

Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Benchmark de modèles français de carbonatation accélérée de pâte de ciment

Auteur(s) / Organisme(s) :

Nicolas Jacquemet : chercheur/consultant indépendant en géochimie des interactions gaz-eau-solide et en transport de masse

Lucie Schmitt : CERIB

Jena Jeong : ESTP-Paris

Mohamad Achour & Ouali Amiri : Université de Nantes/Laboratoire GeM

Patrick Dangla : IFSTTAR

Philippe Turcry : Université de La Rochelle/Laboratoire LaSIE

Sylvain Pradelle & Mickaël Thiéry : Chercheurs indépendants

Thème de rattachement :

GT1.2 : modélisation du phénomène de carbonatation accélérée

FCARB/R/002

LC/18/FCARB/03-09à14

Janvier 2020

Site internet : www.fastcarb.fr

Plateforme collaborative : www.omnispace.fr/fastcarb

Président : Raoul de PARISOT

Directeur : Jean-Michel TORRENTI

Gestion administrative et financière : IREX (www.irex.asso.fr), 9 rue de Berri 75008 PARIS, contact@irex.asso.fr

Sommaire

SOMMAIRE	3
1 RESUME	4
1.1 EN FRANÇAIS	4
1.2 EN ANGLAIS	5
2 INTRODUCTION	7
3 PRESENTATION DES MODELES UTILISES PAR LES DIFFERENTES EQUIPES PARTICIPANTES	10
3.1 RESUMES	10
3.2 EQUATIONS/LOIS CONSTITUTIVES, ETC...	13
3.3 SYNTHESE	13
4 DONNEES EXPERIMENTALES DE REFERENCE	18
4.1 DONNEES/PARAMETRES D'ENTREE	20
4.2 POINTS DE REFERENCE POUR COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DES SIMULATIONS	21
5 EXERCICES DE SIMULATION ET COMPARAISON MODELES-EXPERIENCE DE REFERENCE	23
5.1 PREMIER EXERCICE DE SIMULATION ET (RE-)DEFINITION DE DONNEES/PARAMETRES D'ENTREE	23
5.2 SECOND EXERCICE DE SIMULATION ET COMPARAISON MODELES-EXPERIENCE DE REFERENCE	27
5.2.1 Profils de $[CaCO_3]$ et de « DoC » (Degree of Carbonation)	27
5.2.1.1 CERIB	27
5.2.1.2 Laboratoire GeM	30
5.2.1.3 IFSTTAR	32
5.2.1.4 LaSIE	34
5.2.1.5 Pradelle & Thiéry	36
5.3 SYNTHESE : PROFONDEUR CARBONATEE & $[CaCO_3]$	38
6 CONCLUSION	41
7 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44

1 Résumé

1.1 En français

Le Groupe de Travail 1.2 (GT 1.2) du projet Fast Carb s'intéresse à la modélisation de la carbonatation accélérée de matériaux cimentaires. Dans le but de comparer les réponses des différents modèles de carbonatation accélérée de matériaux cimentaires développés en France, Nicolas Jacquemet (chercheur indépendant en (bio)géochimie des interactions gaz-eau-solide et en transport réactif) a été mandaté pour organiser/coordonner un benchmark auquel auront participé le CERIB, l'ESTP-Paris, le laboratoire GeM, l'IFSTTAR, le laboratoire LaSIE, et les chercheurs indépendants S. Pradelle & M. Thiéry.

Bertin (2017) expose dans son manuscrit de thèse un test de carbonatation accélérée d'une pâte de ciment CEM I, à 20°C, sous une Humidité Relative (HR) de 63,2% et une concentration en CO₂ de 3%, et pour une durée de 337 jours. La géométrie de cette expérience pouvait s'apparenter à un domaine/modèle 1D (1 Dimension) de 10 cm par lequel les composés fluides environnants (CO₂ et H₂O) entraient/sortaient sur l'une de ses extrémités (condition limite latérale à concentration en CO_{2(g)} et H₂O_(g) fixées).

Les conditions expérimentales précitées auront constitué les données/paramètres d'entrée (« inputs ») pour deux exercices de simulations proposés aux équipes participantes. Et les mesures expérimentales effectuées tout au long de la durée de l'expérience auront servi de points de comparaison avec les résultats des simulations (« outputs ») sur la base des inputs.

Les données/paramètres d'entrée furent : (i) le degré de saturation en eau (liquide) de la pâte (S_e) ; (ii) sa concentration en CH ([CH]) ; (iii) sa perméabilité à l'eau (k_e) ; et (iv) une valeur de porosité à l'eau au cœur de l'éprouvette. Cependant, des inputs nécessaires étaient manquants *i.e.* non exposés dans Bertin (2017) : (i) la concentration en CSH ([CSH]) ; (ii) l'isotherme de désorption de H₂O caractéristique de la pâte ($S_e=f^o(HR)$) ; (iii) son coefficient de diffusion au CO_{2(g)}. Et sa valeur de k_e a été jugée comme non fiable. Il a donc fallu (re)définir ces données/paramètres d'entrée.

L'exercice principal (le 2nd) de modélisation a consisté à « faire tourner » une première fois les modèles à partir du set de données/paramètres d'entrée. Les profils mesurés de [CH] et de [CaCO₃] après 28 & 90 jours de carbonatation ayant été communiqués aux modélisateurs au préalable, il leur a été proposé d'ajuster leurs simulations sur ces profils à 28 & 90 jours en jouant sur le(s) paramètre(s) de leur choix, et de recommencer les simulations au temps initial, ce jusqu'à 337 jours, en considérant (ou non) les paramètres ajustés.

A partir de l'examen des profils 1D temporels simulés de $[\text{CaCO}_3]$ (concentration en calcite) mis en regard avec les mesures expérimentales, on peut conclure que la profondeur carbonatée (épaisseur de la zone externe riche en CaCO_3) de la pâte à un temps donné est globalement bien reproduite par les modèles du CERIB, de l'IFSTTAR & du LaSIE alors que le modèle du GeM la surestime et celui de S. Pradelle & M. Thiéry la sous-estime. La surestimation par le modèle du GeM vient du fait de l'étalement du front de carbonatation qu'il simule alors que les autres modèles simulent des fronts « raides ».

Ce rapport expose également en première partie une présentation des modèles de chaque équipe participante au benchmark. Vis-à-vis du composant CO_2 en phase gazeuse, il est à noter que tous les modèles ne prennent en compte son transport que par diffusion moléculaire. L'advection (régie par une perméabilité du matériau cimentaire au gaz et un gradient de pression partielle de CO_2) n'est pas prise en compte. PFLOTRAN (Lichtner et al., 2019), CRUNCHFLOW (e.g. Steefel et al., 2015) ou TOUGHREACT (e.g. Steefel et al., 2015), sont des exemples de logiciels de transport réactifs dits « multiphasiques-multicomposants » qui prennent en compte l'advection aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide aqueuse.

1.2 En anglais

The working group 1.2 of the French national project Fast Carb is dedicated to the study of cementitious materials accelerated carbonation. Nicolas Jacquemet (independent researcher in (bio)geochemistry of gas-water-solid interactions & reactive transport) was contracted by the leaders of this working group to organize/coordinate a benchmark of cement paste carbonation models that are developed in France. The CERIB, ESTP-Paris, GeM laboratory, IFSTTAR, LaSIE laboratory, and the independent researchers S. Pradelle & M. Thiéry took part to this benchmark.

The PhD thesis of M. Bertin (Bertin, 2017) exposes an accelerated carbonation experimental test carried out on a CEM I-based cement paste, at 20°C , under a Relative Humidity (RH) of 63.2% and a CO_2 concentration of 3%, and ran over 337 days. Its geometry can be modeled as a 10 cm one (1) Dimension (1D) discretized domain.

The experimental conditions exposed above constituted the input data/parameters for the simulation exercises. The simulation results (outputs) were graphically compared with the experimental measurements carried out over the test.

The following input data/parameter types characterizing the cement paste were considered: (i) liquid water saturation degree (S_w); (ii) CH concentration ; (iii) liquid water permeability ; and (iv) water porosity. Nevertheless, some needed input data/parameters relative to the cement

paste were not exposed in Bertin (2017): (i) CSH concentration ; (ii) water desorption isotherm ($S_w=f^o(HR)$) ; (iii) $CO_{2(g)}$ diffusion coefficient. Moreover, the water permeability value proposed by this author was judged as non reliable. Thus, the values of those four (4) inputs had to be (re)defined.

The measured $[CH]$ & $[CaCO_3]$ profiles after 28 & 90 days of carbonation were communicated to the modelers. It was proposed to them to adjust (or not) their model to these measurements by tuning the parameters/data of their choice; and then to launch again the simulations from time=0 to 337 days while considering (or not) those adjusted parameters.

From the graphs showing the compared simulation results and the experimental measurements, it can be concluded that the cement paste carbonated depth (rim layer rich in calcite) at a given time is well reproduced by the CERIB, IFSTTAR & LaSIE lab models. While the GeM lab model overestimates it and the S. Pradelle & M. Thiéry model underestimate it. The overestimation of the carbonated depth by the GeM model resides in the carbonation front spreading as opposed to the other models that simulate steep fronts.

It is worth mentioning that all the models take into account the CO_2 transport within the gas phase only by (molecular) diffusion. This molecule transport in gaseous phase should also proceed by advection (or convection) driven by its partial pressure gradient along the cement length. PFLOTRAN (Lichtner et al., 2019), CRUNCHFLOW (e.g. Steefel et al., 2015) and TOUGHREACT (e.g. Steefel et al., 2015) are examples of « multi phase-multi component » reactive transport programs that take into account gaseous species transport by diffusion as well as by advection.

2 Introduction

Le projet Fast Carb étudie la faisabilité de carbonater via un procédé (semi-)industriel des Granulats de Béton Recyclés (GBRs). Le Groupe de Travail 1.2 (GT 1.2) de ce projet s'intéresse à la modélisation de la carbonatation (accélérée (s'effectuant sous une pression de CO₂ supérieure à l'atmosphérique)) de matériaux cimentaires. Dans le but de comparer les réponses des différents modèles de carbonatation accélérée de matériaux cimentaires développés en France, Nicolas Jacquemet (chercheur indépendant en (bio)géochimie) a été mandaté pour organiser/coordonner un benchmark auquel auront participé le CERIB, l'ESTP-Paris, le laboratoire GeM, l'IFSTTAR, le laboratoire LaSIE, et les chercheurs indépendants S. Pradelle & M. Thiéry.

Les GBRs sont des matériaux cimentaires (hétérogènes) à 2 principaux composants : une pâte de ciment et des granulats (fragments de diverses roches naturelles). La pâte de ciment est le composant qui offre le plus grand potentiel de carbonatation (car elle est composée de CSH et CH, à contrario des granulats, qui siliceux, ne sont pas carbonatables, et qui de type carbonates, sont par nature « déjà » carbonatés). C'est pourquoi ce benchmark a eu pour objet la modélisation de la carbonatation (accélérée) d'une pâte de ciment ; mais aussi pour « procéder par étapes ». En effet, une pâte de ciment est un matériau relativement homogène ; commencer à modéliser ce type de matériau est donc une première étape vers la modélisation de la carbonatation d'un GBR « complet » *i.e.* prenant en compte sa part de pâte et sa part de granulats.

La Figure 1 ci-dessous présente le « workflow » qui a été suivi pour le benchmark. Les trois premières tâches/étapes ([1], ..., [3]), incombant à l'organisateur/coordonateur, furent de sélectionner une publication expérimentale de référence « pertinente », de l'analyser pour en extraire les conditions expérimentales qui constituent les données/paramètres d'entrée (« inputs ») pour les simulations, et de les communiquer aux équipes de modélisateurs. Par « pertinente », on entendait qui réponde à des critères spécifiques, exposés en introduction de la partie 4 « Données expérimentales de référence ». Une première publication fut rejetée (cf. partie 4 « Données expérimentales de référence », pour les raisons de ce rejet); une seconde a dû donc être sélectionnée. L'expérience de carbonatation accélérée qui y était présentée s'est opérée selon des conditions précises : géométrie, nature minéralogique et physique (porosité et perméabilité à l'eau, saturation en eau (liquide), ...) de la pâte de ciment, température, pression partielle de CO₂ et de H₂O (Humidité Relative (HR)) de l'environnement, temps, Les équipes de modélisateurs ont lancé un premier lot de simulations (tâche/étape

[4]) ; « 1^{er} exercice de simulation ». A l'issue de celui-ci, il a été constaté que certaines données/paramètres d'entrée « clefs » (inputs nécessaires aux modèles) n'étaient pas présentés dans la publication de référence, et que des valeurs communes de ceux-ci devaient être utilisés par l'ensemble des équipes. Ces données/paramètres d'entrée manquants ont donc dû être (re)définis ou précisés. Ceci a donné lieu à la communication par Nicolas Jacquemet d'un second « set » de données/paramètres d'entrée pour un second exercice de simulation. Finalement, Nicolas Jacquemet aura recueilli les résultats des deux exercices de simulation (étape [5]) et produit un document de synthèse mettant en regard les résultats des simulations avec les mesures expérimentales de référence effectuées tout le long de la durée de l'expérience de carbonatation (étape [6]). A partir de ce document de synthèse, les différentes équipes auront pu commenter les écarts (ou la concordance) entre les grandeurs simulées et celles mesurées.

