

Université de La Rochelle – UFR Science-
Laboratoire d'Étude des Phénomènes de Transfert et de l'Instantanéité :
Agroindustrielle et Bâtiment

Étude de la cinétique de carbonatation accélérée du béton



Présenté par

Lisa Oksri NELFIA

**TNCR (Techniques Nouvelles Construction pour la
Réhabilitations), France**

Encadré par

Philippe TURCRY

Akli Massi YOUNSI

Pour l'obtention du
MASTER 2 de Génie Civil
Stage soutenue le 27 juillet 2011

RÉSUMÉ

Nom : Lisa Oksri Nelfia

Programme d'études : Civil Engineering – Universitas Indonesia and
Technique Nouvelle Constructions et Réhabilitations (TNCR)
Université de la Rochelle

Titre : Étude de la cinétique de carbonatation accélérée du béton

La carbonatation atmosphérique est un des facteurs parmi les plus importants afin de déterminer la durabilité du béton armé. Elle repose sur l'action du CO_2 de l'atmosphère qui diffuse à travers le béton et se dissout en acide au contact de la solution interstitielle. Cette acidification du milieu induit une dissolution de la portlandite qui constitue la réserve de basicité du béton. La baisse du pH, d'une valeur de l'ordre de 13 à une valeur inférieure à 9, peut conduire à la corrosion des aciers du béton armé qui ne sont passivés et protégés qu'en milieu fortement basique.

L'objectif de stage est étude de la cinétique de carbonatation accélérée avec la norme française (NF P18-458). Une série d'analyses thermogravimétriques ainsi que des analyses en atmosphères contrôlées seront réalisés en laboratoires. Le but de ces expériences sera avant tout de comprendre dans quel milieu spécifique la carbonatation est elle la plus importante, et quels sont les facteurs (teneur de CO_2 , humidité) qui accélèrent cette dernière.

réalisées sur plusieurs pâtes de ciment à base de CEM I Ref 1, cette expérimentation permet de comprendre les mécanismes physico-chimiques, de déterminer les conséquences de la carbonatation des matériaux, de calibrer et enfin de valider le modèle diffusion gaz de CO_2 qui diffuse dans le béton proposé à partir d'essais de carbonatation accélérée. Il sera présenté dans un premier temps les résultats de l'ATG (analyse thermogravimétrique), Enfin, ce travail a permis d'avancer significativement dans l'analyse des processus de dégradation du béton notamment la carbonatation. On a pu dans la plupart des cas faire ressortir les effets de la carbonatation sur la microstructure et quelques propriétés de transfert du béton.

Mots clefs

Bétons, carbonatation accélérée, portlandite, analyse thermogravimétrique, profils, diffusion, humidité relative, analyse chimique, modélisation diffusion gaz CO_2

Abstract

Atmospheric carbonation is one of the most important factors to determine the durability of reinforced concrete. It is based on the action of CO₂ from the atmosphere diffuses through the concrete and acid dissolves on contact with the pore solution. The acidification of the medium induces dissolution of portlandite, which is the reserve alkalinity of the concrete. The decrease in pH, a value of about 13 to a value less than 9, can lead to corrosion of steel reinforced concrete that is passed and protected in strongly basic medium.

The goal of course is study of the kinetics of accelerated carbonation with the French standard (NF P18-458). A series of thermogravimetric analysis and analysis will be conducted in controlled atmospheres in the laboratory. The purpose of these experiments will be primarily to understand what specific medium carbonation is it the most important, and what factors (CO₂ content, humidity) that accelerate it.

Performed on several cement pastes containing CEM I Ref 1, this experiment provides insight into the physicochemical mechanisms to determine the effects of carbonation of materials calibrate and then validate the model release CO₂ gas that diffuses into proposed concrete from tests of accelerated carbonation. It will be presented at first the results of TGA (thermal gravitational analysis). Finally, this work has helped to advance significantly in the analysis of concrete degradation processes including carbonation. It has been in most cases to highlight the effects of carbonation on the microstructure and some transfer properties of concrete.

Keywords: Concrete, accelerated carbonation, portlandite, thermogravimetric, analysis, profiles, distribution, relative humidity, chemical analysis, modeling CO₂ gas diffusion.

Introduction générale

La carbonatation atmosphérique est un des facteurs parmi les plus importants de la durabilité du béton armé. Dans le système "béton armé", constitué du béton et des armatures en acier, la forte alcalinité ($\text{pH} \approx 13$) de la solution interstitielle contenue dans les pores permet la formation d'une couche passivante d'oxydes et d'hydroxydes de fer qui protège les aciers de la corrosion.

La carbonatation est un phénomène de vieillissement naturel qui concerne tous les bétons. Elle correspond à la transformation progressive d'essentiellement un des composés du béton durci, la portlandite en calcite, au contact du dioxyde de carbone contenu dans l'air et en présence d'humidité. Cette transformation s'accompagne d'une diminution du pH. La caractérisation de la résistance de carbonatation accélérée phénomène est lente. En laboratoire l'accélération de la carbonatation est pratique en France avec un teneur volumique CO_2 de 50%. (Mod. Op. AFPC-AFREM.1998).

Cependant, certaines espèces chimiques délétères, provenant du milieu environnant, peuvent traverser la barrière physique que constitue le béton d'enrobage, en perturber la stabilité chimique et de passiver les armatures. La carbonatation du béton par le dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère et la pénétration des ions chlorure, provenant des eaux de mer ou des sels de déverglaçage, sont les deux principales causes de ce phénomène. 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.

Une des conséquences principales de la carbonatation est de favoriser la corrosion des armatures, lorsque le front de carbonatation les atteint. En effet, les armatures, passivées dans le béton sain de fort pH, ne sont plus protégées dans le béton carbonaté. Quand le processus de dégradation est fort, la rouille provoque l'éclatement du béton d'enrobage et laisse apparaître, à partir d'épaufrures, les armatures oxydées.

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 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 sont potentiellement bénéfiques, car ils obturent partiellement les pores du béton et augmentent sa résistance à la diffusion d'agents agressifs, tels que le CO_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. Ceci nécessite au préalable de connaître l'évolution du pH dans la profondeur du matériau.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à mesurer ces paramètres de durabilité sur carbonatés et non carbonatés afin de tenter de mettre en évidence l'influence de la carbonatation accélérée sur humidité relative, cure et sur certaines propriétés de transfert du béton.

Chapitre 1

Synthèse bibliographique sur la carbonatation accélérée du béton

1.1 Introduction

La carbonatation atmosphérique est un des facteurs de dégradation les plus importants de la durabilité du béton armé.

Elle repose sur l'action du dioxyde de carbone (CO_2) de l'atmosphère qui se diffuse à travers le béton et se dissout au contact de la solution interstitielle.

Ce phénomène entraîne l'acidification du milieu qui conduit à une dissolution des hydrates constituant la réserve de basicité du béton. Le pH chute alors d'une valeur, de l'ordre de 13, à une valeur inférieure à 9.

Les conséquences de cette baisse du pH sur la corrosion des aciers sont désastreuses. En effet, dans un béton non carbonaté, les oxydes et les hydroxydes de fer confèrent aux armatures une protection à l'égard de la corrosion par l'oxygène en présence d'eau. Le maintien de cette protection est conditionné par un pH élevé.

En ce qui concerne la carbonatation du béton, le processus de dégradation est accéléré en laboratoire en plaçant des échantillons, préalablement partiellement séchés, dans une enceinte contenant une teneur en dioxyde de carbone (CO_2) plus élevée (de 1 % à 50 %) que celle naturellement présente dans l'atmosphère (0,03 % à 0,1 %) selon l'environnement.

La carbonatation est donc accélérée à la fois par l'augmentation de la teneur en CO_2 et par le prétraitement par séchage.

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 moyenne de 0,035 % (en volume). En laboratoire l'accélération de la carbonatation est pratiquée en France avec une teneur volumique en CO_2 de 50, conformément à la norme XP P 18-458.[\[38\]](#)

En raison de l'absence d'échanges gazeux, les bétons immergés ne carbonatent pas. On peut remarquer que des manifestations de carbonatation peuvent survenir sur des faces inférieures de béton lors de climatisation et l'humidification de l'air ambiant. Les photos de la figure I.1. illustrent des cas de dégradation au phénomène de carbonatation [\[39\]](#).



Figure I.1. Photos présentant le cas d'une carbonatation atmosphérique [39]

1.2 Les réactions chimiques de carbonatation du béton

Le dioxyde de carbone (CO_2) présent dans l'air pénètre sous forme gazeuse dans le béton par le réseau poreux ou par les fissures.

En présence d'eau (qui existe au moins dans les pores les plus petits), il provoque une réaction chimique dite de carbonatation avec la pâte de ciment hydratée. Cette réaction transforme les produits d'hydratation, notamment l'hydroxyde de calcium (Portlandite) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, en carbonate de calcium ou calcaire CaCO_3 .

Cette dernière substance très peu soluble dans l'eau, entraîne une baisse du pH de l'eau des pores jusqu'à une valeur d'environ 9. La réaction de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ du béton avec le CO_2 est appelée carbonatation du béton. La carbonatation fait intervenir la chaîne de réactions suivantes :

- Dissolution du CO_2 dans l'eau :

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$$

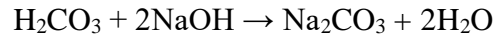
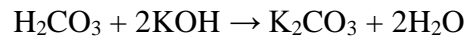
$$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

$$\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$$
- Réaction de l'acide carbonique avec la Portlandite

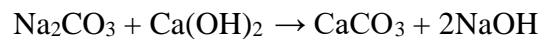
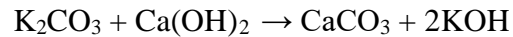
$$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$$

L'une des conséquences de la consommation de la réserve basique que constitue la Portlandite est une baisse du pH de la solution interstitielle du béton (initialement compris entre 12,5 et 13,5) par libération des ions H_3O^+ , jusqu'à des valeurs voisines de 9, d'où une dépassivation de l'acier d'armature.

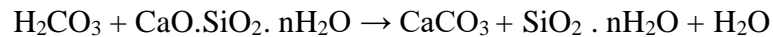
Il est à noter qu'en présence de bases alcalines (NaOH, KOH) la solubilité de la chaux est relativement faible et que la réaction est ralentie. Cependant, les bases alcalines peuvent, elles aussi, se carbonater :



La carbonatation des bases alcalines augmente la solubilité de la chaux qui peut alors se carbonater en plus grande quantité :



La carbonatation altère également les hydrates de la pâte de ciment durcie (silicates et aluminates). Dans le cas des C-S-H, ceux-ci peuvent évoluer jusqu'à aboutir à un matériau amorphe de type gel de silice [DUN 89] :



La PORTLANDITE est le composé qui se carbonate le plus rapidement mais les autres composés hydratés (aluminates et silicates de calcium) sont aussi sensibles à l'attaque par le CO_2 et produisent également de la calcite.

La figure I.2 représente de manière schématique la succession des réactions élémentaires précédentes [3]:

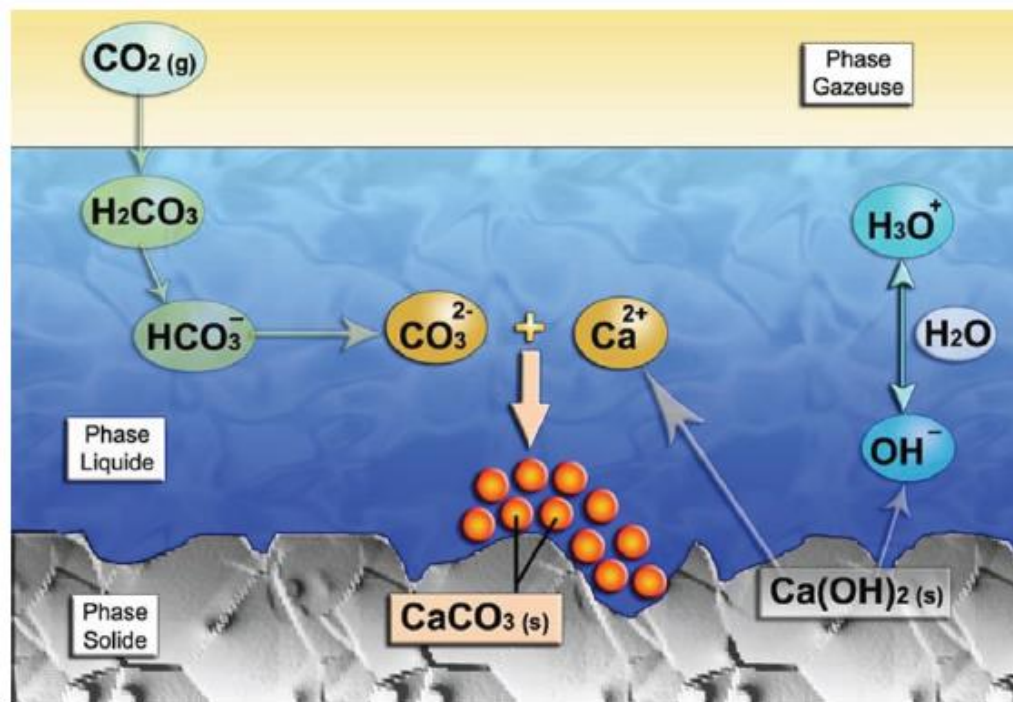


Figure I.II. mécanisme de carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, d'après [3]

La présence de liquide interstitiel, en quantité suffisante dans la porosité du béton, permet au CO₂ présent dans l'atmosphère sous forme gazeuse de se dissoudre pour former des ions CO₃²⁻ en entraînant une diminution de pH du milieu. Ces ions carbonatés se combinent ensuite aux ions Ca²⁺ provenant de la dissolution de la Portlandite pour former de la calcite CaCO₃ et de l'eau [3].

1.3 Pénétration et diffusion du CO₂ dans le matériau du béton.

La teneur en eau du béton influence énormément la carbonatation. En effet, le phénomène de carbonatation nécessite que le CO₂ se dissolve dans l'eau pour réagir avec la pâte de ciment durcie mais le transport de ce gaz à travers la porosité du béton est plus facile lorsque le béton est sec. La vitesse de carbonatation est alors plus rapide pour une humidité relative interne du béton voisine de 60 % à 70 % [40]

Après leur décoffrage, s'ils sont exposés à l'air libre, les matériaux à base de ciment perdent progressivement une partie de leur eau de gâchage (eau libre). Des canalicules, des pores ouverts plus ou moins remplis d'eau se forment, par où l'air atmosphérique pourra pénétrer. Entrant dans la composition de l'air qui pénètre dans le matériau, le CO₂ atmosphérique (à une concentration moyenne de 300 ppm dans air non pollué) diffuse dans l'espace poreux des matériaux cimentaires. La porosité quant à elle caractérise la diffusion du dioxyde de carbone dans le matériau, sous forme gazeuse ou liquide après sa dissolution dans la solution interstitielle des pores.

1.4 Paramètres influençant la carbonatation

La carbonatation du béton est un phénomène lent. La vitesse dépend de nombreux paramètres.

1.4.1 Influence de l'humidité relative de l'air

La vitesse de progression du front de carbonatation dépend des caractéristiques du matériau (porosité, nature du ciment, etc..) l'humidité relative du milieu environnant, qui détermine la teneur en eau du béton [24], est également un paramètre fondamental. Quand l'humidité relative augmente, la fraction de pores remplis d'eau augmente également et gêne ainsi la diffusion du gaz CO₂ qui est environ 10000 fois plus faible en phase liquide qu'en phase gazeuse (de l'ordre de 10⁻¹² m².s⁻¹, contre 10⁻⁸ m².s⁻¹) [24]. En conséquence, la vitesse de pénétration est réduite. De même, une faible humidité relative ralentit la dissolution du CO₂ par manque d'humidité et donc le processus de carbonatation.

Pour que la carbonatation soit maximale, l'humidité relative doit être :

- Suffisamment faible pour qu'une phase gazeuse connectée permettant la diffusion du CO₂ gazeux soit présente ;
- Suffisamment importante pour que la réaction de carbonatation proprement dite puisse avoir lieu en phase aqueuse. En effet, la carbonatation de la Portlandite passe inévitablement par la rencontre des cations Ca²⁺, provenant de la dissolution du CO₂ dans l'eau.

La carbonatation est donc maximale lorsque l'humidité relative a une valeur modérée, c'est-à-dire lorsqu'elle est comprise entre 40% et 60% [25], où entre 40 et 80 % [26], [27] voire entre 84 et 92 % [28], selon les auteurs (figure I.3.)

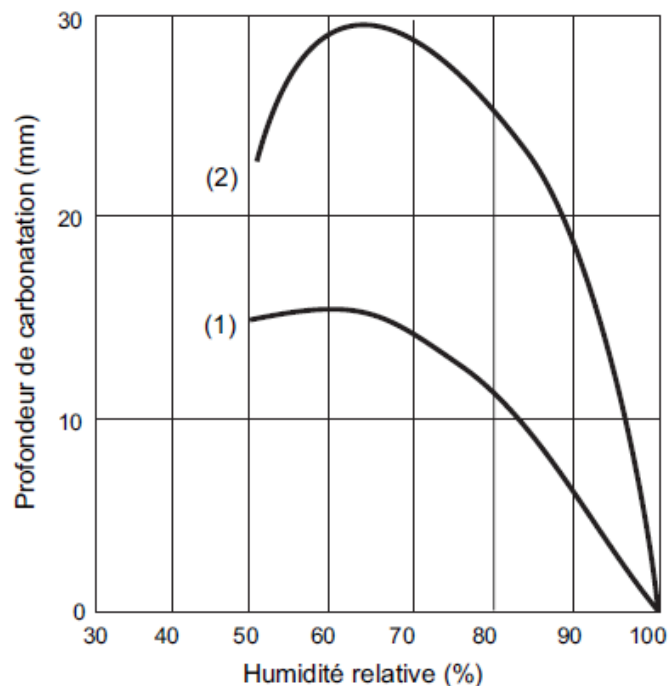


Figure I.3. Influence de l'humidité relative sur la profondeur de carbonatation
 Courbe 1, E/C = 0,6 ; courbe 2, E/C = 0,8 à 20°C, d'après [25]

La carbonatation ne se produit pratiquement pas dans un béton totalement sec ou complètement saturé en eau. Elle est maximale pour des humidités relatives de l'ordre de 65 %, valeurs courantes dans les climats tempérés.

D'après [33] l'humidité relative de l'air ambiant joue un rôle important car elle influence la teneur en eau du béton. Dans un béton où les pores sont remplis d'eau, la carbonatation est lente car le béton devient peu perméable au gaz carbonique. A basse humidité, la vitesse de carbonatation diminue également. La réaction chimique est vraisemblablement favorisée par la présence d'une certaine quantité d'eau. La vitesse de carbonatation relative d'un béton en équilibre avec l'atmosphère ambiante est montrée dans la figure I.4. [5]

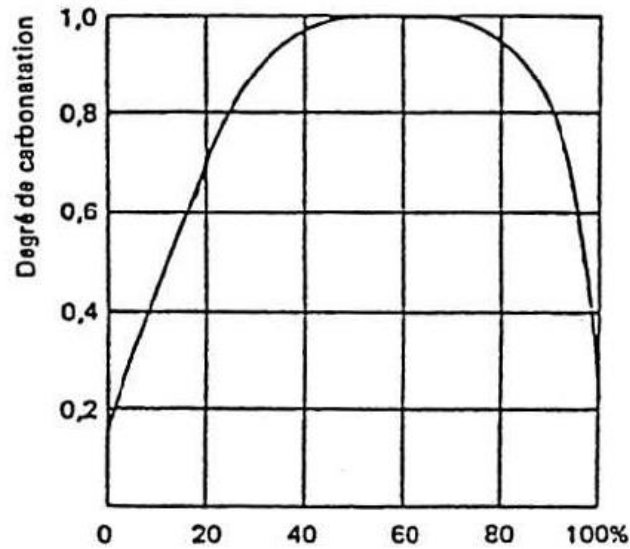


Figure I.4. Vitesse de carbonatation en fonction de l'humidité relative [5]

1.4.2 Conditions de cure

Une cure inadaptée conduit à une hydratation insuffisante de la couche superficielle de béton par manque d'eau ce qui augmente la porosité et, par conséquent, la sensibilité à la carbonatation. La réduction du temps de cure peut donc avoir des conséquences néfastes à long terme alors qu'une cure humide prolongée limite la profondeur de carbonatation. En pratique, l'effet de la cure est particulièrement sensible dans les premiers jours.

La figure I.5. Montre l'influence des conditions de cure sur la carbonatation. De manière générale, la réduction du temps de cure accroît de façon significative la profondeur de carbonatation.

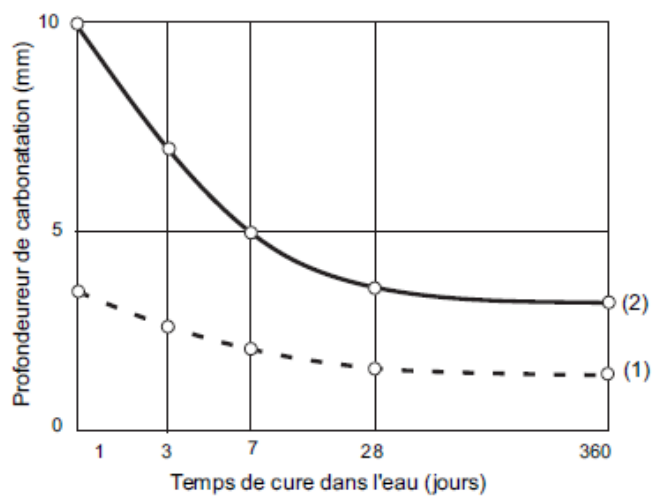


Figure I.5. Influence de la cure sur la profondeur carbonatée, d'après [29]

1.4.3 Rapport E/C

Les courbes de la figure I.6. Illustrent l'influence du rapport E/C sur la profondeur de carbonatation.

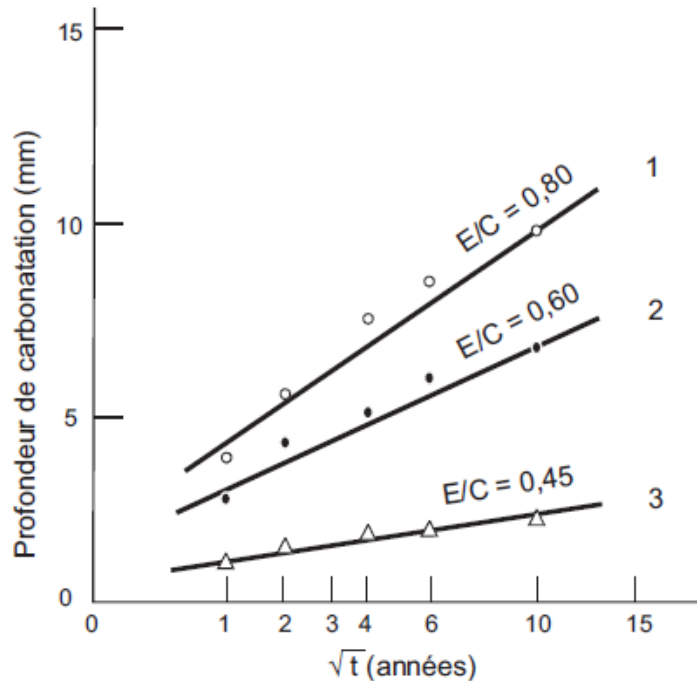


Figure I.6. Évaluation de la profondeur carbonatée en fonction de la racine carrée du temps, d'après [30]

La relation linéaire entre la profondeur de carbonatation et la racine carrée du temps est observée expérimentalement confirmant ainsi que la diffusion est le phénomène dominant dans le processus de carbonatation et ce dans une large gamme de rapport E/C.

1.4.4 Dosage en ciment

D'après [31], l'influence du dosage en ciment sur la profondeur de carbonatation de bétons préparés avec du CEM I et conservés à 20 °C et 50 % HR pendant 5 ans. On constate que la profondeur carbonatée est d'autant plus faible que le dosage en ciment est important car la porosité du béton, et donc la diffusion, sont réduites (voir figure I.7.)

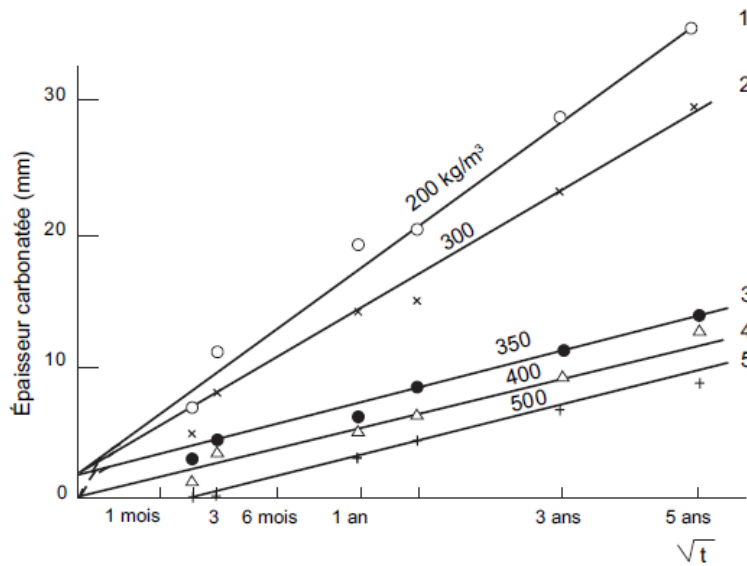


Figure I.7. relation entre épaisseur carbonatée et dosage en ciment, d'après [31]

Les éprouvettes sont de 7 x 7 x 28 cm de béton préparé avec du CEM I et des granulats 0/20 mm, de même maniabilité, conservées à 20 °C et 50 % HR pendant 5 ans. Les courbes 1 à 5 correspondent à des dosages en ciment respectifs de 200, 300, 350, 400 et 500 kg/m³. On en retire afin que les bétons fabriqués aient la même maniabilité, l'épaisseur carbonatée étant d'autant plus faible que le dosage en ciment est plus élevé.

1.1 Conséquences de la carbonatation sur la structure du matériau

Lorsque les armatures sont proches de la surface du béton, la formation de rouille peut provoquer la fissuration ou l'éclatement du béton superficiel.

Ces types de dégâts sont actuellement assez bien connus, car malheureusement trop répandus.

Il est toutefois un autre inconvénient dont les conséquences négatives sont heureusement plus rares et en général moins graves : c'est le retrait de carbonatation. Lorsque le ciment réagit avec le gaz carbonique, il y a neutralisation des composés basiques et diminution de volume.

Cette diminution de volume se traduit par un retrait qui est aussi à l'origine de craquelures et de fissures superficielles. La carbonatation artificielle, avec des concentrations élevées en CO₂ et sous haute pression, permet de stabiliser la structure de certains produits à base de ciment. Elle est utilisée industriellement.

Les méfaits du retrait de carbonatation ne doivent pas être surestimés. En effet, il s'agit normalement d'un phénomène lent ou très lent pour les bétons de qualité. Par contre, les bétons médiocres qui sont déjà sujets à d'autres attaques subissent encore les méfaits de la carbonatation qui joue alors parfois un rôle primordial dans certaines dégradations.

1.1.1 Risque de corrosion

La carbonatation des bétons et mortiers est un phénomène qui n'altère pas leurs propriétés, bien au contraire : la résistance mécanique, la dureté augmentent, la perméabilité aux gaz et aux liquides diminue, les hydroxydes solubles sont transformés en carbonates. Cependant, si le béton est armé, la carbonatation du matériau qui enrobe l'acier d'armature supprime l'immunité dont bénéficie ce dernier. Les aciers peuvent alors se corroder et ainsi limiter la capacité portante des éléments en béton armé [8].

Dans les bétons, la corrosion des armatures peut être initiée par deux facteurs distincts :

- La carbonatation du béton d'enrobage au contact du CO₂ atmosphérique.
- La pénétration de chlorures depuis le milieu environnant (milieu marin, utilisation de sels de déverglaçage, milieux industriels particuliers)

Pendant le durcissement du béton, l'acier métallique enrobé par la pâte de ciment hydraté réagit avec l'eau et forme rapidement sur celui-ci une fine couche d'oxyde passif "(hydroxydes de fer "ferrite" [Fe(OH)₂] et hydroxyde de calcium [Ca(OH)₂]" qui adhère fortement à la surface de l'acier et lui confère une protection totale à l'égard de toute réaction avec l'oxygène et l'eau (c.-à-d. à l'égard de la formation de rouille ou de corrosion). Cet état de l'acier est connu sous le nom de passivation. La pérennité de cette passivation est conditionnée par un pH suffisamment élevé de la solution interstitielle en contact avec la couche passivante.

La carbonatation progressive s'accompagne d'une diminution du pH de la solution interstitielle dans la pâte du ciment durci qui passe d'une valeur de l'ordre de $\approx 12,6$ à 13 à une valeur inférieure à 9 comme l'illustre la figure I.8 montrant l'action du CO₂ sur une paroi de béton.

Lorsque le front de carbonatation atteint les armatures, celles-ci sont « dépassivées », le film est détruit. La corrosion des armatures peut se développer. Il faut noter que la carbonatation n'altère pas forcément les propriétés mécaniques et de transfert du béton, il semble même qu'elle les améliore dans certains cas. En fait, elle met en danger uniquement les armatures si elles sont atteintes par le front de carbonatation [1].

Lors de sa formation, la rouille foisonne et fait éclater l'épiderme du béton (rupture de l'enrobage) déplaçant du même coup le front de carbonatation et la figure I.9. montre l'attaque de l'acier par la rouille à la suite du phénomène de carbonatation.

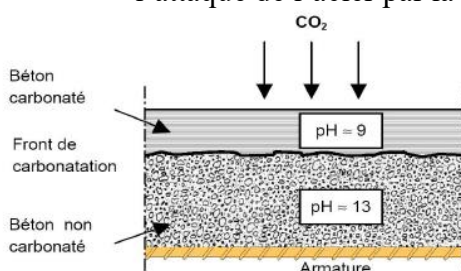


Fig I.8. Action de la carbonatation [1]

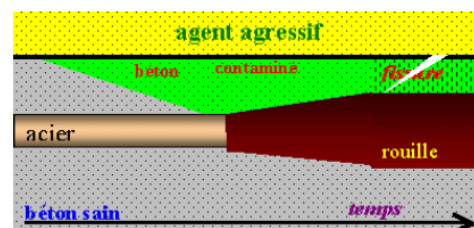


Fig I.9. Phénomène de corrosion suite à la Carbonatation en fonction du temps [1]

A partir d'une distance de 25 à 30 mm à l'intérieur du béton il n'y a plus d'échange gazeux grâce aux dépôts de calcaire de la pâte du ciment, le pH reste stable à une valeur d'environ 11, la corrosion ne se manifeste pas [2].

La présence d'eau est très importante car elle influence la résistance électrique. La température a un effet significatif puisque la vitesse des réactions chimiques augmente avec la température tandis que la résistance électrique diminue. La corrosion est essentiellement un problème pour les bétons humides, mais non saturés d'eau, car la vitesse de diffusion de l'oxygène devient comparativement nulle dans l'eau [9].

Dans les bétons secs, il n'y a que peu de risques de corrosion par ce qu'il n'y a que très peu d'eau et que la résistance électrique devient très élevée. La vitesse de corrosion d'une armature est approximativement de 50 $\mu\text{m}/\text{année}$ dans un béton carbonaté exposé aux intempéries et de 200 $\mu\text{m}/\text{année}$ dans le même béton. [10]

1.1.2 La Porosité

La réaction de carbonatation de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ (portlandite) entraîne une augmentation du volume. Si l'on ne tient compte que des produits solides, l'augmentation de volume de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est selon les produits de réaction formés, la suivante :

→ Calcite (CaCO_3) +12 %

La carbonatation de la portlandite fait augmenter la quantité de calcite

$(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ → Aragonite (CaCO_3) + 3 %

La carbonatation de la portlandite fait augmenter la quantité de l'Aragonite

→ Vaterite (CaCO_3) +19 %

La carbonatation de la portlandite fait augmenter la quantité de Vaterite

Th. A. BIER et al [13] a mesuré l'influence de la carbonatation sur la distribution de taille des pores d'une pâte de ciment Portland durci qui est montré dans la figure I.10. La pâte de ciment durcie montre une notable réduction du volume des pores après carbonatation, le phénomène étant plus marqué pour une carbonatation accélérée.

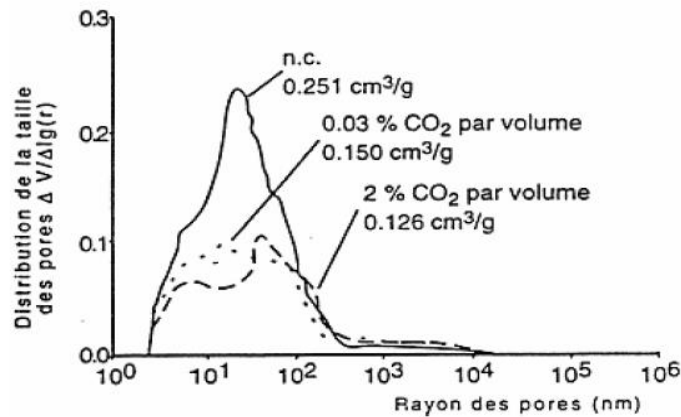


Figure I.10. Influence de la carbonatation sur la distribution de la taille des pores d'une pâte de ciment portland durcie [13]

La réduction de la porosité entraîne une augmentation des résistances mécaniques. La calcite qui s'est formée consolide la structure de la pâte de ciment durci. Il est bien connu que le carbonate de calcium qui se forme par carbonatation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est un excellent liant.

1.1.3 Le retrait (conséquence physiques)

Les matériaux poreux à base de ciment subissent diverses déformations volumiques que l'on nomme retrait (ou gonflement). Les causes de ces déformations sont multiples et peuvent être classées en quatre catégories [11]

- retrait thermique lié à une variation de température (causé dans le béton par l'hydratation du ciment qui est une réaction exothermique).
- retrait chimique (ou gonflement) lié aux réactions chimiques entre le ciment et l'eau ou à la carbonatation.
- retrait capillaire lié à la formation de ménisques d'eau entre les particules par évaporation superficielle de l'eau de gâchage.
- retrait de dessiccation lié à une variation de l'humidité relative et donc de la quantité d'eau dans les pores du matériau.

Ces divers types de retraits peuvent se produire simultanément, c'est ce qui se passe en pratique. Il est possible qu'un corps poreux subisse ou non un retrait lorsqu'il perd de l'eau. Si la perte d'eau est accompagnée d'un retrait, alors invariablement le corps a une humidité interne plus faible qu'avant cette perte et réciproquement.

Selon une hypothèse émise par Powers [12]: Premièrement, le retrait de carbonatation est dû à la dissolution des cristaux d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) alors que ceux-ci sont soumis à une contrainte de compression.

Deuxièmement, la carbonatation du C-S-H (le silicate de calcium hydraté) ne provoque pas de déformation de l'échantillon, et la diminution de l'eau qu'il contient dans ses particules a été avancée comme origine de la baisse de carbonatation. [41]: Le retrait de carbonatation n'est donc plus du essentiellement au $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mais bien au C-S-H. Cette explication est basée sur l'observation de la diminution de la concentration en molécules d'eau, libérée lors de la réaction d'une molécule de CO_2 avec la pâte de ciment durcie, alors que lors de la carbonatation de $(\text{Ca}(\text{OH})_2)$, une molécule de CO_2 libère une molécule d'eau.

Des études similaires par Verbeck [33] ont montré (Figure 13) le retrait de mortier au ciment portland séché jusqu'à l'équilibre avec différentes humidités, puis carbonaté en atmosphère de CO_2 pur.

La courbe A représente le retrait de dessiccation du mortier âgé de 28 jours dans une atmosphère exempte de CO_2 . La courbe B représente le retrait de dessiccation et d'une carbonatation subséquente. La courbe C montre le retrait simultané de dessiccation et de carbonatation. Les courbes B-A et C-A de la partie inférieure de la figure I.11 montrent respectivement le retrait de carbonatation seul dû à une carbonatation subséquente et simultanée à la dessiccation.

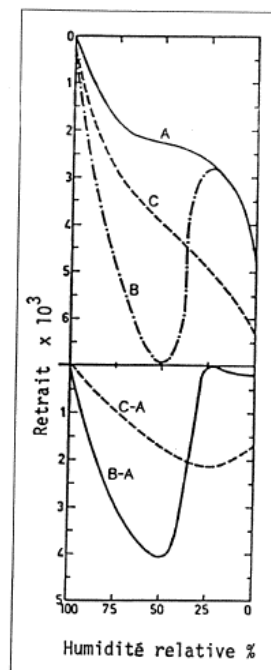


Figure I.11 : Influence de la carbonatation sur le retrait de mortiers au ciment.
D'après [33]

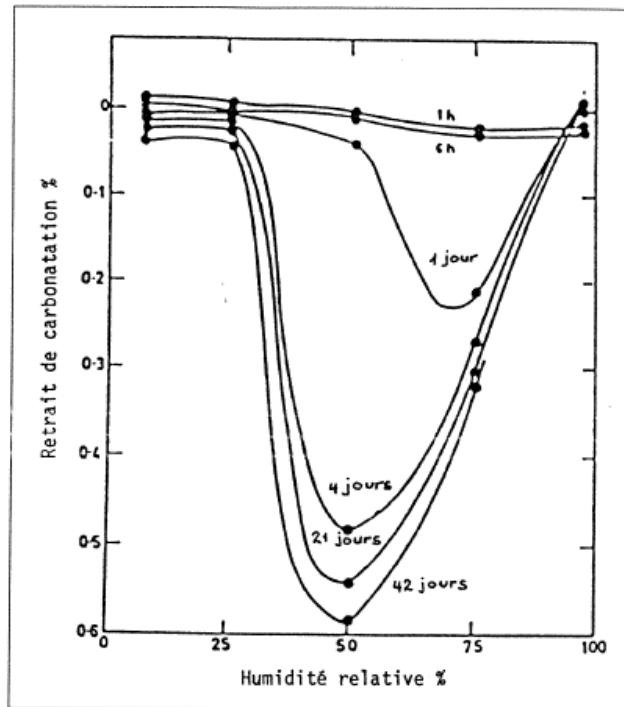


Figure I.12. Retrait de carbonatation de pâtes de ciment durcies et préalablement conditionne a différent humidité relative d'après [34]

E.G. SWENSON et al [34] ont montrés Figure I.12 que le retrait tend à être maximum vers 50% d'humidité relative.

A un jour, le retrait est maximum vers 70 % d'humidité relative. Il faut vraisemblablement une humidité de l'ordre 70% à l'intérieur du matériau - 80% pour que la vitesse de carbonatation soit maximale.

1.1.4 La Fissuration

La fissuration peut être évitée seulement si la contrainte élastique induite, limitée par le fluage, est à tout moment plus petite que la résistance à la traction. La fissuration qui se produit à la surface des éléments en béton se présente soit sous forme de craquelures (ou faïençage) ou de fissures proprement dites.

D'après [21] : les craquelures provoquées par la carbonatation n'apparaissent généralement qu'après un temps relativement long. Lorsque l'on observe des sections de béton, on remarque que la profondeur des craquelures coïncide avec la profondeur de carbonatation, ce qui tend à confirmer que la carbonatation peut être responsable de l'apparition de craquelures.

Les fissures apparaissent surtout dans les bétons poreux où la profondeur de carbonatation est importante. Lorsque les fissures d'une ouverture d'au moins 0,2 mm environ atteignent les armatures, le béton à proximité de l'acier se carbonate rapidement, ce qui réduit l'alcalinité du milieu et crée des conditions dans lesquelles les aciers sont susceptibles de se corroder.

1.2 Méthodes et dispositifs expérimentaux d'étude de la carbonatation

1.2.1 Pulvérisation à la phénolphtaléine

La carbonatation du béton s'accompagne d'une diminution progressive du pH comme le montre schématiquement la figure I.13. Il est utile de connaître la profondeur à laquelle le pH atteint une valeur de l'ordre de 9 car l'armature d'acier située à cette profondeur est dans la zone de corrosion du diagramme de Pourbaix [35]

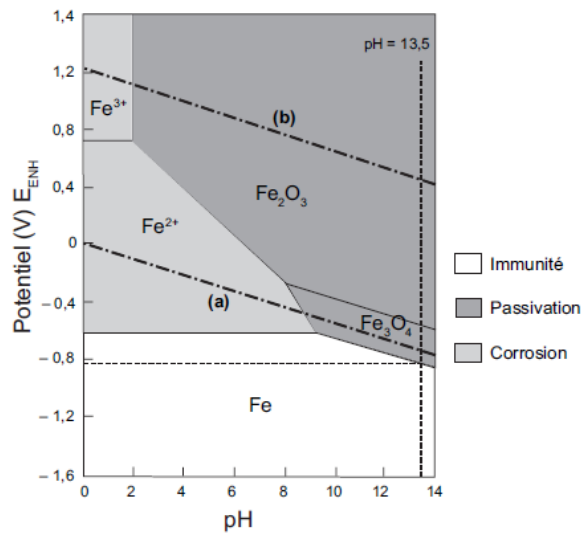


Figure I.13. diagramme de Pourbaix du système Fe-H₂O à 25 °C.[35]

(Figure I.14). La technique la plus simple à mettre en œuvre est le test à la phénolphtaléine qui consiste à mesurer le changement de couleur de cet indicateur coloré en fonction du pH (Figure I.15)

Dans un béton sain (pH de l'ordre de 13,5 et température de 25 °C), les armatures sont dans un état électrochimique qui empêche la corrosion (immunité ou création d'un film passif qui empêche la corrosion).

Si le pH descend en dessous d'une valeur limite d'environ 9, la corrosion peut se déclencher selon le potentiel de l'acier. *Un béton sain est donc un milieu protecteur pour les armatures en acier, toute baisse de pH significative va rendre possible une corrosion des aciers.*

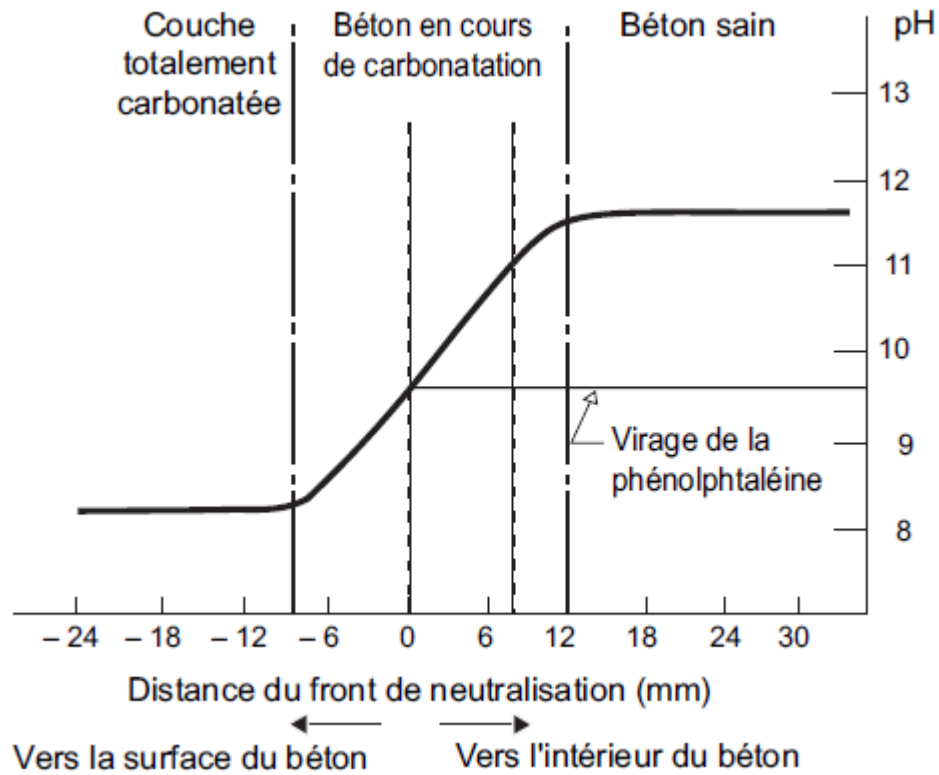


Figure I.14 gradient de pH au niveau du front de carbonatation, d'après [36].

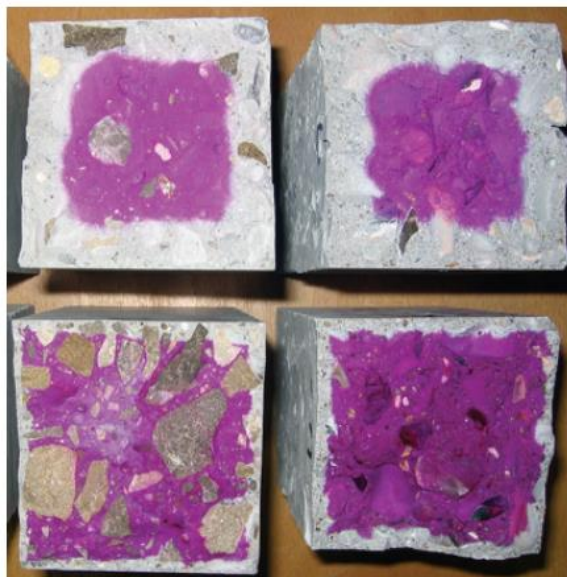


Figure I.15 mise en évidence de la profondeur carbonatée par la phénolphtaléine dans un béton courant [37]

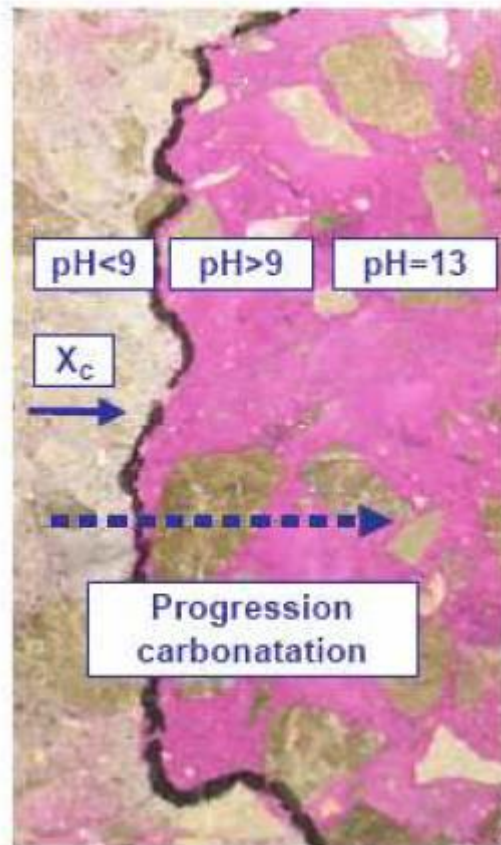


Figure I.16. Visualisation du front de carbonatation par pulvérisation de phénophtaléine [3]

Le virage de la phénophtaléine est représentatif d'une zone de pH de l'ordre de 9,5. La mesure de la *profondeur de carbonatation* s'effectue de manière normalisée en faisant la moyenne des valeurs mesurées en différents points

Le mode opératoire consiste à :

- Pulvériser sur une coupe de l'échantillon une solution de phénophtaléine.
- Observer le virage de cet indicateur pour un pH de l'ordre de 9, la partie carbonatée reste incolore, tandis que la zone saine prend une coloration rose comme illustré par la photo de la figure I.16.

1.2.2 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une technique d'analyse thermique qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température, dans une ambiance gazeuse donnée, depuis la température ambiante de 20 °C à 1150 °C à la vitesse de 10 °C par minute.

Elle met en évidence, d'une façon quantitative des hydrates (C-S-H et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et la décomposition du CaCO_3 , de la carbonatation et des granulats. Il est possible de quantifier ces phases solides dans des échantillons de pâte de ciment, de mortier ou de béton réduits en poudre (220 mg environ), par pesée des produits de décomposition (eau de la Portlandite et CO_2 des carbonates).

L'ATG permet entre autres de quantifier la teneur initiale en Portlandite dans l'échantillon au moment de l'essai.

