
LA MATRICE CIMENTAIRE

A travers ce troisième chapitre, nous présentons les propriétés et les caractéristiques de notre matériau support : la matrice cimentaire.

Le ciment est un liant hydraulique : il a la propriété de faire prise et de durcir au contact de l'eau. L'hydratation du ciment anhydre conduit à l'obtention d'un matériau durci, poreux, saturé avec une solution interstitielle qui évolue en fonction des réactions d'hydratation. Les pâtes de ciment hydraté sont donc composées de grains anhydres et d'hydrates en équilibre avec la solution interstitielle. La porosité, qui évolue au cours du temps, va influencer les propriétés diffusives intrinsèques du matériau (Moudilou, 2000).

1. Généralités

1.1. Fabrication du ciment

Le clinker de ciment Portland est obtenu par cuisson d'un mélange de roches calcaires et argileuses dans des proportions proches de 80 % - 20 %, avec d'éventuels ajouts correctifs de composition comme la bauxite, du sable siliceux de haute pureté, des cendres de pyrite. Avant de passer dans le four de cuisson ce mélange est appelé le « cru ». Il doit présenter des proportions précises en oxydes principaux (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et Fe_2O_3) et en oxydes mineurs (Na_2O , K_2O , MgO).

Différents modes de cuisson du cru existent, dont le mode par « voie sèche », qui est aujourd'hui le plus courant. Avec ce mode de fabrication, la farine du cru finement broyée est introduite dans une tour de précalcination. Au cours de son cheminement dans cette tour, la farine est portée à 850°C . Elle est ensuite introduite dans un four tubulaire rotatif où elle est portée de 850 à 1450°C . A la fin de ce procédé, le produit obtenu se présente sous forme boulets noirs de taille centimétrique.

Le clinker est le composant principal des ciments dits « Portland » et « Portland composés ». Le ciment Portland contient au moins 95% de clinker mélangé à du gypse (pour réguler la

prise) et d'autres ajouts éventuels. Les ciments Portland dits « composés » sont constitués d'un mélange de clinker, de gypse et d'autres constituants, selon les propriétés désirées, comme les laitiers de hauts fourneau, des fumées de silice, des cendres volantes, des pouzzolanes, des particules de calcaires broyés.... Les laitiers de haut-fourneau sont des scories fondues issues de la fusion du minerai de fer dans un haut-fourneau. Les cendres volantes sont des poussières fines produites par des centrales thermiques brûlant du charbon pulvérisé. Les fumées de silice sont des sous-produits de la fabrication du silicium métallique et de divers alliages ferro-silicieux. Les pouzzolanes sont des matériaux naturels issus de l'activité volcanique. Elles sont formées d'une partie bien cristallisée et d'une partie vitreuse qui est la phase réactive (Witier et al., 1999). Les ciments courants répondant à la norme NF EN 197-1 sont de 5 types, définis par leur composition (exprimée ci-après en % hors régulateur de prise) :

	clinker	laitier	pouzzolanes ou cendres	calcaire ou silice ou schiste	constituants secondaires (*)
CEM I	> 95				< 5
CEM II	> 65	6 à 35			< 5
CEM III	5 à 64	36 à 95			< 5
CEM IV	45 à 89		11 à 55		< 5
CEM V	20 à 64	18 à 50	18 à 50		< 5

(*) peuvent être du filler ou des constituants principaux (si non déjà utilisés)

Figure 10 : composition des ciments courants (d'après Bollotte, Italcementi Group)

1.2. La chimie du ciment

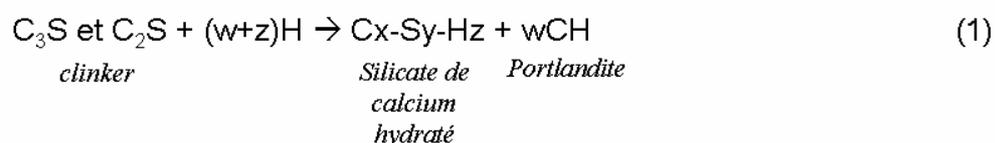
La chimie du ciment se construit essentiellement à partir de 4 oxydes majeurs : CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, présents dans les matières premières et qui vont former les silicates et les aluminates de calcium du clinker. Pour simplifier les écritures des réactions, nous utiliserons la notation des cimentiers (Figure 11) :

Oxydes	Notation chimique	Notation cimentière
Oxyde de calcium	CaO	C
Oxyde de silicium	SiO ₂	S
Oxyde d'aluminium	Al ₂ O ₃	A
Oxyde de fer	Fe ₂ O ₃	F
Silicates		
Silicates tricalcique	(CaO) ₃ SiO ₂	C ₃ S
Silicate bicalcique	(CaO) ₂ SiO ₂	C ₂ S
Autres		
Aluminate tricalcique	(CaO) ₃ Al ₂ O ₃	C ₃ A
Alumino-ferrite tetracalcique	(CaO) ₄ (Al ₂ O ₃)(Fe ₂ O ₃)	C ₄ AF
Eau	H ₂ O	H
Gypse	CaSO ₄ (H ₂ O) ₂	C \bar{S} H ₂

