

ETAT DE L'ART DES MODELES DE CARBONATATION ATMOSPHERIQUE DU BETON ARME - EXEMPLE DU MODELE DU LCPC

M. Thiery

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Paris

Résumé

Cet article dresse un bref état de l'art sur les modèles de carbonatation. On insiste sur les approches conceptuelles développées, en identifiant quels sont les points communs et les différences fondamentales et en menant, selon les cas, une analyse critique. A la place d'un classement exhaustif et détaillé, on préfère présenter, par ordre croissant de raffinement, les grandes familles de modèle (approche « multi-niveaux »). On se focalise dans un premier temps sur les modèles empiriques. La suite est consacrée aux modèles physico-chimiques, analytiques ou semi-analytiques, qui utilisent des indicateurs de durabilité « performantiels » comme données d'entrée (modèles dits de type « ingénieur »). Ces modèles simples ont cependant pour inconvénients de fournir des résultats approximatifs quant à la forme du front de carbonatation et d'être difficilement utilisables pour des conditions d'exposition naturelle. Il convient donc de présenter des modèles numériques plus sophistiqués qui consistent généralement en une description fine du mécanisme de carbonatation sur le plan des cinétiques et des équilibres chimiques et qui prennent en compte les évolutions microstructurales et hydriques qui accompagnent la carbonatation.

Mots-clés

Carbonatation - Modélisation - Front de carbonatation - Cinétique chimique - Transferts hydriques et ioniques

1. INTRODUCTION

La carbonatation consiste en l'action du CO_2 de l'atmosphère qui diffuse dans les pores du béton et se dissout en acide au contact de la solution interstitielle. Cette acidification du milieu conduit à la dissolution des hydrates, notamment de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui joue un rôle de tampon sur le pH. Lorsque la portlandite a été entièrement consommée, ou qu'elle n'est plus suffisamment accessible, le pH chute à une valeur inférieure à 9, permettant ainsi la corrosion des aciers. La carbonatation montre un second aspect : les microcristaux de carbonate de calcium CaCO_3 qui se forment à partir des hydrates peuvent obturer partiellement les pores

du béton et augmenter sa résistance à la pénétration d'agents agressifs, tels le CO_2 [1,2].

La façon la plus simple, et la plus efficace, de prédire la durée de vie des ouvrages consiste à évaluer la phase d'initiation (ou d'incubation) de la corrosion. En ce qui concerne la corrosion induite par carbonatation, il s'agit de définir le temps nécessaire pour que le premier lit des aciers soit dépassivé par l'action du dioxyde de carbone. C'est l'approche qui est choisie dans [3]. En négligeant la contribution de la phase de propagation de la corrosion pour le calcul de la durée de vie, cette hypothèse est sans doute abusive, notamment pour les parties d'ouvrage protégées des eaux de pluie, dont les aciers peuvent être rapidement dépassivés par carbonatation du fait d'un environnement sec, mais qui possèdent une durée de vie très longue, puisque leur teneur en eau est trop faible pour que la corrosion s'amorce [4]. En revanche, l'évaluation de la durée de la phase d'incubation est une méthode fiable pour connaître la durabilité des structures en extérieur soumises à des cycles d'humidification / séchage, car la phase de corrosion est alors bien plus courte que la phase de propagation.

On commence par dresser un bref état de l'art sur les modèles empiriques de carbonatation. On aborde ensuite des exemples de modélisation analytique ou semi-analytique où les variations de la porosité et de l'état hydrique dues à la carbonatation ne sont pas prises en compte. Les réactions chimiques sont soit considérées comme infiniment rapides, soit écrites sous une forme très simplifiées qui permet au modèle de rester linéaire et analytiquement traitable. Bien que les hypothèses de ces modèles soient discutables, et leur champ d'application limité, ils ont l'avantage d'aider à la compréhension des mécanismes. Pour finir, l'article est consacré à des exemples de modélisation numérique plus sophistiquée faisant appel à une description fine du mécanisme avec prise en compte des transferts hydriques et ioniques pour permettre de prédire l'avancée de la carbonatation pour des conditions d'exposition *in situ*. Les sorties du modèle développé par le LCPC sont présentées et confrontées à des données expérimentales issues d'essais de carbonatation accélérée.

1. MODELES EMPIRIQUES

Depuis les années 1970, pour prédire la profondeur de carbonatation X_C , de nombreux modèles empiriques ont été développés en se fondant sur les profondeurs de carbonatation X_C mesurées par projection de phénolphtaléine sur des éprouvettes de laboratoire carbonatées sous conditions accélérées ou sur carottes d'ouvrages. Une synthèse bibliographique, assez exhaustive, a été menée par Parrott [5]. Ces modèles se présentent sous la forme :

$$X_C = At^\lambda \quad (1)$$

A se rapporte à des données de type « matériau » (rapport massique Eau / Ciment E/C, dosage en ciment, résistance mécanique, etc.). λ est généralement pris égal à 0,5.

Il faut souligner que les premières échéances de mesure de X_C (en général, 7 jours

pour la carbonatation accélérée et quelques années pour la carbonatation *in situ*), utilisées pour caler une loi empirique, sont généralement déjà trop tardives et ne permettent pas d'identifier le comportement du matériau pour de courtes durées d'exposition au CO₂. Il est donc possible qu'une évolution en racine carrée du temps ne soit que la caractéristique d'un comportement asymptotique. De surcroît, de nombreuses investigations (par exemple [6] rapporté par Parrott [5]) attestent que les cycles d'humidification - séchage tendent à réduire la vitesse de carbonatation, en abaissant le paramètre λ , jusqu'à des valeurs proches de 0,25 - 0,35.