L'hypothèse par [14] permet d'obtenir des profils de carbonatation par l'A.T.G. Une éprouvette de béton (ou de pâte de ciment) est sciée en tranches 4 – 5 mm après 14 jours de carbonatation accélérée (2 – 3 mm pour les pâtes de ciment). Le sciage est effectuée sous alcool pour éviter tout risque de réhydratation de la matrice cimentaire.

D'après [6], la décomposition des produits de l'hydratation du ciment se manifeste par des paliers décroissants sur la courbe de perte de masse et des pics endothermiques sur la courbe de flux thermique. La représentation de la perte de masse sous la forme de sa dérivée par rapport au temps (DTG), montre la correspondance entre les pics de DTG et ceux de flux thermique.

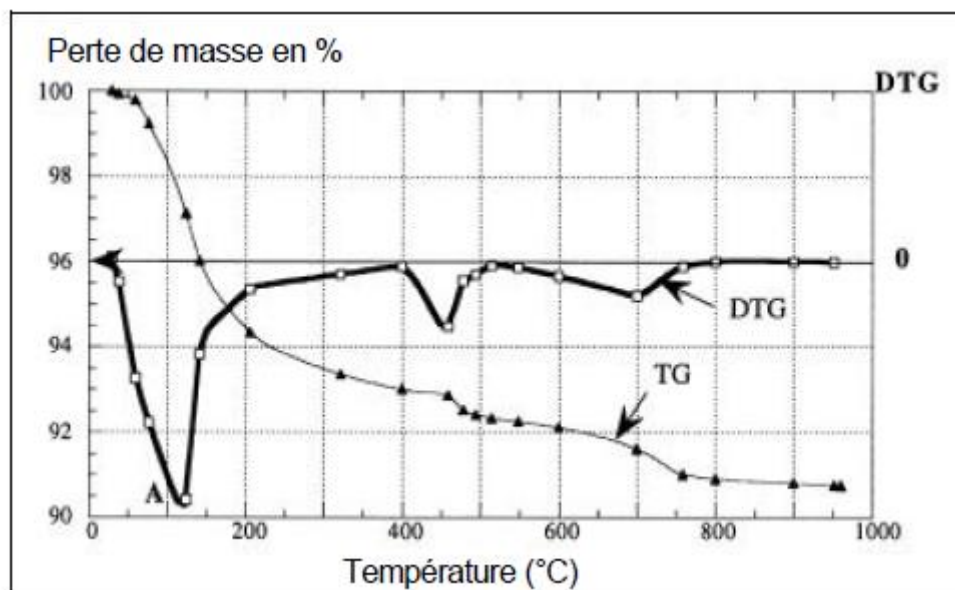


Figure I.17.: Perte de masse (TG) d'un échantillon de mortier au cours d'un essai d'ATG. D'après [6]

La figure I.17 présente le résultat typique d'un essai d'ATG sur un matériau à matrice cimentaire (ici du mortier). On distingue trois phases majeures de décomposition de l'échantillon au cours de l'essai :

- le départ de l'eau des pores et la décomposition des hydrates, entre 20 et 400 °C ;
- la deshydroxylation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, entre 400 et 600 °C ;

- la décarbonatation de CaCO₃, entre 600 et 800 °C.

1.6.2.1. Le départ de l'eau des pores et la de la décomposition des hydrates, entre 20 et 400 °C.

Le premier pic concerne l'évaporation de l'eau présente dans toute la porosité du matériau (l'eau libre, l'eau capillaire et l'eau adsorbée plus ou moins liée aux particules solides) et le départ de l'eau chimiquement liée aux hydrates.

La différenciation de ces deux types d'eau (eau des pores/eau chimiquement liée) est la première étape vers la détermination du degré d'hydratation du ciment.

On peut choisir de définir conventionnellement une température frontière (généralement 105 ou 145 °C) pour effectuer un séchage préalable à température modérée de l'échantillon, afin d'éliminer l'eau libre.

Tableau 1.1 Température de décomposition des produits de l'hydratation du ciment (résultats bibliographiques)

<i>Composants</i>	<i>Température de décomposition (°C)</i>	<i>Références citées par (XU 92)</i>
C-S-H	140, pic endothermique	[7]
AFm	200, pic endothermique	[18] [19]
Ettringite	130, pic endothermique	[7], [20]
Gypse	144, perte de 1 ^{1/2} H ₂ O, pic endothermique 167, perte de 1/2 H ₂ O, pic endothermique 360, changement de CaSO ₄ hexagonal en rhombique, pic exothermique	[23]
C ₂ AH ₈	180, pic endothermique	[19]
C ₃ AH ₂	250, pic endothermique	[7]
C ₃ AH ₆	330, pic endothermique	[7]
C ₄ AH ₁₃	270, pic endothermique	[19]

1.6.2.2. La déshydroxylation de Ca(OH)₂ (400 °C – 600 °C)



La perte de masse engendrée par cette décomposition correspond à un départ d'eau chimiquement liée, et intervient donc dans le calcul du degré d'hydratation du ciment.

Tableau I.2 Récapitulatif de résultats bibliographiques sur la deshydroxylation de la Portlandite et sur la décarbonatation de la calcite

Références bibliographiques	Température de deshydroxylation de Ca(OH) ₂ en °C	Température de décarbonatation de CaCO ₃ en °C
[42]	398 à 471 en méthode semi isotherme 440 à 580 en méthode dynamique	471 à 1007 en méthode semi isotherme 580 à 1007 en méthode dynamique
[43]	450 à 600	> 600
[44]	600	780
[45]	465	> 850
[46]	380 à 600	600 à 750
[14]	430 à 530	550 à 780

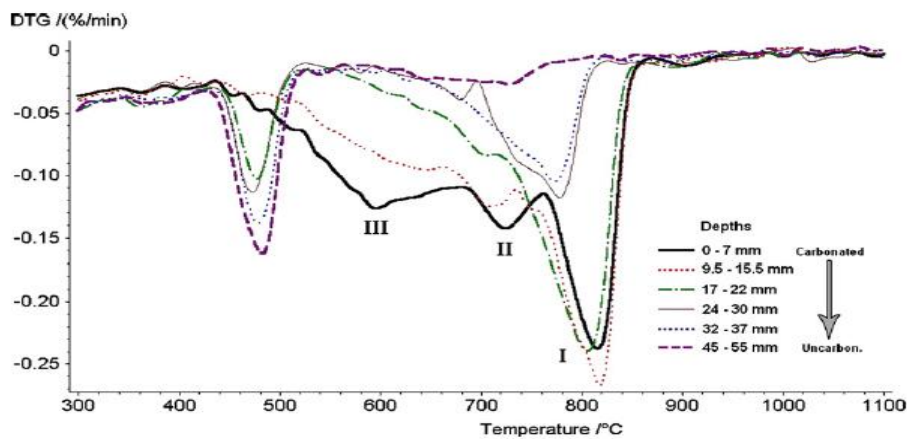


Figure I.18 : [14] Les résultats d'ATG (DTG) de mortier d'échantillons de béton, dont les tranches sont de différentes profondeurs : béton B35EAS carbonate pendant 14 jours

1.6.2.3. La décarbonatation de CaCO₃ (600 °C – 800 °C)

La décomposition de la calcite est la dernière perte de masse significative observable lors d'un essai d'ATG sur pâte de ciment pure. Elle s'écrit :



La perte de masse correspond au départ du CO₂. Il y a deux raisons majeures à la présence de calcite au sein de la pâte de ciment ordinaire :

1. D'une part, la carbonatation de la chaux libre présente dans la pâte de ciment, il s'agit cependant d'un processus très lent, il n'en sera pas tenu compte au cours de cette étude qui concerne les jeunes et très jeunes âges du matériau.
2. D'autre part, l'introduction de calcaire comme constituant secondaire lors du broyage du clinker. Le ciment à l'état anhydre peut alors contenir un certain pourcentage de calcite.

En outre, même dans les tranches carbonates, la présence de Portlandite résiduelle déterminé par ATG-AC ou par FT-IR qui est présentée plus loin (voir le tableau 3) est remarquée. En effet, les gros cristaux de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sont couverts, au cours du processus de carbonatation, par une couche assez serrée de carbonate de calcium (CaCO_3), ce qui empêche une carbonatation totale de corps du cristal [15]

Tableau I.3. Analyse des résultats TF-IR obtenus sur des échantillons de poudre B35EAS prises aux différentes profondeurs.

Profondeur (mm)	Non carbonatation hydrates		Les produits de Carbonatation	
	Portlandite $3644 \text{ cm}^{-1} + 1653 \text{ cm}^{-1}$	C-S-H 972 cm^{-1}	Calcite 1456 cm^{-1}	Vaterite + aragonite 875 cm^{-1}
3.5	+	0	+++	+++
12.5	+	0	+++	+++
19.5	++	0	++	++
27	++	++	++	++
34.5	+++	++	+	+
50	+++	+++	0	0

Les profils suivants sont déduits des résultats TGA-CA (Figure I.19 pour B35EAS) :

- H_2O de la Portlandite résiduelle ($\approx 430 - 530 \text{ }^\circ\text{C}$)
- CO_2 de CaCO_3 mesurée de 760 à $950 \text{ }^\circ\text{C}$ (Pics I et II)
- CO_2 (le) est estime et nécessaire pour carbonater la portlandite disparue, en supposant que la distribution Portlandite soit homogène dans les tranches.

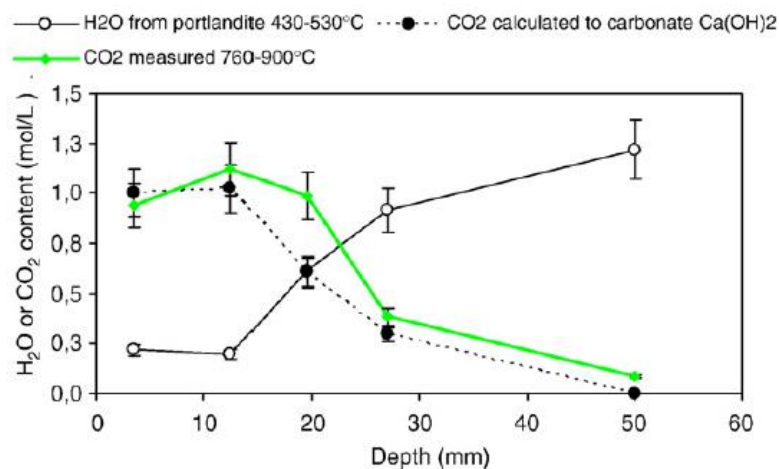


Figure I.19. Profils obtenus par ATG-AC dans le béton B35EAS carbonaté pour 14 jours

Il peut être déduit que le processus de carbonatation C-H-S entraîne la dégradation d'autres hydrates, le C-S-H, en particulier à des températures comprises entre 530 et 760 °C (530 – 650 °C, respectivement)

Selon **Sauman [16]**, la carbonatation des C-S-H conduit à la formation de vatérite, qui semble être un type instable de carbonate de calcium, imparfaitement cristallisés ou ayant des cristaux plus fins. Cet élément se dissocie entre 500 et 700 °C, à une température inférieure à la calcite.

1.2.3 L'analyse chimique (AC)

D'après les analyses chimiques, il est possible de proportionner les phases minéralogiques des zones carbonaté ou non carbonaté, et donc de retirer des informations sur l'état de dégradation du matériau visé par l'enquête.

D'après [14], l'analyse chimique (AC) est réalisée sur une prise d'essai de 1 g de matériau broyé à 315 µm, et puis 1 g a été dilué dans une solution d'acide nitrique (dilué à 1/50). La solution obtenue est ensuite filtrée et analysée :

- Les oxydes cationiques solubles (SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO , MgO et MnO) ont été dosés par émission atomique.
- Les oxydes alcalins (Na_2O et K_2O) ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique.

Le filtre de contenu ont été incinérés à 1000 °C jusqu'à obtenir un résidu insoluble [17]. Le tableau 4 donne les résultats sur le ciment CEM I 52,5 de Saint-Vigor (Lafarge) 2010, qui est présent dans les mélanges de béton.

Tableau III.4 : L'analyse chimique (AC) du ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Saint-Vigor (Lafarge)

		%
Silice Soluble	SiO_2	21.1
L'oxyde d'aluminium	Al_2O_3	4.4
L'oxyde de titane	TiO_2	0.25
L'oxyde ferrique	Fe_2O_3	2.65
L'oxyde de Calcium	CaO	63.9
L'oxyde de magnésium	MgO	1.3
L'oxyde de sodium	Na_2O	0.14
L'oxyde de potassium	K_2O	0.82
Anhydrite sulfurique	SO_3	3.2
L'oxyde de manganèse	MnO	0.04
Résidu insoluble	RI	0.5

Total des pertes au feu	LI	1.1
Total des éléments doses		99.19

Les analyses chimiques de **Thierry** sont un exemple intéressant à travers les résultats obtenus par AC d'une éprouvette de béton B40 (voir tableau I.5). Ces résultats sont utilisés pour calculer la teneur en ciment dans les portions de poudre de béton prises à différentes profondeurs (sauf 35 mm) dans cette même éprouvette (voir tableau I.6).

Tableau I.5. L'analyse chimique des échantillons de poudre B40 béton prises à différentes profondeurs

Profondeurs	SiO₂ (%)	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	Al₂O₃(%)	RI (%)
3	0.56	32.45	0.78	0.55	31.91
11	0.56	32.44	0.71	0.49	32.83
19	3.01	36.30	0.75	0.54	23.33
27	3.22	40.68	0.68	0.45	21.62
35	4.5	33.97	1.00	0.70	32.06
43	3.06	36.88	0.64	0.43	19.31
51	3.57	36.08	0.75	0.52	29.11

Tableau I.6. Teneur en ciment des échantillons B40 poudre béton prises à différentes profondeurs

Profondeurs (mm)	SiO₂ (%)	CaO (%)	Fe₂O₃ (%)	Al₂O₃ (%)	
3	2.6	8.6	18.7	15.8	Zone
11	2.6	9.6	17.1	14	Carbonate
19	14.1	12	18	15.5	
27	15	11.4	16.3	12.1	
43	14.3	10.9	15.4	12.3	Zone non
51	16.7	17.3	18	14.9	carbonate

Dans les travaux de **Thierry**, l'analyse chimique a été réalisée afin de déterminer la teneur en ciment d'une partie broyée en provenance de l'échantillon étudié. (voir figure I.20). Dans une matière non carbonatée, les traceurs suivants du ciment peuvent être utilisés : (SiO₂, CaO, Fe₂O₃ et Al₂O₃)

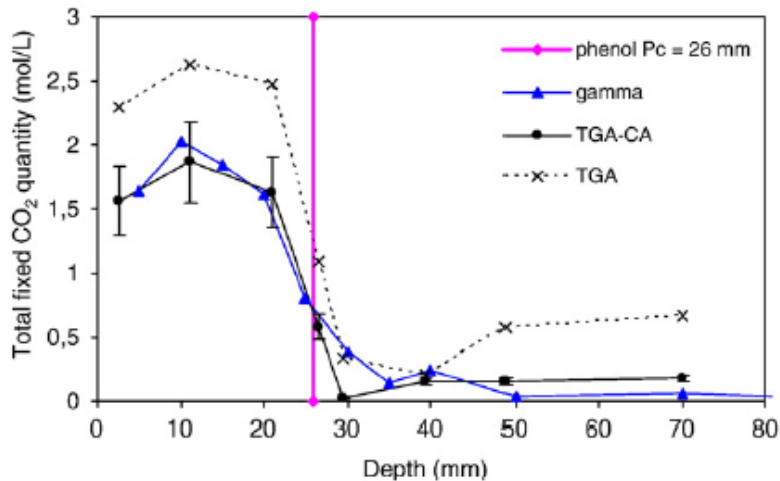


Figure I.20 : Amélioration de la détermination de la quantité de CO₂ fixée totale grâce à la correction des résultats ATG du fait de la teneur en ciment mesurée par AC (béton B25 échantillon)

- La chaux (CaO) est également présente en grande quantité dans le ciment. La chaux constituée de granulats calcaires est mesurée par TGA entre 760 et 1000 °C.
- Pour la zone carbonatée, la carbonatation produit des hydrates de ciment qui peuvent se dissocier dans la même tranche de température. (Ce qui est illustré dans le tableau 6.) Dans les pâtes de ciment, la TGA pourrait déterminer la teneur en CO₂ dans le ciment réduit en poudre et permettrait ainsi le calcul de la teneur en ciment par AC.
- D'après [17] déconseillent d'utiliser Fe₂O₃ comme traceurs de ciment parce que Fe est présent sous plusieurs formes (métal et différents oxydes), ceci peut se démontrer dans le tableau 6.
- L'aluminium (Al₂O₃) est présent en quantité relativement faible dans les ciments. La carbonatation ne diminue pas la solubilité de Al₂O₃ (voir tableau 5 et 6) ainsi il est recommandé d'utiliser l'aluminium pour évaluer la quantité de ciment dans les échantillons de poudre, qu'ils soient carbonatés ou non.

Par conséquent, le TGA-CA permet d'évaluer les quantités limites supérieures et inférieures du CaCO₃, qui a suivi la carbonatation C-S-H.

Il permet aussi de calculer la Portlandite dégradée par carbonatation et donc d'en déduire les limites par profils des carbonatations.

Il doit finalement être remarqué, que l'ATG-AC peut être utilisé pour déterminer le profil de carbonatation.

1.3 Le modèle de carbonatation accélérée

1.7.1 Le modèle de Papadakis et al [22]

Dans leurs travaux sur la modélisation des processus de la carbonatation, Papadakis et al [18] considèrent que les réactions chimiques de carbonatation sont limitées physiquement par la diffusion du CO₂, durant la phase gazeuse du matériau, et chimiquement par la présence des réactifs sous forme liquide (CO₂ et Portlandite dissous).

Les cinétiques des réactions de carbonatation, d'hydratation et de dissolution des hydrates ont été prises en compte. Une résolution analytique du système obtenu a permis de proposer une relation donnant l'avancée du front de carbonatation.

Cette relation conserve la forme générale d'une évolution en racine carrée du temps ($x = K\sqrt{t}$), tel que le coefficient de carbonatation, K est donné par la relation suivante :

$$K = \sqrt{\frac{2D_{eff}^{CO_2} [CO_2]}{[CH] + 3[CSH] + 3[C_3S] + 2[C_2S]}} \quad (3)$$

Ou :

[CO₂] en (mol.m⁻³) est la concentration molaire du dioxyde de carbone dans la phase gazeuse en contact avec le béton ;

[CH], [CSH], [C₃S], [C₂S] en (mol. m⁻³) sont les concentrations molaires de chacun des constituants réactifs dans le matériau durant la carbonatation.

$D_{eff}^{CO_2}$ en (m².s⁻¹) est le coefficient de diffusion effectif du CO₂ dans la région carbonatée

Le coefficient de diffusion $D_{eff}^{CO_2}$ qui sera exprimé d'une manière générale (pour tous les types de ciment) en fonction de la porosité et de l'humidité relative dans les pores comme suite :

$$D_{eff}^{CO_2} = \alpha \left(\frac{\varepsilon}{\frac{C}{\rho C} + \frac{P}{\rho P} + \frac{E}{\rho E}} \right)^\beta \left(1 - \frac{HR}{100} \right)^\gamma$$

Ou :

C,P et E en (kg.m⁻³) sont respectivement les quantités de clinker, de l'addition minérale et de l'eau par unité de volume du matériau ;

ρ_C , ρ_P et ρ_E en (kg.m^{-3}) leurs masses volumique respectives ;

ε en (-) est la porosité du matériau ;

γ en (-) est une constante empirique égale à 2,2 pour une humidité relative ambiante ;

α et β en (-) sont également des constantes qui dépendent du rapport $\frac{E}{C}$ tel que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = 1,64 \times 10^{-6}; \beta = 1,8 \quad \text{si } 0,5 < \frac{E}{C} < 0,8 \quad (\text{ciment Portland}) \\ \alpha = 6,10 \times 10^{-6}; \beta = 3 \quad \text{si } 0,38 < \frac{E}{C + \delta P} < 0,58 \quad (\text{ciment avec ajoutes}) \end{array} \right.$$

où :

δ en (-) est une constante fixée empiriquement qui exprime la contribution de l'addition minérale à « déconnecter » les pores du matériau (pour la fumée de silice $\delta = 2$, pour les cendres volantes $0,5 < \delta < 1$).

1.4 La norme d'expérimentale carbonatation accélérée

La norme d'expérimentale carbonatation accélérée	Conservation des éprouvettes		Préconditionnement	Enceinte de carbonatation		
	Conservée en air	Cure en eau		la température	HR (%)	Concentration de CO ₂
Norme française (NF P18-458)	une température de $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$, HR 50% pendant 28 jours	hygrométrie relative supérieure à 95 % ou dans l'eau	$(40 \pm 5) ^\circ\text{C}$, cycle de séchage est de (14 ± 1) jours	$(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$, 3,7,14,28 jours	$(65 \pm 5) \%$	$(50 \pm 5) \%$
JIS (Japon Industriel Standard) [47]	$(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ pendant 4 semaines			$(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$ 8 semaines	$(65 \pm 5) \%$	$(5 \pm 0.2) \%$
Danemark				$(17 \pm 2) ^\circ\text{C}$	$(65 \pm 2) \%$	$(41 \pm 2) \%$
Canada				25°C	$(60 \pm 2) \%$	

Chapitre II

II.1 Matériaux et éprouvettes d'essais

II.1.1 Caractéristiques des matériaux

Comme il a été présenté en introduction générale, nos travaux portent sur la carbonatation accélérée du béton ordinaire B35 de la Couronne (Lafarge ciments). Ce ciment contient un pourcentage en masse de clinker qui oscille entre 90 et 100 %, alors que le reste est composé d'éventuels constituants secondaires.

Il convient aux ouvrages en contact avec les eaux et les sols contenant des sulfates. Sa teneur limitée en alcalis permet de l'utiliser en combinaison avec tous les granulats traditionnels sans risques de réaction entre ces derniers et les alcalis du ciment. La résistance moyenne à la compression à 28 jours est de 35 MPa

Le tableau II.1 présente la composition chimique de ce type ciment pour le béton.

Tableau II.1. Composition et caractéristiques des ciments utilisés pour les formulations de béton. (ciment CEM I 52,5 N CE CP2 NF de Saint-Vigor Lafarge), constitué de 98% de clincker portland et de 2% de filler .

Composition		%
Silice Soluble	SiO ₂	21.1
L'oxyde d'aluminium	AL ₂ O ₃	4.4
L'oxyde de titane	TiO ₂	0.25
L'oxyde ferrique	Fe ₂ O ₃	2.65
L'oxyde de Calcium	CaO libre	63.9
L'oxyde de magnésium	MgO	1.3
L'oxyde de sodium	Na ₂ O	0.14
L'oxyde de potassium	K ₂ O	0.82
Anhydrite sulfurique	SO ₃	3.2
L'oxyde de manganèse	MnO	0.04
Résidu insoluble	RI	0.5
Le dioxyde de carbon	CO ₂	0.5
Total des pertes au feu	LI	1.1
Total des éléments dosés		99.19

Il est réalisé sur 8 éprouvettes cylindriques de diamètre 11 cm et de hauteur 22 cm, chaque le volume éprouvette = 2,2 litre

Total de volume éprouvette = 8 x 2,2 litre = 17,6 litre \approx 19 litre

II.1.2 La composition du béton

Le Tableau II.2 est une formulation du béton CEM I Ref I, représentant la composition 1 m³ de béton avec **le méthode de Dreux et Gorisse**.

Tableau II.2. Caractéristique des bétons étudiés (Formulation du Béton 1m³ pour carbonatation accélérée, ATG, et analyse chimique.

Caractéristiques	B35
Date de fabrication (LEPTIAP)	07/04/2011
Composition	(kg/m ³)
Gravillon 10/14	0.875
Gravillon 6/10	0.211
Sable	0.855
CEM I 52,5 (Lafarge de la Couronne)	0.302
Eau	0.182
Superplastifiant	0.00136
E/C	0,6

Tableau II.3. Formulation du Béton 22 litre pour carbonatation accélérée, ATG, et analyse chimique

Masses en kg/m ³	Réf I
Composition (kg/m ³)	
Gravillon 10/14	19,3
Gravillon 6/10	4,6
Sable	18,8
CEM I 52,5 (Lafarge de la Couronne)	6,7
Eau	4
Superplastifiant	0.015

II.1.3 Cure en eau et conservation en air

Après démoulage, les éprouvettes Ø 11 cm et h 22 cm sont conservées sous eau, La durée de cette cure en Eau est de 27 jours pour 4 éprouvettes, Les autres éprouvettes curées à l'air sont conservées dans une salle climatisée (la salle **Marie-Curie**) assurant une température moyenne de 20 °C, et HR 50 % pendant 27 jours.

II. 2 L'essai de carbonatation accélérée

II.2.1 Pré-conditionnement des éprouvettes d'essais

Les échantillons d'essai sont des cylindres de Ø 11 cm et de hauteur 5 cm qui ont été sciés dans des éprouvettes de Ø 11 cm et de hauteur 22 cm et prélevés tous à la même hauteur. Le sciage doit être mené de façon à obtenir une épaisseur aussi uniforme que possible.

Les disques doivent être exempts de bulles d'air renversantes. L'éprouvette est recouverte sur son pourtour de deux couches d'aluminium adhésif pour assurer l'étanchéité ; les deux faces latérales étaient ainsi exposées au séchage et à la carbonatation. Pour chaque béton, 8 éprouvettes ont été utilisées.

II.2.2 Modes de traitement

A la suite de leur cure, les échantillons sont séchés :

- Séchage pendant 14 jours dans une étuve à (40±5) °C pour les éprouvettes curées en eau et en air.
- Après le séchage, 32 des échantillons de chaque béton subissent un essai de carbonatation accélérée.

La carbonatation naturelle qui se produit dans la structure béton nécessite plusieurs années, et dépend de la concentration de dioxyde de carbone dans atmosphère, il est très difficile de maintenir pendant un tel temps des conditions d'ambiance constantes. Il faut trouver une méthode précise de carbonatation en laboratoire, ce qui peut permettre d'accélérer le phénomène et maintenir des conditions ambiantes aux limites de la stabilité ,ou constantes.

Le principe des essais de carbonatation accélérée est d'augmenter la teneur en CO₂ du mélange gazeux dans l'enceinte de carbonatation. Il faut ainsi contrôler l'humidité relative, imposer 65 % de la température, et placer les échantillons dans une solution saline. Il est nécessaire d'observer certaines échéances dans l'expérience, dont la concentration en CO₂ est égale à **50 % (0.375, 1, 3, 5, 7, 10, 14, 28 jours)** Les échantillons sont retirés de l'enceinte et pesés. La profondeur de carbonatation est mesurée sur fractures fraîches à l'aide d'un phénophtaléine à indicateur de pH. Les autres échantillons sont ensuite prélevés pour des essais et des analyses chimiques et ATG (essais complémentaires d'obtention de profils carbonatation).

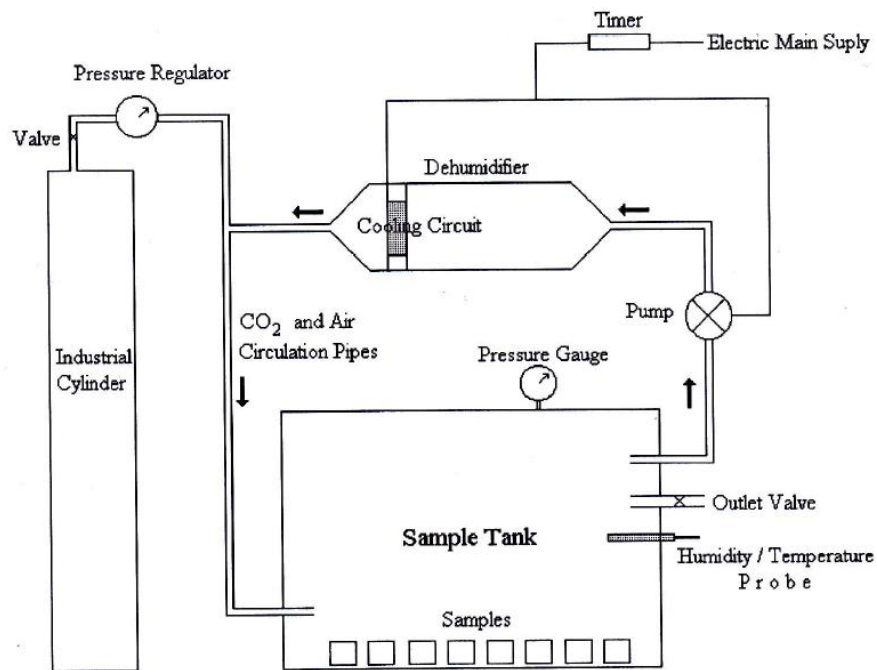


Figure II.1. Schéma l'essai de carbonatation accélérée mis en place



Figure II.2 : Dispositif de la mesure d'analyse carbonatation accélérée dans enceinte

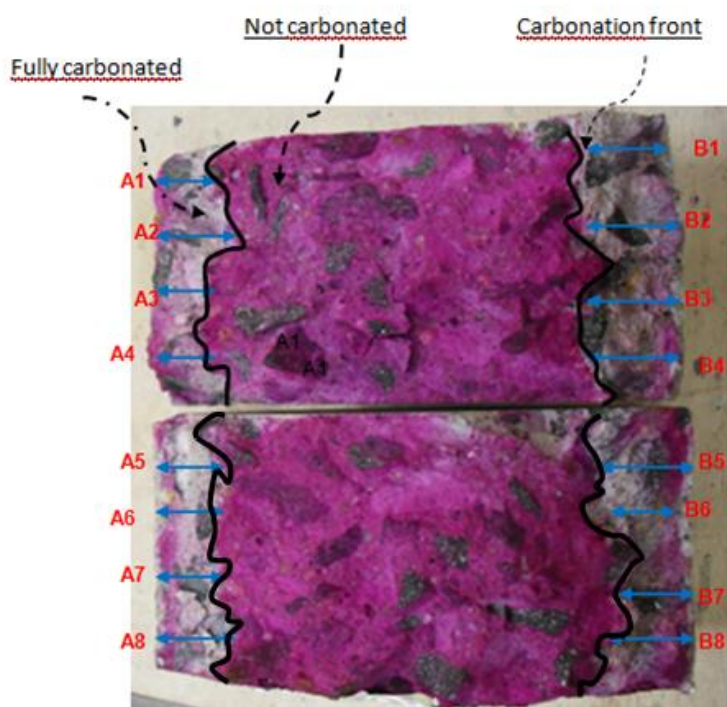
Le volume de l'enceinte où sont placées nos éprouvettes de carbonate est de 318 litres. L'humidité relative dans enceinte est contrôlée par une solution saline saturée de Nitrate de Magnésium (HR \approx 65 % à 20°C) et la teneur en CO₂ du gaz d'alimentation est également variable. L'enceinte est équipée d'un système d'alimentation d'un mélange gazeux composé de (50 \pm 5) % de CO₂ et (50 \pm 5) % d'air avec circulation forcée.

II.2.3 Mesure de la profondeur de carbonatation avec phénolphtaléine

Pour mesurer la profondeur de la carbonatation, la pulvérisation d'un indicateur coloré permet de visualiser les zones carbonatées sur des surfaces fendues de béton : la phénolphtaléine est incolore sur les zones carbonatées et violet sur les zones saines, elle change avec un pH environ égal à 9.

Généralement, trois zones peuvent être distinguées :

- Le premier est près de la surface externe et est entièrement carbonaté.
- Le second, appelé «front de carbonatation», est une zone de transition où le degré de carbonatation diminue progressivement à zéro.
- La troisième zone n'est pas carbonatée



$$X_{c_1} = \frac{A1+A2\dots A8+B1+B2\dots B8}{16}$$

Figure II.3. Coupe transversale d'une scission d'éprouvette du béton après carbonatation conservée dans l'eau (un exemple en éprouvette de 3 jours, échéance3)

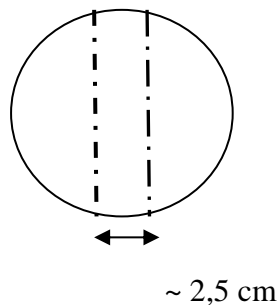
II.3 Déterminer le profil de carbonatation

Comme cela est déjà l'objet dans le chapitre 1, nous pouvons effectuer des essais analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse chimique pour obtenir des profils de carbonatation dans le béton. L' ATG permet d'identifier la présence de portlandite et de carbonate (C-S-H et CaCO_3) des échantillons du béton que nous utilisons.

II.3.1 Fabrication d'échantillons ou Préparation des échantillons en poudre pour analyse chimique (AC) et analyse thermogravimétrique (ATG)

II.3.1.1 Procédure d'échantillonnage

- Scier les disques avec diamètre 110 mm (grande scie).



- Scier la bande obtenue avec la petite scie.

Épaisseur à déterminer en fonction de X_c (phénolphtaléine)

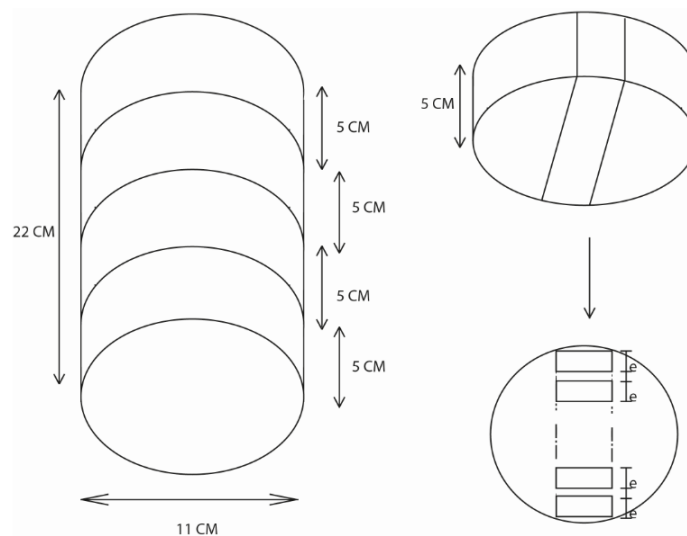


Figure II.4. Epaisseur à déterminer en fonction de Xc avec la petite scie échantillon pour obtenir la poudre pour faire Analyse ATG et analyse chimique.

- Pilonner les morceaux
- Broyage (~ 3 mm),
- Fracturer la demi-carotte puis fragmenter au concasseur de façon à obtenir une granulométrie inférieure à 2,5 mm. Cette opération doit se faire en récupérant soigneusement toutes les poudres produites. Prélever au moins 100 g d'échantillon au moyen d'un échantillonneur ou par quartage. Sécher l'échantillon jusqu'à masse constante dans une étuve maintenue à 80 °C, Broyer l'échantillon pendant 2 minutes (maximum 240 secondes).
- Tamisage et à nettoyer avec air comprimé
Tamiser à 315 µm. La durée du broyage diminue avec l'augmentation du nombre de broyage. Transférer l'échantillon dans un flacon et agiter vigoureusement pour l'homogénéiser.

Les opérations précédentes sont à effectuer le plus rapidement possible pour que l'échantillon ne soit pas trop longtemps exposé à l'air libre afin d'éviter une carbonatation supplémentaire de béton ou une prise d'humidité de la poudre.

II.3.2 L'analyse Thermogravimétrique (ATG)

La vitesse de hausse en température sera de 10 °C/min, et la masse d'échantillon analysée sera fonction de l'appareillage utilisé. L'utilisation d'un gaz vecteur inerte est dispensable lorsque l'échantillon contient du fer métallique, des sulfures ou des matières organiques.

La teneur en CO₂ est donnée par la perte de masse enregistrée sur la courbe ATG entre 550 °C et 900 °C. Si la dérivée de la courbe thermogravimétrique ou courbe DTG a été tracée, elle permet d'affiner la perte de masse due au départ du CO₂.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) rend de grands services en analyse minéralogique quantitative. Les caractéristiques microstructurales et minéralogiques sont ci-dessous :

- Identification et quantification de certaines espèces minérales naturelles (calcite, dolomite, argiles..) ;
- Identification de certains produits d'altération cristallines ou amorphes (gypse)
- Identification et éventuellement quantification de certains composés hydratés de la pâte de ciment (Ca(OH)₂, aluminates...) ;
- Information sur le taux de carbonatation du liant.

II.3.2.1 Mode Opérateur

L'échantillon, environ 100-175 mg, est placé dans un creuset en platine compatible avec l'analyseur, puis l'ensemble est pesé avec précision. Dans notre essai nous utilisons 48 échantillons de béton en poudre sur la figure II.5.



Figure II.5. Les échantillons (45 poudre des échantillons) pour mesurer d'analyse de gravimétrique (ATG)

Suivant la nature du liant, l'essai peut se dérouler sous atmosphère inerte, ou sous air. Dans les deux cas, le débit du gaz au cours de l'essai doit rester constant. L'analyse thermogravimétrique sous courant d'azote est recommandée dans le cas où la présence de fer métallique ou de sulfures ou de matières organiques a été détectée. Le départ de l'analyse thermique est réalisé à température ambiante de l'ordre de **20 à 25 °C**. La montée en température se fait de façon linéaire jusqu'à la température maximale, de l'ordre de **1000 °C** (variable suivant les laboratoires), avec une vitesse de **10 °C/min**.

Les thermo grammes obtenus sont dépouillés afin d'identifier les pertes de masse dues au départ de l'eau liée aux différents hydrates (C-S-H, Ca(OH)_2 , ettringite, aluminates de calcium hydrate). L'utilisation de l'analyse ATG permet de calculer plus précisément les pertes ou reprises de masse en identifiant plus nettement les températures de début et de fin de réaction.

II.3.2.2 Dispositif expérimental et Objectif

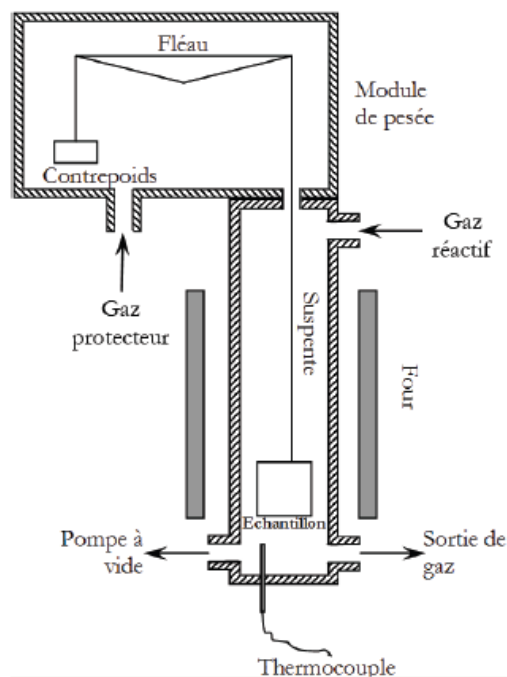


Figure II.6. Représentation schématique d'un appareil d'ATG (type Setaram-SETSYS Evolution 16/18)

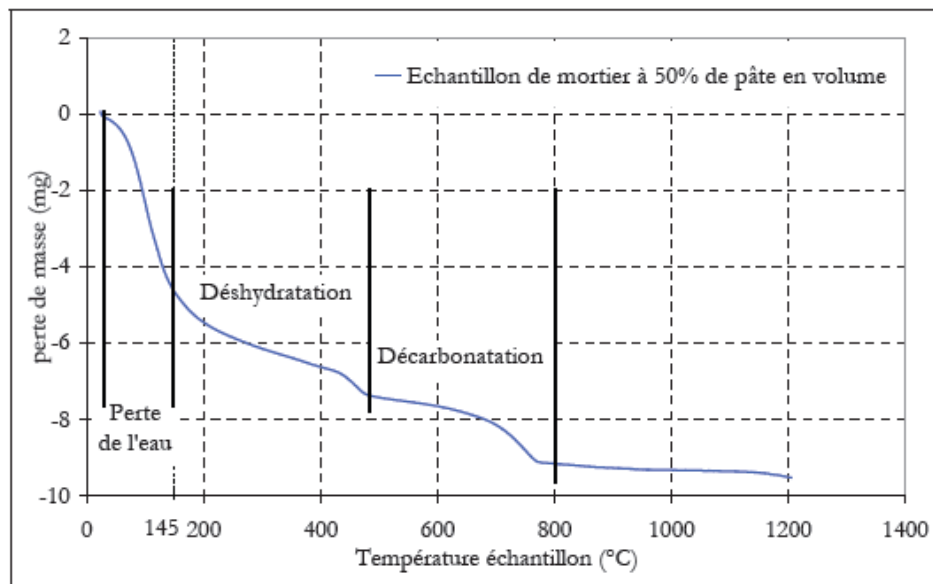


Figure II.7. Évolution de la masse de l'échantillon au cours d'une ATG

Dans la machine d'ATG, on pourra prendre les résultats obtenus par ATG qui sont dérivés et lisses afin d'obtenir les courbe de dérivées thermogravimétriques (DTG). La figure II.7. La première perte de masse est située entre 90°C et 400°C traduit le départ de l'eau évaporable du matériau ; elle est principalement le résultat de la déshydratation de C-S-H et de l'ettringite.

La deuxième perte de masse est observée entre 450°C et 550°C ; celle-ci correspond à la décomposition de la portlandite correspond au départ de l'eau liée aux hydrates.

Enfin, la troisième, se produit sur une large plage de températures allant d'à peu près 600 °C à plus de 1000 °C et est la conséquence de la décarbonatation du CaCO₃ des granulats produit par carbonatation.

Ces données sont intéressantes, car elles présentent des pics nets qui traduisent les points d'inflexion des courbes A.T.G. ; elles font ainsi mieux ressortir des différentes réactions qui se produisent et permettent une lecture plus claire des plages de température de décomposition.

II.3.3 L'essai d'analyse chimique (CA)

II.3.3.1 Objet de la mesure et domaine d'application

Le mode d'attaque du matériau utilisé pour effectuer une analyse chimique a une très grande importance en raison des différences de solubilité des minéraux, de la ségrégation de la phase cimentaire, ainsi que de l'état hydrique de la carbonatation. Dans le cas particulier du béton durci, une attaque sélective permet de solubiliser la pâte de ciment et les granulats calcaires tout en préservant les granulats siliceux.

L'analyse chimique fournit la composition élémentaire quantitative globale d'un échantillon donné. La solution obtenue est ensuite filtrée et analysée. Les oxydes cationiques solubles (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO) ont été dosés par émission atomique, comme des traceurs du ciment, car ils ne sont jamais dosés avec la même précision relative que les éléments majeurs.

Par exemple, une erreur de 0,1 point pour une quantité en SiO₂ de 20% dans le ciment a un très grand impact, environ 0,5% sur le dosage. Pour une erreur similaire avec une teneur en MgO de 2 % se rapporte à une précision de 5%. Pour des teneurs encore moins importantes de 0,2 % à 0,5 % que l'on rencontre pour les alcalins dans les bétons, la précision du dosage devient infime.

Enfin, si l'emploi de SiO₂ pour doser le ciment est courant sur un matériau sain, il ne peut être envisagé si le matériau a subi une carbonatation puisqu'en tant que C-S-H il s'accompagne d'une solubilisation de la silice du ciment lors de l'attaque acide. (cf. [Dunster, 1989] [Matsusato et al., 1992] [Villain et Platret, 2003] [Platret, 2005]).

L'analyse chimique, est utilisée pour mesurer la teneur initiale en « portlandite » des pâtes de ciment

II.3.3.2 Protocol ou fabrication d'analyse chimique (CA)

Pesée des échantillons

- Tarer Corning
- Peser ~ 100 mg (Masse de ciment I = 100,5 mg)

Ajout d'acide (HNO₃)

± 2 ml d' HNO₃ trace métal grade sous Sorbonne / blouse / gants / lunettes.

Agitation manuelle

Repos au ± 24 heures

Préparation solution Acide Nitrique (HNO₃) diluée 1/50 (500 ml d'eau ultra pure, ajouter 10 ml HNO₃ trace métal grade)

Compléter jusqu'à 500 ml le corning avec la solution d'HNO₃ diluée 1/10

Agitation manuelle

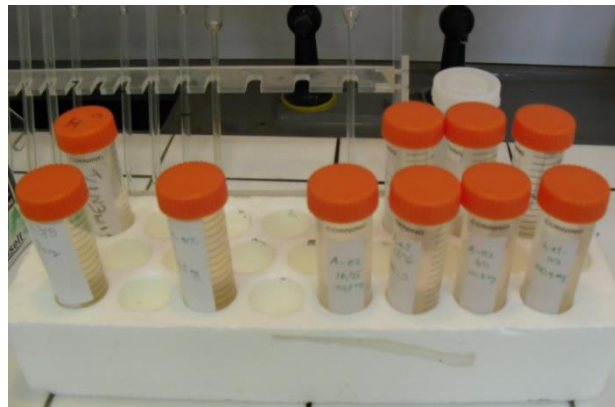


Figure II.8. Préparation des échantillons pour analyse chimique (AC)

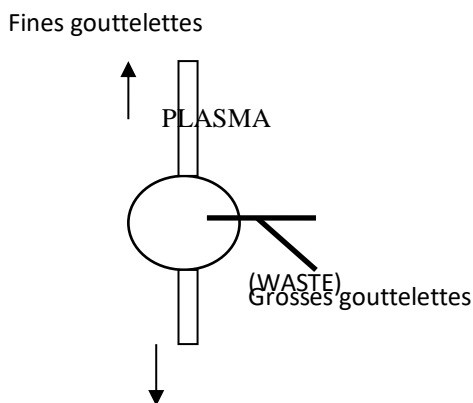
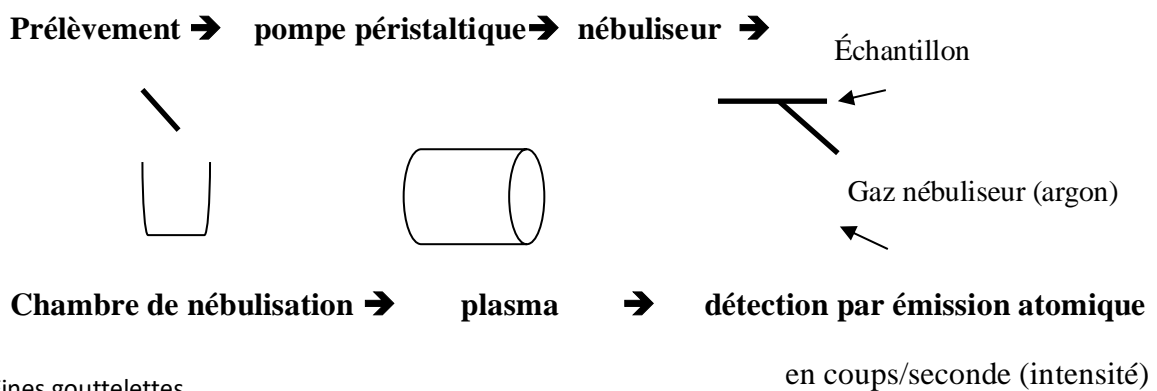
II.3.4 Protocol ou fabrication d'analyse chimique (CCA)

ICPAES (DES) : Inductively Coupled Plasma Atomic optical Emission Spectroscopy



Figure II.9. Appareillage d'ICPAEC

Schéma l'essai de Inductively Coupled Plasma Atomic optical Emission Spectroscopy ICPAES (DES) sur la figure 27 :

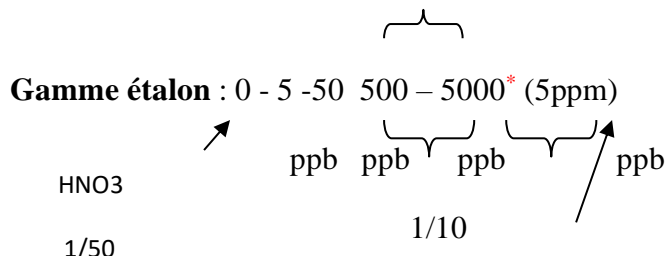


II.3.4.1 Préparation prélèvement

$$1 \text{ ppb} = 1 \mu\text{g/l}$$

$$1 \text{ ppm} = 1 \mu\text{g/ml}$$

1/10



500 μ l

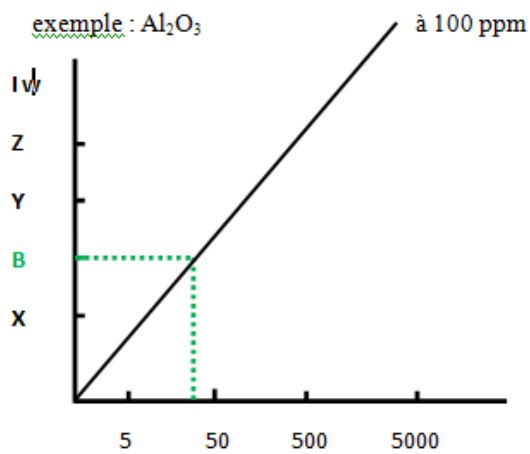
+4.5 ml

*Dilution 1/20

(5ml de solution mère complétés à 100ml avec

HNO₃ 1/50

*Solution mère : solution commerciale



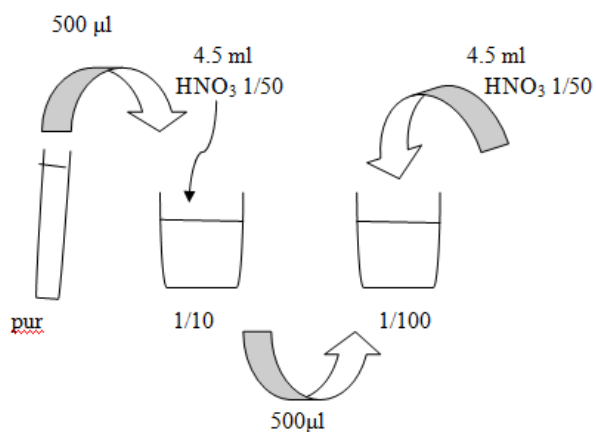


Figure II.10. Préparation d'échantillons



Figure II.11. Préparation Gamme étalon pour analyse chimique (AAC)

Table II.5. limite quantification (LQ) valeur à partir de laquelle le résultats donné est fiable

Al₂O₃: 1/100	Fe₂O₃: 1/100	CaO : 1/100	MgO: 1/10
LQ : 500 µg/l	LQ : 50 µg/l	LQ : 500 µg/l	LQ : 50 µg/l

II.4 Mesure de profil l'humidité relative (HR) et la Température (T) avec les capteurs

Dans la partie 1.5.1 l'humidité relative qui détermine la teneur en eau du béton, montre que la carbonatation ne se produit pas dans un béton sec. Elle est maximale lorsque l'humidité relative a une valeur entre 40% et 60%, l'humidité relative.

