'épaisseur de l'enrobage, barrière mécanique freinant, voire stoppant la pénétration d'espèces participant à la corrosion des armatures [POINEAU, 2002].

2.6.2. Influence de la composition du ciment

Tout ce qui conditionne la solution interstitielle et la porosité du béton est un facteur pouvant affecter la corrosion. Le type et la teneur du liant, les additions minérales et le rapport E/C déterminent la performance d'un béton. Le choix de la formulation du béton et de la nature de ses principaux constituants constitue une approche pour augmenter la résistance à la corrosion du béton. Toutes modifications de la formulation du béton produisant une augmentation de sa compacité ou une réduction de sa perméabilité ont généralement un effet favorable sur la résistance à la corrosion [LITVAN, 1984].

Le rapport E/C a une très grande influence sur la porosité du béton : plus il est important, plus la porosité du béton augmente, facilitant ainsi la pénétration des espèces agressives puis

la corrosion de l'acier. L'influence du rapport E/C est bien plus importante que le type de liant utilisé.

Quant aux ajouts minéraux, en faibles quantités, ce sont les cendres volantes et les fumées de silice qui ont généralement une influence bénéfique puisqu'elles produisent une très nette diminution de la perméabilité, et une augmentation de la compacité ; c'est-à-dire une amélioration des caractéristiques mécaniques du béton. *A contrario*, comme étant le contexte de ce travail, l'utilisation des ajouts minéraux comme nous citerons dans le chapitre 3 provoque l'augmentation de la profondeur de carbonatation.

2.6.3. Influence de l'humidité

L'effet du taux d'humidité, ou degré de saturation en eau, dans le béton est important car la vitesse de corrosion dépend fortement de ce taux. Celui-ci influe directement la conductivité, la résistivité électrique et la diffusion de l'oxygène. Pour des taux d'humidité inférieurs à 80%, l'oxygène atteint facilement les aciers ; ce pendant, la faible conductivité du béton limite la vitesse de corrosion.

Plus, le taux d'humidité augmente, plus la conductivité du béton augmente. Par ailleurs, la diffusion de l'oxygène vers les armatures se fait de plus en plus lentement. L'humidité relative la plus favorable à la corrosion est de 70% à 80% [NOBEL et LESUEUR, 2004].

La corrosion des aciers, dans le cas des structures ou des parties de structures immergées, ne constitue généralement pas un problème majeur puisque l'oxygène ne parvient que très difficilement à atteindre les armatures.

2.6.4. Influence de la résistivité

La résistivité électrique affecte de manière significative la corrosion des armatures puisqu'il existe une relation entre la corrosivité et la résistivité du béton (tableau 2.5). La résistivité du béton est fonction de la composition de la solution interstitielle, de la microstructure du béton (taille et distribution des pores), de l'humidité et de la teneur en sels, ainsi que de la température [DUVAL, 1992].

Tableau 2.5 - probabilité de la corrosion en fonction de la valeur de la résistivité [NOBEL et LESUEUR, 2004]

Résistivité du béton ($K\Omega.cm$)	Probabilité de corrosion
< 5	Corrosion quasi-certaine
5-12	Corrosion probable
> 12	Corrosion improbable

2.6.5. Effet de l'oxygène

Dissous dans la solution interstitielle, l'existence de l'oxygène est primordiale dans la réaction cathodique du processus de corrosion des armatures dans le béton.

Plus la teneur en oxygène est importante, plus la vitesse de dissolution de l'acier augmente.

2.6.6. Autres agents agressifs

Les sels contenus dans l'eau pénétrant le béton, peuvent contribuer à la formation de produits de corrosion sur l'acier. D'ailleurs, les sulfates agissent qualitativement comme les ions chlorures et certains sels solubles tels les perchlorates, les acétates, les halogénures autres que les chlorures peuvent aussi être corrosifs pour les armatures.

2.7. La caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton

La caractérisation électrochimique de la corrosion est possible par des mesures indirectes en excitant le système par l'application d'un signal soit de potentiel, soit de courant et en enregistrant la réponse, respectivement de courant ou du potentiel. Les montages expérimentaux utilisés pour ces deux types de mesures utilisent trois électrodes (Figure 2.6).

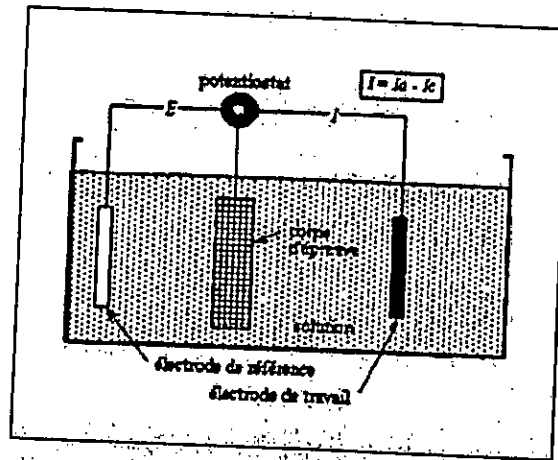


Figure 2.6 – le montage à 3 électrodes – schéma de principe

Le courant et le potentiel sont des grandeurs physiques fortement couplées. En milieu naturel, la valeur du potentiel s'établit spontanément, comme décrit dans le paragraphe précédent. La variation du potentiel dans le temps donne un aperçu des changements d'état que l'acier subit. Dans la majorité des études de caractérisation, on préfère imposer le potentiel pour amener le système à l'état qui nous intéresse et observer la réponse en courant. Les techniques se différencient aussi en fonction du type de signal appliqué (constant, impulsions, variation linéaire, sinusoïdale).

Le tableau 2.6 présente une synthèse des principales techniques utilisées par l'appareillage portable de caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton.

Tableau 2.6 - Techniques électrochimiques utilisées pour la caractérisation de la corrosion des aciers dans le béton. D'après [FRANCOIS, HEVIN, 2000]

Appareil, fabricant	Technique	Type de mesure
GEOCOR 6, Geocisa, Espagne	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistivité du béton Température, HR
3LP, K.C. Clear Inc.	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
FHWA, Federal Highway Administration, USA	Potentiostatique ou potentiodynamique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
CAPCIS, Corrosion and Protection Centre Industrial Service, UK	Potentiostatique	Courant de corrosion Potentiel de corrosion
NSC Portable Corrosion Monitor, Nippon Steel Corporation	Spectroscopie simplifiée (2 fréquences)	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
SRI-CM, SHIKOKU Research Institute, Japon	Spectroscopie simplifiée (2 fréquences)	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
ULFACIS, Standard Research Institute, USA	Spectroscopie en fréquences basses	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton
ACM Instruments, USA	Spectroscopie	Courant de corrosion Potentiel de corrosion Résistance du béton

2.8. Les essais de corrosion

La conception des essais est le fruit du compromis entre la facilité d'exécution, le temps requis et la représentativité des éprouvettes. Comme la corrosion est le résultat de phénomènes très variés avec des dimensions représentatives allant du micron au mètre et des périodes propres variant d'une microseconde à des dizaines d'années, beaucoup de configurations expérimentales sont possibles en fonction des paramètres que l'on souhaite privilégier.

Les essais sur des aciers immergés directement en solution, empruntés à l'électrochimie classique, sont couramment utilisés pour caractériser le comportement électrochimique de la surface du métal et la double couche adsorbée. Cet essai est considéré comme non représentatif parce qu'on constate des différences importantes entre les courbes brutes de *potentiel - polarisation* de l'acier dans le béton et celles de l'acier immergé dans une solution de composition identique à la solution des

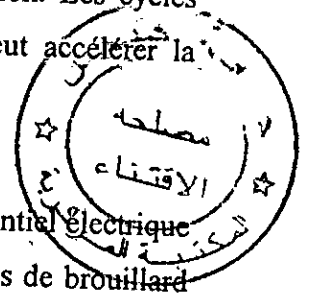
pores du béton. Ces variations sont attribuées aux différences de résistivité, de polarisation et d'état de surface de l'acier. Malgré ces inconvénients, ce type d'essai est quand même utilisé en raison de sa facilité de réalisation et aussi parce qu'il donne des résultats intéressants du point de vue qualitatif [ANDRADE *et al.*, 1986].

Les corps d'épreuve en béton armé peuvent avoir des dimensions très différentes, allant de quelques centimètres jusqu'à des dizaines de mètres. Il existe des différences en ce qui concerne le type de béton et d'acier et le mécanisme de transport des réactants (H_2O , O_2) et des autres agents agressifs (Cl^- , CO_2) vers le site de corrosion. La documentation scientifique fait la différence entre les éprouvettes de béton sain et fissuré.

Si le béton n'est pas fissuré, l'oxygène, l'eau et le CO_2 diffusent uniquement dans la structure poreuse du béton. Une concentration plus élevée de CO_2 accélère la carbonatation. Les cycles d'humidification - séchage favorisent le transport de l'eau et du O_2 , ce qui peut accélérer la corrosion si le contrôle est cathodique [TACHE et LEMOINE, 1987].

Les ions chlore pénètrent dans le béton sous un gradient de concentration, de potentiel électrique ou peuvent être entraînés si une solution saline est absorbée par le béton. Les essais de brouillard salin (en cyclique ou non) sont couramment utilisés [FRANÇOIS *et al.*, 1994] parce qu'ils favorisent à la fois la pénétration des chlorures, de l'eau et de l'oxygène. Ces conditions d'essais sont représentatives des conditions d'exposition du béton dans les zones de marnage et d'embruns. Du point de vue scientifique, l'interprétation quantitative des résultats est difficile, vu la complexité des phénomènes de transport impliqués. Les tests où les conditions aux limites sont constantes se prêtent à des analyses basées sur des solutions stationnaires du problème de transport et de corrosion [TUUTTI, 1982]. Si les essais sont faits en conditions cycliques ou *in situ*, il n'existe aucun modèle capable de quantifier la variation dans le temps du potentiel et du courant de corrosion. Un suivi régulier est nécessaire [ANDRADE *et al.*, 1998].

Des essais cycliques de gel - dégel combinés à l'aspersion d'une solution saline représentent la détérioration des tabliers de ponts en présence des sels fondants. La détérioration du béton favorise la pénétration des agents agressifs vers les armatures. Dans l'interprétation scientifique des essais, il faut tenir compte de l'influence de la température sur la solubilité de l'oxygène, sur la cinétique de corrosion et sur la dérive de l'électrode de référence [PEPENAR *et al.*, 1994].



Le principal inconvénient de tous les essais précédents sur le béton armé est lié à leur durée. Avec un enrobage minimum de 1 cm, la pénétration des ions chlore est si lente que l'amorçage de la corrosion est possible seulement après quelques mois [FRANÇOIS *et al.*, 1994]. Ensuite, la corrosion se poursuit lentement (par rapport à l'acier en solution) sous un contrôle de diffusion. Il existe des moyens d'accélérer ces processus d'une manière artificielle.

Certains auteurs ajoutent le chlore directement dans l'eau de gâchage du béton (ajout de CaCl_2) [TUUTTI, 1982]. L'avantage est de réduire le temps nécessaire à l'amorçage de la corrosion. Cet essai est utile pour la caractérisation électrochimique du système acier-béton pollué par des chlorures. Les spécialistes des matrices cimentaires qui contestent cette technique invoquent des différences dans l'hydratation du ciment en présence ou en absence des ions chlore, ce qui pourrait induire des différences dans le comportement du béton [RAMACHANDRAN, 1976].

D'autres études sont basées sur des mesures des courants de macropiles entre un acier situé dans un environnement corrosif et une cathode. Le courant qui passe est égal au courant de corrosion. L'avantage de cette technique est qu'elle requiert un appareillage très simple (un simple ampèremètre suffit) mais pour que l'interprétation des résultats soit correcte, il faut que la valeur exacte de la surface de l'anode soit connue, ce qui est rarement le cas [RAHARINAIVO *et al.*, 1998].

La pénétration des ions chlore peut être accélérée par un champ électrique extérieur (le phénomène inverse de la déchloruration). Si l'armature testée n'est pas en contact avec les électrodes utilisées pour l'application du champ électrique, il est supposé que son comportement électrochimique est identique à celui d'une armature plongée dans un béton où les ions chlore ont pénétré naturellement (pour des concentrations identiques en ions chlore libres) [CIGNA *et al.*, 1998]. L'avantage de la technique est de réduire la période d'amorçage à quelques jours.

De nombreux laboratoires utilisent des corps d'épreuve en béton armé fissuré, les fissures ayant une origine mécanique. En fonction du type de chargement, les éprouvettes sont des tirants [SCHIESSL *et RAUPACH*, 1997], des poutres en flexions à 3 points (présentant des fissures localisées) [CASTEL *et al.*, 1997] ou des poutres en flexion à 4 points (avec une répartition régulière des fissures régulières dans la zone de moment constant) [MIRCEA *et al.*, 1994].

L'environnement de l'étude contient des ions chlorure (immersion dans une solution saline, brouillard salin ou sites en bord de mer). L'objectif de ces études est de caractériser l'influence de la fissuration sur la corrosion.

A court terme, on observe un amorçage rapide de la corrosion au droit des fissures. Qui constitue un chemin d'accès préférentiel pour les ions chlorure. Une fois la corrosion amorcée, des macropiles sont formées avec des zones anodiques au voisinage des fissures et des zones cathodiques sur le reste de l'élément. Si les fissures sont très localisées, on est en présence de courants anodiques très grands sur des petites surfaces et la caractérisation électrochimique du système devient discutable.

Les résultats à long terme montrent que les fissures dont l'ouverture ne dépasse pas 0,2-0,3 mm sont, dans la majorité des cas, colmatées par les produits de corrosion et par la carbonatation [RAMM et BISCOPING, 1998]. La vitesse de corrosion au droit des fissures baisse ; le potentiel augmente, indiquant la polarisation anodique du système, et la dégradation se poursuit presque à la même vitesse que dans le béton non fissuré. Après 20 ans d'exposition en milieu marin, on a observé une faible différence (5 - 10 %) entre la capacité portante résiduelle des poutres exposées en état fissuré et non fissuré [PEPENAR, 1999].

Si l'ouverture de la fissure est importante ou si certaines causes empêchent le colmatage, la corrosion de l'acier s'approche de la corrosion en solution aqueuse ou atmosphérique. C'est notamment le cas des structures soumises à des sollicitations cycliques ou en contact avec de l'eau en mouvement (les aéroréfrigérants des silos, les piles de ponts, les galeries) [SALOMON et GALIAS, 1991].

2.9. Dommages de la corrosion

La corrosion de l'acier provoque la réduction de la section de l'armature (partiellement, localement ou en totalité). De plus, la réaction chimique de formation de la rouille (mélange d'oxydes et d'hydroxyde de fer) s'effectue avec expansion (le volume de l'acier devient 3 à 4 fois supérieur). Ce gonflement provoque dans le béton des contraintes d'expansion importantes, supérieures aux contraintes de la cohésion du béton. La manifestation visuelle qui en résulte se présente sous formes des fissures en surface qui s'amorcent à partir de l'acier.

Des fissures internes reliant les armatures peuvent aussi disloquer le béton. La décohésion peut présenter des pustules ou des plaques de béton. Les manifestations diffèrent selon l'épaisseur du béton, l'écartement et le diamètre des aciers. Il en résulte que l'élément en béton armé ne fonctionne plus, au point de vue de la résistance des matériaux, comme il avait été calculé primitivement. A la limite, cet état de déséquilibre peut entraîner la ruine par l'effondrement de l'ouvrage [MAMILLAN].

Donc la corrosion des armatures entraîne des dégâts majeurs :

- Une altération de l'aspect extérieur des ouvrages dans les cas les moins graves.
- Une détérioration de l'étanchéité.
- Des problèmes de sécurité.
- Une diminution de la capacité portante dans les cas les plus sévères [DUVAL, 1992].

L'émergence des produits de corrosion à la surface du béton avec formation de cavités, l'apparition des fissures, le décollement du béton d'enrobage sont des *symptômes* qui traduisent un état de dégradation avancé et impose une réparation urgente de façon à rétablir une qualité acceptable de la construction [AFGC/CEFRACOR, 2003].

2.10. Conclusion

De ce tour d'horizons, on a pu révéler l'importance d'étudier le phénomène de la corrosion et de connaître d'une façon plus précise les facteurs l'influençant. En effet, les travaux cités mettent en évidence que la corrosion des armatures est la principale cause de dégradation des ouvrages en béton armé. Ces dommages sont de plus en plus considérables et, nécessitant un intérêt particulier par les constructeurs.

Par ailleurs, la carbonatation du béton qui est le sujet de notre thèse, est citée brièvement comme facteur d'initiation de la corrosion. Dans le chapitre qui suit, on veut l'aborder d'une façon plus détaillée.

Chapitre 3

LA CARBONATATION DU BÉTON

3.1. Introduction

Tout béton venant en contact avec l'air ambiant est exposé à l'agression du dioxyde de carbone CO_2 qui réagit avec la matrice cimentaire. On dit alors que le béton se carbonate. Ce phénomène, que l'on nomme carbonatation, provoque des changements chimiques et minéralogiques de la matrice, entraînant conséquemment des modifications significatives de la microstructure et de la structure poreuse.

D'après [HOUST, 1992], Le phénomène de la carbonatation est connu depuis longtemps. A titre d'exemple, comme il a cité un article de [ZSCHOKKE, 1916] qui a décrit déjà parfaitement la carbonatation du béton et ces 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 touchés les ingénieurs constructeurs qui se sont plutôt concentrés sur de nouvelles méthodes de construction. Toutefois, ces trois 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 commencé à s'occuper du comportement à long terme du béton armé et précontraint.

De nombreuses publications traitent la carbonatation du béton armé. Récemment, [PARROTT, 1987] a compilé une bibliographie et recensé 182 articles datant essentiellement des années soixante jusqu'à quatre vingt dix. 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 construction nouvelles ou existantes ne sont actuellement pas fiables.

Dans un premier temps, on décrit les mécanismes réactionnels entre les hydrates du béton et le CO_2 . On aborde ensuite quelques généralités sur la corrosion des aciers liée à la carbonatation ; ces rappels sont l'occasion de présenter l'importance de mesurer avec précision le degré de carbonatation pour évaluer le risque réel de corrosion des armatures. Les conséquences de la carbonatation sur la microstructure et l'état hydrique du matériau sont également rappelées. Ensuite, une discussion porte sur le choix des paramètres pertinents pour traduire la susceptibilité d'un béton vis-à-vis de la carbonatation. Enfin, l'influence d'utilisation des ajouts cimentaires est bien illustrée.

3.2. Chimie de la carbonatation

3.2.1. La pâte du ciment

La teneur en CO_2 de l'air ambiant est variable suivant la température, la pression totale et le lieu. Il est courant de prendre une valeur de 0,03 % (en volume), caractéristique de l'air en milieu rural. Ce pourcentage peut atteindre 0,1 % dans un local mal ventilé et, dans les grandes villes, il oscille autour d'une valeur moyenne de 0,3 % et peut même dépasser 1 % près des grands axes urbains ou dans les tunnels.

De toutes les hydrates contenus dans la pâte de ciment, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est celui qui réagit le plus rapidement [NEVILLE, 2000]. En effet, la cinétique de décomposition de celui-ci est discutée par plusieurs auteurs, tels que [SMOLCZYK, 1976 ; BARY et SELLIER, 2004 ; THIERY et al, 2004 ; LEGERBLAD ; 2005]. En se basant sur la cinétique hétérogène de dissolution de la portlandite, [THIERY, 2005] a donné un modèle de carbonatation et, il a assumé que cette cinétique joue un rôle primordial lors de la carbonatation.

Le CO_2 se dissout aisément dans l'eau pour donner un diacide de formule H_2CO_3 , selon l'équation (a) du tableau 3.1. La dissociation de H_2CO_3 a lieu en deux phases, désignées par les réactions chimiques (b) et (c). A chacune de ces phases correspond une acidité de H_2CO_3 : l'ion HCO_3^- et l'ion CO_3^{2-} . Ces deux acidités ont des domaines de prédominance disjoints en fonction du pH. Le passage en solution du CO_2 entraîne une baisse du pH et la dissolution de la portlandite (d). Les ions calcium Ca^{2+} ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates CO_3^{2-} pour former du carbonate de calcium CaCO_3 , (e).

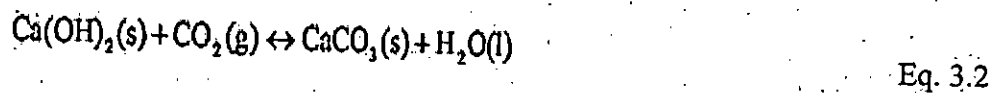
Tableau 3.1- Mécanisme réactionnel de carbonatation de Ca(OH)₂
 (Les constantes d'équilibre sont données à 25 °C et sont tirées des travaux de COWIE et GLASSER (1991/92))

Réactions	Constantes d'équilibre	Taux d'avancement
(a) CO ₂ (g) + H ₂ O ↔ H ₂ CO ₃	$K_x = [H_2CO_3] / [CO_2]$	ξ ₀
(b) H ₂ CO ₃ + OH ⁻ ↔ HCO ₃ ⁻ + H ₂ O	$K_1 = \frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3][OH^-]}$	ξ ₁
(c) HCO ₃ ⁻ + OH ⁻ ↔ CO ₃ ²⁻ + H ₂ O	$K_2 = \frac{[CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-][OH^-]}$	ξ ₂
(d) Ca(OH) ₂ ↔ Ca ²⁺ + 2OH ⁻	$K_p = [Ca^{2+}][OH^-]^2$	ξ _p
(e) Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻ ↔ CaCO ₃	$K_s = 1/[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	ξ _s
(f) OH ⁻ + H ⁺ ↔ H ₂ O	$K_w = [OH^-][H^+]$	ξ _w

Il est possible de calculer la concentration en CO₂ en phase gazeuse pour laquelle toutes les réactions chimiques du tableau 3.1 sont à l'équilibre. Cet état correspond à l'équilibre du système Ca(OH)₂-CaCO₃-CO₂-H₂O.

$$[CO_2]_{eq} = \frac{K_c}{K_H K_1 K_2 K_p} = 3.10^{-15} \text{ mol} \cdot L^{-1} \quad \text{Eq. 3.1}$$

Dans le cadre d'une approche simplifiée, le mécanisme réactionnel de carbonatation de Ca(OH)₂ est synthétisé par la réaction chimique hétérogène suivante :



D'après [THIERY, 2004] cette formulation est grossière. Elle n'est rigoureusement vraie que si les taux d'avancement des différentes étapes du mécanisme du tableau 3.1 sont identiques. C'est donc cette hypothèse qui permet d'asseoir cette approche simplifiée.

Le pH de la solution interstitielle correspondant à l'équilibre du mécanisme réactionnel de carbonatation de la portlandite vaut 12,4. Cette valeur est caractéristique d'un état non carbonaté. Cependant le pH d'un matériau cimentaire sain est généralement supérieur à 13. On explique ce phénomène par la présence, même mineure, dans la solution interstitielle d'ions OH⁻ provenant directement des alcalins NaOH et KOH qui ne peuvent exister sous forme cristalline. Ces bases se

carbonatent quasi-instantanément au contact du CO_2 , par rapport au temps nécessaire à la consommation de la réserve de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. C'est pourquoi les modèles en négligent la carbonatation.

La figure 3.1 illustre l'intervention combinée des trois phases : gazeuse, aqueuse et solide au cours du processus de carbonatation de la portlandite.

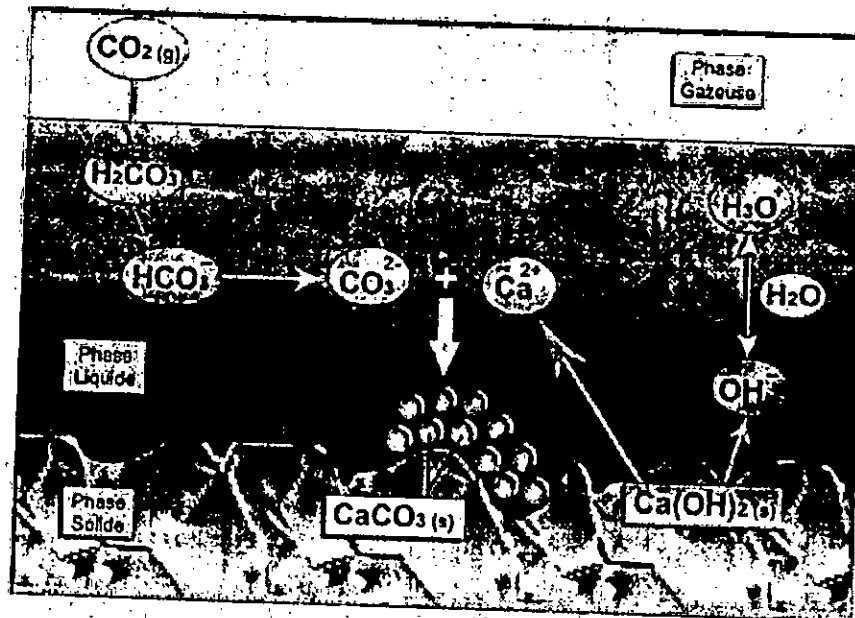
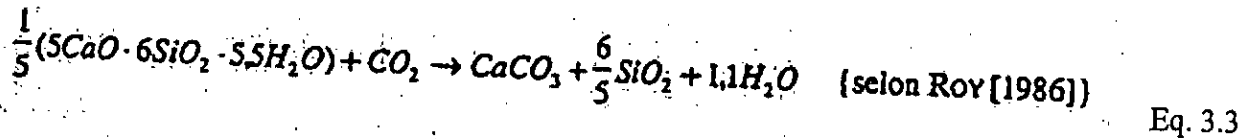


Figure. 3.1 — Mécanisme de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Tirée de [THIERY, 2005]

Certains auteurs, tels [COLE et KROONE, 1959], rapportent que trois types de carbonates de calcium peuvent être formés durant le processus de carbonatation, soit la vaterite, l'aragonite ou la calcite. Ceci a été confirmé par des tests de RMN [THOMAS et al., 1993]. Il semble que la vaterite, faiblement cristallisée, est la première forme de CaCO_3 produite [MATALA, 1995]. D'après [SAUMAN, 1971], elle se transforme, toutefois, facilement en calcite si l'espace le permet, puisque la formation de calcite se fait avec une augmentation de volume d'environ 11 % par rapport à la portlandite. Comme le mentionne [POWERS, 1962], cette réaction ne peut donc se faire *in situ*. Dans les matrices partiellement hydratées, [SLEGGERS et ROUXHET, 1976] prétendent que l'aragonite peut être formée préférentiellement à la vaterite. Cependant, la forme stable et dominante du carbonate de calcium est la calcite.

Il faut par ailleurs savoir que le CaCO_3 n'est pas issu seulement de la transformation de la portlandite, mais de plusieurs autres hydrates. Les C-S-H sont probablement les composés dont la carbonatation est la plus importante, d'une part à cause de leur quantité et, d'autre part, pour les modifications qu'ils subissent. [RICHARDSON et al., 1992] présument que les carbonates provenant de la réaction de la portlandite se déposent sur celles-ci, ralentissant sa dissolution et favorisant la réaction du CO_2 avec les C-S-H :



La carbonatation de ces hydrates donne naissance à une phase siliceuse hydratée amorphe, identifiée par différentes techniques : la diffraction des rayons X et la spectrométrie des infrarouges [SAUMAN, 1971 ; BAIRD et al., 1975 ; SOROCHKIN et al., 1975 ; SLEGERS et ROUXHET, 1976]; la triméthylsilylation [DUNSTER, 1989], la microscopie électronique à transmission [GROVE et al., 1991].

