

# Investigation expérimentale de l'influence de l'état hydrique sur la cinétique de carbonatation accélérée de pâtes de ciment

**Ph. TURCRY, K. NAMOULNIARA, A. AIT-MOKHTAR, F. GENDRON**

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

## Résumé :

*Nous présentons ici une campagne expérimentale sur pâtes de ciment, l'une au ciment CEMI, l'autre contenant un mélange de laitier de haut fourneau et de CEMI. Ces pâtes ont été mises à l'équilibre à différentes humidités relatives sur une longue période puis soumises à une carbonatation accélérée. L'évolution massique des pâtes, notamment celle au laitier, n'est pas uniquement due à la fixation du CO<sub>2</sub> mais également à un séchage lié aux modifications microstructurales. Une bonne corrélation a été observée entre les variations de concentration de portlandite et celles des carbonates. A partir de l'évolution des concentrations en CO<sub>2</sub>, nous montrons l'influence du degré de saturation initiale sur la vitesse de production de carbonates. Ces vitesses sont inférieures à celles issues d'un modèle de la littérature.*

## Abstract :

*We present here an experimental campaign carried out on cement pastes, one containing only CEMI cement, the other a mixture of blast furnace slag and cement. These pastes were conserved at different relative humidities over a long period and submitted to accelerated carbonation. The mass evolution of the studied pastes, especially the slag paste, is not only due to CO<sub>2</sub> fixation but also to drying. A good correlation was also observed between the variations of portlandite concentration and those of the carbonates, without any significant influence of the water saturation state or of the time. From the evolution of CO<sub>2</sub> concentrations, we have shown the influence of the initial degree of saturation on the carbonation kinetics. These are lower than those calculated from a literature model based on accelerated carbonation data.*

**Mots clefs : carbonatation, état hydrique, cinétique chimique, laitier de haut fourneau**

## 1 Introduction

Parmi les phénomènes de dégradation des structures en béton armé, la carbonatation est sans aucun doute le plus courant. La carbonatation résulte d'un transfert réactif du  $\text{CO}_2$  atmosphérique au sein du matériau qui provoque son acidification progressive. Les armatures en acier présentes dans un béton carbonaté se trouvent dépoussiérées et courent un risque de corrosion.

L'influence de l'état hydrique des matériaux cimentaires sur leur carbonatation est bien connue, au moins depuis les travaux de Verbeck [1]. En général, un béton conservé à une humidité relative de l'ordre de 60% se carbonatera plus rapidement que s'il est placé dans un environnement plus sec ou plus humide. L'influence du degré de saturation en eau tient au fait que la carbonatation est contrôlée par deux mécanismes physico-chimiques. Du point de vue physique, il s'agit de la diffusion du  $\text{CO}_2$  gazeux : un béton conservé à forte humidité relative présente un degré de saturation élevé qui limite fortement la diffusion gazeuse et donc sa carbonatation. Du point de vue chimique, les réactions de carbonatation se font en solution, après dissolution des réactifs : un faible degré de saturation en eau limite donc la carbonatation.

Si l'influence de la teneur en eau est bien connue, on peut néanmoins noter que la plupart des résultats de la littérature porte sur des bétons au ciment Portland et très peu sur des bétons à faible dosage en clinker. En outre, comme l'analyse Drouet [2], l'équilibre hydrique du matériau avec l'ambiance n'est pas toujours correctement prouvé par les auteurs. Enfin, les études sont menées sur des échantillons de volume représentatif du béton, ce qui permet difficilement de découpler les phénomènes, diffusion et réactions chimiques, et d'appréhender l'influence du degré de saturation en eau sur chacun d'eux séparément.

Dans le travail présenté ici, nous nous intéressons à l'influence de l'état hydrique de pâtes de ciment sur les cinétiques chimiques de carbonatation accélérée [3]. Deux pâtes font l'objet de l'étude : l'une contenant un ciment Portland, l'autre un liant à forte teneur en laitier de haut fourneau. Pour satisfaire la condition d'équilibre hydrique avant carbonatation, des échantillons de petites dimensions ont été conservés sur 18 mois à différentes HR, puis placés dans des enceintes de carbonatation accélérée à une même HR. Le suivi de la carbonatation des échantillons a été réalisé par des mesures de masse et des analyses thermogravimétriques (ATG). Après l'exposition du programme expérimental, les résultats de cette campagne sont présentés, discutés et comparés aux résultats d'un modèle de la littérature.

