Etude exploratoire de la carbonatation dans les mortiers modifiés polymères utilisés en couches minces

O. Omikrine-Metalssi[1], A. Aït-Mokhtar[1], A. Cauchois[2], N. Blanchard[2]

[1]LEPTAB, Université de La Rochelle, Av. M CREPEAU 17042 La Rochelle Cedex 1
[2]CSTB, 82 Av. J Jaurès, Champs-sur-Marne BP2, 77447 Marne-la-Vallée Cedex 2
oomikrin@univ-lr.fr, karim.ait-mokhtar@univ-lr.fr

RÉSUMÉ. *Le but de cette étude est d'explorer l'application de quelques méthodes d'investigation, utilisées habituellement dans les études du processus de carbonatation dans le béton et les mortiers classiques au cas des mortiers modifiés polymères (MMP). Les résultats obtenus montrent que l'analyse thermogravimetrique (ATG) est la méthode la plus complète pour cette investigation puisqu'elle fournit la quantité de $CaCO_3$ formée. Le couplage de cette méthode avec la pulvérisation à la phénolphtaléine permet d'optimiser l'investigation.*

ABSTRACT. *The aim of this work is to explore the applicability of some investigations techniques, usually used in studies of carbonation process in classical concrete and mortars to the case of polymer modified mortars. The results show that the thermogravimetric analysis (TGA), coupled to phenolphthalein spraying, is the most complete method for this type of investigation since it estimates the quantity of $CaCO_3$ formed. The coupling of this method with the phenolphthalein spraying allows optimising the investigation.*

MOTS-CLÉS : *Mortier modifié polymères, Carbonatation, ATG, MEB, Pulvérisation à la phénolphtaléine, Taux de $CaCO_3$.*

KEYWORDS: *Polymer-modified mortars, Carbonation, TGA, SEM, Phenolphthalein indicator, $CaCO_3$ rate.*

1. Introduction

La carbonatation se produit quand le CO_2 atmosphérique pénètre dans la structure poreuse du matériau cimentaire et réagit avec les composants du ciment pour former des carbonates de calcium $CaCO_3$. Cette réaction a plusieurs conséquences sur le matériau, entre autre l'apparition de fissures ainsi que du phénomène d'efflorescence à la surface des parois exposées au flux du CO_2.

Plusieurs travaux (Rafaï *et al*., 2002), (Papadakis *et al*., 1991), (Al-Akchar *et al*., 1998) et (Mirragliotta *et al*., 1999 et 2000) se sont penchés sur l'étude du processus de carbonatation dans des matériaux classiques (béton et mortiers) en utilisant différentes méthodes d'investigation, comme la pulvérisation à la phénolphtaléine, la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique(ATG), etc. L'objectif principal de ces études était la détermination du front de carbonatation dans le temps pour prévenir la corrosion des aciers dans le béton armé.

La littérature montre qu'il n'y a pas beaucoup d'études qui se sont focalisées sur la carbonatation des mortiers modifiés polymères. Le but de ce travail est d'évaluer l'applicabilité de quelques méthodes d'investigation de la carbonatation utilisées habituellement dans les cas des bétons et des mortiers ordinaires. L'objectif en est d'optimiser la méthodologie d'investigation du processus de carbonatation des mortiers modifiés polymères utilisés en couches minces de revêtement.

2. Matériaux et procédure expérimentale

2.1. *Matériaux*

Les échantillons ont été fabriqués en utilisant la composition type, utilisée dans le cadre des études du Consortium d'Etudes et de Recherches sur les Mortiers (CEReM) pour les mortiers modifiés polymères (Aït-Mokhtar et Omikrine, 2004). Les charges carbonates sont néanmoins remplacées par des charges siliceuses afin de ne pas "perturber" l'analyse du processus de carbonatation. Le ciment utilisé (300 kg/m^3) est de type CEM-I 52,5 R selon les normes européennes EN197-1. Le Tableau 1 donne sa composition chimique. Un sable siliceux fin a été utilisé (650 kg/m^3) : 0,15-0,35 mm, avec une surface spécifique de 152 cm^2/g et une densité réelle de 2,65. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau 2. Le filler siliceux a été ajouté avec une proportion de 50 kg/m^3. Le polymère ajouté était l'éther de cellulose (2,7 kg/m^3). Il est communément utilisé comme rétenteur d'eau. Enfin, le rapport E/C a été pris égal à 1.