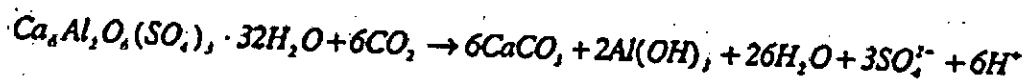
Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer l'évolution de la carbonatation des C-S-H. [IKEDA et COLL, (1992, 1993) ; BIER, 1989 ; RICHARDSON et al., 1992 ; ATLASSI, 1993] qui ont basé leurs observations et théories sur des essais de carbonatation accélérée et arrivaient *a poco* au même résultat : Les C-S-H s'appauvrissent graduellement en Ca, pour finalement laisser place à un gel de silice amorphe. Cependant, [SUZUKI et al., 1985] ont étudié la décomposition des C-S-H dans une solution exposée à une concentration atmosphérique en CO_2 . Ils ont remarqué la présence de calcite précipitée initialement. La concentration en Ca^+ et OH^- de la solution interstitielle est alors diminuée, ce qui provoque le début de la décomposition des C-S-H. Leur rapport CaO/SiO_2 chute alors graduellement de 1,3 à 0,6. Il y a transformation des C-S-H en calcite et en gel de silice. Enfin, le gel de silice devient, par carbonatation, un gel de silice pur. Ces observations en atmosphère normale semblent très bien correspondre à celles citées précédemment.

Il a été récemment démontré, par [MELAND, 1987] et [DUNSTER, 1989], que les C-S-H et la portlandite réagissent simultanément avec le CO_2 , alors qu'on semblait croire, il y a plusieurs années, que la portlandite réagissait préférentiellement. [MELAND, 1987] a trouvé que, dans une atmosphère à 3 % de CO_2 , la portlandite se carbonate à un taux plus important à 90 % d'humidité

relative, qu'à 60 %. En fait, à 60 % d'humidité relative, le CO_2 semble réagir plutôt avec les C-S-H. Si on se réfère à [ATLASSI, 1993], plus l'humidité relative est faible, plus les C-S-H réagissent préférentiellement à la portlandite.

Selon [THIERY, 2005], les C-S-H, qui représentent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, confèrent au matériau béton l'essentiel de sa *résistance mécanique*. En revanche, ils ont un pouvoir tampon sur le pH de la solution interstitielle plus faible que la portlandite. Par conséquent, leur prise en compte dans le mécanisme de carbonatation n'est pas indispensable. Néanmoins, ces hydrates induisent des modifications importantes de la microstructure qui doivent, quant à elles, être prises en compte. De plus, le fait que les C-S-H consomment du CO_2 peut interférer avec la carbonatation de la portlandite. Un point qui est également intégré dans les modèles.

La carbonatation des autres produits est certainement moins importante et nous n'en ferons qu'un bref résumé. D'après [REARDON et DEWAELE, 1990], l'ettringite se carbonate selon la réaction suivante :



Eq. 3.4

[NISHIKAWA et al., 1992] ont proposé le scénario suivant pour la décomposition de l'ettringite. Lorsque le pH est relativement bas et que la solution interstitielle contient une quantité suffisante d'ions carbonates dissous, il y a dissolution superficielle de l'ettringite et des ions sulfate et calcium sont mis en solution. Des carbonates de calcium et du gypse bien cristallisés sont alors formés. D'ailleurs, la prise en compte de la formation de carboaluminates provient de la carbonatation de l'ettringite est exigée que pour les ciment dont le taux de C_3A dépasse 10 % [THIERY, 2004].

Le C_3A (la célite) s'hydrate avec l'eau pour former des aluminates de calcium hydratés. L'hydratation du C_3A donne également de l'ettringite (le trisulfoaluminate de calcium) et du monosulfoaluminate de calcium qui sont créés à partir des sulfates présents dans le ciment.

Les aluminates hydratés sont sensibles à la carbonatation. Des études, notamment [SAUMAN et LACH, 1972] indiquent qu'ils se carbonatent en produisant des carbonates de calcium, des hydroxydes d'aluminium et de l'eau.

3.2.2. La solution interstitielle

La solution interstitielle est en constante évolution durant le processus de carbonatation. L'effet majeur de la carbonatation, en ce sens, est une chute marquée du pH. En fait, un béton totalement carbonaté atteint un pH voisin de 8,0. Cette baisse du pH contribue fortement à accélérer la corrosion des aciers d'armature, car la passivation de ceux-ci est attaquée sous un pH de 10 ou moins. La figure 3.2 démontre grossièrement l'évolution du pH dans un béton de rapport eau/ciment de 0,7 soumis à la carbonatation.

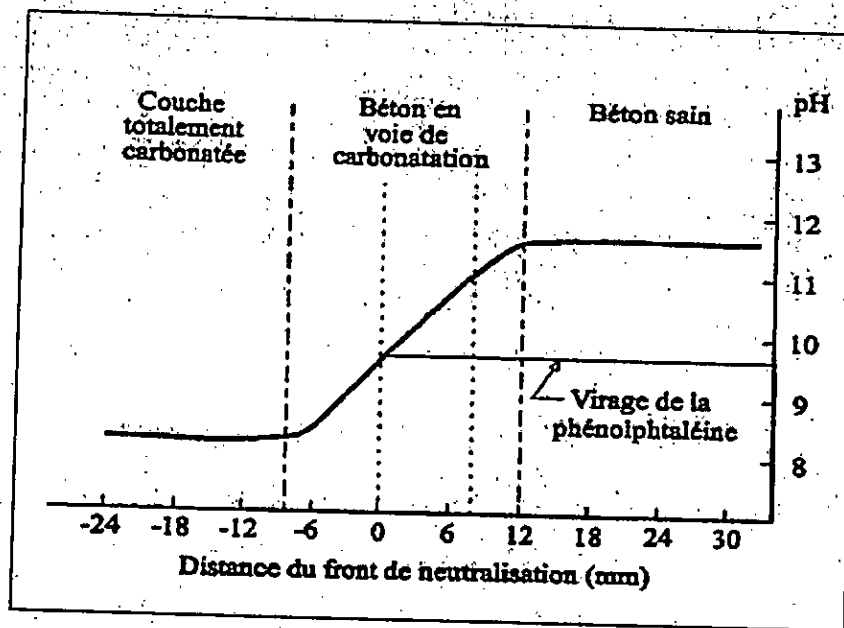


Figure 3.2 - Gradient de pH au niveau du front de carbonatation (tiré de DUVAL [1992])

Il est intéressant de noter que le pH passe d'environ 12,5 à 9,0 lorsque le rapport CaO/SiO_2 des C-S-H passe de 2,05 à 0,4 [REARDON et DEWAELE, 1990].

[REARDON et DEWAELE, 1990] ont étudié l'évolution des composants présents dans la solution interstitielle durant la carbonatation. De la poudre de pâte de ciment hydraté a été mélangée à de l'eau déionisée dans des rapports eau/poudre de 4: 1 et 8: 1. Du CO_2 a été introduit dans la solution sous forme de bulles de CO_2 pur. Les analyses chimiques et les mesures du pH ont été effectuées

périodiquement. Deux des courbes de concentrations obtenues sont présentées à la figure 3.2. non pas pour décrire précisément la teneur des différents éléments en solution, mais plutôt pour illustrer l'influence de la carbonatation sur la stabilité des hydrates et l'équilibre de la solution interstitielle.

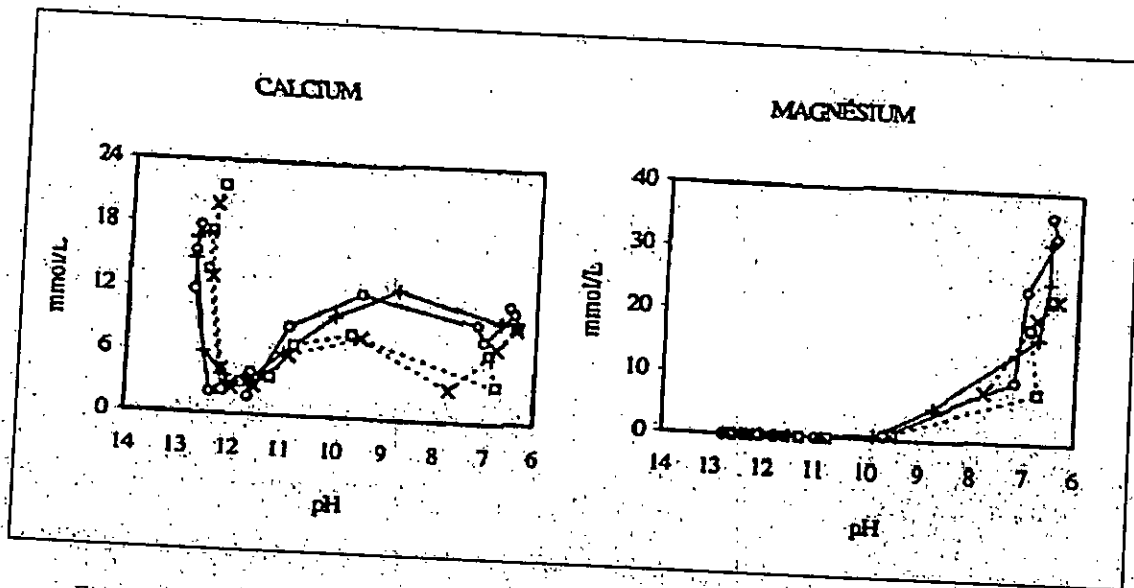


Figure 3.3 - Résultats d'analyses chimiques de la solution interstitielle de coulis carbonatés, d'après READRON et DEWAELE [1990]

Les courbes en pointillés proviennent d'analyses chimiques de la solution interstitielle de coulis carbonatés de rapport eau/poudre de 4:1, alors que les traits pleins illustrent l'évolution de concentration dans des coulis carbonatés de rapport eau/poudre de 8:1.

On peut probablement associer la baisse de la teneur en calcium à la réaction initiale avec le CO_2 . Par la suite, il y a dissolution de CaO qui réagit au fur et à mesure. [REARDON et DEWAELE, 1990] mentionnent que le plateau entre les pH de 10,5 à 7,0 correspond au domaine de stabilité du gypse. Plusieurs éléments sont d'ailleurs en plus haute concentration lorsque le pH diminue. On peut présumer, dans plusieurs cas, que certains produits deviennent plus solubles. C'est le cas de la sépiolite qui est agressivement dissoute à un pH voisin de 7,0, ce qui libère une forte concentration de Mg.

De façon plus systématique, il serait intéressant de vérifier l'effet de ces modifications de la solution interstitielle sur les propriétés du matériau et sur sa durabilité.

3.3. Profondeur de carbonatation et corrosion

Du point de vue de la corrosion liée à la carbonatation, la vie de service d'une structure armée est subdivisée en une période d'initiation et une période de propagation de la corrosion. Lors de l'inspection d'ouvrages, il est donc indispensable de pouvoir estimer l'état de progression de la carbonatation dans la couche de béton d'enrobage, afin de savoir si le premier lit d'armatures est en danger ou d'estimer quand il le sera.

La profondeur de carbonatation est couramment mesurée au moyen d'un indicateur de pH, la phénolphthaléine, dont le pH de virage se situe autour de 9. Le béton non carbonaté se colore en rosé tandis que le béton carbonaté ne change pas de couleur.

L'inconvénient de cette méthode est que la ligne d'équi-pH qui correspond à la valeur limite de pH en dessous de laquelle il y a risque de corrosion pourrait en théorie être située derrière la ligne révélée par projection de phénolphthaléine en direction de la zone non carbonatée. D'ailleurs, [HAMADA, 1968] montre que la corrosion peut être initiée pour un pH compris entre 10 et 11. Ceci est d'autant plus problématique, que le front de carbonatation n'est pas raide [PARROTT et KILLOH, 1989 ; RAHMAN et GLASSER, 1989 ; HOUST et WITTMANN, 2002, LO et LEE, 2002] et que du dioxyde de carbone pénètre au delà de la profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine et peut avoir déjà induit une chute de pH suffisante pour qu'il y ait corrosion des aciers. La figure 3.4 illustre schématiquement ce phénomène.

En définitive, pour estimer avec plus de précision le risque de corrosion des aciers, on requiert l'utilisation de profils de carbonatation. Du reste, le recours à des indicateurs pH-métriques, dont les zones de virage sont distinctes de celle de la phénolphthaléine, est également possible.

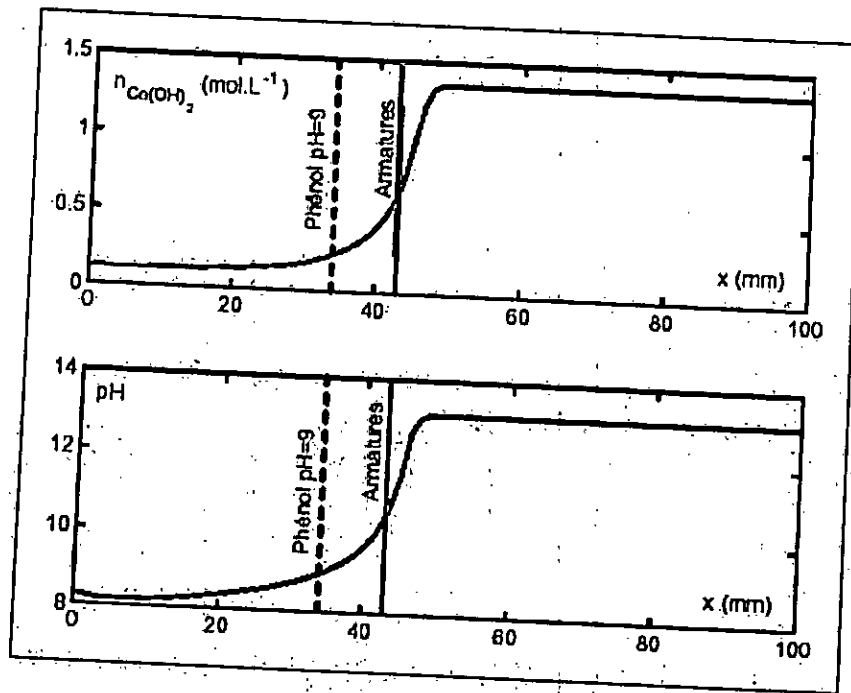


Figure 3.4 - Forme du front de carbonatation. $n_{Ca(OH)_2}$ est la teneur en portlandite par unité de volume de béton, Tirée de [THIERY, 2005]

3.4. Conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires

Du point de vue du béton seul, la carbonatation n'endommage pas le béton. Puisque le $CaCO_3$ occupe un volume plus important que le $Ca(OH)_2$ qu'il remplace [NEVILLE, 2000]. En effet, en réduisant la porosité, elle améliore les performances mécaniques et limite la pénétration d'agents agressifs ; on parle d'un effet dit de *colmatage* des pores.

3.4.1. Evolution de la microstructure et de la structure poreuse

3.4.1.1. La microstructure

La description des réactions dues à la carbonatation fait comprendre à quel point la nature des produits de l'hydratation est modifiée durant une exposition au CO_2 . Il est intéressant d'examiner les descriptions microstructurales faites par [HORNAIN, 1976] sur des pâtes de C_3S , des pâtes de CPA et des mortiers carbonatés en accéléré. Elles sont résumées dans le paragraphe suivant.

Initialement, la pâte est formée de C-S-H fibreux et de ponts cristallins de $Ca(OH)_2$. La porosité est alors importante. Après la carbonatation, la texture fibreuse des C-S-H disparaît presque

complètement. Le tout est remplacé par un assemblage compact de minuscules cristaux soudés les uns aux autres. Ces cristaux sont identifiés comme étant de la calcite et des silicates de calcium carbonatés dont le rapport CaO/SiO est d'environ 0,5. Il est normalement de l'ordre de 1,5. De plus, la portlandite est carbonatée superficiellement et le CaCO_3 formé se dépose sur les cristaux de portlandite. Toutes ces observations ont été faites sur des pâtes de C_3S . Néanmoins, les mêmes transformations ont été identifiées sur les pâtes de ciment, mais les changements sont moins radicaux étant donné leur plus grande compacité initiale. Les mortiers montrent les mêmes modifications. En plus, l'adhérence entre la pâte et les granulats semble s'être améliorée. En effet, dans les éprouvettes fortement carbonatées, plusieurs granulats sont cassés alors qu'ils sont arrachés dans les mortiers non carbonatés. Enfin, dans les pâtes de C_3S carbonatées, le degré d'hydratation semble plus élevé.

On présume que cette dernière observation est une conséquence de l'importance de la libération d'eau qui se produit lors des réactions de carbonatation. [PIHLAJAVAARA, 1968] a mesuré, sur des pâtes de $E/C=0,5$ et carbonatées durant 2 ans à 0,05 % de CO_2 dans l'air ambiant, que la quantité d'eau évaporable était passée de 7 % à 17 % de la masse. On peut croire que cette perte d'eau évaporable est aussi importante, sinon plus, dans des pâtes soumises à la carbonatation accélérée.

3.4.1.2. La structure poreuse

Les effets de la carbonatation sur la porosité totale des matériaux cimentaires ont été plusieurs fois étudiés. La réduction significative du volume total des pores a été démontrée à de multiples reprises, autant pour la carbonatation en atmosphère enrichie qu'en atmosphère normale [MATALA, 1995 ; PIHLAJAVAARA, 1968 et LITVAN et MEYER, 1986]. Il semble que cette réduction s'amplifie lorsque le rapport eau/Ciment augmente. De plus, selon [GUNTER et al., 1987], il semble que la porosité de la couche de béton carbonaté est encore plus réduite que celle du béton au cœur, pour lequel l'hydratation s'est poursuivie. Par ailleurs, [DEWAELE et al., 1991] ont observé que des pâtes de ciment durcies et carbonatées totalement sous pression à l'état saturé n'indiquait aucune diminution de la porosité totale. Il s'agit de la seule étude répertoriée où le processus de carbonatation n'est pas juxtaposé à du séchage. Quoi qu'il en soit, de nombreuses recherches démontrent que la distribution de la porosité varie manifestement lorsqu'un matériau cimentaire est soumis à la carbonatation. Nous synthétiserons l'essentiel de ces recherches dans les paragraphes suivants.

La discussion sera basée sur la classification suivante des pores définie par [MATALA, 1995]: les *micropores* ($< 1,5 \text{ nm}$) et les *microcapillaires* ($1,5 - 4 \text{ nm}$) constituent les pores de gel, alors que les *capillaires* (4 nm à quelques dizaines de nanomètres) et les *mésopores* (quelques dizaines de nanomètres à quelques centaines de nanomètres) constituent les *macropores*.

Les études concernant l'influence de la carbonatation sur la distribution de porosité contiennent certaines contradictions dans l'ensemble, toutefois, il semble que les résultats de [DEWAELE et al., 1991] et [MATALA, 1995] décrivent le mieux les tendances observées. Se basant sur le volume des pores non gelables, déterminé par des mesures de calorimétrie à basse température, MATALA soutient que le volume des micropores diminue lorsqu'il y a carbonatation. Cette façon d'évaluer le volume de micropores constitue une approximation, car toutes les techniques de mesures de porosité utilisées à l'heure actuelle sont trop imprécises pour permettre de quantifier le volume de micropores. Toutefois, ces techniques permettent de tracer la distribution des pores plus gros. La figure 3.5 illustre les variations de distribution des pores suite à la carbonatation, telles que mesurées par porosimétrie au mercure. On remarque que le volume de microcapillaires est accru par la carbonatation.

Les auteurs semblent croire que la carbonatation réduit le volume de mésopores. Toutefois, on s'entend difficilement sur les variations du volume des capillaires. Comme on peut le voir sur la figure 3.5. Les capillaires sont visiblement affectés par la carbonatation, mais de manières différentes selon leur grosseur. Le volume des capillaires inférieurs à quelque 10 nm augmente avec la carbonatation, alors que celui des plus gros diminue.

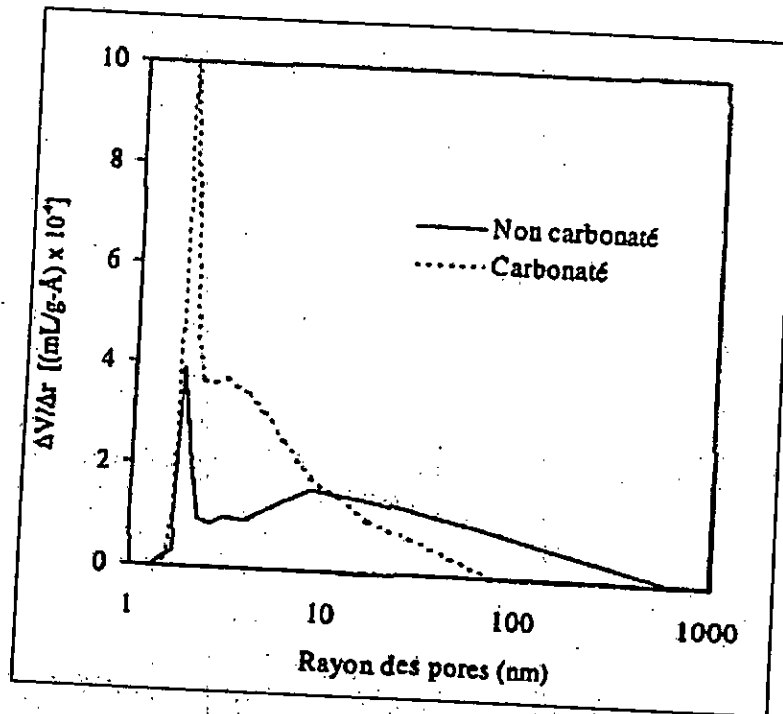


Figure 3.5 - Distribution du volume des pores en fonction du rayon des pores pour des bétons carbonatés ou non carbonatés, d'après DEWAELE et al., [1991]

Quoi qu'il en soit, on doit noter une autre observation intéressante, concernant les modifications de la structure poreuse, soit la chute de la perméabilité du matériau. Selon [DEWAELE et al., 1991], la perméabilité des pâtes de ciment totalement carbonatées (rapport E/C de 0,4 et 20 % de porosité totale initiale) est réduite d'environ 1000 à 10 000 fois. Dans le cas de pâtes partiellement carbonatées, des réductions d'environ 50 fois peuvent être observées. Selon [MATALA, 1995] cette chute de perméabilité serait due à une modification de la forme des pores ou, plus précisément, à la fermeture des constriction séparant les pores.

3.4.2. Evolution des performances mécaniques

Il est souvent admis que la carbonatation augmente les résistances mécaniques des éprouvettes totalement carbonatées [PIHLAJAVAARA, 1968 et CALLEJA, 1976]. On présume même que des éprouvettes de bonnes dimensions, carbonatées en surface seulement, développent des résistances mécaniques supérieures, car la couche carbonatée nuit à l'évaporation de l'eau de deux façons :

d'une part, la réaction de carbonatation libère de l'eau et, d'autre part, la couche carbonatée serait plus compacte et imperméable.

L'augmentation des résistances mécaniques lors de la carbonatation à l'air ambiant est plus contestée.

La résistance à la compression et à la flexion de bétons au ciment CEM I conservés dans une atmosphère de dioxyde de carbone peut augmenter au maximum de 30 % par rapport aux mêmes bétons conservés en atmosphère exempte de CO_2 [LEA, 1970]. L'augmentation de résistance est d'autant plus marquée que le rapport E/C du matériau est bas [YOUNG et al., 1974].

On sait que ces améliorations des performances mécaniques peuvent être mises à profit dans certains procédés de traitement des bétons. La carbonatation accélérée n'est d'ailleurs pas sans intérêt pour l'industrie de la préfabrication, notamment pour des pièces minces non armées [VENUAT et ALEXANDRE, 1968 a ; ESTOUP, 1987] va d'ailleurs jusqu'à carbonater ses bétons, sous conditions endogènes, en incorporant au moment du malaxage des produits susceptibles de dégager du dioxyde de carbone dans la masse, tels les polyisocyanates.

Contrairement aux matériaux cimentaires de ciment CEM I, on observe avec les ciments à base de laitiers et de cendres volantes une perte de résistance mécanique après carbonatation. Ceci est conforme à l'augmentation de porosité faisant suite à la carbonatation de ces matériaux.

3.4.3. Evolution de la teneur en eau

La carbonatation induit localement une accumulation d'humidité dans les pores : PIHLAJAVAARA observe sur des matériaux carbonatés une augmentation de la teneur en eau évaporable par séchage à 105°C [PIHLAJAVAARA, 1968]. Comme l'indiquent les réactions de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et *C-S-H*, la carbonatation de la portlandite et des *C-S-H* libère une partie de l'eau de structure des hydrates. Ce point est aussi souligné par [SWENSON et SEREDA, 1968]. Cette eau relarguée peut évidemment participer à la composition de la solution interstitielle et contribuer au transport d'agents agressifs.

Toutefois, il n'existe pas encore de relation claire entre la quantité d'eau produite et l'évolution de la composition chimique au cours de la carbonatation. On ne connaît pas la fraction d'eau de structure véritablement libérée par la carbonatation des *C-S-H*.

3.4.4. Evolution des propriétés de transfert

L'évolution de la microstructure, qui accompagne la carbonatation, a un impact sur les propriétés de transfert des matériaux cimentaires : coefficients effectifs de diffusion aux ions et aux gaz et perméabilité aux gaz et à l'eau liquide.

Le coefficient effectif de diffusion au gaz (oxygène ou hydrogène) est diminué après la carbonatation de matériaux à base de ciment CEM I [DAIMON et al., 1971]. L'effet de la carbonatation sur le coefficient effectif de diffusion des ions en solution est plus délicat à prévoir. En effet, il existe des interactions complexes entre les ions en solution et la surface des particules de C-S-H chargées négativement. Ainsi, une double couche électrique, présente à la surface des pores, freine la diffusion des anions. Le champ d'action de cette double couche est de l'ordre de grandeur du nanomètre, ce qui justifie que son action sur la diffusion des ions chlorures dans les pores du béton ne soit pas négligeable.

Ainsi, alors que l'oxygène aqueux et l'ion chlorure ont des coefficients de diffusion très proches dans l'eau pure, Yu et Page [YU et PAGE, 1991], [NGALA et al. 1995] et [CASTELLOTE et al., 2001] indiquent que le transfert des ions chlorures, dans des pâtes de ciment saturées d'eau, est considérablement ralenti comparativement à celui de l'oxygène. Or, la carbonatation modifie profondément la structure des C-S-H et réduit l'influence de cette double couche sur la diffusion des chlorures.

[NGALA et PAGE, 1997] observent paradoxalement sur matériaux saturés une augmentation du coefficient de diffusion effectif des chlorures à l'issue de la carbonatation de pâtes de ciment CEM I.

Concernant l'effet de la carbonatation sur la perméabilité, il existe très peu de résultats dans la littérature scientifique. Soulignons que [MEYER, 1968] indique que la baisse de porosité occasionnée par la carbonatation naturelle ne semble pas avoir d'impact sur la perméabilité à l'eau liquide d'éprouvettes de béton carbonatées prélevées par carottage sur ouvrages. [DAIMON et al., 1971] arrivent aux mêmes conclusions pour la perméabilité aux gaz oxygène et hydrogène. Le faible impact de la carbonatation sur la perméabilité des matériaux cimentaires est

vraisemblablement à corrélérer à la création d'une macroporosité capillaire qui viendrait masquer l'effet de la baisse de porosité.