## 2 Programme expérimental

Deux pâtes de ciment font l'objet de l'étude. La première, nommée C4, contient un ciment CEMI 52,5 pour un rapport massique eau/ciment de 0,4. La seconde pâte, nommée L3, contient un mélange de laitier granulé de haut fourneau et de CEMI 52,5, dont les proportions massiques sont respectivement 75 et 25%. Le rapport eau/liant de la pâte L3 est de 0,32. Des prismes 4x4x16 cm ont été fabriqués avec ces deux pâtes puis conservés sous eau pendant environ 2 ans. Après cette période, les pâtes présentaient des porosités accessibles à l'eau identiques de 36%. A partir des prismes, des lamelles de dimensions 3x10x40 mm ont été obtenues par sciage, puis placées dans des dessiccateurs à 20°C à différentes humidités relatives assurées par des solutions salines (HR) : 12, 33, 50, 65 et 90%. Des granulés de chaux sodée ont également été placés dans les dessiccateurs pour absorber le  $\text{CO}_2$  et minimiser la carbonatation « naturelle » pendant la mise à l'équilibre hydrique. Cette dernière, déterminée par un suivi de masse, a duré plus d'un an. A la suite de cette première campagne, les isothermes de désorption de vapeur d'eau des pâtes sont connues.

Une fois l'équilibre hydrique atteint (c'est-à-dire lorsque la variation relative de masse sur 30 jours est inférieure à 0,1%), les lamelles ont été redécoupées à l'aide d'une pince coupante en fragments de dimensions 3x4x10 mm. Ces échantillons ont été placés dans des enceintes de carbonatation à une même HR que celle de la phase de mise à l'équilibre hydrique. Au total, 250 échantillons ont été mis en carbonatation, c'est-à-dire 25 échantillons par HR et par pâte. Dans les enceintes de carbonatation, la concentration volumique en CO<sub>2</sub> a été régulée à 50%, ce qui correspond à la valeur utilisée pour l'essai de carbonatation accélérée couramment pratiqué en France (XP P18-458).

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

A différentes échéances, trois échantillons par pâte destinés à une ATG ont été retirés de chaque enceinte de carbonatation et placés dans des flacons contenant une solution alcaline de NaOH/KOH. Juste avant l'ATG, les échantillons, ayant séjourné deux jours au minimum dans la solution de conservation, ont été pesés. Une pesée hydrostatique a également été réalisée pour déterminer volume et masse volumique. Les échantillons ont ensuite été réduits en poudre dans un mortier en agate. Un mélange homogène de 100 mg, qui représente plus du tiers de la masse de l'échantillon d'origine, a été utilisé pour le dosage des hydrates et des carbonates de calcium par ATG. Celle-ci a été réalisée sous argon à une vitesse de chauffe de 10°C/min. La connaissance de la masse volumique nous permet d'exprimer les quantités mesurées par ATG en fonction du volume des échantillons (en mol/cm<sup>3</sup> ou mg/cm<sup>3</sup>).

Notons que le mode de préconditionnement utilisé pour étudier l'influence de la teneur en eau sur la carbonatation a ses limites. De fait, la durée de mise à l'équilibre est très longue. En outre, nous n'avons pas réussi pendant cette période à empêcher une carbonatation « naturelle » des échantillons, certes réduite (de l'ordre de 10% de la masse des produits carbonatables). Cette campagne expérimentale fournit néanmoins de nombreuses informations sur les cinétiques de carbonatation.

### 3 Résultats

En cours de carbonatation, des variations de masse significativement différentes selon l'humidité sont observées, malgré la dispersion des résultats (Figure 1). Cette dispersion peut être expliquée, en partie, par les différences de volume des échantillons (prismes d'environ 3x4x10 mm) dont les dimensions ne sont pas rigoureusement identiques. Les gains de masse les plus faibles sont obtenus à 90% HR. Cela signifie une faible carbonatation due à un degré de saturation trop élevé pour permettre la diffusion du CO<sub>2</sub>. De même, les variations de masse à 12% HR sont faibles, ce qui témoigne d'un manque d'eau pour la carbonatation. L'influence de l'HR est surtout marquée pour la pâte C4 : l'humidité « optimale » se situe entre 50 et 60, comme souvent mis en évidence dans la littérature [1]. La pâte L3 connaît une variation de masse plus lente que la pâte C4 sans le plafonnement observé pour cette dernière. Il est plus difficile de distinguer un optimum.