L'ensemble des travaux évoqués ci-dessus sont présentés dans le présent rapport final. Sa seconde partie présente l'expérience de carbonatation accélérée prise comme référence pour le benchmark. Sa troisième partie fait état des résultats comparés des simulations (2 exercices) et de l'expérience ; et présente le « set » de données/paramètres d'entrée pris en compte par les différentes équipes. Enfin, sa première partie est consacrée à la présentation des modèles de chaque équipe participante au benchmark (CERIB, ESTP-Paris, Laboratoire GeM, IFSTTAR, laboratoire LaSIE & S. Pradelle & M. Thiéry).

Plusieurs Annexes viennent compléter le corps principal de ce rapport final.

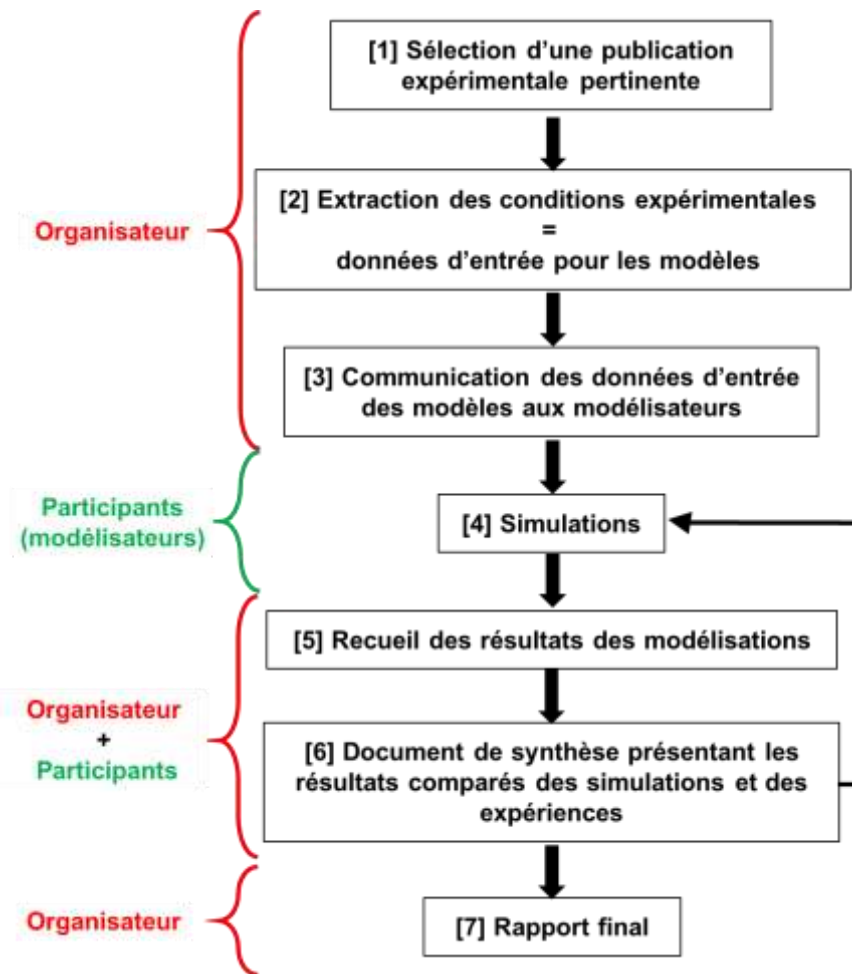


Figure 1. « Workflow » du benchmark. Police de couleur rouge : tâches incombant à l'organisateur (Nicolas Jacquemet) ; police de couleur verte : tâches incombant aux participants au benchmark (CERIB, ESTP-Paris, Laboratoire GeM, IFSTTAR, Laboratoire LaSIE, S. Pradelle & M. Thiéry).

3 Présentation des modèles utilisés par les différentes équipes participantes

3.1 Résumés

CERIB

Le modèle utilisé par le CERIB se nomme SDReaM-crete ; il a été développé par J. Mai-Nhu lors de sa thèse réalisée entre le CERIB et le LMDC à Toulouse (Mai-Nhu, 2013) et optimisé par Lucie Schmitt lors de ses travaux (Schmitt, 2019). C'est un modèle de durabilité qui a pour particularité de coupler le phénomène de carbonatation et la pénétration des ions chlorure dans le béton en tenant compte des cycles hydriques avec l'environnement. Également, ce modèle peut être utilisé pour calculer la dépassivation des armatures puis la vitesse de corrosion des aciers en tenant compte de la présence ou non d'oxygène (Mai-Nhu et al., 2012). Ci-après ne sont présentés que les phénomènes hydriques et de carbonatation.

ESTP

C'est un modèle couplé avec le phénomène de l'hydratation pendant la carbonatation.

Le modèle de l'ESTP est basé sur celui de Papadakis *et al.* (1991a and b), lui-même basé sur la conservation de la masse (concentration molaire) pendant la carbonatation. Le modèle représente les réactions chimiques entre le gaz CO_2 et les différents éléments minéraux tel que deux produits hydrates (CSH et $\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de grains anhydres (C_2S et C_3S). De plus, le modèle est capable d'intégrer la continuité de l'hydratation des produits anhydres (C_2S et C_3S) lors de la carbonatation des CSH, de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2S et C_3S . Par conséquent, Les consommation des minéraux sont continuellement complétées par la production de même minéraux dû à la continuité d'hydratation. Donc le modèle se présente par un système d'équation aux dérivées partielles

1. Diffusion de gaz CO_2
2. Balance de masse de CSH
3. Balance de masse de $\text{Ca}(\text{OH})_2$
4. Balance de masse de C_2S
5. Balance de masse de C_3S

Nous avons 5 paramètres (CO_2 , CSH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C_2S et C_3S) à obtenir. De plus, bien que le modèle soit présenté sous la forme d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, on ne rencontre pas de problème de convergence des calculs. La résolution numérique du modèle a été donc réalisée via la méthode des éléments finis (Comsol MP (MultiPhysics)).

Laboratoire GeM

Les principaux mécanismes physico-chimiques susceptibles de conduire à l'initiation de la corrosion des aciers dans le béton, la pénétration des ions chlorure et le processus de carbonatation, font l'objet du modèle développé au sein du laboratoire GeM. Ce modèle peut décrire en particulier la pénétration du dioxyde de carbone dans le béton. Le modèle unidimensionnel macroscopique considère les phénomènes de transferts couplés humidité – ions et dioxyde de carbone. L'originalité de ce modèle est de faire appel à une description complète du processus de pénétration des ions et de dioxyde de carbone. Les équations de transfert sont écrites à l'échelle macroscopique. Sous certaines hypothèses, ce modèle a l'avantage de bien prendre en considération l'influence des paramètres physiques et chimiques sur les cinétiques de la carbonatation. Les phénomènes de transport sont modélisés en considérant les interactions entre les ions dans la solution porale et avec la matrice cimentaire. Les réactions chimiques (dissolution de la portlandite et des CSH, formation de la calcite et du gel de silice) depuis la dissolution du dioxyde de carbone CO_2 de l'air dans l'eau sont décrites et intégrées dans le bilan de matière. L'évolution de la microstructure et de l'état hydrique sont considérés.

IFSTTAR

Le modèle de carbonatation est implémenté dans le code libre Bil (<https://bil.ifsttar.fr>) basé sur la méthode des éléments/volumes finis. Il a pour but de simuler le comportement des matériaux cimentaires (avec ou sans additions minérales) partiellement saturés et soumis à l'attaque chimique du dioxyde de carbone présent dans l'air à des concentrations variables. L'ensemble des équations considérées représente des équations de conservation de la masse ou du contenu molaire de certaines espèces couplées aux équilibres des réactions chimiques telles que les réactions de dissolution de la portlandite et des C-S-H et la précipitation de la calcite. Le transport des espèces est aussi modélisé par la diffusion et l'écoulement darcéen de la solution porale et du gaz.

Laboratoire LaSIE

Le modèle de carbonatation des matériaux cimentaires du LaSIE a été développé sur la base de travaux antérieurs du laboratoire (Miragliotta, 2000 ; Delmi, 2005), de modèles de la littérature (Thiery, 2005 ; De Larrard, 2013) et du retour d'expérience acquis par le LaSIE à travers ses études expérimentales (Younsi *et al.*, 2013 ; Turcry *et al.*, 2014 ; Namoulniara *et*

al., 2016). Le modèle considère le couplage entre les transferts hydriques et le transfert réactif du CO₂. Les deux principales équations de conservation utilisées sont celles du degré de saturation en eau et du CO₂ à l'état gazeux. Ces équations sont couplées à celles de consommation des hydrates, CSH et porlandite, par le CO₂. Une dernière équation modélise l'évolution de la porosité suite à la carbonatation. Les propriétés de transfert, perméabilité à l'eau et coefficients de diffusion gazeuse, sont affectées par cette évolution de la porosité. Le modèle ne prend pas en compte les espèces ioniques et leur diffusion dans la phase liquide.

3.2 Equations/lois constitutives, etc...

Les principales équations & lois constitutives de chacun des modèles sont présentées dans l'Annexe 1 du présent rapport. Sont également exposés dans cet Annexe les hypothèses, paramètres d'entrée/sortie, les conditions initiales/limites, la bibliographie, ..., inhérents à chaque modèle.

3.3 Synthèse

Le Tableau 1 récapitule les composants/espèces transportés dans la phase gazeuse et liquide du milieu poreux ; ainsi que leurs mécanismes de transport ; dans chacun des modèles utilisés. Vis-à-vis du composant CO₂ en phase gazeuse, il est à noter que tous les modèles ne prennent en compte son transport que par diffusion moléculaire. L'advection (régie par une perméabilité du matériau cimentaire au gaz et un gradient de pression partielle de CO₂) n'est pas prise en compte. PFLOTRAN (Lichtner *et al.*, 2019), CRUNCHFLOW (*e.g.* Steefel *et al.*, 2015) ou TOUGHREACT (*e.g.* Steefel *et al.*, 2015), sont des exemples de logiciels de transport réactifs dits « multiphasiques-multicomposants » qui prennent en compte l'advection aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide aqueuse.

Tableau 1. Composants transportés dans chacun des modèles utilisés par les équipes participantes au benchmark.

Modèle/équipe	Composant/espèce transporté	Phase	Mécanisme de transport
CERIB	H ₂ O	Liquide	Advection (équation de Richard)
	CO ₂	Gaz	Diffusion
	CO ₃ ²⁻	Liquide	Advection + Diffusion
	Cl ⁻	Liquide	Advection + Diffusion
ESTP	CO ₂	Gaz	Diffusion
Laboratoire GeM	H ₂ O	Gaz	Diffusion
	H ₂ O	Liquide	Advection
	CO ₂	Gaz	Diffusion
	ions	Liquide	Diffusion + Forces électrostatiques

Modèle/équipe	Composant/espèce transporté	Phase	Mécanisme de transport
IFSTTAR	H ₂ O	Liquide	Advection
	CO ₂	Gaz	Diffusion
	H ⁺ , OH ⁻ + espèces du Ca, Si, Na, K et C(+IV) (ions libres, paires d'ions et complexes)	Liquide	Diffusion + Forces électrostatiques
LaSIE	H ₂ O	Liquide	Advection
	CO ₂	Gaz	Diffusion

Parmi les modèles utilisés, tous sont numériques *i.e.* basés sur des lois physico-chimiques diverses (transport en milieu poreux, transfert de H₂O entre gaz et liquide, et chimie du système Ca, Si, C(+IV)) résolues ensemble par une/des méthode/s numérique/s. Excepté celui de l'ESTP-Paris, que l'on peut qualifier de semi analytique-numérique, car il repose sur une solution analytique intégrant l'ensemble des phénomènes *i.e.* physique et chimiques, qui est résolue par une méthode numérique.

Les fonctionnalités des différents modèles, sur le plan chimique, des transferts hydriques *i.e.* de H₂O (entre gaz et liquide) et du transport en milieu poreux sont synthétisés dans le Tableau 2.

Sur le plan des processus chimiques, nous avons distingué dans les modèles les réactions chimiques « explicites » *i.e.* formulées à partir d'équilibres chimiques (hétérogènes (gaz-eau ou eau-solide) ou homogènes (eau-eau)) régis par des constantes thermodynamiques (fonction de la température) et les réactions « implicites » qui ont une formulation propre. Les modèles du GeM et du LaSIE sont les seuls à prendre en compte la passivation de la portlandite par la calcite néo-formée.