Tableau 1. Composition chimique du ciment utilisé

Oxyde	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	SO_3	MgO	K_2O	Na_2O
% masse	19,70	63,67	2,35	5,20	3,22	2,65	0,71	0,15

Tableau 2. Composition chimique du sable utilisé

Oxyde	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	CaO	K_2O
% masse	> 99,7	< 0,028	< 0,120	< 0,032	< 0,030	< 0,035

Ces constituants ont été mélangés, puis coulés dans des moules de dimensions 160 x 40 x 10 mm. Après 24 heures, les éprouvettes ont été démoulées et recouvertes avec du papier aluminium adhésif en laissant une face libre pour assurer un transfert unidirectionnel du CO_2.

2.2. *Essais de carbonatation accélérée et conservations*

Après la fabrication, les éprouvettes ont été directement soumises à la carbonatation accélérée. La cellule conditionnée a un volume de 0,3 m^3. Le dispositif assure une concentration de CO_2 contrôlée (5 % dans cette étude). La température et l'humidité relative ont été maintenues constantes : 20°C et 65 %, respectivement.

Pour réaliser des comparaisons utiles avec des éprouvettes non carbonatées, des échantillons dits de référence ont été conservés après la fabrication dans une ambiance sans CO_2. L'enceinte de référence a un volume de 0,082 m^3, elle est maintenue sans CO_2 grâce à une solution au lait de chaux. Cette enceinte est maintenue aux mêmes température et humidité relative que la cellule de carbonatation.

2.3. *Méthodes d'investigation*

Trois méthodes d'investigation de la carbonatation ont été testées simultanément sur les éprouvettes conservées dans l'enceinte de carbonatation et de référence à différentes échéances de temps (Aït-Mokhtar et Omikrine, 2003).

2.3.1. *Test à la phénolphtaléine*

La phénolphtaléine a été pulvérisée sur la section perpendiculaire à la surface exposée à la carbonatation. Cette section est obtenue après découpage de l'éprouvette. Neuf mesures ont été prises à chaque échéance de mesure pour obtenir la profondeur moyenne de carbonatation ainsi que son écart-type.

2.3.2. *Investigation au MEB*

L'investigation au MEB est une technique utilisée pour l'identification des composants des matériaux à base de ciment. Elle est aussi utilisée pour la détermination du taux de carbonatation en calculant le pourcentage des cristaux de $CaCO_3$ formés moyennant des outils de traitement d'images (Detwiler *et al.*, 2001).

Les investigations au MEB ont été réalisées sur des échantillons partiellement carbonatés après avoir déterminé leurs fronts de carbonatation par la pulvérisation à la phénolphtaléine. Avant la visualisation, les surfaces des échantillons ont été "métallisées" avec une couche fine de carbone pour les rendre conductrices.

2.3.3. *Analyse thermogravimétrique*

Cette technique consiste à suivre la perte du poids en fonction de la température d'un matériau donné. On observe le phénomène de décarbonatation à partir d'une température de 600 °C, selon la réaction suivante :

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \qquad [1]$$

Afin de suivre l'évolution du taux de $CaCO_3$ dans le matériau en fonction du temps et de la profondeur, trois points ont été choisis :

- deux points fixés à 1 mm et à 9 mm respectivement à partir de la surface exposée,
- un troisième point variable avec le temps appelé “front de carbonatation”, préalablement déterminé suite à la pulvérisation à la phénolphtaléine.

Les mêmes tests ont été réalisés aux mêmes échéances sur les échantillons de référence à un point fixe correspondant à 1 mm de profondeur du bord exposé à l'ambiance.