Pour analyser de manière qualitative la carbonatation de nos pâtes, la figure 2 présente les courbes DTG déterminées pour différentes durées de carbonatation, pour trois HR. La DTG de la pâte C4 connaît une modification de l'amplitude du pic dans la plage de température caractéristique de la décarbonatation (600 - 800°C). Les pics de carbonates plus marqués à 53% HR confirme que cette humidité ambiante est « optimale » pour la carbonatation de la pâte C4. Les DTG évoluent principalement durant les premiers jours de carbonatation, ce qui confirme aussi l'évolution rapide de la masse en début d'essai. Le pic associé à la déshydroxylation de la portlandite (400 - 550°C) a

tendance à diminuer au cours du temps mais est toujours bien présent, quelle que soit l'ambiance, aux dernières échéances : la carbonatation de la portlandite n'est donc pas totale.

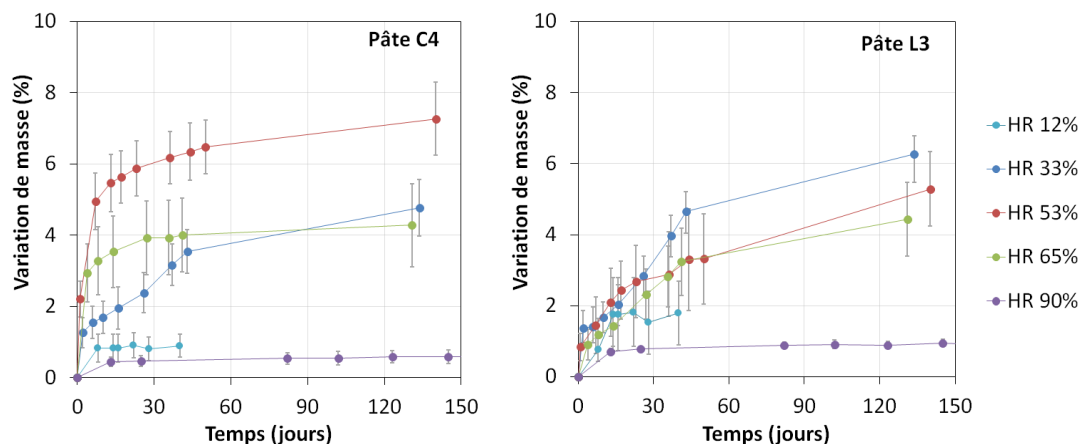


Figure 1. Variations de masse durant la carbonatation des pâtes C4 et L3 sous différentes HR.

On distingue sur la plupart des DTG de la pâte C4 deux pics qui se chevauchent plus ou moins entre 600 et 800°C. Thiery et al. [4] attribuent ces modes de décomposition du  $\text{CaCO}_3$  à un polymorphisme. La phase la plus stable du carbonate de calcium (calcite), se décomposant aux plus hautes températures, résulte de la carbonatation de la portlandite alors que les autres phases (aragonite, vaterite) proviennent de la carbonatation des CSH.