Il est observé par [MEYER, 1968] qu'un béton carbonaté sèche plus vite qu'un même béton non carbonaté. Ceci est un résultat attendu, si on considère que le séchage est essentiellement régi par le transfert convectif de l'eau liquide sous l'effet des gradients de pression capillaire [MAINGUY et al., 1999]. En effet, nous savons, en observant les isothermes de sorption, qu'à une humidité relative donnée une pâte de ciment carbonatée contient moins d'eau liquide qu'une même pâte non carbonatée [PIHLAJAVAARA, 1968], en raison de la baisse de porosité qui accompagne la carbonatation. Ainsi, si la perméabilité du matériau reste pratiquement inchangée après carbonatation, il est normal que la carbonatation accroisse sa vitesse de séchage.

3.4.5. Retrait de carbonatation

Ajoutons brièvement quelques explications concernant le retrait de carbonatation. En fait, depuis les années trente, ce phénomène de retrait a été observé et attribué initialement à la dissolution de la portlandite lorsqu'il mis sous contrainte. Cependant, cette hypothèse a été réfutée, entre autre par le fait que les bétons contenant des ajouts cimentaires avaient tendance à subir plus de retrait. On explique maintenant ce phénomène par la densification des produits carbonatés, laquelle est causée par la déshydratation des produits initiaux lorsqu'ils réagissent avec le CO_2 . Il est reconnu qu'un béton précarbonaté sera volumiquement plus stable dans le temps.

Le phénomène de retrait de carbonatation est très complexe et il n'est pas encore prouvé que le retrait de carbonatation soit une cause notable de microfissuration des matériaux cimentaires [THIERY, 2005]. Il ne fera pas l'objet de notre étude.

3.5. Paramètres influençant la carbonatation

Les paramètres qui sont prépondérants dans le mécanisme de carbonatation sont liés à l'accessibilité au dioxyde de carbone (point de vue physique) et à la quantité de matière carbonatable (point de vue chimique). On propose ici des indicateurs de durabilité physicochimiques pertinents et robustes pour exprimer la sensibilité d'un matériau vis-à-vis de la carbonatation.

La nature du ciment, et particulièrement sa production de chaux hydratée, influe la progression du front de carbonatation. Bien qu'on ne s'entende pas pour dire si ce sont les cristaux de portlandite [CALLEJA, 1980]) ou les C-S-H [SLEGGERS et ROUXHET, 1976] qui réagissent le plus rapidement, on croit que plus il y a de portlandite, moins la progression du front est rapide. À la lumière des réactions décrites ci-dessus, on peut croire que la dissolution de la portlandite est supérieure à celle des C-S-H, du moins, comme le signale [MELAND, 1987], lorsque le degré de saturation est élevé. Ainsi, la carbonatation des C-S-H est retardée jusqu'à ce que la portlandite fournisse moins de CaO à la solution. D'ailleurs, plusieurs auteurs [JEPSEN et al., 2001 ; THIERY et al., 2005] ont souligné l'importance de la quantité initiale de la portlandite

La porosité et la perméabilité de la pâte de ciment ont un effet important sur la progression du front de carbonatation, étant donné la nature diffusive du processus. Il faut toutefois bien distinguer l'effet propre de l'une et de l'autre. Une augmentation de la porosité, à perméabilité égale, signifie une plus grande surface spécifique. On doit alors s'attendre à une carbonatation plus importante de la matrice. Cependant, la progression du front n'est pas accélérée, mais probablement retardée, puisque la surface spécifique à carbonater est plus grande.

Ces effets de la porosité et de la perméabilité sont clairement démontrés sur les figures 3.6 et 3.7. La figure 3.6 présente les profondeurs de carbonatation mesurées sur des éprouvettes de mortier conservées 7 jours à 100 % d'humidité relative, puis à l'air à 20 °C et 50 % d'humidité relative pendant 2 ans et demi. Elle indique que plus le rapport eau/liant augmente, plus la profondeur de carbonatation augmente. Évidemment, une perméabilité et une porosité accrues sont à l'origine de cette situation.

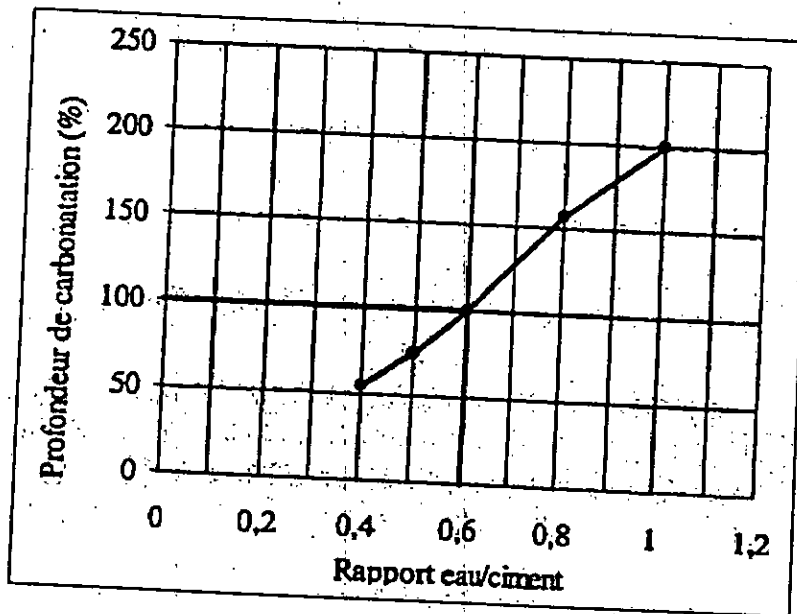


Figure 3.6 - Évolution de la carbonatation en fonction du rapport E/C, d'après MEYER [1968]

La profondeur de carbonatation mesurée à un rapport E/C donné est exprimée en pourcentage de la valeur obtenue. La profondeur de carbonatation croît de façon sensiblement linéaire avec le rapport E/C.

Par ailleurs, une augmentation du dosage en ciment entraîne la diminution de l'épaisseur carbonatée, comme le montre la figure 3.7.

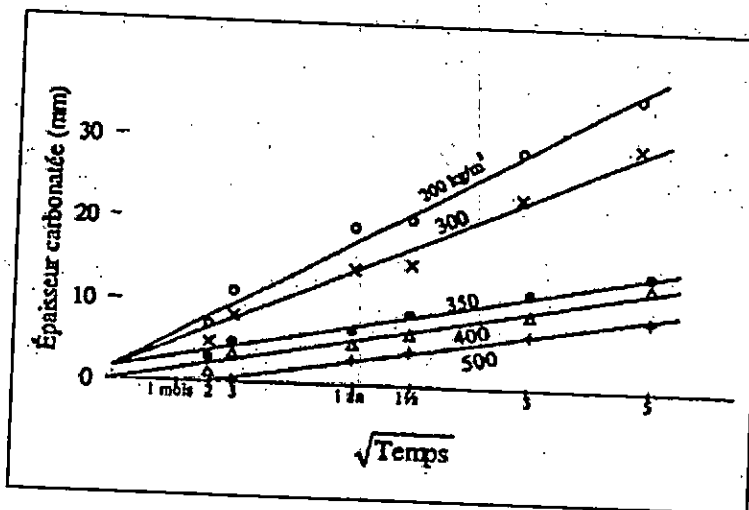


Figure 3.7 - Relation entre l'épaisseur carbonatée et le dosage en ciment, d'après VENUAT et ALEXANDRE (1968)

Pour des bétons fabriqués à même maniabilité, on constate que l'épaisseur carbonatée est d'autant plus faible que le dosage en ciment est élevé. La surface spécifique étant probablement plus grande

pour les dosages plus élevés, il en découlerait une fixation plus importante du CO_2 et alors une progression moins rapide du front de carbonatation.

Il est bien connu qu'un bon *temps de cure* contribue à diminuer la continuité des pores. Un béton bien mûri contribue alors à réduire la profondeur carbonatée des bétons de ciment portland. Comme on peut le voir sur la figure 3.8, l'effet du temps de cure sur la profondeur carbonatée du béton est encore plus important lorsqu'on y incorpore des ajouts minéraux.

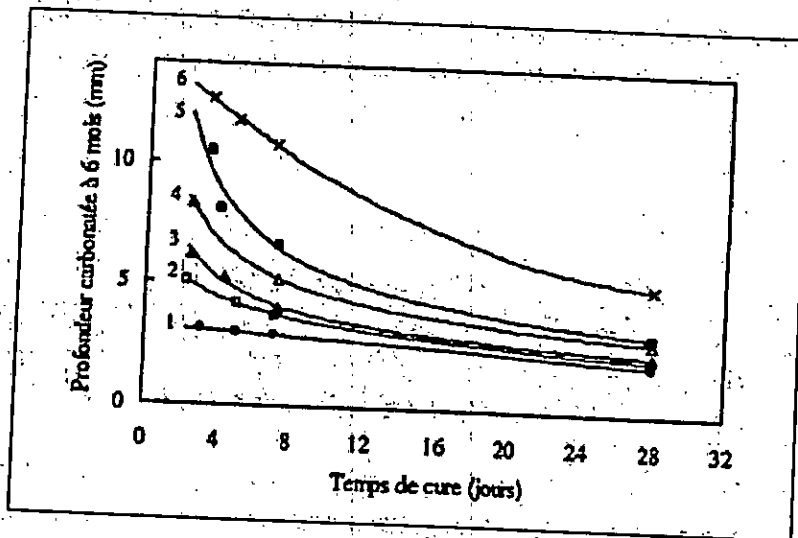


Figure 3.8 - Influence du temps de cure et des ajouts minéraux sur la carbonatation des bétons, d'après TSUKAYAMA et al., (1980)

Les courbes correspondent respectivement à un ciment portland (1), des ciments portland à 10 au 20 % de cendres volantes (2), à 50 % de laitier (3), à 30 % de cendres volantes (4), à 75 % de laitier (5) et à 50 % de cendres volantes (6). Les résistances mécaniques sont différentes.

En outre, durant la mise en place du béton, une partie des granulats vient s'immobiliser contre les parois du coffrage et, au cours de la vibration, le centre des gros granulats ne peut pas s'approcher plus près des parois du coffrage que de leur rayon. Le volume occupé par le vide entre les gros granulats est donc plus important que dans le béton de masse. Ce phénomène conditionne en partie la microstructure du béton de peau qui est plus riche en particules fines et en pâte de ciment. Cette zone est plus poreuse, ce qui contribue à faciliter la pénétration du dioxyde de carbone [MIRAGLIOTTA, 2000], mais est aussi plus riche en hydrates, ce qui tend à ralentir la progression de la carbonatation et permet de maintenir un pH élevé plus longtemps. Cette deuxième caractéristique chimique est bien sûr à nuancer si la cure hydrique est insuffisante.

Notons que l'idée de relier la profondeur carbonatée à la *résistance en compression* a été fréquemment proposée. Lorsque la résistance à 28 jours ($f_{c_{28}}$), qui dépend également de la porosité, augmente, la profondeur carbonatée diminue. D'ailleurs, plusieurs formules empiriques de prédiction de l'épaisseur carbonatée ont été élaborées sur cette base [SMOLCZYK, 1976 ; DAIMON et al., 1971 et LUDWIG, 1980].

En somme, ce qui modifie la porosité ou la perméabilité fait varier le taux de carbonatation. Jusqu'ici, les *caractéristiques de la pâte de ciment* ont retenu notre attention, mais certains *facteurs extérieurs* peuvent influencer le déroulement du processus de carbonatation.

Nous l'avons souligné précédemment, *l'humidité relative* modifie la façon dont un matériau cimentaire se carbonate. Ajoutons qu'elle modifie aussi la cinétique de la progression du front de carbonatation. L'humidité optimale, située entre 50 % et 70 %, implique la formation d'une quantité supérieure de carbonates. Le schéma de la figure 4.6 illustre un béton carbonaté dans cet état d'humidité optimal.

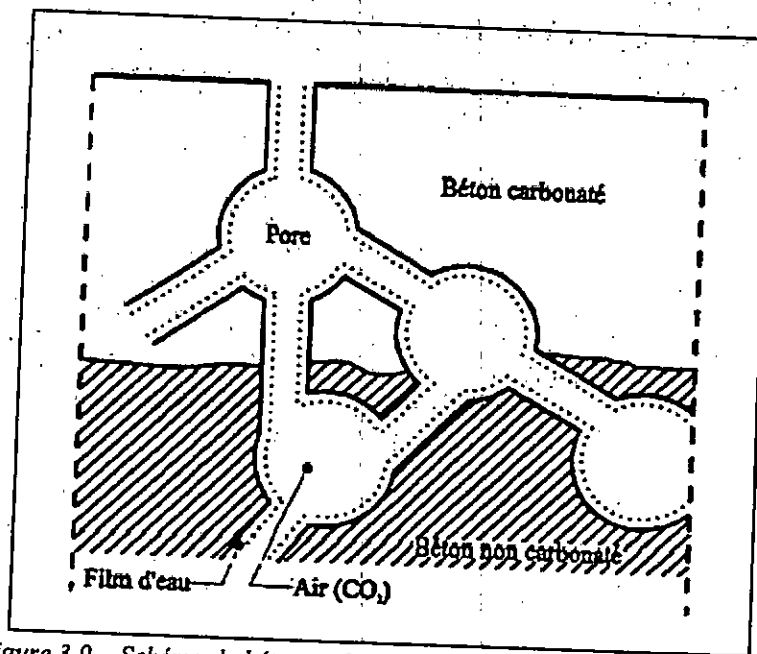


Figure 3.9 - Schéma du béton carbonaté dans un état d'humidité favorable

Advenant la saturation ou la quasi-saturation du réseau des pores, la *diffusion du CO_2* , est très faible et la carbonatation est négligeable. En effet, la diffusion dans l'eau est 10 000 fois plus lente que la diffusion dans l'air. Par ailleurs, si *l'humidité* est très faible, la dissolution des hydrates et du CO_2 est modérée et la réaction est considérablement ralentie.

Un autre facteur faisant augmenter la cinétique de la réaction est l'enrichissement de l'atmosphère *d'exposition en CO₂*. Il existe évidemment une étroite corrélation entre la concentration en CO₂ de l'atmosphère environnant le matériau et l'aptitude de celui-ci à se carbonater. Les épaisseurs carbonatées sont évidemment plus élevées dans les ambiances les plus riches en CO₂.

La vitesse de carbonatation du béton dépend principalement de la facilité avec laquelle le dioxyde de carbone de l'air pénètre à l'intérieur de la matrice cimentaire. L'hygrométrie de l'environnement extérieur est donc déterminante, puisqu'elle conditionne le taux de saturation du parement et donc la place laissée pour le transfert du CO₂. C'est elle qui est la source des transferts hydriques de dessiccation ou d'humidification du matériau.

L'effet de la *température* sur la vitesse de carbonatation est assez incertain. D'une part, une élévation de température accélère les réactions chimiques (thermoactivation selon la loi d'Arrhenius). De surcroît, elle favorise le séchage des pores et ainsi l'accès du CO₂ dans la matrice cimentaire. D'autre part, une augmentation de la température diminue la solubilité du CO₂ et réduit la concentration en CO₂ dans la phase gazeuse comme l'indique l'équation (1.1). Ces deux effets opposés amènent [CHAUSSADENT, 1999] à proposer que des variations de températures raisonnables n'ont que peu d'influence sur la cinétique de carbonatation des bétons.

3.6. Les ajouts minéraux

Etant donné que les ciments composés sont largement utilisés de nos jours. De nombreuses publications font état d'essais comparatifs de carbonatation sur des bétons confectionnés avec et sans ajouts cimentaires, mais les comparaisons ont été faites à partir de bases différentes. De tels résultats ne permettent pas en eux-mêmes de dégager des règles générales et, une fois encore, lors de la sélection d'un béton, d'évaluer les caractéristiques de la carbonatation du mélange spécifique proposé.

Le point de départ de cette évaluation se fonde sur la connaissance de la microstructure et des autres propriétés de la pâte de ciment durci résultant de l'utilisation de différents matériaux

cimentaires, dans la mesure où ces propriétés influencent physiquement ou chimiquement la carbonatation.

On a remarqué que plus un matériau cimentaire contient de laitier de haut fourneau, plus la profondeur de carbonatation augmente. Aussi, le volume de la porosité totale d'un béton contenant du laitier de haut fourneau décroît lorsqu'il y a carbonatation [MATALA, 1995] ou, à tout le moins, ne change pas significativement [LITVAN et MEYER, 1986]. En fait, le volume total des pores ne diminue pas autant que pour un béton de ciment portland. Le type de pores le plus touché dans les bétons de laitier carbonatés sont les petits pores capillaires (0,35 - 0,019 μm). Leur volume peut tripler, alors qu'il varie peu pour un béton de ciment portland. Cet accroissement se fait parallèlement à une diminution du volume des plus petits pores. [LITVAN et MEYER, 1986] démontrent que les pores plus petits que 9 nm disparaissent à environ 90 %, alors que [MATALA, 1995] arrive à la conclusion que le volume des pores plus petits que 1.5 nm diminue moins que dans un béton de ciment portland.

En somme, sans que la porosité totale ne varie énormément, le rayon moyen des pores, dans les bétons de laitier, semble augmenter. Toutefois, il importe d'être très prudent dans l'interprétation de telles données, car la mesure des pores de l'ordre du nanomètre est soupçonnée d'être plutôt imprécise. [GUNTER et al., 1987] prétendent aussi que la porosité des bétons avec laitier carbonatés devient plus grossière. Mais cette fois les résultats sont basés sur une plus grande quantité d'eau gelable.

Ajoutons également que, selon [MATALA, 1995], la perméabilité des pâtes de ciment avec laitier tend à augmenter lorsqu'il y a carbonatation. Pourtant, [DE CEUKLAIRE et VAN NIEUWENBURG, 1993], bien que leurs résultats soient moins précis, semblent démontrer que la perméabilité est peu affectée par la carbonatation accélérée. De plus, les résultats sur des bétons de laitier carbonatés en atmosphère normale indiquent, contrairement [MATALA, 1995], une réduction significative de la perméabilité. Rappelons que, pour les bétons ordinaires, la carbonatation a pour effet de réduire de manière appréciable la perméabilité.

On sait très peu de chose à propos de la carbonatation en présence de cendres volantes, mais on a observé, même pour des résistances à la compression égales et des rapports E/C égaux, que la

profondeur de carbonatation augmente avec la teneur en cendres volantes [THOMAS et MATTHEWS, 1992]. Cette observation est vraie autant pour la carbonatation normale que pour la carbonatation accélérée [HO et LEWIS, 1987]. Cependant, ce phénomène a été observé en mesurant seulement la profondeur de carbonatation, ce qui n'indique pas le degré de carbonatation de la pâte de ciment. Mentionnons que certains auteurs prétendent que la carbonatation des C-S-H se fait plus rapidement que celle de la portlandite, mais qu'étant donné qu'il n'y a pas dissolution, comme dans le cas de la chaux hydratée, les produits carbonatés se limitent surtout aux parois des pores [IKEDA et al., (1992, 1993)].

Des résultats publiés par [PAPADAKIS et al., 1992] semblent indiquer que, une fois qu'ils sont totalement carbonatés, les bétons avec pouzzolanes subissent une augmentation importante des pores de dimensions variant entre 0,1 μm et 1,0 μm . En fait, cette augmentation est nettement plus importante que dans le cas du béton de ciment portland.

3.7. Carbonatations des bétons à base des ciments CRS

On dispose que de peu de travaux sur la carbonatation des bétons à base de CRS. Or, on relève des études controversées sur le sujet d'une part, la majorité des auteurs signale que l'utilisation des ajouts dans le ciment a un effet défavorable vis-à-vis de la carbonatation. On trouve dans [NEVILLE, 2000] que la carbonatation des bétons à base de ciments CRS est plus supérieure à ceux à base des ciments portland ordinaires.

Cependant les travaux de [L-C LANGE et al., 1997] vont dans le sens inverse, il a étudié les paramètres de formulation : E/C. L'addition de déchets industrielle et le type de liant sous conditions accélérées, toute fois, c'est la fixation de CO_2 dans la matrice cimentaire qu'on a mesuré (pas de profondeur de carbonatation). Sachant que la profondeur de carbonatation diminue avec l'augmentation de la fixation de CO_2 . Comme, on conclue que l'ordre de carbonatation déduit par ces auteurs est comme suit ; $\text{OPC} > \text{SRPC}$., (OPC : ciment ordinaire et SRPC : CRS).

Citant encore, les travaux de [K.K. SEBERIS et al, 2005], qui a optimisé une formulation de béton vis-à-vis de la carbonatation et des sulfates en même temps, de (5% cendres volantes+ ciment ordinaire), sous condition de prolonger la période de la cure humide. Néanmoins, la composition de ce ciment est loin d'être similaire avec celle du CRS.

Ces résultats contradictoires nous ramènent à évaluer la carbonatation des CRS sous conditions accélérées avec plus de caractérisation chimique et microstructurale pour nous aider à mieux comprendre les interactions de CO_2 avec ce type de ciment assez spécial. Ce qui est l'objectif de notre travail expérimental.

3.7. Conclusion

Ce chapitre a constitué une revue bibliographique sur la carbonatation des bétons. D'où, on est arrivé à recenser les facteurs influençant le phénomène et les conséquences de la carbonatation sur les matériaux cimentaires.

Ces extraits de littérature mettent en évidence les cinétiques des réactions chimiques qui sont liées à l'accessibilité des sites réactionnels. Ils semblent jouer un rôle primordial dans le processus de carbonatation : elles expliquent notamment que le front de carbonatation n'est pas raide et que du CO_2 diffuse au-delà de la profondeur de carbonatation détectée par projection de phénolphthaléine. Il convient donc de préciser le mécanisme de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des C-S-H.

Des indicateurs de durabilité vis-à-vis de la carbonatation ont enfin été présentés. D'une manière générale, il apparaît que les facteurs relatifs au matériau prépondérants sont l'accessibilité et la quantité de matière carbonatable. L'accessibilité dépend prioritairement de la porosité, de l'état hydrique et de la perméabilité à l'eau liquide du matériau. La matière carbonatable est essentiellement composée de la portlandite et de C-S-H.

Ainsi, on a discuté le taux de carbonatation des bétons à base de ciments résistant aux sulfates, données qui seront utiles à la partie expérimentale de ce présent travail.

Deuxième partie

TRAVAIL EXPERIMENTAL

Chapitre 4

**ESSAIS DE CARACTERISATION DES BÉTONS
D'ÉTUDE**

4.1. Introduction

L'état de lieux mené au *chapitre 1* a permis de faire le point sur les connaissances actuelles au sujet de la microstructure des bétons. Il apparaît que la connaissance des propriétés mécaniques et physico-chimiques et de la corrélation existant entre eux est indispensable pour connaître la qualité du béton et, ainsi de pouvoir prévoir sa susceptibilité à se carbonater sous l'action de CO_2 .

Pour répondre à ces attentes, une campagne expérimentale des essais de caractérisation des bétons d'étude à base de deux CPJ et un CRS a été conduite. Dans ce chapitre, nous exposons le déroulement, les matériaux d'étude et les essais de caractérisation qui comportent la résistance mécanique à la compression, la porosité et la caractérisation de la microstructure par diffraction des rayons X et les observations au MEB

4.2. Matériaux de l'étude

4.2.1. Formulation des matériaux

Nous avons utilisé trois types de ciments : deux ciments composés ; un *CPJ-CEMII 42,5A* (usine de Ain-Touta, wilaya de Batna) et un *CPJ-CEMII 42,5A* (usine d'El-Hamma, wilaya de Constantine), et le troisième un ciment résistant aux sulfates *CRS* (Ain Touta). Les compositions chimiques et minéralogiques sont respectivement données dans les tableaux 4.1 et 4.2.

Les granulats ont été sélectionnés du fait qu'ils ne sont pas réactifs avec la pâte du ciment (Inertes). Le sable utilisé dans tous les mélanges du béton est un sable (0/3) siliceux provenant de la plage de Bazoul (wilaya de Jijel), qui est caractérisé par un module de finesse de 2.51, il se classe comme un sable peu fin. Le gravier et d'origine calcaire concassé, composé de fraction 3/8 et 8/15 provenant de la carrière de Chelghoum El-Aid (wilaya de Mila), qui se caractérise par une masse volumique absolue de l'ordre de 2.60g/cm^3 et une masse volumique apparente de 1.32g/cm^3 .

L'adjuvant utilisé est un superplastifiant haut réducteur d'air, dont les caractéristiques sont mentionnées dans le tableau 4.3. Et pour l'eau de gâchage, c'est l'eau potable du robinet.

Tableau 4.1 - Composition chimique des ciments (masse %)
(Conformément à la norme NA 442 édition 2000)

Constituants	CPJ ₁	CPJ ₂	CRS
CaO	-	61.60	63.24
SiO ₂	-	21.79	22.82
Fe ₂ O ₃	-	3.03	4.61
Al ₂ O ₃	-	5.23	4.25
MgO	-	1.22	1.60
K ₂ O	-	0.71	-
Na ₂ O	-	0.14	-
SO ₃	-	1.62	0.79
Cl ⁻	-	0.015	0.00
A.F (1000C°)	-	4.76	1.23
Résidus Insolubles R.I	-	2.44	1.30

Tableau 4.2 - Composition minéralogique potentielle des ciments
(d'après la formule de Bogue)

Constituants	CPJ ₁	CPJ ₂	CRS
C ₃ S (alite)	-	60.2	47
C ₂ S (bélite)	-	10	27
C ₄ AF	-	9	14
C ₃ A	-	9	3.4
CaO libre	-	0.99	0.90

Tableau 4.3 - Caractéristiques d'adjuvant

Type	Description	Forme	PH	Densité g/cm ³	Teneur en Cl ⁻	Dosage recommandé
SFR122	Superplastifiant haut réducteur d'eau	Liquide	6.6	1.18	<1g/l	0.5-3 % du poids du ciment

On notera que les constituants utilisés sont identiques pour tous les formules du béton. Le choix de granulats identiques permet de s'affranchir du paramètre *granulats*, notamment sur

les propriétés de transfert (effet de l'interface pâte/granat, par exemple) [BAROUGHEL, 2002], même si la présence des granulats dans le béton n'est pas un paramètre pris en compte dans l'étude de la carbonatation du béton, toutes fois, les granulats ralentissent l'avancement de CO₂ à travers le béton d'enrobage.

Six bétons que l'on peut également qualifier de courants ou encore de *traditionnels*, selon les différentes pratiques en vigueur ont été étudiés. Pour la première série, le facteur pris en considération comme variable est le *type du ciment*. De ce fait, nous avons confectionné trois bétons avec le même rapport E/C égale à 0.66 correspond à un dosage en ciment C=350 Kg/m³ dosage couramment utilisé en Algérie dans le domaine du bâtiment :

- BCPJ₁ à base de CPJ-CEM II/42.5 A de Ain-Touta comme béton de référence ;
- BCPJ₂ ou BREF à base de CPJ-CEM II/42.5 A d'El-Hamma ;
- BCRS₂ à base du CRS de Ain-Touta.