La loi (1) a été corrigée par Daimon et al. [6] (cf. équation 2) en soustrayant une phase d'initiation de la carbonatation (durée t_i) pour tenir compte d'une période de séchage du matériau quand la diffusion du CO₂ est initialement bloquée par des pores capillaires saturés d'eau. Compte tenu des effets des cinétiques chimiques (mis en évidence expérimentalement dans [2,7]), on pourrait aussi attribuer cet ajustement à la non-instantanéité des réactions chimiques, puisqu'un certain temps t_i est alors nécessaire pour que la carbonatation complète de la surface exposée ait lieu.

$$\begin{cases} X_C = 0 \text{ pour } 0 \leq t \leq t_i \\ X_C = A(t - t_i)^\lambda \text{ pour } t \geq t_i \end{cases} \quad (2)$$

Face à la grande diversité des liants cimentaires utilisés de nos jours, les données d'entrée « matériau » de ces modèles empiriques (E/C, teneur en ciment, résistance mécanique à la compression, etc.) ne sont plus pertinentes pour traduire la complexité de la durabilité des matériaux cimentaires. Par exemple, les additions minérales couramment utilisées consomment une partie de la portlandite par l'intermédiaire de réactions pouzzolaniques (cas des cendres volantes) tout en conférant au matériau une porosité réduite et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la finesse des particules utilisées qui viennent combler une partie des vides (cas des fumées de silice). Ainsi, alors que d'un point de vue strictement chimique ces matériaux dits « environnementaux » risquent d'être moins durables en raison d'une faible teneur en portlandite, d'un point de vue physique ils constituent une barrière efficace à la pénétration du CO₂. Un compromis doit donc être trouvé pour les formuler convenablement en vue d'assurer leur durabilité. Seuls des modèles physico-chimiques, où interviennent directement comme données d'entrée des indicateurs de durabilité physiques (comme la porosité) et chimiques (comme la teneur en portlandite), peuvent actuellement répondre à ce genre de problématique.

L'hygrométrie de l'environnement, les conditions de cure et la concentration en CO₂ dans l'atmosphère sont des variables essentielles qui ne sont généralement pas prises en compte dans les modèles empiriques. C'est pourquoi, ces modèles ne sont utilisables que pour une certaine concentration en CO₂ et des conditions climatiques pour lesquelles ils ont été calés et validés. Or, il est indispensable qu'un modèle de carbonatation fasse intervenir ces paramètres environnementaux comme données d'entrée, pour permettre notamment la prédiction correspondante.

3. MODELES ANALYTIQUES ET SEMI-ANALYTIQUES

Le caractère empirique implique un appui sur des bases techniques anciennes, maintenant dépassées. C'est pourquoi, l'autre propos de ce chapitre a été d'examiner des approches théoriques simplifiées, débouchant sur des modèles analytiques intégrant comme données d'entrée des indicateurs performantiels de durabilité physico-chimiques [3] (essentiellement la porosité, la perméabilité à l'eau liquide, l'état hydrique et la teneur en matière carbonatable).

3.1 Les modèles à front raide : exemple du modèle de Papadakis [8]

Le modèle de Papadakis [8] est un modèle analytique à front de carbonatation raide qui repose sur l'hypothèse que les réactions chimiques sont instantanément à l'équilibre. Si on ne considère que la carbonatation de la portlandite, la loi régissant un tel processus de carbonatation s'écrit à tout instant et en tout point du matériau :

$$([CO_2] - [CO_2]_{eq}) n_{Ca(OH)_2} = 0$$

sous les conditions :

$$[CO_2] - [CO_2]_{eq} \geq 0 \text{ et } n_{Ca(OH)_2} \geq 0$$

où $[CO_2]_{eq}$ est la concentration en CO_2 à l'équilibre dans la phase gazeuse du béton. Sa valeur est très faible ($\approx 3 \times 10^{-15} \text{ mol.L}^{-1}$ selon [2]), indiquant ainsi que si le mécanisme de carbonatation est instantané les phases CO_2 et $Ca(OH)_2$ ne peuvent pas coexister. Dans l'équation (3), $n_{Ca(OH)_2}$ est le contenu molaire en $Ca(OH)_2$. Le front de carbonatation sépare une zone intacte où $n_{Ca(OH)_2} = n_{Ca(OH)_2}^0$ (la teneur initiale en portlandite) et $[CO_2] \approx 0$ d'une zone entièrement carbonatée où $n_{Ca(OH)_2} = 0$ et $[CO_2] \geq 0$ (cf. figure 1). On montre que ce front de carbonatation localisé en $x = X_C(t)$ progresse suivant une loi en racine carrée du temps dont les coefficients peuvent être explicités en fonction de données physico-chimiques :

$$X_C(t) = \sqrt{\frac{2[CO_2]_0 D_{CO_2}(\phi_C, S_C)}{n_{Ca(OH)_2}^0}} \sqrt{t}$$

avec

$$D_{CO_2}(\phi, S) = D_{CO_2}^0 \phi^a (1 - S)^b$$

où $[CO_2]_0$ est la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. D_{CO_2} est le coefficient de diffusion au CO_2 à travers le béton de porosité ϕ et de taux de saturation S : il a été calibré dans [2] avec $a = 2,74$ et $b = 4,20$. $D_{CO_2}^0$ est le coefficient de diffusion du CO_2 hors milieu poreux. Les grandeurs ϕ_C et S_C caractérisent le matériau complètement carbonaté, puisque la diffusion du CO_2 a lieu à l'amont du front de carbonatation.

La figure 2 illustre la profondeur de carbonatation X_C prédite à partir du modèle de Papadakis dans le cas d'une carbonatation accélérée (teneur en CO_2 de 50% et humidité relative de 53%) d'un béton M25 (résistance moyenne à 28 jours de 25 MPa et porosité de 15%). On ajouté sur cette même figure les profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine.

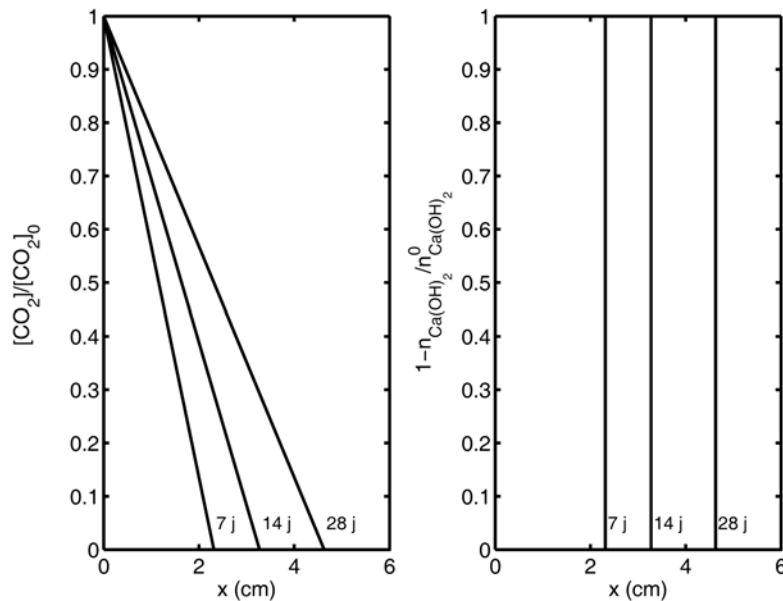


Figure 1. Profils calculés (modèle de Papadakis [8] à front raide) de concentration en CO_2 et de degré de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à l'issue de 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée (50% de CO_2) d'une éprouvette de béton M25 (résistance moyenne à 28 jours de 25 MPa et porosité de 15%).