II.4.1 Object de la mesure et domaine d'application

Pour mesurer l'humidité relative et la température, il y a 4 étapes pour obtenir un profil:

1. La première étape est de préparer 4 échantillons cylindriques d'un diamètre de 11 cm et de hauteur 22 cm, chaque le volume éprouvette est de 2.2 litres , ce qui est expliqué dans la tableau II.6. Après un jour, les éprouvettes sont en décoffrage Pour chaque bétons, 4 éprouvettes cylindrique Ø 11 x 22 cm ont été fabriqués, et ont subi une cure sous eau pendant 28 jours et son conservés dans l'air pendant 28 jours à la salle *Marie Curie*. 2 éprouvettes qui mesure HR et ont été utilisées, et les autres éprouvette a été sciée à 5 cm de hauteur, pour refaire l'essai de carbonatation accéléré, avant le pré-conditionnement, les échantillons ont été couverts de deux couches d'aluminium adhésif. La formulation du béton Ref I environ 10 litre pour l'essai HR et T dans tableau II.6.

Tableau II.6. Formulation du Béton 10 litre pour l'essai Humidité relative (HR) et la température (T)

Caractéristiques	B35
Date de fabrication (LEPTIAP)	01/06/2011
Composition	(kg/m ³)
Gravillon 10/14	8.75
Gravillon 6/10	2.11
Sable	8.55
CEM I 52,5 (Lafarge de la Couronne)	3.030

Eau	1.818
E/C	0,6

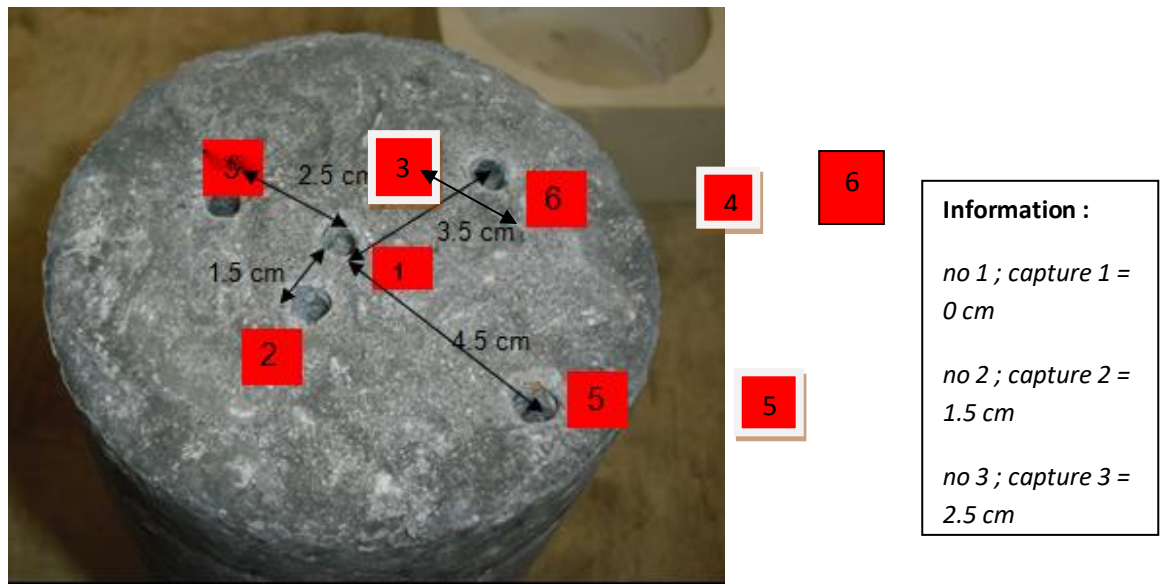


Figure II.12. L'échantillon la cure en eau et air avec plusieurs rayons

Le nombre des captures est de 11 dont 5 ont un forage 5 cm (capture 1 = 0 cm, capture 2 = 1,5 cm, capture 3 = 2.5 cm, capture 4 = 3,5 cm, capture 5 = 4,5 cm)

Les échantillons sont conservés dans l'air et sont prélevés par carottage ou sciage sur des ouvrages ou des éléments préfabriqués. La direction de découpage doit être perpendiculaire à la surface du parement. Les dimensions des échantillons prélevés doivent permettre, dans la mesure du possible, la confection d'éprouvettes cylindriques de 150 ± 1 mm de diamètre et de épaisseur supérieure à 40 mm.



Figure II.13. L'échantillon la cure en eau et conserve air avec les captures

Par exemples dans la figure II.12 et II.13 chaque trou est fonction de la capture de base. Dans la capture 2, elle est de 1,5 cm à partir du noyau, dans la troisième capture elle est à 2,5 cm de la base et ainsi de suite. Il faut 6 captures pour mesurer la condition ambiante, tandis que les échantillons pour la cure en eau doivent attendre 28 jours.

2. La deuxième étape consiste à effectuer la finale des échantillons de conservation d'air et la cure eau dans la **figure II.14**, qui est mesurée par rapport au profil d'humidité de la conservation en air. Nous avons vu le premier jour, il a été possible de faire des mesures par rapport à un Logiciel de contrôle de l'humidité assisté par AMR. On a utilisé la capture subie dans les échantillons avec plusieurs rayons différents. La méthode de mesures est basée sur le logiciel AMR-Control qui est fournis avec chaque centrale de mesure ALMEMO 5990-1. Il permet de programmer complètement les captures, de configurer l'appareil de mesure et de lire la mémoire de données via l'interface série.

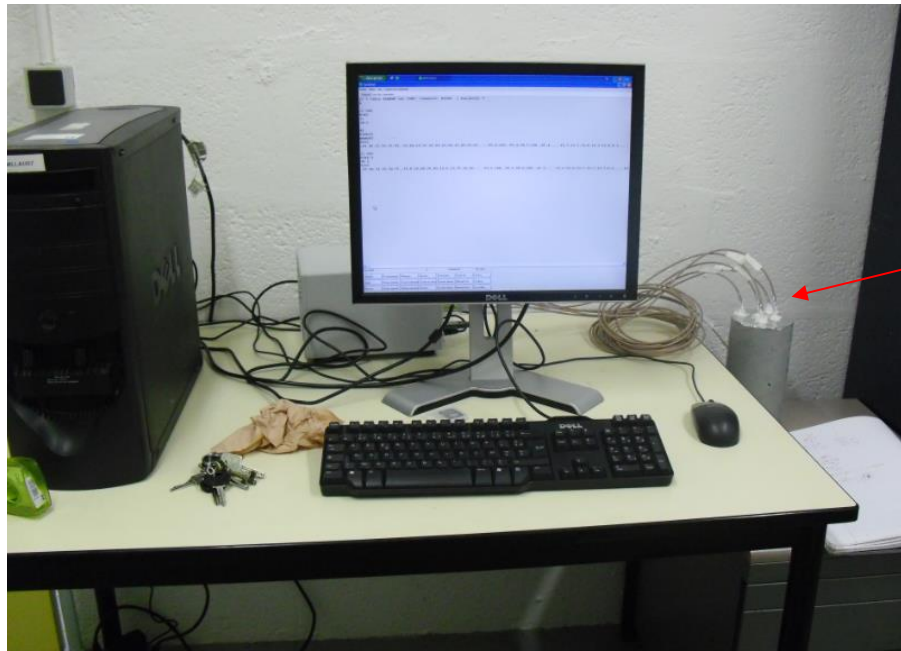


Figure II.14. L'échantillon dans conserve air avec logiciel AMR Control

- Après 28 jours, les échantillons sont conservés en étuve à des températures autour de 45°C. tandis que 2 échantillons sont curés en air et deux en eau, le suivi de la masse est réalisé à intervalle de temps régulier pendant 14 jours. Dans cette étape nous poursuivons la mesure de l'humidité relative en étuve (**preconditioning**).



Figure II.15. Les échantillons sont conservée dans une étuve avec la température 45°C

- La dernière étape consiste à mettre les Échantillons dans l'enceinte de carbonatation afin d'obtenir des profils d'humidité relative par carbonatation

accélérée, avec une concentration de CO₂ de 50%, une humidité relative de 65% et des températures de 20°C sur la figure II.16. Tout le protocole expérimental dans cette étape, est identique à la carbonatation accélérée avec différentes échéances. Dans ces cas on a 5 échéances (3 jours, 5 jours, 7 jours, 10 jours et 0 jours pour une carbonatation naturelle, dont le but est d'observer la profondeur de carbonatation avant placement en enceinte

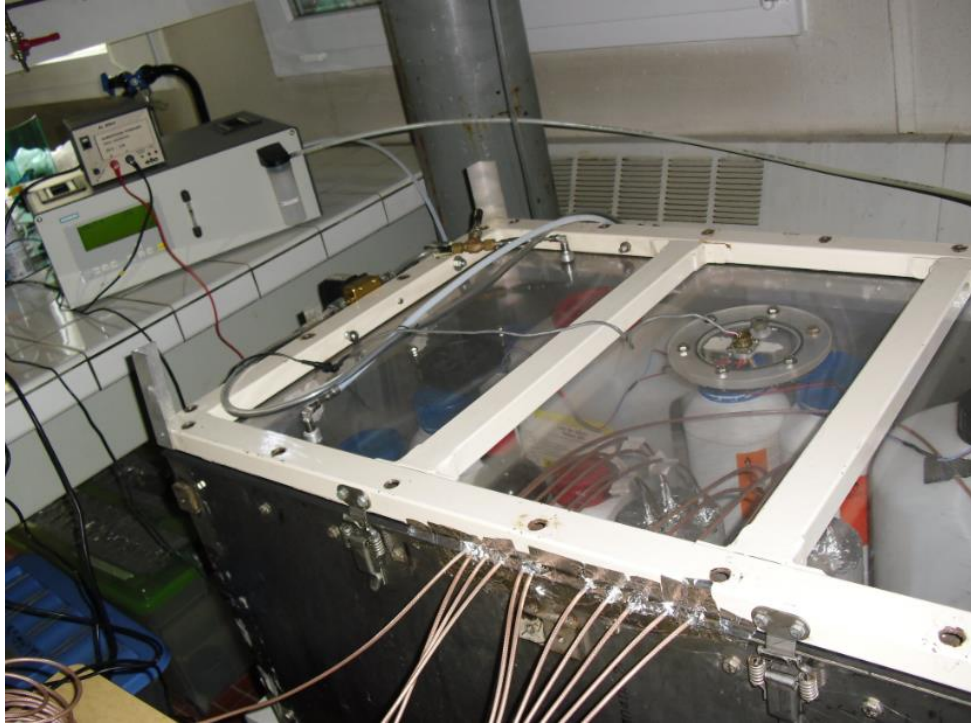


Figure II.16. Les échantillons sont dans l'enceinte pour déterminer profile humidité relative

CHAPTER III

ANALYSIS OF RESULTS OBTAINED AND INTERPRETATIONS

III.1. The weight loss of the specimen with preconditioning and weight test specimen of concrete cylinder (220mm x Ø110 mm) in Air-cured concrete.

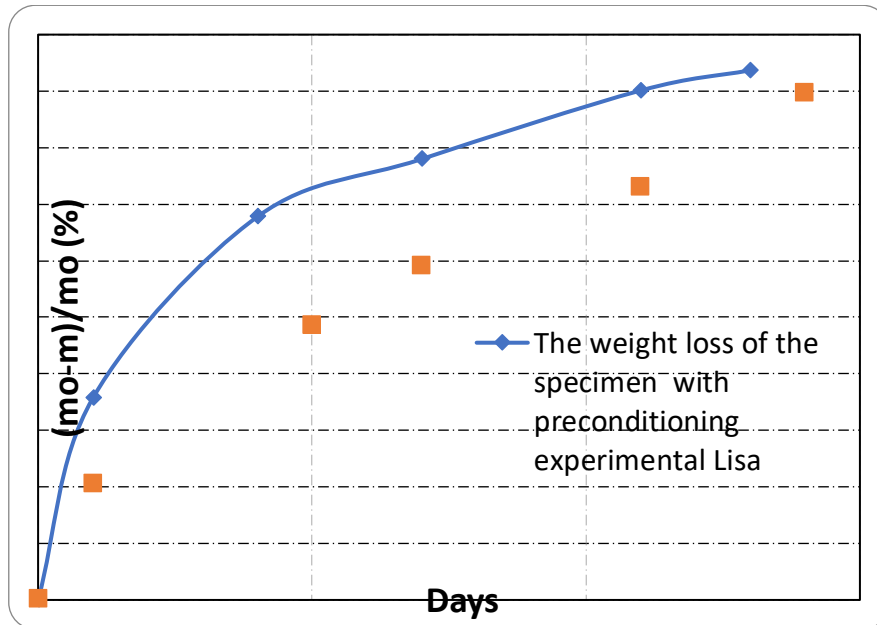


Figure III.1 Comparison weight loss preconditioning g in *air-cured concrete* - Experiment by Massi and Lisa

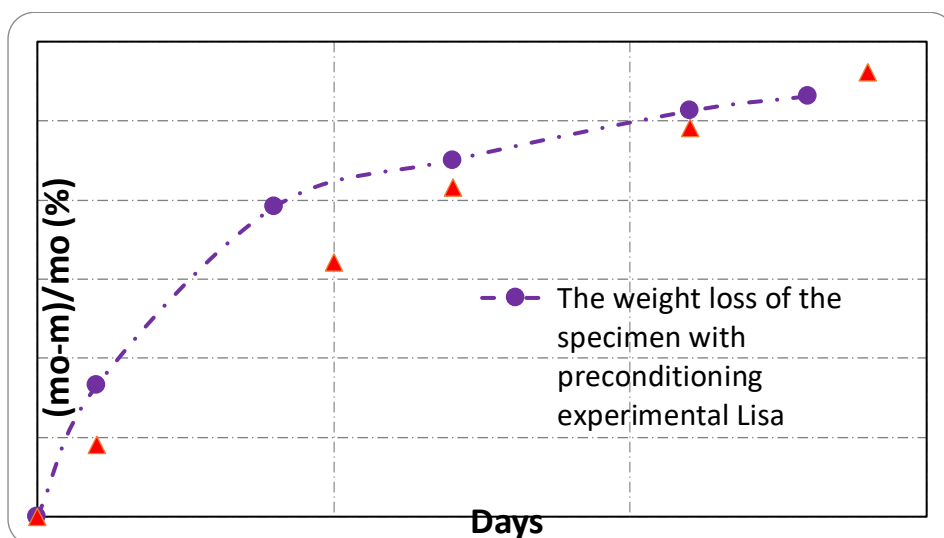


Figure III.2 Comparison weight loss preconditioning ($T = 40 \pm 5^\circ\text{C}$) in *water-cured concrete* experiment by Massi and Lisa

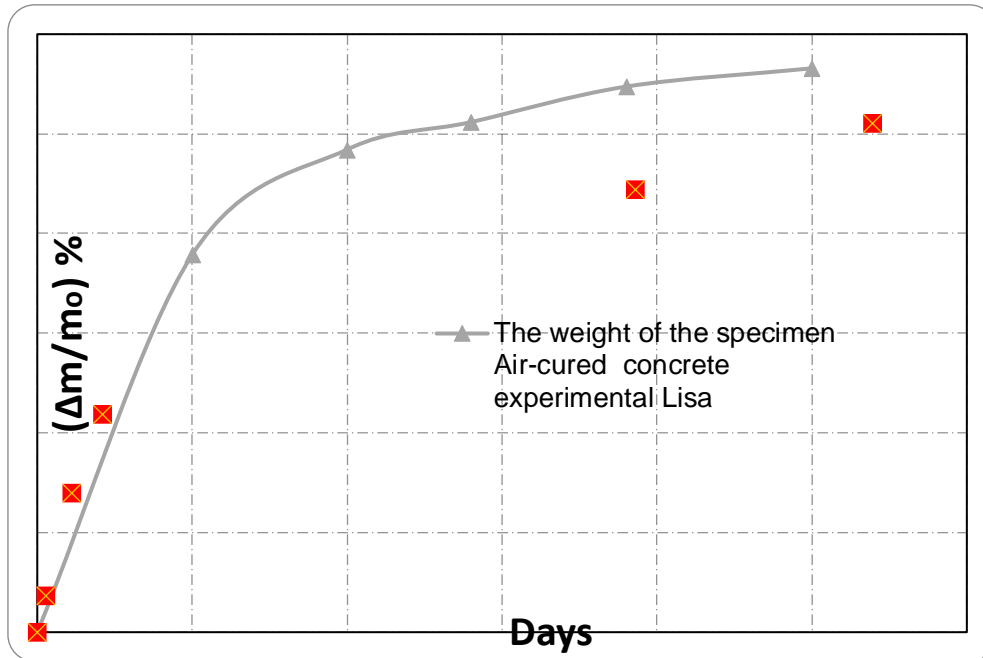


Figure III.3. Comparison weight of air-cured test specimen experiment by Massi and Lisa

Figure III.1 and Figure III.2 presents the results obtained due to the weight loss experiment obtained by two dissertation of concrete in air and water conducted by Lisa and Massi 2011. The experiment is carried out with preconditioning oven drying at temperature $T = 45^{\circ}\text{C}$ which shows the stabilization of the weight of samples between two consecutive weighing at interval of 24 hours.

The results show the significance of weight loss in two different experiments with air-cured concrete and water-cured concrete. From the experiments conducted by Lisa it is found that the air-cured conditioning has weight loss of approximately 1.87% and the water-cured conditioning has weight loss of 2.65% in 13 days of time. Whereas the experiment conducted by Massi had the weight loss of 1.79% for air-cured conditioning and 2.81% for water-cured conditioning in 14 days of time. These results indicate that specimens (samples) of concrete experiments conducted by Lisa are drier than Massi. These conditions greatly affect the diffusion of CO_2 in concrete.

In practice it is found that the specimen in partially dry conditions has diffusion coefficient of carbon dioxide's magnitude is greater than the diffusion coefficient of carbon dioxide's magnitude in water during diffusion. The rate of diffusion is also sensitive to the moisture content of the concrete. On the other side the concrete does not produce carbonation. It is because of non-availability of enough water to dissolve the CO_2 into concrete. For analyzing behavior of concrete structures it is concerned their degradation due to carbonation.

III.1.1 Degree of saturation with average of weight loss in the specimen

$$S_{r_{average}} = \frac{V_{water}}{V_{empty}} = \frac{V_{water}}{V_{total} \times \phi_{(porosity)}} = \frac{m_{after\ drying} - V_{specimen} \times M_{V\ dry}}{\rho_w \times \phi \times V_{specimen}}$$

$$V_{specimen} (cm^3) = \frac{m_{specimen\ after\ 24\ hours\ (saturates)(g)}}{(M_{Vsat})}$$

$$m_{specimen\ after\ 24\ hours\ (saturates)(g)} = \frac{\text{specimen after 28 days before preconditioning (g)}}{1 - \text{weight loss after 28 days preconditioning(\%)}}$$

$$M_{V\ sat} (kg/m^3) = M_{v\ dry} + \rho_w \times \phi$$

$$\rho_w = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$\phi = 16\%$ (air-cured concrete); dissertation by Massi

$\phi = 14\%$ (water-cured concrete); dissertation by Massi

$\rho_d = \text{dry mass density} (= 2335 \text{ kg/m}^3 \text{ CEM I air, } 2378 \text{ kg/m}^3 \text{ CEM I water})$

weight loss after 28 days in retained air (Figure III.3 = 1.13%)

Table III.1. Result of degree of saturation (S_r) average air-cured concrete

Compo	Porosity (%)	MVdry (kg/m ³)	MVsat (kg/m ³)	Mspecimen after 28days before preconditioning (g)	weight loss specimen after 28days preconditioning (%)	Mspecimen after 24 hours ("saturated") (g)	Vspecimen n. (cm ³)	Mspecimen after preconditioning (g)	Vempty (cm ³)	Vwater (cm ³)	Sr (%)
CEM I	16	2335	2495	1302.74	1.13	1317.6	528.1	1277.91	84	44.8	53

Table III.2. Result of degree of saturation (S_r) average and water-cured concrete

Compo	Porosity (%)	MVdry (kg/m ³)	MVsat (kg/m ³)	Mspecimen "saturated" before preconditioning (g)	Vspecimen n. (cm ³)	Mspecimen after preconditioning (g)	Vempty (cm ³)	Vwater (cm ³)	Sr (%)
CEM I	13.8	2378	2516	1222.77	486	1190.85	67	35.1	52

Results of degree of saturation (S_r) average experimental dissertation [Massi 2011] :

- Air-cured concrete = 57%
- Water-cured concrete = 50%

III.2 Measured humidity profiles (RH) with experimental method

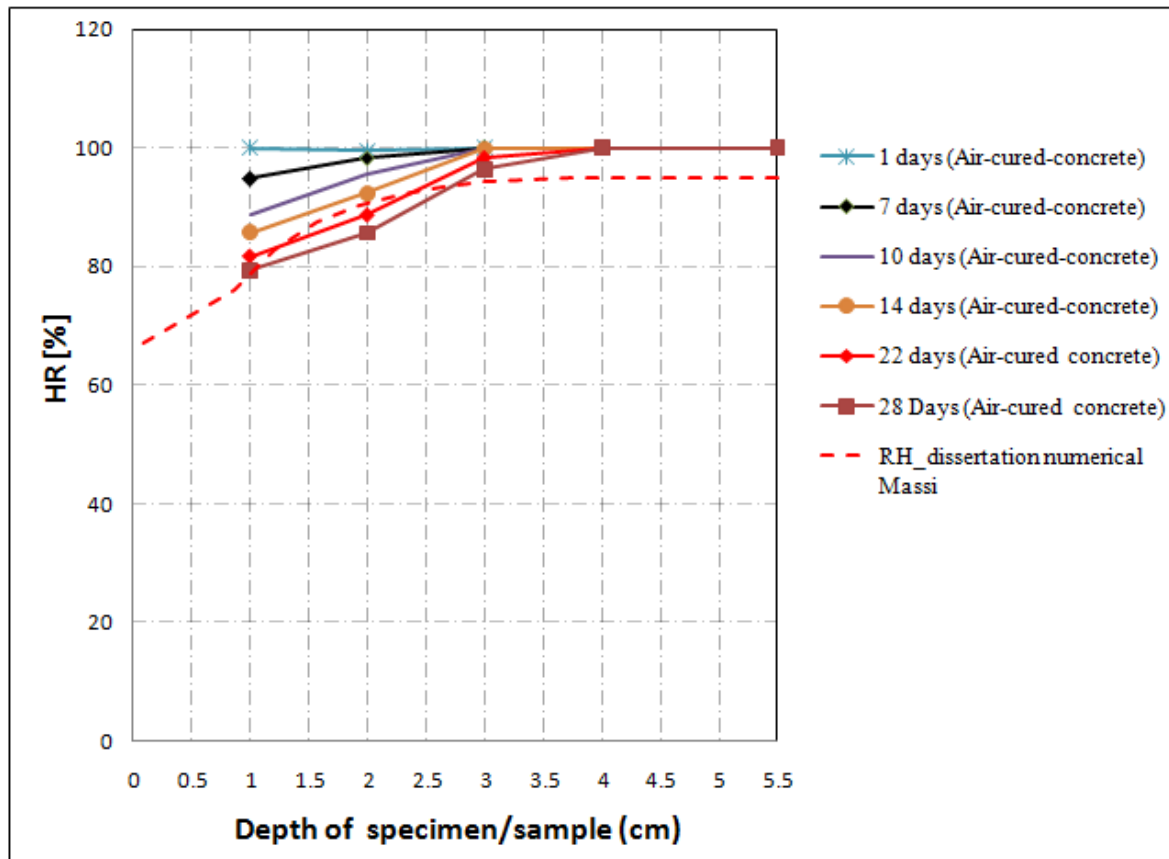


Figure III.4. Measured RH profiles experimental program in the Air-cured-concrete CEM I 1- 22 days (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

There are known factor and conditions that influences carbonation which are relative humidity, E/C, porosity and curing in concrete. Carbonation in concrete pores mostly occurs when the relative humidity (RH) is between 40% and 90%. When the relative humidity in the pores is higher than 90% carbon dioxide is not able to enter the pore, and when RH is lower than 40% the carbon dioxide cannot dissolve in the water.

The experimental investigation of pore humidity profiles in air-cured concrete and water-cured concrete to measure relative humidities at different distance from an exposed surface. This method gives an opportunity to obtain a clear indication of spatial variation of profile humidity in concrete, therefore with these instruments, the temperature and relative humidity can be measured simultaneously at any concrete age. The RH sensor is inserted in the tube for 55 days

Figure III.4 are shown that RH = 100% at core and 1.5 cm from core with specimen Air-cure concrete, it clearly shows that RH of concrete decrease from inside to outside. If we compared with numerical analysis RH content = 95.1 % at core, even though with same concrete.

Decreasing relative humidity content of the concrete with simultaneous time difference when the condition retained air, preconditioning, and in chamber accelerated carbonation, in the air

condition RH 100% at core concrete and RH 80% approximately of 1 cm from surface concrete at 28 days. Whereas the preconditioning relative humidity has the faster decline occurred when preconditioning until 42 days up to 40% RH, this condition inversely proportional to the numerical analysis RH content 78% (see figure III.6), and the difference of RH between outside and inside especially preconditioning with decrease w/c ratio. It has been found that the effect of self-desiccation of concrete with sealed curing substantially increases when the w/c ratio is far below 0.40, so RH can be reduced considerably [48].

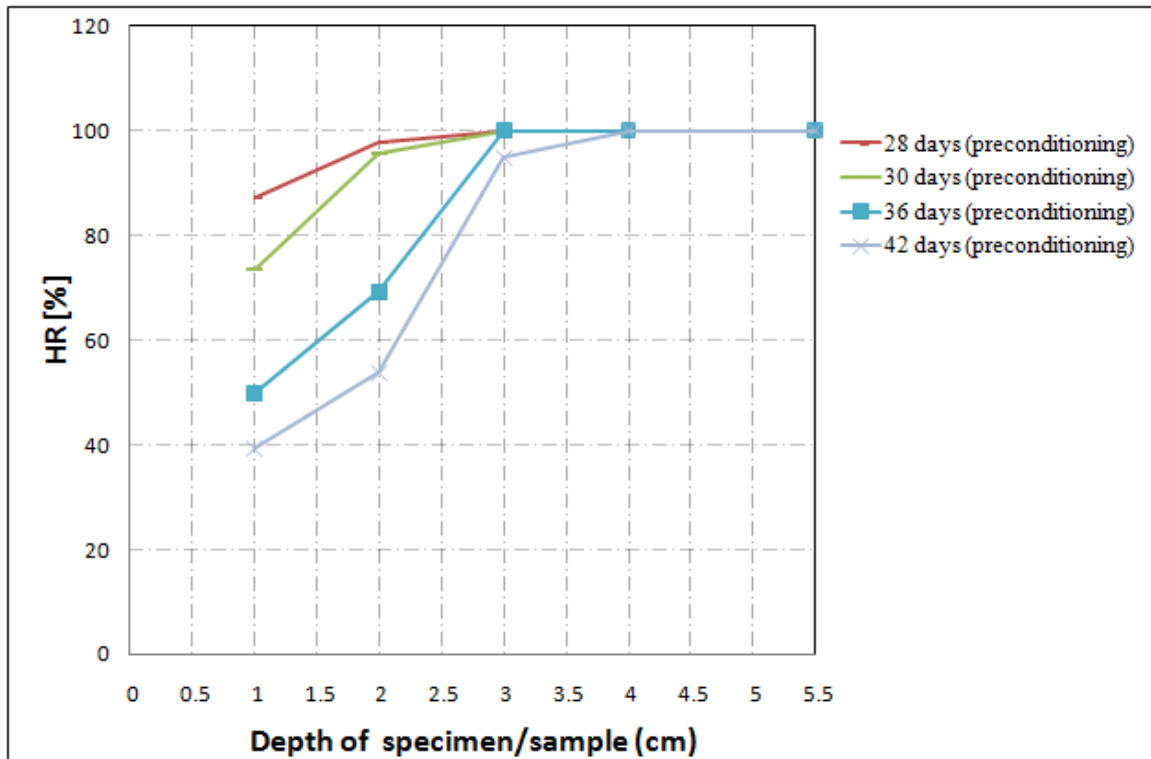


Figure III.5. Measured RH profiles experimental program in the Air-cured-concrete CEM I 28- 42 days (preconditioning) (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

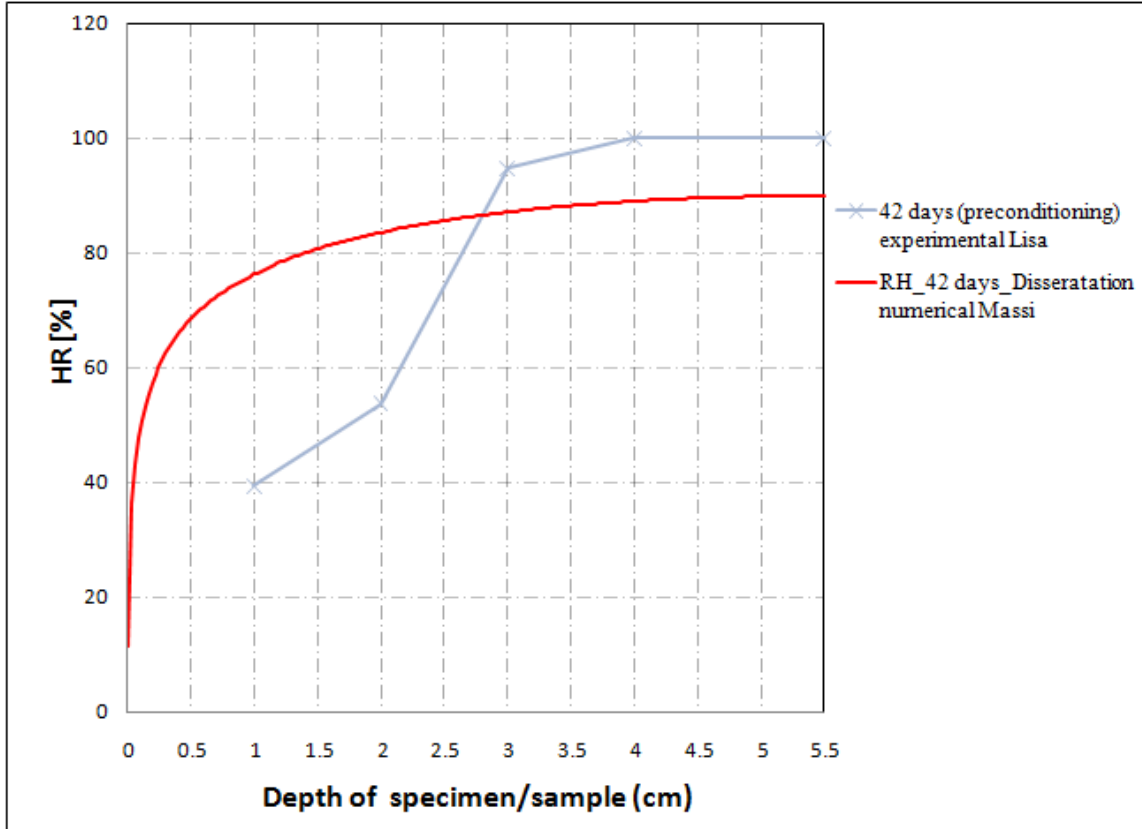


Figure III.6. Compare RH profiles between experimental program Lisa and Massi in the Air-cured-concrete CEM I 42 days preconditioning (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

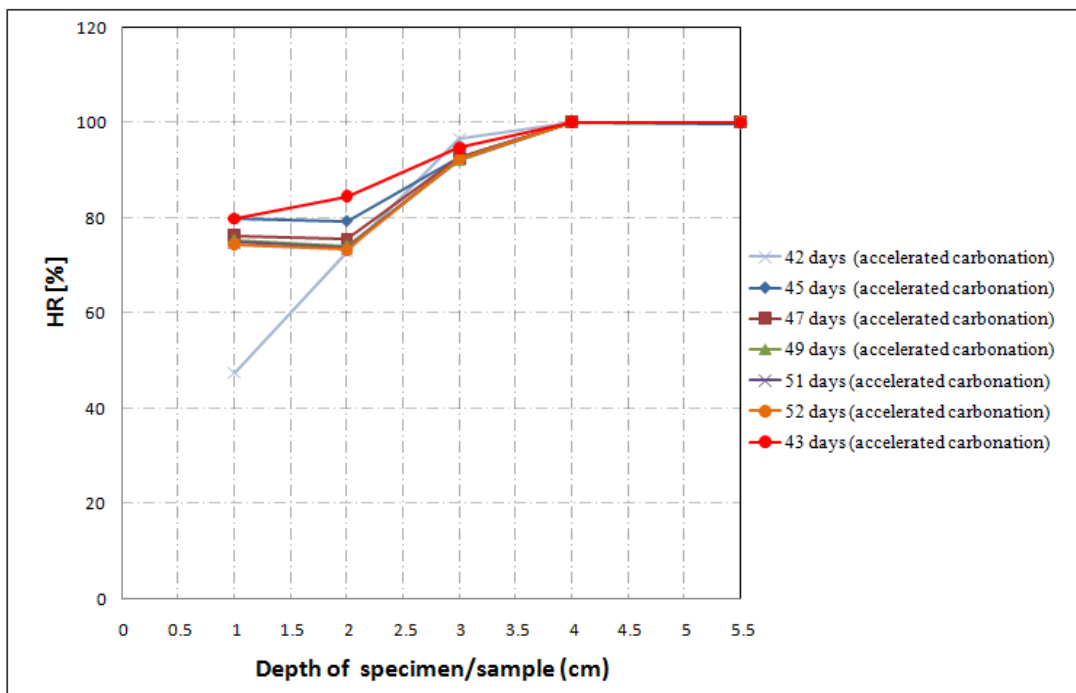


Figure III.6. Measured RH profiles experimental program in the Air-cured-concrete CEM I 42- 49 days (accelerated carbonation) (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

On the Figure III.6 measured RH profile with Air-cured concrete as accelerated carbonation chamber which is concentration carbon dioxide (CO₂) approximately 50%. The surface of the concrete specimens was contact with CO₂. In accelerated experiments which progresses much faster than that of cement hydration, in 42 days accelerated carbonation profile RH (sensor 5) 1 cm from surface 47.41 %, in fact the specimen condition is still dry with temperature 45-47°C than temperature in chamber approximately 20±3 °C, but after 42 days HR in sensor 4 (from 4.5 cm from surface) moves up until 78% RH.

However, the CO₂ diffusion coefficient actually depend on numerous variable which also influence with moisture content, location, when relative humidity reach maximum 90% hydration will be stop in air-cured concrete and water-cured concrete HR maximum 70%, because in that zone occurred carbonate.

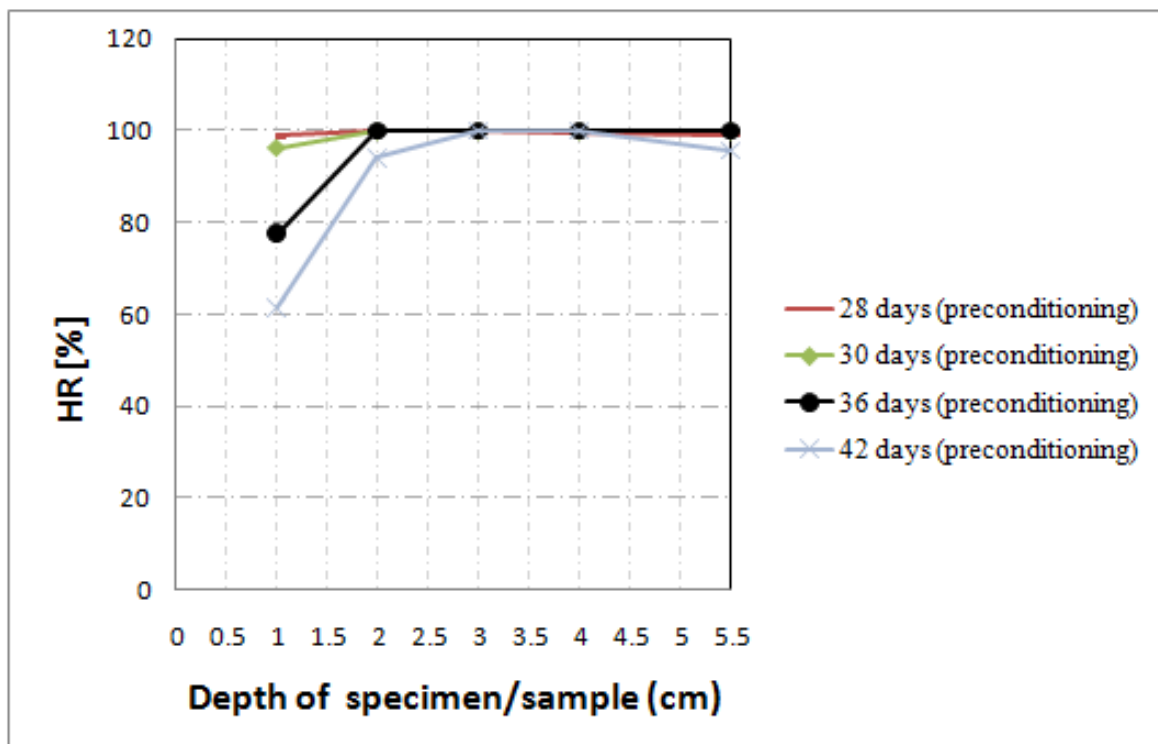


Figure III.7. Measured RH profiles experimental program in the water-cured-concrete CEM I (28- 42 days) preconditioning (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

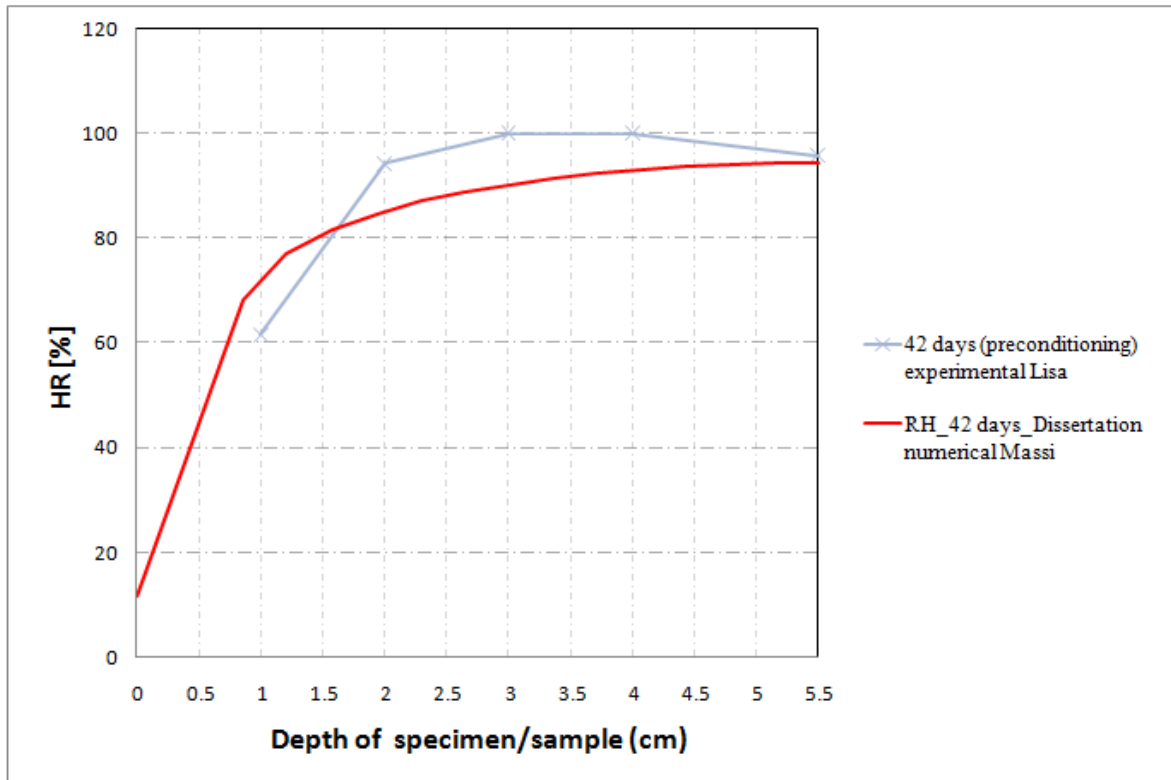


Figure III.8. RH profiles between experimental program Lisa and Massi in the water-cured-concrete CEM I 42 days preconditioning (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

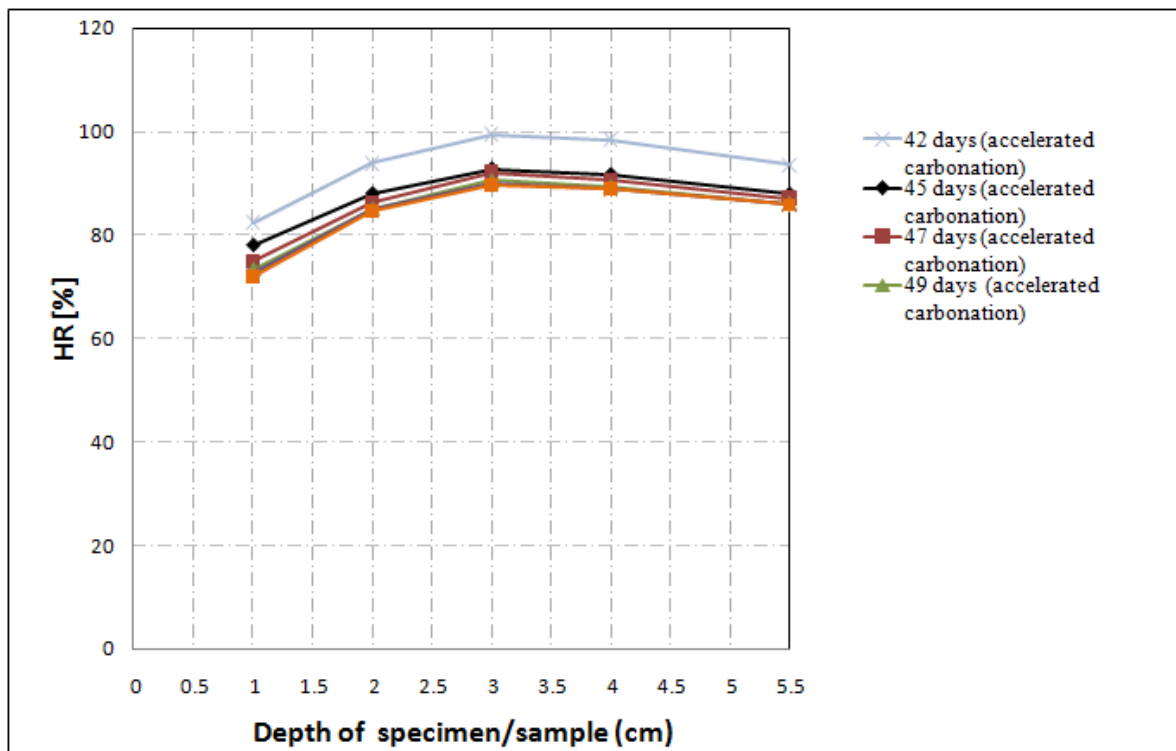


Figure III.9. Measured RH profiles experimental program in the water-cured-concrete CEM I (42- 49 days) accelerated carbonation (Capture 1/depth = 5.5cm – capture 5/ depth = 1 cm from surface)

Fig. III.9. shows RH profiles experimental program in the water-cured concrete CEM I at accelerated carbonation, actually in sensor 1 at core concrete RH below 100% then normal condition "a surprising result", according the author, arguably there pore are filled with air at sensor hole. While the RH at the sensor 5 ranges from 73 – 85%. Thus an RH of approximately 50-70% is the most suitable condition for chemical progress carbonation in concrete.