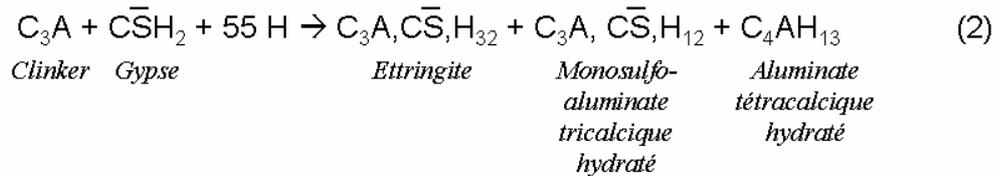
Figure 11 : Notation cimentière des principaux constituants du ciment

Les réactions chimiques simplifiées exprimées avec l'aide de la notation cimentière sont les suivantes (Farcas et Touze, 2001) :

- L'hydratation de deux phases silicates qui conduit à la formation de silicates de calcium hydratés (C-S-H) et de portlandite (Ca(OH)₂) (équation 1), le durcissement de la pâte de ciment Portland est principalement dû à la formation de ces produits (Gervais, 2004);



- L'hydratation des deux phases aluminates qui réagissent avec le gypse (régulateur de prise) pour former de l'ettringite, du monosulfoaluminate tricalcique hydraté et de l'aluminate tétracalcique hydraté (équation 2);



Dans la phase solide, trois composants assurent la cohésion du matériau, ce sont dans l'ordre décroissant d'importance : les silicates de calcium hydratés (C-S-H), la portlandite (CH), et la série des aluminates. Les proportions dépendent de la nature et de la composition chimique du liant (Nguyen, 2005). Les ciments au laitier de haut fourneau contiennent moins de portlandite, plus de C-S-H, et plus d'aluminates que les ciments Portland pur (Gervais, 2004). La portlandite cristallise sous forme de fines plaquettes hexagonales. Les C-S-H ont une structure cristalline de composition variable. Le rapport CaO/SiO₂ (Ca/Si) et la concentration en Ca²⁺ contrôlent le type de C-S-H. La stoechiométrie de la plupart des C-S-H est définie pour une gamme de rapport Ca/Si comprise entre 0,66 < Ca/Si < 2 (Flint et al., 1934 ; Glasser et al., 1987). Plusieurs structures ont été proposées pour les C-S-H, mais Taylor (1990) a donné une classification qui est la plus communément acceptée : C-S-H (I) et C-S-H (II), qui sont déduits de la structure de la tobermorite et de la jennite respectivement.

1.3. La porosité des matrices cimentaires

La porosité est un paramètre important pour la structure des pâtes de ciment car elle est déterminante pour certaines propriétés (résistance mécanique, transfert hydraulique,...). La porosité évolue au cours du temps car d'une part l'hydratation du ciment se produit sur une échelle de temps étendue, et d'autre part de nombreuses réactions de dissolution précipitation ont lieu dans le réseau poreux. La distribution porosimétrique est souvent décrite par trois classes de pores (Gervais, 2004) :

- La microporosité : 0,006 μm < Ø < 0,1 μm
- La mésoporosité : 0,1 μm < Ø < 0,6 μm
- La macroporosité : 0,6 μm < Ø

La porosité et la répartition porosimétrique sont des grandeurs évolutives, elles contrôlent la durabilité d'une pâte de ciment. Une pâte de ciment hydratée faiblement poreuse a une

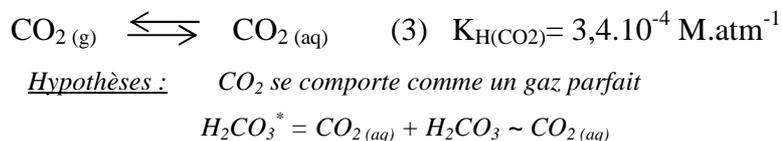
meilleure résistance mécanique et limite la pénétration des agents extérieurs agressifs comme l'eau et le dioxyde de carbone (Gervais, 2004).

2. Vieillessement naturel et accéléré des matrices cimentaires

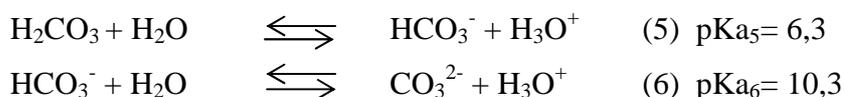
2.1. La carbonatation des matériaux cimentaires

La carbonatation des matériaux cimentaires correspond à un ensemble de mécanismes physiques et chimiques qui résultent de l'instabilité des phases $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et C-S-H de la matrice cimentaire en présence de CO_2 . L'action du CO_2 se manifeste à de faibles concentrations telles celles que l'on trouve en milieu rural, où la fraction volumique en CO_2 est d'environ 0,03%. Dans un local mal ventilé ce pourcentage peut atteindre 0,1% ; dans les grandes villes le pourcentage moyen est de 0,3% et peut atteindre 1% (Thiery, 2005). En condition atmosphérique, la vitesse de carbonatation peut atteindre une valeur approximative de 1cm /an de profondeur pour les bétons de structures (Gervais et al., 2004).