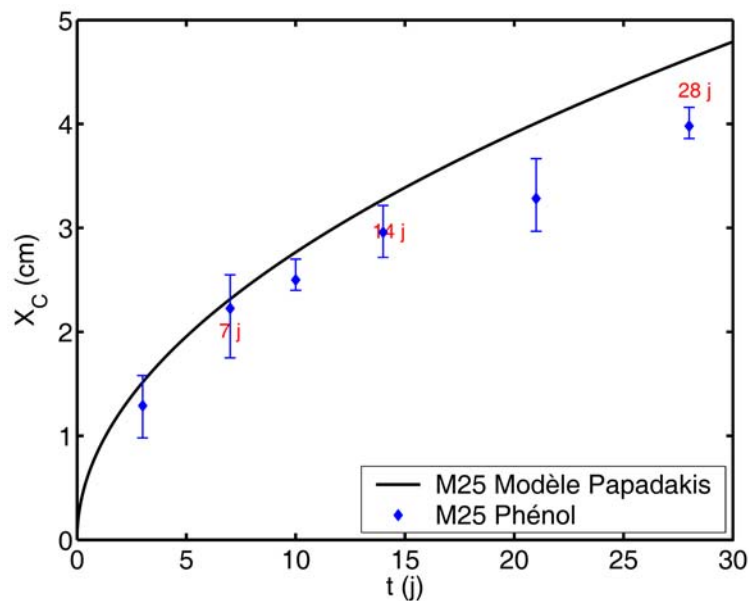


Figure 2. Evaluation de la profondeur de carbonatation X_C en fonction du temps pour le béton M25 carbonaté sous conditions accélérées (modèle de Papadakis [8] à front raide). Comparaison avec les résultats de projection de phénolphthaleïne (M25 : résistance moyenne à 28 jours de 25 MPa et porosité de 15%).

Cette approche de la carbonatation reste problématique car l'existence d'un front raide de carbonatation est remise en cause par les profils expérimentaux [7,9] qui indiquent que le matériau peut être partiellement carbonaté à l'aval du front détecté par la projection de phénolphthaleïne. Par ailleurs, cette modélisation n'est pas adaptée à la prédiction de l'état de carbonatation d'un matériau soumis à des cycles d'humidification - séchage.

3.2 Un modèle à front raide avec prise en compte des cycles de mouillage-séchage : modèle de Bakker [10]

Le seul modèle analytique simple qui permette, à notre connaissance, d'évaluer le degré de carbonatation d'un béton soumis à des conditions climatiques variables dans le temps est le modèle de Bakker [10].

Les bases de ce modèle sont les suivantes :

- La carbonatation se propage suivant un front raide et la modélisation de sa progression est donnée par la formule analytique : $X_C = A\sqrt{t}$;
- Le séchage du matériau est décrit par la pénétration d'un front raide, évoluant en racine carrée du temps et séparant une zone où l'humidité est maximale (HR = 100%) d'une autre où l'humidité est égale à celle fixée à l'extérieur : $X_S = B\sqrt{t}$;
- L'étape limitante est la phase de carbonatation par rapport au séchage : c'est-à-dire $A < B$;
- L'imbibition du matériau est instantanée par rapport au séchage et à la carbonatation ;
- Enfin, la carbonatation est impossible quand le matériau est imbibé (HR = 100%) et le processus de carbonatation peut débuter dès que le béton commence à sécher.

La figure 3 illustre comment Bakker couple la carbonatation avec les effets climatiques. Le béton, initialement humide, sèche pendant une durée t_s et se carbonate ; la profondeur de carbonatation atteinte est $X_C(1)$. Au-delà de t_s , le béton est imbibé pendant t_h , ce qui ramène la profondeur de séchage à 0. La profondeur de carbonatation est conservée, mais n'évolue plus. Au temps $t_s + t_h$, le béton connaît une nouvelle phase de séchage. La carbonatation ne reprend que quand le front de séchage a atteint la profondeur de carbonatation $X_C(1)$ acquise au précédent cycle d'humidification-séchage. A l'échéance $2t_s + t_h$, la profondeur de carbonatation atteinte est $X_C(2)$. Ensuite, le béton connaît un nouveau cycle et ainsi de suite. On remarquera que la profondeur de carbonatation ne peut pas excéder la valeur maximale que prend la profondeur de séchage, c'est-à-dire $B\sqrt{t_s}$ (cf. figure 3).

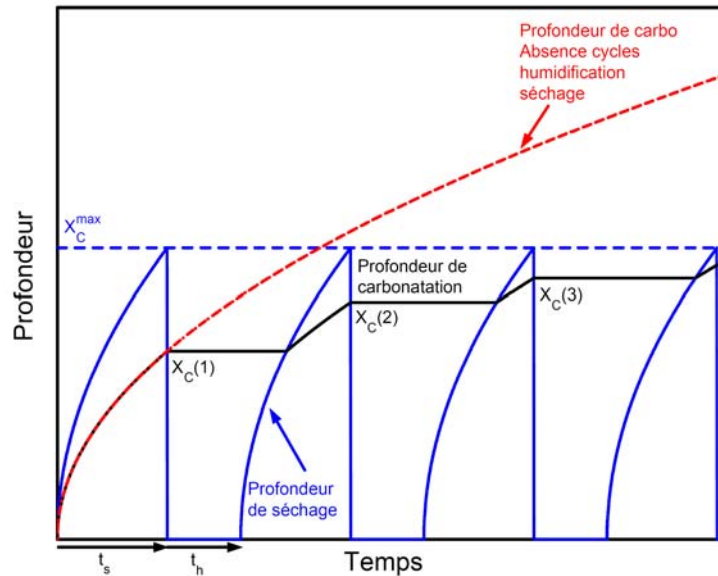


Figure 3. Prise en compte de l'influence des cycles de mouillage sur la progression de la carbonatation (Modèle de Bakker [10]).