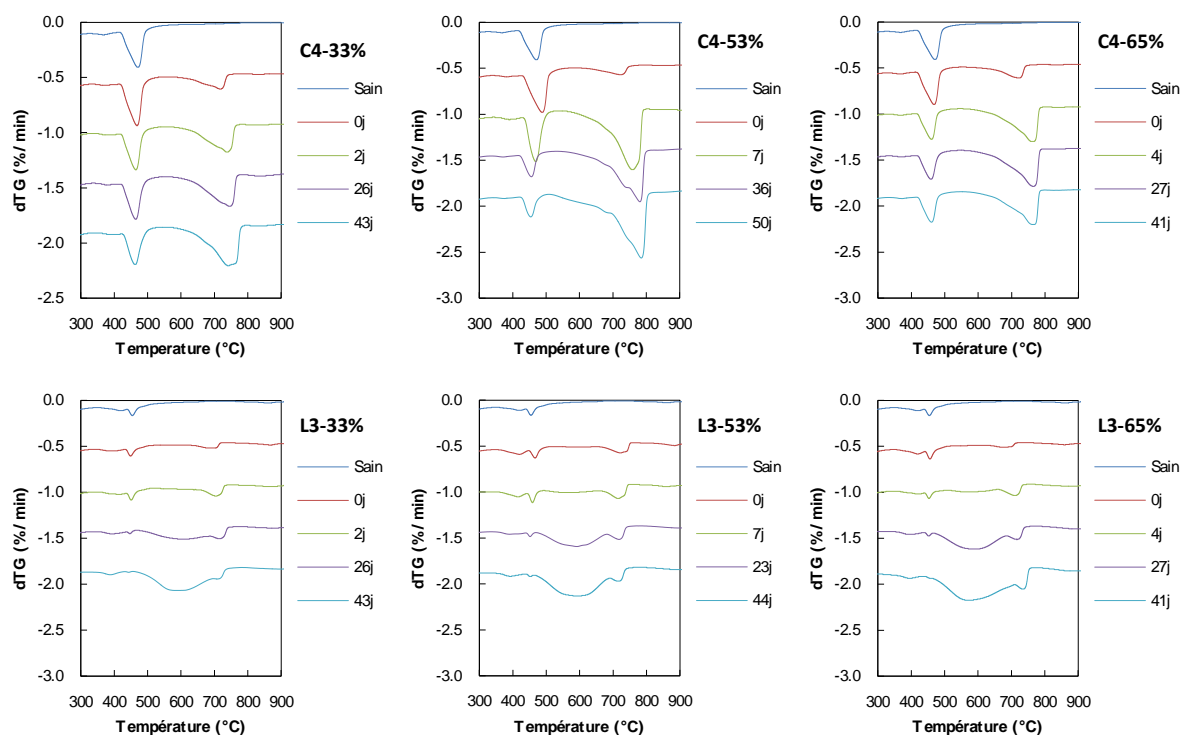


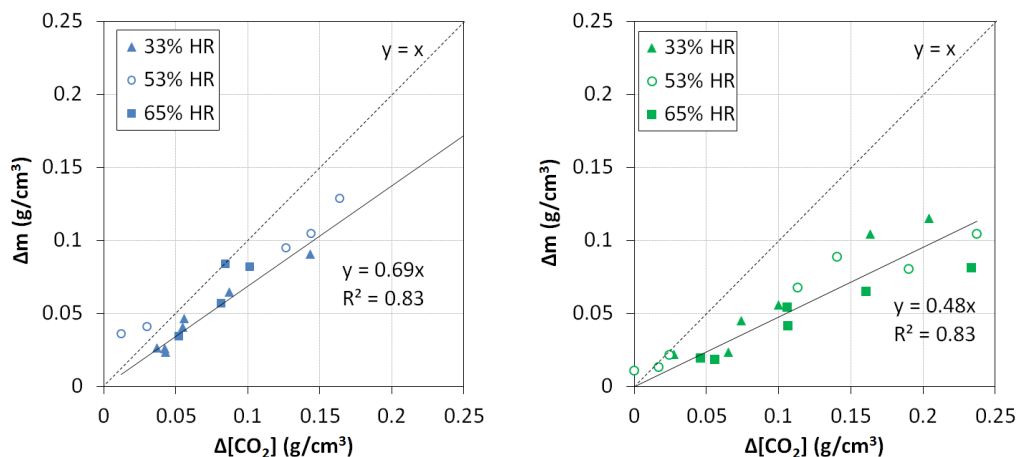
Figure 2. Thermogrammes DTG à différentes échéances au cours de la carbonatation pour trois ambiances (33, 53, 65% HR). L'état « sain » désigne l'état après 2 ans de conservation sous eau. L'échéance « 0j » désigne le début de la carbonatation après la période d'environ 1 an de mise à l'équilibre hydrique.

La modification de minéralogie est plus lente dans le cas de la pâte L3. Les carbonates formés se décomposent sur une plage plus étendue et à partir d'une température plus faible : (450°C – 750°C)

pour L3 contre (600 – 800°C) pour C4. Le pic de décomposition du  $\text{CaCO}_3$  a même tendance à se superposer à celui de la portlandite. On note un second pic moins large autour de 700°C, situé sur la même plage que le pic de la DTG initiale (0 jour). La décarbonatation à plus faible température de la pâte L3 provient d'une forme de  $\text{CaCO}_3$  moins stable que la calcite, comme la vaterite, voire d'un carbonate amorphe, associé à la carbonatation des CSH [5], hydrates majoritaires dans cette pâte.