Lorsqu'une solution est soumise à une pression partielle de CO_2 , le gaz se dissout et s'hydrate sous forme d'acide carbonique H_2CO_3 , ce passage en solution suit la loi de Henry :



Dans l'eau, l'acide carbonique se comporte comme un diacide faible:



A 20°C, pour un pH supérieur à 10,3 c'est l'ion CO_3^{2-} qui prédomine et pour un pH compris entre 6,3 et 10,3 c'est l'ion HCO_3^- qui prédomine. Au cours de la carbonatation, le pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires passe d'une valeur très basique, proche de 13, à une valeur proche de 9 (Thiery, 2005).

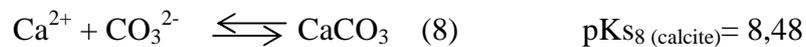
Le CO_2 de l'air pénètre sous forme gazeuse dans le milieu poreux de la matrice cimentaire, se dissout dans la solution interstitielle des pores et réagit sur certains composés pour former des carbonates de calcium. Les mécanismes prépondérants sont ceux de la carbonatation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et des silicates de calcium hydratés C-S-H (Thiery, 2005).

2.1.1. La carbonatation de la portlandite Ca(OH)_2

Le passage en solution du CO_2 , suivant les réactions (3) à (6) entraîne une baisse de concentration en ion OH^- dans la solution interstitielle des pores. Le pH du milieu est maintenu à une valeur élevée par la dissolution de la portlandite suivant la réaction :



Les ions calcium ainsi libérés précipitent avec les ions carbonates pour former du carbonate de calcium CaCO_3 suivant la réaction :



Le pH de la solution interstitielle, qui correspond à l'équilibre du système $\text{Ca(OH)}_2\text{-CO}_2\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, est de 12,4. La portlandite opère donc un effet tampon, en maintenant le pH autour de cette valeur. Alors que cet hydrate n'a que peu d'importance d'un point de vue de la résistance mécanique, cette caractéristique chimique lui confère un rôle fondamental dans le maintien de la durabilité des matériaux cimentaires (Thiery, 2005).

2.1.2. La carbonatation des silicates de calcium hydratés C-S-H

La carbonatation des C-S-H donne naissance à des carbonates de calcium, à un matériau siliceux hydraté (qualifié de gel de silice) et éventuellement à de l'eau libre. Cette réaction est considérée sous une forme topochimique (c'est-à-dire sans transport de matière ou phénomène de dissolution-précipitation) entre phases hétérogènes (Thiery, 2005) :



Les C-S-H, qui représentent la phase hydratée la plus importante dans la pâte de ciment, confèrent au matériau cimentaire l'essentiel de sa résistance mécanique. En revanche, ils ont un pouvoir tampon sur le pH de la solution interstitielle plus faible que la portlandite.

2.1.3. La carbonatation des autres constituants des matériaux cimentaires

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

La carbonatation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium produit du gypse qui est très soluble dans l'eau et très réactif. Si les produits de la carbonatation se trouvent en présence de portlandite et d'eau, il peut se reformer de l'ettringite à partir des aluminates et du gypse libéré lors de la carbonatation.

2.1.4. Aspect morphologique, cristallographiques et chimiques des carbonates de calcium formés

Différentes phases cristallines de carbonates de calcium sont identifiées dans les matériaux cimentaires carbonatés : la calcite, la vaterite et l'aragonite. Ces trois formes ont bien la même formule chimique CaCO_3 , mais elles sont distinctes sur le plan cristallographique : la calcite est rhomboédrique, l'aragonite est orthorhombique, et la vaterite hexagonale. De plus, la morphologie des précipités est très différente : les précipités de calcite s'apparentent à des macrocristaux cubiques dont la taille est de l'ordre du micromètre tandis que les précipités de vaterite et aragonite sont de taille plus petite et de forme plutôt sphérique (Hostomsky et Jones, 1991 ; Tai et Chen, 1998 ; Thiery, 2005).

Thiery (2005) a montré dans ses travaux par analyse ATG – ATD d'échantillons de pâtes de ciment carbonatées que la formation de calcite proviendrait essentiellement de la carbonatation de gros cristaux de Ca(OH)_2 , alors que la vaterite, l'aragonite et les carbonates amorphes seraient produits après carbonatation des C-S-H. La présence de CaCO_3 métastable (vaterite et aragonite) dans la zone carbonatée semble être caractéristique des tests de carbonatation accélérée (Thiery et al., 2007).

2.1.5. Effet de la carbonatation sur la microstructure

Les produits de carbonatation ont un volume molaire supérieur aux hydrates initiaux (Ca(OH)_2 et C-S-H), on s'attend donc à une diminution de la porosité (Tableau 2).