La figure 4 illustre par ailleurs pour un béton (M25) des cinétiques de carbonatation suivant la fréquence des cycles d'humidification-séchage : 6 heures de pluie 1 fois par semaine ($t_s + t_h = 1$ semaine), 1 fois par mois ($t_s + t_h = 1$ mois) ou encore 2 fois par an ($t_s + t_h = 0,5$ année). On remarque, qu'en raison des cycles, la courbe $t \rightarrow X_C(t)$ n'évolue pas en racine carrée du temps et tend asymptotiquement vers la valeur de profondeur maximale de séchage : $B\sqrt{t_s}$. C'est en supposant une fréquence d'humidification de 6 heures par mois, que l'on se rapproche au mieux de la profondeur de carbonatation mesurée sur le site de Melun au bout de 4 années d'exposition. Bakker signale [10] que, pour les Pays-Bas, la fréquence d'humidification correcte est de 6 heures par semaine.

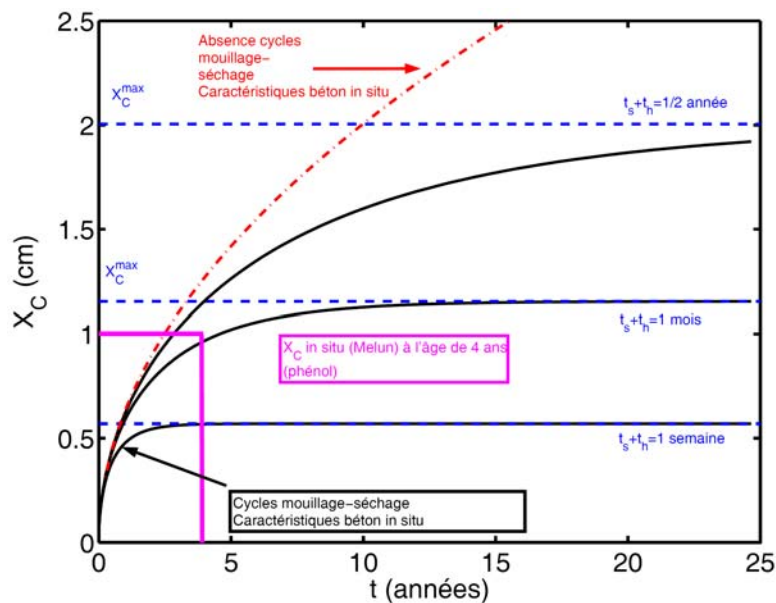


Figure 4. Effets des cycles de mouillage-séchage sur la profondeur de carbonatation d'un béton. Cas du béton M25 (résistance moyenne à 28 jours de 25 MPa et porosité de 15%) soumis à de la carbonatation *in situ* (site de vieillissement de Melun [11]).

Le modèle de Bakker [10] est simple d'emploi car il fournit une prédiction de la carbonatation naturelle sur la base d'assez peu de données d'entrée et à partir d'un algorithme facilement programmable. De plus, comparativement au modèle à front raide, il montre clairement l'importance des cycles d'humidification-séchage sur la carbonatation. Néanmoins, la modélisation du séchage que propose Bakker pose un problème majeur qui est que l'hypothèse selon laquelle le front de séchage est raide entre deux états d'humidité est clairement abusive [12].

4. MODELES NUMERIQUES DE CARBONATATION

Les points importants qu'un modèle de carbonatation doit comporter sont :

- Les effets cinétiques qui adoucissent le front de carbonatation et qui expliquent que le matériau puisse être partiellement carbonaté à l'aval de la profondeur détectée par projection de phénolphthaléine. Ces effets cinétiques sont très marqués pour les cristaux de portlandite, dont l'accessibilité est réduite au fur et à mesure du processus, du fait des dépôts de carbonate de calcium à leur surface [2,7]. Il a en plus été montré qu'il était peu approprié de modéliser la carbonatation de la portlandite en utilisant une cinétique macroscopique pour la réaction globale $\text{CO}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ et qu'il convenait d'approfondir les mécanismes de passage en solution du CO_2 , de dissolution de Ca(OH)_2 et de précipitation de CaCO_3 [2,7] ;
- Il est essentiel qu'une modélisation de la carbonatation décrive avec suffisamment de précision les interactions chimiques (à travers des équilibres et/ou des cinétiques) entre les espèces de la solution interstitielle pour que la prédiction de l'évolution du pH soit possible ;
- Le colmatage des pores est suffisamment marqué pour les matériaux à base de ciment CEM I pour qu'il soit intégré dans la modélisation [1,2]. Ce colmatage est lié à la baisse de la porosité et à la libération dans les pores de l'eau des hydrates ;
- La carbonatation des C-S-H ne peut pas être négligée, puisque ces hydrates représentent une partie significative de la matière carbonatable. De surcroît, leur carbonatation serait une des principales causes des modifications microstructurales.

Pour décrire convenablement la carbonatation naturelle, les modèles doivent aussi considérer :

- Les transferts hydriques pour prendre en compte les cycles de mouillage-séchage ;
- Les transferts ioniques qui, à l'échelle des temps de la carbonatation naturelle, justifient notamment que la carbonatation se poursuive dans des zones complètement saturées d'eau.

4.1 Revue des modèles numériques de carbonatation

Il existe plusieurs modèles numériques qui intègrent, de manière plus ou moins complète, ces différentes exigences, généralement selon une approche physico-chimique pour réduire le caractère empirique des prédictions.