Sur le plan des transferts de H₂O entre la phase liquide et la phase gazeuse, les modèles du CERIB, du GeM, de l'IFSTTAR et du LaSIE utilisent un isotherme de sorption/désorption de H₂O reliant la Saturation (S) du milieu poreux et l'Humidité Relative (HR) de la phase gazeuse du milieu poreux ($S=f^{\circ}(HR)$). Les modèles de l'IFSTTAR et du LaSIE utilisent un isotherme dérivé de la relation de Van Genuchten (qui relie la saturation d'un milieu poreux et la Pression

capillaire (P_c). L'équation de Kelvin, utilisée par le modèle du GeM et du LaSIE, est quant à elle utilisée pour relier HR et P_c .

Tableau 2. Synthèse des « fonctionnalités » des modèles utilisés par les équipes participantes au benchmark.

	CERIB	ESTP	Laboratoire GeM	IFSTTAR	Laboratoire LaSIE
Type de modèle	Numérique	Analytique résolu numériquement	Numérique	Numérique	Numérique
Chimie du système H₂O-CO₂-CaO-SiO₂	<p><u>REACTIONS IMPLICITES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Formation de CO₃²⁻ (contrôle cinétique) * Formation de CaCO₃ (contrôle cinétique) 	<p><u>REACTIONS IMPLICITES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Carbonatation de CH * Carbonatation de CSH * Carbonatation de C₂S & C₃S 	<p><u>REACTIONS EXPLICITES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Formation de H₂CO_{3(aq)}[£] (contrôle thermo.[§]) * Equilibres du système carbonates-eau en phase aqueuse (contrôle thermo.[§]) * Dissolution de CH (contrôle thermo.[§]) * Précipitation de CaCO₃ (contrôle thermo.[§]) <p><u>REACTION IMPLICITE</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Carbonatation des CSH (contrôle cinétique) 	<p><u>REACTIONS EXPLICITES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Equilibres en phase aqueuse entre les espèces H⁺, OH⁻ et les espèces du Ca, Si, Na, K et C(+IV) (ions libres, paires d'ions, et complexes) * Dissolution/précipitation des CSH et de la calcite (contrôle thermo.[§]) * Dissolution de CH (contrôle cinétique) 	<p><u>REACTION EXPLICITE</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Dissolution de CO_{2(g)}=CO_{2(aq)} dans l'eau (CO_{2(g)}=CO_{2(aq)}) <p><u>REACTIONS IMPLICITES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Consommation de CO_{2(aq)} par carbonatation de CH (contrôle cinétique) * Consommation de CO_{2(aq)} par carbonatation des CSH (contrôle cinétique)
				<ul style="list-style-type: none"> * Prise en compte de la passivation de CH par CaCO₃ 	
Transferts hydriques liquide-gaz & pression capillaire	<ul style="list-style-type: none"> * Isotherme de sorption/désorption de H₂O (Se*)=f°(HR[!]) 		<ul style="list-style-type: none"> * Isotherme de sorption/désorption de H₂O (Se)=f°(HR[!]) * Equation de Kelvin 	<ul style="list-style-type: none"> * Isotherme de sorption/désorption de H₂O (Se)=f°(HR[!]) donné par la loi de Van Genuchten 	<ul style="list-style-type: none"> * Isotherme de sorption/désorption de H₂O (Se)=f°(HR[!]) donné par la loi de Van Genuchten * Equation de Kelvin

Transport en milieu poreux	CERIB		ESTP	Laboratoire GeM		IFSTTAR		Laboratoire LaSIE
H₂O en phase gazeuse	Diffusion (hors milieu poreux)		Pas de transport d'eau	Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Se		Négligé		Négligé
H₂O en phase liquide	Advection/convection (Equation de Richard modifiée) = Fonction de la porosité et Se			Advection (ou convection) (Darcéenne) = Fonction de la porosité		Advection (ou convection) (Darcéenne) = Fonction de la porosité et de Se		Advection (ou convection) (Darcéenne) = Fonction de la porosité
CO₂ en phase gazeuse	Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Se*		Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Sg*	Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Se		Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Sg		Diffusion (Fickienne) = Fonction de la porosité et de Se
Ions	CO ₃ ²⁻	Advection (ou convection) + Diffusion		Tous les ions (Ca ²⁺ , H ⁺ , OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ...)	Equation de Nernst-Planck (diffusion Fickienne + forces électrostatique)	Tous les ions (Ca ²⁺ , H ⁺ , OH ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , ...)	Equation de Nernst-Planck (diffusion Fickienne + forces électrostatique)	Non pris en compte

Notes :

£ : acide carbonique

§ : thermodynamique

* : degré de saturation en eau (Se) ou en gaz (Sg) de l'espace poral

! : Humidité Relative

4 Données expérimentales de référence

Des données expérimentales de référence sont nécessaires d'une part pour définir des données/paramètres d'entrée (« inputs ») qui « nourriront » les modèles des participants ; et d'autre part pour comparer les résultats des simulations avec des mesures « de référence ». C'est pourquoi le premier travail de l'organisateur/coordonateur du benchmark (Nicolas Jacquemet) fut de sélectionner dans la littérature scientifique une étude expérimentale de carbonatation (accélérée) qui sera prise comme référence. Des critères de sélection/exclusion des publications trouvées ont été définis :

- Les mots-clefs suivants : « cement paste » (ou « homogeneous mortar ») ; et « accelerated carbonation ». Le choix du matériau cimentaire étudié comme étant une « cement paste » (ou un « homogeneous mortar ») a été édicté car l'on voulait traiter d'un système où le matériau devait avoir une relative homogénéité. Par ailleurs, la géométrie de l'expérience devait permettre de l'assimiler à un modèle 1 Dimension (1D)
- Les publications exposent des profils 1D de grandeurs telles que la porosité (Φ), la teneur/concentration en minéraux/oxydes (e.g. [CSH], [CH], [CaCO₃], [SiO₂], ...), à différentes durées d'exposition à du CO₂ gazeux
- Les publications n'ont « pas servi » à l'« élaboration »/validation des modèles des équipes participantes au benchmark ; ce qui, de fait, excluait les publications (co-)écrites par V. Papadakis, M. Thiéry, A. Morandea, ou P. Dangla,
- Et de façon liée, les (co-)auteurs des publications ne devaient pas être des participants au benchmark.

Une première publication répondant à ces critères a été sélectionnée : Cui et al., (2018). Mais sa présentation lors de la réunion de lancement du benchmark a révélé que les résultats présentés dans celle-ci étaient peu/non fiables. Une seconde publication (répondant toujours aux critères édictés ci-dessus) a donc été sélectionnée, et analysée. Cette publication fut une thèse (Bertin, 2017) dont voici les détails :

- Titre : Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales
- Auteur : Mathieu Bertin
- Date de soutenance : 27/11/2017
- Laboratoire/université de rattachement : IFSTTAR/Université Paris-Est Marne-La-Vallée

Cette thèse présente un certain nombre d'expériences ; celle qui a été choisie a consisté en deux phases : une phase de séchage et une phase de carbonatation (accélérée) (Figure 2) ; sur un matériau cimentaire sous la forme d'une pâte de ciment.

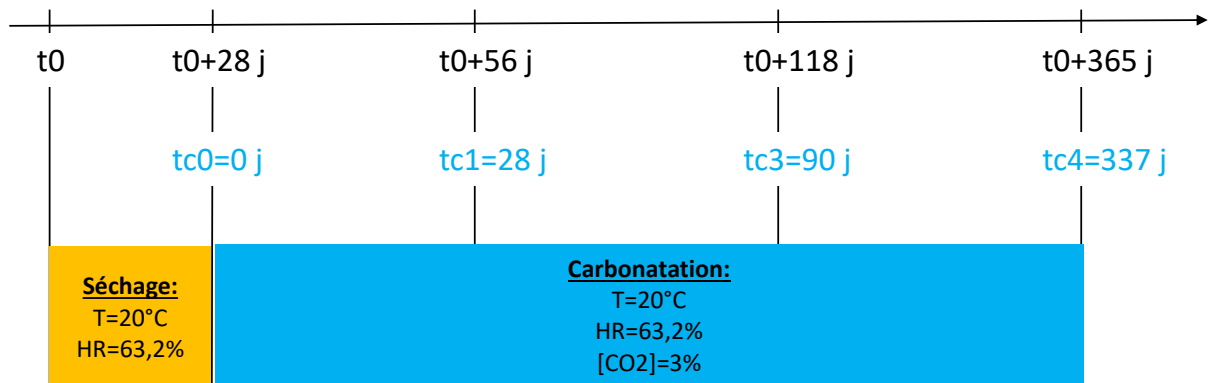


Figure 2. Chronologie/phasage & conditions environnementales (T (°C), Humidité Relative (HR) et concentration en CO₂ ([CO₂])) de l'expérience de référence. t₀ : temps « absolu » initial de l'expérience ; j : jour(s) ; tc : temps de carbonatation.

La pâte de ciment fut formée par la prise (durant une journée) d'un mélange ciment Portland CEM I+eau. La composition en poids d'oxydes et la composition minéralogique du ciment sont exposées dans l'Annexe 2. Les valeurs respectives des rapports massique et volumique E/L (Eau/Liant) du coulis furent de 0,57 et 1,81. Il est à noter que le ciment était à l'initiale légèrement carbonaté : sa teneur/concentration en CaCO₃ ([CaCO₃]) avant le gâchage était de 0,61 %mass (%massique).

Après une prise (d'une journée), la pâte de ciment a été curée pendant 3 jours par immersion dans de l'eau ; le tout à l'ambiante. Ensuite, la pâte a subi une phase de séchage de 28 jours, à une Température (T) de 20°C, sous une Humidité Relative (HR) de 63,2% (Figure 2). Après cette phase de séchage, la pâte a été soumise à une phase de carbonatation (accélérée) sous les mêmes conditions de T et d'HR, mais avec en plus une concentration de 3% de CO₂ (Figure 2). Cette phase de carbonatation aura duré 337 jours ; c'est celle-ci qui sera simulée dans le benchmark ; et le temps initial des simulations correspondra au début de la phase de carbonatation (après la prise, la cure, et le séchage) (Figure 2).

Avant la phase de carbonatation (juste après le séchage), les éprouvettes initiales de pâte ont été sciées en (nouvelles) éprouvettes avec une longueur de 100 mm (10 cm) et un diamètre de 55 mm (5,5 cm) ; afin d'éliminer les hétérogénéités des bords des éprouvettes initiales. Puis, des feuilles d'aluminium ont été appliquées sur une des deux surfaces discales et sur la

surface latérale cylindrique des nouvelles éprouvettes ; l'entrée/sortie de fluides ne se fait donc que par la surface discale non couverte d'aluminium ; et le transport de matière dans l'éprouvette se fait sur la longueur de celle-ci. On peut donc apparenter l'expérience à du transport réactif 1D (puisque le matériau est en plus homogène).

4.1 Données/paramètres d'entrée

A l'issue de la phase de séchage (et avant la phase de carbonatation), la physico-chimie de la pâte de ciment a été déterminée au travers de mesures de profils (longitudinaux) des grandeurs suivantes (Annexe 3) :

- Degré de saturation en eau (S_e)
- Teneur/concentration en CH ([CH])
- $[CaCO_3]$
- Degré d'hydratation
- Tailles des pores
- Perméabilité à l'eau (k_e)
- Porosité à l'eau

Ces grandeurs (sauf le degré d'hydratation et la taille des pores qui ne seront pas utilisées dans les modèles) sont résumées dans le Tableau 3 et seront prises comme données/paramètres d'entrée des simulations.

Tableau 3. Conditions & mesures expérimentales prises comme données/paramètres d'entrée pour les simulations.

Longueur de la pâte	100 mm (10 cm)		
Profils			
Degré de S_e (Saturation en eau) = f^o (profondeur)	0 cm	4 cm	
	50 %	100 %	
[CH] (% , g/g de ciment) = f^o (profondeur)	0 cm	1,25 cm	8 cm
	25 (ou 3,8 mol/L de pâte)	28 (ou 4,3 mol/L de pâte)	28 (ou 4,3 mol/L de pâte)
[CaCO ₃] (% , g/g de ciment) = f^o (profondeur)	0 cm	1,25 cm	8,25 cm
	6	5	5
k_e (perméabilité à l'eau) = f^o (profondeur)	0,0 cm	0,75 cm	8,25 cm
	10^{-17} m^2	10^{-18} m^2	10^{-19} m^2
Donnée globale			
Porosité à l'eau (à cœur de l'éprouvette)	46 %		
Conditions de carbonatation			
Température	20°C		
[CO ₂]	3 % [£]		
Humidité Relative	63,2 %		
Durée	337 jours avec des prélèvements/mesures à 28, 90 et 337 jours		

Notes :

£ : CERIB : ~3000 Pa ou ~0,03 bar

4.2 Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations

Durant la phase de carbonatation, les éprouvettes ont été prélevées/échantillonnées à 3 temps : 28 et 90 et 337 jours. Puis, la physico-chimie des échantillons a été déterminée (Tableau 4). Il y a lieu de discerner les analyses physico-chimiques « globales » (effectuées sur le volume global de l'éprouvette) et les analyses sous forme de profils (longitudinaux). Ce sont les valeurs de ces analyses physico-chimiques qui constitueront les points de référence auxquels seront comparés les résultats des simulations.

