

# Etude multi-échelles de la carbonatation des granulats de béton recyclés : nouvelles méthodes de caractérisation et modélisation

Farah KADDAH<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR 6183, Centrale Nantes – Université de Nantes - CNRS, 1 rue de la Noë 44321 Nantes, France.

## RESUME

En raison de la croissance démographique et de l'urbanisation, les besoins en matière de construction restent élevés et la déconstruction génère de grandes quantités de déchets de béton. Les granulats de béton recyclé (GBR) constituent une alternative pour la préservation des ressources naturelles et la réutilisation des déchets de déconstruction. Cependant, leurs propriétés limitent leur utilisation en substitution des granulats naturels (GN). La carbonatation des GBR est une technique envisagée afin d'améliorer leurs propriétés et valoriser leur utilisation dans les bétons. La caractérisation fine des GBR semble incontournable pour formuler les bétons de performances visées. Jusqu'à présent, les moyens permettant de caractériser les GBR et leur évolution suite à la carbonatation sont limités. De plus, en raison de la variabilité importante des GBR, certains essais normalisés ne sont pas compatibles avec les GBR. Le travail réalisé s'articule autour de deux axes : le premier concerne l'évaluation de l'effet de la carbonatation sur les propriétés des GBR. Une étude expérimentale multi-échelle est menée à cet effet, partant de l'échelle de la pâte, passant à l'échelle du mortier puis à l'échelle des GBR pour atteindre l'échelle du béton. En complément de la partie expérimentale, un modèle numérique visant à modéliser la carbonatation a été amélioré pour prendre en compte l'effet de la température sur les différents mécanismes de carbonatation ainsi que sa cinétique. Le deuxième axe concerne l'examen de certains protocoles normalisés destinés à caractériser les GN afin de vérifier leur fiabilité pour caractériser les GBR et la détermination du CO<sub>2</sub> fixé. Au-delà de l'examen des essais existants, une étude visant à développer de nouvelles méthodes prenant en compte l'importante hétérogénéité des GBR est également menée par des approches expérimentales et numériques.

**Mots-clefs** Carbonatation, CO<sub>2</sub> fixé, Durabilité, Microstructure, Modèle

## I. INTRODUCTION

La croissance démographique, le développement industriel et les activités de construction génèrent d'énormes quantités de déchets de démolition. En France, la part des déchets de construction correspond à plus de 200 millions de tonnes. Les déchets de béton représentent à eux seuls 17 millions de tonnes. Au niveau mondial, le secteur de la construction est un grand consommateur de ressources naturelles et la production globale a presque doublé, passant de 21 milliards de tonnes en 2007 à 40 milliards en 2014 (Tam et al., 2018). Cependant, dans certaines zones urbaines, un déficit critique en granulats naturels (GN) est observé. Dans cette optique, le recyclage des déchets de béton est plus que jamais nécessaire.

Par rapport aux GN, les GBR ont a priori une qualité moindre impactant ainsi les performances du béton. Sur cette base, leur réutilisation dans les bétons est définie dans la norme NF EN 206/CN et la proportion maximale est limitée dans le cas des bétons structuraux. L'amélioration de la qualité des GBR est souhaitable pour faciliter leur réutilisation dans les bétons de structure. Ces dernières années, l'adoption de la carbonatation accélérée pour améliorer la qualité des GBR a été proposée. Dans les conditions atmosphériques, la carbonatation du béton se produit mais elle est lente et non contrôlée. Cependant, la production du ciment s'accompagne d'importantes émissions de CO<sub>2</sub> et les fumées de cimenteries sont des gaz chauds et humides qui pourraient accélérer la carbonatation des GBR (projet national FastCarb).

Dans le but d'optimiser la substitution des GN par les GBR carbonatés dans les bétons, une caractérisation fine des GBR est indispensable pour formuler des bétons ayant les performances visées. Sur cette base, l'objectif de ce travail est d'assurer une meilleure caractérisation des GBR. Afin de présenter les travaux réalisés pour atteindre cet objectif, l'article suivant présentera en premier lieu l'intérêt de la carbonatation accélérée et les méthodes développées et améliorées pour caractériser les GBR. Par la suite, une étude visant à mieux comprendre l'évolution de la microstructure du mortier de GBR durant la carbonatation sera évoquée et enfin le travail de modélisation consistant à traduire la carbonatation accélérée à 20°C et 80°C sera présenté.

## II. VERS UNE MEILLEURE CARACTÉRISATION DES GBR

### A. Intérêt de la carbonatation accélérée des GBR

Pour caractériser les GBR et étudier l'effet de la carbonatation sur leurs propriétés, il est crucial de déterminer leur composition initiale et de suivre leur évolution au cours de la carbonatation. L'ATG fournit des données quantitatives sur la composition des matériaux cimentaires. Dans le cas des GBR, en raison de leur variabilité intrinsèque ainsi que de leur hétérogénéité, des questions se posent sur la représentativité et la fiabilité des résultats d'ATG. L'utilisation du four pourrait être une solution puisqu'il permet de caractériser un échantillon plus représentatif. Cependant, même dans le cas du four, des limites apparaissent. La fiabilité de l'utilisation du four pour évaluer la composition des matériaux cimentaires et la cohérence avec l'ATG ont été vérifiées sur des matériaux homogènes. Les résultats ont montré une dépendance à la vitesse de chauffe, à la procédure et à l'état initial de l'échantillon utilisé comme référence pour le calcul.