Le modèle de Saetta et al. [13] permet de simuler la profondeur de carbonatation en tenant compte des transferts hydriques et thermiques dans le béton. Les auteurs considèrent la carbonatation de la portlandite avec une cinétique globale pour la

réaction $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. La vitesse de la réaction croît en fonction de la concentration en CO_2 et diminue avec le degré d'avancement, pour tenir compte du fait que la carbonatation s'autofreine au cours du processus. Les simulations numériques indiquent que le front de carbonatation n'est pas raide. Toutefois, en ne décomposant pas suffisamment le mécanisme de carbonatation, Saetta et al. ne peuvent pas prédire la chute du pH. De plus, les auteurs négligent la chute de porosité après carbonatation, la prise en compte du colmatage des pores n'ayant lieu qu'à travers l'augmentation de la teneur en eau liquide due à la libération de l'eau chimiquement liée à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [établi dans 2]. Il faut noter que Saetta et al. [14] ont ensuite élargi le champ d'application du modèle à des configurations géométriques à deux dimensions, comme au niveau de l'angle d'une structure. Plus tard, Steffens et al. [15] complètent la modélisation de Saetta et al. en améliorant la description des transferts hydriques. Ils introduisent notamment une loi de sorption analytique qui relie la teneur en eau à l'humidité relative des pores. En plus d'une simulation de la carbonatation naturelle d'éléments de structure 2D exposés à des conditions environnementales variables, le modèle est directement utilisé pour évaluer le risque réel de corrosion suivant l'état hydrique du matériau. Enfin, récemment, Saetta et Vitaliani [16] procèdent à une étude de sensibilité du modèle de Saetta et al. [13] en tenant compte de la variabilité des paramètres d'entrée. Il semble que ce sont les variations de la concentration en CO_2 dans l'atmosphère qui affectent le plus le taux de carbonatation.

Le modèle de Ishida et Maekawa [17] permet de simuler les fluctuations du pH en introduisant les équilibres en solution entre les espèces provenant de la dissolution-dissociation du CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-}), les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions hydroxydes (OH^-). Les auteurs choisissent d'attribuer une cinétique à la seule réaction de précipitation des carbonates de calcium CaCO_3 . Bien que cette démarche permette d'obtenir la propagation d'un front de carbonatation graduel en modulant la constante de vitesse de la loi de cinétique, elle ne semble pas judicieuse, puisqu'on admet généralement en chimie que la précipitation du carbonate de calcium est quasiment immédiate, comparativement aux processus de dissolution, tel celui de la portlandite. Par ailleurs, Ishida et Maekawa tiennent compte (sur les matériaux à base de CEM I) du colmatage des pores par la réduction de porosité provoquée par la carbonatation : ils utilisent à cet effet la loi de Saeki et al. [18] qui relie la réduction de porosité à la seule carbonatation de la portlandite, la carbonatation des C-S-H n'étant pas considérée. Cette description de la carbonatation, validée sur la base d'essais de carbonatation accélérée, est implantée dans le code de calculs DuCOM® [19] pour coupler la carbonatation avec l'évolution de l'hydratation et de la microstructure au cours de la prise du matériau, ainsi qu'avec les transferts hydriques.

Bary et Sellier [20] proposent quant à eux un modèle qui couple les transferts de CO_2 dans la phase gazeuse avec ceux de l'eau liquide et des ions calcium Ca^{2+} en solution aqueuse dans les pores. Comme la carbonatation repose sur une décalcification-dissolution de la matrice cimentaire due à la diminution de la concentration des ions Ca^{2+} dans la solution interstitielle (compte tenu de la précipitation de CaCO_3), Bary et Sellier utilisent un modèle chimique de lixiviation des hydrates [21] gouverné par la seule concentration en ions Ca^{2+} . Cette approche permet de prendre en compte la carbonatation de l'ensemble des phases hydratées :

la portlandite, les C-S-H, l'ettringite et le monosulfoaluminate. Toutefois, les auteurs n'indiquent pas comment relier la concentration en ions Ca^{2+} au pH. Ce modèle est appliqué sur un béton à base de CEM I, sous conditions de carbonatation accélérées. Barry et Sellier observent qu'un transport des ions Ca^{2+} , par diffusion en phase aqueuse et par convection dans le mouvement d'ensemble de l'eau liquide, se manifeste de la zone non carbonatée (riche en Ca^{2+}) vers la zone carbonatée (pauvre en Ca^{2+}), induisant de là un début de décalcification et donc d'augmentation de la porosité à l'aval du front de carbonatation, ce phénomène n'ayant jamais été observé expérimentalement à notre connaissance. Les auteurs introduisent une cinétique chimique (par commodité numérique) qui correspond à la précipitation de la calcite ; néanmoins la constante de vitesse utilisée est telle que la formation de calcite est quasi-instantanée. Sinon, les autres réactions chimiques (dissolution de la portlandite et des C-S-H) sont à l'équilibre. Cette quasi-absence de cinétique chimique se traduit par des fronts carbonatation relativement raides. Avec ce modèle, la formation de carbonate de calcium en zone carbonatée conduit à des variations importantes de porosité, voire à l'annulation de cette variable au droit du front de carbonatation.

Certains auteurs se sont attachés à considérer la présence de fissures dans leur modélisation de la carbonatation. Les microfissures diffuses (d'origine thermique, mécanique ou hydrique) peuvent être prises en compte indirectement à travers les propriétés du matériau (porosité, coefficient de diffusion, etc.), tandis que la diffusion du CO_2 dans les macrofissures peut être simulée avec une modélisation 2D. Isgor et Razaqpur [22] adoptent cette deuxième solution avec une modélisation par des éléments finis pour décrire la carbonatation, couplée aux transferts hydriques et thermiques, sur des structures fissurées. Ces auteurs montrent l'impact notable de la présence de macrofissures sur la pénétration de la carbonatation dont la profondeur peut être localement triplée.

Enfin, signalons le modèle de Miragliotta [23] qui tient compte des réactions d'hydratation et de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des C-S-H, ainsi que des caractéristiques porales (effet de paroi lié à une dessiccation précoce du parement ou au moins bon arrangement des granulats au voisinage d'un coffrage) et de composition (formulation, compacité) du matériau. Ce modèle traduit l'évolution temporelle de la profondeur de carbonatation dans des conditions de diffusion isothermes, lorsqu'un équilibre hydrique entre le matériau et milieu environnant est atteint. Cette relation ne suit pas rigoureusement une loi en racine carrée du temps puisqu'elle intègre un temps adimensionnel modifié qui prend en compte l'évolution temporelle de la porosité au cours des réactions chimiques d'hydratation et de carbonatation.