Mineral	Density (g cm ⁻³)	Molar volume (cm ³)	Crystal shape	Variation of volume (%)
Portlandite	2.23	33.20	Laminar	-
Calcite	2.71	36.93	Prismatic	11.2
Aragonite	2.93	34.16	Fibrous	2.9
Vaterite	2.54	39.40	Spherical	18.7

Tableau 2 : Propriétés des minéraux impliqués dans la carbonatation (Arandigoyen et al., 2006)

Ngala et Page (1997) ont étudié les effets de la carbonatation sur la structure poreuse et les propriétés de diffusion de pâtes de ciment hydratées. La réduction du volume poreux total est observée, et peut être associée au dépôt de CaCO₃ formé pendant la carbonatation. Ils observèrent également une redistribution de la taille des pores pour les éprouvettes partiellement séchées avant carbonatation : augmentation de la proportion de larges pores ($\varnothing > 30\text{nm}$) sans changement notable du volume poreux total.

Les travaux de Thiery et al. (2007) ont montré que la carbonatation de matériaux cimentaires à base de ciment Portland ordinaire conduisait à une réduction importante du volume poreux. En revanche, les matériaux à base de ciment Portland avec ajouts minéraux (fumées de silices, cendres volantes, laitier de haut-fourneau) ont un comportement différent : la carbonatation conduit à une augmentation de la porosité.

2.1.6. Essais de carbonatation accélérée

Pour l'étude et la modélisation de la carbonatation sur les matériaux cimentaires des essais accélérés de carbonatation ont été développés par plusieurs auteurs. Nous décrivons ici les principaux essais de carbonatation accélérée mis en œuvre.

2.1.6.1. Paramètres influant sur la carbonatation

➤ Influence du rapport E/C

Le rapport E/C a une influence considérable sur l'interconnexion du réseau poreux et par conséquent la perméabilité du béton et sur la diffusivité des espèces gazeuses ou ioniques en son sein (Chaussadent, 1997). Papadakis *et al.* (1992) montrent que la profondeur de carbonatation double lorsque le rapport passe de 0,5 à 0,8. La cinétique de carbonatation dépend de la résistance mécanique du béton. Un des paramètres influant sur cette résistance est bien entendu le rapport E/C et la porosité qui en dépend.

➤ Influence de l'humidité relative

On sait que la vitesse de carbonatation est maximale pour des humidités relatives comprises entre 50 et 65%. Il est en effet nécessaire d'avoir une certaine quantité d'eau pour dissoudre le gaz carbonique mais cette quantité doit être limitée pour que l'accès à la surface solide par diffusion (la diffusion en phase liquide est 10^4 fois inférieure à la diffusion en phase gazeuse), et par conséquent la carbonatation soient effectives (Chaussadent, 1997).

➤ Pré-conditionnement des échantillons

La migration du CO_2 dans les bétons et les cinétiques des réactions chimiques entre les ions carbonates et les différents minéraux de la matrice cimentaire sont très dépendantes de la teneur en eau du béton, du taux de saturation des pores et de l'humidité relative du milieu extérieur. L'état hydrique du béton des corps d'épreuve au démarrage de l'essai de carbonatation, comme l'humidité relative du mélange gazeux pendant toute la durée de l'essai, sont donc des facteurs déterminants pour l'évolution des profondeurs de carbonatation en fonction du temps. Le pré-conditionnement intervient à l'issue de la phase de conservation des corps d'épreuve en salle humide et avant le démarrage de l'essai de carbonatation accélérée. Il doit permettre de désaturer, dans des conditions reproductibles, la surface des bétons, afin que la carbonatation puisse avoir lieu. Un type de pré-conditionnement, qui peut être mis en œuvre, fixe la durée de séchage quel que soit le type de béton. Au démarrage de l'essai de carbonatation accélérée, l'état hygroscopique des bétons peut donc varier en fonction de la microstructure du matériau. Néanmoins, la simplicité de ce pré-conditionnement est telle qu'elle permet d'assurer une bonne reproductibilité pour une durée d'utilisation faible (Rougeau, 1997).

2.1.6.2. Protocole de carbonatation utilisé par Ngala et Page (1997)

Avant carbonatation, les éprouvettes sont conservées pour séchage dans un dessiccateur où l'humidité relative est régulée à 65% par une solution saturée de nitrite de sodium. Elles sont ensuite placées dans un container étanche dans lequel l'humidité relative est régulée par une solution saturée de nitrite de sodium. Chaque jour, les éprouvettes sont soumises à un balayage d'un mélange gazeux : 5% CO_2 , 95% N_2 pendant 30 minutes. La profondeur de carbonatation est mesurée par pulvérisation d'une solution de phénolphthaléine sur des fractures fraîches d'éprouvettes.

2.1.6.3. Essai de carbonatation accélérée développé par l'Association Française Pour la Construction et l'Association Française de Recherche et d'Essais sur les Matériaux et les constructions (AFPC – AFREM) – Rougeau (1997)

Les corps d'épreuves de béton (70 x 70 x 280 mm) après démoulage subissent une cure en ambiance humide (humidité relative supérieure à 95% ou dans l'eau) pendant 28 jours. Ils sont ensuite placés dans une étuve réglée à une température de $40 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant deux jours. A cette température, l'impact sur les hydrates de la matrice cimentaire et donc de la microstructure est faible. Les corps d'épreuves sont placés dans une enceinte dans laquelle l'humidité relative est régulée à 65% à l'aide de solutions salines, et la teneur en CO_2 est de 50%. La profondeur de carbonatation est mesurée par pulvérisation d'une solution de phénolphthaléine sur des fractures fraîches d'éprouvettes pour différentes échéances : 7, 14 et 28 jours.