3. Résultats et discussion

3.1. Cinétiques de carbonatation par la phénolphtaléine

Comme le montre la figure (1), la zone carbonatée des échantillons prend la coloration du mortier, alors que la zone saine prend une coloration rose. Le front qui sépare les deux zones est très net, ce qui montre la régularité des profondeurs de carbonatation de ce type de matériau. Les échantillons de référence prennent entièrement une coloration rose signifiant qu’ils ne sont pas carbonatés pendant le temps de conservation.

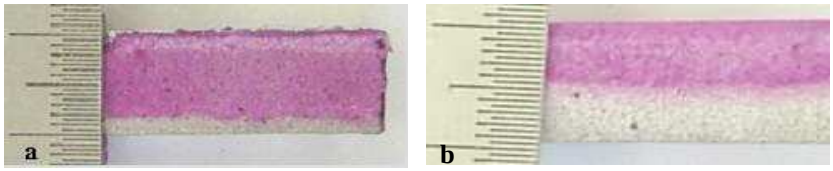

Figure 1. Fronts de carbonatation visualisés suite à la pulvérisation à la phénolphtaléine.

(Profondeurs de carbonatation : a : 1,5 mm; b : 5,0 mm).

La figure (2) présente l’évolution de la profondeur de carbonatation en fonction du temps d’exposition. Cette figure montre qu’au bout de 116 heures, les

échantillons atteignent leur carbonatation totale. Cette carbonatation rapide de nos éprouvettes est due essentiellement à la valeur importante du rapport E/C qui influe sur la porosité du matériau et par suite sur sa perméabilité (Baroghel-Bouny, 1994).

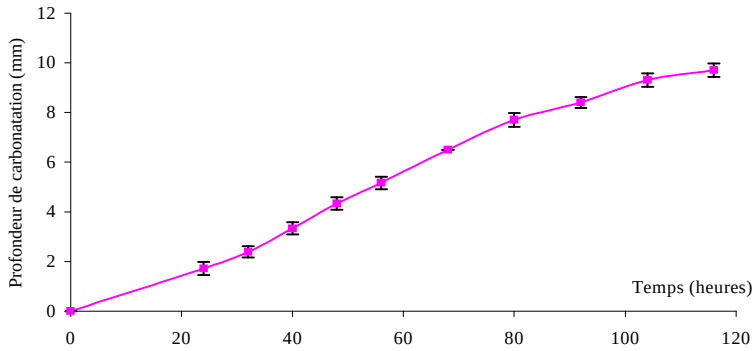

Figure 2. Profondeur de carbonatation en fonction du temps d'exposition au CO_2.

Globalement, ces résultats sont semblables à ceux obtenus par (Justnes *et al.*, 1995) dans une étude sur des matériaux similaires.

3.2. *Caractérisation par le MEB*

Les investigations par MEB ont été réalisées après 68 heures de carbonatation accélérée. A cette échéance du temps, la pulvérisation à la phénolphtaléine montre un front de carbonatation situé approximativement au milieu de la surface de l'échantillon. Des visualisations au MEB ont été réalisées sur chaque millimètre de la section de l'échantillon du côté exposé à la carbonatation jusqu'au bord. Etant donné la structure fine du matériau, un grossissement de 3500 fois a été pris (Figure 3).

Les images de la figure 3 montrent que les différentes zones ne sont pas nettes. Cela rend difficile la quantification par les analyses d'images des cristaux de $CaCO_3$ en fonction de la profondeur. Cependant, l'analyse qualitative reste possible comme le montrent les images a et b, où la haute quantité de $CaCO_3$ identifiée à la profondeur de 1 millimètre de la surface exposée de l'échantillon atteste d'une carbonatation bien avancée (Aït-Mokhtar et Omikrine, 2004).

Dans la zone située entre 6 et 9 mm, une faible quantité de cristaux $CaCO_3$ est observée, alors que la portlandite occupe presque la totalité de l'image. En outre, quelques aiguilles d'ettringite apparaissent aux alentours de la portlandite (images c et d).