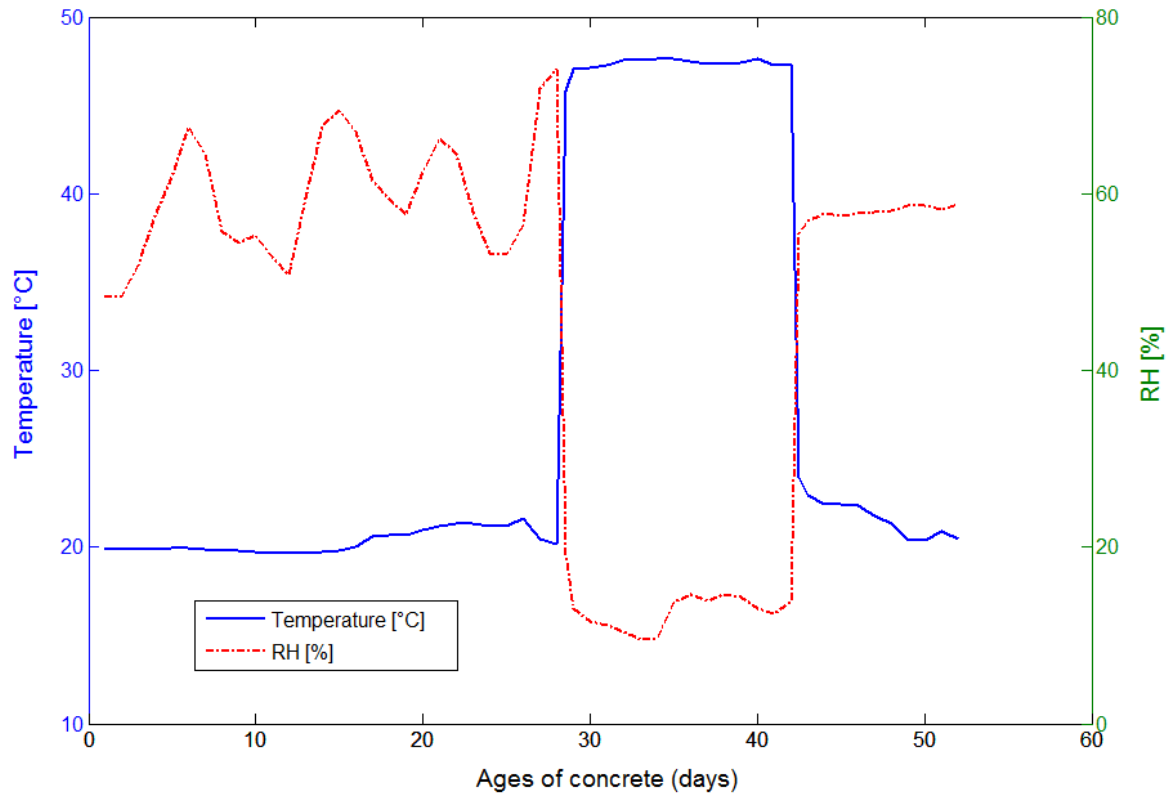
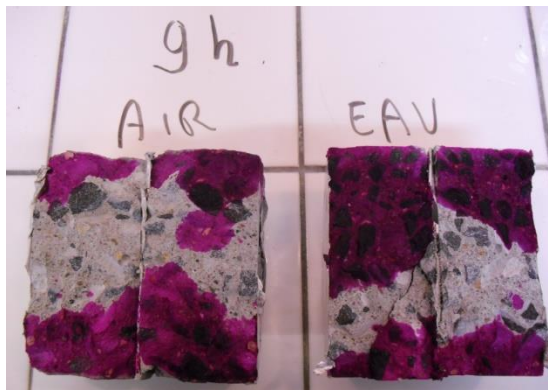


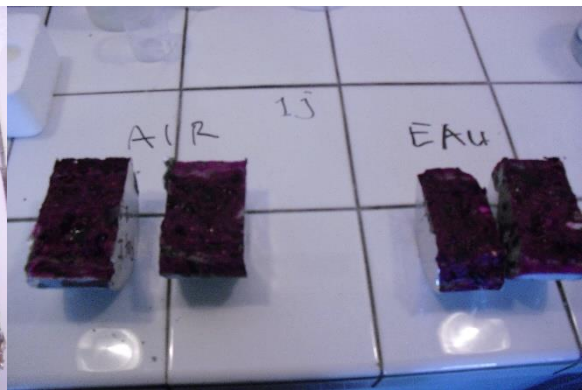
Figure III.10. Measured RH profile experimental capture 6 "ambient conditions" (Temperature, RH %)

Plot of measured relative humidity (RH) versus radius specimen (sample) for air and water – cured concrete divided according to three conditions, first of all retained air for 28 days, second conditions is preconditioning for 14 days and last condition in accelerated carbonation for almost 2 weeks exposed to 50% carbon dioxide gas at relative humidity 55 – 58 % respectively are shown figure III.10.

3.3. Experimental results of the accelerated carbonation depth in concrete with phenolphthalein



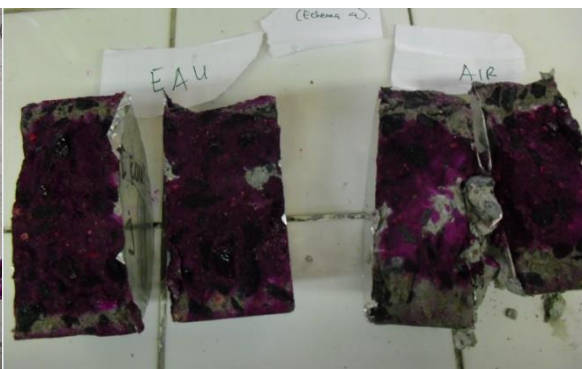
a



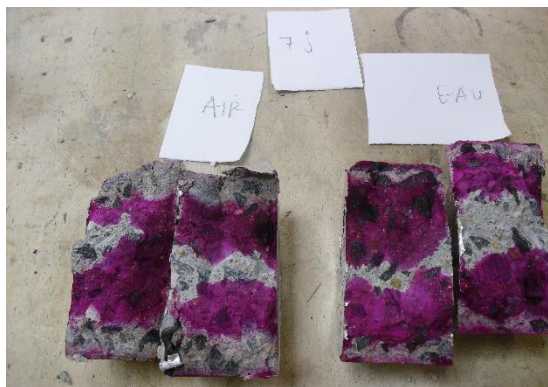
b



c



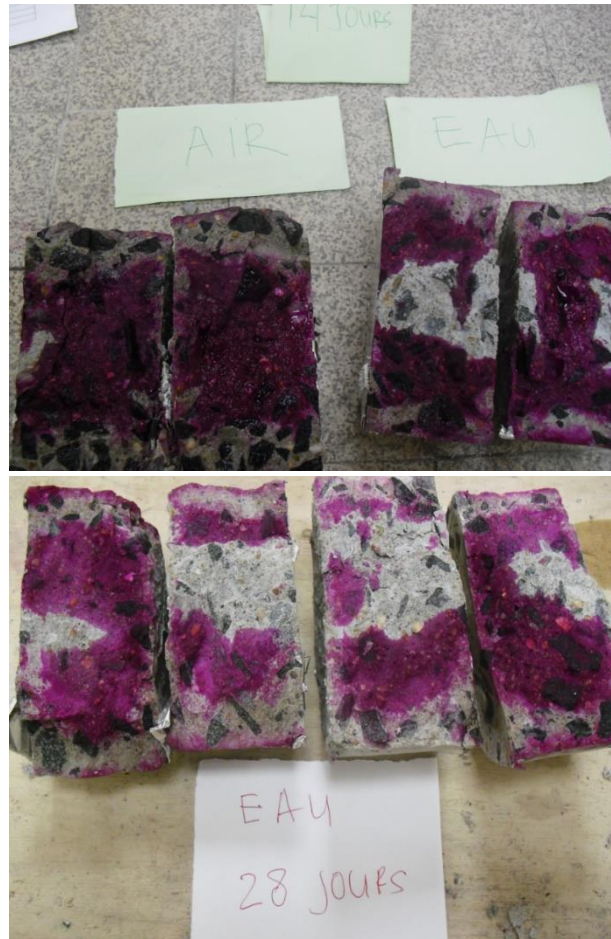
d



e



f



g

h

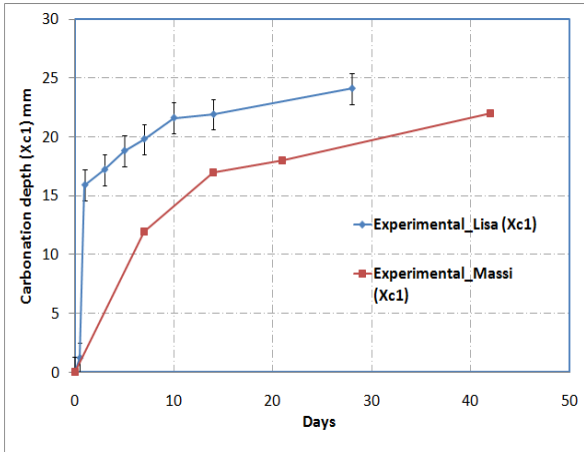
figure III.11.

Photographs of specimens to measure the depth of carbonation by spraying phenolphthalein (turn purple)
a – 9 hours (water cured and air cured) Term 1 *g - 14 days (water cured and air cured) Term 7*
b – 1 days (water cured and air cured) Term 2 *h - 28 days (water cured and air cured) Term 8*
c – 3 days (water cured and air cured) Term 3
d – 5 days (water cured and air cured) Term 4
e – 7 days (water cured and air cured) Term 5
f - 10 days (water cured and air cured) Term 6

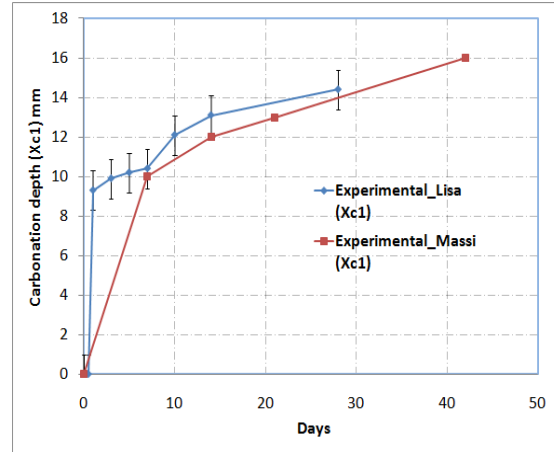
This work describes the experimental tests made on identical concrete samples at different periods and located in single area with same CO₂ content. The carbonation depth can be easily determined by spraying the phenolphthalein indicator on concrete that has been well documented. The solution used is a colorless acid/base (pH) indicator of 1-2% water-alcohol solution of phenolphthalein.

On spraying this solution over the concrete, it produces a purple stain when the pH value exceeds 9. The exposed area with pH less than 9 (where carbonation has occurred) remains colorless.

The measured carbonation depth will correspond to slightly different carbonate content, also related to the variable carbonated front which can be shown by the standard deviation.



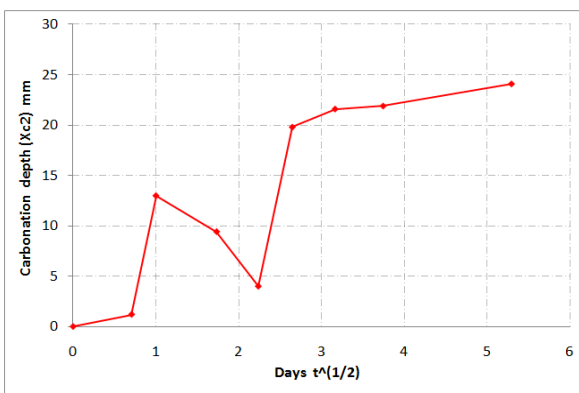
(c): Air-cured concrete (X_{c1} , days)
(Experimental Lisa, Massi)



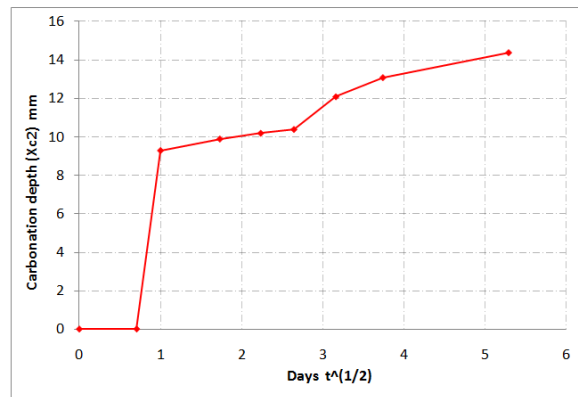
(d): Water-cured concrete (X_{c1} , days)
(Experimental Lisa, Massi)

Figure III.12. Carbonation depth (X_{c1}) increased with time measured using phenolphthalein solution with $CO_2 = 50\%$, $RH = 65\%$

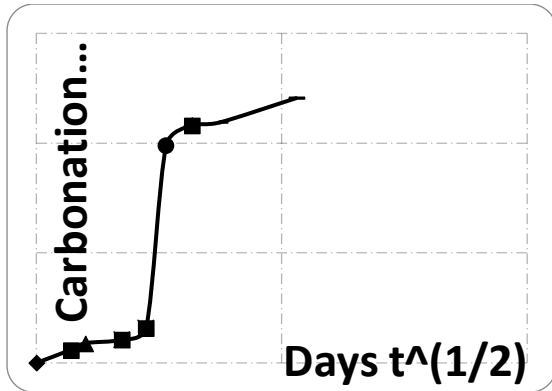
Figure III.12. (a,b) shows the carbonation that occurred during the period of 1 day. The carbonation that occurred in 1 day is higher than 0.375 day (9hours). The changes in carbonation depth occurs very rapidly (air curing 1.2 to 15.9 mm and water curing 0 to 9.3 mm) when compared to the value of carbonation after 3 days (air curing 17.2 mm and water curing 9.9 mm) This is due to the property of concrete in its drying state. It is seen that diffusion of carbon dioxide gas into the pores of the concrete (with air curing) happens more quickly than water curing. Carbonation also occurs if the moisture content of concrete has low relative humidity which is slowing down the dissolution of CO_2 due to lack of moisture. Thus process of carbonation.



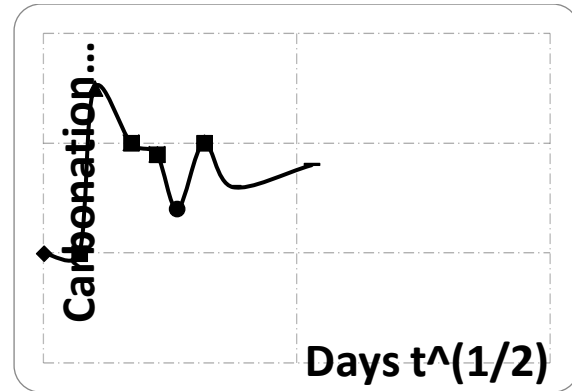
(e): Air-cured concrete (X_{c2} , days)



(d): Water-cured concrete (X_{c2} , days)



(f): Air-cured concrete (X_{c3} , days)



(g): Water-cured concrete (X_{c3} , days)

Figure III.13. Carbonation depth (X_{c2} , X_{c3}) increased with time measured using phenolphthalein solution with $CO_2 = 50\%$, $RH = 65\%$

The differences in carbonation depth are attributed to the hydration speed of concrete that cured in water and air. Carbonation is a diffusion process such that when capillary pores decrease with the cement hydration, there is a reduction in carbon dioxide permeability. The reduction of carbonation with time is due to close up of capillary pores in the CSH, making CO_2 diffusion into the hardened concrete difficult. Air-cured concrete has larger pores and such a concrete permits a greater CO_2 diffusion, increases the rate of carbonation.

3.4. Thermogravimetric analysis (TGA)

3.4.1 Method Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and C-S-H carbonation

The purpose of the TGA is one of the methods for measuring the carbonation profiles of cementitious materials as well as chemical analysis (CA) to obtain the carbonation profile. In addition it is possible to monitor the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCO_3 variation with the age of carbonation in concrete specimens and to distinguish carbonates from aggregates, C-S-H from $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

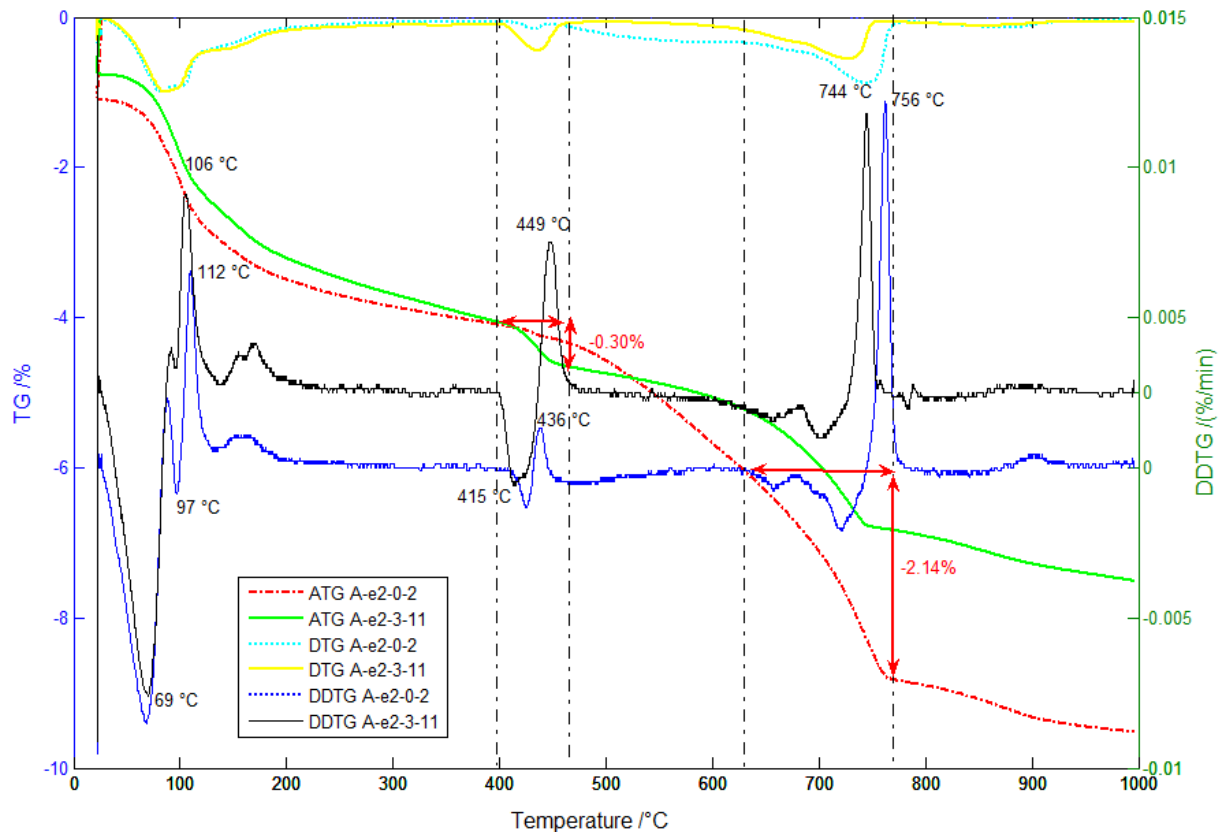


Figure III.14. The concrete characteristic curves of thermogravimetric and differential thermogravimetric with temperature in *Air-cured concrete* term 2 (A-e2-0/11mm)

The first derivative of the thermogravimetric analysis curve (TG curve) with respect to temperature yields the DDTG curve, which also shown in figure 3.5 using right vertical axis. The position has four peaks in this derivative curve (DDTG curve). It indicates the percentage of weight loss in temperature range of the TG curve.

The first peak appears at 89°C, when the weight of the water absorbed in the concrete is lost. Absorbed water is present in the large pores of the specimen.

The second peaks 106°C where is interlayer water is present in the microscopic pore of concrete is lost.

The third peaks appears between 415°C and 449°C and correspond to the weight loss due to dehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and the consequence release H_2O .

The fourth peaks, which occurs between 704°C and 744°C is caused by the weight lost due to decomposition of CaCO_3 and consequence releases of CO_2 due to presence of calcite that comes from both the sand used, in which term of limestone have been found probably to portlandite carbonation of total calcium de carbonates profile.

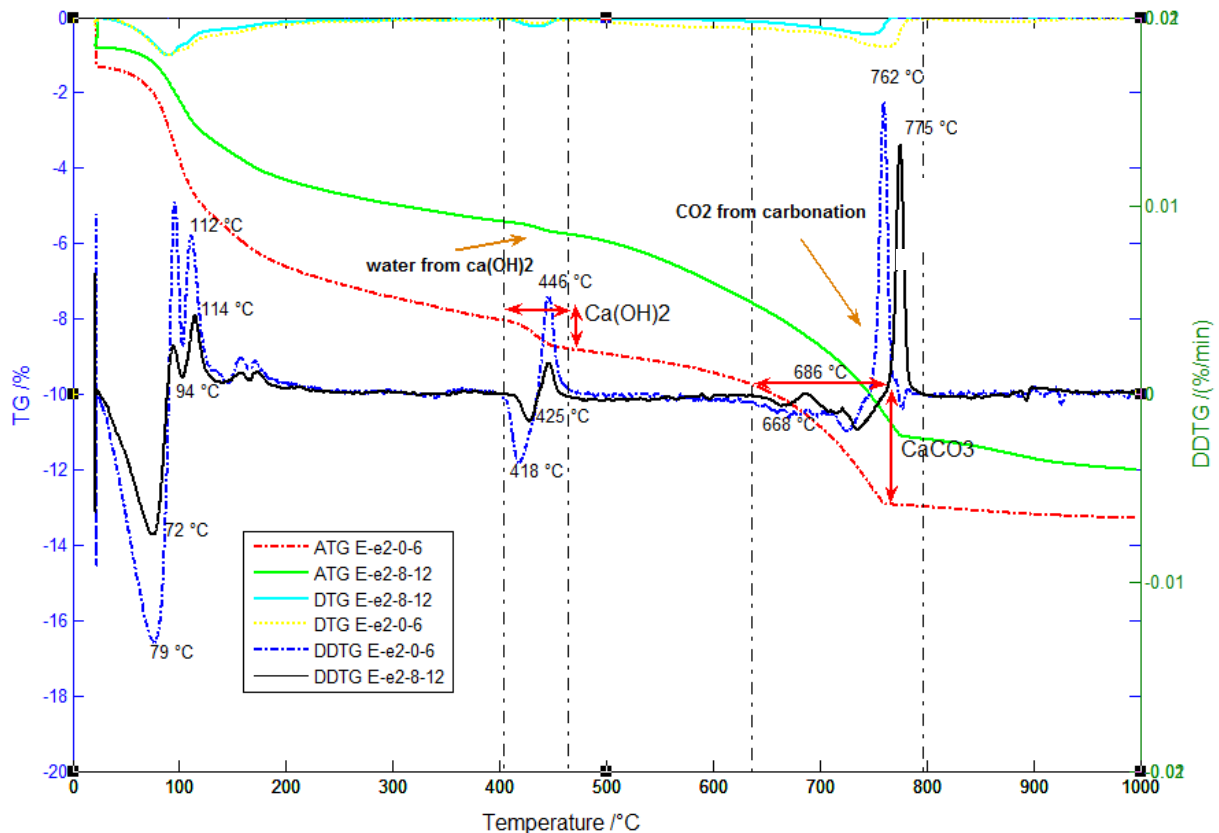


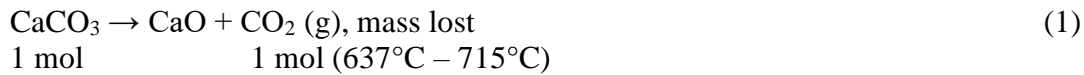
Figure III.15. The concrete characteristic curves of thermogravimetric (TG) and derivative differential thermogravimetric (DDTG) with temperature in **water-cured concrete term 2 (E-e2-0/12mm)**

Carbonation profile is as shown in Fig. III.14 for Air-cured concrete and Fig III.15 for water-cured concrete, it can be summarized as follows:

1. H_2O from residual portlandite (418°C – 486°C)
2. CO_2 from CaCO_3 measured from 668°C – 686 °C (peak I)
3. CO_2 from CaCO_3 measured from 704°C – 756 °C (peak II)

In our study for carbonation profiles, we obtained with many test specimen air/water- cured concrete in order to analyze several areas in the region of the carbonation front and in the non-carbonation region which also shown in figure III.14 and figure III.15. The third and fourth peaks of DDTG curves, representing the thermogravimetric percentage weight loss related with the dehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and decomposition of CaCO_3 , as describe in equation :





Which are the masses of 1 mol of Ca(OH)₂, H₂O, CaCO₃ and CO₂, respectively. The proportions by weight of calcium hydroxide and calcium carbonate in the sample can be determined such as the calculation below:

$$\Delta n = n \text{ CO}_2 = 1.683 \text{ mg}$$

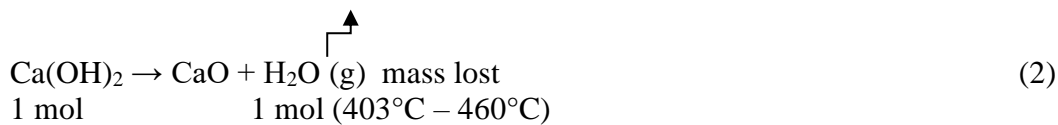
$$M \text{ CaCO}_3 = M_{\text{Ca}} + M_{\text{C}} + 3M_{\text{O}} = 40+12+(3 \times 16) = 100 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ CO}_2 = 44 \text{ g/mol}$$

$$n \text{ CaCO}_3 = n \text{ CO}_2$$

$$\frac{n_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{100}{44} \times n_{\text{CO}_2} = 3.83 \text{ mg (mass CaCO}_3)$$

$$\% \text{ CaCO}_3 \text{ content in concrete is} = \frac{\text{mass CaCO}_3}{\text{mass of powder specimens}} \times 100\%$$



$$\Delta n = n \text{ H}_2\text{O} = 0.81 \text{ mg}$$

$$M \text{ Ca(OH)}_2 = M_{\text{Ca}} + 2M_{\text{O}} + 2M_{\text{H}} = 40+(2 \times 16)+(2 \times 1) = 74 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ H}_2\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$n \text{ Ca(OH)}_2 = n \text{ H}_2\text{O}$$

$$\frac{n_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{Ca(OH)}_2}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{74}{18} \times n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.33 \text{ mg (mass CaCO}_3)$$

$$\% \text{ Ca(OH)}_2 \text{ content in concrete is} = \frac{\text{mass Ca(OH)}_2}{\text{mass of powder sample}} \times 100\%$$

3.4.2 Comparison of thermogravimetric results analysis non-carbonated and carbonated concrete

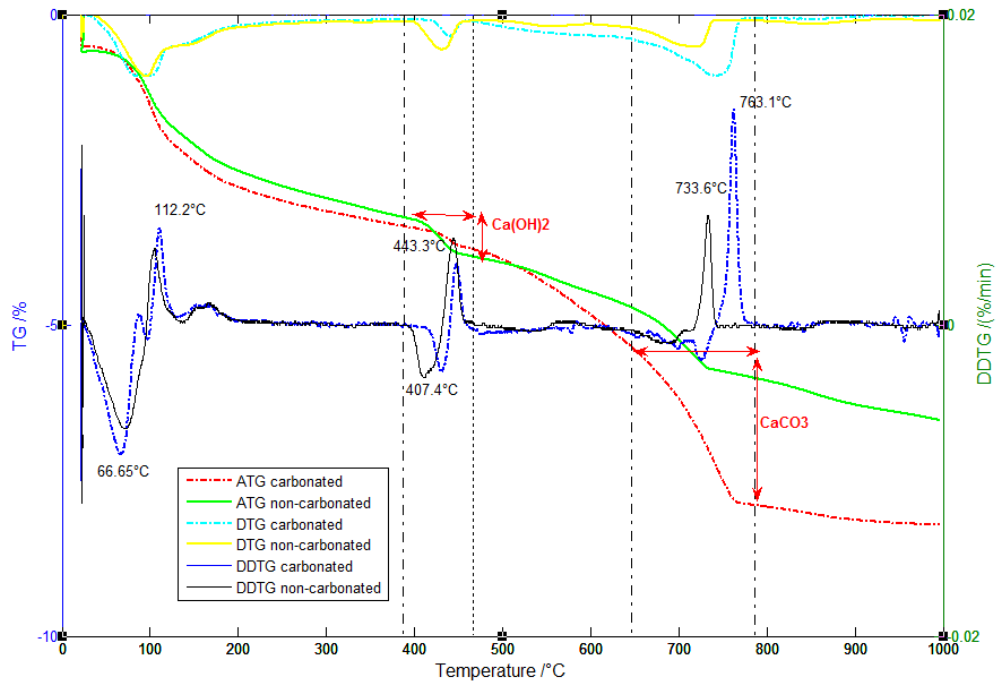


Figure III.16. TGA and DDTG results in Air-cured concrete term 1 carbonated and non-carbonated

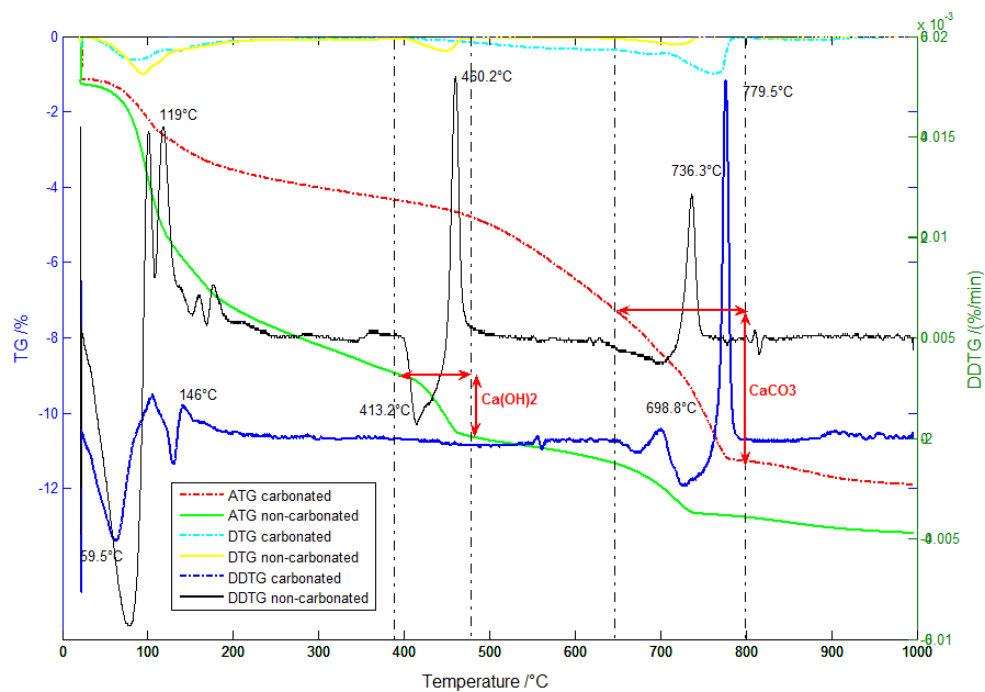


Figure III.17. TGA and DDTG results in Air-cured concrete term 3 (Xc1, core) carbonated and non-carbonated

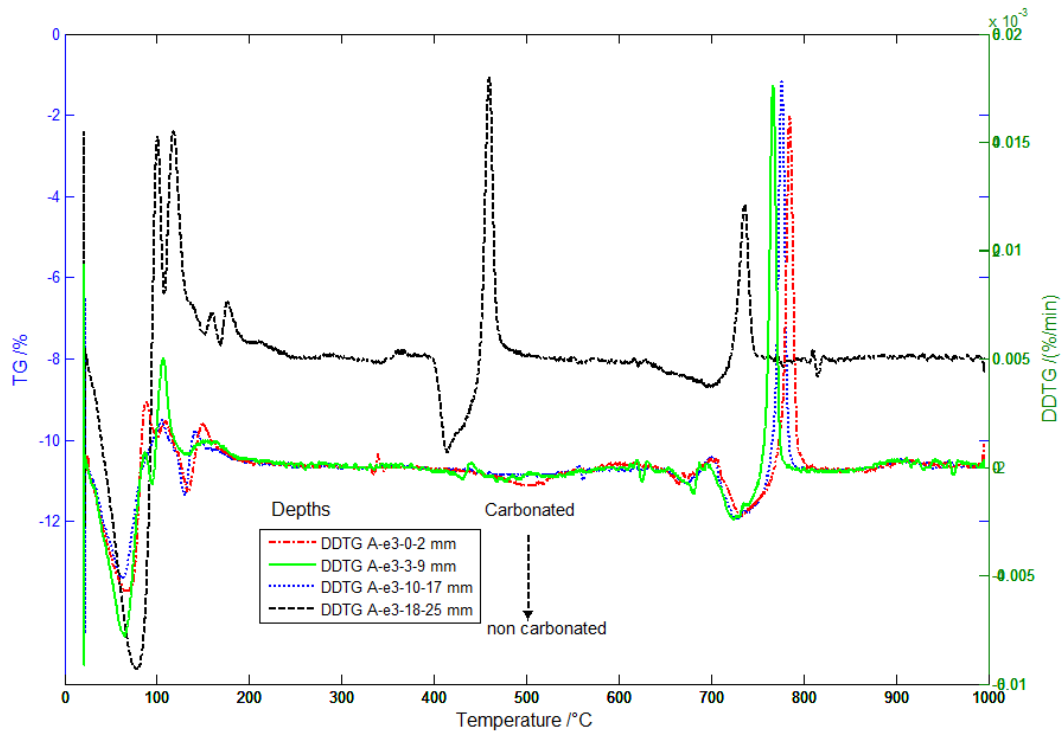


Figure III.18. DDTG results in Air-cured concrete term 3 (Xc1,Xc2,Xc3, core) carbonated and non-carbonated

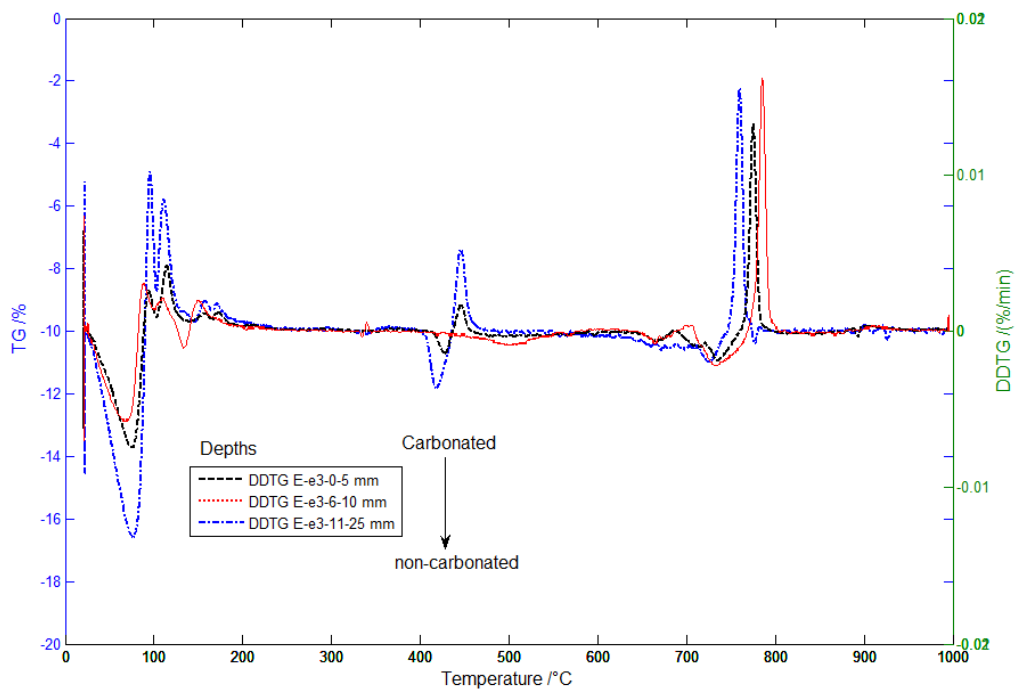


Figure III.19. DDTG results in water-cured concrete term 3 (Xc1,Xc2,Xc3, core) carbonated and non-carbonated

The above graph indicate that the zones of carbonation can be identified as fully carbonated and non carbonated, according to the degree of carbonation of concrete which is shown in ATG

and DDTG results in experimental program, we found that the fully carbonated zone (Xc1) appear gradually between approximately **668 – 810 °C** for CaCO_3 and Ca(OH)_2 between **400 – 560 °C**, which is presented further by chemical analysis (table III.2 and III.3). the large crystal of Ca(OH)_2 are covered, during the carbonation process, by a rather tight layer of CaCO_3 , which prevents a total carbonation of crystal core [49,50]

The fully carbonated zone defined by the colorless depth of phenolphthalein indicator, In this area, the degree of carbonation exceeds 50%, and the pH of pore solution in this zone is smaller than 9.0. In the partly carbonated zone, the presence both Ca(OH)_2 and CaCO_3 is observe, and degree of carbonation in core the specimen lies between 21.83% - 106.14% for air-cured concrete whereas water-cured concrete between 14.50% - 124.45%, however in general degree of hydration for Air-cure $\approx 60\%$ and water-cured concrete $\approx 80\%$.

Tables III.2 and III.3 summarizes the results done by ATG, DTG, DDTG powder samples (specimens) taken different deep. The theory explains the degree of hydration in concrete air curing approximately 60% and water curing 80% in core. While on the surface of concrete around the smaller, that's means 80% of cement was reacted. In the other hand when the concrete is very dry the degree of hydration stops. This is about portlandite which can be measured the degree of hydration and therefore the degree of hydration of concrete surface is relatively smaller because of more dry. In the table if degree of hydration below 50% portlandite Ca(OH)_2 we can conclude concrete in conditions of non-carbonated.

On specimen powder E-e8-20/25 degree hydration based value portlandite core of concrete exceeds 100%, these results of the experiment very weird, because degree of hydration 80% in water curing, there are opinion arise whether examples powder we take contain slightly cement Al_2O_3 ? However test chemical analysis shows the amount of Al_2O_3 in the sample below 500 micrograms/liter, so we found the result is very strange.

It is different with A-e3-18/25 that amount Al_2O_3 of chemical analysis 0.215. The degree of hydration showed surprising result exceeding 100%, from ATG analysis, this sample contains many portlandite so that cement reaction with water very large, consequently degree hydration exceeding 60%

Table III.2. Analysis of ATG results obtained on CEM I 52,5 powder samples taken different depth in Air-cured concrete

Specimens (sample)	Each Specimens depth (mm)	Average depth specimens	ATG Content of CaCO ₃ peak 1 mg/mg specimens (%)	ATG Content of CaCO ₃ peak 2 mg/mg specimens (%)	Total ATG de CaCO ₃ (%) ; mg/mg specimens	ATG content of CaCO ₃ Peak 1 mg/mg cement (%)	ATG content of CaCO ₃ Peak 2 mg/mg cement (%)	Total ATG de CaCO ₃ mg/mg cement (%)	Ca(OH) ₂ of content (mg/mg specimens) %	Ca(OH) ₂ of content (mg/mg cement) %	Degree of hydration in core (%)
Natural carbonation	< 1	0.8	6.74	0.00	6.74				1.04		
A-e1-0/2	0-2	1	5.95	0.00	5.95	23.07	0.00	23.07	1.25	4.83	
A-e1-3/5	3-5	4	2.27	0.00	2.27	7.21	0.00	7.21	2.38	7.56	26.08
A-e2-0/2	0-2	1	2.54	3.75	6.28	10.52	15.54	26.06	0.87	3.62	
A-e2-3/11	3-11	7	1.12	2.53	3.65	7.23	16.30	23.53	2.50	16.14	
A-e2-12/16	12-16	14	3.08	4.78	7.86	15.73	24.38	40.11	1.46	7.46	
A-e2-16/25	16-25	20.5	0.70	2.21	2.90	2.76	8.76	11.52	3.71	14.72	50.76
A-e3-0/2	0-2	1	1.44	5.55	6.99	5.14	19.81	24.95	0.80	2.87	
A-e3-3/9	3-9	6	3.51	5.18	8.69	12.71	18.78	31.49	0.81	2.92	
A-e3-10/17	10-17	13.5	2.27	6.39	8.65	9.13	25.75	34.88	0.00	0.00	
A-e3-18/25	18-25	21.5	3.33	0.33	3.66	15.48	1.53	17.01	6.62	30.78	106.14
A-e4-0/2 (1)	0-2	1	3.52	6.22	9.73	13.58	24.00	37.58	0.00	0.00	
A-e4-3/5 (1)	3-5	4	2.88	7.13	10.01	11.44	28.28	39.73	0.33	1.30	
A-e4-6/18	6-18	12	1.86	6.06	7.92	8.73	28.47	37.20	0.00	0.00	
A-e4-22/26	22-26	24	0.88	3.49	4.37	4.97	19.74	24.71	4.25	23.99	82.72
A-e5-0/19	0-19	9.5	4.58	7.62	12.21	17.10	28.45	45.55	0.00	0.00	
A-e5-20/25	20-25	22.5	2.70	2.96	5.65	13.09	14.36	27.45	1.30	6.33	21.83
A-e7-0/5	0-5	2.5	7.69	0.00	7.69	36.27	0.00	36.27	0.00	0.00	
A-e7-15/20 (1)	15-20	17.5	8.62	0.00	8.62	45.25	0.00	45.25	0.00	0.00	
A-e7-20/25 (1)	20-25	22.5	3.81	3.77	7.58	16.16	15.97	32.14	1.29	5.45	
A-e7-30/35 (1)	30-35	32.5	3.03	3.98	7.01	21.18	27.85	49.03	3.72	25.99	89.64
A-e8-0/5	0-5	2.5	2.76	7.91	10.67	12.26	35.17	47.42	0.00	0.00	
A-e8-10/15	10-15	12.5	1.31	6.00	7.32	7.96	36.39	44.35	0.00	0.00	
A-e8-20/25	20-15	17.5	1.65	6.74	8.39	7.00	28.54	35.55	0.00	0.00	
A-e8-30/35	30-35	32.5	1.38	3.43	4.81	9.65	23.97	33.62	2.65	25.99	63.87

Note :

A-e1-0/2 = (A= Air-cured concrete, e1 = term 1 / 0.375 days, 0/2 = carbonation depth between 0 -2 mm

Table III.3. Analysis of ATG results obtained on CEM I 52,5 powder samples taken different depth in *water-cured concrete*

Specimens (sample)	Each Specimens depth	Average depth sample	ATG Content of CaCO ₃ peak 1 mg/mg specimens (%)	ATG Content of CaCO ₃ peak 2 mg/mg specimens (%)	Total ATG de CaCO ₃ (%) ; mg/mg specimens	ATG content of CaCO ₃ Peak 1 mg/mg cement (%)	ATG content of CaCO ₃ Peak 2 mg/mg cement (%)	Total ATG de CaCO ₃ mg/mg cement (%)	Ca(OH) ₂ of content (mg/mg specimens) %	Ca(OH) ₂ of content (mg/mg cement) %	Degree of hydration in core (%)
E-e2-0/6	0-6	3	3.45	3.90	7.35	10.54	11.93	22.47	3.00	9.17	
E-e2-8/12	8-12	10	3.60	4.37	7.96	15.58	18.90	34.48	1.26	5.45	
E-e2-13/20	13-20	16.5	3.06	0.00	3.06	13.44	0.00	13.44	7.01	30.73	105.95
E-e3-0/5	0-5	2.5	4.42	6.25	10.67	16.03	22.64	38.67	5.55	20.11	
E-e3-6/10 (1)	6-10	8	2.54	6.01	8.55	8.37	19.81	28.18	0.00	0.00	
E-e3-11/25	11-25	18	3.69	0.00	3.69	15.37	0.00	15.37	8.66	36.09	124.45
E-e4-0/4	0-4	2	2.59	7.29	9.88	11.10	31.29	42.39	0.00	0.00	
E-e4-5/9 (2)	5-9	7	2.64	8.05	10.69	7.99	24.40	32.39	0.00	0.00	
E-e4-12/15	12-15	13.5	3.40	3.44	6.84	22.37	22.60	44.97	2.57	16.89	58.25
E-e5-0/2	0-2	1	2.80	6.20	9.00	11.86	26.27	38.13	0.00	0.00	
E-e5-3/10	3-10	6.5	2.85	6.77	9.62	11.55	27.43	38.98	0.00	0.00	
E-e5-11/16	11-16	13.5	2.55	3.15	5.71	11.59	14.34	25.93	0.92	4.20	14.50
E-e7-0/4	0-4	2	3.44	9.81	13.25	12.69	36.20	48.89	0.00	0.00	
E-e7-4/10 (1)	4-10	7	3.79	5.74	9.53	16.32	24.75	41.07	0.00	0.00	
E-e7-10/15	10-15	12.5	2.90	6.49	9.39	7.92	17.75	25.67	1.27	3.91	
E-e7-15/20	15-20	17.5	3.29	3.74	7.04	11.89	13.51	25.40	2.32	8.37	28.87
E-e8-0/4	0-4	2	3.53	10.64	14.17	12.52	37.79	50.31	0.14	0.51	
E-e8-5/10	5-10	7.5	2.08	6.78	8.85	6.47	21.11	27.58	0.95	2.97	
E-e8-11/17	11-17	14	1.67	6.64	8.31	9.87	39.28	49.15	1.14	6.76	
E-e8-20/25	20-25	22.5	2.95	0.00	2.95	32.40	0.00	32.40	3.02	33.24	114.62

Note :

E-e2-0/6 = (E= water-cured concrete, e2 = term 2 / 1 days, 0/6 = carbonation depth between 0 -6 mm

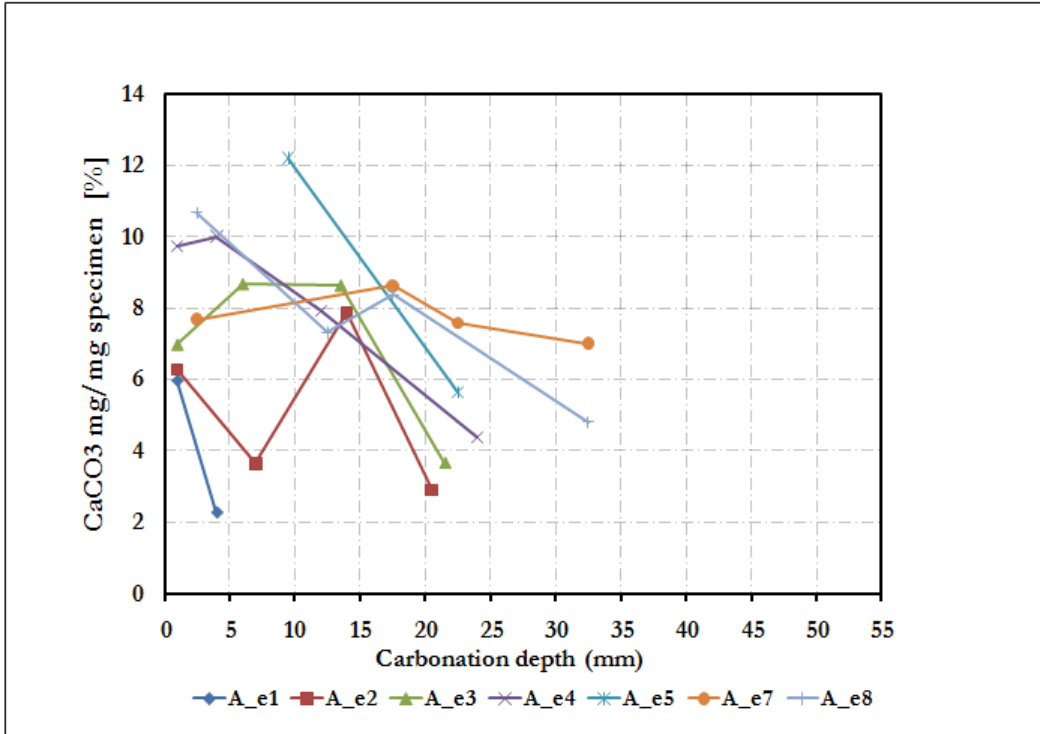


Figure III.20. Relationship between carbonation depth powder sample and CaCO₃ concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in **the air-cured concrete**.

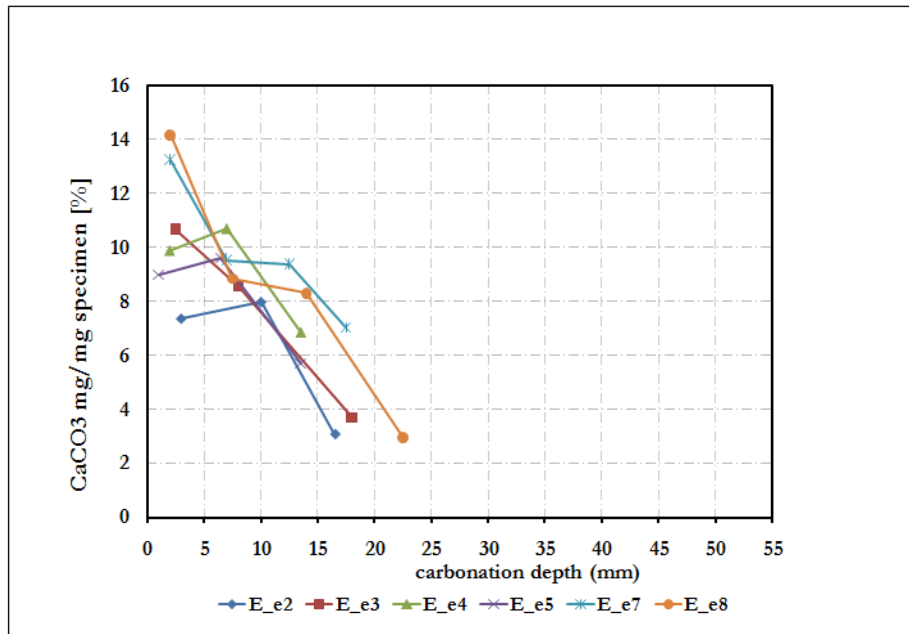


Figure III.21. Relationship between carbonation depth powder sample and CaCO₃ concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in **the water-cured concrete**.