2.1.6.4. Essai de carbonatation accélérée développé au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC) – Thiery (2005)

Le principe de carbonatation accélérée consiste à introduire du dioxyde de carbone dans une enceinte à humidité relative et température contrôlées dans laquelle sont placés des échantillons de bétons et de pâtes de ciment. A certaines échéances (généralement 3, 7, 14, 28, et 58 jours) les échantillons sont retirés de l'enceinte et pesés. A partir du fendage de deux éprouvettes, la profondeur de carbonatation est mesurée sur fractures fraîches à l'aide d'un indicateur coloré de pH. D'autres échantillons sont prélevés pour des essais complémentaires d'obtention de profils.

Les échantillons subissent un prétraitement avant la carbonatation : les bétons sont placés à l'étuve à 45°C pendant 1 mois, puis un mois dans une chambre de dessiccation où règne la même humidité relative que celle qui est utilisée pour la carbonatation, c'est-à-dire $53 \pm 5\%$. Pour les pâtes de ciment, le séchage à 45°C n'a pas lieu, les éprouvettes sont directement placées dans la chambre de dessiccation, pour une durée pouvant dépasser les 12 mois. Les échantillons sont ensuite placés dans l'enceinte de carbonatation. L'humidité relative est régulée à $53 \pm 5\%$ par une solution saline saturée de nitrate de magnésium. L'ensemble du dispositif est placé dans une salle de laboratoire dont la température est maintenue à $21 \pm 1^\circ\text{C}$. Une sonde thermohygro-métrique enregistre la température et l'humidité relative régnant dans l'enceinte. La profondeur de carbonatation est suivie par : (i) pulvérisation de phénolphthaléine

sur des fractures fraîches de béton ou de pâtes de ciments, (ii) gammadensimétrie, (iii) le suivi de la masse des échantillons (iv) l'analyse thermogravimétrique (ATG) complétée par l'analyse chimique (AC).

2.2. La lixiviation des matrices cimentaires

Lorsque les matériaux cimentaires sont mis dans un milieu agressif comme une eau déionisée ou faiblement minéralisée, il se produit plusieurs phénomènes physiques et chimiques complexes, des réactions chimiques, des processus de dissolution et un échange avec l'environnement. L'ensemble de ces phénomènes est généralement regroupé sous le nom de lixiviation (Nguyen, 2005).

La cinétique de lixiviation dépend fortement du ratio E/C de la pâte de ciment et de la solution lixiviante ; l'eau pure est plus agressive que l'eau minéralisée carbonatée. Ainsi, une eau minéralisée carbonate la surface, diminue la cinétique de lixiviation et modifie la profondeur de lixiviation, qui est 5 fois moins importante que celle obtenue dans l'eau pure (Moranville et al., 2004). Haga et al. (2005) ont montré que plus le volume poreux est grand, plus la dissolution de la portlandite est rapide.

D'un point de vue thermodynamique la lixiviation de matériaux à base de ciment Portland est un processus complexe, dû à la diminution du pH, et gouverné par la combinaison de processus de dissolution et précipitation tels que (Hidalgo et al., 2007) :

- La dissolution de la portlandite,
- La décalcification des C-S-H,
- La polymérisation des silicates,
- L'incorporation d'aluminium tétraédrique et/ou hexagonal dans un gel polymère, ce qui aboutit à la formation d'un aluminosilicate.

2.2.1. Influence de la lixiviation sur la porosité

Au cours de la lixiviation, la dissolution des hydrates et notamment de la portlandite, entraîne une augmentation importante de la porosité (de 14 à 35%) dû essentiellement à une augmentation de la porosité capillaire (pores de diamètre compris entre 36 et 380 000 nm) dont la proportion passe de 1,4 à 25% (Adenot, 1992). La dissolution sélective du calcium des

C-S-H provoque des modifications au niveau de la microporosité (inférieure à 0,1 μm) (Bishop, 1992 ; Gervais 1999).

2.2.2. Dissolution de la portlandite

Lors de la lixiviation, un processus de dissolution et de transfert des espèces chimiques est enclenché pour atteindre un nouvel équilibre. La concentration des espèces basiques dans la phase aqueuse des pores ainsi que son pH s'abaissent. Ces variations sont régulées par la présence simultanée de nombreux hydrates du ciment, c'est l'effet tampon. La portlandite est le premier hydrate à jouer un rôle dans les réactions de neutralisation (Gervais, 2004). Cet hydrate peut se dissoudre, pour générer des OH^- , ou inversement précipiter pour consommer les OH^- en excès. Une solution contenant de la portlandite est donc capable de réguler son pH ($\sim 12,4$). Ce pouvoir tampon constitue un mécanisme régulateur important. Ensuite, lorsqu'une partie de la portlandite a déjà été lixiviée, les silicates et les aluminates, moins solubles, se décomposent progressivement (Gervais, 2004).