Dans la deuxième série, nous avons confectionné quatre bétons à base du CRS de Ain-Touta avec différents rapports E/C :

- BCRS₁ (E/C=1, C=200kg/m³) ;
- BCRS₂ (E/C=0.66, C=350 kg/m³) ;
- BCRS₃ (E/C=1, C=200kg/m³) ;
- BCRS₄ (E/C=1, C=200kg/m³, en ajoutant le plastifiant SFR 122).

La composition des bétons d'étude est déterminée par la méthode de Dreux-gorisse [DREUX, 1998], les dosages sont indiqués dans le tableau 4.4 (comportant aussi les valeurs d'affaissement au cône d'Abrams (A_m) des bétons frais).

Tableau 4.4 - Formulation des bétons

Formulation	Sable de Bazoul 0/3(Kg/m ³)	Gravier chelghoum 3/8 (Kg/m ³)	Gravier chelghoum 8/15(Kg/m ³)	Ciment Kg/m ³	Eau Adjuvant l/m ³	SFR122 Kg/m ³ (e,s)	Aff (cm)	E/C
B CPJ ₁	700	304	873	350	240	-	8	0,66
B REF	700	304	873	350	240	-	7	0,66
B CRS ₁	867	285	853	200	208	-	6	1
B CRS ₂	700	304	873	350	240	-	6	0,66
B CRS ₃	648	260	927	400	208	-	6	0,5
B CRS ₄	612	260	946	400	190	4	8	0,45

(e, s) Extrait sec

4.2.2. Confection et conservation des éprouvettes

Pour le gâchage des bétons, les constituants sont introduits du plus gros au plus fin à l'intérieur d'un malaxeur d'une capacité totale de 80 litres. Le malaxage dure une minute à sec et se prolonge de 2 minutes et 30 secondes après l'ajout de l'eau.

Pour la mise en œuvre des bétons, on procède au remplissage de deux types de moules

-moules en acier de dimensions $h=32\text{cm}$ et $\phi_{\text{int}}=16\text{cm}$;

-moules en bois carrés de côté $a=10\text{cm}$.

Les moules sont remplis en deux couches successives, chacune étant vibrée à l'aide d'une aiguille pendant la durée définie par la norme *NF P18-422* en fonction des dimensions des éprouvettes et des résultats de l'affaissement du béton au cône d'Abrams. Les éprouvettes de dimensions $h=32\text{cm}$ et $\phi_{\text{int}}=16\text{cm}$ servent à la mesure de la résistance mécanique à la compression, tandis que, les éprouvettes de forme carrée sont utilisées pour les essais de carbonatation.

Les éprouvettes sont conservées dans leur moule pendant 24 heures sous une ligne humide. Après démoulage, elles sont immergées dans l'eau à $T=20 \pm 0.5$ °C jusqu'aux échéances prévues pour les essais de durabilité suivant les recommandations de guide A.F.G.C [BAROGHUEL, 2004]. D'après la bibliographie, pour les éprouvettes en béton, une cure humide sous eau est plus pratique qu'une cure étanche avec emballage sous papier d'aluminium.

4.3. Essais/modes opératoires

4.3.1. Essai de la résistance à la compression

Le plus courant des essais effectué sur béton durci est la mesure de la résistance à la compression, en partie parce que cet essai est facile à exécuter et aussi, parce que de nombreuses caractéristiques du béton, mais cependant pas toutes, peuvent être qualitativement reliées à sa résistance. Toutefois, la raison principale de cet essai est l'importance intrinsèque de la résistance à la compression lors de la conception structurale. Même s'il est

universellement utilisé dans le domaine de la construction, l'essai de résistance à la compression présente quelques inconvénients, mais il constitue, à parler franc, un élément de bagage culturel de l'ingénieur [NEVILLE, 2000].

Par ailleurs, à nos jours, la préoccupation des auteurs de la construction est de fabriquer des bétons résistants et durables à la fois et, voilà le défi. En effet, en prenant comme exemple l'utilisation des ajouts dans la fabrication des ciments composés, on remarque que pour certaines classes d'environnement, l'introduction des ajouts, soit dans le ciment, soit lors de la confection du béton aggrave encore la détérioration du béton.

Comme on a spécifié dans le paragraphe précédent, nous avons utilisé des éprouvettes cylindriques conformément à la norme *NF P 18-404* applicable à l'essai effectué. La conservation a été faite dans l'eau, où la prise en compte de certaines précautions est nécessaire afin d'éviter la dessiccation des éprouvettes.

Depuis le moment où elles sont sorties de la salle de conservation, jusqu'à celui de l'exécution de l'essai [KEDJOUR, 2003]. Le protocole expérimental consiste à :

- a) transférer les éprouvettes de la salle de conservation à la salle d'essai peu de temps avant l'essai, juste celui nécessaire à l'exécution des opérations préparatoires.
- b) Retirer de l'eau une à une chaque éprouvette de la série, l'essuyer, la peser, la murer éventuellement et l'enfermer dans un sachet en film de polyéthylène d'épaisseur 0,10 mm, clos à son extrémité supérieure.

Transporter la série d'éprouvettes dans la salle d'essai et opérer sur chacune d'elles de la façon suivante :

- Retirer l'extrémité supérieure du sachet autour de la partie supérieure de l'éprouvette de manière que le bord retourné du sachet soit en retrait de 1 cm par rapport à la force de chargement, fixer le bord retourné dans cette position par un bracelet élastique et procéder au surfaçage et au contrôle éventuel de l'extrémité surfacée. Refermer le sachet.
- retourner l'éprouvette, fendre le fond du sachet et le retourner de manière que le bord obtenu soit en retrait de 1 cm par rapport à la deuxième face de chargement. Fixer le bord retourné de cette position par un bracelet élastique et
- procéder au surfaçage et au contrôle éventuel de la deuxième face surfacée.
- Refermer le sachet à sa deuxième extrémité.

Ne sortir l'éprouvette du sachet qu'au moment de l'essai ; de cette façon, sauf pendant le pesage éventuel de l'éprouvette, le surfaçage et le contrôle éventuel de ses extrémités surfacées, l'éprouvette est toujours protégée périphériquement contre la dessiccation.

Pour les modes opératoires de surfaçage des extrémités, contrôle de planitude et de l'orthogonalité des extrémités surfacées. Pour la conduite d'essai, nous conseillons le lecteur de se reporter aux normes en vigueur ou à l'ouvrage [KEDJOUR, 2003].

4.3.2. Quantification de la porosité

Comme on a vu dans le premier chapitre, la porosité est liée aux cinétiques de l'hydratation de la pâte du ciment. A fur et à mesure que l'hydratation se développe et que la taille des pores capillaires diminue les mouvements de l'eau dans le système deviennent de plus en plus difficiles.

Actuellement, il existe plusieurs techniques pour la caractérisation de la structure poreuses des bétons. Parmi ces techniques, on peut citer ici, la porosité accessible à l'eau et la porosité mesurée par intrusion de mesure.

Prenant l'étude de [BAROGHUEL, 2000], basé sur une comparaison entre les valeurs des porosités obtenues par pesée hydrostatique et par intrusion de mesure à l'âge de vingt-huit jours. On a remarqué que les valeurs mesurées par intrusion de mercure sont semblables ou inférieures aux valeurs de porosité à l'eau, cette constatation est tout à fait courante. Elle s'explique par le fait que seuls les pores tels que $37\text{\AA} < r_p < 60 \mu\text{m}$ sont accessibles avec le porosimètre au mercure; alors qu'avec l'eau, tout les pores sont, en principe, accessibles, aux problèmes de cinétique près. Les mesures par intrusion de mercure sous-estiment le volume des pores de grandes dimensions [DIAMOND et LEEMATE 1995]. De plus, l'important volume de pores relatifs aux silicates de calcium hydraté *C-S-H* n'est que très partiellement accessible par cette technique [BAROGHUEL, 1994]. En conséquence, par exemple pour les bétons présentant à la fois une faible porosité capillaire et une importante quantité de *C-S-H* (cas des *BHP*), la porosité est calculable par cette technique.

Il est clair qu'une valeur de porosité n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau. Cette valeur est conditionnée à la fois par la méthode de prétraitement et par la technique de mesure. Ces dernières devant explicitement être mentionnées en accompagnement de tout résultat expérimental.

Cependant, seule la porosité *ouverte* du béton nous intéresse dans cette étude. Elle est appelée aussi *porosité accessible à l'eau*, notamment en raison de la méthode de mesure, d'où, on a révélé deux modes opératoires pour sa quantification : de l'*A.F.R.E.M.-A.F.P.C.* et celles de l'*ASTM* (adoptées pour notre travail).

La norme ASTM C642 (*standard test method for specific gravity absorption and voids in hardened concrete*) spécifie la procédure d'évaluation de la porosité comme suit :

- les éprouvettes sont séchées dans une étuve à 105°C pendant 24 heures ;
- puis immergées dans l'eau pendant 48 heures ;
- les échantillons sont mis ensuite dans un bain d'eau bouillante pendant 5 heures ;
- les échantillons sont retirés pour être pesés à l'air, et à l'eau (pesée hydraulique).

La porosité est déterminée par la relation suivante :

$$P = V_p / V_t \text{ avec } V_p = (C - A) / (C - D)$$

Où V_p : volume des pores.

V_t : volume total de l'échantillon.

A : poids de l'échantillon sec après l'étuvage (g).

C : poids de l'échantillon à l'air après immersion et ébullition (g).

D : poids de l'échantillon à l'eau après immersion et ébullition

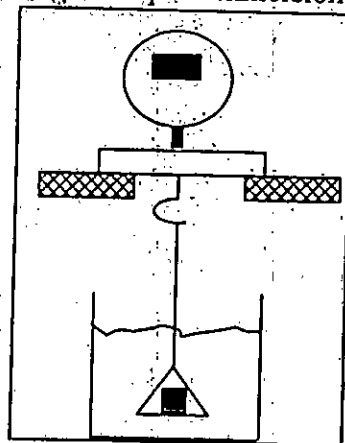


Figure 4.1- méthode de pesée hydrostatique

D'autres échantillons ont été pris pour les mesures de la porosité du cœur du béton sous forme des morceaux irréguliers différents des normes en vigueur, qui spécifient des

échantillons de 1 cm de côté. Notre réflexion est mise au point afin de sélectionner des échantillons plus représentatifs de l'état initial du béton (du cœur), en évitant par exemple l'effet des parois et pour s'éloigner de l'influence de la carbonatation superficielle sur les mécanismes de transfert hydrique à travers le béton.

De ce fait, les mesures du volume total des échantillons ont été effectuées en immergeant les échantillons dans un tube gradué après paraffinage superficiel pour éviter tout échange avec le milieu extérieur, voir figure 4.2.

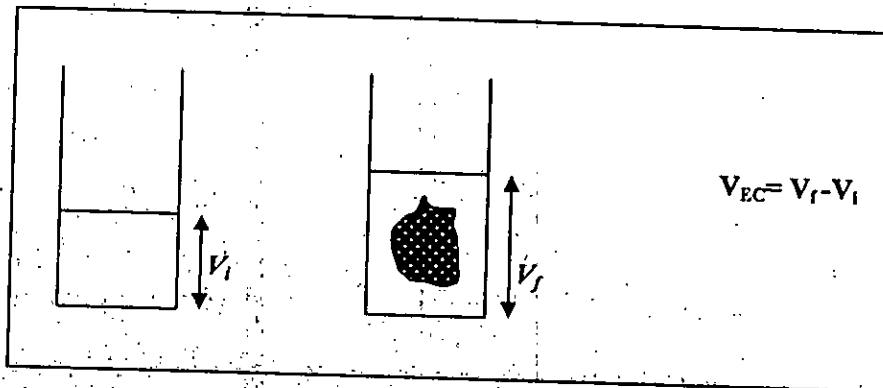


Figure 4.2- mesure du volume des échantillons pour l'essai de la porosité

4.3.3. Etude de la microstructure par diffraction des rayons X (laboratoire MEB de Jijel)

Afin de caractériser l'état microstructural du béton et mettre en évidence la présence éventuelle d'un endommagement lié aux modifications minéralogiques et chimiques, la diffraction des rayons X (DRX) a été employée. Par l'analyse des phases des structures cristallines, cette technique permet notamment de déterminer la composition minéralogique du béton et, par l'intermédiaire d'une étude comparative, de caractériser les modifications de celle-ci.

Depuis la découverte de Max Van Laue (*prix Nobel, en 1914*), on sait que les rayons X sont diffractés par les réseaux cristallins des solides. Suivant l'angle d'incidence d'un faisceau de rayons X et la nature cristallographique du solide étudié, les rayons X diffractés viennent ensuite interférer de manière destructive. Les interférences constructives sont caractérisées par des pics d'intensité de rayon X qui suivent la loi de Bragg :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Equ. 4.1

Avec, d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : Demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) .

λ : Longueur d'onde des rayons X.

La méthode générale consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X, et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusées selon l'orientation dans l'espace. La connaissance des angles θ et l'intensité des pics, nous permet alors d'obtenir une série de valeur $d \{h, k, l\}^*$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé.

Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices ou bien selon les angle 2θ . On a employé la base de données *PCPDF* comportant des travaux antérieurs de caractérisation des composés chimiques.

Cette méthode d'analyse permet de caractériser des couches d'atomes au sein des cristaux. Cependant, cette technique ne peut généralement pas permettre d'identifier des composés amorphes.

Nos analyses sont effectuées avec un appareil *BRUKER D8 ADVANCE*, équipé d'une cathode au cobalt, dont la tension est de 40 kV et le courant de 40 mA.



Figure 4.3 - appareil de diffraction des rayons X au laboratoire de Jijel

* h,k,l : les indices de miller.

Les résultats peuvent être influencés par plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, on peut mettre en évidence l'influence de la forme des échantillons et celle de la température [NGUYEN, 2006].

Concernant l'influence de la forme des échantillons, des essais ont été réalisés sur un échantillon en poudre du béton séché à 40°C et sur un échantillon massif. L'auteur a remarqué une légère différence entre les deux spectres. En analysant ces interprétations, on a pu conclure que l'utilisation de la poudre permet d'éliminer les effets de texture, qui pourraient éventuellement rendre l'interprétation difficile, voire erronée et, l'échantillon massif contient de petits granulats (gravillons, calcaire et sable), alors que l'échantillon en poudre ne contient quasiment que de la pâte de ciment et des fines.

Cela nous a amené à employer des échantillons en poudre pour notre étude et, pour faciliter l'analyse par diffraction X, les échantillons ont été réduits en poudre, puis criblés à travers un tamis 80 μ m.

Ajoutant que pour l'effet de la température, [CHOINSKA, 2006] a remarqué qu'entre 40°C et 105°C, quelques pics de la calcite sont légèrement supérieurs pour 40°C. À part cela, aucune différence quantifiable n'existe entre 40°C, 105°C et 150°C. Cela signifie que la température élevée, que ce soit 105°C, ou 150°C, n'a pas modifié les caractéristiques cristallographiques du béton.

De ce fait l'effet de la température n'est pas pris en compte dans notre cas.

4.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de cette technique consiste à balayer la surface d'un échantillon au moyen d'un faisceau mince d'électrons accélérés. Les électrons sont alors réémis de vers des détecteurs. Les signaux des détecteurs sont transcrits sur un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

La diffusion du faisceau d'électrons dans un matériau ressemble à une poire d'interaction avec divers signaux produits, qui permettent de former des images ou d'analyser quantitativement le matériau.

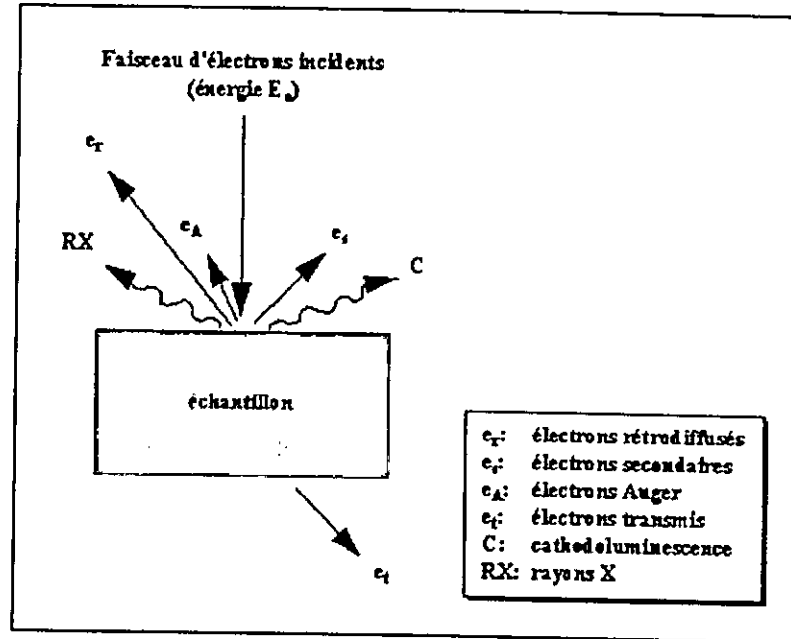


Figure 4.4 - Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électron et la surface d'un échantillon. Tiré de [NGUYEN, 2006]

La pénétration du faisceau d'électrons dans le cristal dépend également de son incidence par rapport aux familles de plans cristallins. Le contraste des images en électrons rétro diffusé donnera donc des renseignements sur la structure cristalline du matériau.

Les images retenues sont les résultats des émissions suivantes :

-Emission d'électrons secondaires : sous l'effet du bombardement, quelques électrons incident de faible énergie (<50 eV) sont directement éjectés de l'échantillon. Ils sont réémis près de la surface, permettent donc de former des images de haute résolution (3-5 μm), le contraste des images dépend du relief de l'échantillon.

-Emission d'électrons rétro diffusés : Les électrons rétro diffusés ont une énergie plus élevée que les électrons secondaires. Ils peuvent provenir d'une profondeur plus importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 μm).

-Emission de rayon X : les couches profondes des atomes sont ionisées, ce qui entraîne l'émission des rayons X. la résolution spatiale d'analyses dépend de l'énergie du rayon X détecté, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en générale supérieure au micromètre.

- Emission d'électrons Auger : les électrons Auger sont des électrons émis lors de la désexcitation d'un atome, ce sont des électrons de faible énergie.
- cathodoluminescence : des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis lorsque l'on bombarde des matériaux isolants ou semi-conducteurs.

Les observations ont été réalisées avec l'appareil *PHILIPS XL 30* au laboratoire de MEB de l'université de Jijel.

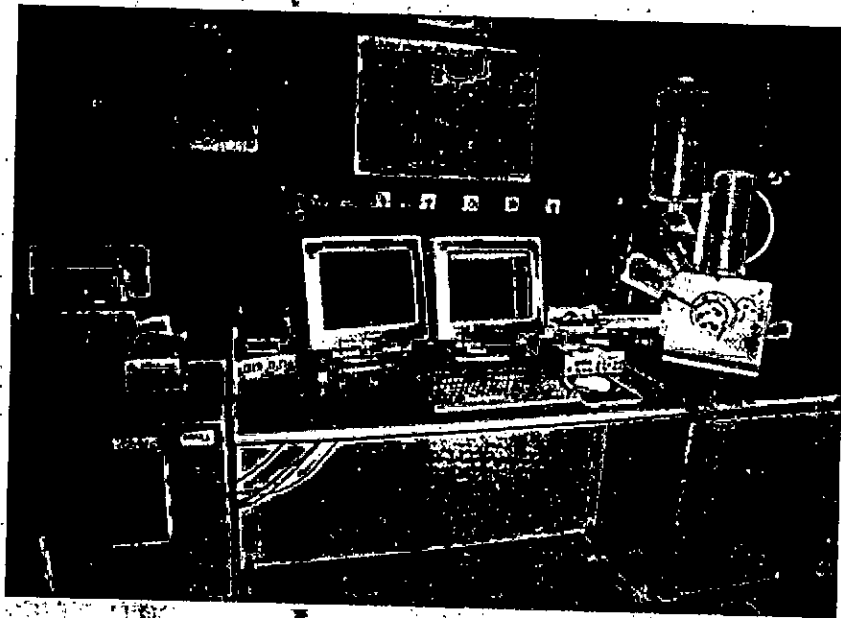


Figure 4.5 - Appareil MEB au laboratoire de JIJEL.

Pour la préparation des échantillons, on a pris des fractures fraîches des six bétons étudiés. Afin de rendre possible l'observation au MEB, les échantillons ont préalablement été séchés à l'âge de 28 jours, puis ont été métallisés par une méthode d'évaporation sous vide avec l'appareil *SPUTTER COATER S110 B* qui utilise pour la métallisation des feuilles d'or. Donc, les échantillons sont recouverts d'un film conducteur d'environ 10nm d'épaisseur. Notant que cette couche ne doit pas être épaisse pour ne pas observer la microstructure de l'or [BAROGHUEL, 2000].

4.4. Résultats

4.4.1. Résistance mécanique à la compression

La figure 4.6 montre les résultats de la résistance à la compression enregistrés à 28 jours pour les six bétons d'étude BCPO₁, BCPO₂ (béton de référence, noté encore B_{ref}), BCRS₁, BCRS₂, BCRS₃ et BCRS₄. Pour la première série BCPO₁, B_{ref} et BCRS₂ basés sur les ciment CPO, CPO₁ et CRS respectivement. On peut observer que les valeurs de la résistance mécanique des bétons BCPO₁ et BCRS₂ sont inférieures de celles de B_{ref} (BCPO₁ est 12% < B_{ref}) et (BCRS₂ est 8% < B_{ref}). Pour la deuxième série à base du CRS, on peut remarquer une augmentation de la résistance mécanique des bétons avec la diminution du rapport E/C. Encore en comparant avec le béton de référence, on estime BCRS₁ avec R_{c28}=13 MPa est inférieur de 48% de B_{ref} comme béton de faible qualité et BCRS₄ avec R_{c28}=34 MPa est supérieur de 36% de B_{ref} comme un béton des ouvrages d'art. Concernant l'utilisation du superplastifiant, on a eu un gain de résistance de 9% marqué dans BCRS₄ par rapport BCRS₃ (qui sont dosés de 400Kg/m³).

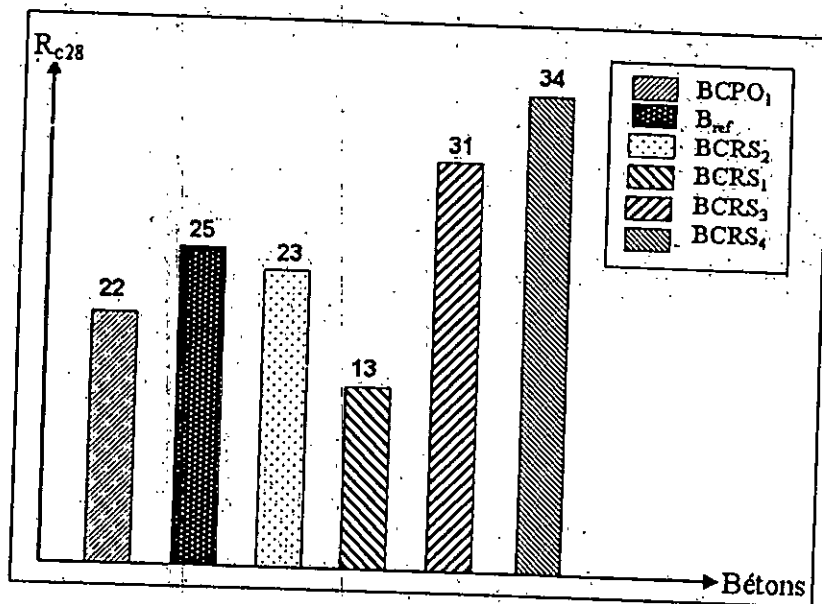


Figure 4.6 - résistance à la compression des bétons d'étude

4.4.2. Porosité accessible à l'eau

Les résultats de la porosité sont illustrés dans la figure 4.7 ci-après. Les valeurs relevées pour les différents bétons varient entre 8% et 20%. Dans la première série, la porosité du béton de référence B_{ref} est de 11% et, on remarque clairement la valeur la plus élevée de $BCPO_1$ (20%) qui est supérieure de 81% au B_{ref} et, pour $BCRS_2$ 13%, supérieure que de 18% de B_{ref} .

Dans la deuxième série, la diminution de la porosité est liée directement à la diminution du rapport E/C. Une valeur élevée de la porosité est enregistrée pour le $BCRS_1$, de 18% et la plus faible valeur est de $BCRS_4$ qui est de 8%.

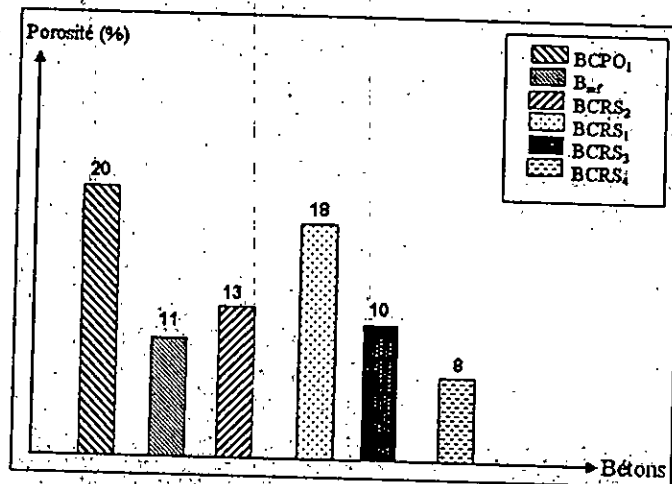


Figure 4.7- porosité accessible à l'eau des bétons d'étude

4.4.3. Diffraction des rayons X

Après avoir déterminé la nature des pics des figures 4.8 et 4.9 qui représentent respectivement la première et la deuxième série de bétons d'études.

Pour la première série $BCPO_1$, B_{ref} et $BCRS_2$, les pics de la portlandite semblent être réduits pour le $BCRS_2$ pour lequel on voit l'apparition des composés d'aluminium (CAO, ASO, CASÓFH...etc). Pour la deuxième série $BCRS_1$, $BCRS_2$, $BCRS_3$ et $BCRS_4$ l'apparition des composés est presque identique pour tous les bétons et, le rapport entre l'intensité des pics de la portlandite et des pics des aluminates est plus élevé avec la diminution du rapport E/C et

comparativement avec les CPO₁ et B_{ref}. En particulier, le diagramme de DRX de BCRS₄ montre bien des pics plus significatifs des Aluminate (CSAOH*, SFAO...etc) à cause, peut être, de l'incorporation du superplastifiant.