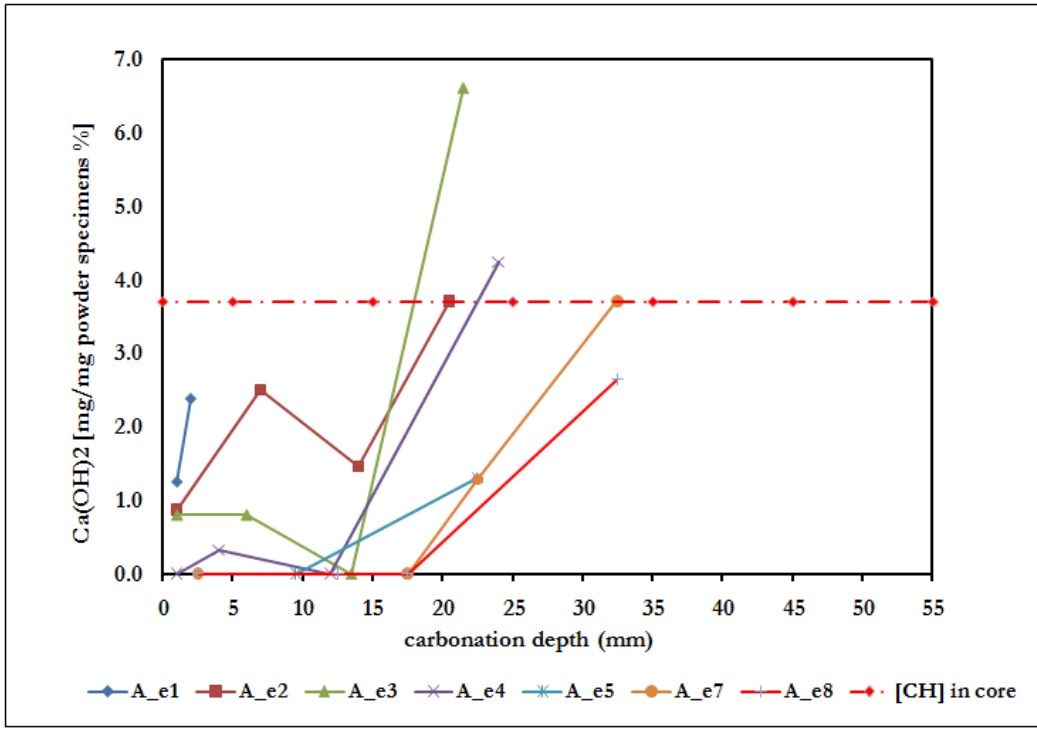


Figure III.22. Relationship between carbonation depth powder samples and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in **the Air-cured concrete**.

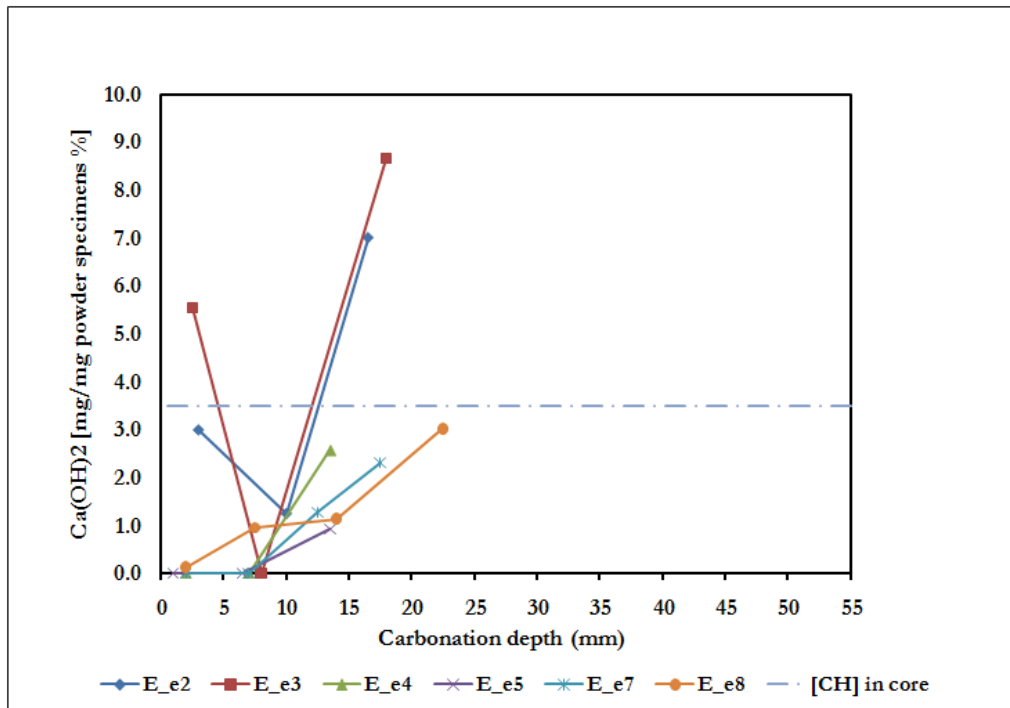


Figure III.23. Relationship between carbonation depth powder sample and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in **the water-cured concrete**.

III.5 Chemical Analysis (CA)

A performance-based method for the chemical analysis of cement for SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO using chemical analysis (CA) to obtain the cement content in each powder samples. The tested powder sample can be determining the actual cement content and to clarify the TGA results.

Table III.4. Chemical analysis of CEM I 52.5 concrete powder samples taken at different depths

Depth (mm)	Powder sample name	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
	Chemical analysis cement	4.252	1.335	2.988	66.785
0-2	A-e1-0/2	1.137	0.551	0.942	15.014
3-5	A-e1-3/5	1.388	0.751	1.689	11.368
0-2	A-e2-0/2	1.060	0.537	0.980	13.342
3-11	A-e2-3/11	0.684	0.407	0.820	11.765
12-16	A-e2-12/16	0.862	0.478	0.961	14.644
16-25	A-e2-16/25	1.108	0.537	1.051	14.418
0-2	A-e3-0/2	1.234	0.579	1.131	16.983
3-9	A-e3-3/9	1.213	0.649	1.506	14.243
10-17	A-e3-10/17	1.090	0.509	1.041	13.533
18-25	A-e3-18/25	0.946	0.502	0.786	16.695
0-2	A-e4-0/2	1.139	0.508	0.915	15.259
3-5	A-e4-3/5	1.107	0.504	1.029	14.492
6-18	A-e4-6/18	0.936	0.456	1.119	12.333
22-26	A-e4-22/26	0.777	0.422	0.666	12.072
0-19	A-e5-0/19	1.178	0.616	1.317	14.314
20-25	A-e5-20/25	0.908	0.461	0.975	11.120
0-5	A-e7-0/5	0.934	0.480	1.024	11.046
15-20	A-e7-15/20	0.955	0.598	1.038	12.452
20-25	A-e7-20/25	1.039	0.565	1.339	12.766
30-35	A-e7-30/35	0.631	0.360	0.606	10.415
0-5	A-e8-0/5	0.989	0.460	0.827	14.270
10-15	A-e8-10/15	0.725	0.371	1.114	11.140
20-25	A-e8-20/25	<0.44	0.087	0.135	3.140
30-35	A-e8-30/35	<0.46	0.045	0.065	1.859
0-6	E-e2-0/6	1.439	0.694	1.506	19.523
8-12	E-e2-8/12	1.016	0.524	1.068	14.817
13-20	E-e2-13/20	1.004	0.527	1.082	17.407
0-5	E-e3-0/5	1.215	0.531	1.101	16.756
6-10	E-e3-6/10	1.222	0.574	1.339	12.475
11-25	E-e3-11/25	1.054	0.560	0.939	18.128
0-4	E-e4-0/4	1.027	0.496	1.088	13.552
5-9	E-e4-5/9	1.338	0.756	1.702	12.527
12-15	E-e4-12/15	0.668	0.384	0.623	11.873
0-2	E-e5-0/2	1.038	0.5	1.253	13.877
3-10	E-e5-3/10	1.067	0.577	1.240	12.596
11-16	E-e5-11/16	0.970	0.483	1.278	12.591
0-4	E-e7-0/4	1.190	0.575	1.099	15.873

4-10	E-e7-4/10	1.020	0.498	1.314	14.625
10-15	E-e7-10/15	1.431	0.745	1.582	12.591
15-20	E-e7-15/20	1.218	0.619	1.251	13.930
0-4	E-e8-0/4	1.181	0.531	1.069	17.843
5-10	E-e8-5/10	1.413	0.830	2.035	10.204
11-17	E-e8-11/17	0.744	0.360	0.795	12.396
20-25	E-e8-20/25	<0.44	0.197	0.282	4.962

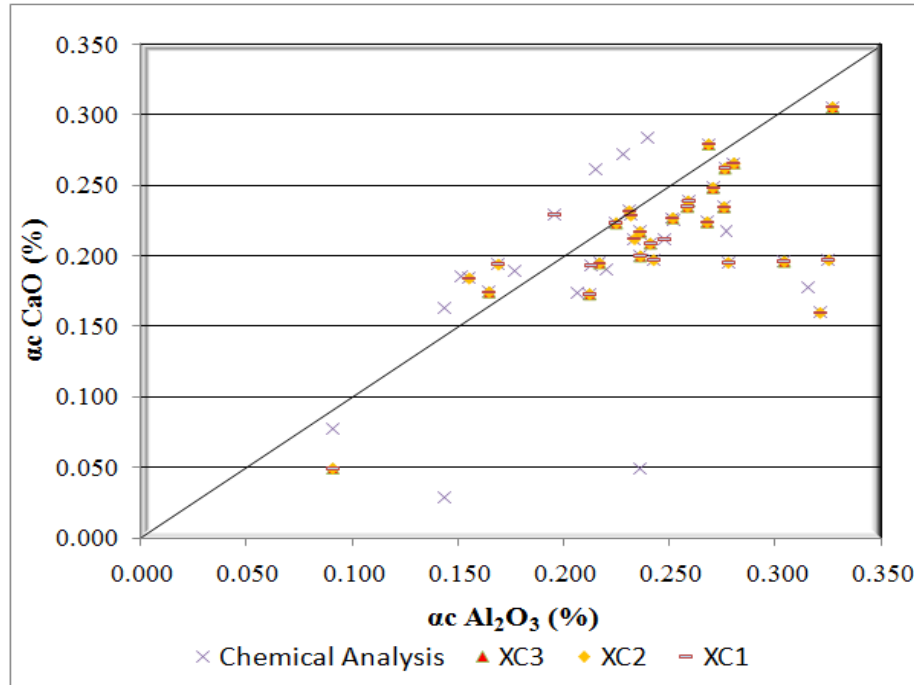


Figure III.24. Comparison the following main tracer of cement between $acCaO$ and $acAl_2O_3$ (Xc1 “Fully Carbonated”, Xc2 “non carbonated, Xc3”Carbonated”)

Table III.5. Chemical analysis of CEM I 52.5 sand and granulates powder samples

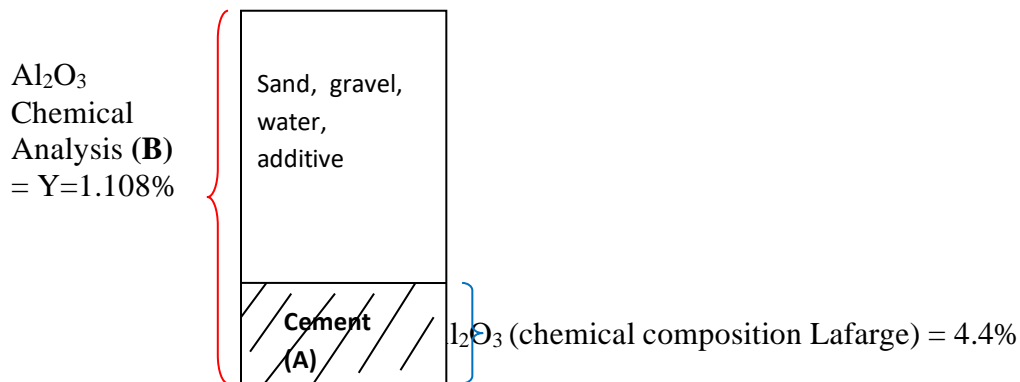
Powder sample name	Al_2O_3 (%)	MgO (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)
Cement	4.602	1.469	2.587	65.905
Sand	< 0,45	0.343	0.284	2.704
Gravel	1.385	0.775	2.194	1.311

III.5.1 Choice of a tracer of cement

According to table III.4 and III.6; the extent of chemical analysis (500 µg / liter) referring to the results of chemical analysis experimental data in the table II.5, we must override the result from the cement Al₂O₃ E-e8-20/25 when the results are less than 0.44 (for calcium 0.197). We can conclude that a very small percentage of cement is required in the sample, which will also include aggregates, sand (content iron and magnesium). In this case the aggregate crushing/grinding to obtain the correct amount of content cement in concrete. In the other hand from chemical analysis experimental results which are amount of Aluminum (Al₂O₃), Fe₂O₃, and Calcium in the sand and gravel aren't large in the concrete. Therefore for determine of tracer of cement, the aluminum (Al₂O₃) content is recommended to calculate the cement content in samples (specimens) see figure III.24. Based on tracer of cement, we can determine the degree of hydration.

The TGA measurement is expressed in mass of gas lost from 100 – 165 mg. The cement content is determined by chemical analysis. This is illustrated in Table 6. In cement pastes, the TGA could only determine the CO₂ content in the cement powdered and would thus allow the calculation of the cement content by AC. Lime (CaO) is also present in large quantities in the cement. Lime consists of limestone aggregates were measured by TGA between 624 and 810 °C. But in the carbonated zone, the carbonation of cement hydrates. The products can be dissociated in the same range of temperature. On the other side Al₂O₃ is not disturbed by the calcareous aggregate like CaO. Therefore the aluminum content is recommended to calculate the cement content in the powder form, either carbonated or not, this experiment was supported thesis founded by Thiery, G Villain [14].

III.5.2 Estimate the proportion of cement in the concrete sample (specimen) grinding (α_c)



The concrete specimen was grinding to take sample for chemical analysis, sample powder was then obtained had different depth is a shown in table 6. In the table, where B is α Al₂O₃ (A-e3-16/25) = 1.108%, where A is from chemical composition Lafarge CEM I 52.5 α Al₂O₃ = 4.4%,

$$\alpha_c = \frac{m_A (\text{ciment})}{m_B (\text{concrete grinding})};$$

$$\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_A} = \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 4.4\%; m_A = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ in cement}}{4.4\%}$$

$$\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_B} = \alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 1.108\%; m_B = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{ concrete grinding}}{1.108\%}$$

$$\alpha_c = \frac{m_A}{m_B} = \frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{4.4\%} \times \frac{1.108\%}{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}} = \frac{1.108\%}{4.4\%} = 0.252\%$$

Table III.6. Cement content of concrete powder samples taken at different depths

Depth (mm)	Powder sample name	$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (%)	α_{MgO}	$\alpha_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$	α_{CaO}	α_c average
	Chemical analysis cement	4.4	1.3	2.65	63.9	18.063
0-2	A-e1-0/2	0.258	0.424	0.355	0.235	0.318
3-5	A-e1-3/5	0.315	0.578	0.641	0.178	0.428
0-2	A-e2-0/2	0.241	0.413	0.370	0.209	0.308
3-11	A-e2-3/11	0.155	0.313	0.309	0.184	0.241
12-16	A-e2-12/16	0.196	0.368	0.363	0.229	0.289
16-25	A-e2-16/25	0.252	0.413	0.397	0.226	0.255
0-2	A-e3-0/2	0.280	0.445	0.427	0.266	0.355
3-9	A-e3-3/9	0.276	0.499	0.568	0.235	0.395
10-17	A-e3-10/17	0.248	0.392	0.393	0.212	0.311
18-25	A-e3-18/25	0.215	0.386	0.297	0.261	0.290
0-2	A-e4-0/2	0.259	0.390	0.345	0.239	0.308
3-5	A-e4-3/5	0.252	0.388	0.388	0.227	0.314
6-18	A-e4-6/18	0.213	0.351	0.422	0.193	0.295
22-26	A-e4-22/26	0.177	0.324	0.251	0.189	0.235
0-19	A-e5-0/19	0.268	0.474	0.497	0.224	0.366
20-25	A-e5-20/25	0.206	0.355	0.368	0.174	0.276
0-5	A-e7-0/5	0.212	0.369	0.386	0.173	0.285
15-20	A-e7-15/20	0.217	0.460	0.392	0.195	0.316
20-25	A-e7-20/25	0.236	0.435	0.505	0.20	0.344
30-35	A-e7-30/35	0.143	0.277	0.229	0.163	0.203
0-5	A-e8-0/5	0.225	0.354	0.312	0.223	0.278
10-15	A-e8-10/15	0.165	0.285	0.420	0.174	0.261
20-25	A-e8-20/25	0.091	0.067	0.051	0.049	0.064

30-35	A-e8-30/35	0.095	0.034	0.025	0.029	0.046
0-6	E-e2-0/6	0.327	0.534	0.568	0.306	0.434
8-12	E-e2-8/12	0.231	0.403	0.403	0.232	0.317
13-20	E-e2-13/20	0.228	0.405	0.408	0.272	0.329
0-5	E-e3-0/5	0.276	0.408	0.415	0.262	0.341
6-10	E-e3-6/10	0.278	0.441	0.505	0.195	0.355
11-25	E-e3-11/25	0.240	0.431	0.354	0.284	0.327
0-4	E-e4-0/4	0.233	0.381	0.411	0.212	0.309
5-9	E-e4-5/9	0.304	0.582	0.642	0.196	0.431
12-15	E-e4-12/15	0.152	0.295	0.235	0.186	0.217
0-2	E-e5-0/2	0.236	0.385	0.473	0.217	0.328
3-10	E-e5-3/10	0.243	0.444	0.468	0.197	0.338
11-16	E-e5-11/16	0.220	0.371	0.482	0.191	0.316
0-4	E-e7-0/4	0.271	0.442	0.415	0.248	0.344
4-10	E-e7-4/10	0.232	0.383	0.496	0.229	0.335
10-15	E-e7-10/15	0.325	0.573	0.597	0.197	0.423
15-20	E-e7-15/20	0.277	0.476	0.472	0.218	0.361
0-4	E-e8-0/4	0.268	0.409	0.404	0.279	0.340
5-10	E-e8-5/10	0.321	0.639	0.768	0.160	0.472
11-17	E-e8-11/17	0.169	0.277	0.2	0.194	0.235
20-25	E-e8-20/25	0.091	0.151	0.106	0.078	0.107

III.6. Calculating the degree of hydration of cement from ATG results

“Degree of hydration” is defined as the fraction of portland clinker that has fully reacted with water. Degree of hydration is assumed to be directly proportional to the amount of chemically bound water. Thus, it is assumed that a certain quantity of portland clinker binds exactly the same amount of water, may it be at the beginning of the hydration process, or at the end of this.

All chemically bound water is assumed to be lost at igniting the sample to 1000 °C. No chemically bound water is assumed to be lost at heating to +105 °C. The degree of hydration is therefore determined by weighing the sample after drying to +105 °C and after ignition to 1000°C. The weight difference corresponds to the chemically bound water content [\[51\]](#)

III.6.1 Calculation from bound water

$$\alpha_w = \frac{m_{el}}{w_u \times m_c} \times 100\%$$

$$m_{el} = dm_{145-1000^\circ\text{C}} - dm_{600-1000^\circ\text{C}}$$

with :

$dm_{145-1000^\circ\text{C}}$: mass loss between 145 et 1000°

$dm_{600-1000^\circ\text{C}}$: 600 et 1000°C

$$m_{el} = dm_{145-1000^\circ\text{C}} - dm_{600-1000^\circ\text{C}}$$

$$w_u = 0.24$$

avec :

α_w : The degree of hydration (%)

w_u : amount of water needed for complete hydration of cement (g/g)

m_c : mass of cement in the test sample(g)

m_{el} : mass of bound water calculated from mass loss measured by TGA (g) :

w_u is obtained from chemical composition of cement and the Bogue Formulas (see table 3.8)

w_u is between 0.20 and 0.25.

III.6.2. Calculation from the quantity of CH portlandite

$$\alpha_{CH} = \frac{m_{CH}}{CH_u \times m_c} \times 100$$

with :

α_{CH} : degree de hydration (%)

CH_u : amount of CH produced for complete hydration of cement (g/g)

m_c : Mass of cement in test sample by ATG (g)

m_{CH} : mass of CH present in the sample measured by TGA (g)

$$m_{CH} = dm_{400-550^\circ C} \times (72/18)$$

with :

$dm_{400-550^\circ C}$: mass loss between 400 et 550°C

CH_u is obtained from chemical composition of cement and the equations of hydration by Papadakis CCR n°29 1999)

$$CH_u \sim 0.29$$

Table III.7: Chemical composition of cements CEM I 52,5 N CE CP2 NF from Saint-Vigor (Lafarge).

		%
Calcium oxide	CaO	63.9
Soluble silica	SiO ₂	21.1
Alumunium oxide	AL ₂ O ₃	4.4
Ferric oxide	Fe ₂ O ₃	2.65
Sulfuric anhydrite	SO ₃	3.2

Carbon dioxide	CO ₂	0.5
Sodium oxide	Na ₂ O	0.14
Potassium oxide	K ₂ O	0.82
Magnesium oxide	MgO	1.3
Total loss on ignition	LI	1.1

Table III.8. composition according to Bogue and the amount of water needed for complete hydration of cement (all values are in mass %)

Bogue composition of the cement		Mass of water needed for completing hydration	
Phase of the cement	% (Mass)	Per gram of component	Per gram of cement anhydrate
C₃S	57.15	0.24	0.14
C₂S	19.16	0.21	0.04
C₃A	7.18	0.4	0.03
C₄AF	8.06	0.37	0.03
		W_u	0.24

The cement used is chemical and mineral composition calculated by Bogue's formula are given table III.8. The cement has a low C₃A content so Aft and AFm are minor components.

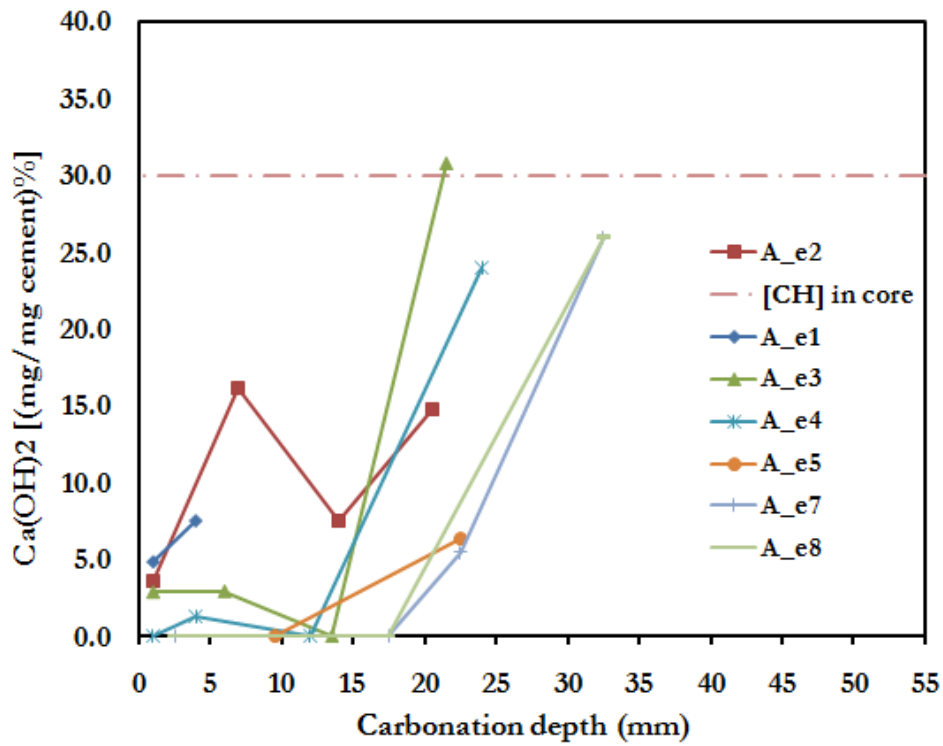


Figure III.25. Relationship between carbonation depth powder cement and Ca(OH)_2 concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in *the Air-cured concrete*.

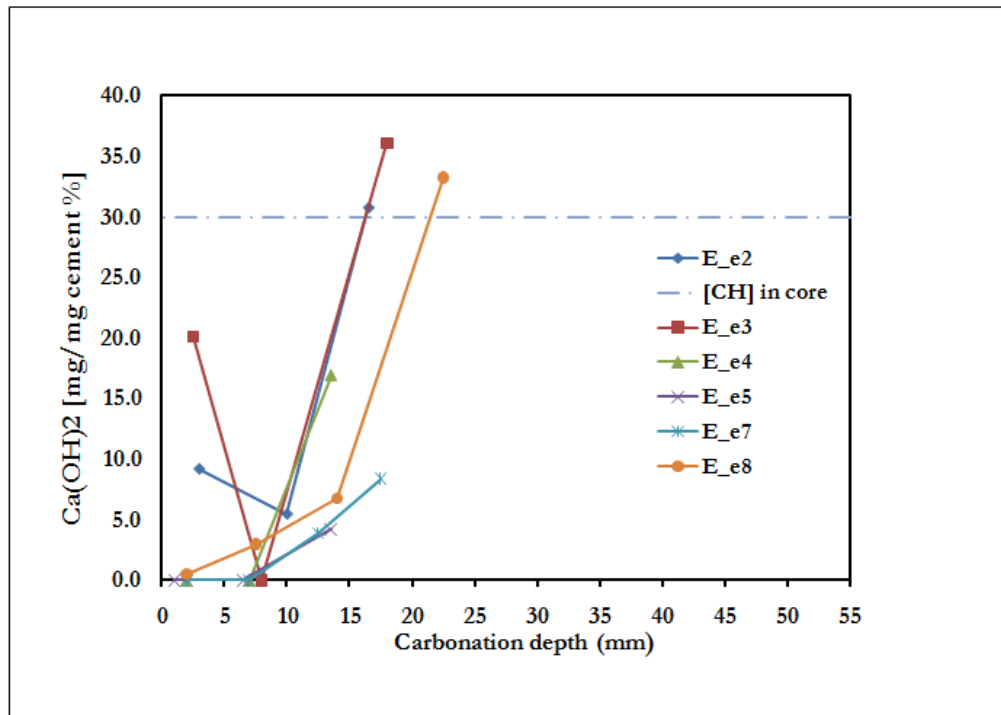


Figure III.26. Relationship between carbonation depth cement and Ca(OH)_2 concentration distribution by TGA of accelerated carbonation for 28 days in *the water-cured concrete*.

3.7. Natural carbonation

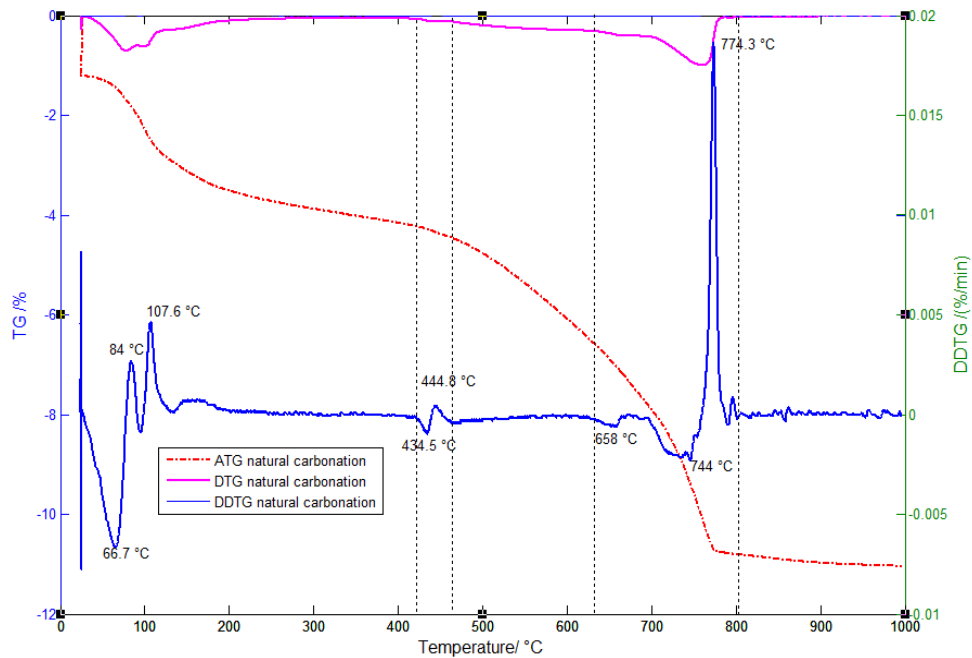


Figure.III.27. Natural carbonation

There was anomaly discovered in the carbonation depth found in several air cured sample that were 42 days old that had been preconditioned. The surface had undergone carbonation prior before the accelerated tests, this was shown when sprayed with phenolphthalein on the concrete. The results of the pH indicators were parts left uncolored from the front surface of the carbonation below 1mm as shown figure III.27. It is possible this has occurred due to preconditioning at an extra hour set at 60°C rather than the usual 45°C temperature and this could be a possible explanation for the unusual result, figure III.27. In addition to justify, the direct evolution of carbonates by TGA

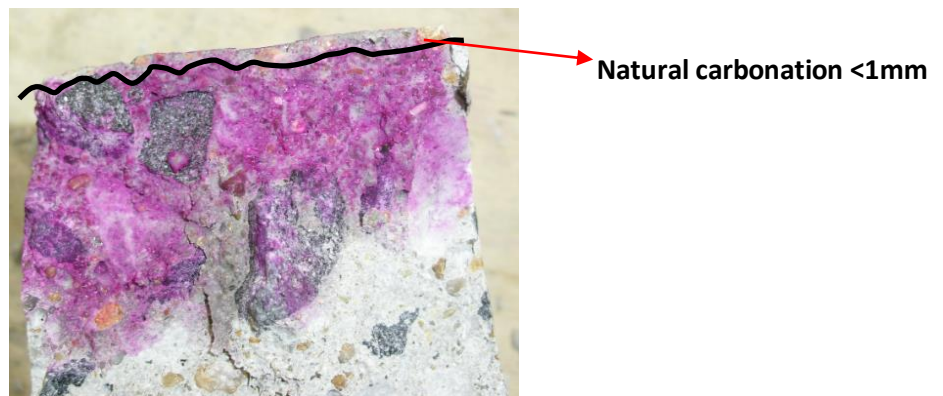


Figure III.27. Results carbonation naturelle ($X_c < 1 \text{ mm}$)

On figure III.26 is the results graph of ATG natural carbonation. The first peak appears at 66.7°C, when the weight of the water absorbed in the concrete is lost from the large pores of the specimen. The second peaks 107.6°C where is interlayer water is present in the microscopic pore of concrete is lost.

The third peaks appears between 434.5°C and correspond to the weight loss due to dehydration of Ca(OH)_2 and the consequence release H_2O .

The fourth peaks, which occurs between 774.3°C is caused by the weight lost due to decomposition of CaCO_3 and consequence releases of CO_2 probably ensuing from C-S-H carbonation.

We can conclude that prior to the carbonation in the concrete surface has occurred during the process of carbonation natural in retained air and preconditioning.

On figure III.27 which are compared the natural carbonation and accelerated carbonation term 1 (A-e1-0/2) where the results of ATG, DTG, DDTG shown decomposition of CaCO_3 in the specimens concrete either natural or accelerated carbonation.

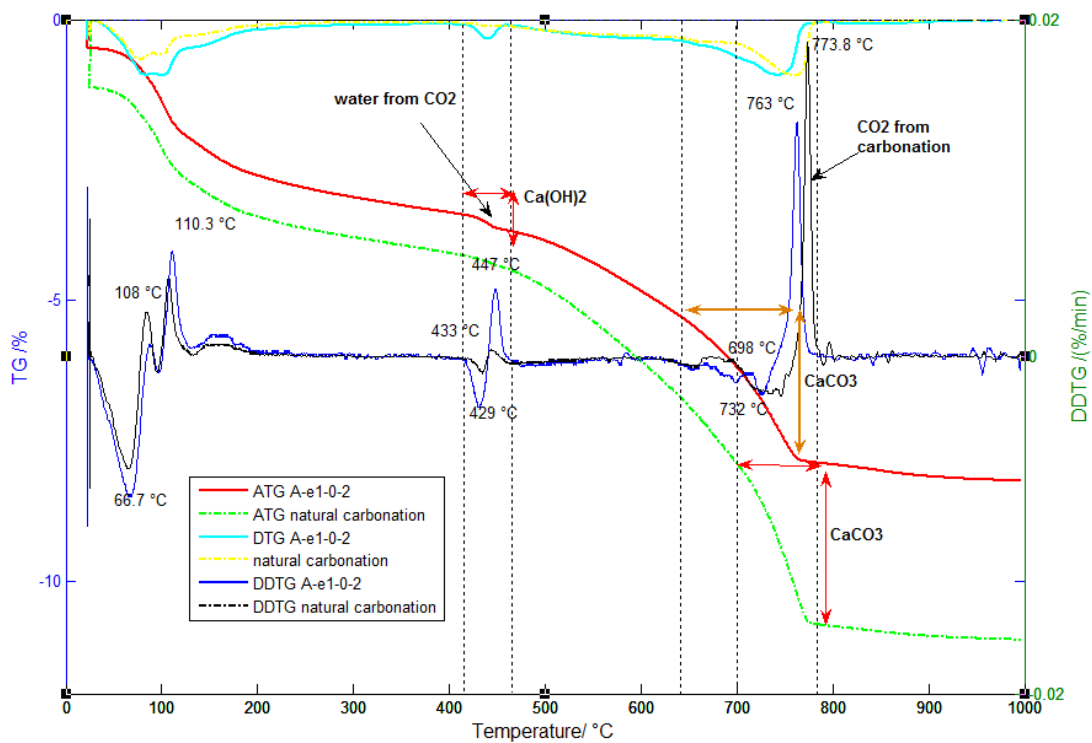


Figure III.28. Natural carbonations and specimen Powder A-e1-0/2

Part II

Numerical Modeling diffusion of transfer gas (D_{C_02}) in concrete

Chapter IV

Modeling diffusion of transfer gas (D_{CO_2}) in concrete

IV.1 CO₂ diffusion coefficient

The diffusion coefficient of CO₂ in concrete cannot be measured experimentally, because carbonation takes place already during testing and falsifies the measurements. Therefore oxygen is used as an inert gas to determine the diffusion coefficient [52]. Therefore; CO₂ diffusion coefficient is back-calculated by the Fick's 1st law of diffusion. The application of Fick's 1st law of diffusion using constant parameters has critical limitations because CO₂ diffusivity varies with elapsed time, and it strongly depends on the moisture content in concrete pores. For this reason we should reconsider the Fick's 1st law in order to make a reasonable analysis of concrete carbonation.

Diffusion is mass transport down a concentration gradient. Steady state diffusion follows

Fick's first law

$$J = D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Where J is a quantity of a component passing through unit area per unit time, it is in this

case the net transport rate of CO₂ and carbonate ions through a unit area and $\frac{\partial C}{\partial x}$ is the

concentration gradient/slope of molar concentration is a diffusion coefficient, a material

property that depends on permeability, which in the case of concrete is the connective porosity. The carbonation process is, however, more complicated as it is a combination of gas and liquid transport, but it can still be simplified with Fick's laws.

Fick's second law gives depth of alteration/carbonation and not the amount of material that is being altered. In the non-steady state, where concentration changes in both space and time, we can apply Fick's second law where ∂t is a time factor. As before C is concentration and x is surface area.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x}$$

According to the theory of pure diffusion, the CO₂ diffusion coefficient is a constant, and it is time independent. However, the CO₂ diffusion coefficient actually depends on numerous variables, which also influence the microstructure of concrete, such as moisture content, curing condition, location, elapsed time and mixing parameters.

The diffusion of CO₂ through the gas phase of concrete is a major phenomenon which determines the progression of carbonation. It is characterized by an effective diffusion coefficient DCO₂. It was calibrated by Thiery [53,54] depending on the porosity and saturation from of a law the form :

$$D_i(\phi, S) = D_i^0 \phi^a (1 - S)^b [i] \quad (4.1)$$

with ϕ = porosity ; S = degree of saturation

a = 2.74 and b = 4.2. D_i^0 is the coefficient of diffusion of CO₂ out of porous media (micro scale in this solution) = 1.6. 10⁻⁵ m².s⁻¹).

Therefore, if the material is saturated (S = 1), the distribution of CO₂ is only possible through the pore solution which slows considerably the progression of carbonation, on the other hand, if the saturation level is too low (S → 0), the dissolution of CO₂ is very limited and the kinetics of carbonation hydrate is very slow. After the dissolution, CO₂ reacts with calcium ions.

Carbonation attacks the concrete microstructure to convert Ca(OH)₂ crystals into CaCO₃. The CO₂ diffusion coefficient with elapsed time because the carbonation of Ca(OH)₂ involves an expansion of solid volume inside concrete. Moreover, the free pores will be partially filled by hydration reactions products, and this lead reduced porosity. Porosity of concrete was decreases with elapsed time and concrete with high W/C ratio. The concrete with high W/C ratio has high degree of hydration and porosity are more lower if low W/C ratio.

Based on research from dissertation [Massi 2011], we will see the porosity profiles and degree of saturation on each concrete with water and air curing to the radius of the concrete sample.

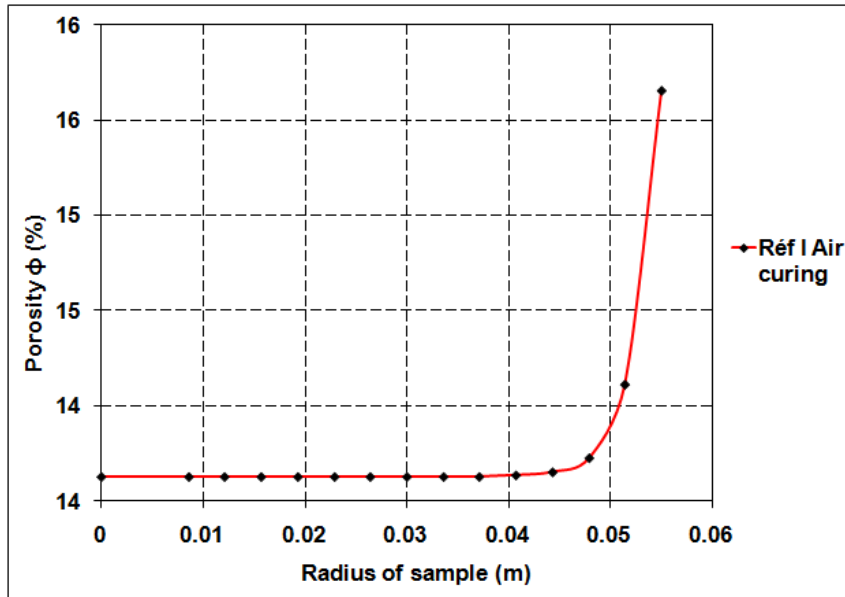


Figure IV.1. Parameters for CO₂ diffusion with porosity and radius of concrete sample (mm)

Table IV.1. Parameters for CO₂ diffusion coefficient

With porosity and radius de sample (mm)

Radius of sample (mm)	Φ (porosity) %
0	13.628
8.6	13.628
12.1	13.628
15.7	13.628

19.3	13.628
22.9	13.628
26.4	13.628
30	13.628
33.6	13.628
37.1	13.628
40.7	13.636
44.3	13.652
47.9	13.726
51.4	14.111
55	15.654

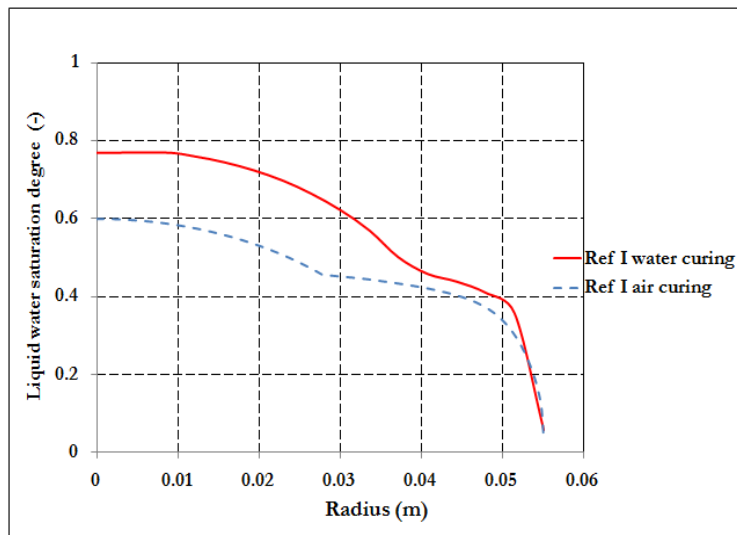


Figure IV.2. Parameters for CO₂ diffusion with liquid water saturation degree and radius of in Air/water-cured concrete sample (m)

IV.2 Numerical simulation of the diffusion coefficient carbon dioxide in matlab

The numerical model recalled in Part II of this work was applied to simulate the aggressive specie diffusion coefficient of carbon dioxide (D_{CO_2}) which diffuses through the concrete and to predict the evolution of gaze process versus time, which was consistent with experimental finding obtained on dept of carbonation from the 50% concentration carbon dioxide (0.02 mol/litre).

To demonstrate of this work for simulating the diffusion de carbon dioxide enables the influence of the various parameters (porosity " ϕ " and liquid water saturation degree "Sr", CO_2 concentration "C", radius of sample the concrete "r", and time "days", the curing conditons).

Accuracy of the solution requires integration step by step to reach a consistent solution of the implicit scheme.

4.2.3 Discretization in space with finite difference

The 1 D computational domain is covered by a finite number of segments length dr called a volume control according to the terminology of the finite difference method. In modeling, we use analysis finite difference method which is principle derivatives in the partial differential equation are approximated by linier combination of function values at grid points.

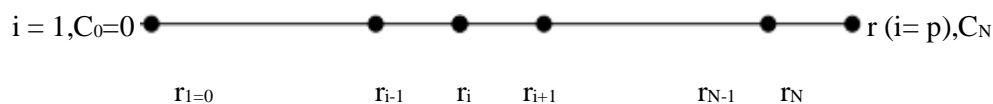


Figure 14 : discretization in space with finite difference

$\Omega = (0, r)$, $u_i \approx u(r_i)$, $i = 0, 1, \dots, N$

grid points $r_i = i\Delta r$ mesh size $\Delta r = r/N$

C = concentration CO_2 (carbon dioxide)

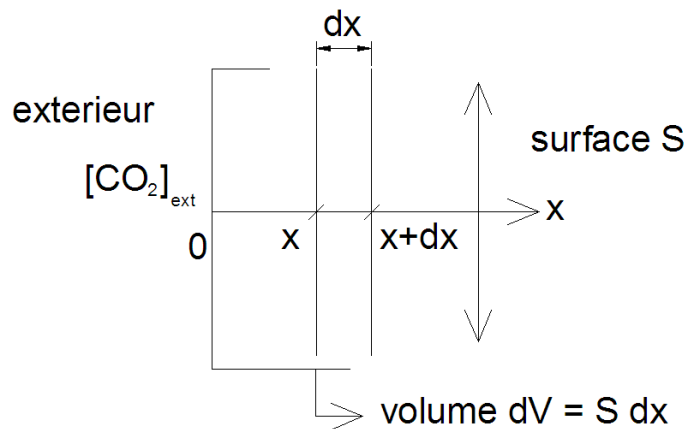
The centers of the volumes are the points r_i are localized or discrete unknowns of our problem. The half of length of the control volumes at the ends of fields keeps a constant pitch between the centers r_i . the boundary condition are imposed on the two control volumes at the ends.