2.2.3. Décalcification des C-S-H

La décalcification des pâtes de ciment est étroitement associée à la lixiviation ; certains auteurs ont indiqué que, pour un matériau cimentaire, la décalcification des C-S-H se produit jusqu'à atteindre une valeur constante du rapport Ca/Si (Thomas et al., 2004, Harris et al., 2002). Comme dans les argiles, l'aluminium des C-S-H peut se substituer soit dans les sites octaédriques du calcium, soit dans les sites tétraédriques du silicium (Hidalgo et al., 2007). La génération de particules colloïdales Ca-Al-Si à partir de pâte de ciment hydratée a récemment été observée par MET (Fujita et al., 2003). Hidalgo et al. (2007) ont montré que la lixiviation de pâtes à base de ciment Portland produit une structure géopolymère proche de celle des zéolithes artificielles. Ces structures C-A-S-H sont constituées d'un motif polymère Si-O-Al, similaire à celui trouvé dans les zéolithes, et peuvent être considérés comme des précurseurs de zéolithes.

A cause de l'échelle nanométrique de la structure poreuse interne des C-S-H et de la nature hétérogène des pâtes de ciment, il est expérimentalement difficile de séparer les effets individuels des différentes phases du ciment sur les propriétés des pâtes de ciment (Chen et al., 2006). Néanmoins, Constantinides et Ulm (2004) trouvèrent que le module élastique des

pâtes de ciment mesuré par nano-indentation diminue plus sévèrement avec la décalcification des C-S-H qu'avec la dissolution de la portlandite.

2.2.4. Profil de dégradation des matrices cimentaires lixiviées

Faucon et al. (1998) ont montré que la lixiviation de pâtes de ciment par de l'eau déminéralisée produisait un gradient de la concentration en calcium qui diminue continuellement de la zone non altérée à la surface du matériau. Ce gradient est responsable du développement d'une zone dégradée dans la pâte de ciment et de la diffusion du calcium de la solution interstitielle vers la solution lixiviante. La diminution de la concentration en calcium dans cette zone induit la dissolution de la portlandite, et des précipitations secondaires (AFm, ettringite, calcite) dans la partie plus interne de la zone dégradée. Ces précipités se dissolvent dans les parties les plus externes de la zone dégradée. La progression du front de dissolution vers le cœur du matériau est régie par la cinétique de diffusion. Ainsi, dans la zone proche de l'interface solide/solution de lixiviation, la portlandite peut être complètement dissoute, et les C-S-H partiellement décalcifiées, alors que dans la zone adjacente (quelques centaines de micromètres de la surface), la portlandite peut être intacte (Gervais, 2004).

2.3. Lixiviation de matrices cimentaires carbonatées

La lixiviation et la carbonatation sont largement étudiées mais séparément. Peu de travaux dans la littérature font référence à la lixiviation de matrices cimentaires carbonatées. Nous pouvons citer néanmoins les travaux de Gervais (2004) et Van Gerven et al (2004, 2007).

Les travaux de Gervais (2004) montrent que la carbonatation préalable des bétons modifie fortement le relargage du calcium : après 6000 heures de lixiviation, la quantité de calcium relarguée est 5 fois moins importante si le béton est carbonaté. L'auteur explique ce phénomène par la fixation du calcium sous forme de carbonate de calcium, suite à la carbonatation du matériau. En effet, le carbonate de calcium est beaucoup moins soluble que la portlandite : sa solubilité dans l'eau à 25°C est de 15 mg/l alors que celle de l'hydroxyde de calcium est de 1185 mg/l (valeur à 0°C). De plus, la lixiviation en continu à l'eau déminéralisée d'un béton carbonaté se traduit par une inhibition, dans la première période, du relargage du calcium, apparemment compensée par un relargage plus important en sodium et en potassium.

Van Gerven et al (2007) montrent que la carbonatation et la lixiviation diminuent la quantité de pores capillaires. Selon les auteurs, la carbonatation affecte la lixiviation à 3 niveaux : diminution de la porosité, diminution du pH, et transformation des hydroxydes en carbonates. La diminution de la porosité diminue la lixiviation du sodium et du potassium, alors que la diminution du pH augmente la lixiviation. L'effet de la porosité est cependant plus important que celui du pH, ce qui résulte en une nette diminution de la lixiviation due à la carbonatation.

3. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de voir que la matrice cimentaire est un système complexe, qui réagit avec son environnement. Les points qui nous intéressent plus particulièrement pour la suite de notre étude sont les suivants :

- Les pâtes de ciment hydratées sont des matériaux fortement basiques, pH~13, qui sont principalement composées par les C-S-H, la portlandite, la série des aluminates.
- La carbonatation accélérée de la portlandite conduit à la formation de calcite, celle des C-S-H à la formation d'aragonite et de vaterite, ce qui se traduit par une diminution du pH et de la porosité.
- La lixiviation des matrices cimentaires provoque la dissolution de la portlandite et la décalcification des C-S-H, ce qui conduit à une diminution du pH et une augmentation de la porosité.
- La carbonatation préalable de matériaux cimentaires ralentit leur lixiviation.

DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

La mise au point du test accéléré de laboratoire pour étudier la biodétérioration d'une matrice cimentaire nécessite une approche multidisciplinaire, prenant en compte les interactions entre les différents compartiments du système « **M**atrice – **M**icro-organismes – **M**ilieu », les 3M (Figure 12).

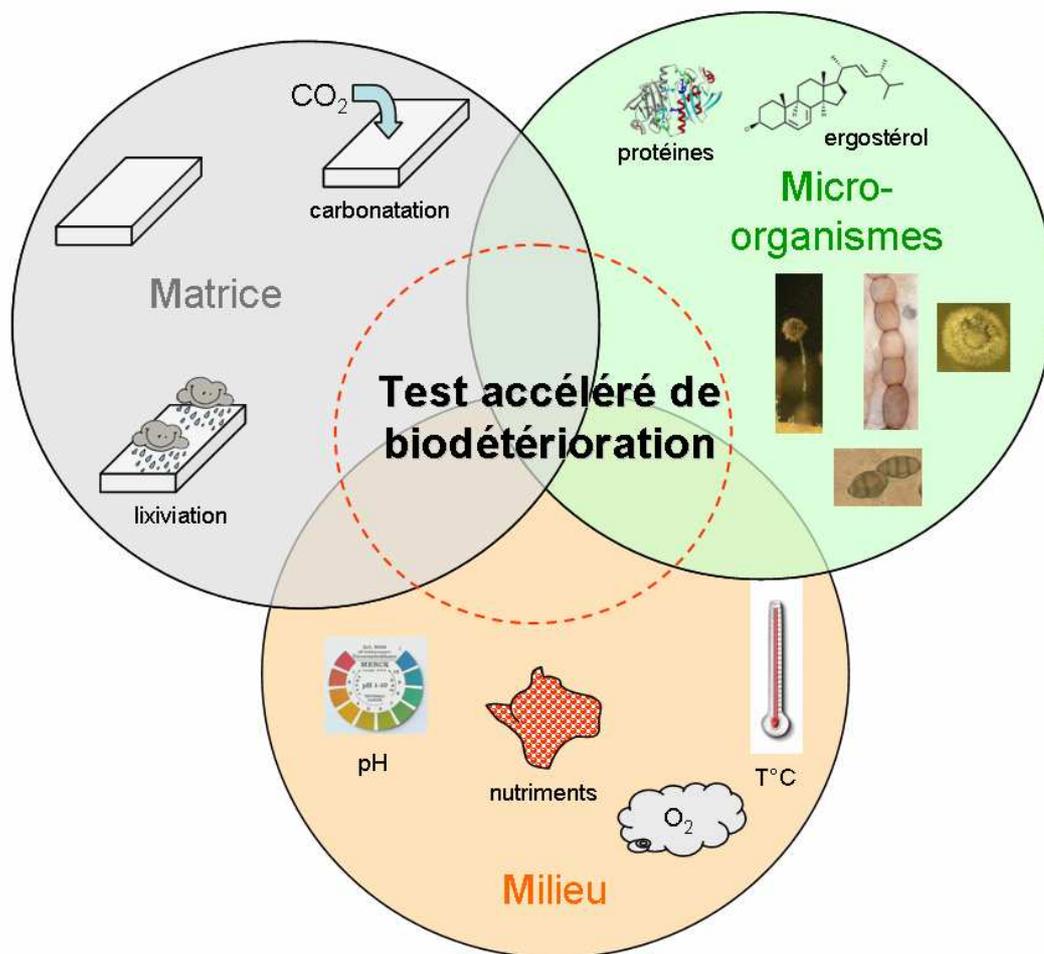
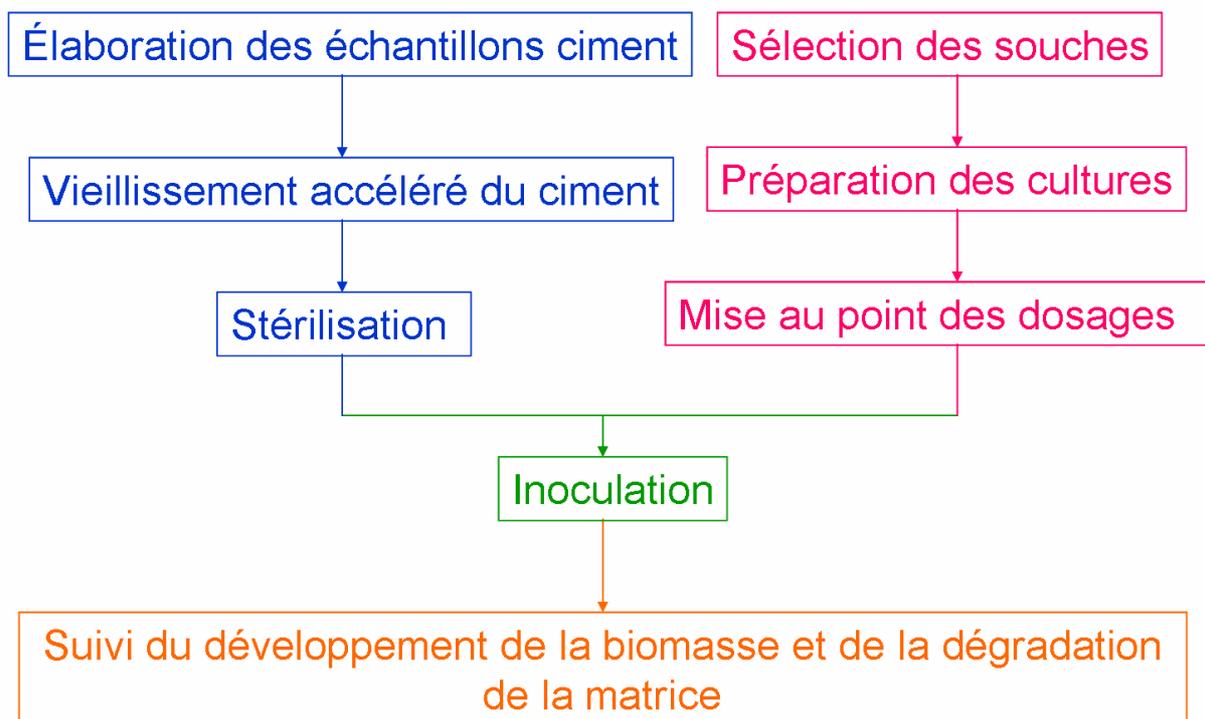