Tableau 4. Mesures physico-chimiques effectuées sur la pâte de ciment carbonatée (x : mesure effectuée).

	Temps de carbonatation		
	28 jours	90 jours	337 jours
Mesures « globales »			
Profondeur carbonatée (mm/jours ^{0,5})	x	x	x
Delta n Calcite/Delta n Portlandite (-)	x	x	x
Profils temporels			
[CH] (g/g de liant ; %mass.)	x	x	x
[CaCO ₃] (g/g de liant ; %mass.)	x	x	x
DoC (%)	x	x	x
Porosité à l'eau (%)			x
Se (%)		x	x
ke (m ²)		x	x

Notes :

* La profondeur carbonatée de l'éprouvette est définie comme suit : la zone carbonatée a une solution interstitielle à pH < 9 ; et la zone saine (non carbonatée) a une solution interstitielle à pH > 9 (le seuil de pH=9 est déterminé par imprégnation de la pâte à la phénolphtaléine)

* n : nombre de moles

* DoC : « Degree of Carbonation » (Degré de carbonatation), défini comme suit :

$$DoC = \frac{n_{Ca}^{CC}}{n_{Ca}^{liant}} \cdot 100$$

DoC: degré de carbonatation

n_{Ca}^{CC} : nombre de mole de Ca porté par CaCO₃

n_{Ca}^{liant} : nombre de mole de Ca total dans le liant (ciment)

* Se : Degré de saturation en eau

* ke : perméabilité à l'eau

5 Exercices de simulation et comparaison modèles- expérience de référence

5.1 Premier exercice de simulation et (re-)définition de données/paramètres d'entrée

Les résultats d'un premier exercice de simulation ont été restitués à la mi-novembre 2018 (Annexe 4) à partir des données/paramètres d'entrée exposés ci-dessus. Il a été constaté que les résultats obtenus étaient très disparates (Annexe 4). Cette disparité était due au fait que certaines données/paramètres d'entrée requis comme « inputs » des modèles étaient « manquantes » *i.e.* non exposés dans la publication de référence (Bertin, 2017), ou « imprécises ». Chaque équipe avait adopté ses propres valeurs pour ces données/paramètres d'entrée manquantes ou imprécises, ce qui mena à cette disparité de résultats.

Les données/paramètres d'entrées manquantes étaient : (i) la teneur en CSH de la pâte de ciment ([CSH]) ; (ii) son isotherme de désorption de H₂O ; (iii) son coefficient de diffusion de CO₂ en phase gazeuse. La donnée/paramètre jugée comme « imprécise » fut la perméabilité à l'eau (initiale) de la pâte dont la valeur était comprise dans la gamme 10⁻¹⁹-10⁻¹⁷ m². Jugée imprécise car elle fut déterminée par la méthode « indirecte » de Katz-Thompson, qui utilise les résultats de la Porosimétrie par Intrusion de Mercure (PIM) pour déterminer la perméabilité d'un matériau poreux.

Il a donc fallu (re-)définir ces données/paramètres d'entrée manquantes/imprécises pour avoir au final un set commun ; constitué des données/paramètres issues de la publication de référence (degré de saturation en eau, [CH], ([CaCO₃]), porosité à l'eau) ; et des données/paramètres (re-)définies ([CSH], isotherme de désorption de H₂O, coefficient de diffusion de CO₂ gazeux et perméabilité à l'eau) (Tableau 5).

➤ *Définition de la concentration en CSH ([CSH])*

La publication de référence (Bertin, 2017) ne donne que la teneur en CH ([CH]) de la pâte de ciment (cf. ci-dessus). Il manque donc sa teneur en CSH ([CSH]). Celle-ci a été calculée à partir de deux choses : la [CH] (0,28 g/g de ciment (ou 4,3 mol/L de pâte) et les réactions

d'hydratation des C_3S & C_2S ; pour aboutir à une valeur de $[CSH]=1,6$ mol/L de pâte (pour un CSH ayant un rapport C/S de 1,7).

➤ ***Définition de l'isotherme de (dé-)sorption de H_2O***

La publication de référence (Bertin, 2017) n'expose un isotherme de sorption(/désorption ?) de H_2O de la pâte de ciment d'intérêt qu'après 60 jours de séchage (versus 28 jours pour notre cas). Il a donc fallu définir/proposer un isotherme « de référence » *i.e.* utilisé communément par l'ensemble des équipes de modélisateurs participantes au benchmark. Il a été calculé par le biais de deux lois/équations : celle de Van Genuchten et celle de Kelvin ; avec les valeurs des constantes P_0 & m prises à $P_0=32,5$ MPa et $m=0,45$ (Tableau 5). Cet isotherme de référence a été utilisé par Le GeM, l'IFSTTAR, le LaSIE et par Pradelle & Thiéry ; le CERIB ayant utilisé sa propre équation (Tableau 5).

➤ ***Définition du coefficient de diffusion de CO_2 en phase gazeuse***

Le coefficient de diffusion du CO_2 gazeux a été défini sur la base de la loi dite « de Millington », sous un formalisme commun pour le CERIB, le GeM, le LaSIE et Pradelle & Thiéry ; l'IFSTTAR ayant opté pour un formalisme différent (Tableau 5).

➤ ***Redéfinition de la perméabilité à l'eau***

Il a été jugé que la valeur de la perméabilité à l'eau initiale de la pâte de ciment exposée dans la publication de référence était trop élevée (cf. ci-dessus). Il a donc été proposé aux modélisateurs de prendre une valeur dans la gamme $[1.10^{-21}, 5.10^{-21} \text{ m}^2]$.

Tableau 5. Set final de données/paramètres d'entrée utilisés par les modélisateurs. *En italique souligné* : données/paramètres (re-)définies car soit manquantes i.e. non exposées dans la publication de référence, ou imprécise comme la perméabilité à l'eau.

	CERIB	ESTP-Paris	GeM	IFSTTAR	LaSIE	Pradelle & Thiéry
Discrétisation 1 Dimension (nombre de mailles*Delta x)	50*2 mm		50*2 mm	50*2 mm	200*0,5 mm	800*Delta x croissant
Ajustement sur les profils de CH et Calcite à 28 & 90 jours (oui/non) ; paramètre(s)/donnée(s) d'ajustement	Non	Oui	Oui ; ke (cf. ci-dessous)	Non	Oui ; cinétique de carbonatation des CSH (cf. ci-dessous)	Non
Paramètres physiques						
<i>Isotherme de désorption de H₂O</i> [£]	Se = 8,5521*HR ³ - 18,837*HR ² + 14,5*HR - 3,2426		P0=32,5 MPa ; m=0,45	P0=32,5 MPa ; m=0,45	P0=32,5 MPa ; m=0,45	P0=32,5 MPa ; m=0,45
<i>Coefficient de diffusion du CO₂ en phase gazeuse</i>	Loi de Millington# D0=1,6.10 ⁻⁵ ; a=2,74 ; b=4,2		Loi de Millington# D0=1,6.10 ⁻⁵ ; a=2,74 ; b=4,2	D=D0*((1-Φ) ^a)*S ^b D0= ? ; a= ? ; b= ?	Loi de Millington# D0=1,6.10 ⁻⁵ ; a=2,74 ; b=4,2	Loi de Millington# D0=1,6.10 ⁻⁵ ; a=2,74 ; b=4,2
Données physiques						
Porosité à l'eau initiale (Φ)	46,0 % [§]	42,5 %	46,0 %	46,0 %	46,0 %	46,0 %
<i>Perméabilité à l'eau initiale (ke ; m²)</i>	5,0.10 ⁻²¹		7,0.10 ⁻²²		8.10 ⁻²¹	5,3.10 ⁻²¹
Saturation en eau initiale (profil ou constante sur x)	?		Constante sur x	?	?	?
Données chimiques		Prise en compte des C ₂ S et C ₃ S				
[CH] initiale (g/100 g de ciment)	28	24	27	28	28	28
[CH] initiale (mol/L de pâte)	4,3	3,6	4,1	4,3	4,3	4,3
<i>[CSH][§] initiale (mol/L de pâte) (formule du CSH)</i>	3,2 (C _{1,7} SH _x)	1,5	1,6 (C _{3,4} S ₂ H _x)	1,6 (C _{3,4} S ₂ H _x)	1,6 (C _{3,4} S ₂ H _x)	3,2 (C _{1,7} SH _x)
[Calcite] initiale (g/100 g de ciment)	0		0	0	6	0

	CERIB	ESTP-Paris	GeM	IFSTTAR	LaSIE	Pradelle & Thiéry
Paramètres chimiques						
Constante cinétique de carbonatation de CH			Pas de constante cinétique implémentée dans le modèle	Pas de cinétique de carbonatation implémentée dans le modèle		4923 [!]
Constante cinétique de carbonatation des CSH			Pas de constante cinétique implémentée dans le modèle	Pas de cinétique de carbonatation implémentée dans le modèle	x2,5 (par rapport à l'initial non ajusté)	2691 [!]

Notes :

§ : [CSH]=1,6 mol/L de pâte pour un CSH de formule $C_{3,4}S_2H_x$; ou [CSH]=3,2 mol/L de pâte pour un CSH de formule $C_{1,7}SH_x$ (dans les deux cas, le CSH considéré a un rapport C/S de 1,7)

: $D_{CO_2} = D_0 \cdot \Phi^a \cdot (1-S)^b$; avec D_{CO_2} , le coefficient de diffusion du CO_2 (m^2/s) ; Φ , la porosité (-) ; S , la saturation en eau (-) ; D_0 , a & b , trois constantes

£ : Calculé par le biais de deux lois/équations : (a) de Van Genuchten ; (b) de Kelvin :

$$(a) P_c = P_0 \cdot \left\{ \left(S^{-\frac{1}{m}} - 1 \right)^{1-m} \right\}, \text{ utilisée par le GeM, le LaSIE et Pradelle \& Thiéry ; ou } S = \left\{ \left(1 + \left(\frac{P_c}{P_0} \right)^{\frac{1}{1-m}} \right)^{-m} \right\}, \text{ utilisée par l'IFSTTAR ; avec : } P_c, \text{ la pression}$$

capillaire (MPa) ; S , la saturation en eau ; et P_0 & m , deux constantes

$$(b) HR = e^{-\frac{18 \cdot P_c}{8,314 \cdot T}} ; \text{ avec } HR, \text{ l'humidité relative (-) ; et } T, \text{ la température en } ^\circ K.$$

[!] : valeurs tirées de la thèse de Sylvain Pradelle

§ : La gamme de porosité des matériaux étudiés n'est pas compatible avec le domaine de validité du modèle SDReaM-crete, développé pour la carbonatation des bétons traditionnel de structure, BHP et BTHP

5.2 Second exercice de simulation et comparaison modèles- expérience de référence

A partir du set final commun de données/paramètres d'entrée (Tableau 5), le second exercice de modélisation a consisté à « faire tourner » une première fois les modèles. Les profils expérimentaux de $[CH]$ et de $[CaCO_3]$ à 28 & 90 jours ayant été fournis aux modélisateurs au préalable, il leur a été proposé de « caler »/faire « fitter » leurs simulations sur ces profils à 28 et 90 jours en jouant sur le(les) paramètre(s) de leur choix, et de recommencer les simulations au temps initial, ce jusqu'à 337 jours, en considérant (ou non) les paramètres ajustés.

Les profils 1D temporels simulés de $[CaCO_3]$ et de « DoC » (« Degree of Carbonation »), mis en regard avec les mesures expérimentales, ainsi que des histogrammes de synthèse sur ces deux grandeurs, sont présentés ci-dessous. Les profils 1D temporels simulés de $[CH]$, de S_e (degré de saturation en eau), de k_e (perméabilité à l'eau), et de Φ_e (porosité à l'eau), mis en regard avec les mesures expérimentales, sont exposés en Annexe 5. Les grandeurs telles que la profondeur carbonatée et le rapport des variations molaires de calcite & de portlandite simulées mises en regard avec les mesures expérimentales sont également exposées en Annexe 5.

5.2.1 Profils de $[CaCO_3]$ et de « DoC » (Degree of Carbonation)

5.2.1.1 CERIB

Les profondeurs de carbonatation simulées (épaisseurs des zones riches en calcite) sont proches de celles mesurées aux 3 temps (28, 90 & 337 jours) (Figure 3). De 0 à 90 jours, la quantité de calcite est sur-estimée par le modèle ; et de 90 à 337 jours, la quantité de calcite est sous-estimée par le modèle (seuil maximal de production de calcite atteint). Le modèle a été construit pour prendre en compte tous les hydrates (en plus de CH et CSH : AFt et AFm ; cf. descriptif du modèle) de la matrice cimentaire dans la cinétique de carbonatation et donc de production de calcite. Lors de ces modélisations, seul le calcium carbonatable de la portlandite et des C-S-H a été considéré et pas celui de l'ettringite (AFt) et des monosulfoaluminates (AFm). Cela a donc un impact sur la quantité de calcite formée mais également sur la cinétique de carbonatation.