The time discretization was expressed with an index n , the space by an index i . Spatial integration of equation of balance is performed on each sub domain n_i

IV.3 Modeling the diffusion of CO_2 in concrete

4.2.1 General principles

Modeling the diffusion of CO_2 from the concrete



Conservation of the number of moles of CO_2 in the volume dV at x :

$$\checkmark \quad \frac{\partial m}{\partial t} = (J(x+dx) - J(x)) \times S$$

✓ $\sigma(x)$ = CO₂ flow through the surface S at x (moles / m².s)
n (moles of CO₂)

✓ $n = C \times \phi(1-S) \times dV$, dV = Volume (m³ of Concrete)

C = concentration (moles/ m³)

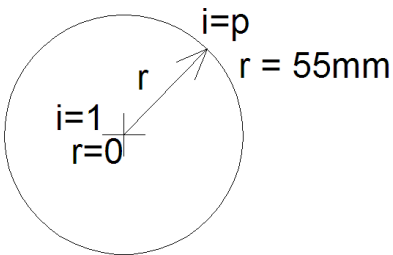
dV (volume) - m³ of Concrete

1st Fick's Law: $J = D \frac{\partial C}{\partial x}$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} dV = \frac{\partial J}{\partial x} dx \cdot S \quad (\Rightarrow) \quad \frac{\partial C}{\partial t} \phi(1-S) = \frac{\partial J}{\partial x}$$

2nd Fick's Law $(\Rightarrow) \frac{\partial C}{\partial t} (\phi(1-S)) = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial C}{\partial x} \quad \partial c = \phi(1-S) \times$

Note : In Cylindrical Co-ordinates



$C_{p,n} = C_{ext} = 50\% = 0.02$ mol/litre

The Laws of Fick

$$\phi(1-S) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$D = \phi^{2.74} (1-S)^{4.2}$ (see thesis Theory p.29) $D_{min} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{S}$

The Numerical solution of Fick law 2nd or difference finies

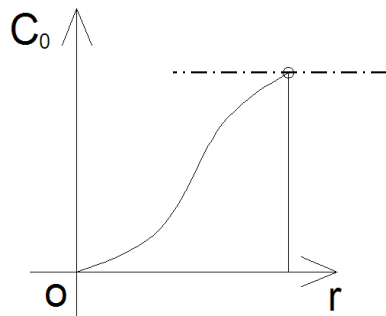
$$D = \phi^{2.74} (1-S)^{4.2} D_{air}$$

C = Concentration CO₂(en mol/m³ of air)

$$\phi(1-S) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

$$D(r) \rightarrow C_i$$

$$C(r,t) \rightarrow C_{i,n}$$



Discretisation:

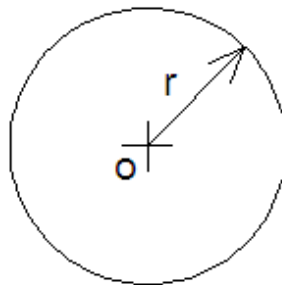
$i \rightarrow \text{space}(r)$

$n \rightarrow \text{time}(t)$

$$\phi(1-S) \frac{\partial C}{\partial t} = \phi(1-S) \frac{C_{i,n+1} - C_{i,n}}{\Delta t}$$

$$\frac{1}{r} D \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{(i-1)\Delta r} D_i \left(\frac{C_{i+1,n+1} - C_{i-1,n+1}}{2\Delta r} \right) = \frac{1}{2(i-1)\Delta r^2} D_i (C_{i+1,n+1} - C_{i-1,n+1})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{1}{\Delta r^2} \left[D_{i+1/2} (C_{i+1,n+1} - C_{i,n+1}) - D_{i-1/2} (C_{i,n+1} - C_{i-1,n+1}) \right]$$



$$\text{with } = \left\{ \begin{array}{l} D_{i+1/2} = \frac{1}{2} (D_{i+1} + D_i) \\ D_{i-1/2} = \frac{1}{2} (D_i + D_{i+2}) \end{array} \right\}$$

where :

$$\phi(1-S) \times \frac{\Delta r^2}{\Delta t} (C_{i,n+1} - C_{i,n}) = D_{i+1/2} (C_{i+1,n+1} - C_{i,n+1}) - D_{i-1/2} (C_{i,n+1} - C_{i-1,n+1}) + \frac{1}{2(i-1)} D_i C_{i+1,n+1} - \frac{1}{2(i-1)} D_i C_{i-1,n+1}$$

$$\phi(1-S) \times -\frac{\Delta r^2}{\Delta t} C_{i,n} = C_{i-1,n+1} \left(D_{i-1/2} - \frac{1}{2(i-1)} D_i \right) - C_{i,n+1} \left(\frac{\Delta r^2}{\Delta t} + D_{i+1/2} + D_{i-1/2} \right) + C_{i+1,n+1} \left(D_{i+1/2} + \frac{1}{2(i-1)} D_i \right)$$

$$C_{i,n} = \alpha C_{i-1,n+1} + \beta C_{i,n+1} + \chi C_{i+1,n+1}$$

$$\alpha_i = \frac{1}{\phi(1-S)} \times -\frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left(D_{i-1/2} - \frac{D_i}{2(i-1)} \right)$$

$$\beta_i = \frac{1}{\phi(1-S)} \left(1 + \frac{\Delta t}{\Delta r^2} (D_{i+1/2} + D_{i-1/2}) \right) = 1 - \alpha - \chi$$

$$\chi_i = \frac{1}{\phi(1-S)} \times -\frac{\Delta t}{\Delta r^2} \left(D_{i+1/2} + \frac{D_i}{2(i-1)} \right)$$

Conditions in the limits

$$\text{In } r = R (=) i = p, C_{p,n} = C_{ext} (R = 55mm, C_{ext} = 50\%) = 0.02 \text{ mol / litre}$$

$$r=0 (=) i=1$$

Problem because $\left(\frac{1}{i-1} \right)$ not set:

$$\text{We wrote the equation of diffusion: } \phi(1-S) \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (2)$$

$$\left(\leftarrow \text{Development limit in } r=0 \frac{\partial C}{\partial r} \square r \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \right)$$

We write (2) defined by differences

where :

$$C_{1,n} = (1 - 2\alpha') C_{i,n+1} + 2\alpha' C_{2,n+1}$$

$$\alpha' = \phi(1-S) \times -\frac{\Delta t}{\Delta r^2} (D_{3/2} + D_1)$$

Initial Condition:

$$t=0 \text{ (} \Rightarrow \text{) } n=1: \begin{array}{l} C_{i,1} = 0 \\ \text{except : } C_{p,1} = C_{ext} \end{array}$$

Record:

We obtain the system after

$$C_{1,n} = (1 - 2\alpha')C_{1,n+1} + 2\alpha' C_{2,n+1} \forall_n$$

$$C_{i,n} = \alpha C_{i-1,n+1} + \beta C_{i,n+1} + \chi C_{i+1,n+1} \forall_n; i \in [2, p-1]$$

$$C_{p,n} = C_{ext} (i = p)$$

$$(C_{i,n}) = [K](C_{i,n+1})_{with} [K]$$

For next calculation which System resolve with Matlab

4.2.4 Numerical simulations results in matlab

4.2.4.1 Numerical simulations results for air-cured concrete

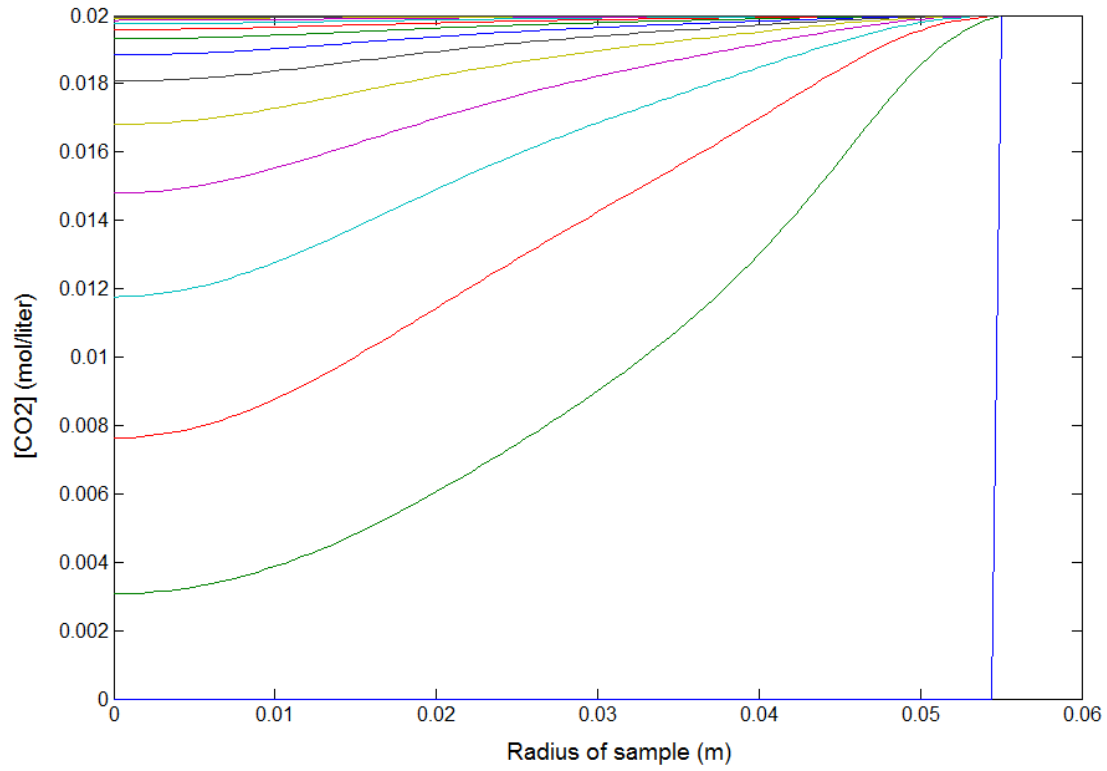


Figure IV.3. Profile (CO₂) in function of time 28days (Air-cured concrete)

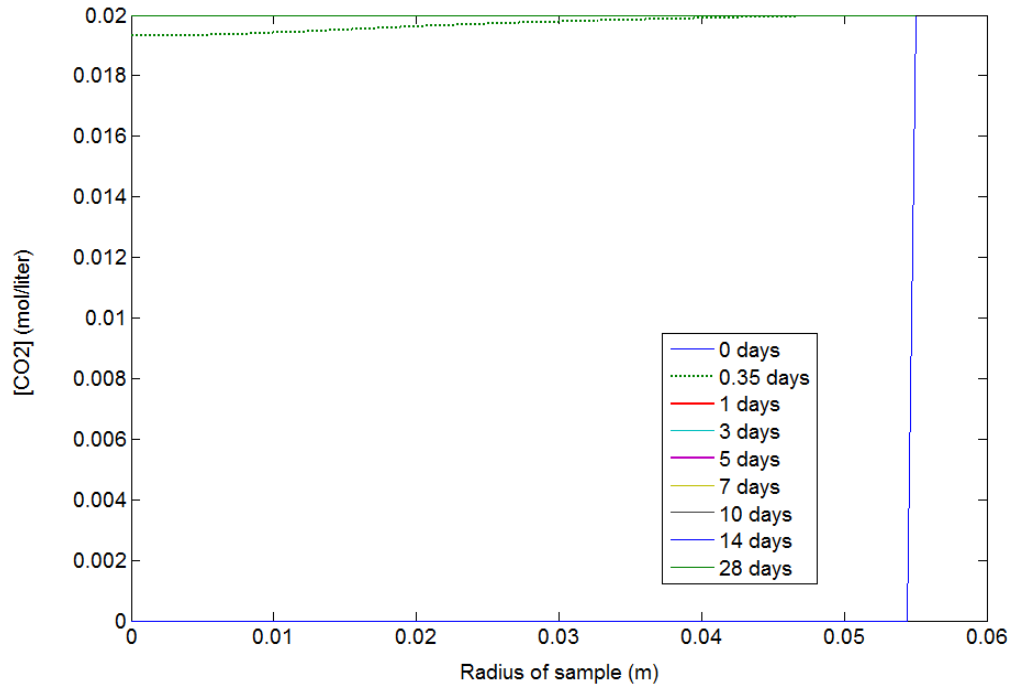


Figure IV.4. Profile (CO₂) in function of time 28 days (Air-cured concrete)

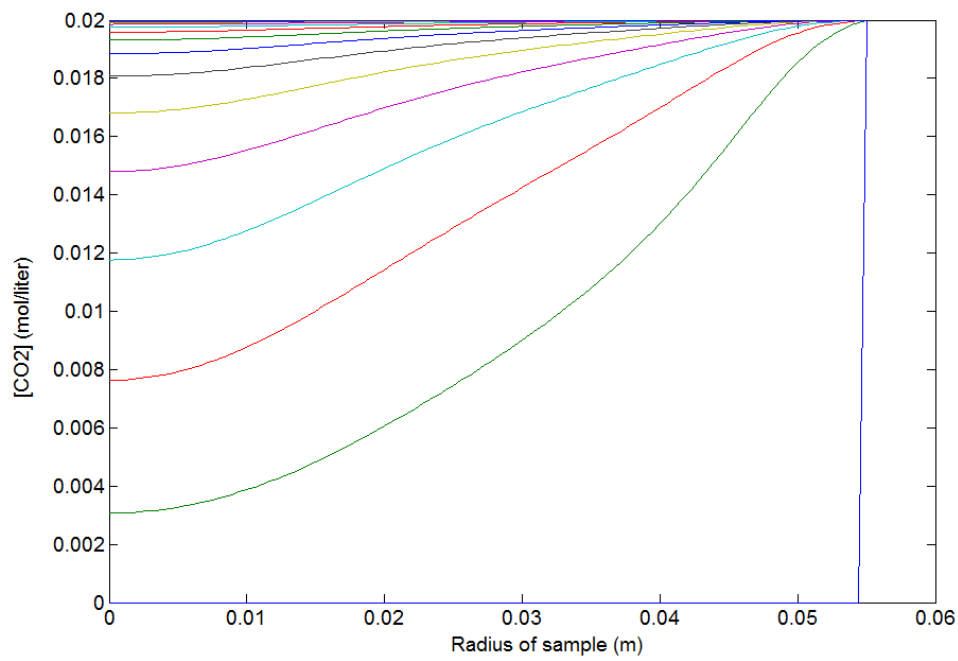


Figure IV.5. Profile (CO₂) in function of time 5 days (Air-cured concrete)

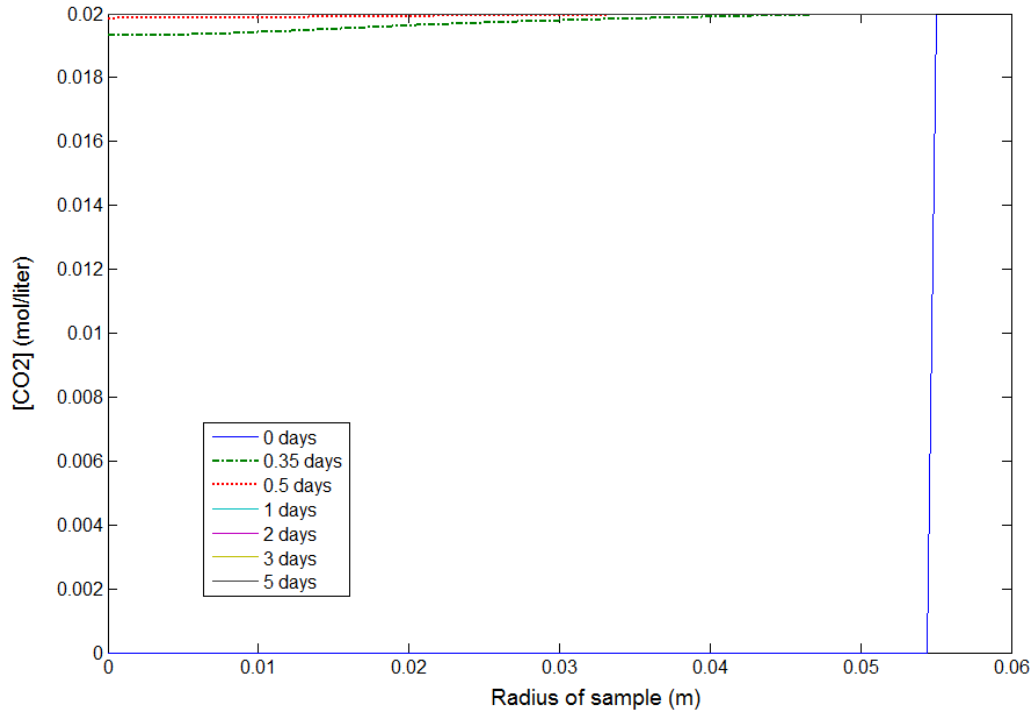


Figure IV.6. Profile (CO₂) in function of time 5 days (Air-cured concrete)

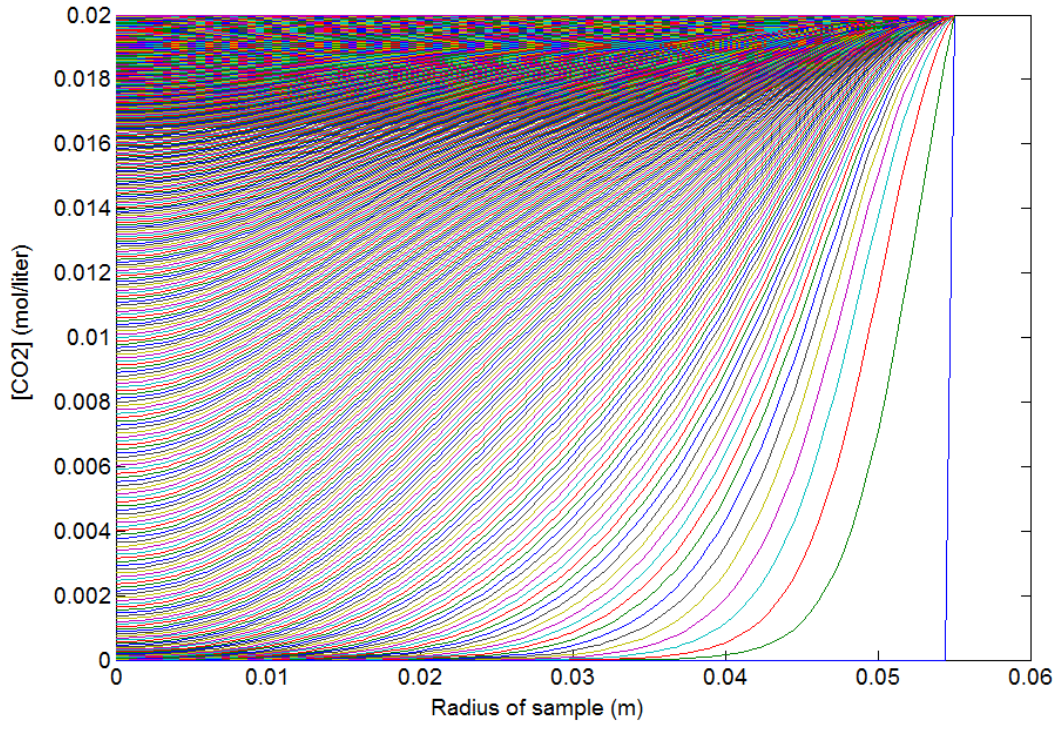


Figure IV.7. Profile (CO₂) in function of time 1 day (Air-cured concrete)

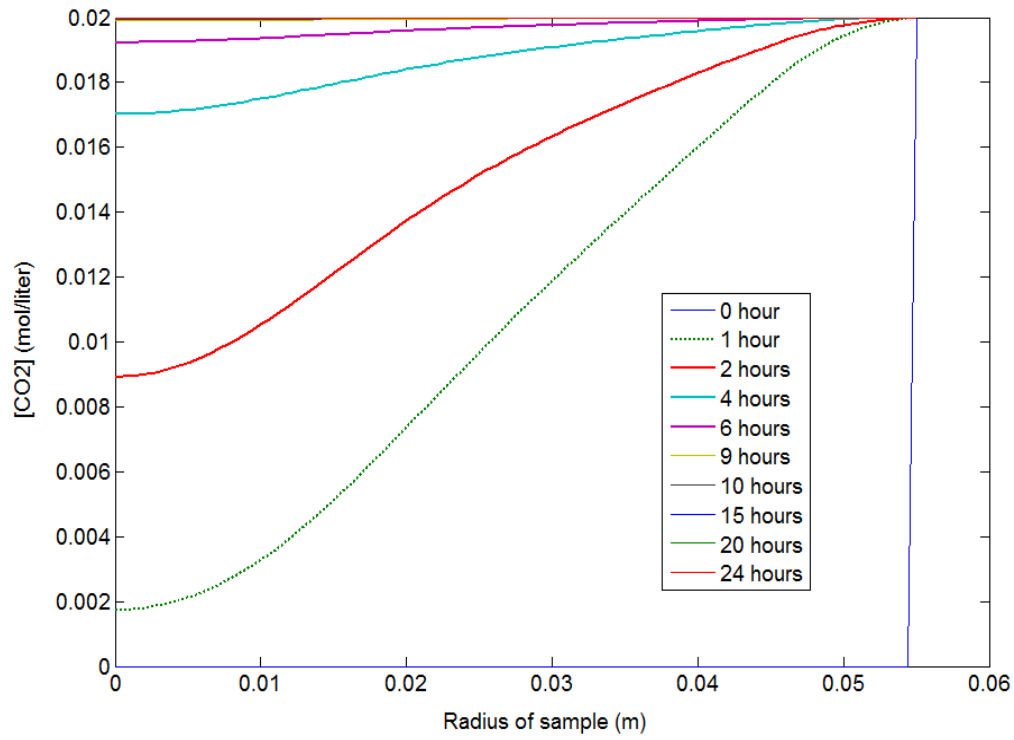


Figure IV.8. Profile (CO₂) in function of time 1 day (Air-cured concrete)

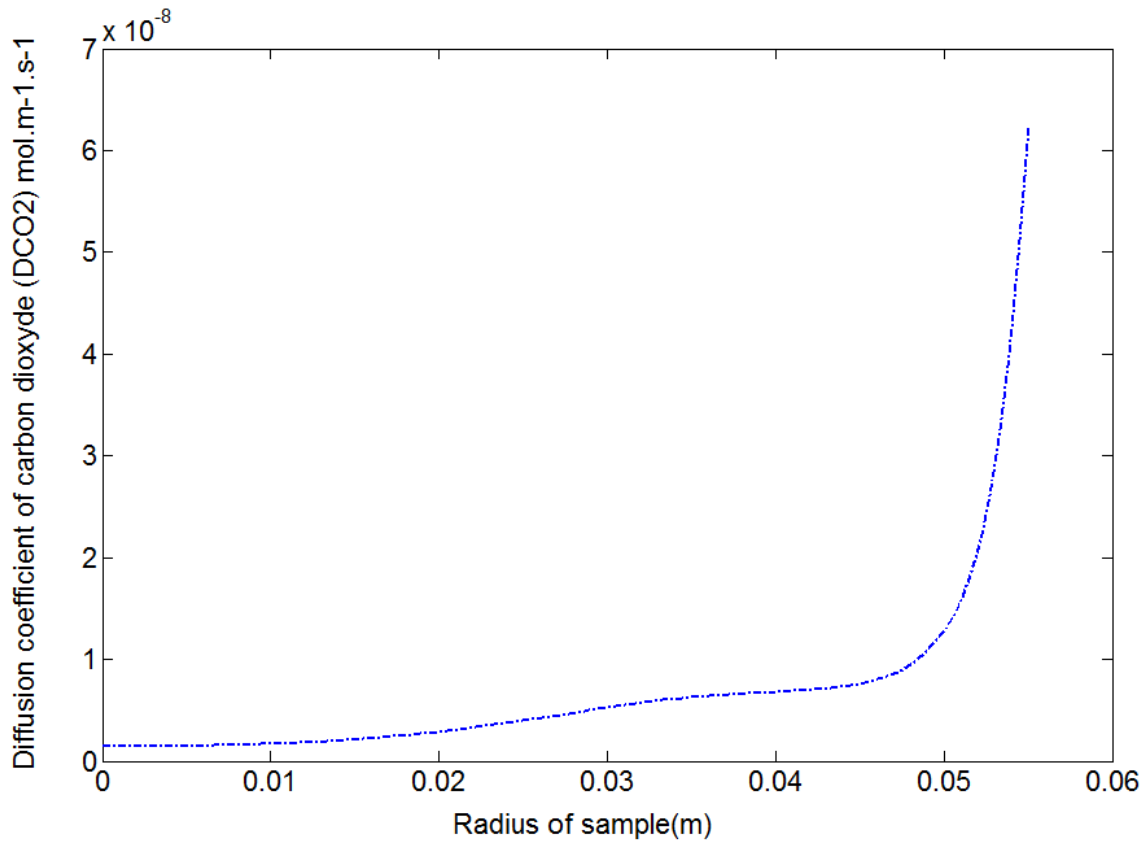


Figure IV.9. Coefficient Diffusion of CO₂ in function in radius of sample (*Air-cured concrete*)

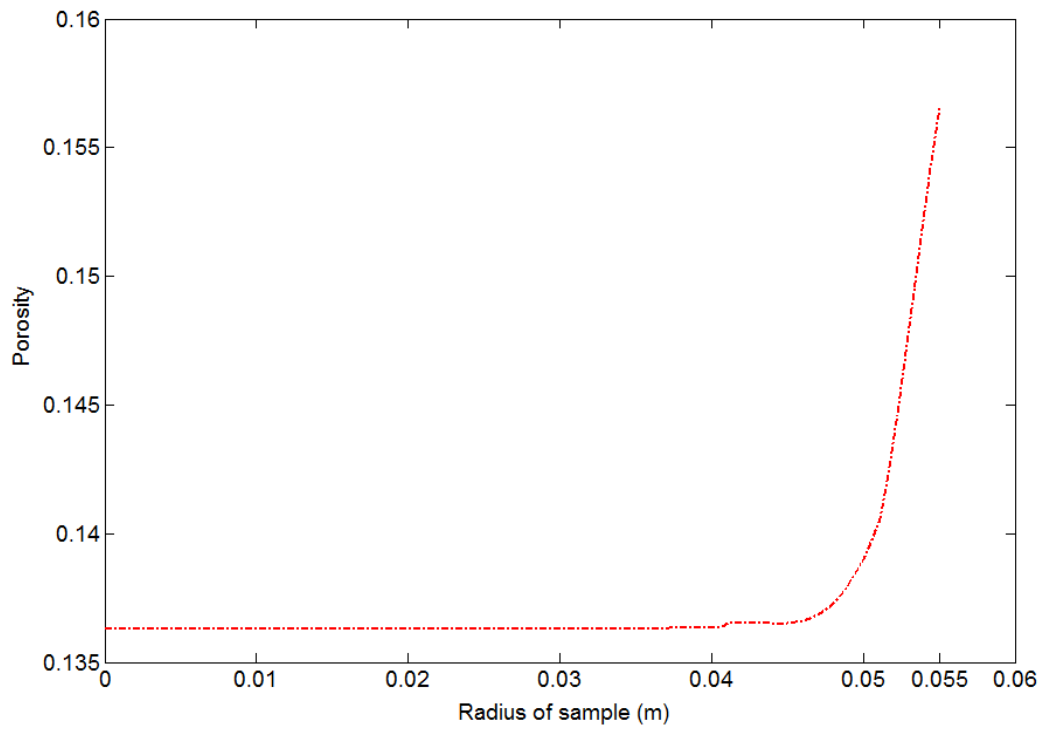


Figure IV.10. Profile porosity in function radius sample (Air-cured concrete)

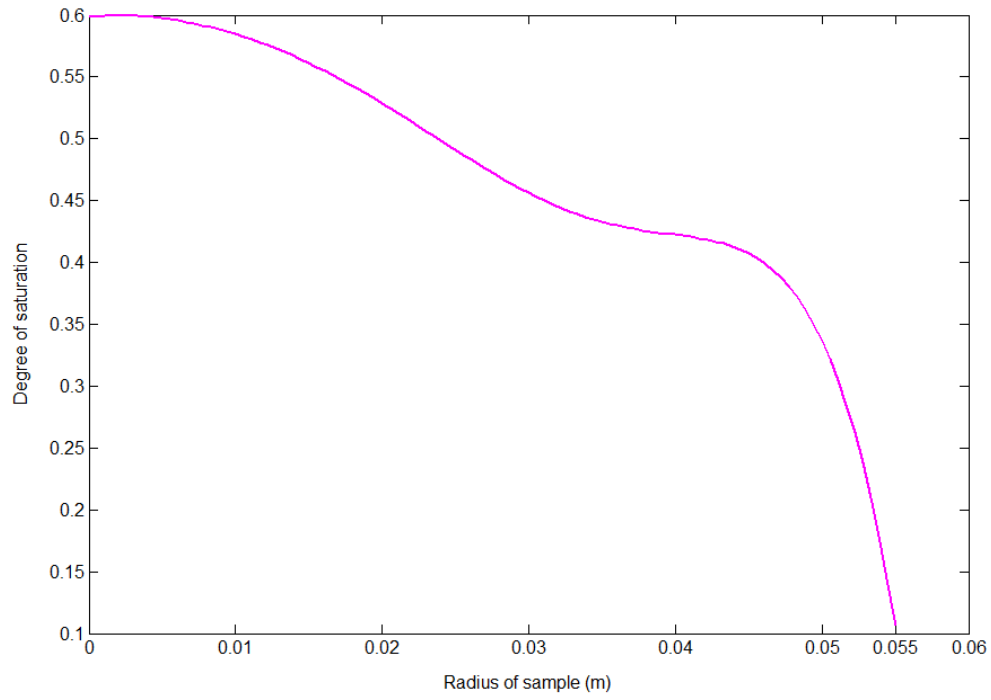


Figure IV.11. Degree of saturation in function in radius of sample (Air-cured concrete)

4.2.4.2 Numerical simulations results for water-cured concrete

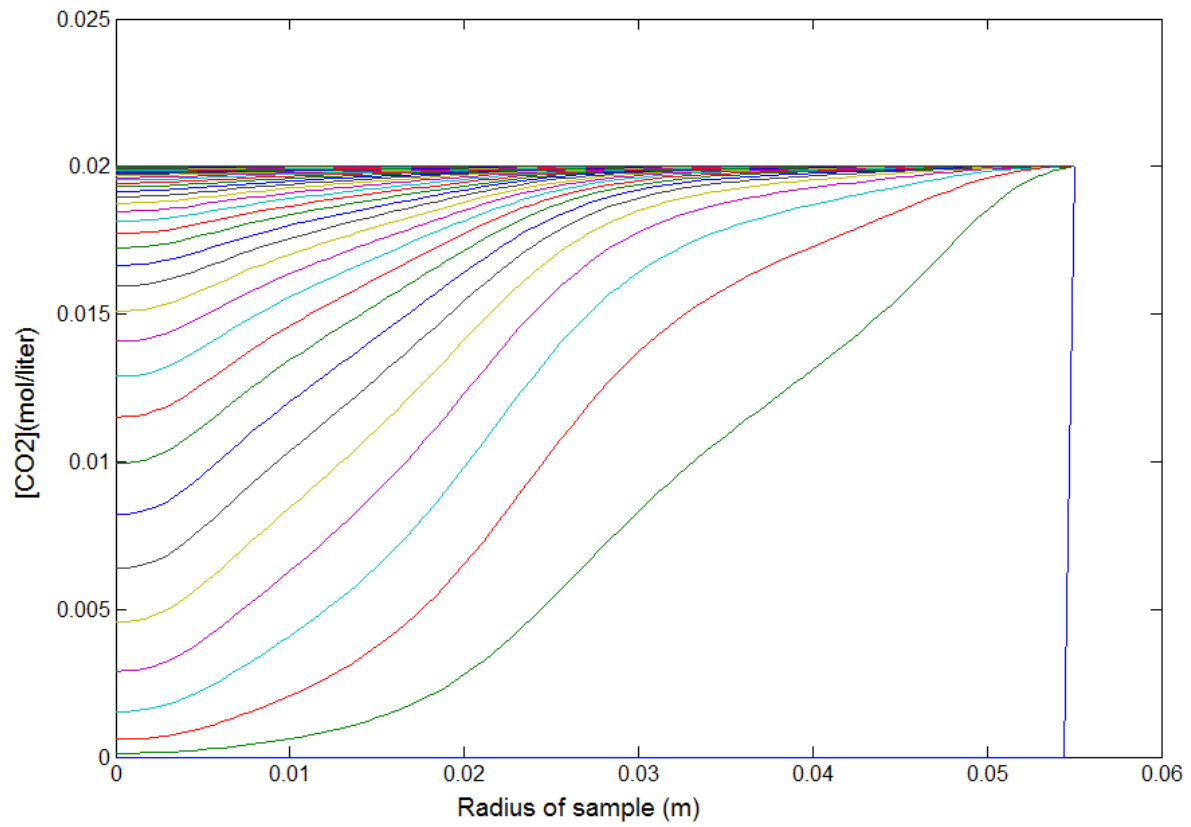


Figure IV.12. Profile (CO₂) in function of time (28 days) (*water-cured concrete*)

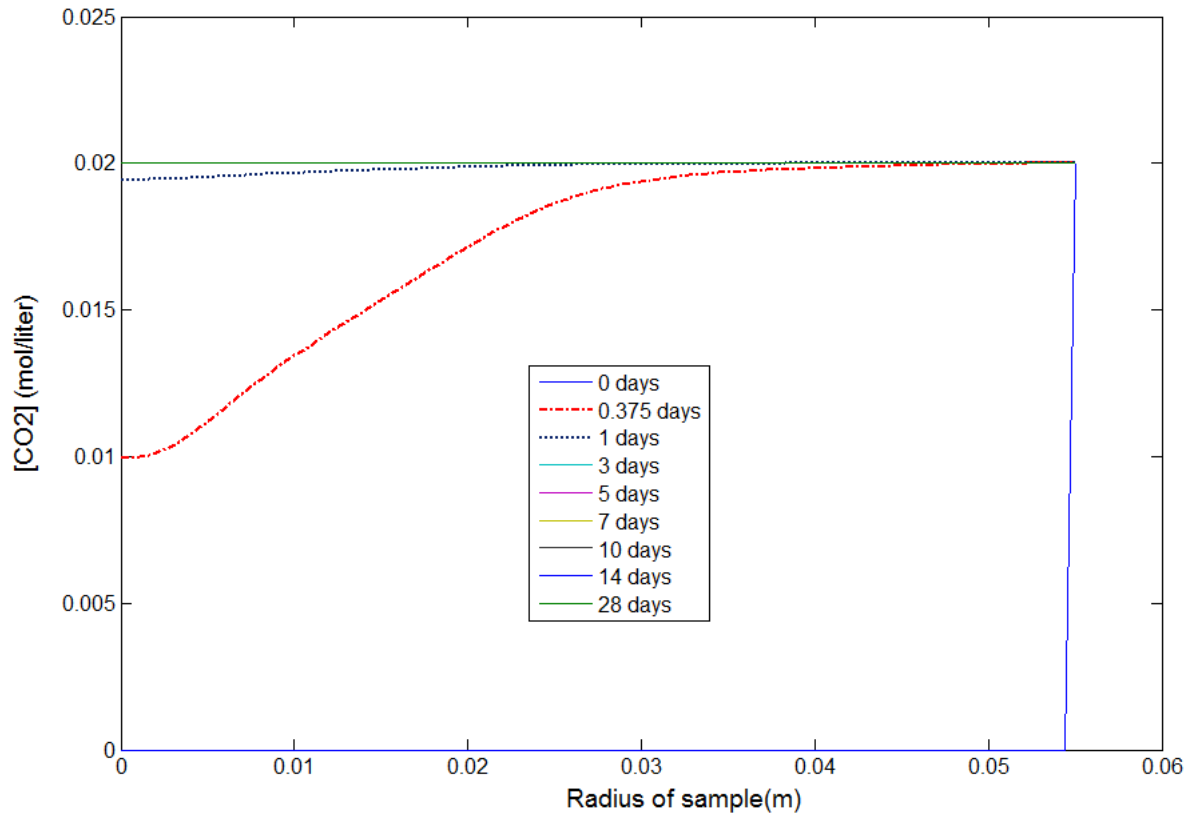


Figure IV.13. Profile (CO₂) in function of time 28 days (*water-cured concrete*)

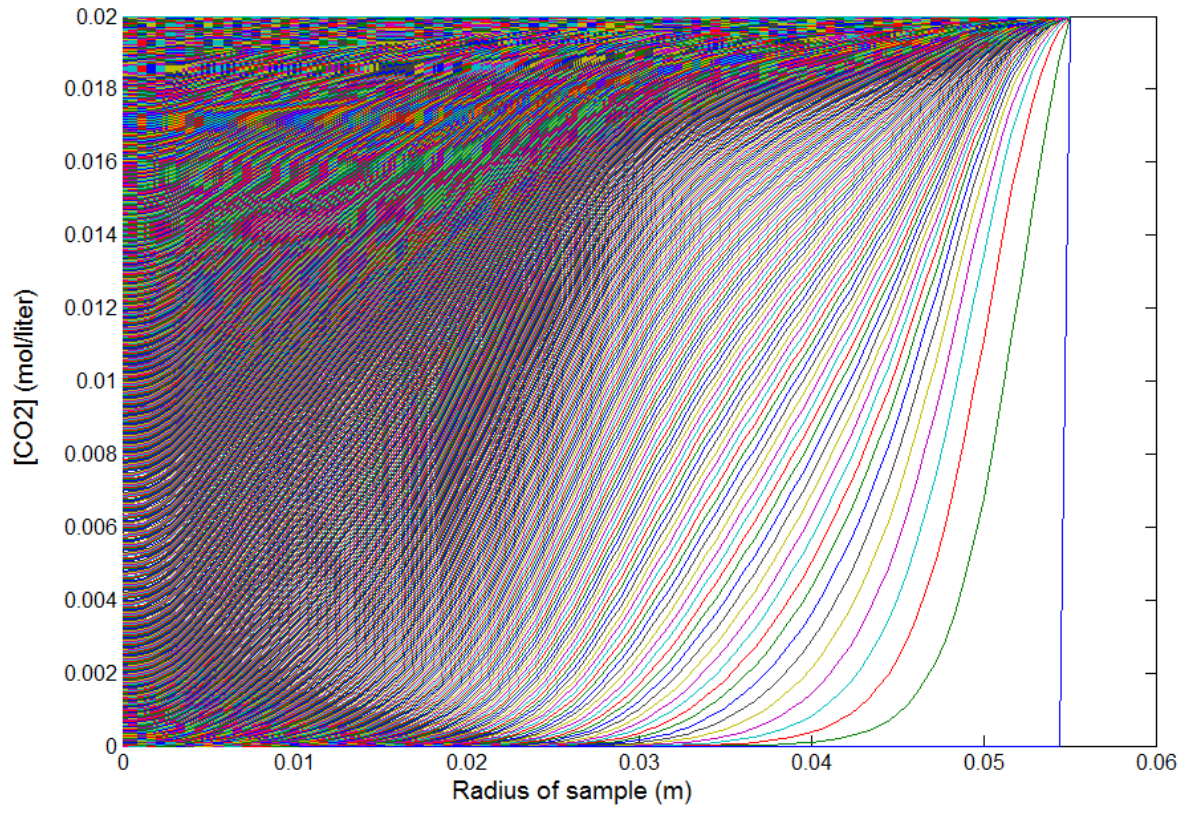


Figure IV.14. Profile (CO2) in function of time 5 days (water-cured concrete)

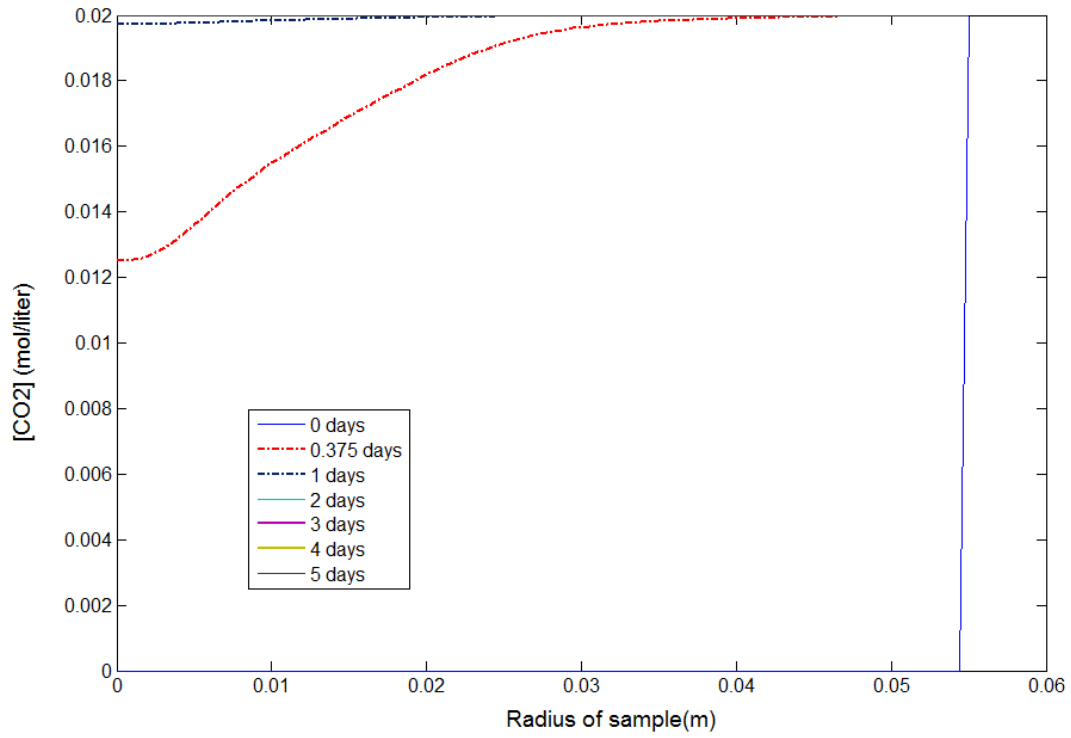


Figure IV.15. Profile (CO₂) in function of time 5 days (water-cured concrete)

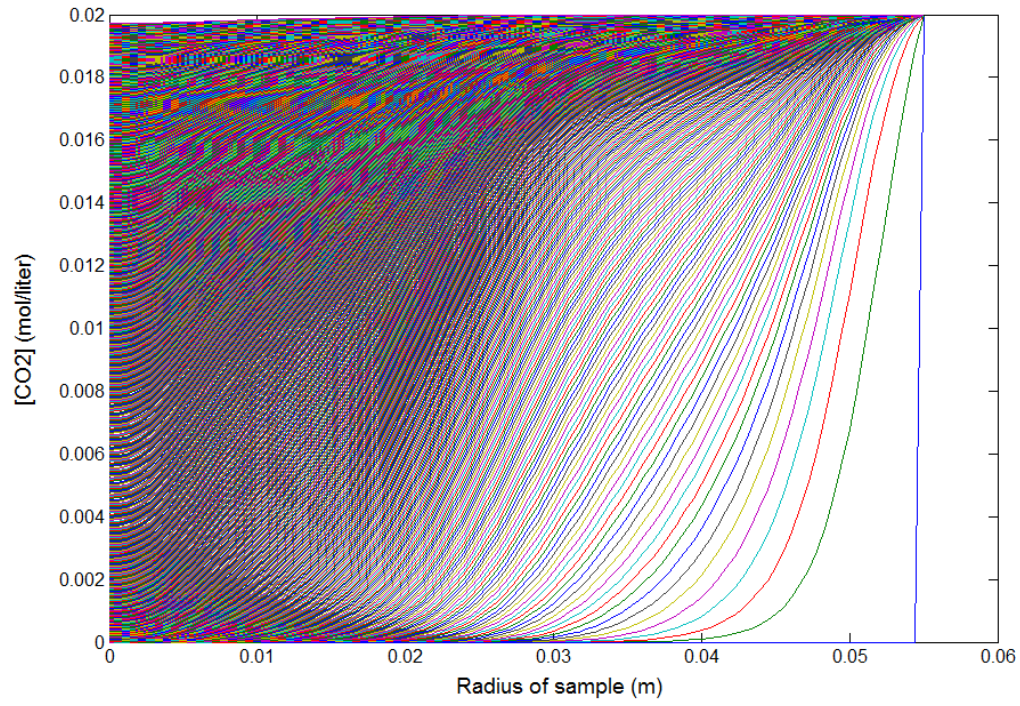


Figure IV.16. Profile (CO2) in function of time (1 days) (water-cured concrete)

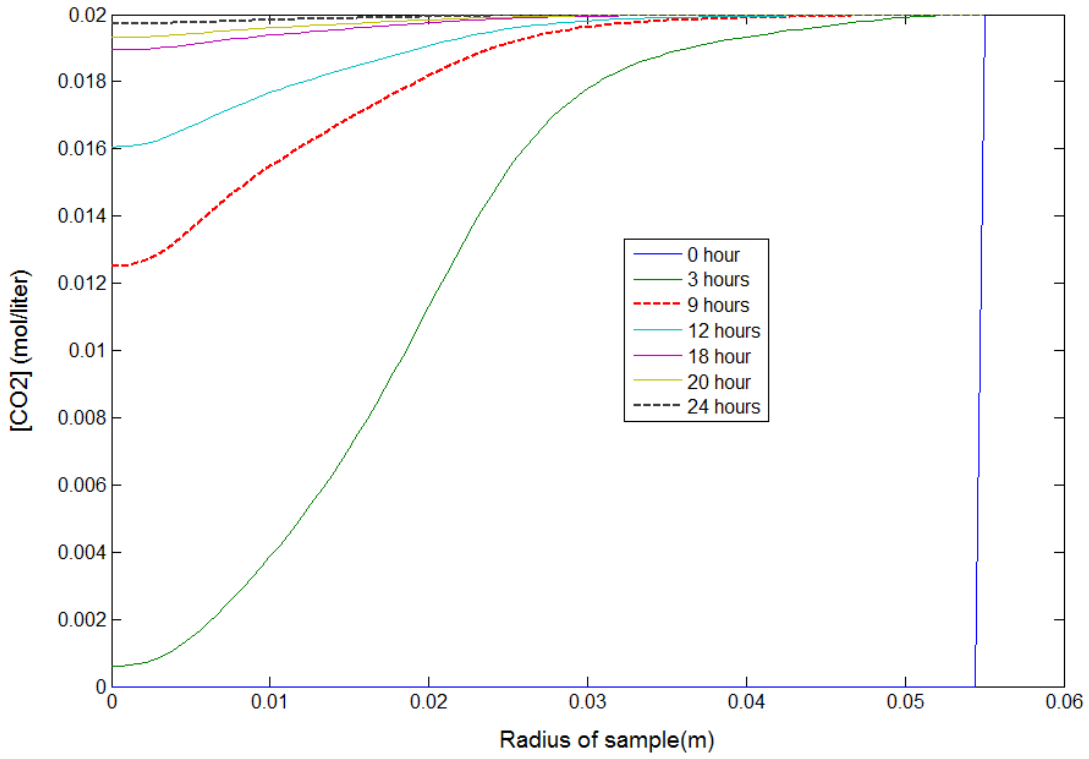


Figure IV.17. Profile (CO2) in function of time (1 days) (water-cured concrete)

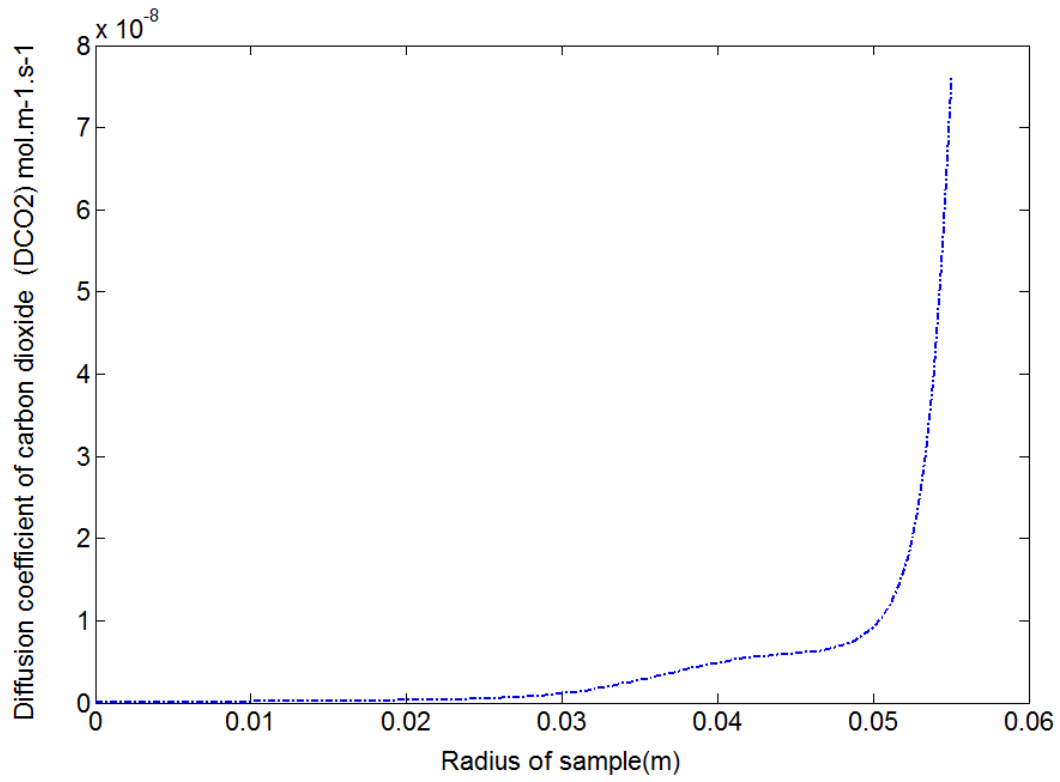


Figure IV.18. Diffusion of CO₂ in function in radius of sample (**water-cured concrete**)

Conclusion

L'objectif de cette stage de quantifier "**Étude de la cinétique de carbonatation accélérée du béton**". Ceci implique d'une part de mesurer ces paramètres sur éprouvettes carbonatées et non carbonatées et d'autre part d'exploiter les résultats à l'aide de modèles existants pour mener une analyse approfondie de la relation entre la carbonatation et les paramètres de transfert et de microstructure. La carbonatation du béton est une des causes de dégradation des ouvrages en béton armé dans la mesure où elle conduit à la dépassivation des armatures et à leur oxydation

L'étude a été effectuée sur un ciment ordinaire CEM I pour des conditions de carbonatation accélérée avec une forte teneur en CO₂ (50 %) et un prétraitement par étuvage qui a facilité le processus de carbonatation

Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- ▶ Une cure humide prolonge les limites de la profondeur de carbonatation
- ▶ HR est un facteur catalyseur de la carbonatation (HR < 40%) permettant la diffusion du CO₂, et HR < 90% pour permettre la réaction de carbonatation. Si le béton est plus sec, la diffusion du CO₂ est très élevée mais carbonatée ne se produit pas.
- ▶ La profondeur de carbonatation est calculée à partir de 0,375 – 1 jour (la vitesse de carbonatation est plus rapide comparée à 3 jours est ralentie) La diffusion de CO₂ est plus élevée parce que l'échantillon conservé en air plus sec.
- ▶ L'hypothèse est que les échantillons conservés en air, subissent déjà une carbonatation naturelle < 1 mm,. Après l'étuve les échantillons sont plus sec donc, il n'y a pas assez d'eau pour dissoudre CO₂.
- ▶ les A.T.G.-A.C, réalisées montrent une cohérence des résultats entre ATG-AC et carbonatation accélérée avec l'indicateur phénolphthaléine qui dans la zone carbonatée CaCO₃ est plus importante que le Ca(OH)₂.
- ▶ Par la modélisation numérique, on peut déterminer le coefficient de diffusion de CO₂ qui pénètre dans le béton, à partir de 0,325 - 1 jours la diffusion accélérée mais après la concentration de CO₂ = 0.02 mol/litre

Le modèle de diffusion de la carbonatation prédit le coefficient de diffusion du CO₂ qui pénètre dans le béton dans l'enceinte (carbonatation accélérée), On note en plus une bonne concordance entre la profondeur de carbonatation mesurée par projection de phénolphthaléine et la profondeur calculée pour laquelle le pH est de 9.