## 4 Discussion

Sur la figure 3 ont été tracées les variations de masse  $\Delta m$  en fonction des augmentations de concentration en  $\text{CO}_2$  des échantillons à une même échéance. Les deux grandeurs sont exprimées en g par  $\text{cm}^3$  de pâte.  $\Delta[\text{CO}_2]$  est la différence entre la masse du  $\text{CO}_2$  issu de la décarbonatation entre 600 et 800°C et la masse initiale de  $\text{CO}_2$ . Les données expérimentales sont assez dispersées, ce qui s'explique en partie par la variabilité des échantillons et par le manque de précision sur la masse initiale de  $\text{CO}_2$ . Aucune influence de l'humidité ne peut être mise en évidence dans la relation entre  $\Delta m$  et  $\Delta[\text{CO}_2]$ . Pour les deux pâtes,  $\Delta m$  est inférieure à  $\Delta[\text{CO}_2]$  : le suivi de masse fournit donc un outil pour le suivi de la carbonatation, mais qui ne renseigne pas sur l'amplitude de la seule carbonatation. Un séchage se produit en parallèle de la carbonatation. La différence entre augmentation de masse et l'augmentation que provoquerait la seule fixation du  $\text{CO}_2$  est très marquée dans le cas de la pâte L3 ( $\Delta m \sim \Delta[\text{CO}_2]/2$ )

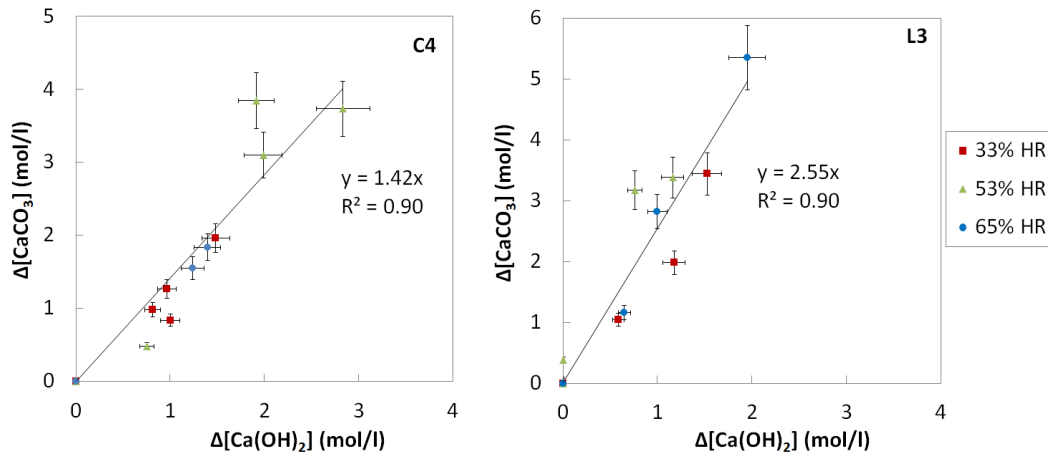


**Figure 3.** Corrélation entre variations de masse volumique et variations de concentration en  $\text{CO}_2$  déterminées par ATG des pâtes C4 (à gauche) et L3 (à droite).

A l'état initial, nos pâtes étaient à l'équilibre avec chacune des ambiances. Tout échange d'humidité dans cette même ambiance reflète une modification de la capacité de rétention d'eau du matériau. Or, à cause de la carbonatation, l'isotherme de sorption/désorption de la vapeur d'eau d'une pâte de ciment évolue fortement [6]. La modification de l'isotherme de la pâte L3 permet donc d'expliquer son séchage pendant la carbonatation. Cette explication n'est pourtant pas suffisante, car la structure poreuse et l'isotherme de la pâte C4 sont aussi affectées par la carbonatation. La modification de propriétés de transfert fournit une autre explication à la différence entre C4 et L3. La carbonatation a tendance à diminuer la propriété de transfert des matériaux au ciment Portland alors que les matériaux au laitier voient leurs propriétés fortement augmenter avec la carbonatation [6][7]. De plus, la différence entre C4 et L3 s'explique par leurs vitesses de carbonatation différentes. La pâte C4 se carbonate rapidement mais partiellement. A l'opposé, la pâte L3 se carbonate plus lentement ; le séchage, dû au changement de capacité de rétention d'eau, et la carbonatation peuvent être concomitants. En outre, la carbonatation accélérée provoque souvent une fissuration des pâtes au

laitier, à cause de d'un retrait [6]; néanmoins, une telle fissuration n'a pas été observée sur nos échantillons.