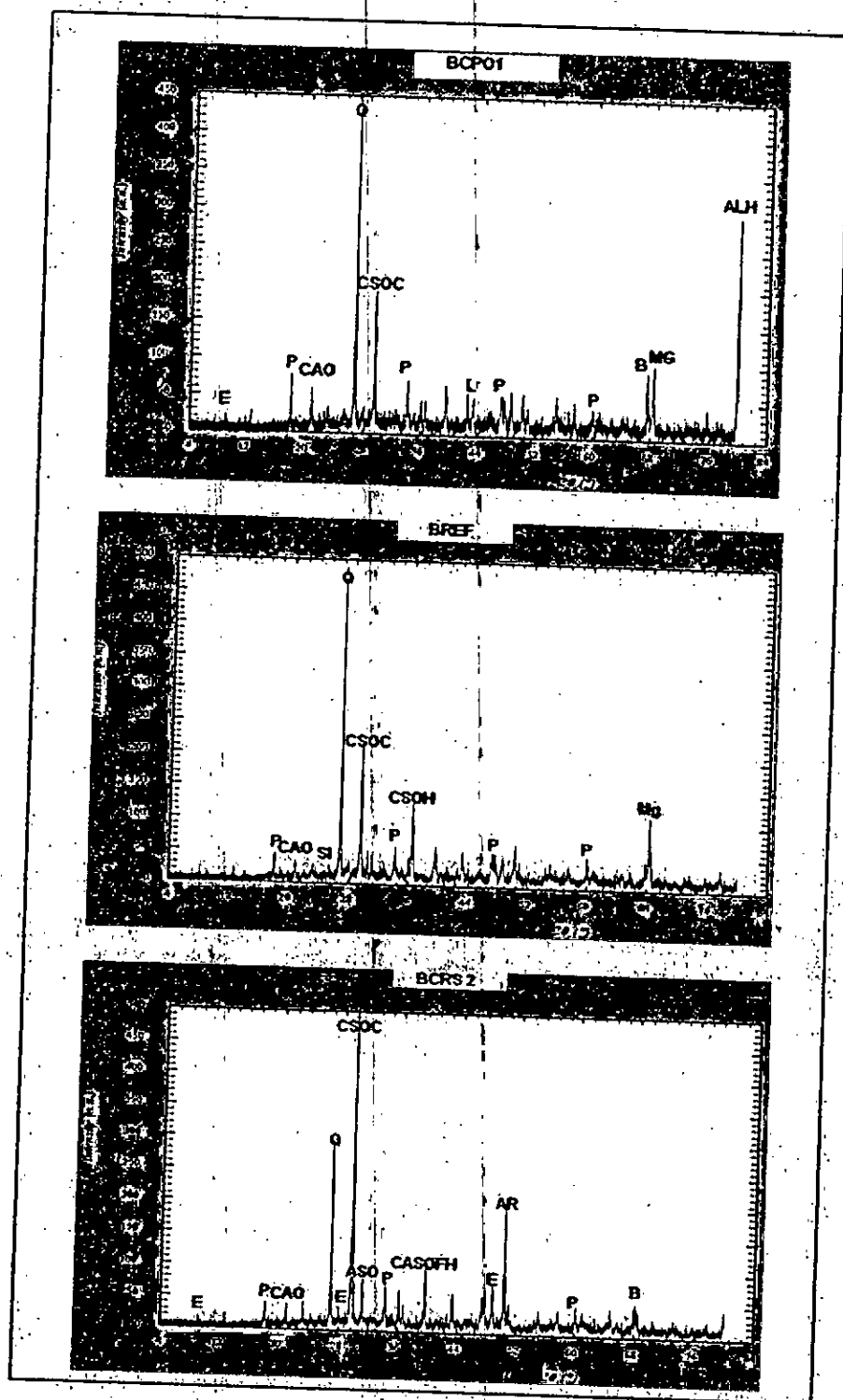


Figure 4. 8 - diagrammes DRX de la première série des bétons

P : portlandite ; E : ettringite ; Q : quartz ; CAO ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_6$: oxyde des aluminates de calcium) ; CAO* : $\text{Ca Al}_2\text{O}_6$; CSOH ($\text{Ca}_4(\text{Si O}_3)(\text{OH})_2$: Hydroxyde des silicates de calcium) ; ALH : $\text{H}_2\text{Ca}_2(\text{Si O}_4)_3$; AR : aragonite ; Mg ($\text{mg}(\text{oh})_2$: hydroxyde de magnésium) ; Si (Si O_2 : silice).

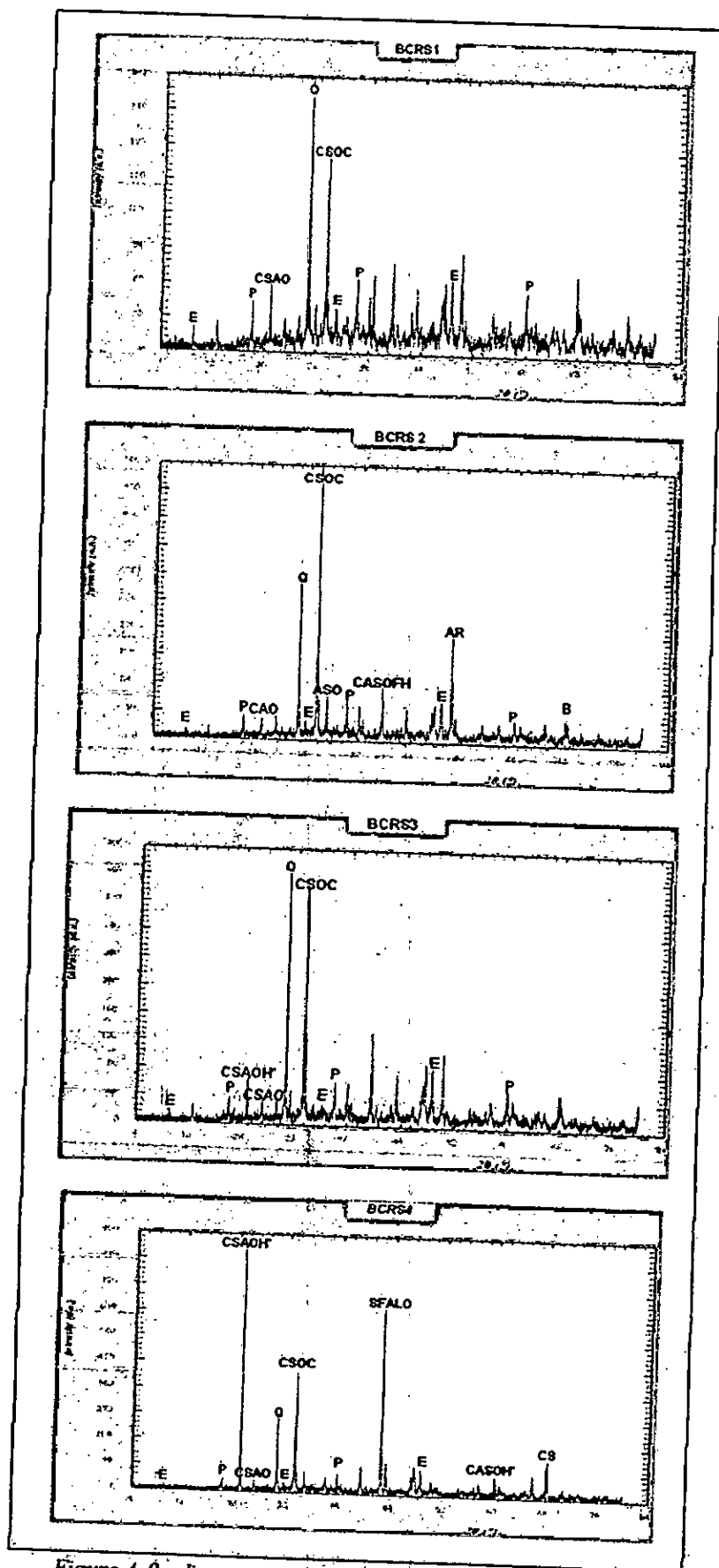


Figure 4. 9 - diagrammes DRX de la deuxième série des bétons

CASOFH : $\text{Ca}_7 \text{Si}_6 (\text{OH}, \text{F})_{18} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; SFALO : $\text{Ca Fe}_3 \text{Al O}_9$; CSAO : $\text{Ca}_2 (\text{Si}_9 \text{Al}_3) \text{O}_{74} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

4.4.4. Observations au MEB

La figure 4.10 et la figure 4.11 montrent les observations effectuées au microscope électronique à balayage des bétons d'étude.

La figure 4.10 représente celles de la série 1. On voit dans BCPO₁ BCPO₂ la présence fréquente de la portlandite et des C-S-H. Entre autres, la présence des aiguilles de l'étringite est plus significative dans BCRS₂.

Concernant la deuxième série, on observe de la portlandite, le C-S-H et l'Ettringite qui peuvent être des Aluminates sous forme de textures granuleuses mal cristallisées et sans discontinuité. Néanmoins, on observe une densification croissante de la microstructure des bétons avec la diminution du rapport E/C des bétons.

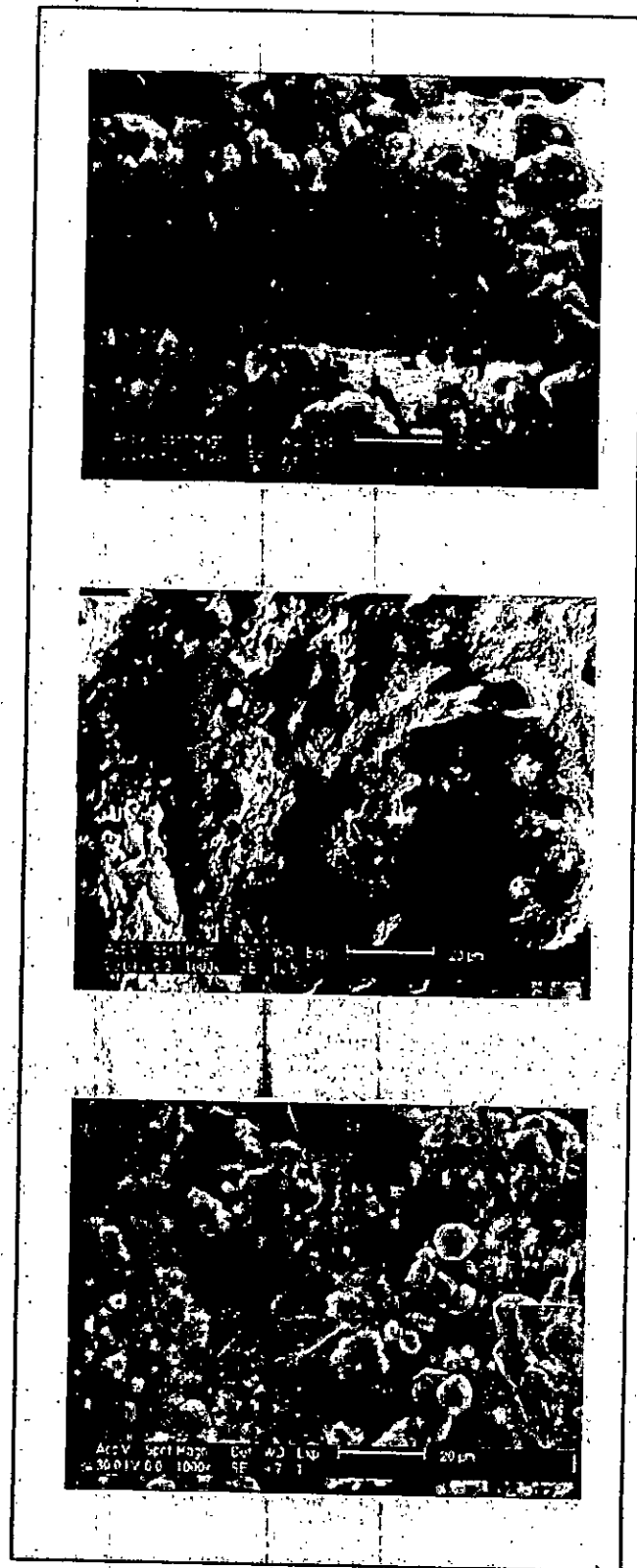


Figure 4.10 – observations au MEB des bétons de la première série

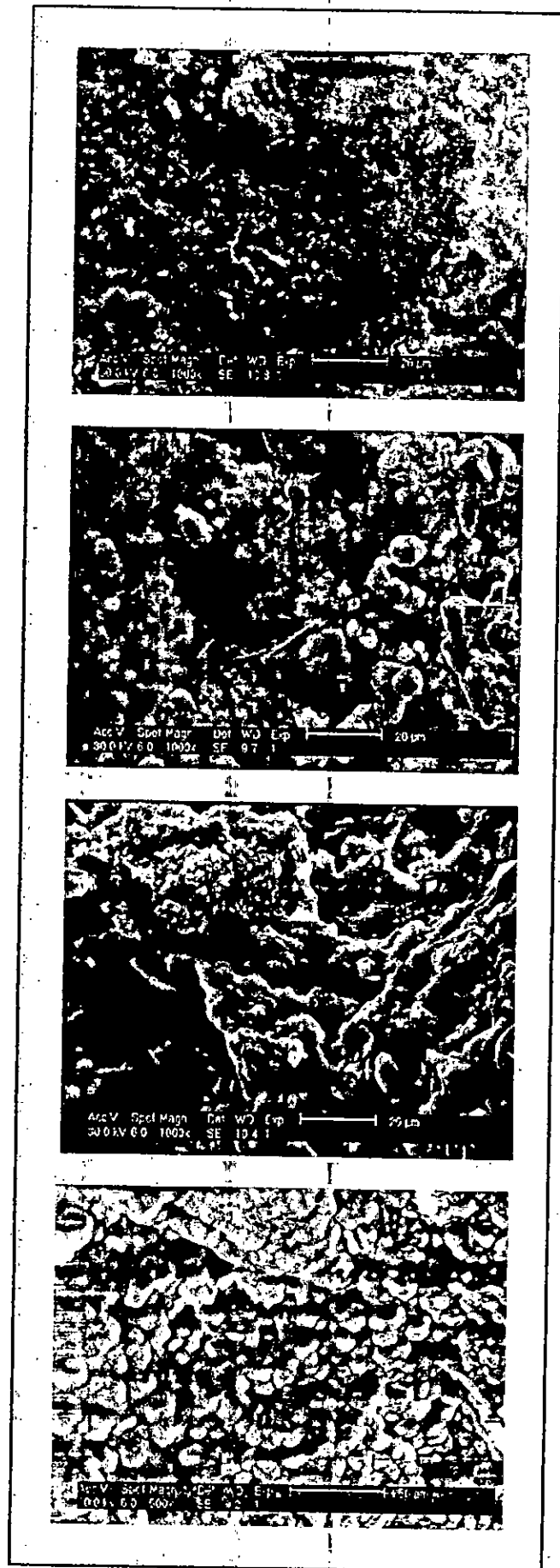


Figure 4.11 – observations au MEB des bétons de la deuxième série

4.5. Discussions

La caractérisation de certaines propriétés, mécaniques et physico-chimiques, des bétons a été effectuée dans ce chapitre. Il semble à premier vue que ces propriétés sont en relation étroite entre elles.

Suite à l'examen des résultats de la résistance à la compression dans la figure 4.6, il est possible de déduire que l'utilisation des ciments composés fait réduire les résistances mécaniques, cela peut être expliqué par l'influence du pourcentage du clinker qui joue un rôle prédominant au regard de la résistance à la compression ; ce qui est en accord avec les résultats tirés de la bibliographie [NEVILLE, 2000]. Alors, les différences enregistrées des résistances peuvent être dues aux effets de la composition chimique et physique de chaque béton.

Or, la composition chimique a un rôle majeur qui se traduit par la nature des liaisons qui relient les composés. Par ailleurs, l'aspect physique s'exprime par l'existence de forces d'attractions appelées les forces de *Van der Waals* [NEVILLE, 2000]. Ici, on ne dispose pas des moyens nécessaires pour rendre la mesure de ces forces possible. De ce fait, nos interprétations seront basées, essentiellement, sur l'influence de la composition chimique des ciments, même si ce point-ci est jugé par quelques auteurs [NEVILLE, 2000]. Comme fait stochastique.

Pailleurs, selon NEVILLE et la quasi-totalité des chercheurs, on peut assimiler la résistance à la composition minéralogique du ciment. Dans cet esprit, NEVILLE a donné une relation de la résistance comme suit :

$$\text{Résistance} = a (C_3S) + b (C_2S) + c (C_4AF) + d (C_3A)$$

C_3S , C_2S , C_4AF et C_3A sont donnés par un simple calcul tiré de la composition chimique n équations Bogue et, a , b , c et d représentent le pourcentage d'attribution de chacune des phases à la résistance. Ce pendant, ils ne sont indiqués que par de intervalles. De ce fait, l'application d'une telle formule reste grossière, mais, il y a un accord général entre les chercheurs et les cimentiers que la résistance est attribuable en premier lieu aux pourcentages des phases C_3S et C_2S . On peut donc prévoir que BCPO₂ et BCRS₂ ont des résistances similaires et BCPO₁ demeure le béton le moins résistant. Ce qui est pratiquement le résultat de nos essais mécaniques.

Concernant les résultats de la porosité, il est souvent admis que celle-ci est reliée à plusieurs facteurs, tels que, la mise en œuvre du béton, sa composition, l'existence de zones de faiblesse à l'interface pâte/granulats et la nature des hydrates et leurs porosité. Allant toujours dans l'approche «type de ciment» pur ou composé, il semble que l'existence des ajouts minéraux rend la microstructure de bétons plus compacte par leur fait de remplissage et de continuité de la granulométrie du mélange ciment /ajout, ce qui clarifie l'ordre des valeurs de la porosité : $BCPO1 < BCRC_2 < Bref$. Toutes fois, on voit que la valeur enregistrée, la plus élevée, de la porosité et celle du $BCPO_1$ même s'il est basé sur un ciment composé. Donc, la porosité des hydrates peut être à l'origine de cette étendue.

Il est possible de trouver une corrélation entre la porosité et la résistance mécanique, comme il est montré dans la figure 4.12, cette relation est applicable, surtout, pour la deuxième série de bétons basée sur le ciment CRS.

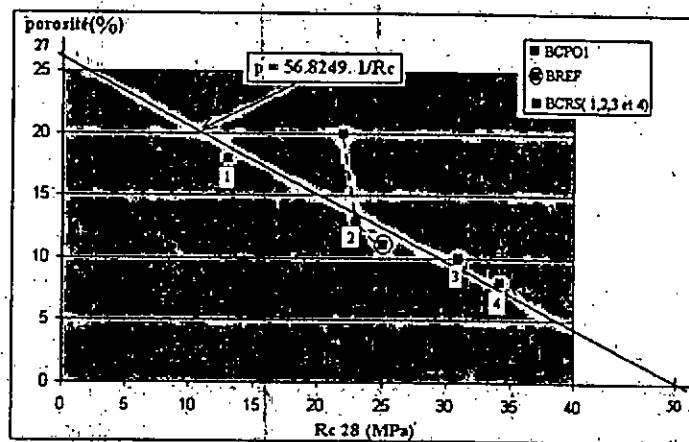


Figure 4.12 – la résistance mécanique en fonction de la porosité

Par son rôle de *réducteur* de la quantité d'eau de gâchage, et donc, du rapport E/C, le superplastifiant influe sur la porosité du béton ($BCRS_4$) de 8% par rapport $BCRS_3$ qui ont le même dosage en ciment de 400kg/m^3 , résultats coïncidant avec ceux de la bibliographie.

L'examen des résultats des figures 4.8 et 4.9 représentant les diagrammes de diffraction des DRX, on peut distinguer la différence de composition chimique entre les bétons en termes des hydrates formés entre les CPJ de $BCPO_1$ et $BCRS_2$, ce qui peut nous amène à comprendre les écarts marqués de la résistance et de la porosité. Effectivement, en prenant les bétons de la deuxième série, la tendance à la formation de nouveaux composés des aluminates va

continuer avec la diminution du rapport E/C. ce qui semble être l'explication des résistances trouvées, c'est-à-dire que la nature et la forme cristalline de ces aluminates confèrent aux bétons une structure plus rigide et laissant moins de pores entre eux.

Les résultats des observations au MEB montrés dans les figures 4.10 et 4.11 mettent en évidence les aspects discutés des résistances et des porosités enregistrées. En examinant par exemple les bétons de la figure 4.10 correspondant à la première série, on observe la densification de la texture de la microstructure, clairement pour Brcf. Par contre pour le BCRS₂, la structure apparaît plus creuse que BCPO₂ malgré les performances marquées de celui-ci en terme de résistance et de porosité, ce qui signifie que les aluminates contribuent par leur structure interne à l'amélioration de la résistance mécanique.

Encore une fois, en examinant la microstructure du BSRS₄, on voit qu'elle a une texture plus dense que celle de BSRS₃. Essentiellement, les cristaux de C-S-H et les aluminates sont bien visibles. Ce fait confirme encore le rôle du superplastifiant qui rend la microstructure du béton plus dense et plus compacte, ce qui coïncide avec les résultats de [BAROUGHEL, 2002].

4.6. Conclusion

En accord avec ce qui a été signalé précédemment comme objectif de ce chapitre qui est, effectivement, d'aboutir à une caractérisation des bétons d'étude avant leur mise sous l'action de CO₂ et, à la lumière des résultats et discussions qu'on a présentés, cette tâche expérimentale nous amène aux conclusions suivantes :

-Les propriétés mécaniques (la résistance à la compression est liée à la porosité et à la nature des hydrates, elle est reliée, elle-même, à la composition chimique due, essentiellement à la nature de type du ciment et, à la porosité interne de ces hydrates.

-En utilisant les techniques DRX et MEB comme des outils de caractérisation de la microstructure des bétons, nous avons confirmé et affiné les résultats obtenus lors de la mesure de la porosité et de la résistance à la compression.

-La composition chimique a un rôle crucial sur la résistance, la porosité et la microstructure des bétons. Toutefois, l'interaction entre les composés chimiques due à l'utilisation des ciments composés rend les corrélations existant entre les propriétés délicates à interpréter en vu de l'importance de la divergence des résultats.

-Le rôle du superplastifiant, comme l'indique, la majorité des auteurs est toujours a un aspect favorable en terme de densification de la microstructure.

-Deux classements des bétons d'étude seront possibles, le premier en se basant sur les propriétés mécaniques et physiques et le deuxième sur la composition chimique, d'où on peut prévoir que les BCRS auront des profondeurs de carbonatation plus élevées que les BCPJ, surtout, par la contribution des composés des aluminates à la formation de nouveaux produits de carbonatation.

Chapitre 5

**ESSAI DE CARBONATATION ACCÉLÉRÉE ET
ESSAIS COMPLÉMENTAIRES**

5.1. Introduction

Après avoir discuter les connaissances de base menées sur la carbonatation des matériaux cimentaires dans la *chapitre3* et, prenant en considération les résultats de caractérisation des bétons d'étude dans le *chapitre 4*. On va utiliser ces données pour confirmer les interprétations des essais effectués : de la carbonatation accélérée, des résultats de DRX et des observations au MEB.

Alors ce qui est envisagé dans ce chapitre est d'aboutir à la quantification de la carbonatation des bétons d'étude, d'où, la nécessité de décrire les modifications microstructurales causées par le phénomène afin de comprendre l'influence des types de ciments utilisés.

Dans cet esprit, les échantillons des bétons sont soumis sous conditions de carbonatation accélérée dans un appareillage mis au point dans le laboratoire de génie civil de l'université de jijel. Ensuite, on passe les échantillons aux tests de porosité, DRX et au microscopie électronique MEB pour vérifier leur comportement comparativement avec les données tirées de la bibliographie.

5.2. Programme expérimental /modes opératoires

5.2.1. Porosité, observations MEB et Diffractions aux DRX

Puisqu'on a suivi les mêmes modes opératoires indiqués dans le chapitre quatre, ici, nous tenons juste à illustrer quelques techniques qui méritent d'être éclaircies :

- Pour les observations au MEB, on a pris des fractures des bétons des zones carbonatées ;
- Pour les DRX, les spécimens sont pris aussi de la zone carbonatée, par suite, ils sont broyés et criblés par un tamis 0,8 μm ;
- Et ce qui concerne la porosité , on introduit des petits fragments (environ 15 grammes) pris des bétons d'étude dans l'enceinte de carbonatation accélérée au lieu de prendre des morceaux des échantillons carbonatés (10 cm de coté) afin que leur carbonatation soit complète du fait de leur petite taille, car la carbonatation atteint seulement que quelques dizaines de millimètres et , voyant aussi la forme irrégulière du front de carbonatation ce qui rend la prise des échantillons pour cet essai un peu délicate .

5.2.2. Essais de carbonatation accéléré en laboratoire

La carbonatation naturelle des éprouvettes est évidemment la méthode la plus proche de la réalité. Cependant, elle est très longue (il faut plusieurs dizaines d'années pour mettre en évidence le phénomène) et, il est très difficile de maintenir pendant un tel temps des conditions d'ambiance constantes. Il faut donc disposer d'une méthode précise de carbonatation en laboratoire, permettant d'accélérer le phénomène et de maintenir des conditions aux limites stables.

Le Dr. Pignet (Bulletin du ciment, août 88-suisse) a montré que l'accélération dans le temps d'un tel essai est égale au rapport des teneurs en CO₂ entre les conditions de l'essai et les conditions atmosphériques normales.

$$\frac{\text{concentration CO}_2 \text{ pur}}{\text{concentration CO}_2 \text{ dans l'air}} = 300$$

Théoriquement, un séjour de 36 jours dans l'enceinte devrait donc correspondre à 300 années de carbonatation naturelle [LEVY, 1992].

À l'heure actuelle, deux méthodes d'accélération du phénomène sont les plus répandues, la première est la carbonatation dans une chambre (enceinte) où les éprouvettes sont soumises à une circulation du gaz carbonique et, la seconde est la carbonatation supercriticale qui n'entre pas dans le cadre de notre travail. Voir plus de détail en bibliographie [AL-KADHIMI ET AL., 1996 et P. PURNELL et al., 2001].

5.2.2.1 Principe et mesures

Le principe de l'essai de carbonatation accélérée consiste à introduire du dioxyde de carbone dans une enceinte à humidité relative et température contrôlées dans laquelle sont placés les échantillons du béton.

Après 28 jours, selon [THIERY, 2005], les échantillons sont retirés de l'enceinte et pesés. À partir du fendage des éprouvettes, la profondeur de carbonatation est mesurée sur fractures

fraîches à l'aide d'un indicateur coloré de *pH*. Selon [PAILLÈRE et al, 1986], Chaque mesure reportée est la profondeur moyenne de carbonatation « *D* » mesurée sur deux points perpendiculaires des trois faces de cube fendu du béton. La profondeur de pénétration de CO_2 à travers la face talochée n'est pas prise en compte.

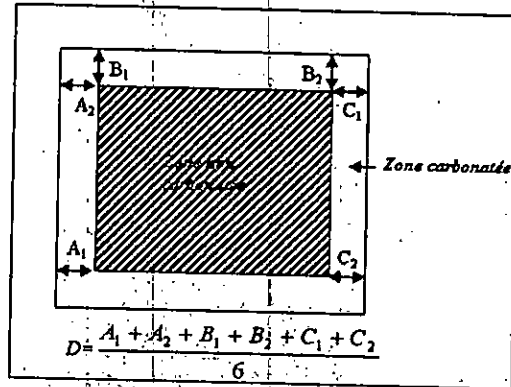


Figure 5.1- section de cube du béton carbonaté.

La méthode de mesure appliquée dans notre travail est montrée dans le paragraphe 5.2.3.1.

5.2.2.2. Protocole de carbonatation accélérée au laboratoire de l'université de Jijel

Les éprouvettes carrées de béton utilisées pour la carbonatation accélérée ont pour dimensions de 10 cm de côté. Après une cure humide de 90 jours, ces échantillons sont recouverts d'aluminium adhésif sur les parois latérales et la surface inférieure pour favoriser un séchage et une carbonatation unidirectionnelle.