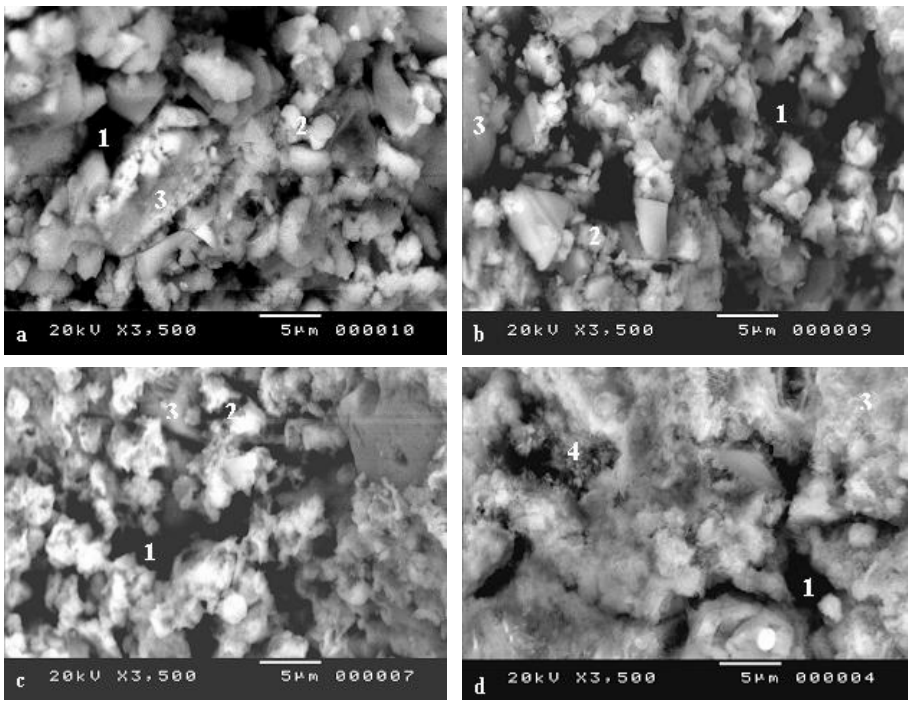

Figure 3. Images au MEB à différentes profondeurs de la surface exposée au CO_2
(a : 1 mm ; b : 3 mm ; c : 6 mm ; d : 9 mm)
(1 : Pores ; 2 : Cristaux de $CaCO_3$; 3 : Portlandite ; 4 : Ettringite)

3.3. *Caractérisation par l'ATG*

Les résultats des essais d'ATG réalisés sont présentés dans la figure 4.

On peut dire que le taux de $CaCO_3$:

- est constant au front de carbonatation, ce qui montre une forte corrélation entre la valeur du pH de la solution interstitielle et le taux de $CaCO_3$ obtenu par l'ATG,
- augmente avec le temps d'exposition à une profondeur de 1 mm jusqu'à sa stabilisation après 56 heures qui montre une carbonatation totale à cette profondeur,
- augmente en deux étapes à la profondeur de 9 mm : d'une façon progressive durant les 56 premières heures et d'une façon nette après cette échéance de temps. La première étape, qui montre une faible cinétique de carbonatation, pourrait être due à la pénétration progressive du CO_2 "non-consommé" par

les composés carbonatables en amont, et qui diffuse lentement dans le matériau. La deuxième étape, qui montre une forte cinétique de carbonatation, correspond à l'arrivée d'une haute concentration de CO_2 à cette profondeur, probablement après que les composés susceptibles de se carbonater le soient en amont,

- reste constant en fonction du temps dans les échantillons de référence. Par conséquent, ce $CaCO_3$ ne semble pas provenir d'une transformation de la portlandite ou de tout autre composé carbonatable, mais c'est un élément propre du matériau (Aït-Mokhtar et Omikrine, 2004).