La valeur du DoC est sur-estimée par le modèle. Lors de la carbonatation, le modèle considère un transfert complet du calcium de CH et des CSH en calcite. Cela implique un degré de carbonatation de 100 % dans le domaine carbonaté. Vu la définition du DoC (cf. partie 4.2 « Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations », p. 21), celui-ci est proportionnel à la teneur en CaCO_3 (cf. Annexe 6). Les profils de DoC devraient donc être "calqués" sur ceux de la teneur en calcite. Hors, ce n'est pas le cas ici.

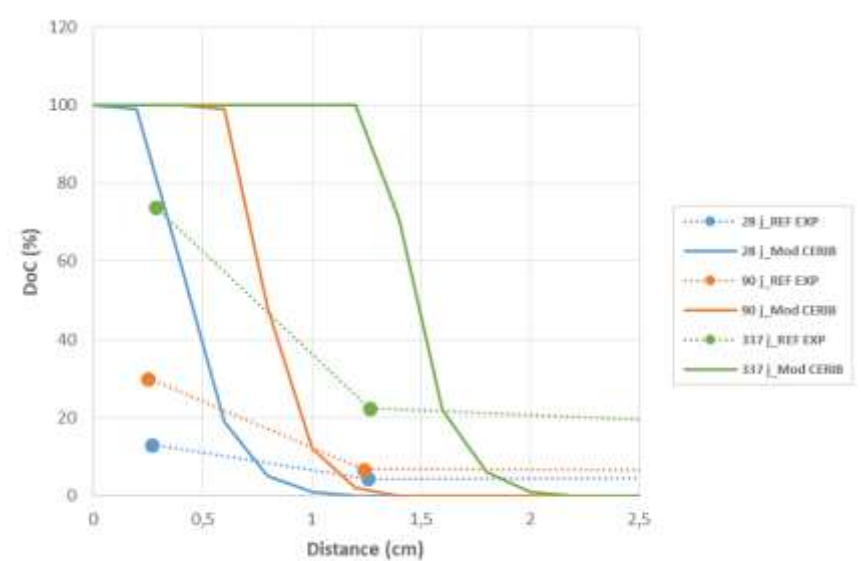
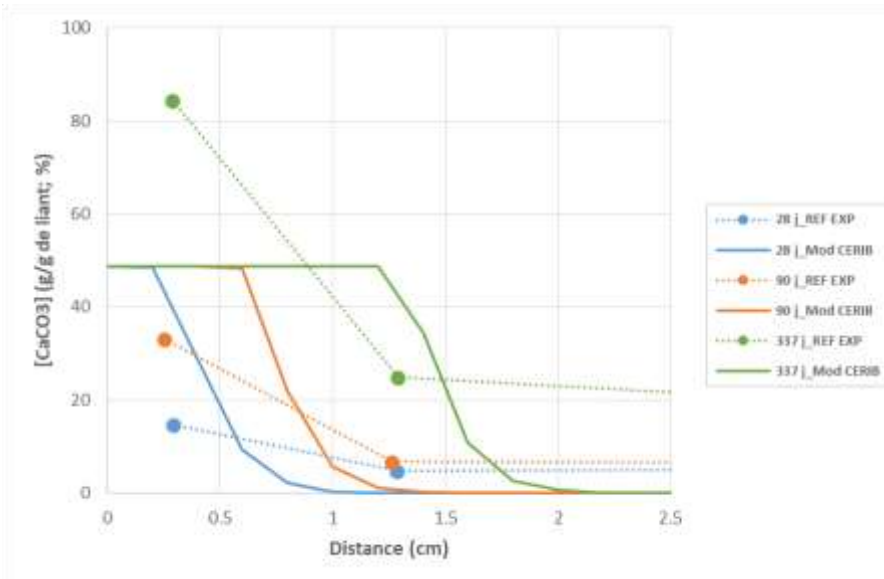
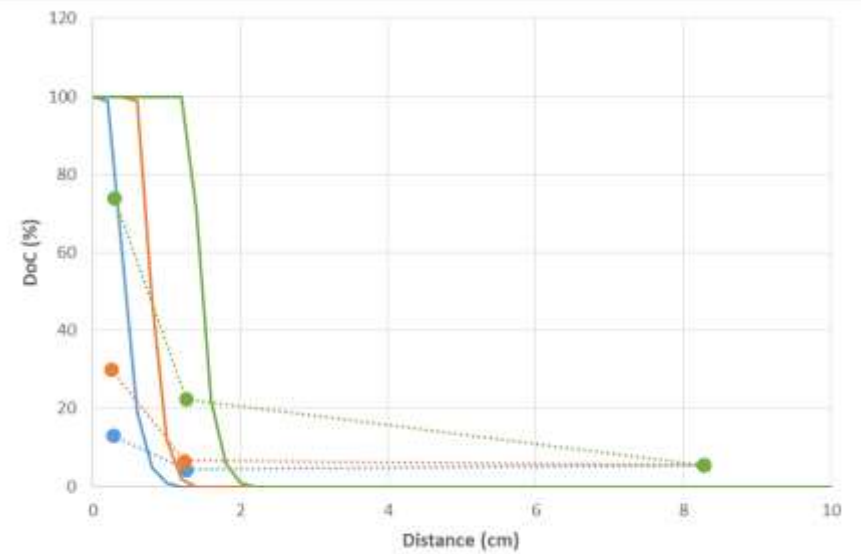
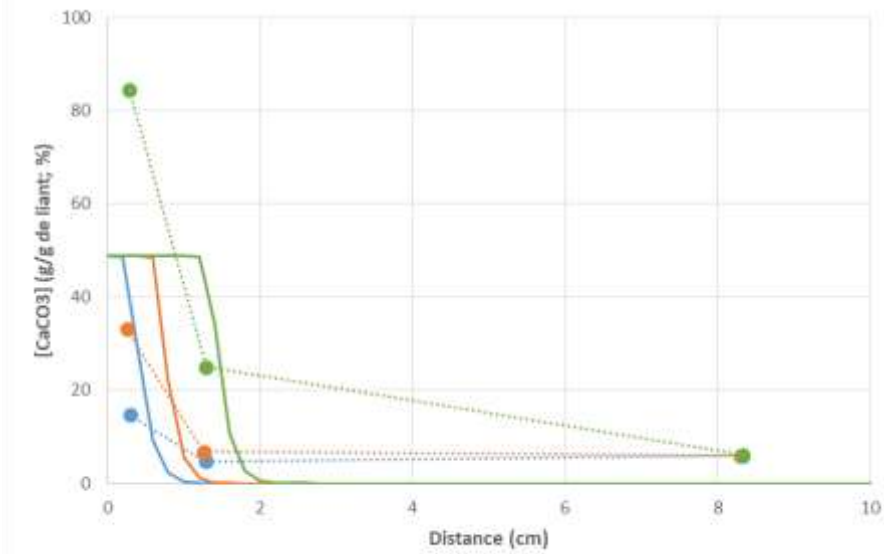


Figure 3. Profils comparés simulation du CERIB-expérience de référence, de calcite, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profil sur 10 cm ; bas : détail sur 2,5 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

Figure 4. Profils comparés simulation du CERIB-expérience de référence, de DoC, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profil sur 10 cm ; bas : détail sur 2,5 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

5.2.1.2 Laboratoire GeM

Les profondeurs de carbonatation simulées (épaisseurs des zones riches en calcite) par le modèle du GeM sont surestimées (Figure 3). En effet, il simule une diminution progressive (étalement) de la concentration en calcite avec la profondeur qui s'étale « loin » dans la pâte, contrairement aux fronts « raides » donnés par les autres modèles. Le modèle sous-estime la teneur en calcite totale parce qu'on ne considère que la carbonatation des CSH et de la portlandite alors que la pâte de ciment expérimentale contient des hydrates supplémentaires (e.g. AFt) et des anhydres (C_2S , C_3S , ...), tous deux carbonatables.

Le DoC est sur-estimé par le modèle à la fois en valeur et profondeur. Comme la $[CaCO_3]$, il diminue de façon progressive ; et non pas de façon « abrupte »/raide. Vu la définition du DoC (cf. partie 4.2 « Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations », p. 21), celui-ci est proportionnel à la teneur en $CaCO_3$ (cf. Annexe 6). Les profils de DoC devraient donc être "calqués" sur ceux de la teneur en calcite. Hors, ce n'est pas le cas ici.

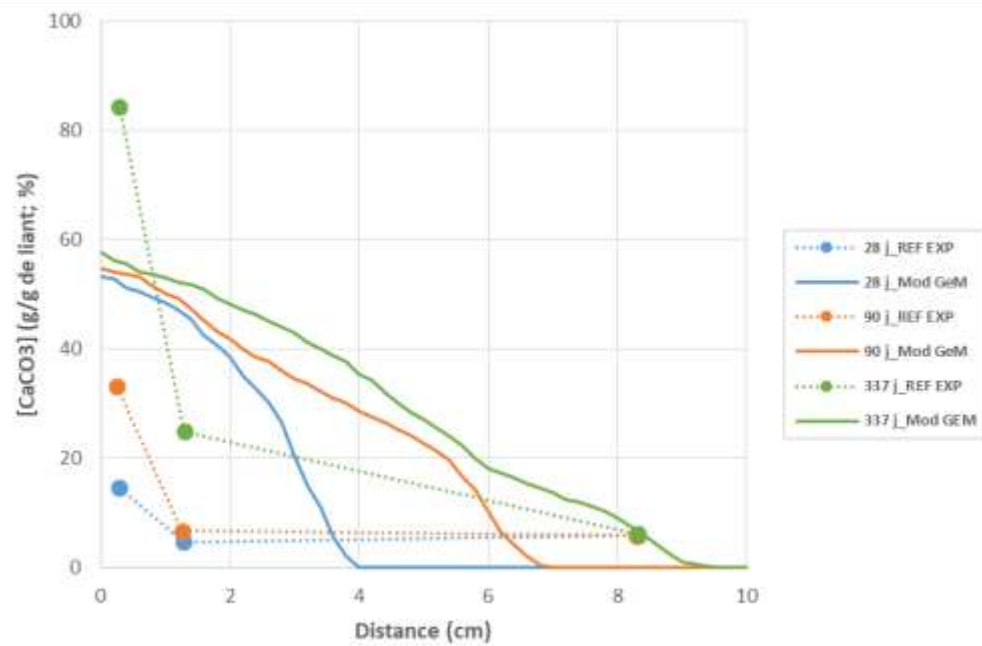


Figure 5. Profils comparés simulation du GeM-expérience de référence, de calcite, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

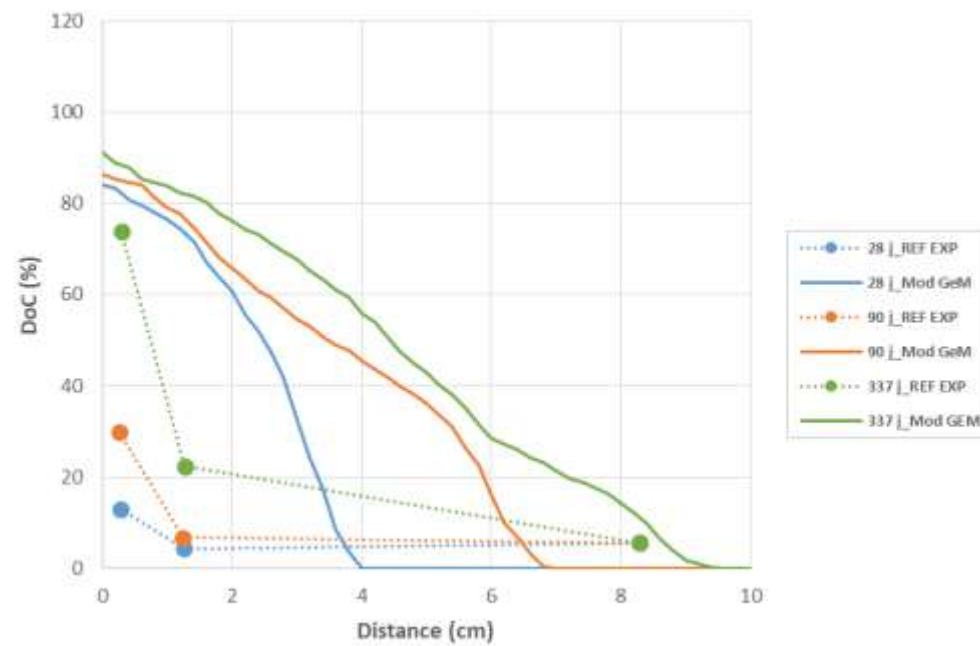


Figure 6. Profils comparés simulation du GeM-expérience de référence, de DoC, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

5.2.1.3 IFSTTAR

Les profondeurs carbonatées (épaisseur des zones riches en calcite) sont bien reproduites par le modèle, aux trois temps (28, 90 & 337 jours). A 28 & 90 jours, la teneur en calcite de la zone carbonatée est sous-estimée par le modèle ; à 337 jours, elle est bien reproduite.