On dispose d'une enceinte* de carbonatation accélérée dont le volume est de 200 litres (figure 5.2). L'alimentation en CO_2 est assurée à partir d'une bouteille de mélange CO_2 /air sous pression dont le débit est réglé à partir d'un manomètre. L'enceinte est dotée de deux flacons laveurs : un premier à l'entrée de l'enceinte permet le passage du gaz à travers de l'éthylène-glycol pour l'assécher, un second à la sortie assure une évacuation du CO_2 en excès et, permet ainsi, de maintenir une pression totale égale à la pression atmosphérique. Il est en effet important d'éviter les surpressions dans l'enceinte pour que le transport du gaz CO_2 dans les corps d'épreuve se fasse avant tout par diffusion. Un petit ventilateur est placé à l'intérieur de l'enceinte pour réaliser le brassage et l'homogénéisation de l'atmosphère.

* En plexy glass, fermant hermétiquement.

Les résultats des essais croisés du groupe A.F.P.C.-A.F.R.E.M. sur les essais de carbonatation accélérée [ROUGOUR, 1997] suggèrent qu'il est assez peu judicieux d'effectuer des essais avec une teneur en CO₂ faible (inférieure à 5%, à titre d'exemple les travaux de [JONES et al., 1997] appliquant une pression partielle de 4% CO₂ à 20°C et 50% d'humidité pendant 7 mois, d'où, une profondeur de 35 mm seulement a été atteinte, car à ce niveau de carbonatation, la vitesse de carbonatation est très sensible à de petites évolutions de la teneur en CO₂. En revanche, lorsque la teneur en CO₂ excède 80%, la carbonatation progresse moins vite qu'avec une teneur en CO₂ intermédiaire. Ce phénomène est surtout observé pour les bétons dont la résistance mécanique excède les 40 MPa [ARLIGUIE et GRANDEL, 1991] et [BLANCO-VARELA et al., 2006]. Ces matériaux sont, en effet, peu poreux et ont, majoritairement, des pores de très faibles dimensions. Lorsqu'ils sont soumis à des atmosphères riches en CO₂, les réactions de carbonatation sont initialement très rapides et libèrent, en un laps de temps très court, une grande quantité d'eau dans le réseau poreux. L'eau ainsi libérée se trouve piégée en raison d'une faible perméabilité et va s'opposer à la diffusion du CO₂ dans les zones plus profondes. Pour les raisons qui viennent d'être évoquées, le taux de CO₂ retenu dans cette étude est de 50%.

L'ensemble du dispositif est placé dans une salle de laboratoire dont la température est d'environ $24 \pm 2^\circ\text{C}$. Généralement, on assiste au cours des premiers jours à une augmentation de l'humidité relative, sans doute, attribuable aux échanges hydriques entre le matériau, qui voit sa teneur en eau augmenter, du fait de la carbonatation, et de l'atmosphère de l'enceinte.

5.2.2.3. Prétraitement des échantillons

Lors de leurs investigations sur les conditions optimales de la carbonatation, les expérimentateurs ont retenus l'humidité relative comme paramètre prépondérant pour les essais de carbonatation accélérée [ARLIGUIE et GRANDEL, 1991]. En effet, à l'issue de la cure humide, le béton a une hygrométrie très élevée. Sa carbonatation directe sous conditions accélérée est donc déconseillée, puisque la pénétration du CO₂ serait fortement ralentie. De ce fait, le prétraitement des échantillons, sous forme de séchage, est donc indispensable. En respectant une durée limitée, afin de ne pas augmenter, de façon importante, la durée totale de l'essai. En plus, le séchage doit être léger, d'une part, pour ne pas altérer la microstructure du béton et le déshydrater et, d'autre part, pour que l'eau soit présente suffisamment dans les

pores pour permettre la dissolution de CO_2 . On cherche également à ce que le profil de séchage soit le plus homogène possible en fonction de la qualité du béton et de dimensions des éprouvettes.

Vu que les matériaux cimentaires sont très denses, c'est l'étuvage qui s'avère comme étant le moyen de séchage le plus efficace et le plus rapide pour sécher nos matériaux. Le mode opératoire développé par [A.F.P.C. -A.F.R.E.M., 1997 b] propose de sécher les corps d'épreuve pendant deux jours à 40°C dans une étuve ventilée. Avant carbonatation accélérée, les éprouvettes sont placées pour refroidissement pendant trois jours dans une enceinte où règne une humidité relative de $65 \pm 5\%$. De nombreuses études signalent que ce prétraitement conduit à un séchage trop partiel des échantillons.

Signalons les travaux de [THIERY, 2000], pour un béton très poreux B20, ce mode de séchage reste très superficiel, n'affecte que le premier centimètre de la surface. Au-delà, il est observé que le taux de saturation dépasse les 90%. Donc, l'eau s'écoule de l'intérieur de l'échantillon (humidité élevée) à l'extérieur (zones séchées) et, l'eau résiduelle dans le matériau gêne la diffusion du CO_2 . Ce phénomène est d'autant plus marqué que la carbonatation libère de l'eau dans les pores du béton.

Un autre mode de prétraitement des éprouvettes est étudié par [THIERY, 2000]. La carbonatation accélérée de deux bétons très différents : un B20 et un B60. Les bétons ont été étuvés à 45°C pendant 14 jours. En suite, on prolonge cet étuvage pendant 14 jours en scellant les éprouvettes dans un sac plastique étanche, afin d'homogénéiser la répartition de l'humidité dans le matériau. Cette dernière étape est inspirée des travaux de Paroott [PAROOTT, 1999]. Avec ce préconditionnement (dit de type « Paroott »), la profondeur de la carbonatation est nettement plus grande qu'avec celui de l'A.F.P.C. -A.F.R.E.M. Pour les deux bétons, les matériaux ayant exactement la même humidité relative que celle utilisée pendant l'essai de la carbonatation accélérée, c'est-à-dire $HR=53 \pm 5\%$.

Encore plus, dans [THIERY, 2000], on montre également que le sillage des corps d'épreuve dans un sac plastique pendant 14 jours ne permet pas d'homogénéiser la répartition de l'eau dans le matériau.

Ces résultats nous mènent à retenir le mode de prétraitement de [THIERY, 2005], qui suggère de retenir un étuvage systématique de 45 °C pendant un mois pour tous les bétons et, de placer à l'issue de l'étuvage les corps d'épreuve dans une chambre de dessiccation (comme par exemple, l'atmosphère régnant dans le laboratoire) dans laquelle règne la même humidité relative que celle utilisée pendant l'essai de la carbonatation accéléré.

5.2.3. Techniques de suivi de la progression de la carbonatation

Comme le protocole de carbonatation accélérée a été discuté (accompagné du prétraitement); on se penche dans ce qui suit à exposer sommairement les techniques pour suivre la progression de la carbonatation. Nous avons déjà apporté des précisions sur certaines d'entre elles (l'analyse par le MEB) dans le *chapitre 4*. D'après [NEVILLE, 2000], les techniques expérimentales susceptibles d'être utilisées pour déterminer la profondeur de carbonatation comprennent l'analyse chimique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique, les indicateurs colorés de pH et le suivi de masse.

5.2.3.1. Les indicateurs colorés de pH

Les mesures de l'épaisseur carbonatée sont effectuées par pulvérisation d'un indicateur de pH. Elle sont réalisées à l'aide d'un décimètre et correspondent aux distances (au millimètre près) entre la surface externe et le front de coloration.

Les éprouvettes sont de dimensions de 10 cm de côté. Alors, on repère neuf points de mesures équidistants de un centimètre : seuls les sept points centraux sont retenus pour s'affranchir des effets de bord dus au CO₂ qui circule plus facilement entre l'aluminium adhésif et le matériau (Figure 5.3).

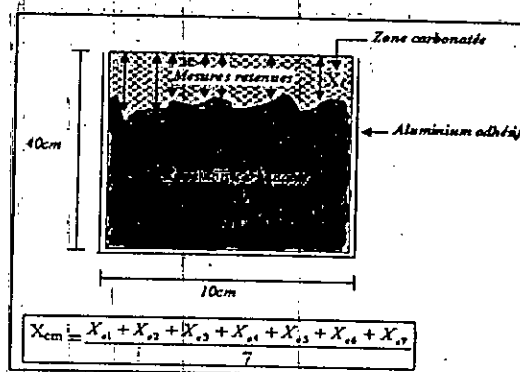


Figure 5.3- Méthode de mesure de la profondeur de la carbonatation

Lorsque le front de carbonatation intercepte une interface entre la pâte de ciment et le granulat, on considère que la ligne d'*équi-pH*, on parle aussi de ligne *iso-pH*, passe derrière le granulat, cette démarche ayant tendance à surestimer la profondeur de carbonatation. A chaque échéance, on dispose donc de 7 mesures. La moyenne arithmétique est calculée et les valeurs minimales et maximales sont indiquées sur les graphiques, l'écart entre la profondeur moyenne et les valeurs extrêmes peut être élevé (de 1 à 5mm), ce qui traduit la forte irrégularité de la courbe *équi-pH*, due notamment à la présence des granulats.

Le changement de coloration d'un indicateur, lorsque le pH varie, ne s'effectue pas brusquement, mais s'étale sur un domaine de une à deux unités de pH. Ceci résulte de l'extrémité d'un équilibre chimique entre les deux formes différemment colorées de l'indicateur. La variation de la couleur en fonction de la concentration environ H^+ est due à la concentration de ces ions à l'équilibre. La forme acide de l'indicateur peut être représentée par $HInd$ et la forme basique par Ind^- . Le résultat de la réaction de dissociation de $HInd$ est donné par :



$$K_{Ind} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]} \quad (Equ. 5.1)$$

La loi d'action de masse pour la réaction (Equ.Ind) correspond à l'équation (5,1). Elle indique comment le rapport de concentration des deux formes de l'indicateur varie avec $[H^+]$. Lorsque les deux formes existent en concentrations égales, le rapport $[HInd]/[Ind^-]$ est égal à 1 et par conséquent $[H^+] = K_{Ind}$. La valeur de pH qui correspond est le pK de l'indicateur, noté pK_{Ind} . Si on diminue le pH d'une unité en dessous du pK_{Ind} , on $[HInd]/[Ind^-]=10$: la forme acide de l'indicateur est ainsi 10 fois plus importante que la forme basique. Pour la plus part des indicateur, le changement de couleur décelable à l'œil a lieu dans un domaine d'environ 1 à 2 unités de pH.

Les propriétés de quelques indicateurs colorés de pH sont présentées dans le tableau (5.1). Pour mesurer une profondeur de carbonatation, un indicateur coloré de pH doit présenter un contraste marqué entre la forme acide et la forme basique. De plus, il est important qu'une des deux colorations soit nettement distincte du ton gris naturel du béton. C'est pourquoi les indicateurs retenus par les auteurs sont : le rouge de crésol, la phénolphtaleine, la

thymolphtaeine et le bleu de Nil. [THIERY, 2000] a utilisé ces trois indicateurs à titre comparatif, cependant, il a conclu que les écarts entre les différentes courbes sont inférieurs aux incertitude de mesures sur la carbonatation et, il a recommandé, prioritairement, comme tous les auteurs, la phénophtaléine qui offre une lecture assez simple de la profondeur de carbonatation en raison de bons contrastes de couleur. C'est aussi l'indicateur pH-méthttique le plus couramment utilisé dans le génie civil à l'heur actuelle.

Tableau 5.1- propriétés de quelques indicateurs colorés de pH.

Indicateurs	Couleurs	Plage de virage	pK_{Ind}	Formulation
Rouge de crésol	jaune rouge	7,2 – 8,8	8,5	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Phénolphtaléine	incoloré rose	8,0 – 9,9	9,0	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Thymolphtaléine	incoloré bleu	9,3 – 10,5	9,8	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Jaune d'alizarine	jaune clair jaune brúnatre	10,0 – 12,1	11,0	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Alizarine	rouge pourpre	10,1 – 12,1	11,1	0,1 g / 100 mL d'éthanol
Bleu de Nil	bleu rouge	10,1 – 11,1	10,4	0,1 g / 100 mL d'eau

Ce pendant, cet essai doit être réalisé avec grand soin. Car, si un échantillon est contaminé par la chaux libre en provenance d'une zone de béton non carbonaté, l'échantillon entier virera au rose, donnant l'impression d'une absence de carbonatation [NEVILLE, 2000].

D'autres techniques existent pour avoir accès au pH du béton. L'extraction de la phase liquide interstitielle peut être réalisée par pression d'un piston sur des éprouvettes de matériaux cimentaires après cure humide [PAGE et VENNESLAND, 1983 ; ZELWER et BULL, 1989 et SERGI et al, 1992]. Les avantages d'analyse offerts par cette technique sont toutefois limités par la lourdeur du dispositif d'extraction qui recueille un très faible volume sur des échantillons, prélevés par sciage, relativement massifs. Une autre technique proposée par Gartz et al. [GARTZ et al, 1997], le grignotage d'échantillons en laboratoire ou de

parement d'ouvrages. Elle repose sur un dosage potentiométrique des ions H^+ après dilution du broyat extrait. Elle a l'avantage d'indiquer un profil de pH assez précis ; cependant, elle présente aussi des inconvénients. Le grignotage tend, en effet, à mettre à nu des cristaux de portlandite qui était initialement difficilement accessibles par la solution interstitielle, mais qui peuvent se dissoudre lors du dosage. En outre, cette méthode impose de connaître la teneur en ions H^+ (et donc le pH) régnant dans les pores. Ceci est assez délicat en pratique, d'autant plus que la carbonatation humidifie le matériau.

5.3. Résultats

5.3.1. Carbonatation accélérée

Deux échéances de mesure ont été effectuées, la première à 15 jours et la deuxième à 28 jours. Les résultats sont montrés dans le tableau 5.2. Concernant les résultats enregistrés dans le 15^{ème} jours, pour la première série, la valeur de la profondeur de carbonatation la plus élevée est celle de BCPO₁ (1,8cm) et la valeur la plus basse est de BCRS₂ (0,8cm), tandis que, la valeur enregistrée pour le béton de référence B_{ref} est de 0,9cm. Et pour la deuxième série, les valeurs marquées pour BCRS₁, BCRS₂, BCRS₃ et BCRS₄ sont, respectivement ; 2,2, 0,8, 0,7 et 0,3cm.

Quand aux résultats pris le 28^{ème} jour, on observe une augmentation plus significative de l'avancement du front de carbonatation enregistrée pour le BCPO₁. Par contre le B_{ref} n'a marqué qu'une augmentation en profondeur que de 0,6cm à partir du 15^{ème} jours.

Voyant encore, les valeurs de la deuxième série, où la valeur la plus élevée est celle de BCRS₁ et les autres BCRS diminuent avec la diminution du rapport E/C. On observe que l'utilisation de superplastifiant dans BCRS₄ a provoqué une diminution de la profondeur carbonatée de 38%.

On observe également que l'écart entre les valeurs maximales et minimales est de $0,5 \pm 1$ cm.

Tableau 5.2 – profondeurs de carbonatation des bétons d'étude

Bétons	Après 15 jours			Après 28 jours		
	X_{Cmoy}	X_{Cmax}	X_{Cmin}	X_{Cmoy}	X_{Cmax}	X_{Cmin}
BCPO ₁	1,8	2,2	1,7	2,6	2,9	2,3
B _{ref}	0,9	1,3	0,7	1,5	1,7	1,4
BCRS ₂	0,8	1,2	0,7	3,2	3,5	3,0
BCRS ₁	2,2	2,3	1,8	3,9	4,3	3,8
BCRS ₃	0,7	1,1	0,6	2,1	2,5	1,8
BCRS ₄	0,3	0,5	0,1	0,8	1,3	0,5

5.3.2. Porosité accessible à l'eau

Les résultats de la porosité accessible à l'eau des échantillons des bétons carbonatés sont présentés dans la figure 5.4. Une diminution de la porosité comparée celle des bétons avant carbonatation est observable pour toutes les formulations. Cette diminution est de l'ordre de $0,5 \pm 2\%$. Or pour la deuxième série des bétons, on remarque une augmentation de cet ordre avec la diminution du rapport E/C.

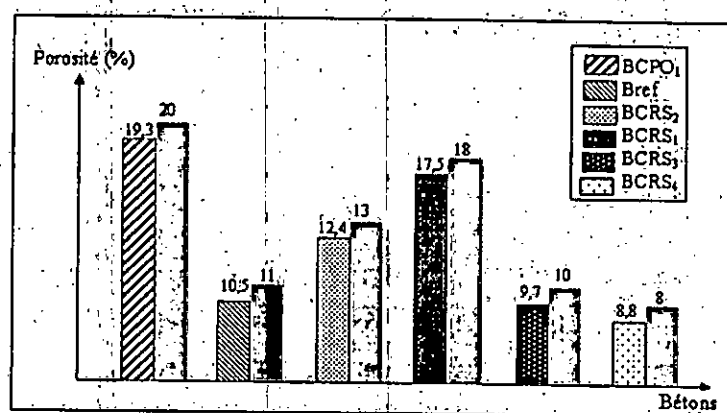


Figure 5.4 - porosité accessible à l'eau des bétons carbonatés
Par rapport des bétons non carbonatés

5.3.3. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes représentant les diffractions des DRX des échantillons carbonatés sont représentés dans les figures 5.5 et 5.6.

Les pics détectés par cette technique, généralement, représentent les cristaux de la calcite $CaCO_3$ [ANNEXE 3]. Pour la première série, dans BCPO₁ la calcite est caractérisée pour les angles $47,5^\circ$ et $72,85^\circ$; B_{REF} : 47.5, 48.5 57.41 et 64.67 et pour BCRS₂ : 47.5 et 57.4. Quand

à la deuxième série, la présence des pics de la calcite est plus significative avec la diminution du rapport E/C. On a remarqué la disparition partielle ou totale des pics de la portlandite pour tous les bétons et, pour ceux à base de CRS, la disparition des pics des aluminates et d'Ettringite.

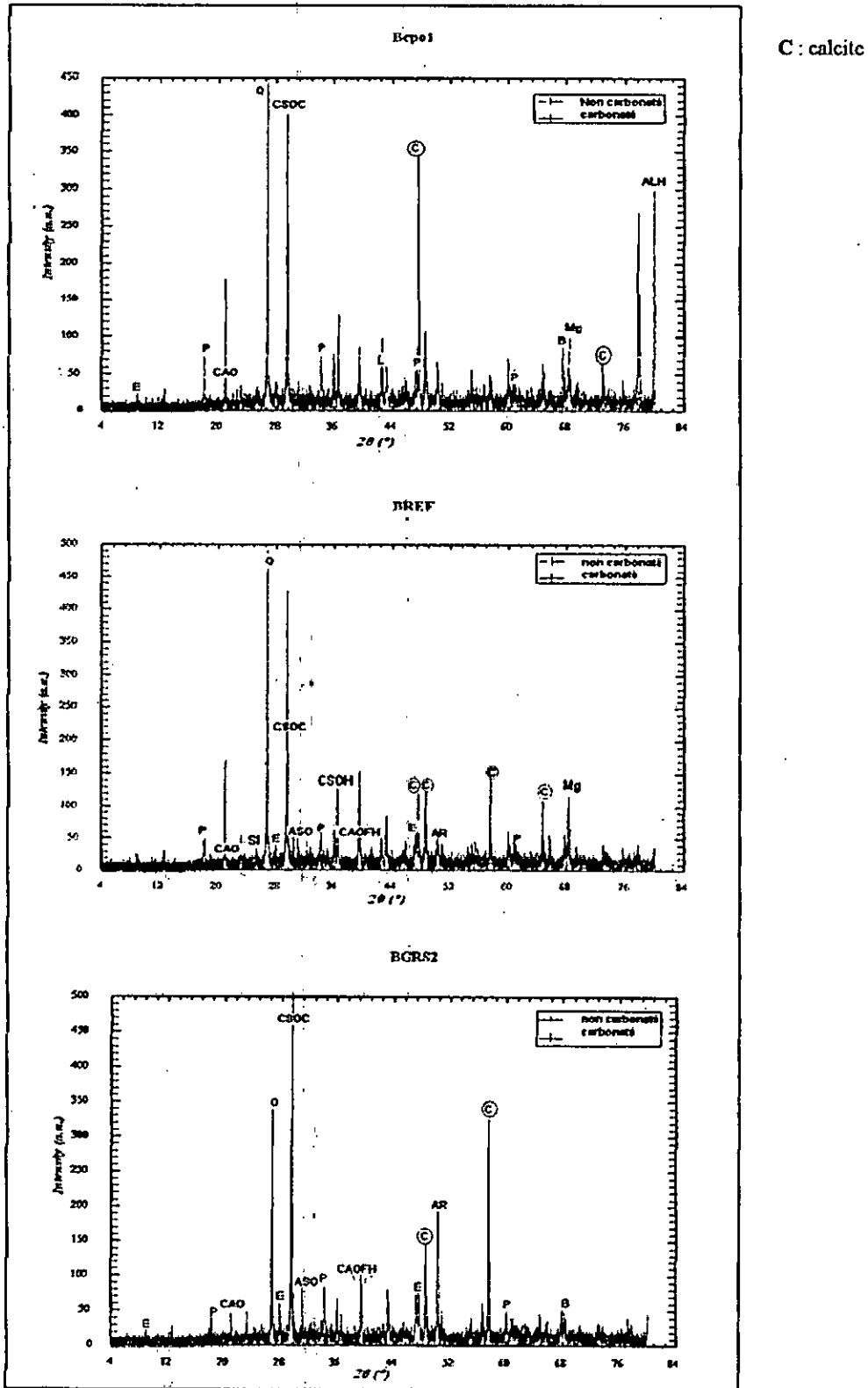


Figure 5.5 – diagrammes de diffraction des DRX des échantillons carbonatés de la première série comparés aux échantillons non carbonatés

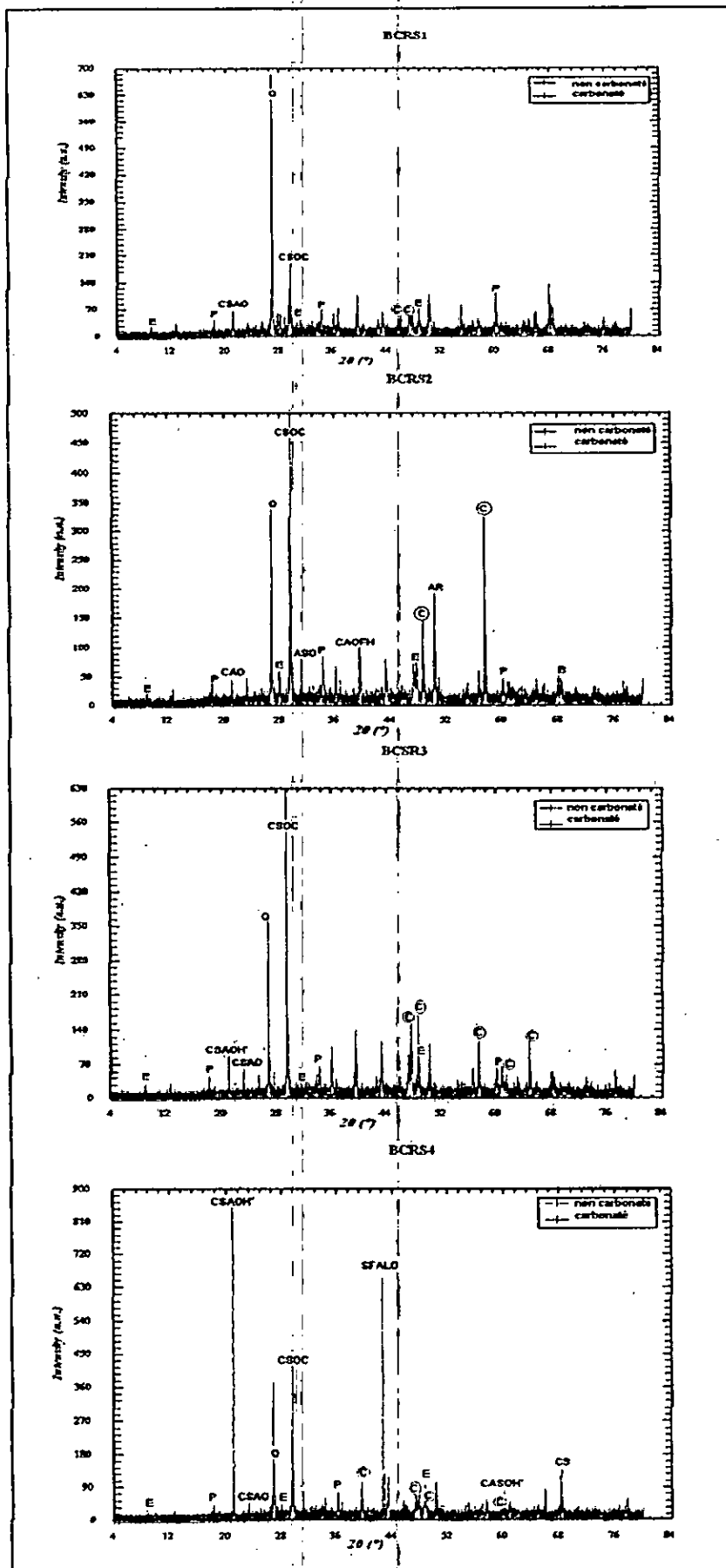


Figure 5.6 – diagrammes de diffraction des DRX des échantillons carbonatés de la deuxième série comparés aux échantillons non carbonatés

5.3.4. Observations au MEB

Les observations de la microstructure des échantillons carbonatés sont effectuées par le microscope électronique dont les résultats sont présentés dans les figures 5.7 et 5.8. On observe pour la première série une présence des carbonates, surtout, marquée pour le béton de référence BREF qui recouvrent les cristaux de la portlandite et des C-S-H et moins remarquable pour BCPO₁ et BCRS₂.

L'examen des photos de la deuxième série, on voit clairement que les cristaux de la calcite sont plus denses pour les bétons avec un rapport E/C plus faible.