Figure 12 : Représentation schématique du système considéré pour l'étude de la biodétérioration

L'étude du système des 3M a été proposée par Damien Féron, pour l'étude de la biocorrosion. Dans ce cas les micro-organismes étaient des bactéries, la matrice des aciers, et le milieu des

eaux naturelles, aérées, ou milieu anaérobie.... La biocorrosion est une forme de biodétérioration, cette approche qui souligne le coté pluridisciplinaire de la biodétérioration peut donc être transposable à notre étude.

Dans un premier temps nous considérons séparément la préparation de la matrice et des micro-organismes. La démarche expérimentale adoptée peut être schématisée de la façon suivante :



En ce qui concerne la matrice, nous avons choisi de travailler avec une pâte de ciment, qui nous permettra par la suite d'étudier des systèmes plus hétérogènes tel que le béton. Le pH de surface d'une pâte de ciment fraîche est de l'ordre de 12-13. Afin d'accélérer le développement fongique, nous procédons à un vieillissement accéléré de la matrice pour diminuer ce pH de surface. Les modes de vieillissement étudiés sont la carbonatation et la carbonatation couplée à la lixiviation des éprouvettes en ciment. La confection des éprouvettes ainsi que la mise au point de l'essai de carbonatation accéléré se déroulent au département Génie Civil de l'Ecole des Mines de Douai. L'étude de la lixiviation des éprouvettes carbonatées est réalisée au centre SPIN – département PMMC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Concernant les micro-organismes, cette étude porte sur la biodétérioration par les champignons. Nous avons sélectionné 4 souches fongiques appartenant à chaque catégorie de champignon que l'on retrouve impliqué dans la biodétérioration : *Alternaria alternata* pour représenter un Hyphomycète producteur de mélanine, *Aspergillus niger* pour un Hyphomycète acidogénique, *Exophiala* sp. pour un « yeast like fungi », *Coniosporium uncinatum* pour un champignon méristématique.

Une attention particulière est portée à l'étude des paramètres physico-chimiques pouvant accélérer le développement fongique, avant inoculation sur milieu de culture mais aussi pendant le test de biodétérioration sur la matrice cimentaire.

Dans un second temps, nous avons mis au point deux dosages biochimiques pour quantifier la biomasse : le dosage de l'ergostérol et le dosage des protéines.

Cette partie de l'étude est réalisée au département PPMC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne.

Enfin, nous étudions le développement fongique sur la matrice cimentaire. Cette partie de l'étude est dédiée à la mise en place du test de laboratoire proprement dit, avec la détermination du dispositif expérimental. Divers modes d'inoculation et d'incubation sont testés. Les observations au microscope (optique, stéréomicroscope, électronique à balayage) pendant et après le test, la coloration des échantillons par le réactif de Schiff en fin de test permettent d'étudier l'interaction entre les champignons et la matrice mais aussi d'estimer l'étendue de la colonisation microbienne sur et dans la matrice.

Les premiers essais sont réalisés avec *Alternaria alternata* et *Aspergillus niger* au département PPMC de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne. La phase finale de la mise au point du test accéléré de biodétérioration avec les quatre souches se déroule au département des Sciences Microbiologiques, Génétiques et Moléculaires au sein du laboratoire de Microbiologie de l'Environnement et Appliquée aux Ouvrages d'Art de l'Université de Messine (Sicile).