4.2 Modèle de carbonatation du LCPC [2,24,25]

Un modèle numérique de carbonatation a été développé au LCPC [2,24,25]. Les réactions chimiques traduisant la carbonatation de la portlandite (dissolution et dissociation du CO_2 , dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et précipitation de CaCO_3) sont écrites à l'échelle du pore, en faisant intervenir les surfaces réactives lorsque les réactions sont hétérogènes. L'originalité de ce travail est essentiellement d'introduire deux cinétiques chimiques pour les réactions les plus limitantes : une cinétique pour la dissociation de H_2CO_3 en phase aqueuse et une cinétique de dissolution de la

portlandite Ca(OH)_2 qui dépend fortement de la réduction d'accessibilité liée à la formation de carbonates de calcium. La carbonatation des C-S-H est également prise en compte, mais par contre de manière macroscopique sans intégrer la phase de dissolution de cet hydrate. Le modèle est calé sur les résultats de carbonatation accélérée d'une pâte de ciment à partir de deux paramètres cinétiques estimés comme étant dépendants uniquement de la nature du ciment. Les lois de transport du CO_2 , de l'eau liquide et des ions en solution et les bilans de matière sont écrits à l'échelle macroscopique. Le colmatage des pores au cours du processus de carbonatation est pris en compte dans le modèle, compte tenu de la réduction de porosité et de l'apport d'eau libre par carbonatation, phénomènes qui ont été identifiés expérimentalement et corrélés à l'évolution de la composition chimique du matériau dans [2,26]. Ainsi, la réduction de porosité est décrite à partir d'un bilan de volume de la phase solide où les variations de volume molaire de Ca(OH)_2 et des C-S-H sont respectivement de 4 et 13 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (par mole de CaCO_3 formé). En outre, il a été montré que seul la carbonatation de Ca(OH)_2 est à l'origine d'une libération d'eau de structure sous forme d'eau libre, correspondant à une mole d' H_2O produite par mole de Ca(OH)_2 consommée.

La figure 5 illustre les profils de Ca(OH)_2 prédits par le modèle du LCPC à différentes échéances de carbonatation accélérée (teneur en CO_2 de 50% et humidité relative de 53%) d'une pâte de ciment (E/C = 0,45, ciment CEM I 52,5 PM ES CP2). On juxtapose le profil expérimental déduit de mesures par analyse thermogravimétrique (ATG) avec le profil numérique à l'issue de 14 jours d'essai accéléré. Les profils numériques de teneur en CaCO_3 de cette même pâte de ciment sont indiqués sur la figure 6. Les profils numériques sont cohérents avec les profils expérimentaux obtenus par ATG. Le figure 7 représente les profils de pH prédits à l'issue de l'essai accéléré sur cette même pâte de ciment. On associe à la profondeur pour laquelle la valeur du pH est de 9 la profondeur de carbonatation déduite par projection de phénolphthaléine. Une comparaison entre profondeurs calculées et profondeurs mesurées par projection de cet indicateur coloré de pH est donnée sur la figure 8 en fonction de la racine carrée du temps. On note qu'un certain temps est nécessaire pour suffisamment carbonater la surface du matériau exposée à l'atmosphère carbonique et ainsi permettre une chute du pH en dessous de 9 (correspondant au virage de la phénolphthaléine). Ce phénomène a une origine cinétique qui s'explique par le fait qu'un certain temps est nécessaire pour initier la propagation du phénomène de dégradation.

La figure 9 illustre les profondeurs de carbonatation prédites et mesurées par projection de phénolphthaléine sur trois bétons : M25 (E/C = 0,84, résistance moyenne à 28 jours de 25 MPa et porosité de 15%), M40 (0,62, 14%, 40MPa) et M50 (0,48, 13% et 50MPa), formulés à partir du même ciment que la pâte pré-décrite.

Ce modèle est calibré et validé à partir d'essais accélérés de carbonatation pour lesquels la concentration en CO_2 et les conditions hydriques sont très différentes de ce qui est observé *in situ*. En conditions naturelles, la concentration en CO_2 est en effet 1500 fois plus faible et des cycles d'humidification - séchage sont possibles. Le modèle développé permet déjà de prendre en compte les cycles d'humidification –

séchage, il convient donc maintenant de confronter des résultats de simulation de carbonatation naturelle avec des données recueillies sur site.

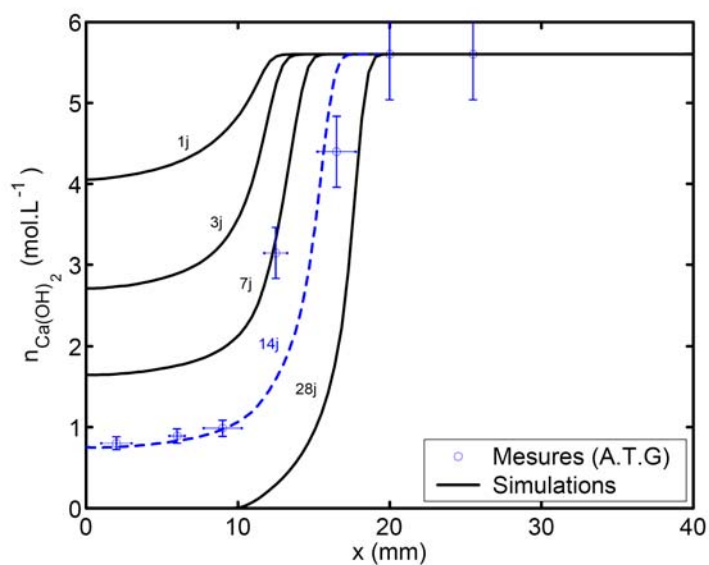


Figure 5. Profils calculés de teneur en portlandite après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 et profil mesuré (ATG) à l'échéance de 14 jours.

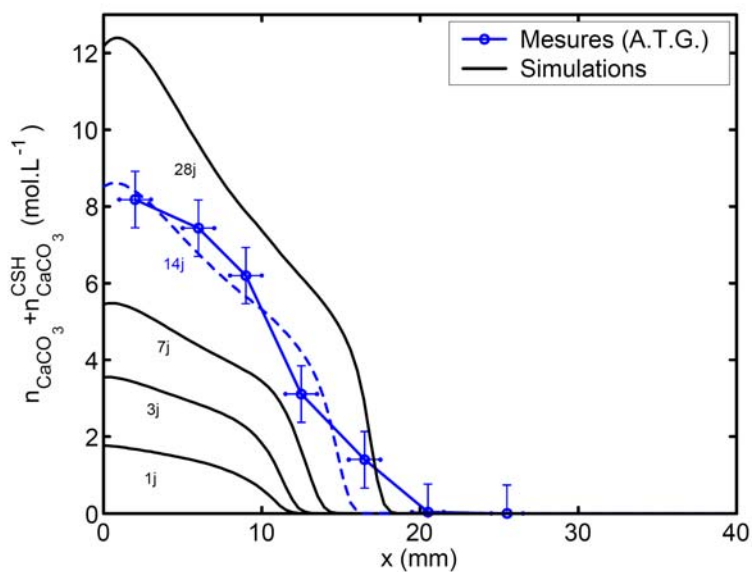


Figure 6. Profils calculés de teneur totale en carbonates de calcium après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment et profil mesuré par A.T.G.-A.C. à l'échéance de 14 jours.