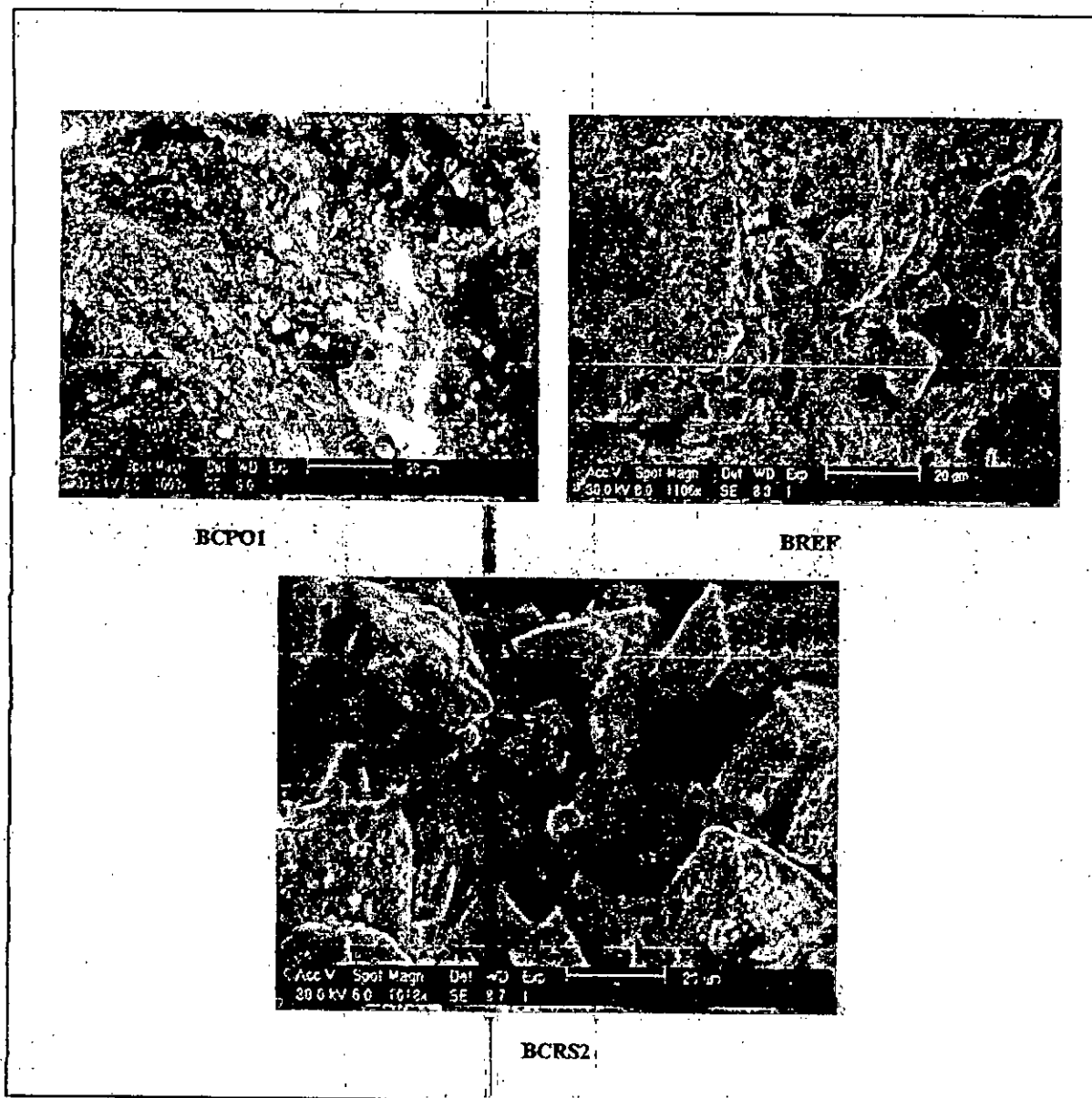


Figure 5. 7 – observations au MEB des échantillons carbonatés de la première série

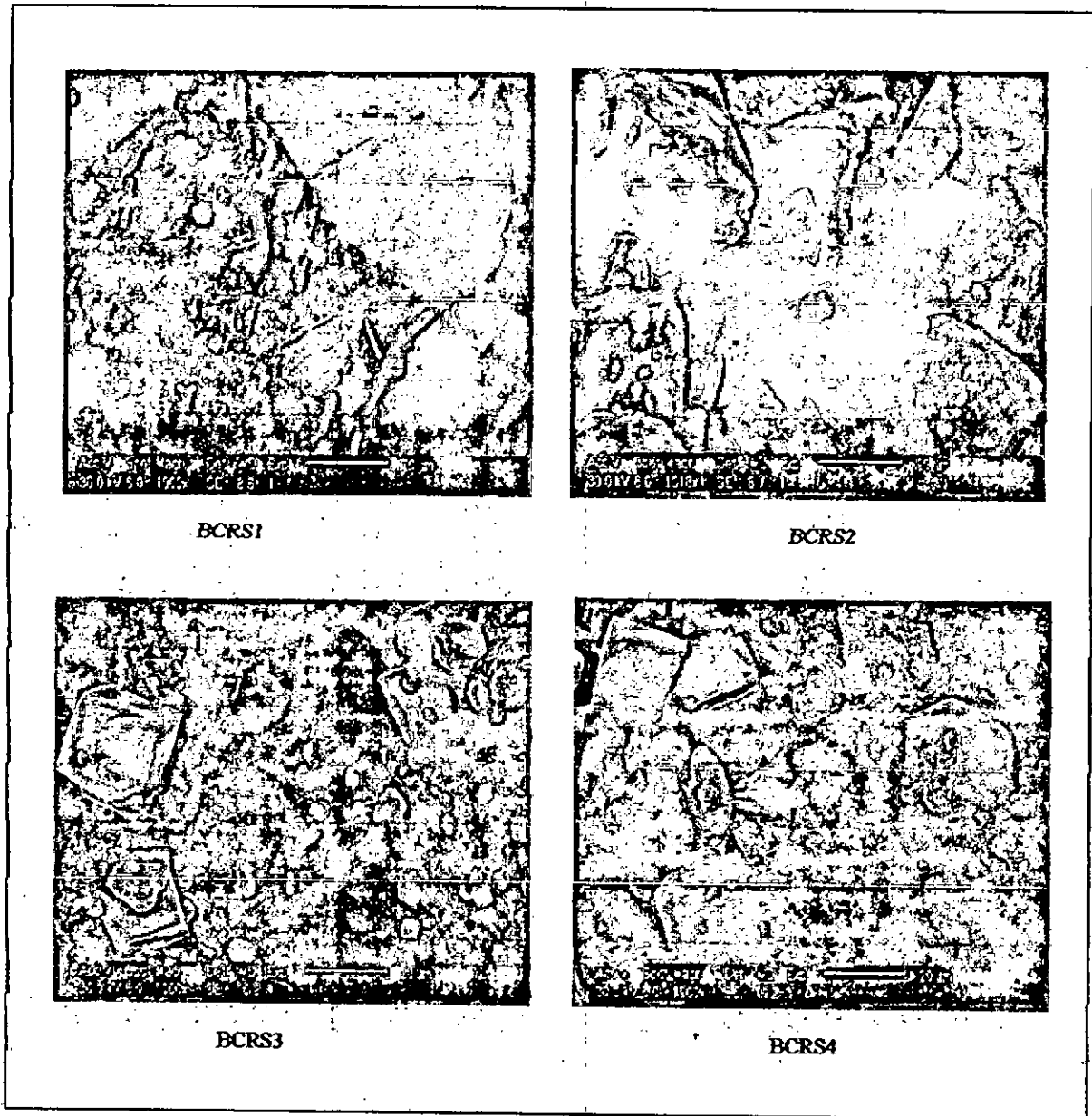


Figure 5. 8 – observations au MEB des échantillons carbonatés de la deuxième série

5.4. Discussions

Par l'examen des résultats de la porosité des bétons carbonatés, comme indiqué dans la figure 5.4, qui montre une diminution de la porosité systématiquement pour tous les bétons, ce qui confirme que ce fait accompagne les réactions de la carbonatation.

En effet, la formation des carbonates qui ont un volume plus élevé que celui des hydrates de ciment durci bouche les pores. Ce résultat est en accord général avec les chercheurs qui décrivent ce fait par « colmatage » des pores [NEVILLE, 2000 ; THIERY, 2005 et BLANCO-VARELA et al., 2006].

Les résultats des diagrammes des DRX de la figure 5.5 et des observations au MEB indiquent que le taux de carbonatation est plus élevé pour le béton de référence qui contient une grande quantité initiale de la portlandite. Par contre, le BCPO₁ et le BCRS₂ ont un taux de carbonatation moins remarquable expliqué par une petite quantité des hydrates carbonatables dans BCPO₁ et par le processus lent de la carbonatation des aluminates et d'ettringite dans BCRS₂, ce qui influence la cinétique d'avancement du front de carbonatation. La Figure 5.9 qu'on propose montre une schématisation de ces corrélations.

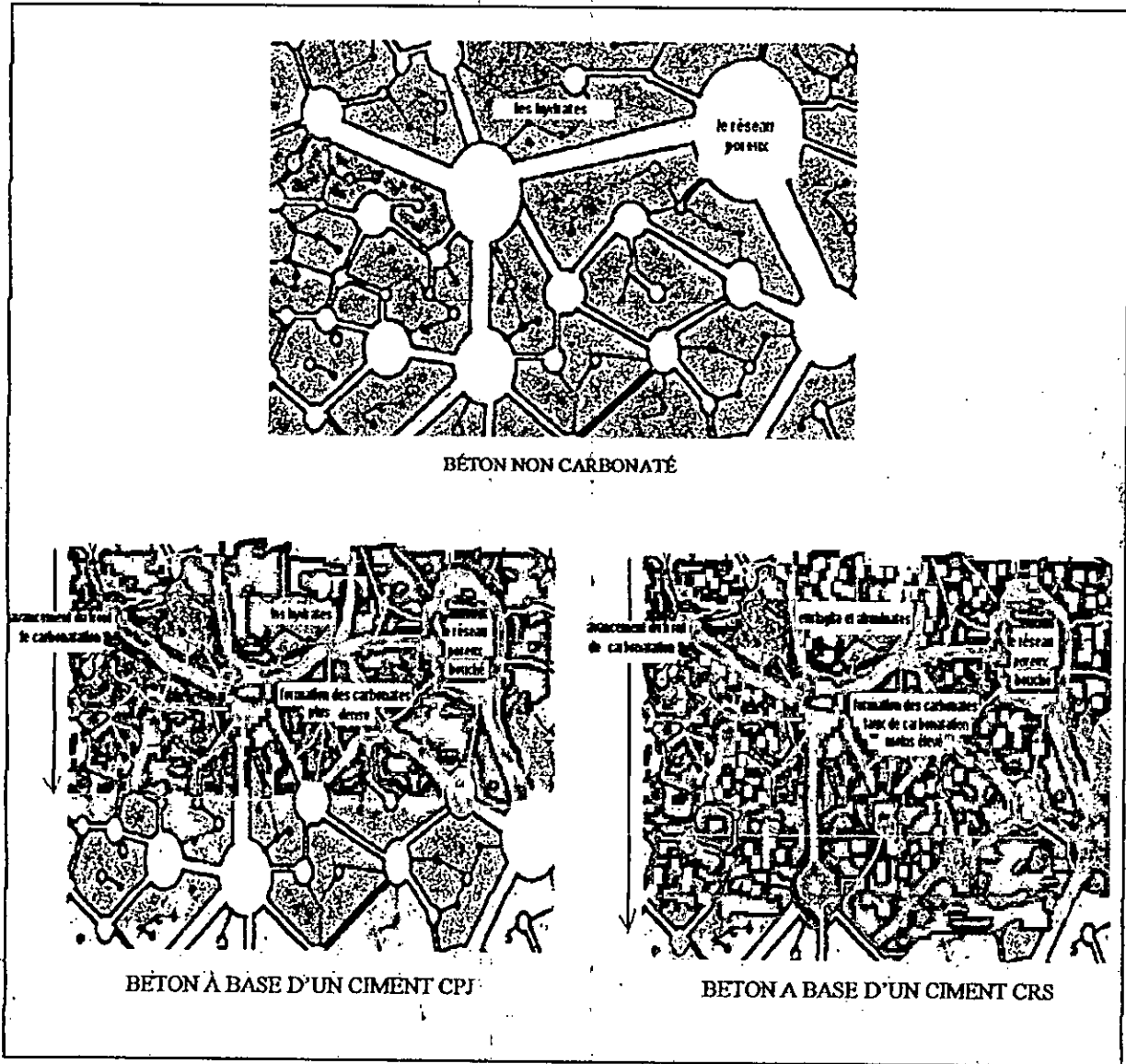


Figure 5.9 - présentation schématique de la carbonatation des bétons BCPJ et BCRS

4.6. Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre nous mènent à plusieurs conclusions, qu'on peut résumer comme suit :

- la carbonatation du béton engendre une diminution de la porosité quelque soit le type de ciment utilisé.
- La profondeur de carbonatation augmente avec la diminution du taux de carbonatation.
- La profondeur de carbonatation des bétons à base de ciment CRS est plus élevée à celle des bétons à base des ciments composés.
- En général, les ciments CRS offrent au béton des bonnes résistances mécaniques et une compacité considérable, toutefois, l'incorporation d'un tel type de ciment à un effet défavorable sur la carbonatation du béton à long terme.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse est de mettre en évidence l'importance des paramètres de formulation comme facteur influençant les cinétiques chimiques de la carbonatation du béton, en jouant, sur la qualité du ciment afin de mieux comprendre leurs influence sur la composition chimique du béton et ainsi, sur le mécanisme et l'étendue de la carbonatation.

En examinant les résultats fournis par les essais de porosité, *DRX* et *MEB*, on peut suggérer que les caractéristiques de la microstructure se trouvent modifiées pour retrouver un équilibre chimique et hydrique régnant, essentiellement, dans la solution interstitielle. Ces modifications semblent avoir un effet positif tant sur la densification de la microstructure que sur le ralentissement d'avance du front de carbonatation. Comme le démontre les résultats obtenus de la porosité, *DRX* et *MEB* coïncidant avec les travaux de la bibliographie. Cependant, d'un point de vue électrochimique, ces aspects influent le *pH* du béton et sa résistivité impliquant l'amorçage de la corrosion des armatures. Il est important alors de souligner que l'avancement du front de carbonatation est fonction de la nature des hydrates carbonatables. Donc, on peut déduire que la profondeur de carbonatation diminue avec le taux de carbonatation. C'est-à-dire, avec la capacité croissante des hydrates à fixer le CO_2 .

Concernant l'utilisation des ciments composés, il est confirmé que la carbonatation du béton se trouve augmentée avec le taux croissant de la substitution du clinker par les ajouts minéraux, en occurrence, le laitier dans *CPO₂*. La raison en est que l'incorporation de ces ajouts fait diminuer la quantité des hydrates carbonatés et, surtout, de la portlandite responsable de la basicité de la solution interstitielle. Quant à l'évolution de la carbonatation du béton à base de ciment résistants aux sulfates « *CRS* » qui est de l'ordre de deux à trois fois supérieure au béton de référence, il s'explique par la cinétique de carbonatation si différente de celle d'un ciment composé ou d'un ciment pur (*CPA*), introduisant une composition chimique riche en composés d'Aluminates et d'Étringite qui se carbonatent avec une cinétique lente. De ce fait le CO_2 pénètre plus profondément à travers le réseau poreux de la matrice cimentaire. D'où, on constate qu'il est indispensable de trouver une relation simple qui relie la fixation de CO_2 et la profondeur de la carbonatation et ces conséquences sur le mécanisme de diffusion de l'acide carbonique. Alors, il est judicieux de garder à l'esprit que

la carbonatation des ciments composés est liée à la nature du ciment, au pourcentage de l'ajout et sa réactivité potentielle avec le CO_2 . Autrement dit, la composition chimique du béton joue un rôle majeur vis-à-vis de la carbonatation, ce qu'on appelle encore, *la nature de la matière carbonatable*.

Les résultats montrent également que l'utilisation d'un superplastifiant affecte la microstructure du béton en améliorant ces caractéristiques mécaniques et hydriques en donnant une bonne résistance à la carbonatation.

Dans un esprit de recommandation, ou bien, de spécifications particulières, dans un premier temps concernant le choix du type de ciment, il serait intéressant d'éviter l'utilisation d'un tel type de ciment (cas du CRS, donnant lors sans hydratations un accès de composés d'Aluminates et d'Ettringite).

Dans un second temps, comme notre travail n'a traité qu'une étude élémentaire restreinte à des ciments locaux, une optimisation des gammes des ciments par exemple, du CRS par d'autres ajouts ou déchets industriels apparaît comme une nécessité pour retrouver un ciment résistant à la carbonatation et, encore un fois, on confirme qu'il n'est pas satisfaisant de se limiter aux résultats de la carbonatation accélérée et que l'introduction des données de la carbonatation naturelle avec des cycles d'humidification-séchage s'avère indispensable afin d'établir des modèles plus représentatifs de la carbonatation.

Dans un dernier temps, nous résumons que la carbonatation, par la complexité de la composition chimique des ciments, mettant en jeu des phénomènes très complexes, on en trouve très peu d'explications quantitatives. Donc, on ne peut espérer résoudre un certain nombre de problèmes fondamentaux que par une combinaison d'essais où des difficultés supplémentaires s'imposent par le fait du couplage de l'action de CO_2 avec d'autres agents agressifs, ce qui rend le travail de modélisation très délicat et nécessite des campagnes expérimentales très larges.

Références Bibliographiques

Groupe de travail AFGC/CEFRACOR (centre français de l'anti-corrosion), « *réhabilitation du béton armé dégradé par la corrosion* » documents scientifiques et technique., édité par AFGC(association française de génie civil), novembre 2003.

AFNOR p18-011. « *Bétons, classification des environnements agressifs* ». juin 1992.

A.F.P.C.-A.F.R.E.M. (1997b), « *Essai de carbonatation accéléré, mesure de l'épaisseur de béton carbonaté* ». In Ollivier, J. P., éditeur : Durabilité des bétons, "Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité", pp. 153-158. Laboratoire des Matériaux et Durabilité des Constructions (L.M.D.C.).

Al-kadimi, T.R.H., Ban Fill, P.F.G., Millard, S.G et bungey J.H., « *An accelerated carbonation procedure of studie on concrete* », Adv Cem Res 1996 ; 8. pp. 47-49.

Andrade, C., Alonso, C., Gonzales, J.A., 1986., « *Some laboratory experiments on the Inhibitor effect of sodium nitrate on reinforcement corrosion* », CCAGDP, vol 8 No₂, pp. 110-116.

Andrade, C., Alonso, C., Sarria, J., 1998, « *Natural Weathering Influence on The Rebar Corrosion Rate* », ICCRCS'98, Orlando.

Arliguie, G. et Grandet, J., 1991., « *Représentativité des résultats d'essais accélérés de carbonatation sur éprouvettes de béton* ». In La détérioration des Matériaux de Construction., pp. 245-253, La Rochelle (France). Association pour l'Etude et la Sauvegarde des Matériaux et Laboratoire de Construction Civile et Maritime (Université de Poitiers - IUT de La Rochelle).

ARSENAULT, J., « *Étude des mécanismes de transport des ions Chlores dans le béton en vue de la mise au point d'un essai de migration* », Thèse de doctorat présentée à la Faculté des Études Supérieures de l' Université Laval et à l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse., 328 pages.

ATLASSI, E. H. 1993. « *A quantitative thermogravimetric study on the nonevaporable water in mature silica fume concrete* », Publication P-93 : 6, Chalmers University of Technology, Suède, 169 p.

Baïlon, J.P., Dorlot, J.M., 2000 « *Des matériaux* », troisième édition, Presse Internationales Polytechnique, 736 pages.

Baird, T., Cairns-Smith, A. G. et Snell, D. S. 1975. « *Morphology and CO₂ uptake in tobermorite gel* ». Journal of Colloid Interface Science, 50(2):387—391.

Baroughel-Bouny, V., « *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons –méthode, analyses, interprétations* ».Thèse de doctorat, ENPC, 21 juin 1994,470 pages.

Baroughel-Bouny, V., Ammouche, A; Hornain, H et Gawsewitch, J., « *Vieillessement des bétons en milieu naturel une expérimentations pour le XXI^e siècle : II- caractérisation microstructurale sur éprouvette de béton de résistance 25 à 120 MPa* », Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées- 228- septembre-octobre 2000- réf – 4328-pp 71-86.

Baroughel-Bouny, V., Mounanga, P., Loukili, A. et Khelidj, A.,2002., « *From chemical and microstructural evolution of cement paste to the development of autogenous deformations* ». In Proceedings of the A.C.I. Fall 2002 Convention, Session "Autogenous deformation of concrete", Phoenix (Etats-Unis). A.C.I. Special Publication.

Baroughel-Bouny, V. 2004. « *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages — Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction — Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle sur la base d'indicateurs de durabilité* ». Association Française du Génie Civil.

Bary, B. et Sellier, A., 2004., « *Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete* », Cement and Concrete Research, 34(10), pp. 1859-1872.

Bensted, J., (1991), « *The hydration of Portland Cement* », World Cement, August, pp.27-32.

BIER, T. A. 1988. « *Karbonatisierung und realkalisierung von zementstein und beton, Massivbau* », Baustofftechnologie, Karlsruhe, Heft 4,2 18 p.

Blanco-Varela, M.T., Aguilera, J et Martinez-Ramirez., « *effect of C_3A content, temperature and storage medium on thaumasite formation in carbonated concrete* », Cem and Conc Res 3(2006). pp. 707-715.

Brevet, P., Olivie, F., Raharinaivo, A., 1997, « *Corrosion d'un alliage d'aluminium dans un remblai contenant des bactéries. Résultat d'essais à vingt ans* », Bui. LPC, Jan-Fev pp73-78

Breyse, D., Delagrave, A., Gerard, B., Hormain, H., Marchand, J., « *Etat de l'art- Etude du vieillissement d'origine chimique ou mécanique des matériaux à matrice cimentaire* ». Note technique, 1992, contrat LERM/EDF-DER, N° T20 D47.

Byfors, K., 1990., « *Chloride-initiated reinforcement corrosion - chloride binding* ». Swedish Cement and Concrete Institute, report No 1:90.

CALLEJA, J., 1976. « *Topics on beneficial aspects of concrete carbonation* », dans : RILEM Symposium on Carbonation of Concrete, Fulmer Grange, 11 p.

CALLEJAJ., 1980. « *Durability* », Proceedings of the Seventh International Symposium on the Chemistry of Cement, Paris, France, vol. 1, partie VII, thème 2, p. 1-47.

Castel, A., Francois, R., Arliguie, G., 1997, « *Poutres vieilles en ambiance saline au LMDC Toulouse - Deuxième phase expérimentale* », rapport LMDC Toulouse, Commande EDF ND 2942 GC.

Castellote, M., Alonso, C., Andrade, C., Chadborn, G. A. et Page, C. 2001. « *Oxygen and chloride diffusion in cement pastes as a validation of chloride diffusion coefficients obtained by steady-state migration tests* ». Cement and Concrete Research, 31:621—625.

Choinska, M., 2006. ; « *Effets de la température, du chargement mécanique et de leurs interactions sur la perméabilité du béton de structures* », Thèse de Doctorat Ecole Centrale de Nantes., 178 pages.

Cigna, R., Mercalli V., Peroni G., Grisoni L., Mäder U., 1998., « *Influence of Corrosion Inhibitors Containing Aminoalcohols on the Prolongation of the Service Life of Reinforced Concrete Structures* », ICCRCS, International Conference on Corrosion and Repair of Reinforced Concrete Structures, , Orlando, U. S.

Claudio A.Rigo da Silva, Ruens J. Pedrosa Reis, Fernando Soares Lameiras et Wander Luiz Vascondcelos., 2002., « *Carbonation-Related Microstructural changes in Long-Term durability concrete* ». Material, Vol.5, N° 3, 287-293.,

Cowie, J., et Glasser, F.P., 1992/92., « *The reaction between cement and natural waters containing dissolved carbon dioxide* ». Advances in Cement Research, 4(15); pp.119-134.

Daimon, M., Akiba, T. et Kondo, R. 1971. « *Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars*. Journal of The American Ceramic Society, 54(9):423—428.

Daimond, S., 1976., « *Cement paste microstructure: An overview at several levels* », Conference on Hydraulic Cement paste - Their structure and properties, Sheffield, Angleterre, British Cement and Concrete Association, pp 2-30.

Daimond, S., 1983., « *effect of silica fume on pore solution chemistry of cement pastes* », Journal of American Ceramic Society, Vol.66, No 5.pp C82-C84.

Damidot, D., Sorrentino, D. et Guinot, D., 1997., «*Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems : an experimental approach* », 2^e atelier RILEM, hydratation and Setting, 11-13 Juin, Dijon, p.1/36-36/36.

DE CEUIEUAIRLE., ET VANN EUWENBURDG. ,1993. « *Accelerated carbonation of a blastfurnace cement concrete*», *Cement and Concrete Research*, vol. 23, no 2, p. 442-452.

Dreux, G ; 1979., « *nouveau guide du béton* ». Edition Eyrolles., 292 pages.

Dunster, A. M. 1989. «*An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation*». *Advances in Cement Research*, 2(7):99—106.

Duval, P., «*La durabilité des armatures et du béton d'enrobage*», in *durabilité des bétons*, sous la direction de jaques BARON et jean-pierre OLIVIER., édition presse de ENPC., Paris 1999., pp. 173-225.

Eckart, V. A., A., Ludwing, H-M. et Stark, J. 1995., « *hydaration of the main Portland cement clinker phases* ». *Zement-Kalk-Gips International*, 48 (8),pp 443-452.

Estoup, J.-M.1987. «*Etude de la carbonatation endogène du béton et de ses applications à l'industrie du béton manufacturé*». Thèse de doctorat, Université Paris 6.

Fagerlund, G., 1992., «*Betongkonstruktioners beständighet-en översikt*». (in Swedish) *Cementa*, 3:e upplagan.

Feldman R.F ; Sereda P.J; 1968., «*A model for hydrated portland cement paste as deduced from soption-length change and mechanical properties* », *Materials and Structure*, Vol 1, No 6, pp 509-520

Francois, D., Hevin, G., 2000., «*Etat de l'art des méthodes de CND pour la détection de la corrosion des matures des ouvrages en béton*», Note de recherche EDF, HP 11 /99/051 A, France

Francois, R., Arliguie, G., Mäso, JC., 1994., « *Durabilité du béton armé soumis à l'action des chlorures*», *Anales ITBTP*, N528 Dec 1994 Série Béton 316.

Gaal, G.C.M., «*Prediction of Deterioration of Concrete Bridges Corrosion of Reinforcement due to Chloride Ingress and Carbonation*». Delft University of Technology U.S.A.

Gatz, H., Gusia, P. et Kuhl, M. 1997. «*Bohrverfahren zur Bestimmung der Karbonatisierungstiefe und des Chloridgehaltes von Beton*». *Berichte des Bundesanstalt für Straßenwesen*. B.A.S.T.

GCI 714 . « *Durabilité et réparations du béton*, Chap : *La Corrosion* ». Cours de l'Université de Sherbrooke.

Groves, G. W., Brough, A., Richardson, I. G. et Dobson, C. M. 1991. «*Progressive changes in the structure of hardened C3S cement pastes due to carbonation* ». *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(11):2891—2896.

Gunter, M., Bier, TH., et Hilsdorf, H.,1987., « *Effect of curing and type of cement on the resistance of concrete to freezing in deicing salt solutions*», *American Concrete Institute*. Special Publication SP 100, Éditée par J. Scanlon., pp. 877-899.

Hamada, M. 1968. «*Neutralization (carbonation) of concrete and corrosion of reinforcing steel* », vol. III. In 5th International Symposium on Cement Chemistry, pages 343—369, Tokyo. The Cement Association of Japan.

Hausmann, D., 1967., « *Steel corrosion in concrete, how does it occur*», *Materials Protection*, 6, 11. pp. 19-23.

Ho, D. W. S. ET LEWIS, R. K. 1987. «*Carbonation of concrete and its prediction*», *Cement and Concrete Research*, vol. 17, no 3, p. 489-504.

Hornain, H., 1976., « *Carbonatation accélérée et résistances mécaniques*», *Proceeding of the International RILEM Symposium on Concrete Carbonation*, Wexham Springs, Royaume- Uni, thème 5., pp. 2-4 .

Hornain, H., 1993., « *Application de la microscopie aux recherches sur le ciment et le béton* ».Cours de DEA MAISE à l'ENS de Cachan. France.