Le résultat d'expérience montre aussi que l'évolution de la profondeur de carbonatation est proportionnelle à la racine carrée du temps. En confrontant les résultats de calculs avec les profils expérimentaux obtenus par ATG-analyse chimique, on montre les profils de profondeur de carbonatation. Le programme expérimental avec les captures d'humidité relative dans les échantillons peuvent trouver que la carbonatation optimale a lieu pour une humidité relative avoisinant les $\pm 58\%$, ce qui est cohérent avec des données tirées de la littérature scientifique (40-80%).

- ▶ Perspective, Comment mesure que l'eau évaporé a cause de carbonatation, est ce que augmente de l'eau qui libre dans la cinétique de carbonatation est donne influence pour augmenter Humidité relative. On peut déterminer combien quantité portlandite qui réagir avec CO₂ (vapeur sorption isotherme)

Bibliographie

- [1] Raharinaivo A., Arliguie G., Chaussadent T., Grimaldi G., Pollet V., Taché G., La corrosion et la protection des aciers dans le béton, Ed. Presses de l'ÉNPC de Paris, 1998.
- [2] Chaussadent. T., Etat des lieux et réflexions sur la carbonatation du béton armé. Etudes et recherches des LPC, série ouvrages d'Art OA29, Edité par LCPC Paris, 1999.
- [3] Thierry M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des bétons – Prise en compte des effets cinétiques et de l'évolution de la microstructure et de l'état hydrique. Thèse de doctorat, ENPC de Paris 2006.
- [4] M.Neville. A., Propriétés des bétons, Edition Eyrolles, 2000.
- [5] G. VERBECK, 1958, « *Carbonation of hydrated Portland cement* », ASTM Special Publication,n°205, pp. 17-36.
- [6] Loukili, A., Khelidj, A., Richard, P. Hydration kinetics, change of relative humidity and autogenous shrinkage of ultra-high-strength concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n°4, 1999, p. 577-584.
- [7] SCHW 68) Schwiete, E.H., Ludwig, U. Crystal structure and properties of cement hydration products (hydrated calcium aluminates and ferrites). Proceeding of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. II, 1968, p. 37-36. Cité par (XU 92).
- [8]Y. HOUST, *Carbonatation du béton et corrosion des armatures*, chantiers/Suisse, 15 (1984), pp. 569-574
- [9]A. W. BEEBY, *Corrosion of steel in concrete*, Trans. J. Brit. Cer. Soc., 81 (1982), pp. 97-100
- [10]K. TUUTI, *Corrosion of steel in concrete*, Swedish Cement and concrete Research Institute, Stockholm (1982), p. 18
- [11]C.F FERRARIS et F.H WITTMANN, *Retrait de la pate de ciment durcie*, *Chantiers/suisse*, 18 (1987), pp 289-292
- [12] T.C. POWERS, *A Hypothesis on carbonation shrinkage*, J. PCA R. & D. Lab., mai 1962, pp 40-50
- [13] Th.A. BIER, J KROPP et H.K. HILSDORF, Carbonation and real canalization of concrete and hydrated cement paste (J.C. Masoed.), Champman and hall, London-New York (1987) vol 3, pp. 927-934
- [14] VILLAIN G., THIERY M.,PLATRET G., Measurement methods of carbonation profiles in concrete, *ACI materials journal*, July-August 2006, Vol. 103, no 4,pp 265-271

[15] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, *Adv. Cem. Res.* 3 (11) (1990) 117–125.

[16] Z. Sauman, Carbonization of porous concrete and its main binding components, *Cem. Concr. Res.* 1 (1971) 645–662

[17] Test method: solubilization by acid attack, determination of insoluble residue (in French), In: *Recueil des modes opératoires pour l'analyse des ciments, bétons, sols et roches*, Publication LCPC, Paris, (1996).

[18] Monosi, S., Morinoci, G., Pauri, M., Collepardi, M. Effect of retarding admixture on the Portland cement hydration. *Proceeding of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, Rio de Janeiro, Vol. III, 1986, p. 130-141. Cité par (XU 92).

[19] Massazza, F., Costa, U. Effect of superplasticizers on the C3A hydration. *Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, Vol. IV, 1980, p. 529-534. Cité par (XU 92).

[20] Sersale, R., Sabatelli, V., Valenti, G. L. Influence of some retarders on the hydration, at early ages, of tricalcium aluminate. *Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, Vol. IV, 1980, p. 546- 552. Cité par (XU 92).

[21] Lea F.M. [1970], *Chemistry of cement and concrete*, Edward Arnold Ltd, London, 3 edition.

[22] (MURA 71) Murat, M. *Journal of Thermal Analysis*, Vol. 3, 1971, p. 259. Cité par (XU 92).

[23] Papadakis V.G., Vayenas C.G. and Fardis M.N. [1989], A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation, *Journal of the American Institute of Chemical Engineers*, Vol. 35, N° 10, pp. 1339-1350.

[24] DE CEUKELAIRE L., Van NIEUWENBURG D. – “Accelerated carbonation of a blastfurnace cement concrete”. *Cement and concrete research*, vol. 23, 1993, p.442-452.

[25] WIERIG H. – “Longtime studies on the carbonation of concrete under normal outdoor exposure”. *Proc. RILEM Seminar*, Hannover, 1984, p. 239-249.

[26] Van BALEN K., Van Gemert D. - Modelling lime mortar carbonation, *Materials and structures*, n° 27, 1994, pp. 393-398.

[27] SAETTA A.V., SCHREFLER B.A., VITALIANI R.V. – “2-D Model for carbonation and moisture/heat flow in porous materials”. *Cement and concrete research*, vol. 25, n° 8, 1995, p. 1703-1712.

[28] ROY S.K., POH K.B., NORTHWOOD D.O. – “Durability of concrete. Accelerated carbonation and weathering studies”. *Building and environment*, 34, 1999, p 597-606.

[29] MEYER A. – “Investigations on the carbonation of concrete”. *Proc. 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, 3, 1968, p. 394-401.

- [30] SCHIESSL P. – „Zur Frage der zulässigen Rissbreite und der erforderlichen Betondeckung im Stahlbetonbau unter besonderer Berücksichtigung der Karbonatisierung des Betons“. *Deutscher Ausschuss für Stahlbetonbau*, 255, 1976, p. 39-49.
- [31] VENUAT M., ALEXANDRE J. – “De la carbonatation du béton”. *Rev. Matér.Constr.*, n° 638 et 639, 1968, p. 421-427 et p. 469-481, n° 640, 1969, p. 5-15.
- [32] TSUKAYAMA R., ABE H., NAGATAKI S. – “Long-term experiments on the neutralization of concrete mixed with fly ash and the corrosion of reinforcement”. *7e Congrès international de la chimie des ciments*, Paris, 3, 4, 1980, p. 30-35.
- [33] G. VERBECK, *Carbonation of hydrated Portland Cement*, ASTM spec. Techn. Publ., No 205 (1958), pp 17-36.
- [34] E.G. SWESON et P.J. SEREDA, *mechanism of the carbonation shrinkage of lime and hydrates Cement*, *J. Appl. Chem.*, 18 (1968), pp 111-117
- [35] POURBAIX H. – *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Oxford, 1966.
- [36] KASHINO N. – “Investigation into limit of initial corrosion in existing RC structures”. *Durability building materials and components*, 3, 1984, p. 176-186.
- [37] ROZIÈRE E. – *Étude de la durabilité des bétons par une approche performantielle*. Thèse de l'École centrale de Nantes et de l'université de Nantes, 2007.
- [38] XP P 18-458, Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté, novembre 2008.
- [39] Raharinaivo A., Arliguie G., Chaussadent T., Grimaldi G., Pollet V., Taché G., *La corrosion et la protection des aciers dans le béton*, Ed. Presses de l'ÉNPC de Paris, 1998.
- [40] *La durabilité des bétons* "par Jean-Pierre OLLIVIER et Angélique VICHOT, Ed. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 2008.p 25
- [41] *Chronique des matériaux de construction* par Y. Houst, EPFL – Laboratoire des Matériaux de Construction Ch. de Bellerive 32 1007 Lausanne.
- [42] Al Jazairi, B., Illston, J. M. A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry and its application to cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 7, n°3, 1977, p. 247-258.
- [43] Bajza, A., Rousekova, I. Effect of heat treatment conditions on the pore structure of cement mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 13, n°5, 1983, p. 747-750.
- [44] Fordham, C.J., Smalley, I.J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 15, n°1, 1985, p. 141-144.
- [45] Xu, A. Structure of hardened cement-fly ash systems and their related properties. Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology: Göteborg (Suède), 1992.

[46] Helsing Atlassi, E. A. Quantitative thermogravimetric study on the non evaporable water in mature silica fume concrete. Thèse de Doctorat, Chalmers University of Technology : Göteborg (Suède), 1993. Cité par (LOUK 96).

[47] JIS (Japan Industrial Standard) A 1153: 2003 Method of accelerated carbonation test for concrete

[48] Adv. Cem. Res. 2 (7) (1989) 99–106. P. McGrath, R.D. Hooton, Self-desiccation of portland cement and silica fume modified mortars, Conference on Advanced Cementitious Materials, Gaitersburg, MD, 1990.

[49] G.W. Groves, D.I. Rodway, I.G. Richardson, The carbonation of hardened cement pastes, Adv. Cem. Res. 3 (11) (1990) 117–125.

[50] A.M. Dunster, An investigation of the carbonation of cement paste using trimethylsilylation,

[51] MOUNANGA, Pierre, Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermo physiques , Laboratoire de Génie Civil de Nantes-Saint Nazaire, France, 2004, 110 p

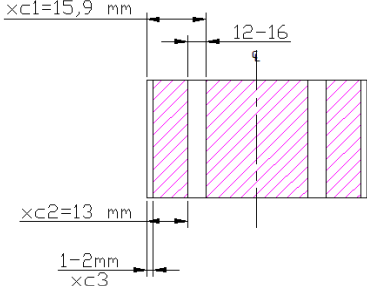
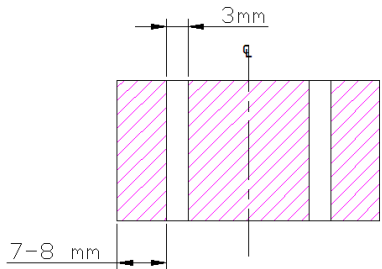
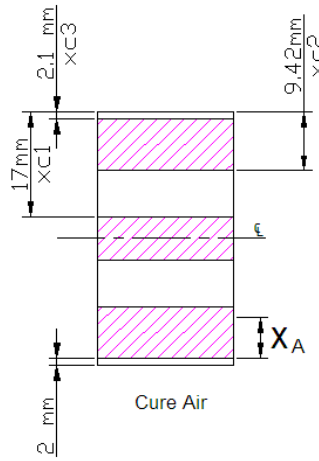
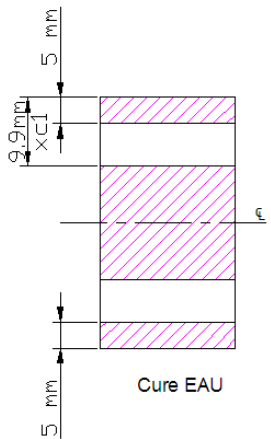
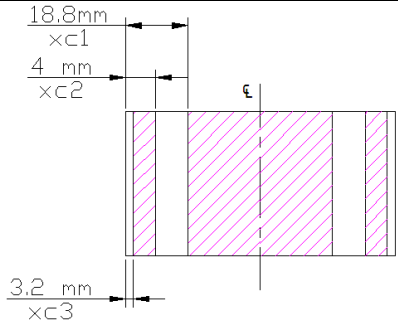
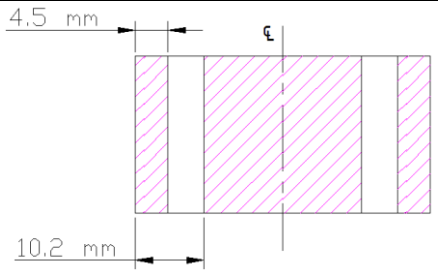
[52] T.Saeki, H. Ohga, S.Nagataki., Change in micro-structure of concrete due to carbonation, concrete library of JSCE 18 (1991 Dec.) 1-11.

[53] THIERY M., Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques , Thèse de doctorat, École nationale des ponts et chaussées, 2005 (publié dans la collection ERLPC, OA52).

[54] THIERY M., BAROGHEL-BOUNY V., BOURNETON N.VILLAIN G.STEFANI C., Modélisation du séchage des bétons : analyse des différents modes de transfert hydrique, *Revue Européenne de Génie Civil* , 2007 , vol. 11, n o 5, pp. 541-577.

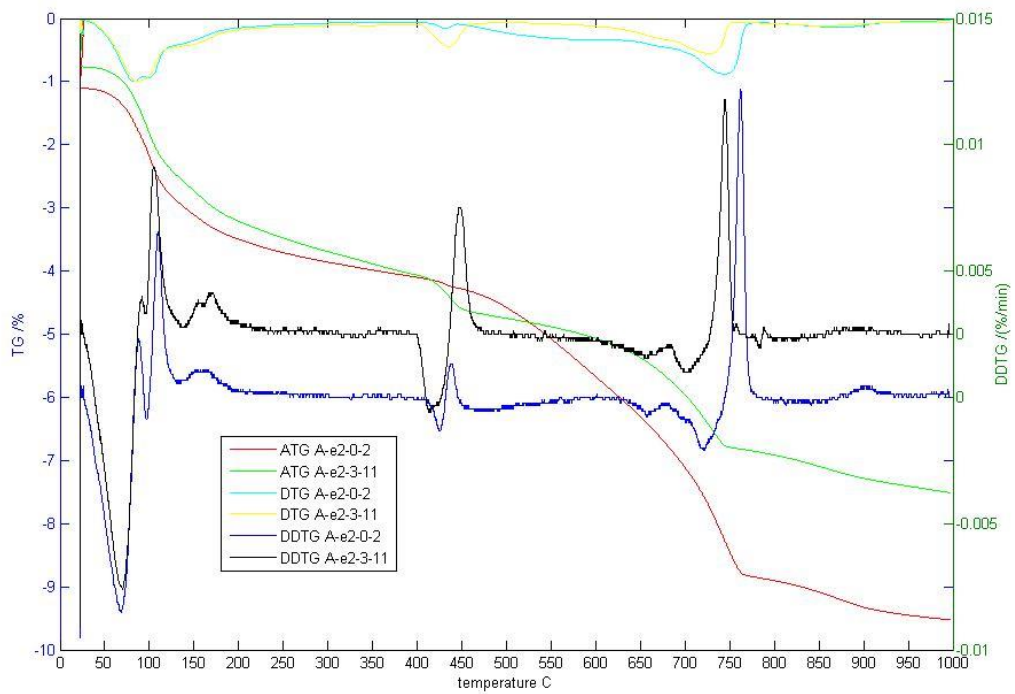
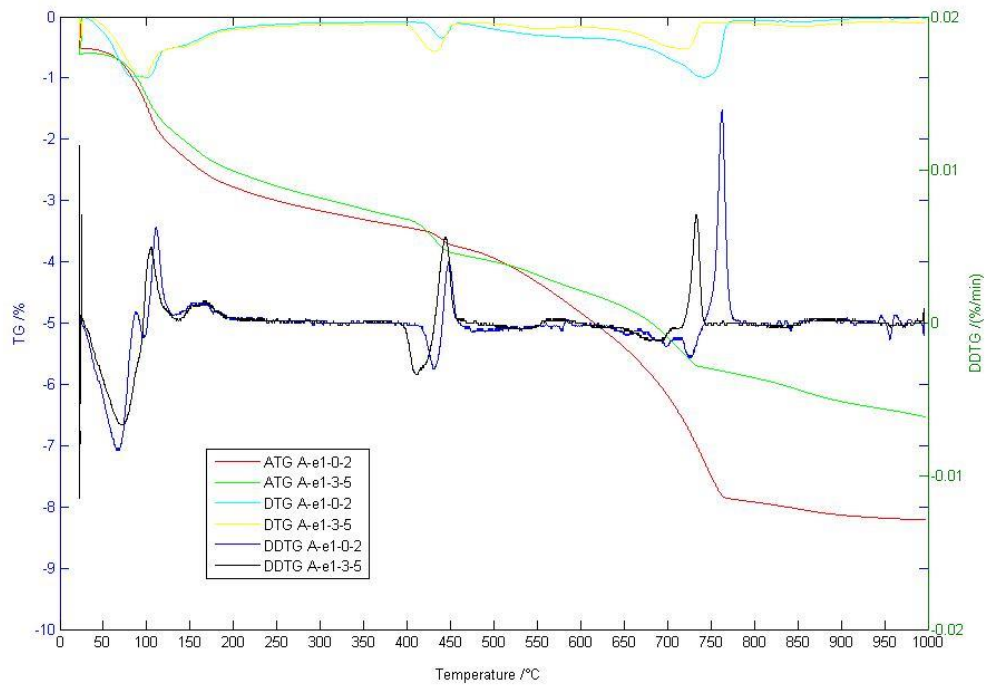
ANNEXES

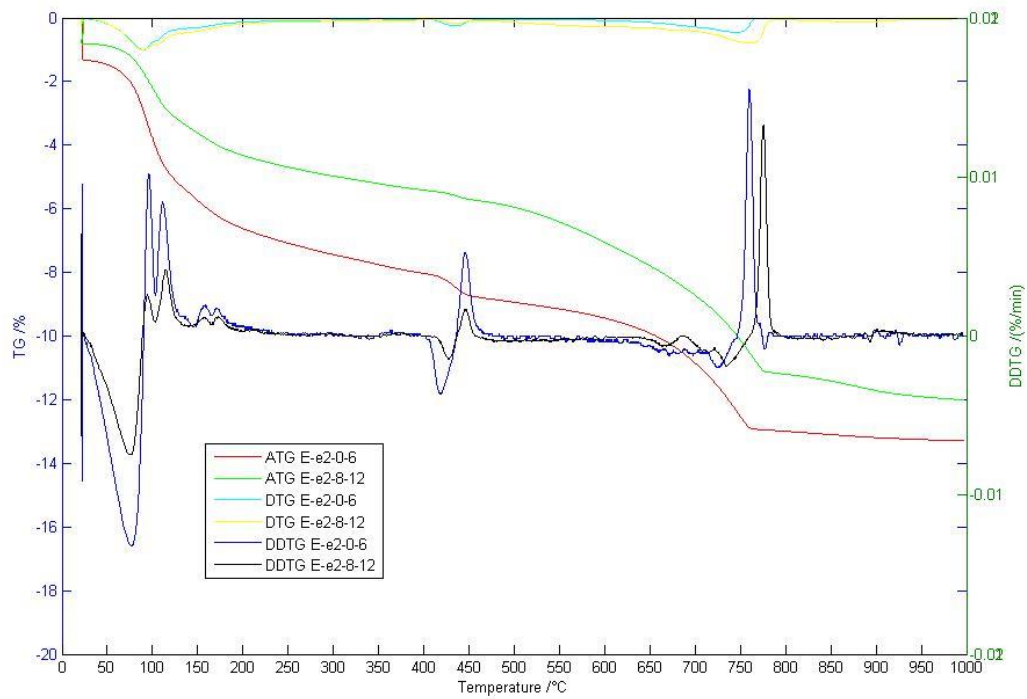
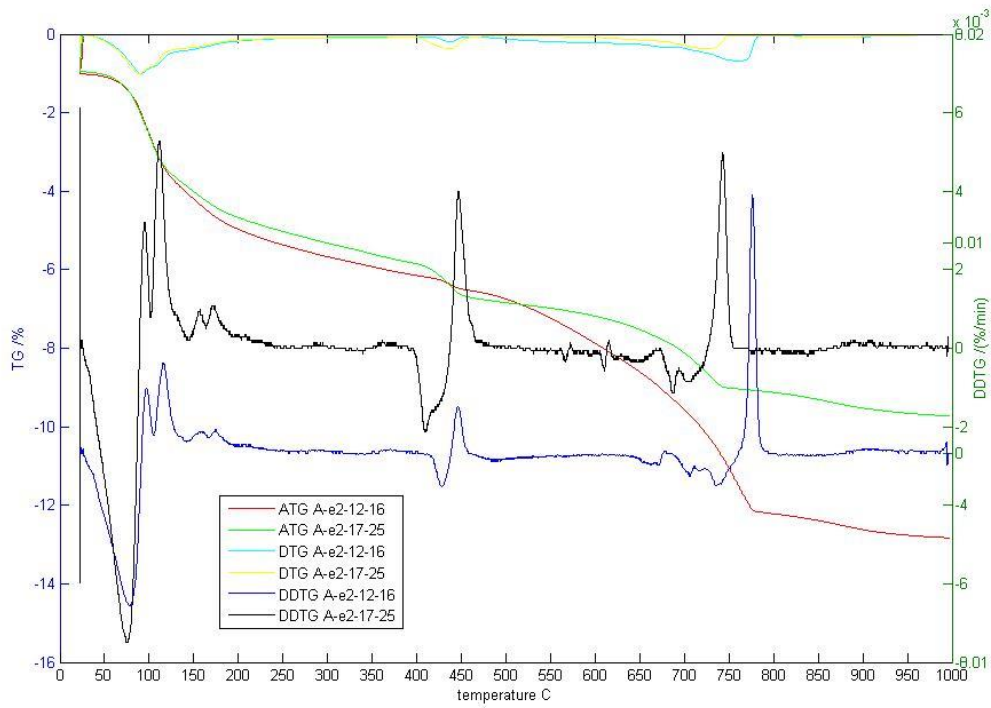
Experimental results of the accelerated carbonation depth in concrete with phenolphthalein

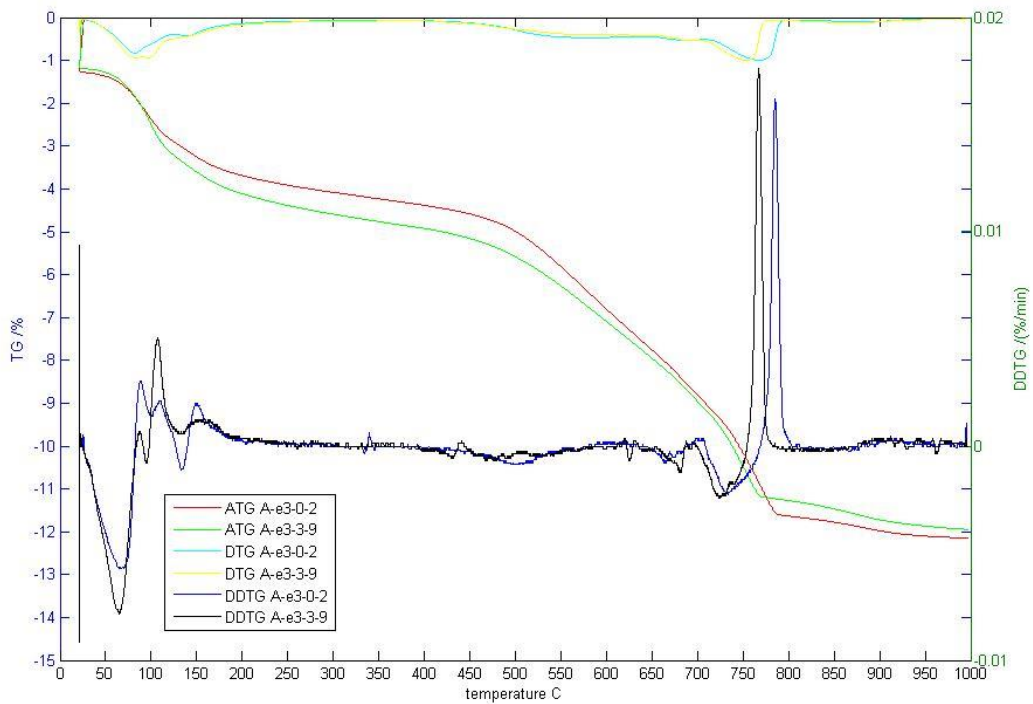
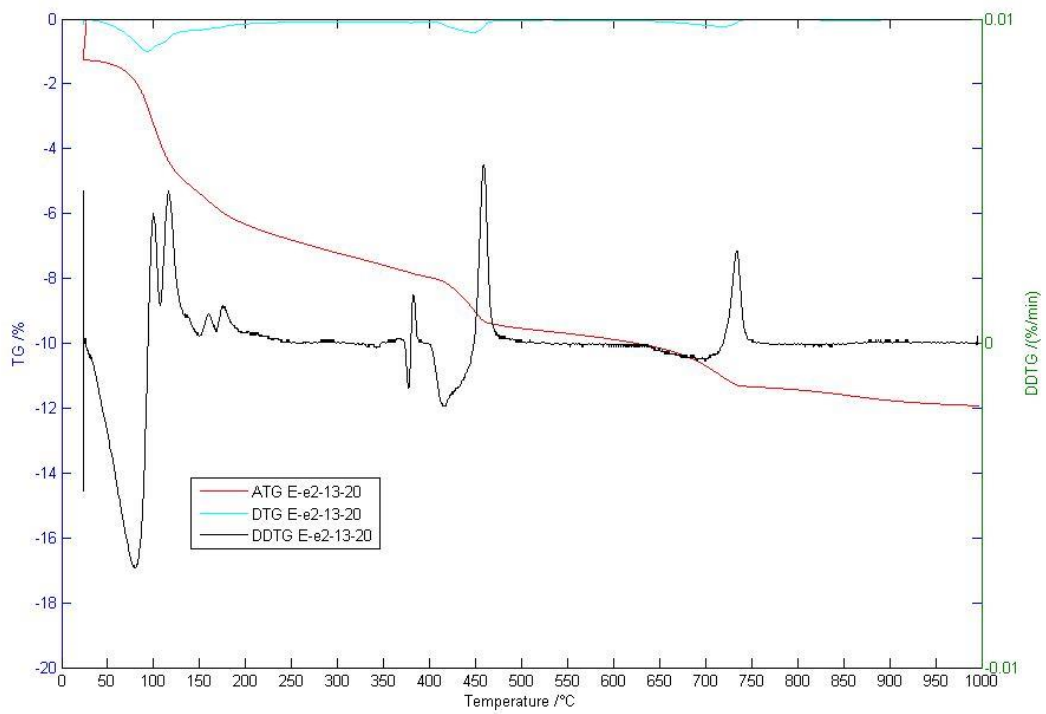
<p align="center"><u>Ref – I Air 1 days, Term 2</u></p>	<p align="center"><u>Ref – I Water 1 days, Term 2</u></p>
	
<p align="center"><u>Ref – I Air 3 days, Term 3</u></p>	<p align="center"><u>Ref – I Water 3 days, Term 3</u></p>
	
<p align="center"><u>Ref – I Air 5 days, term 4</u></p>	<p align="center"><u>Ref – I Water 5 days, term 4</u></p>
	
<p align="center"><u>Ref – I Air 7 days, (term 5) → 1 Sample</u></p>	<p align="center"><u>Ref – I Water 7 days, (term 5) → 1 Sample</u></p>

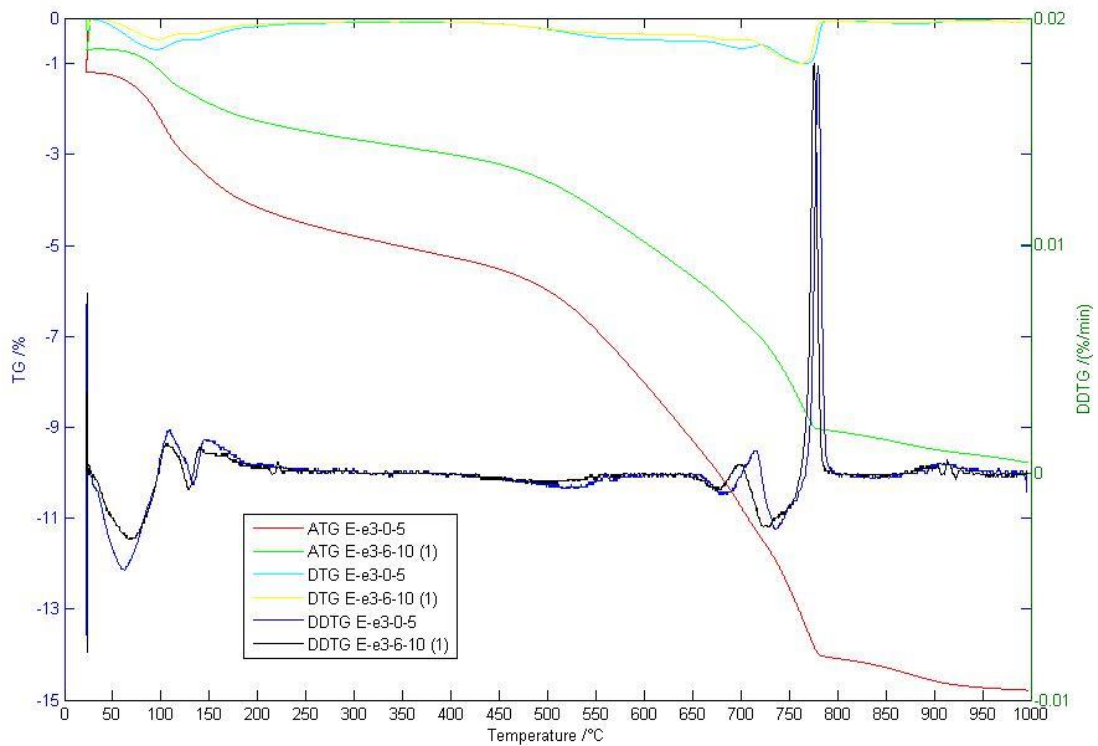
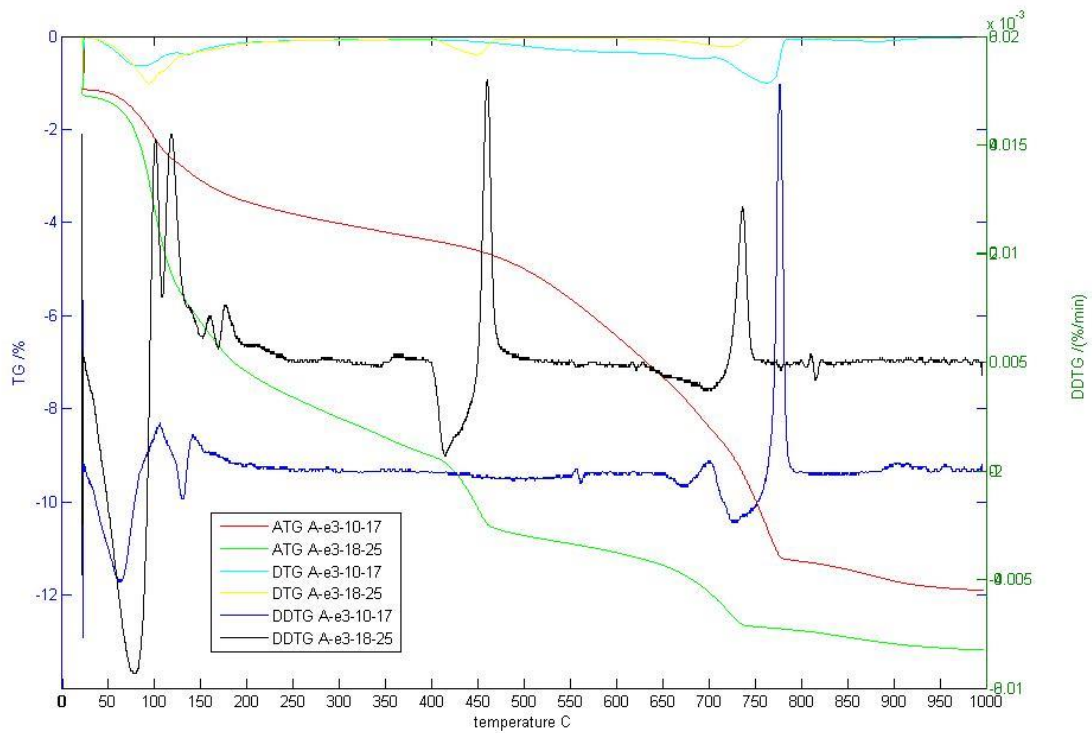
<p>0-3 mm x_{c3}</p> <p>20-25 mm</p> <p>18-20mm $x_{c1}=x_{c2}$</p>	<p>0-4 mm</p> <p>15-20mm</p> <p>6-12 mm</p>
<p>Ref – I Air 7 Days, (term 5) → 1 Sample</p>	<p>Ref – I Water 7 Days, (term 5) → 1 Sample</p>
<p>19.8 mm x_{c1}</p>	<p>$x_{c1}=10.4\text{mm}$</p> <p>1-2 mm</p> <p>x_c</p> <p>20</p>

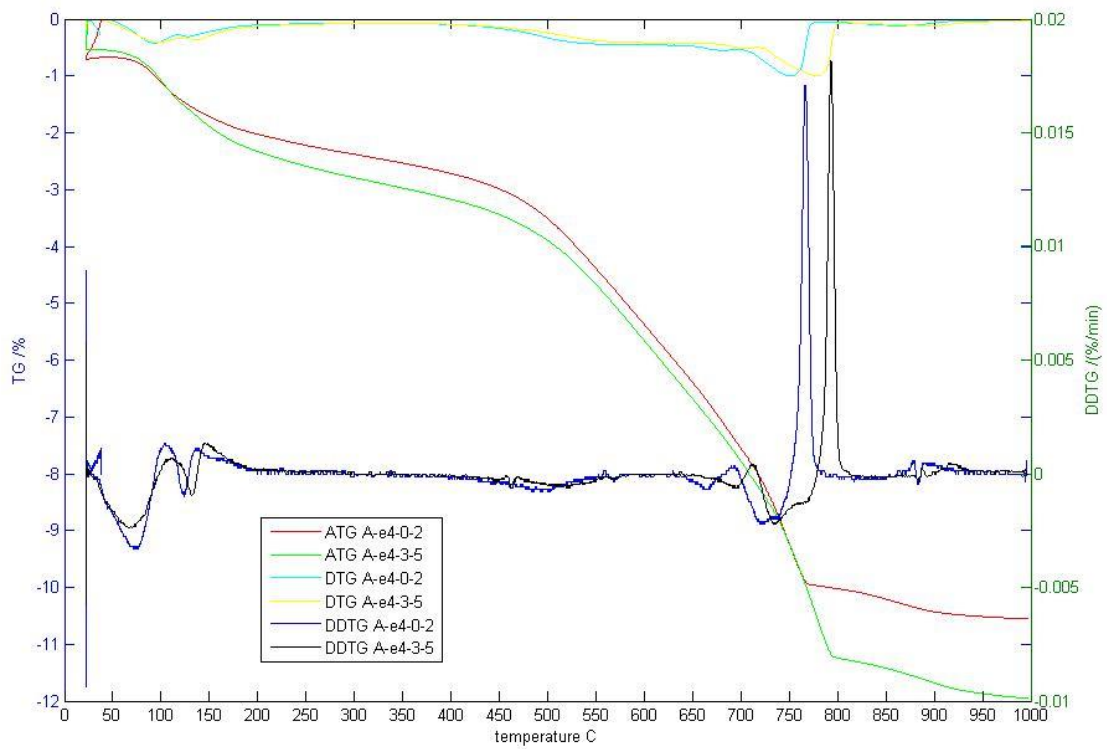
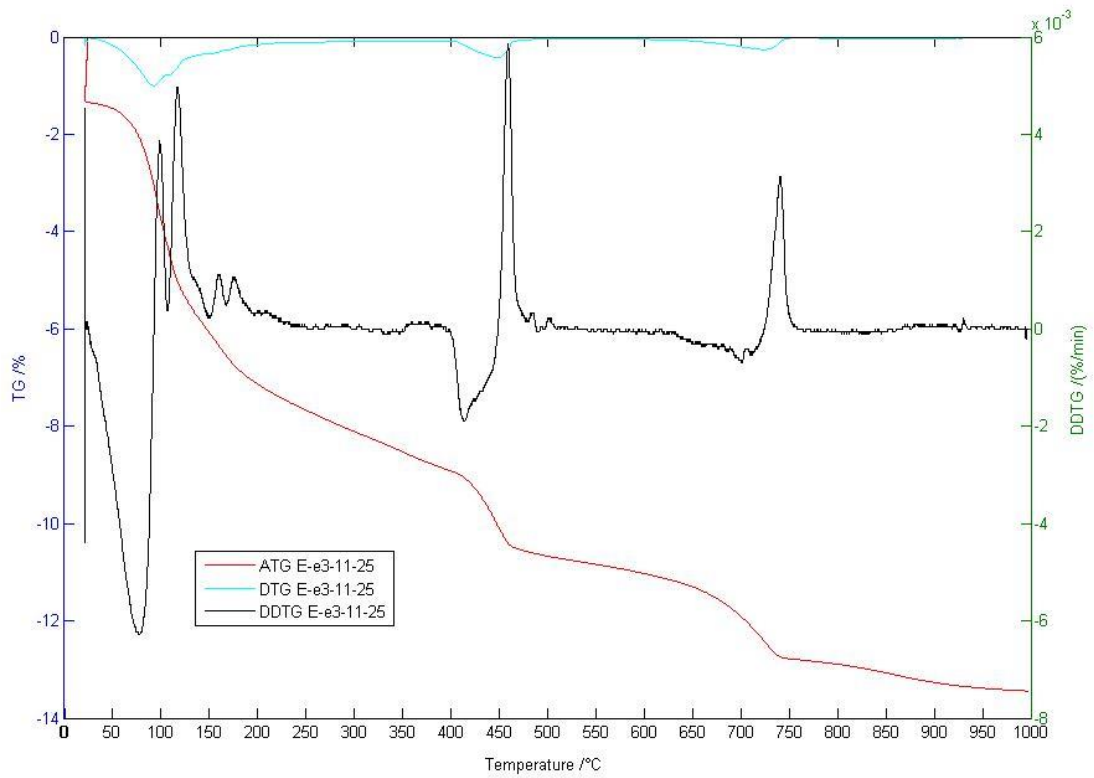
Annexes B Graph ATG, DTG, DDTG

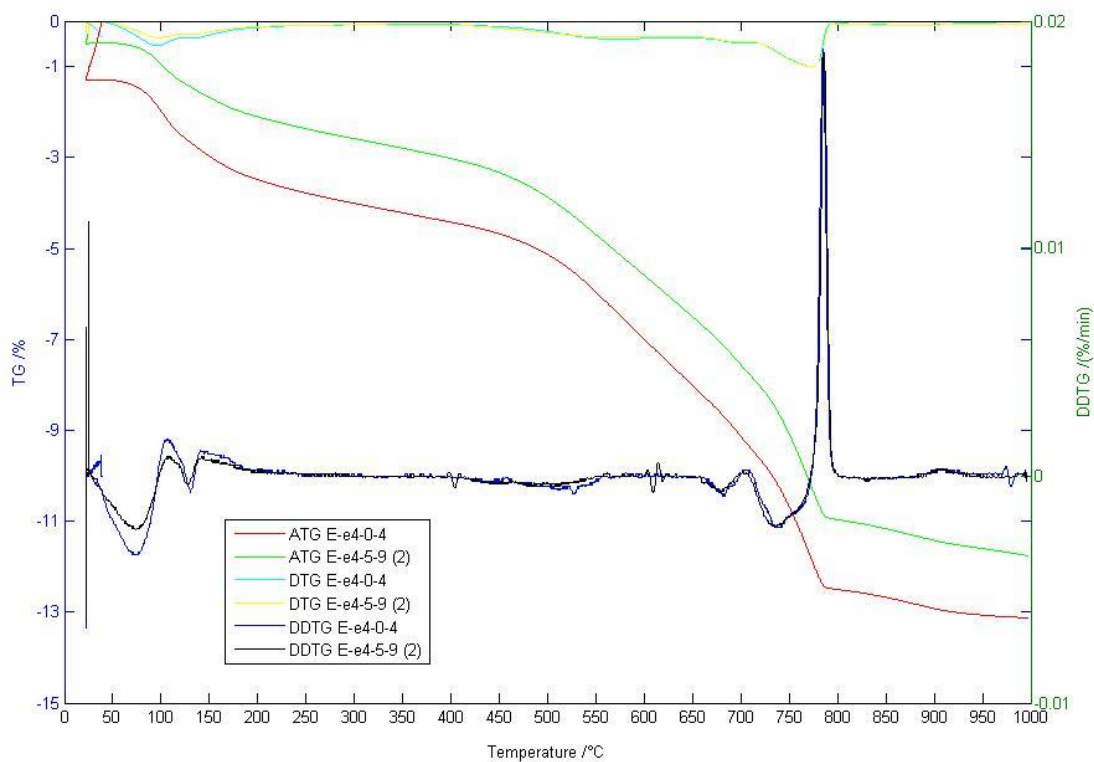
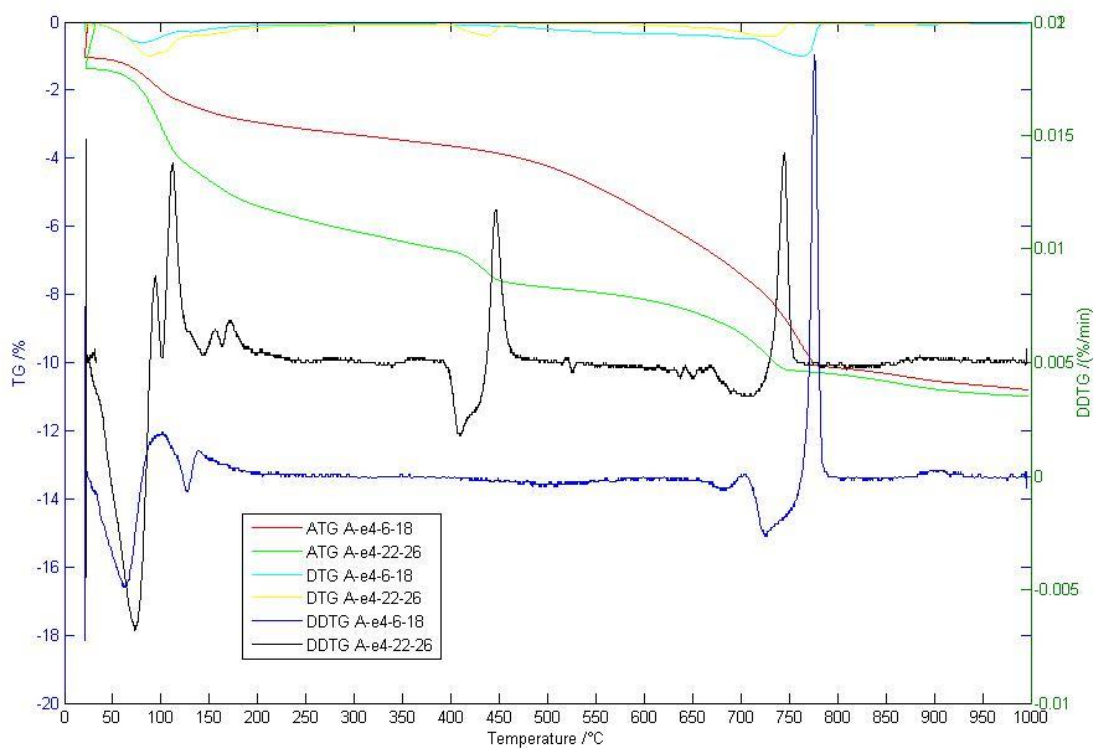


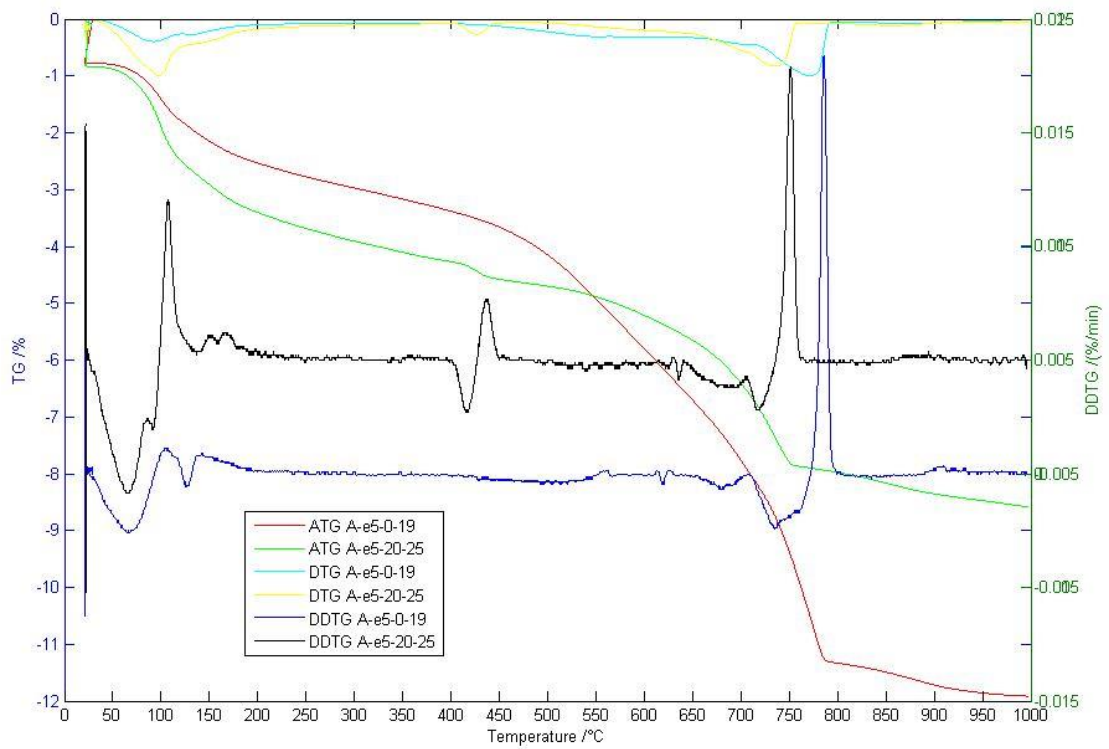
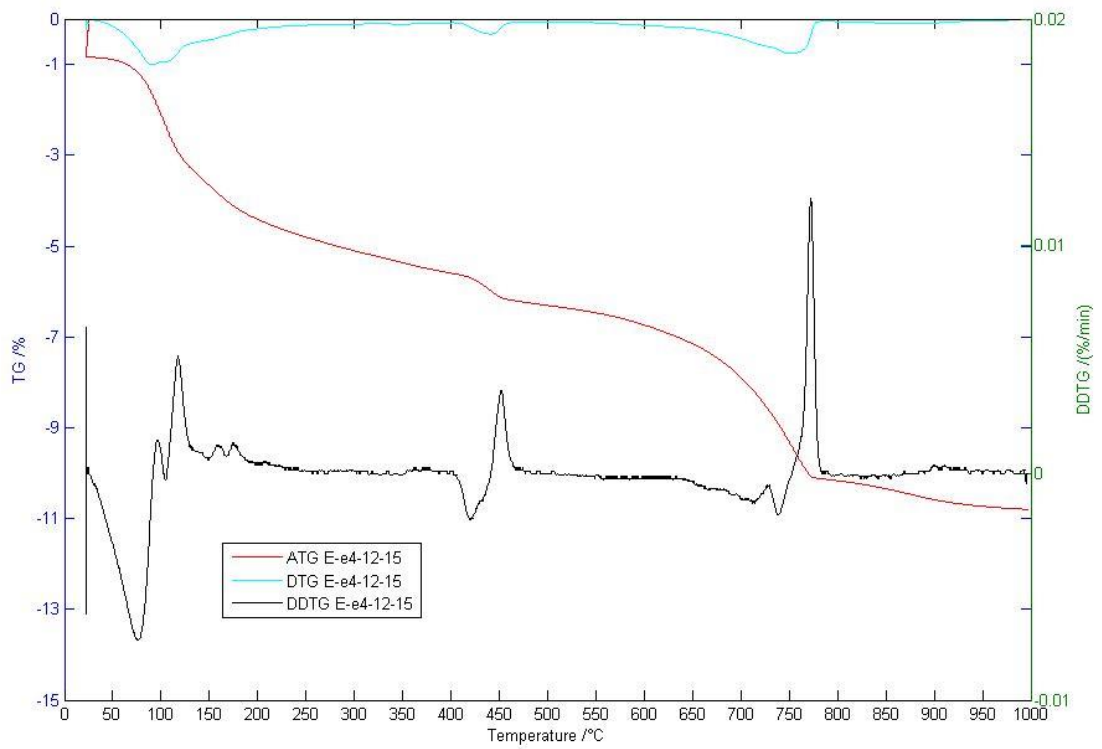