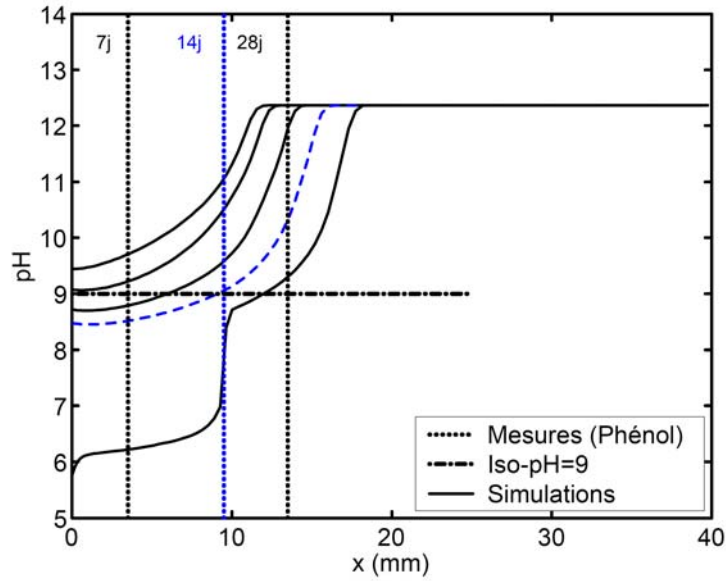


Figure 7. Profils de pH calculés après 1, 3, 7, 14 et 28 jours de carbonatation accélérée de la pâte de ciment C45 et profondeurs de carbonatation mesurées par projection de phénolphthaléine aux échéances de 7, 14 et 28 jours.

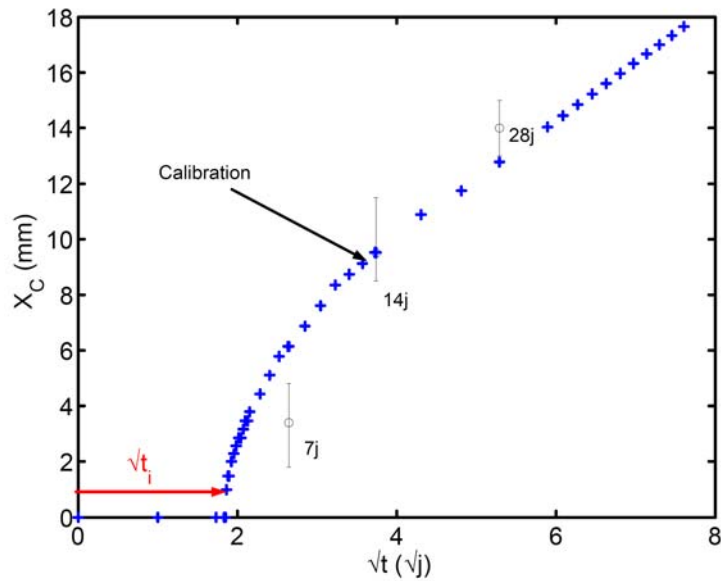


Figure 8. Profondeur de carbonatation X_C calculée et mesurée par projection de phénophtaléine en fonction de la racine carrée du temps pour la pâte de ciment.

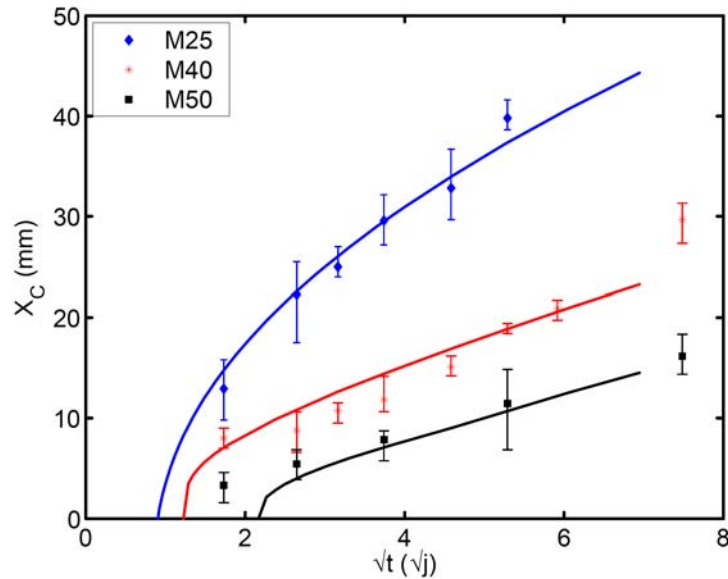


Figure 9. Profondeur de carbonatation X_C calculée et mesurée par projection de phénophtaléine en fonction de la racine carrée du temps pour les trois bétons M25, M40 et M50.

5. CONCLUSIONS

Il convient pour compléter les modèles de carbonatation développés jusqu'à présent d'intégrer dans ces derniers l'influence de la fissuration sur le progression du phénomène. Il est établi dans la littérature, notamment par Castel et al. [27,28], que la fissuration des matériaux cimentaires (sous l'effet de chargements et/ou de contraintes de traction générées par les retraits thermique, d'autodessiccation et de dessiccation) facilite la pénétration du CO_2 et peut réduire drastiquement la durée de vie des structures armées. La description géométrique de la microfissuration (en termes de densité, de largeur et de profondeur) est délicate. C'est pourquoi, elle pourrait être intégrée dans des paramètres macroscopiques tels que la porosité du matériau (dont dépendent les coefficients de diffusion effectifs du CO_2 et des ions en solution) et la perméabilité à l'eau liquide. En ce qui concerne la macrofissuration, une description géométrique directe de la fissure est indispensable, ce qui impose de mettre en oeuvre numériquement notre modèle sur des configurations à deux dimensions. Un couplage entre ce modèle de carbonatation et le modèle probabiliste de fissuration discrète développé par Rossi et al. [29] est d'ailleurs prévu dans le cadre des futures opérations de recherche du LCPC (2006 - 2009) : « Mesure de l'impact de la fissuration du béton sur le comportement mécanique et la durabilité des structures en composites cimentaires ».