L'origine du  $\text{CaCO}_3$  produit en cours de carbonatation accélérée peut être évaluée à partir des données d'ATG. Sur la figure 4 sont tracées les augmentations de concentration en carbonates  $\Delta[\text{CaCO}_3]$  en fonction de la diminution de concentration en portlandite  $\Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ , sur la durée d'environ 40 jours.



**Figure 4.** Augmentation de la concentration en carbonates de calcium  $\Delta[\text{CaCO}_3]$  en fonction de la diminution de concentration en Portlandite  $\Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ .

Il y a une assez bonne corrélation entre les deux variations :  $\Delta[\text{CaCO}_3] = \beta \Delta[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ . La pente  $\beta$  nous permet d'estimer les proportions de carbonates produits par la portlandite ( $1/\beta$ ) et les CSH ( $1 - 1/\beta$ ), en supposant que ce sont les principaux éléments carbonatables. La production de  $\text{CaCO}_3$  dans la pâte C4 est due en majorité à la carbonatation du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (70%). A l'inverse, les carbonates de la pâte L3 sont produits par la carbonatation des CSH (61%). La connaissance de  $\beta$  nous permet aussi de montrer que la carbonatation des CSH est environ 10 fois moins rapide que celle des CSH pour la pâte au CEMI, sur la durée considérée [3]. La différence de vitesse carbonatation entre CSH et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  est plus faible pour la pâte L3 : les CSH se carbonatent 2 fois moins vite que la portlandite.

L'hypothèse à l'origine de l'étude est qu'à l'échelle millimétrique de nos échantillons la diffusion gazeuse est rapide comparée à la fixation du  $\text{CO}_2$ . Cela suppose bien sûr que le degré de saturation en eau soit suffisamment faible : l'absence de carbonatation à 90% HR en témoigne.

Pour évaluer cette hypothèse, nous pouvons calculer le temps caractéristique de la diffusion, selon la seconde loi de Fick, défini comme suit :  $t_d = L^2/D$ , où  $L$  est une dimension de l'échantillon (1,5 mm) et  $D$  son coefficient de diffusion. Ce dernier a été évalué pour chaque pâte à l'aide du dispositif expérimental présenté dans [7]. La figure 5 donne les temps ainsi calculés pour chaque HR. Par comparaison avec les durées de carbonatation des pâtes, les valeurs de  $t_d$  paraissent faibles voire très faibles. Ces temps caractéristiques laissent à penser que les pâtes aux faibles HR sont rapidement « saturées » en gaz à 50% de  $\text{CO}_2$ . L'évolution temporelle des concentrations en  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pourraient donc nous donner une information macroscopique sur les cinétiques d'ordre chimique. Notons en outre qu'une cartographie Raman nous a montré, sur quelques échantillons, une répartition homogène des carbonates de calcium sur l'épaisseur (résultats non présentés ici).

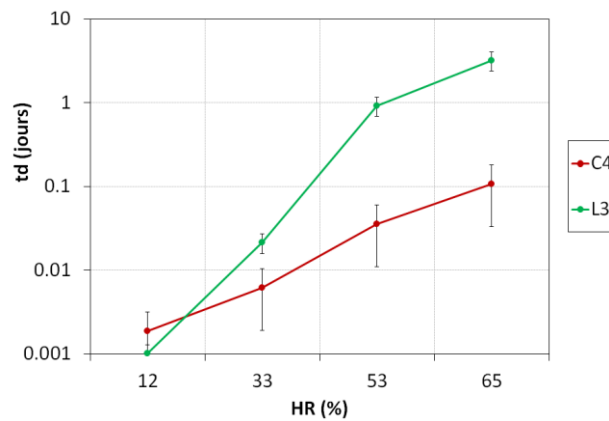


Figure 5. Temps caractéristique de la diffusion en fonction de l'humidité ambiante.

Au final, nous avons comparé nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par un modèle de la littérature [4] qui prend en compte l'influence du degré de saturation sur les cinétiques chimiques à l'aide d'une simple fonction linéaire.