Après avoir validé la fiabilité du four sur des matériaux homogènes, une nouvelle méthode de complémentarité entre l'ATG et le four a été développée. L'objectif de cette méthode est de caractériser les GBR, un matériau dont la composition est a priori inconnue. Elle est validée sur des mortiers et bétons de composition connue, puis utilisée pour caractériser les GBR. Cette méthode consiste à analyser le matériau intact au four et broyé et tamisé à l'ATG. Pour l'analyse au four, l'échantillon peut être représentatif du matériau testé en fonction du creuset utilisé, alors que ce n'est pas le cas pour l'ATG. Pour une meilleure caractérisation lors de l'ATG, la moyenne de plusieurs analyses sera utilisée. En utilisant les résultats de la méthode de complémentarité, il devient possible d'estimer la quantité globale de CO<sub>2</sub> piégée par le GBR ou les matériaux modèles ainsi que la distribution de cette quantité entre la pâte et les GN comme le montrent la Figure 1 et la Figure 2. Le stockage du CO<sub>2</sub> dans les GN des GBR et des matériaux modèles demeure constant lors de la carbonatation. Quant au CO<sub>2</sub> stocké dans la pâte, une augmentation est observée lors de

la carbonatation. Cette augmentation est très significative pour les matériaux modèles (mortier) alors qu'elle est plus faible pour les GBR. Cette différence est due, d'une part, au pourcentage considérablement plus élevé de la pâte dans les matériaux modèles (37%) en comparaison avec les GBR (17%), et d'autre part à l'importante carbonatation naturelle initiale des GBR. Cette dernière diminue la capacité de fixation du CO<sub>2</sub> puisqu'une partie des hydrates carbonatables sera déjà carbonatée et entraîne le colmatage de la couche externe et ainsi gêne la diffusion du CO<sub>2</sub>.

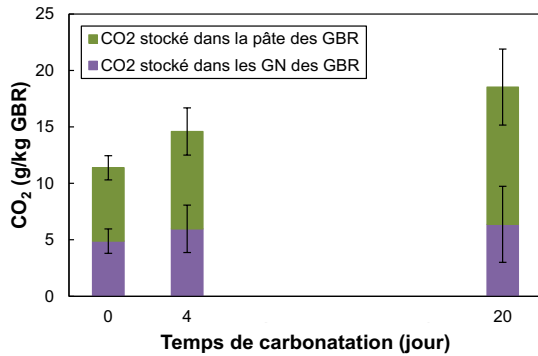


Figure 1 : Évolution de CO<sub>2</sub> stocké dans les GBR pendant la carbonatation

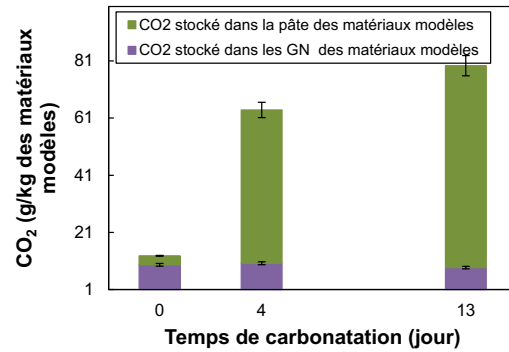


Figure 2 : Évolution de CO<sub>2</sub> stocké dans les matériaux modèles pendant la carbonatation

L'absorption d'eau définit l'une des propriétés intrinsèques des GBR. Elle a un effet significatif sur les propriétés du béton à fabriquer, surtout au jeune âge. En comparant l'évolution du temps nécessaire pour atteindre 80% de l'absorption finale entre les matériaux modèles et les GBR (Figure 3), nous observons un comportement différent au fur et à mesure que la carbonatation progresse. Ces évolutions sont bien observées dans les matériaux modèles alors que, pour les GBR, de petites variations sont enregistrées même sur une période de carbonatation plus longue.

Outre les méthodes permettant de mesurer les propriétés directement sur les granulats, comme l'absorption d'eau, celles permettant d'évaluer les propriétés mécaniques et de transfert sont relativement rares, d'où la nécessité d'utiliser des procédures de caractérisation indirecte pour les déterminer. Une nouvelle méthodologie est développée dans cette étude afin d'inverser des modèles d'homogénéisation et de les adapter pour déterminer les propriétés des granulats à partir des propriétés du béton. Deux modèles sont examinés : le modèle trispère développé par De Larrard et Le Roy (de Larrard and Roy, 1992), axé sur les propriétés mécaniques et différées du béton et le modèle multi-échelle développé par Achour et al (Achour et al., 2020) et axé sur les propriétés mécaniques et les propriétés de transfert. A titre d'exemple d'équation adaptée, l'équation ( 1 ) du modèle trispère permettant de déterminer le module d'élasticité du béton à partir de sa composition est inversée pour obtenir l'équation ( 2 ) permettant ainsi la détermination des propriétés des granulats. La Figure 4 montre l'évolution des propriétés mécaniques des GBR, estimées à partir des deux modèles inversés. Une légère amélioration est observée après la carbonatation. Il est à noter que les modèles inversés sont validés sur des GN dont les propriétés sont connues à partir des carottes de roches correspondantes.