Les fortes incertitudes qui pèsent sur la détermination des données d'entrée des modèles (indicateurs de durabilité), leur caractère aléatoire (lié à la nature hétérogène du matériau béton) et la variabilité des conditions environnementales (teneur en CO_2 dans l'atmosphère, humidité relative et température) impose d'accompagner les modèles de carbonatation d'une démarche probabiliste qui consisterait à systématiquement assortir les prédictions d'intervalle de confiance. Cet aspect sera traité prochainement avec l'opération du LCPC (2006 - 2009) « Approche performantielle et probabiliste de la durée des ouvrages en béton armé ».

6. REFERENCES

- [1] Ngala V.T., Page C.L., Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes, *Cement and Concrete Research* **27**(7) (1997) 995-1007.
- [2] Thiery M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques, *Etudes et recherches des laboratoires des ponts et chaussées OA52*, 2006, 338p.
- [3] Baroghel-Bouny V., 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 œuvre d'une approche performantielle sur la base d'indicateurs de durabilité. Association Française du Génie Civil, 2004.
- [4] Tuutti K., Corrosion of steel in concrete, Swedish Cement and Concrete Institute, Stockholm, 1982.
- [5] Parrott L.J., A review of carbonation of concrete. Cement and Concrete Association, 1987.
- [6] Daimon M., Akiba T., Kondo R., Through pore size distribution and kinetics of the carbonation reaction of portland cement mortars, *Journal of the American Ceramic Society* **54**(9) (1971) 423-428.
- [7] Thiery M., Villain G., Dangla P., Platret G., Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials : effects of the chemical kinetics, *Cement and Concrete Research* (soumis en 2006).
- [8] Papadakis V.G., Vayenas C.G., Fardis M.N, Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chemical Engineering Science* **46**(5/6) (1991) 1333-1338.
- [9] Villain G., Thiery M., Platret G., Measurement methods of carbonation profiles in concrete : thermogravimetry, chemical analysis and gammadensitometry, *Cement and Concrete Research* (soumis en 2006).
- [10] Bakker R.F.M, Model to calculate the rate of carbonation in concrete under different climatic conditions. Rapport technique, CMIJ bv Laboratorium, Imuiden, Hollande, 1993.
- [11] Baroghel-Bouny V., Gawsewitch J., Belin P., Ounoughi K., Arnaud S., Olivier G., Bissonnette, B., Vieillissement des bétons en milieu naturel : une expérience pour le XXI^e siècle - IV - Résultats issus des prélèvements effectués sur les corps d'épreuve de différents sites aux premières échéances. *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **249** (2004) 49-100.
- [12] Mainguy M., Coussy O., Eymard R., 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*, 1999.
- [13] Saetta A.V., Schrefler B.A., Vitaliani R., The carbonation of concrete and the mechanism of moisture, heat and carbon dioxide flow through porous materials. *Cement and Concrete Research* **23**(4) (1993) 761-772.
- [14] Saetta A. V., Schrefler B. A., Vitaliani R., 2-D model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials. *Cement and Concrete Research* **25**(8) (1995) 1703-1712.
- [15] Steffens A., Dinkler D., Ahrens H., Modeling carbonation for corrosion risk prediction of concretes structures. *Cement and Concrete Research* **32**(6) (2002) 935-941.
- [16] Saetta A.V., Vitaliani R.V., Experimental investigation and numerical modeling of carbonation process in reinforced concrete structures. *Cement and Concrete Research* **34** (2004) 571-579.
- [17] Ishida T., Maekawa K., Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory. *Concrete Library of J.S.C.E.* **47**(648) (2000) 131-146.
- [18] Saeki T., Ohga H., Nagataki S., Mechanism of carbonation and prediction of carbonation process of concrete. *Concrete Library of J.S.C.E.* **12**(414) (1991) 23-36.

- [19] Maekawa, K., Ishida, T., Modeling of structural performances under coupled environmental and weather actions. *Materials and Structures / Matériaux et Constructions* **35** (2002) 591-602.
- [20] Bary B., Sellier A., Coupled moisture-carbon dioxide-calcium transfer model for carbonation of concrete. *Cement and Concrete Research* **34**(10) (2004) 1859-1872.
- [21] Adenot F., Durabilité des bétons : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- [22] Isgor O.B., Razaqpur A.G., Finite element modeling of coupled heat transfer, moisture transport and carbonation processes in concrete structures. *Cement and Concrete Composites* **26** (2004) 57-73.
- [23] Miragliotta R., Modélisation des processus physicochimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués - Prise en compte des effets de parois. Thèse de doctorat, Université de La Rochelle, 2000.
- [24] Thiery M., Dangla P., Villain G., Platret G., Massieu E., Druon M., Baroghel-Bouny V., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires. *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées* **252-253** (2004) 153-187.
- [25] Thiery M., Dangla P., Villain G., Platret G., Modelling of coupled CO₂-H₂O-ions transports and chemical reactions of carbonatation in concrete. In Abousleiman, Cheng et Ulm, éditeurs : *Poromechanics - Biot Centennial (1905-2005)*, pages 807-812, U.S.A, Oklahoma City (OK). Taylor and Francis Group, London, 2005.
- [26] Thiery M., Villain G., Platret G., Effect of carbonation on density, microstructure and liquid water saturation of concrete. In Lange, D. A., Scrivener, K. L. et Marchand, J., éditeurs : *Advances in Cement and Concrete*, pages 481-490, Copper Mountain, Colorado, U.S.A. Engineering Conferences International (E.C.I.).
- [27] Castel A., François R., Arliguie G., Effect of loading on carbonation penetration in reinforced concrete elements. *Cement and Concrete Research* **29** (1991) 561-565.
- [28] Castel A., Arliguie G., Chaussadent T., Baroghel-Bouny V., La microfissuration superficielle a-t-elle une influence sur la profondeur de carbonatation des bétons ? *Revue Française du Génie Civil* **5**(2-3) (2001) 231-248.
- [29] Rossi P., Wu X., Probabilistic model for material behaviour analysis and appraisal of concrete structures. *Magazine of Concrete Research* **44**(161) (1992) 271—280.