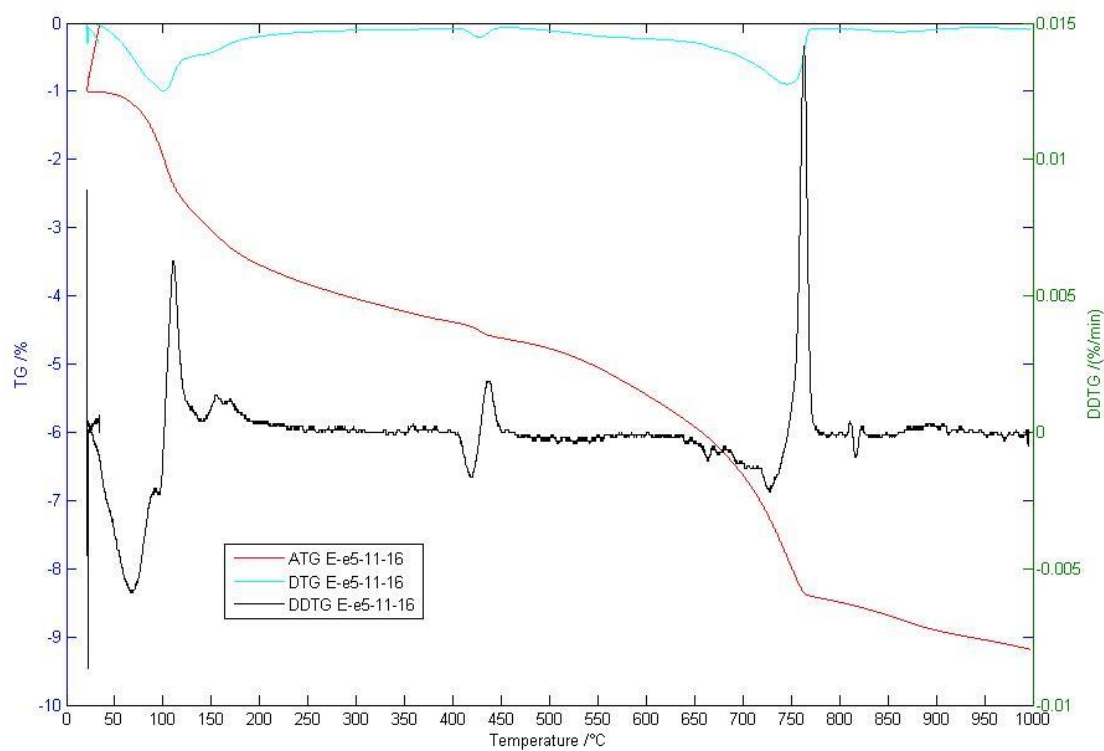
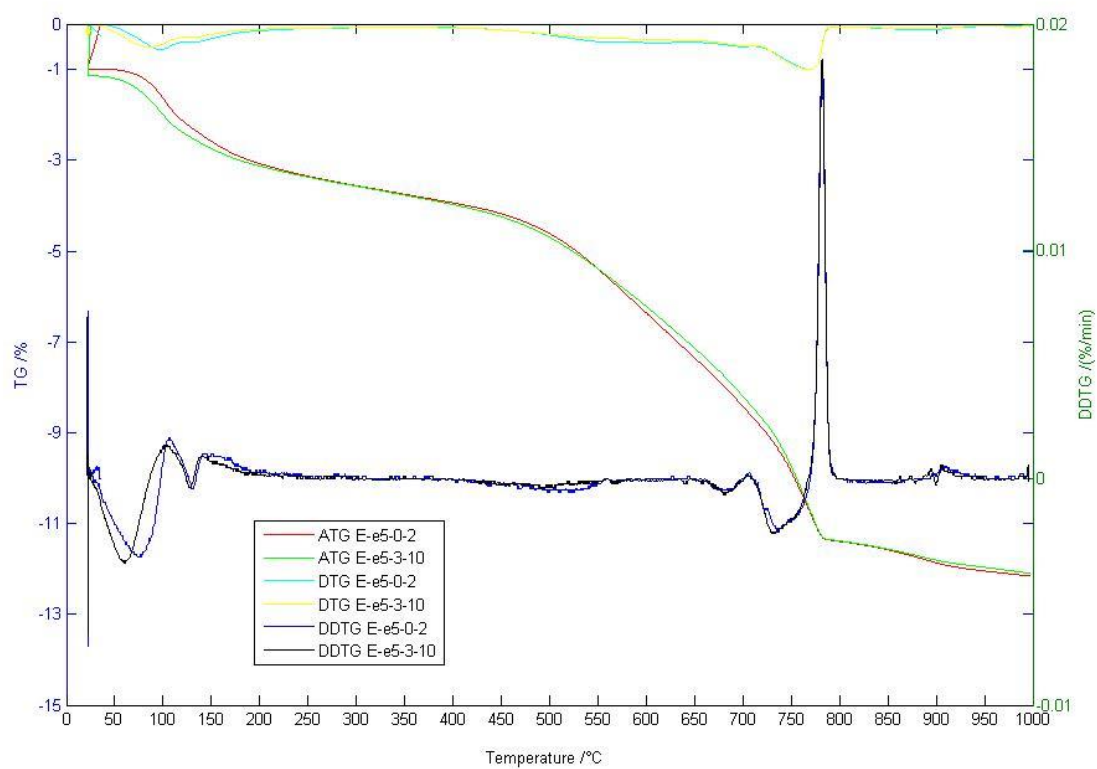


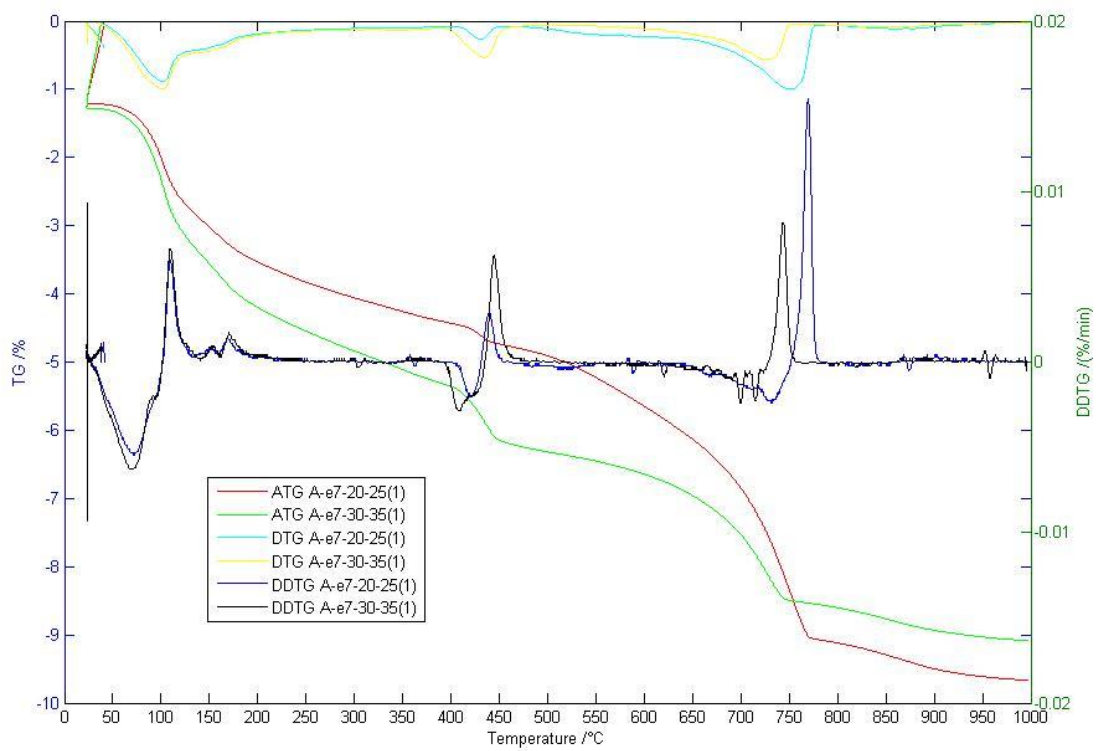
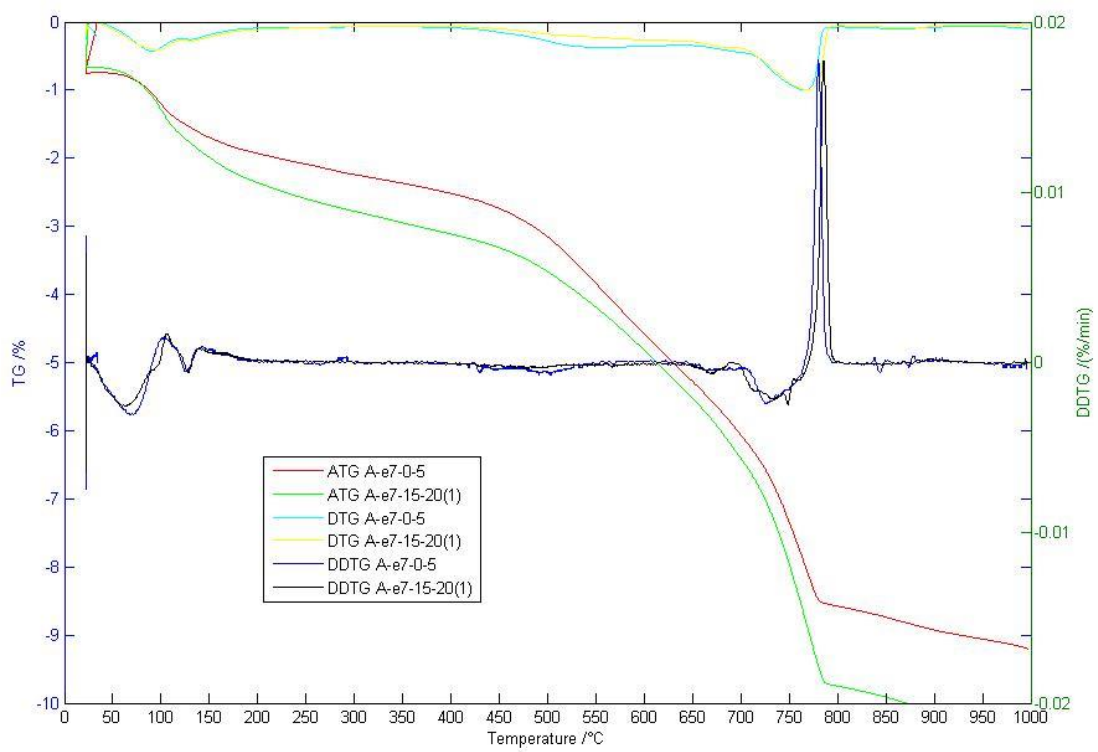


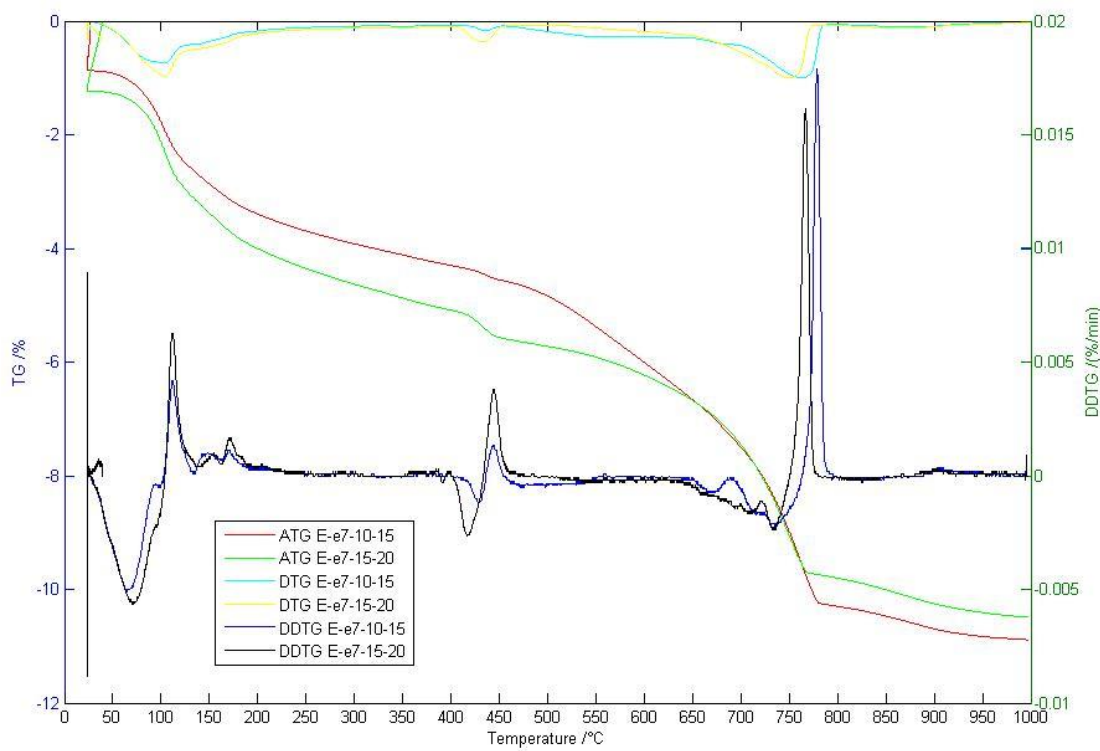
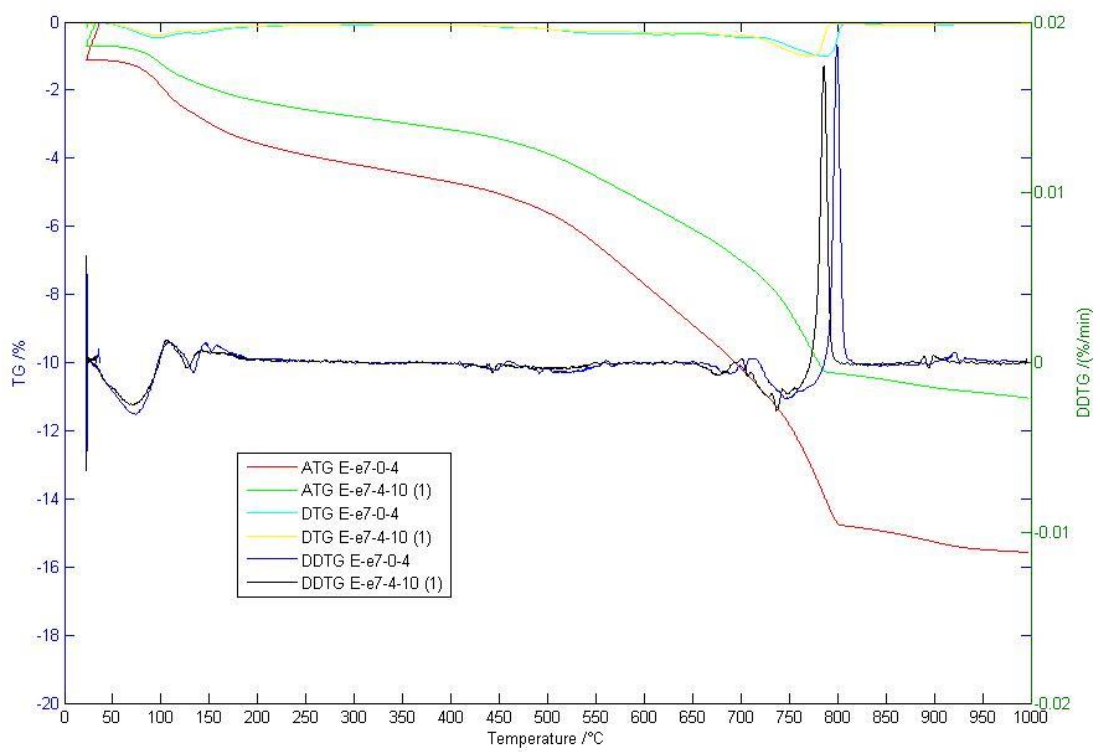


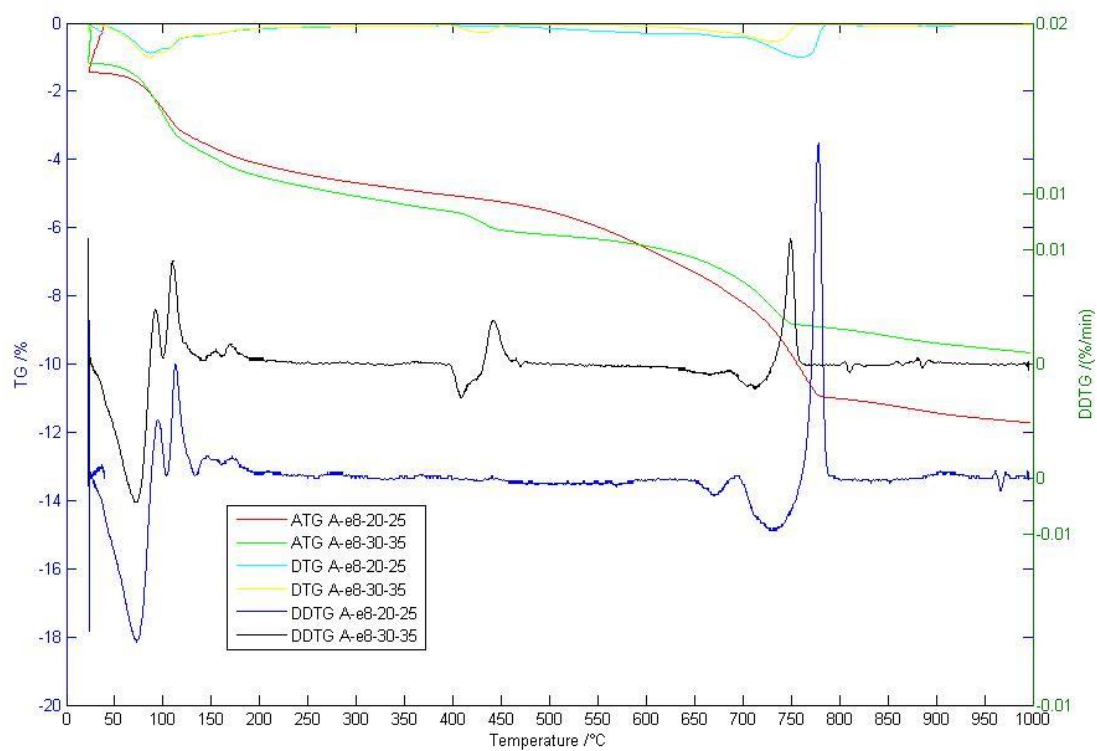
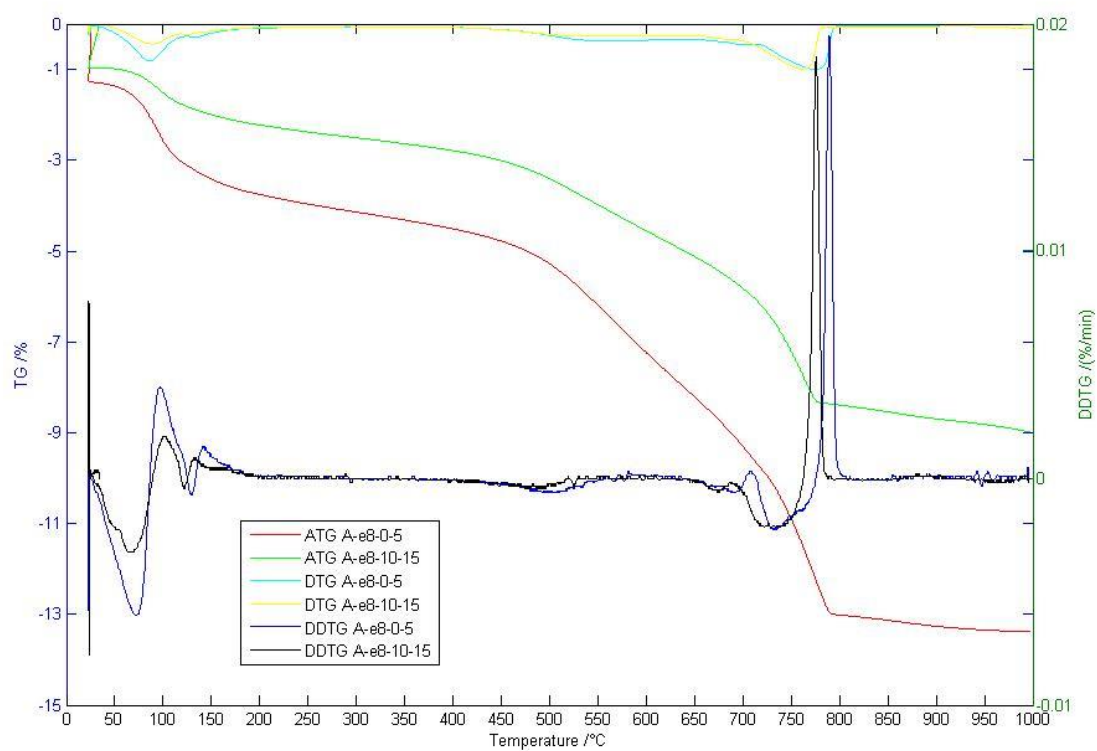


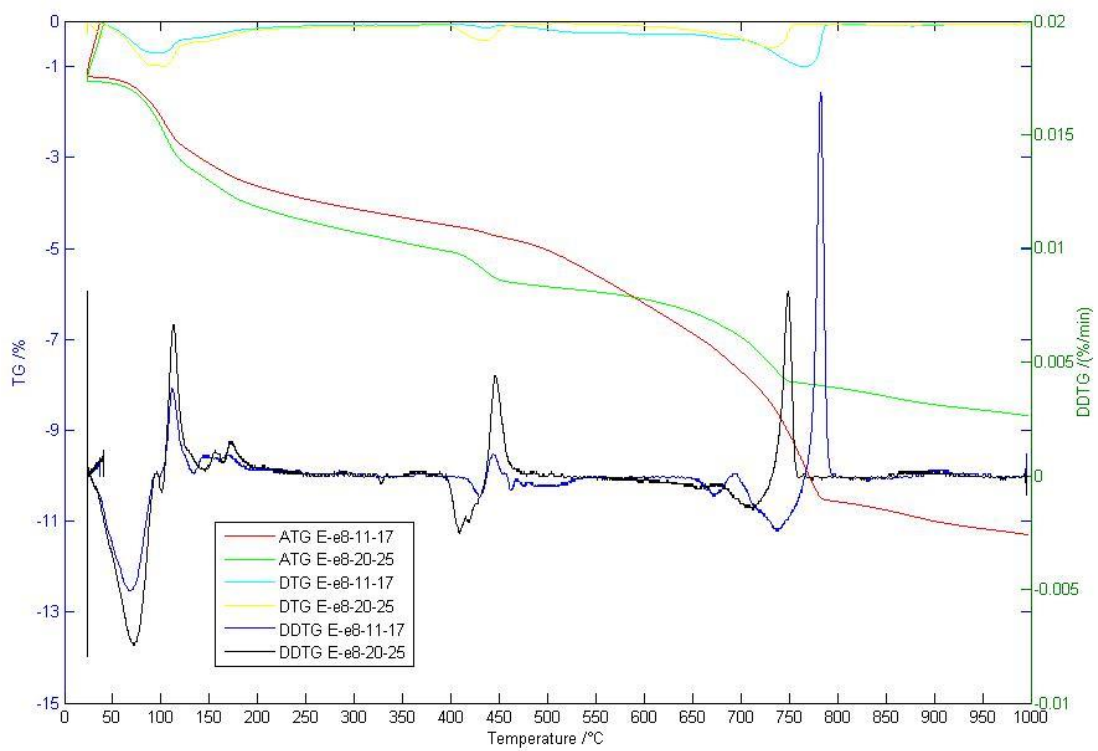
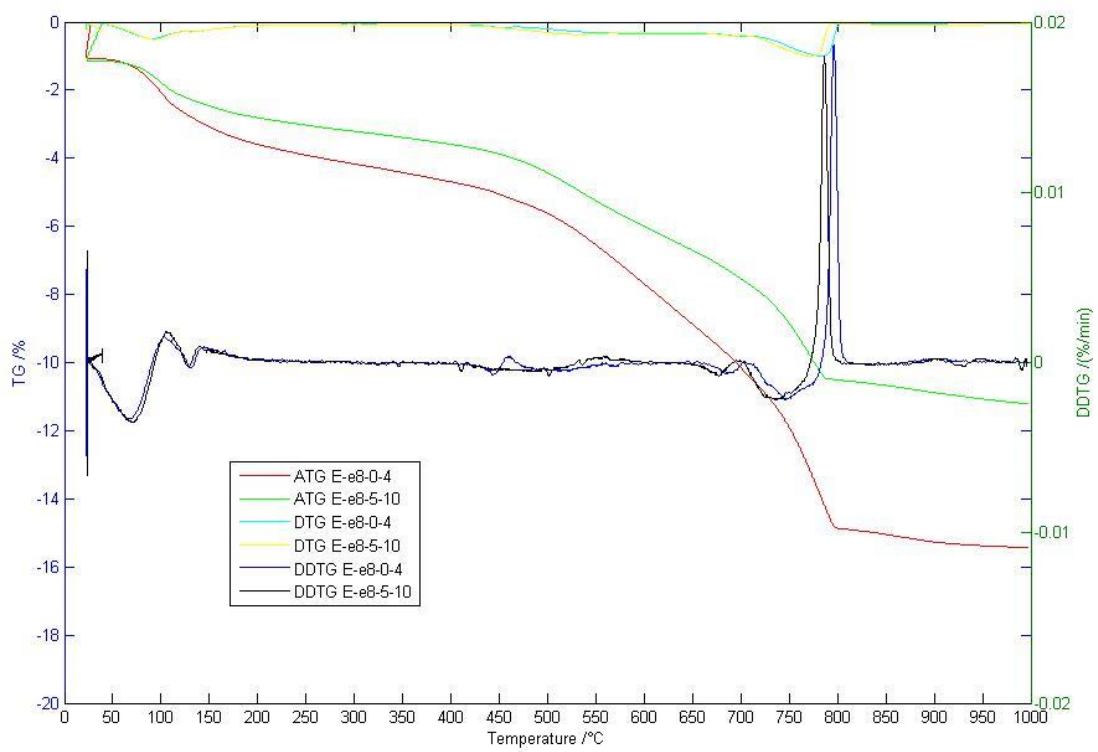












%La courbe E-e2-0-12 (ATG,DTG,DDTG) avec matlab

```
clear
%import data
A=load('E-e2-0-6.txt');%data1
D=load('E-e2-8-12.txt');%data2

B=length(A);
E=length(D);
%y=zeros(B,1);

C=zeros(B,5);
F=zeros(E,5);

C(:,1:4)=A;
F(:,1:4)=D;

%y(2:B,1)=diff (C(:,4));

%data1
for i=7:B-6

C(i,5)=(C(i+6,4)-C(i-6,4))/(C(i+6,1)-C(i-6,1)); %Content of column C to 5
end

%for j=1:B
%if abs(C(j,5))<=0.002

%C(j,5)=0;
%end
%end

%data2

for i=7:E-6
    F(i,5)=(F(i+6,4)-F(i-6,4))/(F(i+6,1)-F(i-6,1));
end

%for j=1:E
%if abs(F(j,5))<=0.001331

%F(j,5)=0;
%end
%end
%data3

figure()
[AX,H1,H2]=plotyy(C(:,2),C(:,3),C(:,2),C(:,5),'plot');
hold on
[AX,H3,H4]=plotyy(F(:,2),F(:,3),F(:,2),F(:,5),'plot');
%for further data
set(get(AX(1),'Ylabel'),'String','TG /%')
set(get(AX(2),'Ylabel'),'String','DDTG /(%/min)')
set(H1,'color','red')
```

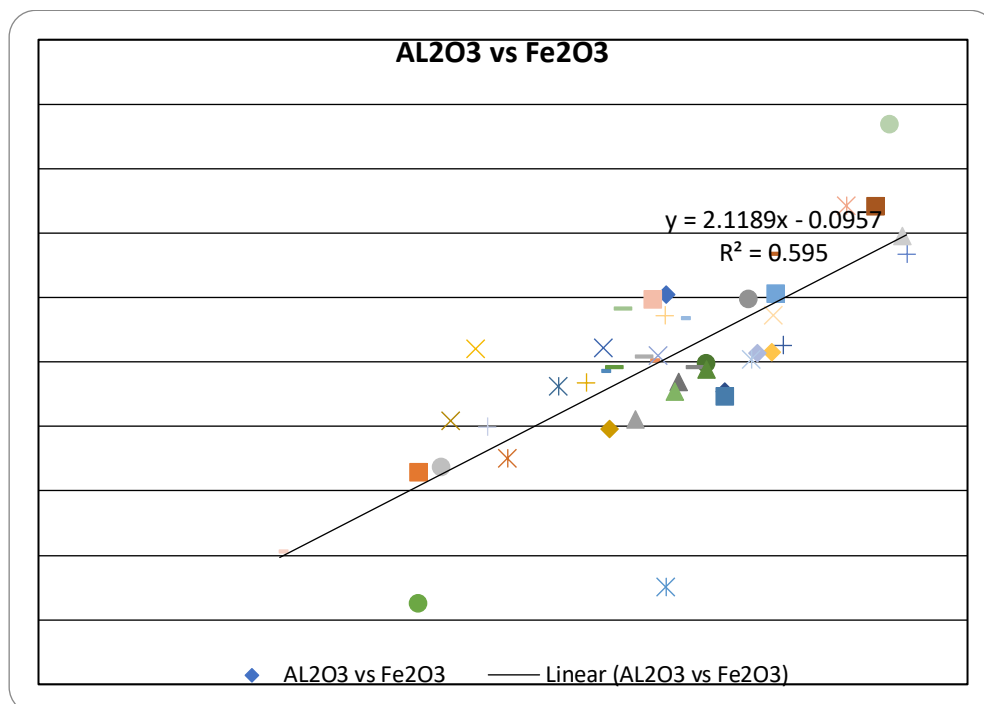
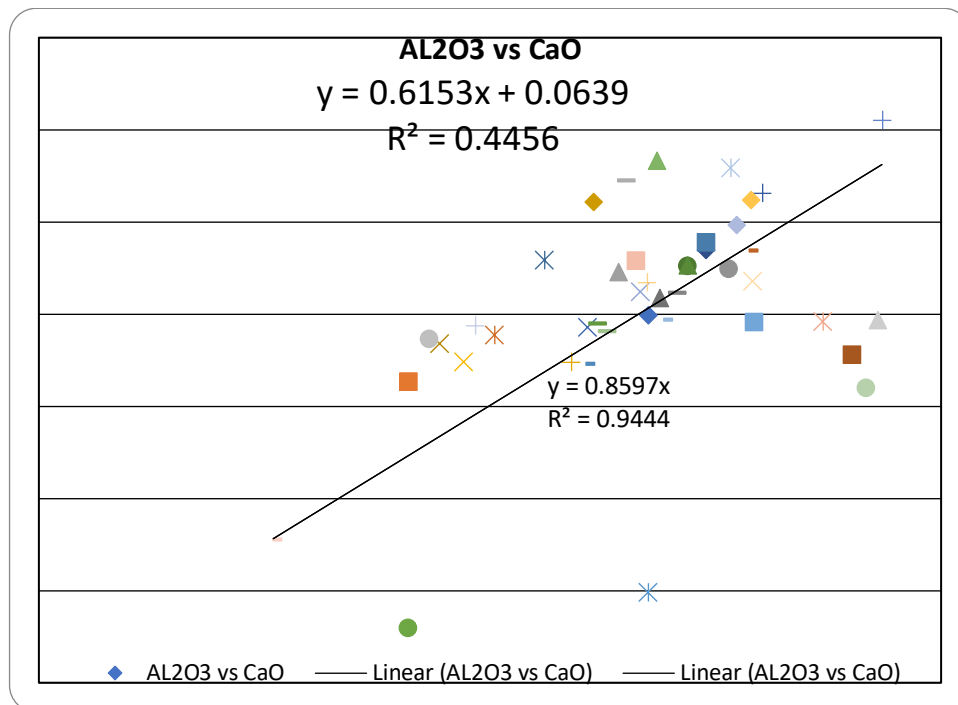
```
set (H2, 'color', 'blue')
set (H3, 'color', 'green')
set (H4, 'color', 'black')

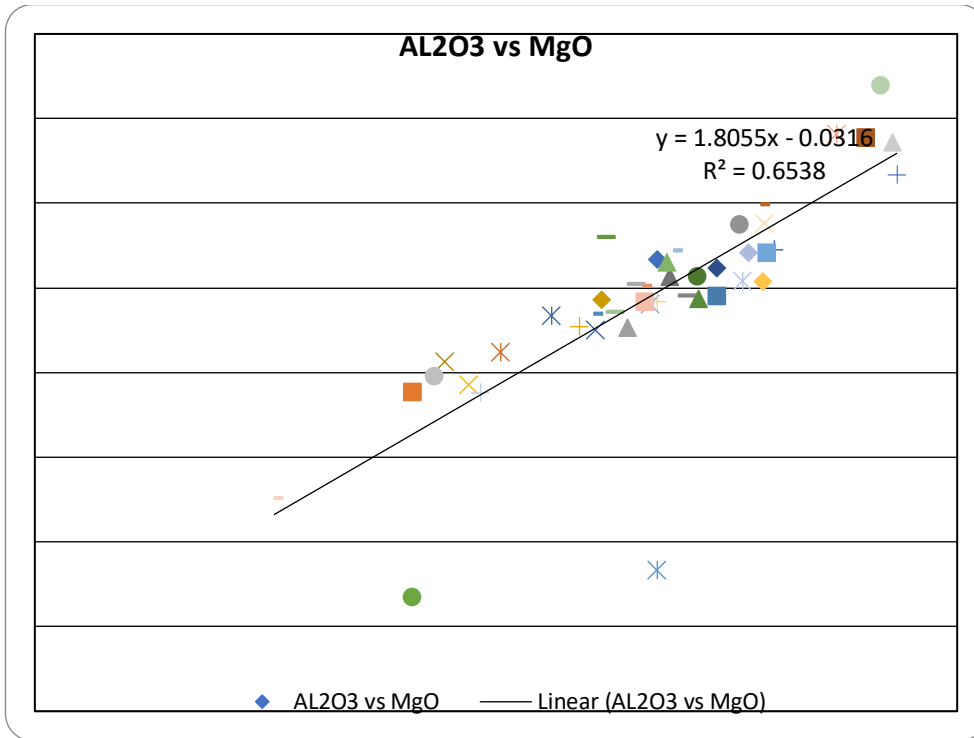
xlabel('Temperature /°C')

plot (C(:,2),C(:,4), 'c')
plot (F(:,2),F(:,4), 'y')
plot (C(:,2),C(:,5), 'blue')
plot (F(:,2),F(:,5), 'black')

Legend ('ATG E-e2-0-6', 'ATG E-e2-8-12', 'DTG E-e2-0-6', 'DTG E-e2-8-12', 'DDTG
E-e2-0-6', 'DDTG E-e2-8-12')
```

Annexes C
RESULTAT ANALYSE CHIMIQUE





Annexes D

Modélisation de Diffusion CO2 sur matlab

Échantillons la cure Air

```
% Calculation diffusion de CO2
% - Diffusion radiale dans un disque de diamètre et d'épaisseur imposés
% (sections isolées)
% - Conditions aux limites: concentration en CO2 à l'interface avec
% l'ambiance imposée et Flux au centre nul
% - Condition initiale: concentration en CO2 = 0 dans le milieu
% - Coefficient de diffusion du CO2 D dépendant de la porosité phi et
% du degré de saturation en eau S
% D=D(phi,S) modèle de Papadakis revu par Thiery (Thiery, 2005)
%  $D(i)=(\pi(i)^{2.74}) * ((1-sr(i))^{4.2}) * Dair$ ; ; Dair = 1,6e-5 m2/s
% - Différences finies - Schéma implicite
% - Approche : discrétisation complète de la dérivée seconde du l'éq de
% diffusion

% - Version : 21/06/2011

%-----
% ENTREES
%-----
clear
clc

R=0.055; %Rayon de l'échantillon (m)
%Durée du séchage
n=1*24*3600; %sec

%Maillages espace et temps
dt=60;
M=n/(dt); %noeud temps
N=100; %noued espace
dr=R/(N-1);
%dt=n/(M-1);

%Coefficient de diff. du CO2 dans l'air (m2/s)
Dair=(1.6e-5); %m/(s^2)

%condition Initiale
%t=0
%N=1
%C(i,1)=0
%C=0

%condition au limits
%N=R
%M=P

%for i=1:N
%C(i,n)=(alpha(i)*((C(i-1),(n+1)))+
(beta(i)*(C(i),(n+1)))+gama(i)*(C(i+1),(n+1)))
```

```

%end

%-----
% CALCULS
%-----

for i=1:N
    r(i)=(i-1)*dr;
end

%Paramètre deltatr
dtr=(-dt/(dr^2));

for i=1:M
    t(i)=(i-1)*dt;
end

%Porosité
pi=zeros(1,N);

for i=1:N
if r(i)<=(37.1/1000)

    pi(i)=0.13628;

elseif r(i)>(37.1/1000) && r(i)<=(40.7/1000)
    pi(i)=.13636;
elseif r(i)>(40.7/1000) && r(i)<=(44.3/1000)
    pi(i)=.13652;
elseif r(i)>(44.3/1000) && r(i)<=(51.4/1000)
    pi(i)=9732.5*(r(i)^3)-1271.3*(r(i)^2)+55.336*(r(i))-0.6661;
elseif r(i)>(51.4/1000) && r(i)<=(55/1000)
    pi(i)=4.2849*r(i)-0.0791; %regresion linier

end
end

%Degre de saturation
for i=1:N

    sr(i)=-354492184.4063*(r(i)^6)+38562579.5010*(r(i)^5) -
1428710.8246*(r(i)^4)+ 25492.2723*(r(i)^3) -
444.2872*(r(i)^2)+1.6064*r(i)+0.5982;

end

%Coefficient de diffusion de CO2(i)
for i=1:N
D(i,1)=(pi(i)^2.74)*((1-sr(i))^4.2)*Dair;
end

alpha(1,1)=dtr*((D(1,1)+D(2,1))/2);
gama(1,1)=dtr*((D(1,1)+D(2,1))/2);
beta(1,1)=1-alpha(1,1)-gama(1,1);

```



```

for i=2:(N-1)
alpha(i,1)=(1/(pi(i)*(1-sr(i))))*dtr*((D(i,1)+D(i-1,1))/2-(D(i,1)/(2*(i-1))));
gama(i,1)=(1/(pi(i)*(1-sr(i))))*dtr*((D(i+1,1)+D(i,1))/2+(D(i,1)/(2*(i-1))));
beta(i,1)=1-alpha(i,1)-gama(i,1);
end

alphap=(1/(pi(1)*(1-sr(1))))*dtr*((D(2,1)+D(1,1))/2+(D(1,1)));

C=zeros(N,M);

%Concentration extérieure en CO2 (mol/l)
C(N,1)=0.02;%[CO2]= 0.02mol/l = 50%

%Calcul de la matrice K :
K=0;
K(1,1)=1-(2*alphap);
K(1,2)=2*alphap;

for i=2:(N-1)

K(i,i-1)=alpha(i,1);
K(i,i)=beta(i,1);
K(i,i+1)=gama(i,1);

end

K(N,N)=1;

%Résolution du système

for j=1:M-1

%Stockage du résultat dans la matrice CSM
CSM=zeros(N,1);
%CSM(1,1)=0;%kondisi R=0
%CSM(N,1)=0.02;%kondisi R=P
for i=1:N
    CSM(i,1)=C(i,j);
end

%Calcul de C au pas de temps n+1
X=linsolve(K,CSM);
C(:,j+1)=X;
end

figure
plot
(r,C(:,1),r,C(:,60),r,C(:,2*60),r,C(:,4*60),r,C(:,6*60),r,C(:,9*60),r,C(:,10*60),r,C(:,15*60),r,C(:,20*60),r,C(:,24*60))
%plot
(r,C(:,1),r,C(:,9),r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,24*14),r,C(:,24*28))

```

```

%plot
(r,C(:,9),r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,
24*14),r,C(:,24*28))
%plot
(r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,24*14),r,
C(:,24*28))

hold on

%end

%-----
% FIGURES
%-----
%x=(r(i,N));
%y=(C(i,N));

xlabel('Radius of sample (m)')
ylabel('[CO2] (mol/liter)')
%title('calcul de profil de (CO2) en fonction du temps')

%legend('0 days','0.375 days','1 days','3 days','5 days','7 days','10
days','14 days','28 days')
legend('0 hour','1 hour','2 hours','4 hours','6 hours','9 hours','10
hours','15 hours','20 hours','24 hours')

figure
%plot (r,D)
%xlabel('Radius of sample(m)')
%ylabel('Diffusion coefficient of carbon dioxyde (DCO2) mol.m-1.s-1')

%plot (r,pi)
%xlabel('Radius of sample (m)')
%ylabel('porosity')
%title('calcul de profil de (CO2) en fonction du temps')

plot (r,sr)
%xlabel('Radius of sample (m)')
%ylabel('degree of saturation')
%title('calcul de profil de (CO2) en fonction du temps')

%plot(x,y)
%plot(x,y,'c'_'--'_'+'')

%A=zeros(100,7);
%A(:,1)=r;
%A(:,2)=D;
%A(:,3)=C(:,1);
%A(:,4)=C(:,9);
%A(:,5)=C(:,3*24);
%A(:,6)=C(:,5*24);
%A(:,7)=C(:,7*24);

```

```

plot (r,C)
xlabel('Radius of sample (m)')
ylabel('[CO2] (mol/liter)')
%save -ascii 'DifusiCO2Airfinal.txt' A

```

Echantillon la cure Eau

```

% Calculacion diffusion de CO2_La cure eau
% - Diffusion radiale dans un disque de diametre et d'epaisseur imposes
% (sections isolees)
% - Conditions aux limites: concentration en CO2 a l'interface avec
% l'ambiance imposee et Flux au centre nul
% - Condition initiale: concentration en CO2 = 0 dans le milieu
% - Coefficient de diffusion du CO2 D dependant de la porosite phi et
% du degre de saturation en eau S
% D=D(phi,S) modele de Papadakis revu par Thiery (Thiery, 2005)
% D(i)=(pi(i)^2.74)*((1-sr(i))^4.2)*Dair; ; Dair = 1,6e-5 m2/s
% - Differences finies - Schéma implicite
% - Approche : discretisation complete de la dérivée seconde du l'éq de
% diffusion

% - Version : 22/06/2011

```

```

%-----
% ENTREES
%-----

```

```

clear
clc
R=0.055; %Rayon de l'échantillon (m)
%Durée du séchage
n=1*24*3600; %sec

%Maillages espace et temps
dt=60;
M=n/(dt); %noeud temps
N=100; %noued espace
dr=R/(N-1);
dt=n/(M-1);

%Coefficient de diff. du CO2 dans l'air (m²/s)
Dair=(1.6e-5); %m/(s^2)

%condition Initiale
%t=0
%N=1
%C(i,1)=0
%C=0

%condition au limits
%N=R
%M=P

%for i=1:N

```

```

%C(i,n)=(alpha(i)*(C(i-1),(n+1))+
(beta(i)*(C(i),(n+1))+gama(i)*(C(i+1),(n+1))
%end

%-----
% CALCULS
%-----

for i=1:N
    r(i)=(i-1)*dr;
end

%Paramètre deltatr
dtr=(-dt/(dr^2));

for i=1:M
    t(i)=(i-1)*dt;
end

%Porosité (pi)
pi=zeros(1,N);

for i=1:N
if r(i)<=(37.1/1000)

    pi(i)=0.13628;

elseif r(i)>(37.1/1000) && r(i)<=(40.7/1000)
    pi(i)=.13636;
elseif r(i)>(40.7/1000) && r(i)<=(44.3/1000)
    pi(i)=.13652;
elseif r(i)>(44.3/1000) && r(i)<=(51.4/1000)
    pi(i)=9732.5*(r(i)^3)-1271.3*(r(i)^2)+55.336*(r(i))-0.6661;
elseif r(i)>(51.4/1000) && r(i)<=(55/1000)
    pi(i)=4.2849*r(i)-0.0791; %regression linier

end
end

%Degre de saturation (sr)
for i=1:N

    sr(i)=-2487937753.9375*(r(i)^6)+ 380224272.3350*(r(i)^5)-
21728626.5683*(r(i)^4)+ 573953.8247*(r(i)^3)- 7149.0409*(r(i)^2)+
32.0963*r(i)+ 0.7681;

end

%Coefficient de diffusion de CO2(i)
for i=1:N
D(i,1)=(pi(i)^2.74)*((1-sr(i))^4.2)*Dair;
end

alpha(1,1)=dtr*((D(1,1)+D(2,1))/2);
gama(1,1)=dtr*((D(1,1)+D(2,1))/2);

```

```

beta(1,1)=1-alpha(1,1)-gama(1,1);

for i=2:(N-1)
alpha(i,1)=(1/(pi(i)*(1-sr(i))))*dtr*((D(i,1)+D(i-1,1))/2-(D(i,1)/(2*(i-1))));
gama(i,1)=(1/(pi(i)*(1-sr(i))))*dtr*((D(i+1,1)+D(i,1))/2+(D(i,1)/(2*(i-1))));
beta(i,1)=1-alpha(i,1)-gama(i,1);
end

alphap=(1/(pi(1)*(1-sr(1))))*dtr*((D(2,1)+D(1,1))/2+(D(1,1)));

C=zeros(N,M);

%Concentration extérieure en CO2 (mol/l)
C(N,1)=0.02;%[CO2]= 0.02mol/l = 50%

%Calcul de la matrice K :
K=0;
K(1,1)=1-(2*alphap);
K(1,2)=2*alphap;

for i=2:(N-1)

K(i,i-1)=alpha(i,1);
K(i,i)=beta(i,1);
K(i,i+1)=gama(i,1);

end

K(N,N)=1;

%Résolution du système

for j=1:M-1

%Stockage du résultat dans la matrice CSM
CSM=zeros(N,1);
%CSM(1,1)=0;%kondisi R=0
%CSM(N,1)=0.02;%kondisi R=P
for i=1:N
    CSM(i,1)=C(i,j);
end

%Calcul de C au pas de temps n+1
X=linsolve(K,CSM);
C(:,j+1)=X;
end

figure
plot
(r,C(:,1),r,C(:,60),r,C(:,2*60),r,C(:,4*60),r,C(:,6*60),r,C(:,9*60),r,C(:,1
0*60),r,C(:,15*60),r,C(:,20*60),r,C(:,24*60))

```

```

%plot
(r,C(:,1),r,C(:,9),r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,24*14),r,C(:,24*28))
%plot
(r,C(:,9),r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,24*14),r,C(:,24*28))
%plot
(r,C(:,24),r,C(:,24*3),r,C(:,24*5),r,C(:,24*7),r,C(:,24*10),r,C(:,24*14),r,C(:,24*28))

hold on

%-----
% FIGURES
%-----
%x=(r(i,N));
%y=(C(i,N));

xlabel('Radius of sample(m)')
ylabel('[CO2](mol/liter)')
%title('calcul de profil de (CO2) en fonction du temps')

legend('0 hour','1 hour','2 hours','4 hours','6 hours','9 hours','10 hours','15 hours','20 hours','24 hours')
%legend('0 days','0.375 days','1 days','3 days','5 days','7 days','10 days','14 days','28 days')
%plot(x,y)
%plot(x,y,'c'_'--'_'+'')

figure
%plot (r,D)
%xlabel('Radius of sample(m)')
%ylabel('Diffusion coefficient of carbon dioxide (DCO2) mol.m-1.s-1')

%plot (r,pi)
%xlabel('Radius of sample(m)')
%ylabel('porosity')

%plot (r,sr)
%xlabel('Radius of sample(m)')
%ylabel('degree of saturation')

plot (r,C)
xlabel('Radius of sample (m)')
ylabel('Carbon dioxide concentration (mol/liter)')

```