Vu la définition du DoC (cf. partie 4.2 « Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations », p. 21), celui-ci est proportionnel à la teneur en CaCO_3 (cf. Annexe 6). Les profils de DoC devraient donc être "calqués" sur ceux de la teneur en calcite. Hors, ce n'est pas le cas ici.

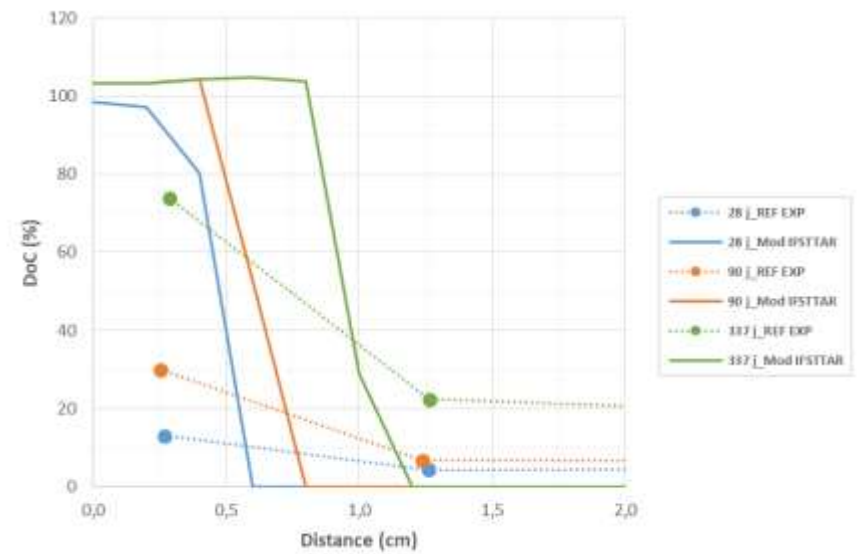
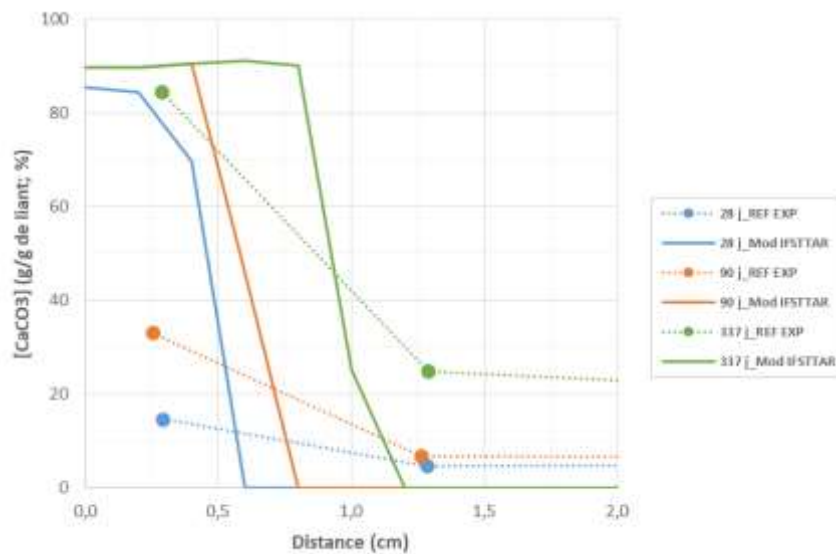
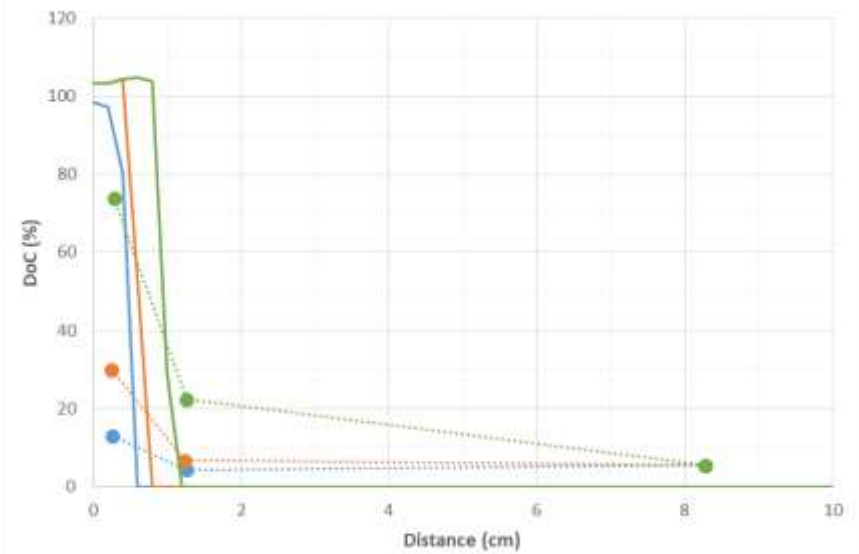
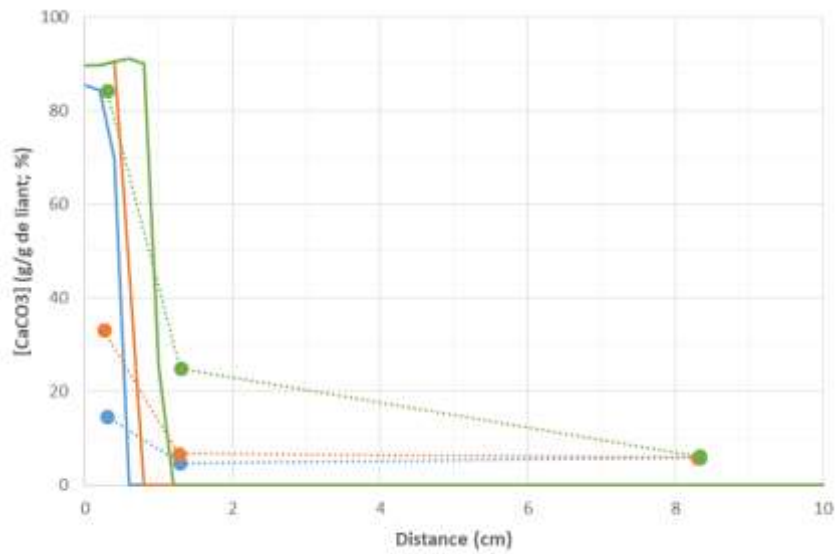


Figure 7. Profils comparés simulation de l'IFSTTAR-expérience de référence, de calcite, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

Figure 8. Profils comparés simulation de l'IFSTTAR-expérience de référence, de DoC, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

5.2.1.4 *LaSIE*

Les profondeurs carbonatées (épaisseur des zones riches en calcite) sont bien reproduites par le modèle, aux trois temps (28, 90 & 337 jours). La production en CaCO_3 simulée (ou le DoC) à long terme est trop faible. Cela provient d'un degré de carbonatation trop faible pour la CH (cf. Annexe 5). La carbonatation des CSH est également trop faible (cf. Annexe 5). Le DoC faible pourrait s'expliquer aussi par le fait que la carbonatation des autres sources de CaO, par exemple les anhydres C_2S et C_3S , n'a pas été prise en compte alors que la pâte expérimentale de référence en contenait.

L'écart sur le DoC et la profondeur de carbonatation entre résultats expérimentaux et simulations peut également provenir de l'écart sur le profil de degré de saturation. A 337 jours, le matériau s'avère moins saturé que ce que prédisent les simulations (cf. Annexe 5). L'effet de la carbonatation sur le séchage est sans doute à revoir (effets sur k_e et sur l'isotherme). Les profils de DoC sont bien "calqués" sur ceux de la teneur en calcite ; en cohérence avec la définition du DoC (cf. partie 4.2 « Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations », p. 21).

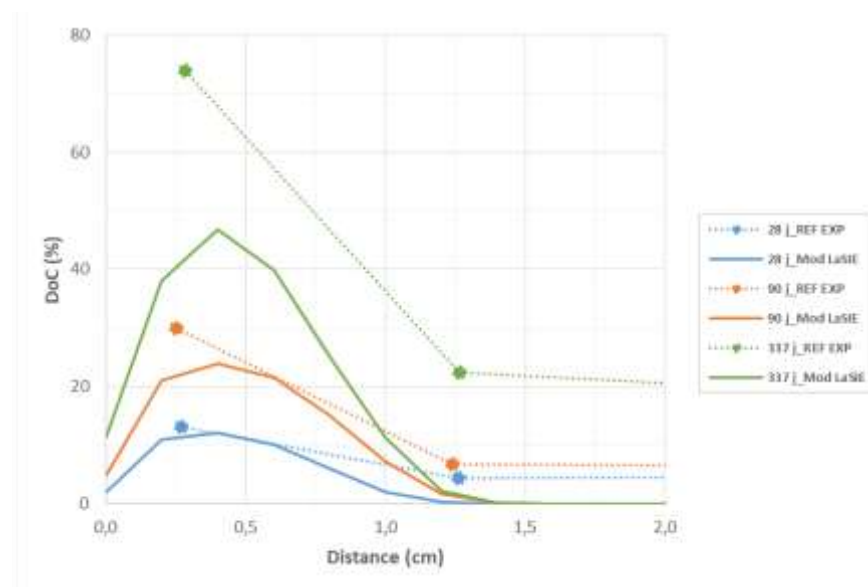
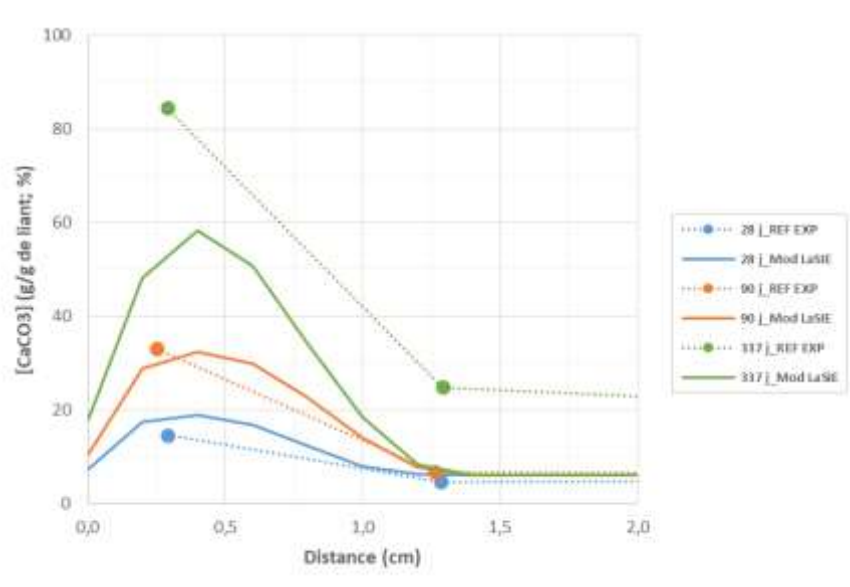
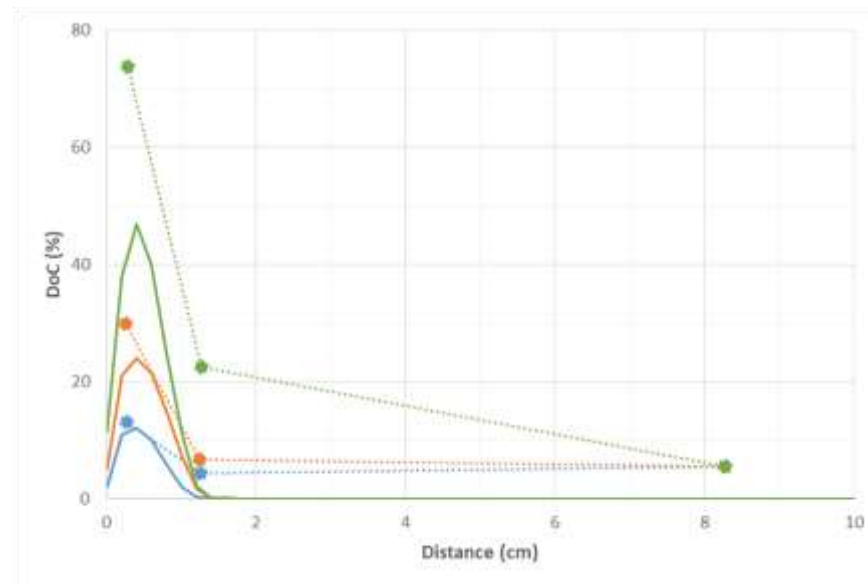
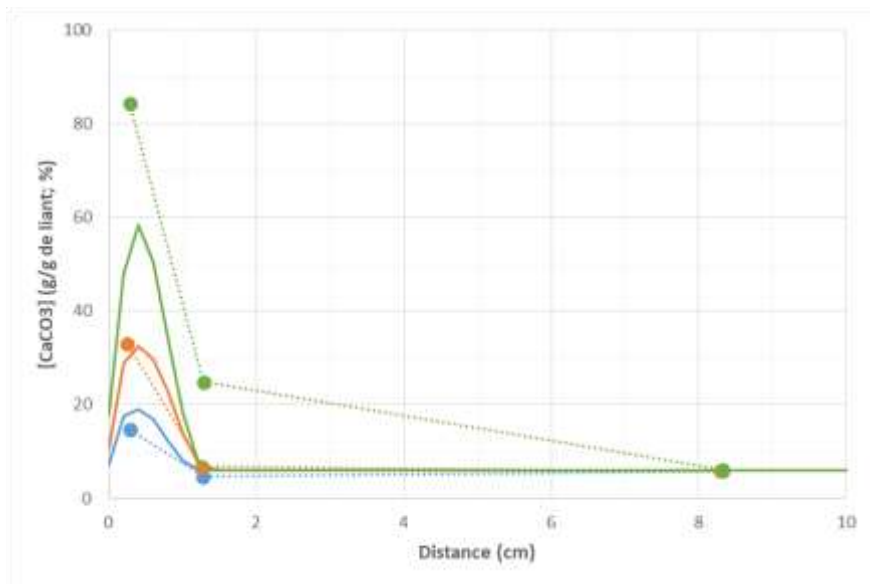


Figure 9. Profils comparés simulation du LaSIE-expérience de référence, de calcite, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

Figure 10. Profils comparés simulation du LaSIE-expérience de référence, de DoC, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle.