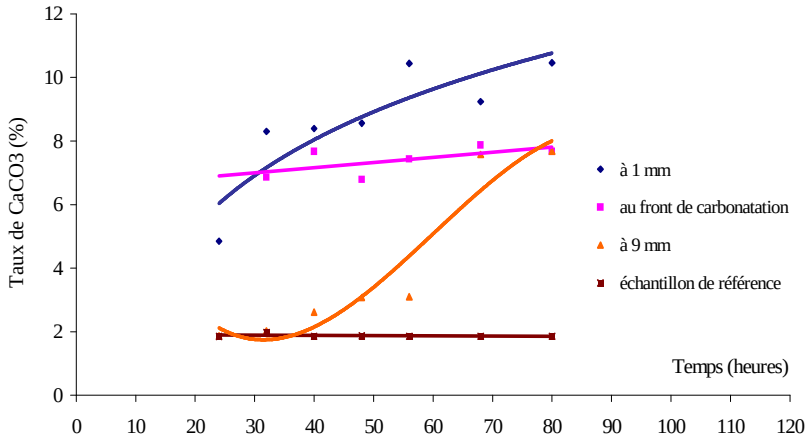

Figure 4. Variation du taux de $CaCO_3$ en fonction du temps de carbonatation pour différentes zones de mesure.

4. Conclusion

On note que les cinétiques de carbonatation sont plus importantes dans le cas des mortiers modifiés polymères testés que dans le cas des mortiers classiques. Cela est dû principalement à la porosité importante des MMP provoquée par un rapport E/C important et l'effet du polymère.

Trois méthodes d'investigation du processus de carbonatation ont été testées dans cette étude :

- la première est la pulvérisation à la phénolphtaléine qui permet de caractériser avec beaucoup de précision le front de carbonatation dans le cas du matériau étudié,

- la deuxième méthode concerne l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de déterminer le taux du carbonate de calcium $CaCO_3$ formé,
- la troisième méthode est la microscopie électronique à balayage (MEB) qui nécessite un travail de traitement d'images assez fastidieux avant de prétendre à une quelconque exploitation quantitative des images et de l'ampleur de la carbonatation. De plus, la visualisation du front de carbonatation reste difficilement envisageable par cette technique qui ne fournit en l'état que des résultats qualitatifs.

Enfin, les résultats montrent clairement que le couplage de la pulvérisation à la phénolphtaléine et l'analyse thermogravimétrique est la méthodologie la plus optimisée pour l'investigation de la carbonatation dans les mortiers modifiés polymères utilisés en couches minces.

5. Bibliographie

Aït-Mokhtar A., Omikrine-Metalssi O., "Carbonation in Cement-based Materials, Case of Polymer Modified Mortars", CEREM Annual Meeting, CSTB, Paris, 2003.

Aït-Mokhtar A., Omikrine-Metalssi O., "Carbonation in thin layered mortars", CEREM Annual Meeting, CSTB, Paris, 2004.

Al-Akchar N., Baroghel-Bouny V., Raharinaivo A., "Propagation du front de carbonatation dans les pâtes de ciment", 1ère Rencontre Internationale Sciences des Matériaux et Propriétés des Bétons –Toulouse, 5-6 mars 1998, p. 247-255.

Baroghel-Bouny V., "Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances", *Thèse de Doctorat*, ENPC Paris, 1994.

Detwiler B.J., Powers L.J., Jakobsen U.H., Ahmed W.U., Scrivener K.L. and Kjellsen K.O., "Preparing specimens for microscopy", *Concrete International*, Vol. 1, 2001, p. 51-58.

Justnes H., Reynaers T. and Van Zundert W., "Carbonation of Polymer Cement Mortars based on Latices and Polymer Powders", 8th International Congress on Polymers in Concrete, Oostende, Belgium, July 3-5, 1995, p. 227-232.

Miragliotta R., Rougeau P., Aït-Mokhtar A., Amiri O., "A methodology for predicting the advance of carbonation in concrete: influence of the microstructure of the skin layer on concrete carbonation kinetics", 16th BIBM International Congress, Venezia, Italy, 1999, p. 73-78.

Miragliotta R., Aït-Mokhtar A., Rougeau P., Dumargue P., "Concrete carbonation, a predicting methology of the front advance", Proceedings of the RILEM workshop on life prediction and aging management of concrete life, Cannes, France, 2000.

Papadakis V.G., Fardis M.N., Vayenas C.G., "Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonatation", ACI Materials Journal, Vol. 88, n° 4, 1991, p. 363-373.