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = \phi S k_H [\text{CO}_2] \left( \frac{1}{k_{\text{CH}}} + \frac{2(\text{C/S})}{k_{\text{CSH}}} \right) \quad (1)$$

avec :  $k_{\text{CH}}$  et  $k_{\text{CSH}}$  des constantes de réaction pour la carbonatation de la Portlandite et des CSH respectivement (s),  $\phi$  la porosité (-),  $S$  le degré de saturation (-),  $k_H$  la constante de Henry (~0,9) et  $[\text{CO}_2]$  la concentration en  $\text{CO}_2$  gazeux (mol/l).  $2(\text{C/S})$  est le nombre de moles de CaO dans les CSH (1 mole de CSH produit  $2(\text{C/S})$  moles de  $\text{CaCO}_3$ ).

Sur la figure 6 sont tracées en fonction du degré de saturation les vitesses de carbonatation ainsi calculées et les vitesses initiales déduites des ATG (production de  $\text{CaCO}_3$ ).  $k_{\text{CH}}$  et  $k_{\text{CSH}}$  ont été pris égaux à 300 et 3000s respectivement, valeurs calées pour une pâte de ciment CEMI [4]. Les vitesses calculées sont bien plus élevées que les vitesses déterminées expérimentalement. L'influence du degré de saturation doit donc être modélisée avec d'autres expressions. A titre d'exemple, le modèle tel que celui proposé par Bary et Sellier [8] semble plus approprié.

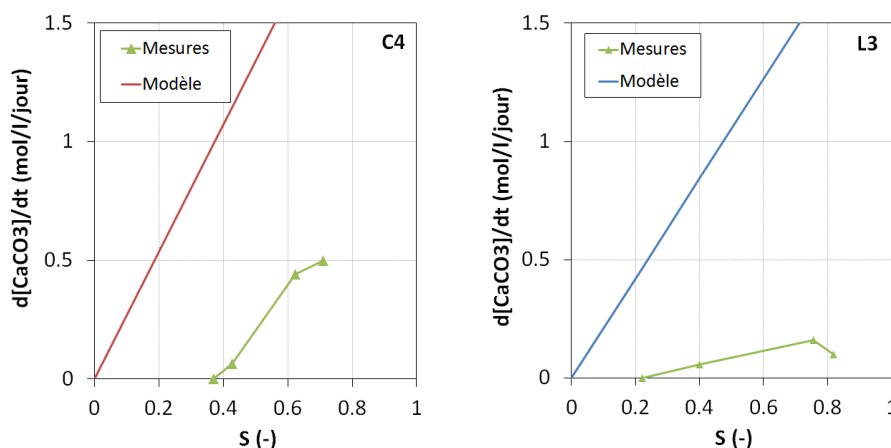


Figure 6. Vitesses de carbonatation calculées et vitesses déduites des ATG en fonction du degré de saturation en eau des pâtes C4 (à gauche) et L3 (à droite).

## 4 Conclusion

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

## Références

- [1] G. Verbeck, Carbonation of hydrated Portland cement, ASTM Special Technical Publication 205 (1958) 17-36.
- [2] E. Drouet, Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires - prise en compte des transferts hydriques, Thèse de Doctorat de l'ENS Cachan, 2010.
- [3] K. Namouniara, Etude expérimentale de la diffusion du CO<sub>2</sub> et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker, Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle, 2015.
- [4] M. Thiery, G. Villain, P. Dangla, G. Platret, Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1047-1058.
- [5] P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, R. E. Streatfield, Carbonation of CH and C-S-H in composite cement pastes containing high amounts of BFS, *Cement and Concrete Research* 40 (2010) 284-292.
- [6] M. Auroy, S. Poyet, P. Le Bescop, J.-M. Torrenti, T. Charpentier, M. Moskura, X. Bourbon, Impact of carbonation on unsaturated water transport properties of cement-based materials, *Cement and Concrete Research* 74 (2015) 44-58.
- [7] K. Namouniara, Ph. Turcry, A. Aït-Mokhtar, Measurement of CO<sub>2</sub> effective diffusion coefficient of cementitious materials, *EJECE*, 20 (2016) 1183-1196.
- [8] B. Bary., A. Sellier, Coupled moisture—carbon dioxide—calcium transfer model for carbonation of concrete, *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 1859–1872.