5.2.1.5 Pradelle & Thiéry

Les profondeurs carbonatées (épaisseur des zones riches en calcite) sont sous-estimées par le modèle. A 28 & 90 jours, la teneur en calcite de la zone carbonatée est surestimée par le modèle. A 337 jours, elle est sous-estimée.

Vu la définition du DoC (cf. partie 4.2 « Points de référence pour comparaison avec les résultats des simulations », p. 21), celui-ci est proportionnel à la teneur en CaCO_3 (cf. Annexe 6). Les profils de DoC devraient donc être "calqués" sur ceux de la teneur en calcite. Hors, ce n'est pas le cas ici.

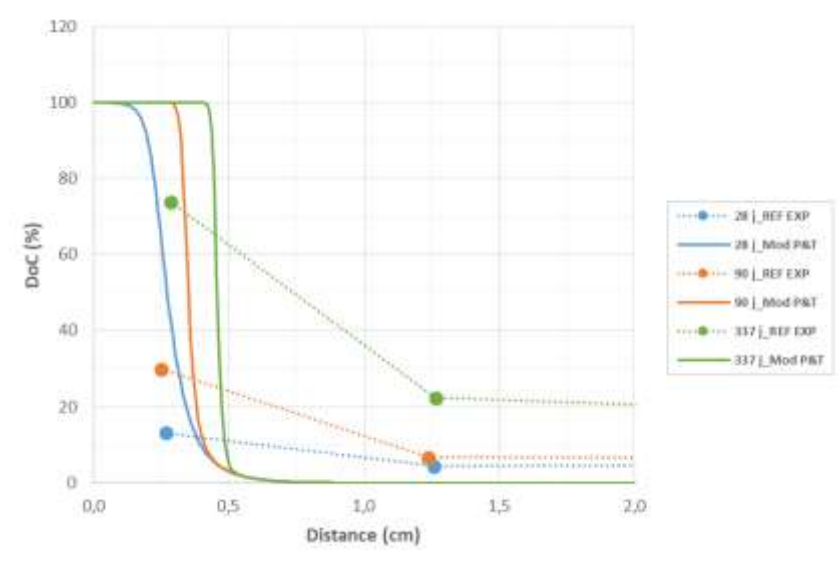
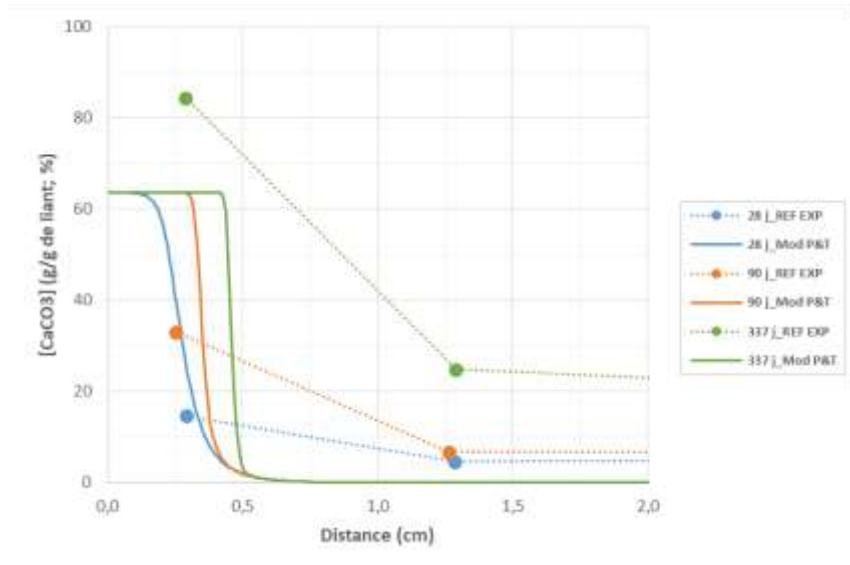
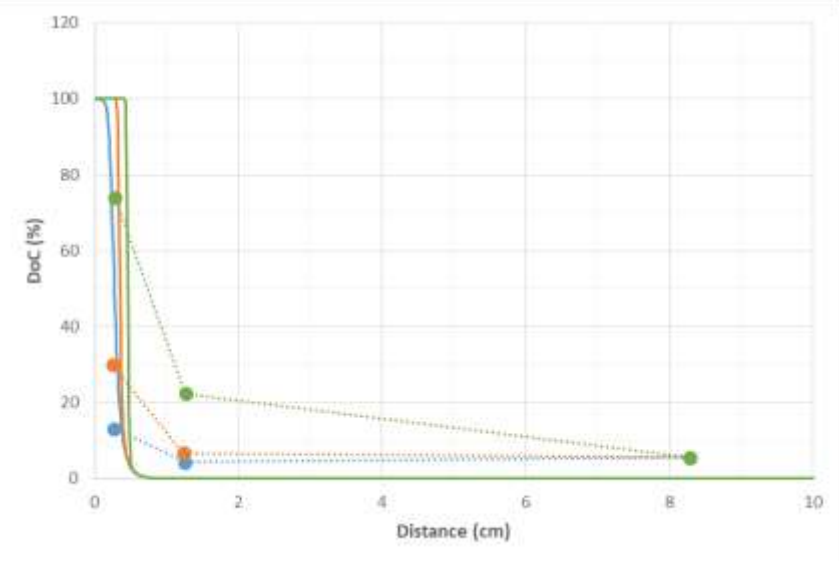
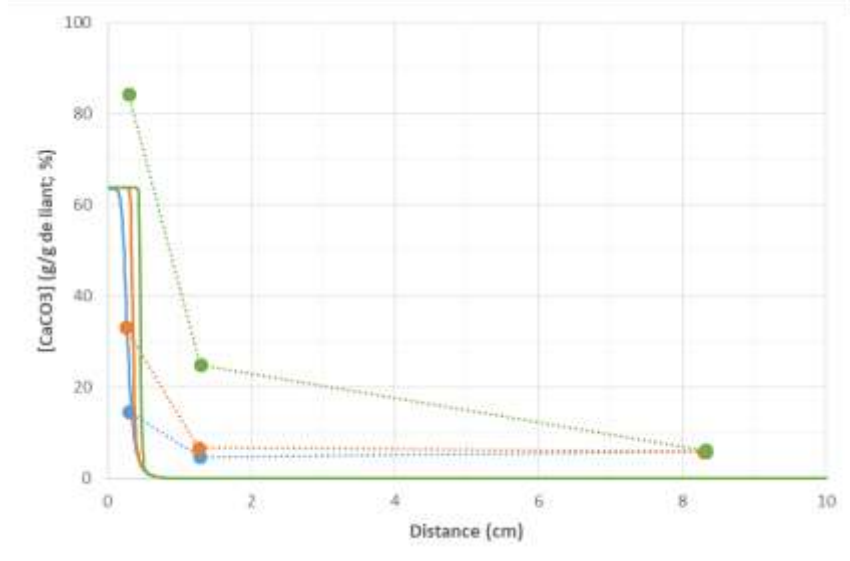


Figure 11. Profils comparés simulation de Pradelle & Thiéry-expérience de référence, de calcite, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle. P&T : Pradelle & Thiéry.

Figure 12. Profils comparés simulation de Pradelle & Thiéry-expérience de référence, de DoC, à 28, 90 et 337 jours de carbonatation. Haut : profils sur 10 cm ; bas : détail sur 2 cm. REF EXP : référence expérimentale ; Mod : modèle. P&T : Pradelle & Thiéry.

5.3 Synthèse : profondeur carbonatée & $[\text{CaCO}_3]$

Les profondeurs carbonatées (épaisseurs des zones riches en CaCO_3) sont globalement bien reproduites par les modèles du CERIB, de l'IFSTTAR & du LaSIE alors que le modèle du GeM les surestime et celui de Pradelle & Thiéry les sous-estime. La surestimation par le modèle du GeM vient du fait de l'étalement de son front de carbonatation qui pénètre « loin » dans la pâte.

La Figure 13 expose les valeurs de $[\text{CaCO}_3]$ simulées mises en regard des valeurs mesurées à 0,3, 1,2-1,3 & 8,3 cm de profondeur, et à des temps de 28, 90 et 337 jours.

A 0,3 cm de profondeur :

A 28 jours, seuls les modèles du LaSIE & de Pradelle & Thiéry se rapprochent de la mesure ; tous les autres modèles surestiment la concentration en CaCO_3 . A 90 jours, tous les modèles, excepté celui du LaSIE, la surestiment. Si à ces deux durées, le modèle du LaSIE est proche de la mesure, c'est que cette équipe a choisi de caler son modèle sur les mesures à ces deux temps. A 337 jours, c'est le modèle de l'IFSTTAR qui se rapproche le plus de la mesure, tous les autres modèles sous-estimant la $[\text{CaCO}_3]$.

A 1,3 cm de profondeur :

A cette profondeur, et à 90 jours, la pâte de ciment n'est pas carbonatée significativement : la $[\text{CaCO}_3]$ qui y est mesurée correspond à la carbonatation « initiale » *i.e.* après son séchage et avant sa mise en chambre de carbonatation, de la pâte de ciment. Tous les modèles, hormis celui du GeM, prédisent l'absence de carbonatation à cette profondeur et jusqu'à ce temps. Le modèle du GeM surestime la concentration en CaCO_3 du fait de l'étalement de son front de carbonatation (cf. Figure 5), à contrario des autres modèles, qui simulent des fronts « raides ». Si le modèle du LaSIE présente une teneur en CaCO_3 à cette profondeur et à ce temps correspondante à la mesure, c'est du fait que c'est la seule équipe à avoir pris en compte la $[\text{CaCO}_3]$ initiale de la pâte de ciment. A 337 jours, les modèles du CERIB et du GeM surestiment la $[\text{CaCO}_3]$, alors que ceux de l'IFSTTAR, du LaSIE et de Pradelle & Thiéry la sous-estiment ; la valeur du CERIB étant la plus proche de la mesure.

A 8,3 cm de profondeur :

La carbonatation ne l'atteint pas, même à 337 jours d'expérience. La $[\text{CaCO}_3]$ mesurée correspond à la carbonatation « initiale » *i.e.* après son séchage et avant sa mise en chambre de carbonatation, de la pâte de ciment. Tous les modèles, hormis celui du GeM, prédisent bien l'absence de carbonatation à 337 jours. La calcite formée prédite par le modèle du GeM vient

du fait de l'étalement du front de carbonatation simulé (cf. Figure 5). La teneur en CaCO_3 donnée par le modèle du LaSIE est en réalité la $[\text{CaCO}_3]$ initiale de la pâte initiale (cf. Tableau 5), puisque cette équipe l'a considéré dans sa pâte initiale.