Houst, Y.V, 1992., « *Diffusion de gaz, Carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie* ». Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

Houst, Y. F. et Wittmann, F. H. 2002. « *Depth profiles of carbonates formed during natural carbonation* ». Cement and Concrete Research, 32(12):1923—1930.

Ikeda, Y., Yasuike, Y., Kumagai, M., Park, Y., Harada, M., Tomiyasu, H. et Takashima, Y., 1992., « *Si²⁹MAS NMR study of structural change of silicate anions with carbonation of synthetic 11A tobermorite* », Journal of the Ceramic Society of Japan, International Edition, vol. 100, pp.1083-1086.

Jones, M. R ; Dhir, R. K et Magee, B.J. 1997. « *Concrete containing ternary blended binders : Resistance to chloride ingress and carbonation* ». Cem and Conc Research, vol 27, No. 6, pp. 825-831.

Lafuma 1965, H. (1965) « *Liants hydrauliques* », DUNOT 1953, 139 pages.

Lea, F. M. 1970. « *The Chemistry of Cement and Concrete* ». Edward Arnold.

Lange, L.C., Hills, C.D., et Poole, A.B., « *Original contribution, the influence of mix parameters and binder choice on the carbonation of cement solidified wastes* ». Waste management .Vol.16.N8 1996. pp 749-756

Levy, C., 1992., « *la carbonatation : comparaison BO/BHP du pont de joigny* » ., pp. 359-376 in « *les bétons à hautes performances ; caractérisation, durabilité, applications* ». Sous la direction d'Yves MALIER. Presse de l'école nationale des ponts et chaussées, ISBN 2-85978-187-0, 673 pages.

Litvan, G.C., 1984. « *La Détérioration des Garages de Stationnement* », in document technique « performance des matériaux en service », colloque.

Litvan ; G.G. et Meyer, A. 1986. « *Carbonation of granulated blast furnace slag cement concrete during twenty years of field exposure* », American Concrete Institute Special Publication SP-91, vol.2, p. 1445-1462.

Lo, Y. et Lee, H. M. 2002. « *Curing effects on carbonation of concrete using a phenolphthalein indicator and fourier-transform infrared spectroscopy* ». Building and Environment, 37:507—514.

Longuet, p., Burglen, I., et Zélwer A., 1973., « *La phase liquide du ciment hydraté* », Revue Matériaux et Constructions, 676., pp. 35-41.

LUDWIG, U., 1980. « *Durabilizy of cernent mortars and concretes* », Proceedings of the First International Conference on Durability of Buildina Materials and Comoonents, Ottawa, Canada, ASTM Publication STP 69 1, p. 269-281.

Mainguy, M., Coussy, O. et Eymard, R. 1999. « *Modélisation des transferts hydriques isothermes en milieu poreux - Application au séchage des matériaux à base de ciment* ». Etudes et Recherches des Laboratoires des Ponts et Chaussées. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées.

Malhotra, V.M., 1987., « *Propriétés du béton frais et du béton durci renfermant du laitier de haut fourneau granulé et broyé* », matériaux complémentaires en cimentation pour le béton, CANMET, V. M. Malhotra, ed., pp. 328-371.

Mamillon, M., « *Restauration des bâtiments en béton armé* », in Techniques de l'Ingénieur, Traité Construction., C2 III., pp. C2350-0 C2350-14.

MATALA, S . 1995. « *Effects of carbonation on the pore structure of granulated blast furnace slag concrete* », Thèse de doctorat, Helsinki University of Technology, ESPOO, Finlande, 210 p.

Mehta, P.K., Manmohan, D., 1980., « *Pore size distribution and permeability of hardened cement pastes* », Septième congrès international sur la chimie des ciments: Paris, France, Vol 3 thème VII, pp. VII/1-VII/5.

MELAND, I. 1987. « *Level of calcium hydroxyde and mechanisms of carbonation in hardened blended cements* », Nordic Concrete Research, no 6, p. 169-178.

Meyer, A. 1968. «*Investigations on the carbonation of concrete* ». In 5th International Symposium on Cement Chemistry, pages 394—401. The Cement Association of Japan.

Mindess, S. et Yong, J.F., 1981., «*Concrete, prentice*», Hall Englewood Cliffs, NJ, 671 pages.

Miragliotta, R. 2000. «*Modélisation des processus physicochimiques de la carbonation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois* ». Thèse de doctorat, Université de La Rochelle.

Mircea, D., Ioani, A., Filip, M., Pepenar, I.,, 1994, «*Long-term durability of reinforced and prestressed elements in aggressive environments*», ACI Materials Journal. March April., pp. 135 - 140

Mor, E., 1975, «*La corrosion a l'atmosphère marine* », Proc. Séminaire St-Remy-les-Chevreuses, France, Avril., pp. 97- 122.

Neville, A.M., 1995.,«*chloride attack of reinforced concrete :a review* », materials and structures.

Neville, A.M., 2000.,«*propriétés des bétons* », édition Française Eyrolles .CRIB .ISBN 2-212-01320-5., 806 pages.

Ngala, V. T. et Page, C. L. 1997. «*Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes* ». Cement and Concrete Research, 27(7):995—1007.

Ngala, V. T., Page, C. L., Parrott, L. J. et Yu, S. W. 1995. «*Diffusion in cementitious materials. 2. Further investigations of chloride and oxygen diffusion in well-cured cement pastes* ». Cement and Concrete Research, 25(4):819—826.

Nguyen, T.S., 2006., «*Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires* », Thèse de Doctorat . INSA Toulouse., 222 pages.

Nishikawa, T., Suzuki, K., Iwano, S., Sato, K. et Takebe, T., 1992., «*Decomposition of synthesized ettringite by carbonation*». Cement and Concrete Research, vol. 22, no 1., pp. 6- 14.

Nobel, P., Lesueur, V., «*Etude Electrochimique du Mécanisme d'Action du Mono fluorophosphate de sodium comme Inhibiteur de la Corrosion des Armatures Métalliques dans le Béton* », Thèse de Doctorat., Université de Paris 6 ., Pierre et Marie Curie 2004.

Nonat, A., 1994., «*Interactions between Chemical evolution (hydration) and physical evolution Setting in the case of tricalcium silicate*». Matériaux et constructions, 27(186)., pp. 187-195.

Odler, I., 1998., «*Hydration, setting and hardening of Portland cement, dans le's chemistry of cement and concrete* », édité par P.C. Hewlett, 4^e édition, Arnold Publisher, Londres, ISBN 0340 655896.,pp.1241-1297.

Page, C. L. et Vennesland, O. 1983. «*Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes* ». Materials and Structures, 16(91):19—25.

Papadakis, V. G., Fardis, M. N. et Vayenas, C. G. 1992. «*Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation* ». Materials and Structures, 25:293—304.

Papadakis, M. et Venuat, m.,1966., «*Fabrication et utilisation des liants hydrauliques* », 2^e édition, publié à compte d'auteur, 391p

Parrott, L. J., 1987., «*A review of carbonation of concrete* ». Cement and Concrete Association.

Parrott, L. J. et Killoh, D. C. 1989. «*Carbonation in a 36 year old, in-situ concrete*. Cement and Concrete Research, 19:649—656.

Pearson, D., Allen, A., Windersor, C.G., Alford, N., Double, D.D., 1983, «*An investigation of nature of the porosity in hardened cement paste using small angle neutron scattering*», Journal of Materials Science, Vol.18, pp 430-438.

Pepenar, I, Grimaldi, G, Raharinaivo, A, 1994., «*Fluctuations du potentiel des aciers dans le béton et sous protection cathodique*», Bulletin LPC, Paris, France

Pepenar I., 1999., «*Rapport de synthèse sur le comportement expérimental des poutres en béton armé et précontraint dans des environnements agressifs: REX sur 25 ans*», Rapport INCERC, Contrat EDF.

Pihlajavaara, S. E., 1968., «*Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement paste*», Materials and Structures/Matériaux et Constructions, vol. 1, no 6., pp. 521-526.

Piguet, I. 1988. bulletin du ciment. Suisse.

Persson, B.. 1996., «*Hydration and strength of high-performance concrete*». Advanced cement Based Materials, 3(3), Avril-mai, 107-123.

Pihlajavaara, S. E. 1968. «*Some results of the effect of carbonation on the porosity and pore size distribution of cement past*». Materials and Structures, 1(6):521—526.

Poineau, D., «*Durabilité des Ponts en Béton- L'approche Performantielle*», in colloque sur les Ouvrages d'Art. Toulouse 9-10 octobre 2002.

Poubaix, M, Zoubov, N., 1963, «*Atlas d'équilibre électrochimique a 25 °C*», Rapport CEFA, R13

Powers, T.C., Brownyard, T.L., 1946, «*Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste – part 3 : Theoretical interpretation of adsorption data*», journal of the American concrete institute, Vol. 18, No 4., pp. 469-504.

Powers, T.C., Copeland, L.E., Mann., 1959., «*Capillary continuity or discontinuity in cement pastes*», Journal Portland Cement Association Research and Development Laboratoire, vol. 1, no 2., pp. 38- 48.

Purnell, P., Seneviratne, A.M.G., Short, N.R et Page, C.L., «*Super-Critical Carbonation of glass-fibre reinforced cement . Part 2 : Microstructural observations*», composite : part a 34 (2003) ., pp. 1105-1112.

Kosmatka, S.H., Panarese W.C., Allen, G.E., Cumming, S., 1991., «*Dosage et contrôle des mélanges de béton*», Association Canadienne du Ciment Portland. 213 pages.

Kedjour, N., 2003., «*laboratoire du béton*». OPU Algérie., ISBN 9961-0-0596-1., 308 pages.

Raharinaivo, A, 1995., «*La corrosion des matériaux métalliques*», Cours pour l'agrégation de génie civil, ENS Cachan, France

Raharinaivo, A, Arliguie, G., Chaussadent, T., Grimaldi, G., Poilet, V., Taché, G., 1998, «*La corrosion et la protection des aciers dans le béton*», Presses de Ponts et chaussées, ISBN 2-85978-300-8, France.

Rahman, A. A. et Glasser, F. P. 1989. «*Comparative studies of the carbonation of hydrated cements*». Advances in Cement Research, 2(6):49—54.

Ramachandran, V.S., 1976., «*Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride*», Materials and Structures, Vol. 4, NO 19., pp. 3-12.

Ramm, W., Biswping, M., 1998, «*Autogenous healing and reinforcement corrosion of water-penetrated separation cracks in reinforced concrete*», Nuclear Engineering and Design, V179, pp 191-200

Reardon, E.J., 1992, «*Problems and approaches to the prediction of the chemical composition in cement/water systems*», Waste management, Vol. 12., pp.221-239.

- Regourd, M., 1986., «*Microstructure of cement blends including fly ash, silica fume, slag and fillers*», Rapport CERILH.
- Raupach, M. (1996)., «*Chloride-induced macrocell corrosion of steel in concrete – theoretical background and practical consequences*». Construction and building materials, vol. 10, No 5, pp 329-338.
- Readron, E. J. et Dewaele., P., 1990., «*Chemical model for the carbonation of a grout/water slurry*», Journal of the American Ceramic Society, vol. 73, no 6., pp. 1681-1690.
- Regourd, M., 1982., «*L'hydratation du ciment Portland, dans le béton hydraulique*», édité par J. Baron et R. Soutery, presses de l'école nationale des ponts et chaussées, ISBN 2-85978-033-5 p.193-221.
- Regourd, M., 1982b., «*Microstructure et propriétés des ciments, mortiers et bétons. Bétons, plâtre, chaux*», N° 734,41-49.
- Université de Sherbrooke., «*cours : GCI 714 - Durabilité et réparations du béton., Chapitre : la corrosion*».
- Rilem, 1988., «*CPC-18 Measurement of Hardened Concrete Carbonation Depth*», Constr., 18., pp. 453-455.
- Salomon, M, Galias, JL., 1991, «*Durabilité des voiles minces en béton armé. Cas des réfrigérantes atmosphériques*», Annales de ITBTP, N 496 Sep.
- Sauman, 1971] Sauman, Z. 1971. «*Carbonation of porous concrete and its main binding components* ». Cement and Concrete Research, 1:645—662.
- Schiessl, P, Raupach, M., 1997, «*Laboratory studies and calculations on the influence of crack width on chloride induced corrosion of steel in concrete*», ACI Mat. Journ, Jan-Feb. 62 pages.
- Sergi, G., Yu, S. W. et Page, C. L. 1992. «*Diffusion of chloride and hydroxyl ions in cementitious materials exposed to a saline environment* ». Magazine of Concrete Research, 44(158):63—69.
- Slegers, P. A. et Rouxhet, P. G. 1976. «*Carbonation of the hydration products of tricalcium silicate. Cement and Concrete Research, 6:381—388.*
- Smolczyk, H. G., 1976., «*Physical and chemical phenomena of carbonation*», in RILEM Symposium on Carbonation of Concrete, Fulmer Grange, 10 pages.
- SUZUKI, K., NISHIKAWA, T. ET ITO, S. 1985. «*Formation and carbonation of C-S-H in water* », Cement and Concrete Research, vol. 15, p. 213-224.
- Swenson, E. G. et Sereda, P. J. 1968. «*Mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrated cement* ». in. appl. Chem., 18:111—117.
- Tange M. Jepsen, D Mathiesen et C.M Petersen., «*Durability of resource Saving Green types of concrete*». Publié à ; FIB symposium proceedings «concrete and environment», Berlin, october 2000.
- Taylor, H.F.W., 1997., «*Cement chemistry*», Thomas Telford Editor, 2^e edition .ISBN 0-7277-2592-0, 459 pages
- Taylor, H.F.W., 1986., «*Proposed Structure for calcium silicate hydrate gel* », Journal of the American Ceramic Society, Vol .69, No 6, pp 464-467.
- Thiery, M ; Dangla, P; Villan, G; Platret, G; Massieu, E; Druaon, M et Baroughel-Bouny, V ., «*Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires* », BLPC -252-253-septembre-octobre-décembre-2004-RÉF.4535-pp. 153-187.
- Thiery, M., 2005., «*modélisation de la carbonatation atmosphérique de matériaux cimentaires. Prise en compte des effets cinétiques et hydriques* ». Thèse de doctorat, [ENPC].
- THOMAS, M. D. A. ET MATTHEWS, J. D. 1992. «*Carbonation of fly ash concrete* », Magazine of Concrete Research, vol. 44, no 160, p. 217-228.

Tuutti, K. 1982., « *Corrosion of steel in concrete* ». Swedish cement and concrete research institute, report no. Fo 4.

Vernet, C., 1992a., « *Stabilité chimique des hydrates. Mécanique de défense du béton face aux agressions chimiques* », Durabilité des bétons, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, pp 129-169.

Vénuat, M. et Alexandre, J. 1968. « *La carbonatation du béton - partie I* ». Revue des Matériaux de Construction, (638):421—427.

Vernet, C., 1992b., « *Petit mémento de chimie des ciments* » Durabilité des bétons, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, pp 100-106.

Winslow D.N., Diamond, S., 1974., « *Specific surface of hardened cement paste as determined by small-angle x-ray scattering* », Journal of the American Ceramic Society, Vol 57, 5, pp 193-197.

Wirje, A. & Offrell, P.; 1996., « *Kartering av miljöladd, kloridpenetration vid Rv40* ». (in Swedish) MSc-thesis, Lunds University of Technology, report no. TVBM-7106.

Vernet, C et Cadornet, G., 1992., « *Suivi en continu de l'évolution chimique et mécanique des BHP pendant les premiers jours* », dans les bétons à haute performances caractérisation, durabilité, applications, édité par Y. Malier, presses de L'école Nationale des Ponts et Chaussées, ISBN 2-85978-187-0, p. 115-156.

Young, J. F., Berger, R. L. et Breese, J. 1974. « *Accelerated curing of compacted calcium silicate mortars on exposure to CO₂* ». Journal of the American Ceramic Society, 57(9):384—397.

Yu, S. W. et Page, C. L. 1991. « *Diffusion in cementitious materials :1. Comparative study of chloride and oxygen diffusion in hydrated cement pastes* » Cement and Concrete Research, 21:581—588.

Zelwer, A. et Buil, M. 1989. « *Extraction de la phase liquide des ciments durcis* ». Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées, (163):93—97.

Zschokke, B., 1916., « *Ueber Das rosten der Eisenanlagen im Eisenbeton* », SCHW.BAUZ., LVII, 285-289. in Y.V Houst., 1992., « *Diffusion de gaz, Carbonatation et retrait de la pâte de ciment durcie* ». Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

ANNEXES

Annexe 1

Ciments normalisés

Les ciments sont normalisés en France par les normes AFNOR. La norme NF P 15-301 définit différentes catégories de ciment. Une catégorie est caractérisée par sa composition et différentes classes y sont répertoriées. Chaque classe est caractérisée par les résistances mécaniques en compression.

I. CATEGORIES.

Le tableau ci-dessous contient la liste des ciments courants normalisés avec leur désignation propre et les pourcentages respectifs des constituants qu'ils comportent.

Types de ciment	Désignations	Teneur en clinker	Teneur en ajout
Ciment Portland	CPA-CEM I	95 à 100%	
Ciment Portland composé	CPJ-CEM II/A	80 à 94%	8 à 20% (fumée de silice limitée à 10%)
	CPJ-CEM II/B	85 à 79%	21 à 35%
Ciment de haut-fourneau	CHF-CEM III/A	35 à 64%	38 à 85% de laitier de haut fourneau
	CHF-CEM III/B	20 à 34%	66 à 80% de laitier
	CLK-CEM III/C	5 à 19%	81 à 85% de laitier
Ciment pouzzolanique	CPZ-CEM IV/A	85 à 90%	10 à 35% de pouzzolanes, cendres ou fumées de silice
	CPZ-CEM IV/B	45 à 64%	36 à 55%
Ciment au laitier et aux cendres	CLC-CEM V/A	40 à 64%	18 à 30% de laitier et 18 à 30% de cendres volantes
	CLC-CEM V/B	20 à 39%	31 à 50% de chaque

II. CLASSES

Au sein de chaque catégorie, on distingue les classes suivantes : 32,5 ; 42,5 ; 52,5. Le chiffre fait référence à la résistance minimale en compression exprimée en MPa à 28 jours.

Les sous classes sont 32,5 R ; 42,5 R ; 52,5 R. R signifie rapide. Ces sous classes permettent de spécifier la résistance à 2 jours.

Annexe 02 Fiches Techniques des ciments

FROM : SCHB-CIMENTERIE-H/B

FAX NO. : 031306623

Jun. 16 2007 01:41PM P1



Société des Ciments de Hamma Bouziane
Etabli en 1960
Capital Social : 90.000.000 DA

FAX 0314107

dimanche 17 juin 2007 : 3

2007/D.Q/

TELECOPIE

De : Bachir MEKHLOUFI
A : Mr Tarek CHIKAR
Fax : 034501189

OBJET : Fiche Technique (CPJ - CEM II /A 42.5)

Conformément à la norme NA 442 version 2000 en vigueur, nous produisons le CPJ - CEM II /A 42.5 contenant 80 % à 94 % de clinker, les autres constituants sont : le Tuf, le laitier et éventuellement le calcaire. La majorité des résultats des essais à la compression à 28 jours obtenus se situent entre 625 bars qui sont les limites inférieures et supérieures de cette classe.

En tout état de cause, les valeurs limites garanties sont :

1. Sulfates (SO₃) < 4.0 %
2. Chlorures (Cl) < 0.10
3. Expansion < 10 mm
4. Début de prise > 60 min
5. Résistances à la compression à 2 jours > 100 Bars
6. Résistances à la compression à 28 jours > 400 Bars

Nous restons à votre disposition pour de plus amples informations et vous prions l'expression de nos sincères salutations.

Le-Cher Département Qualité

B. MEKHLOUFI





BP N° 10
AÏN-TOUTA 05500
W. BATNA- ALGERIE

Tél. : (04) 83.54.01
Fax : (04) 89.26.66
Télex : 92997

SOCIETE DES CIMENTS DE AÏN-TOUTA
FILIALE ERCE
SCIMAT

S.P.A au capital de 2.250.000.000,00 DA
CIMENTERIE AÏN-TOUTA

FICHE DE QUALITE

Produit
Ciment CPJ-CEM II/42.5 A

Mois
DEC/ 2005

Conformément à la norme NA442 édition 2000

Caractéristiques Physico-Mécaniques					Composition Chimique		
Designations		Unités	Garanties NA 442	Mesures	Éléments	Garanties NA 442	Teneur
Poids Spécifique		g/cm ³	-	3.11	SiO ₂	-	21.79
Surface Spécifique Blaine (NA 231)		cm ² /g	-	3523	Al ₂ O ₃	-	5.23
Consistance Normale (NA 229)		%H ₂ O	-	25.77	Fe ₂ O ₃	-	3.03
Temps De Prise (NA 230)	Début	h : min	>1h :00	1h 52	CaO	-	61.60
	Fin	h : min	-	2h 51	MgO	-	1.22
Expansion à Chaud (NA 232)		mm	<10	1.32	K ₂ O	-	0.71
Retrait (28 jours) (NA 440)		µm/m	<1000	935	Na ₂ O	-	0.14
Gonflement (28 jours) (NA 440)		µm/m	-	0.00	SO ₃	<3.5%	1.62
Refus sur tamis 45 µm		%	-	17.91	Cl ⁻	<0.1%	0.015
Résistance à la Flexion (NA 234)	02 jours	MPa	-	5.04	P.A.F 1000°C	-	4.76
	07 jours	MPa	-	7.04	CaO	-	0.99
	28 jours	MPa	-	8.56	Libre	-	-
Résistance à la Compression (NA 234)	02 jours	MPa	>12,5	19.28	Résidus Insolubles	-	2.44
	07 jours	MPa	-	32.55			
	28 jours	MPa	>42.50 <62.5	43.74			

Le Chef-Service Contrôle Qualité

S HANECHÉ



SOCIÉTÉ DES CEMENTS DE AIN-TOUTA
FILIALE ERCE

SCIMAT

S.P.A au capital de 2.250.000.000,00 DA
CIMENTERIE AIN-TOUTA

BP N° 10
AIN-TOUTA 05500
W. BATNA- ALGERIE

Tel : (04) 83.54.01
Fax : (04) 89.26.66
Télex : 92997

Contrôle qualité

Fiche technique produit
Ciment GRS

AVRIL/2005

Conformément à la norme NA442 édition 2000

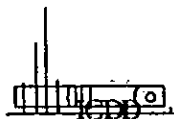
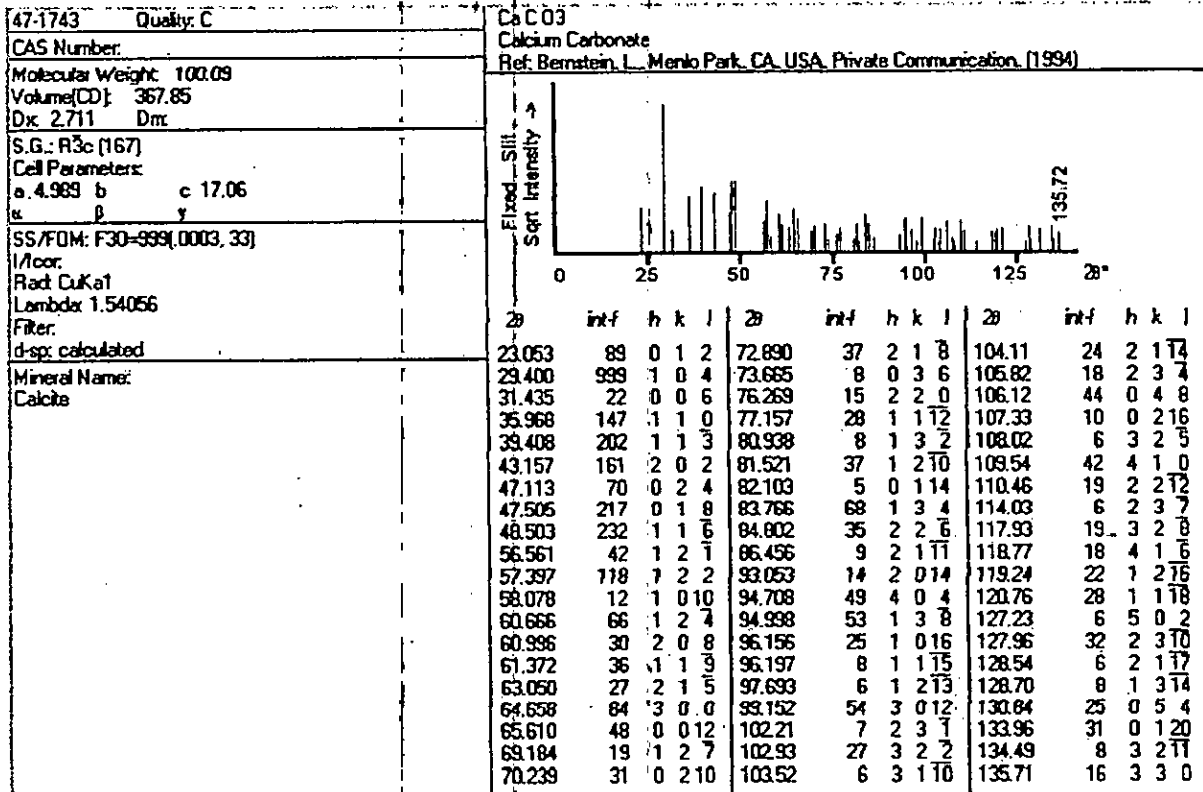
Caractéristiques Physico-Mécaniques				Composition Chimique		
Designation	Unité	Garantie NA 442	Mesure	Eléments	Garantie NA 442	Teneur %
Poids Spécifique	g/cm ³	-	3.13	SiO ₂	-	22.82
Surface Spécifique Blaine (NA 231)	cm ² /g	-	2760	Al ₂ O ₃	-	4.25
Consistance Normale (NA 229)	%H ₂ O	-	25.10	Fe ₂ O ₃	-	4.61
Temps De Prise (NA 230)	Début	h : min	≥1h :00'	2h 10	CaO	63.24
	Fin	h : min	-	3h 10	MgO	1.60
Expansion à Chaud (NA 232)	mm	≤10'	1.50	K ₂ O	-	-
Retrait (28 jours) (NA 440)	µm/m	≤ 1000'	753	Na ₂ O	-	-
Gonflement (28 jours) (NA 440)	µm/m	-	0.00	SO ₃	≤ 3,50%	0.79
Refus sur tamis 45 µm	%	-	17.40	Cl ⁻	≤ 0,10 %	0.00
Résistance à la Flexion (NA 234)	02 jours	MPa	4.00	P.A.F 1000°C	-	1.23
	07 jours	MPa	6.8			
	28 jours	MPa	7.80	CaO Libre	-	0.90
Résistance à la Compression (NA 234)	02 jours	MPa	≥12.5	Résidus Insolubles	-	1.30
	07 jours	MPa	28.70			
	28 jours	MPa	≥42,50 ≤62,50			

Chef de service contrôle qualité

[Signature]

Annexe 3

Courbe de diffraction de la calcite tirée de la base de données PCDFWIN



International Centre for Diffraction Data

12 Campus Boulevard
Newtown Square, PA 19073-3273, U.S.A.
Phone: 610/325-9814
FAX: 610/325-9823
internet: information@icdd.com



U.S. Department of Commerce
National Institute of Standards and Technology
Standard Reference Data
Gaithersburg, MD 20899 U.S.A.