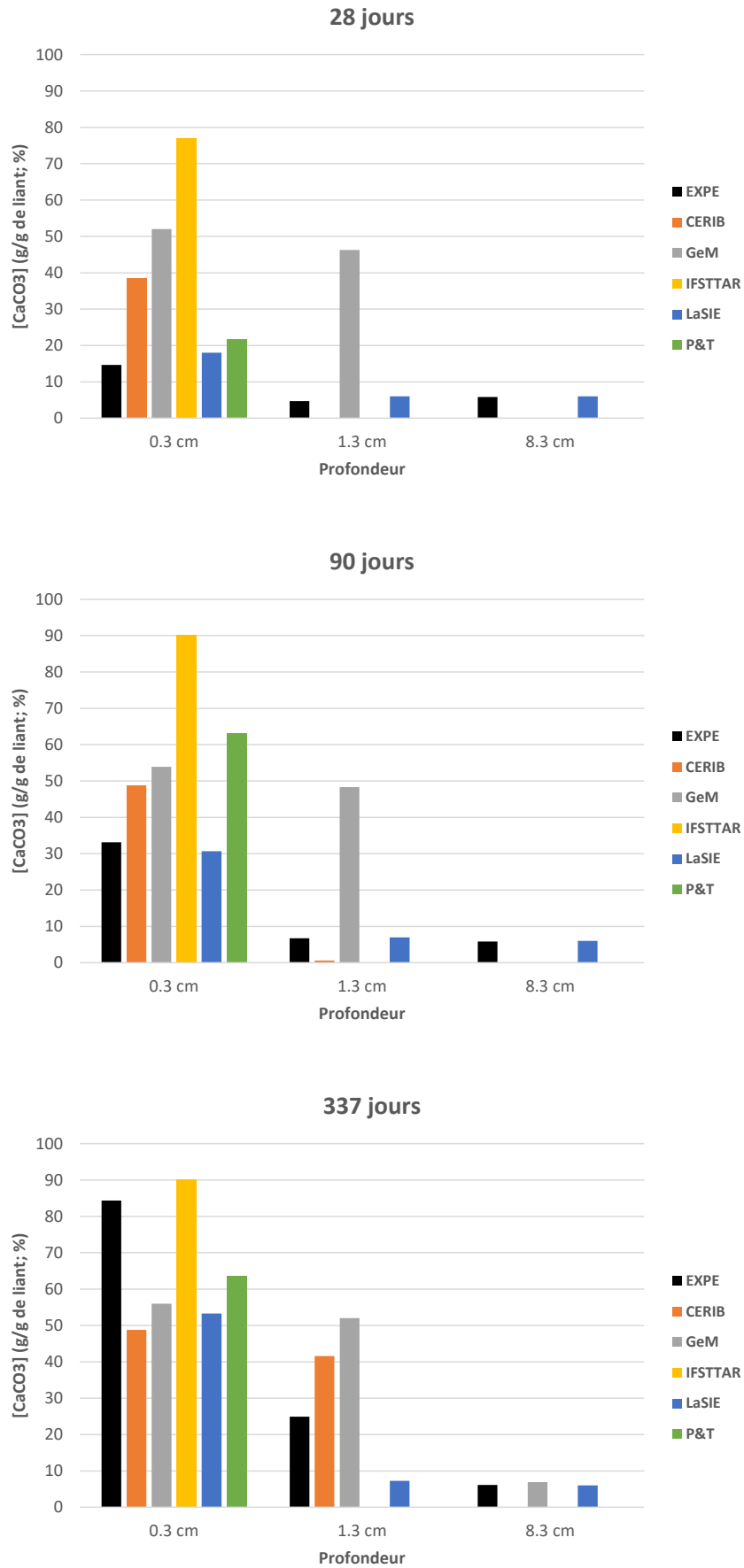


Figure 13. Valeurs de $[CaCO_3]$ simulés (CERIB, GeM, IFSTTAR, LaSIE & P&T) mises en regard de celles mesurées (EXPE) à 0,3, 1,2-1,3 & 8,3 cm de profondeur, et à des temps de 28, 90 et 337 jours.

6 Conclusion

Le benchmark, dont les résultats sont exposés dans le présent rapport, a consisté pour son coordinateur à sélectionner et analyser une publication présentant une expérience de carbonatation accélérée d'une pâte de ciment ; ceci pour en extraire des données/paramètres d'entrée (« inputs ») pour les modèles des différentes équipes participantes (au benchmark) : le CERIB, l'ESTP-Paris, le laboratoire GeM, l'IFSTTAR, le laboratoire LaSIE, et S. Pradelle & M. Thiéry. Ces données/paramètres d'entrée sont en fait les conditions expérimentales de l'expérience de carbonatation. Les résultats/mesures expérimentales effectués tout au long de l'expérience auront servi de points de comparaison/référence avec/pour les résultats des simulations (« outputs ») sur la base des inputs précités. La publication choisie fut le manuscrit de thèse de Mathieu Bertin, publié en 2017 (Bertin, 2017). Il présente plusieurs expériences ; celle qui fut choisie comme référence fut un test de carbonatation accélérée sur une pâte de ciment CEM I, à 20°C, sous une Humidité Relative (HR) de 63,2%, une concentration en CO₂ de 3%, et ayant duré 337 jours. La pâte de ciment était sous la forme d'une éprouvette cylindrique de 10 cm de longueur dont la surface latérale et une des deux surfaces cylindriques furent isolées de l'environnement (par des feuilles d'Al). Elle pouvait donc s'apparenter à un modèle 1D (1 Dimension) par lequel les fluides environnants (CO₂ et H₂O) entraient/sortaient sur l'une de ses extrémités (condition limite latérale à concentration en CO_{2(g)} et H₂O_(g) fixées). Les données/paramètres d'entrée furent : (i) le degré de saturation en eau (liquide) de la pâte (S_e ; sans unité) ; (ii) sa concentration en CH ([CH] ; g/g de ciment) ; (iii) sa perméabilité à l'eau (k_e ; m²) ; et (iv) une valeur de porosité à l'eau au cœur de l'éprouvette. Hors, des inputs nécessaires étaient manquants *i.e.* non exposés dans Bertin (2017) : (i) la concentration en CSH ([CSH] ; g/g de ciment) ; (ii) l'isotherme de désorption de H₂O caractéristique de la pâte ($S_e=f^\circ(HR)$) ; (iii) son coefficient de diffusion au CO_{2(g)} (m²/s). Et sa valeur de k_e a été jugée comme non fiable. Il a donc fallu (re)définir ces données/paramètres d'entrée. Un tableau de synthèse présente les données/paramètres d'entrées physico-chimiques (et les lois intégrant ces paramètres) pris en compte par chaque équipe.

L'exercice de modélisation a consisté à « faire tourner » une première fois les modèles à partir du set de données/paramètres d'entrée. Les profils mesurés de [CH] et de [CaCO₃] après 28 & 90 jours de carbonatation ayant été communiqués aux modélisateurs au préalable, il leur a été proposé de « caler »/faire « fitter » leurs simulations sur ces profils à 28 & 90 jours en jouant sur le(s) paramètre(s) de leur choix, et de recommencer les simulations au temps initial, ce jusqu'à 337 jours, en considérant (ou non) les paramètres ajustés.

Les profils 1D temporels simulés de $[\text{CaCO}_3]$ (concentration en calcite) et de « DoC » (« Degree of Carbonation » ; grandeur définie dans ce rapport), mis en regard avec les mesures expérimentales sont présentés dans le corps de ce rapport. Les profils 1D temporels simulés de $[\text{CH}]$, de S_e , de k_e , et de porosité à l'eau, mis en regard avec les mesures expérimentales, sont exposés en Annexe. Les grandeurs telles que la profondeur carbonatée et le rapport des variations molaires de calcite & de portlandite simulées mises en regard avec les mesures expérimentales sont également exposées en Annexe.

La profondeur carbonatée (épaisseur de la zone externe riche en CaCO_3) de la pâte à un temps donné est globalement bien reproduite par les modèles du CERIB, de l'IFSTTAR & du LaSIE alors que le modèle du GeM la surestime et celui de Pradelle & Thiéry la sous-estime. La surestimation par le modèle du GeM vient du fait de l'étalement du front de carbonatation qu'il simule alors que les autres modèles simulent des fronts « raides ».

Ce rapport expose également en première partie une présentation des modèles de chaque équipe participante au benchmark. Cette présentation commence par un résumé, puis, en Annexe, les principales équations/lois sont exposées de façon indépendante *i.e.* modèle par modèle. Enfin, la présentation des modèles s'achève par deux Tableaux synthétiques produits par le coordinateur.

Tous les modèles sont « numériques » *i.e.* basés sur des lois physico-chimiques diverses (transport en milieu poreux, transfert de H_2O entre gaz et liquide, et chimie du système Ca, Si, C(+IV)) résolues ensemble par une/des méthode/s numérique/s. Excepté celui de l'ESTP-Paris, que l'on peut qualifier de semi analytique-numérique, car il repose sur une solution analytique intégrant l'ensemble des phénomènes *i.e.* physique et chimiques, qui est résolue par une méthode numérique.

Sur le plan des processus chimiques dans le système $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, nous avons distingué les modèles qui utilisent des formulations « explicites » et ceux qui utilisent des formulations « implicites ». Les formulations explicites se basent sur les équilibres chimiques hétérogènes (gaz-eau ou eau-solide) ou homogènes (eau-eau) associés à leurs constantes thermodynamiques (fonction de la température). Les formulations implicites ne se basent pas sur les équilibres précités mais sont propres à chaque modèle. Bien souvent les formulations implicites décrivent les processus cinétiques. Les modèles du GeM et du LaSIE sont les seuls à prendre en compte la passivation de la portlandite par la calcite néo-formée.

Sur le plan des transferts de H_2O entre la phase liquide et la phase gazeuse, les modèles du CERIB, du GeM, de l'IFSTTAR et du LaSIE utilisent un isotherme de sorption/désorption de H_2O reliant S_e et HR ($S_e=f^o(\text{HR})$). Les modèles de l'IFSTTAR et du LaSIE utilisent un isotherme

dérivé de la relation de Van Genuchten (qui relie la saturation d'un milieu poreux et la Pression capillaire (P_c)). L'équation de Kelvin, utilisée par le modèle du GeM et du LaSIE, est quant à elle utilisée pour relier HR et P_c .

Vis-à-vis du composant CO_2 en phase gazeuse, il est à noter que tous les modèles ne prennent en compte son transport que par diffusion moléculaire. L'advection (régie par une perméabilité du matériau cimentaire au gaz et un gradient de pression partielle de CO_2) n'est pas prise en compte. PFLOTRAN (Lichtner et al., 2019), CRUNCHFLOW (e.g. Steefel et al., 2015) ou TOUGHREACT (e.g. Steefel et al., 2015), sont des exemples de logiciels de transport réactifs dits « multiphasiques-multicomposants » qui prennent en compte l'advection aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide aqueuse.

7 Références bibliographiques

- Bertin M. (2017) Impact du séchage au jeune âge sur la carbonatation des matériaux cimentaires avec additions minérales. Thèse de l'Université Paris Est Marne-La-Vallée.
- Cui D., Sun W., Banthia N. (2018) Use of tomography to understand the influence of preconditioning on carbonation tests in cement-based materials. *Cement and Concrete Composites* 88, 52-63.
- De Larrard T., Bary B., Adam E., Kloss F. (2013) Influence of aggregate shapes on drying and carbonation phenomena in 3D concrete numerical samples. *Computational Materials Science* 72, 1-14.
- Delmi M. (2005) Etude de l'hydratation et du couplage carbonatation-Echanges hydriques dans les mortiers et bétons. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Lichtner P. C., Hammond G. E., Lu C., Karra S., Bisht G., Andre B., Mills R. T., Kumar J., Frederick J. M. (2019) PFLOTRAN User Manual. <http://documentation.pflotran.org>.
- Mai-Nhu J., Sellier A., Rougeau P., Duprat F., Salta M. (2012) Numerical tool for durability assessment of concrete structures subjected to aggressive environment. *International Conference Durable Structures*.
- Mai-Nhu J. (2013) Corrosion des armatures du béton: couplage carbonatation/chlorures en présence des cycles hydriques. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.
- Miragliotta R. (2000) Modélisation des processus physico-chimiques de la carbonatation des bétons préfabriqués : prise en compte des effets de paroi. Thèse de l'Université de La Rochelle.
- Namouniara K., Turcry P., Aït-Mokhtar A. (2016) Measurement of CO₂ effective diffusion coefficient of cementitious materials. *European Journal of Environmental and Civil Engineering* Volume 20(10), 1183-1196.
- Papadakis V. G., Vayenas C., Fardis M. (1991a) Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *Acids Mater. J.* 88(4), 363-373.
- Papadakis V. G., Vayenas C. G., Fardis M. N. (1991b) Experimental investigation and mathematical modeling of the concrete carbonation problem. *Chem. Eng. Sci.* 46, 1333-1338
- Schmitt L. (2019), « Durabilité des ouvrages en béton soumis à la corrosion : optimisation par une approche probabiliste », Thèse de doctorat de l'université de Toulouse.
- Steeffel C. I., Appelo C. A. J., Arora B., Jacques D., Kalbacher T., Kolditz O., Lagneau V.,

- Lichtner P. C., Mayer K. U., Meeussen J. C. L., Molins S., Moulton D., Shao H., Simunek J., Spycher N., Yabusaki S. B., Yeh G. T. (2015) Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445-478.
- Thiéry M. (2005) Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Turcry P., Oksri-Nelfia L., Younsi A., Aït-Mokhtar A. (2014) Analysis of an accelerated carbonation test with severe preconditioning. *Cement and Concrete Research* 57, 70-78.
- Younsi A., Turcry P., Aït-Mokhtar A., Staquet S. (2013) Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. *Cement and Concrete Research* 43(1), 25-33.