$$E_B^{sans\ ITZ} = \left[ 1 + \frac{E_g - E_m^{sans\ ITZ}}{E_m^{sans\ ITZ} + (1 + f_g)\alpha_m(E_g - E_m^{sans\ ITZ})} f_g \right] E_m^{sans\ ITZ} \tag{1}$$

$$E_{gr} = \left[ 1 + \frac{E_B^{sans\ ITZ} - E_m^{sans\ ITZ}}{E_m^{sans\ ITZ} f_{gr} - (1 - f_{gr})\alpha_m(E_B^{sans\ ITZ} - E_m^{sans\ ITZ})} f_{gr} \right] E_m^{sans\ ITZ} \tag{2}$$

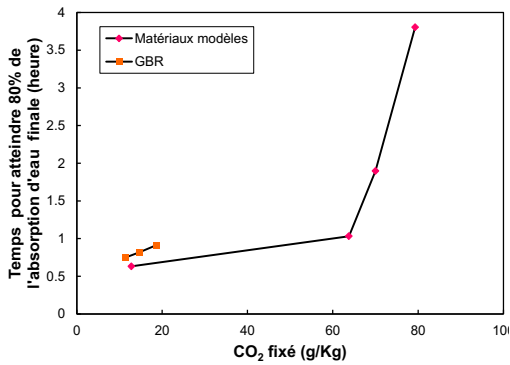


Figure 3 : Évolution du temps nécessaire pour atteindre 80% de l'absorption finale.

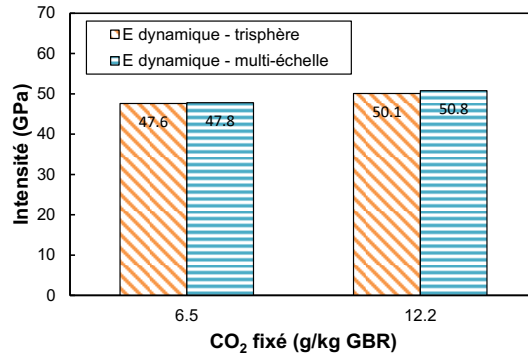


Figure 4 : Évolution des propriétés mécaniques des GBR après carbonatation, estimées par les modèles inversés

B. Influence de la carbonatation accélérée sur la microstructure

Pour cette étude, des échantillons cylindriques de pâte (Ø=20 mm ; h=50 mm) et de mortier (Ø=20 mm ; h=160 mm) sont utilisés. Ils sont élaborés à partir d'un ciment portland CEM I 52,5. Pour la préparation de la pâte, un rapport E/C de 0,4 est choisi afin d'éviter la ségrégation. Le mortier est élaboré avec des rapports ciment : sable : eau de 1 : 2,6 : 0,6. Tous les échantillons sont démoulés après 24 h et mis en cure humide de 180 jours à 23 ± 1 °C. L'objectif de cette cure prolongée est d'atteindre un degré d'hydratation élevé du mortier afin qu'il soit le plus représentatif possible du mortier des GBR. A l'issue de la cure humide, les éprouvettes subissent un préconditionnement afin de faciliter la diffusion du CO<sub>2</sub>. Sur la base des recommandations du Projet PERFDUB, les échantillons sont séchés à 40°C pendant 10 jours puis stockés pendant 17 jours supplémentaires dans une salle climatisée (T = 20 °C, HR = 55%). Les cylindres sont ensuite protégés au niveau de leurs bases afin que la carbonatation soit exclusivement radiale. Ensuite ils sont placés dans une enceinte climatique, régulée à la fois en température (T = 20 °C), en humidité relative (65% HR) et en concentration en CO<sub>2</sub> (15 %). Étant donné que la carbonatation des échantillons est bidimensionnelle (selon r et Θ), nous avons choisi de représenter la progression de la carbonatation par le paramètre PSC (Proportion de la section carbonatée) défini par le rapport entre la section carbonatée et la section totale.

$$PSC = \frac{\pi * (\varnothing^2 - (\varnothing - 2 * d)^2)}{\pi * \varnothing^2} * 100 \tag{3}$$

➤ Évolution des propriétés mécaniques microscopiques

L'essai de micro indentation est réalisé sur des échantillons de pâte pour s'affranchir de la présence de sable. Les échantillons sont caractérisés à différents temps de carbonatation. L'indenteur est initialement au centre de l'échantillon (X = 0 mm), puis se déplace vers le bord (X = 10 mm). Entre le centre et le bord, 102 indentations sont réalisées. La Figure 5 montre l'évolution de la dureté en fonction de la distance au centre à différents temps de carbonatation. Afin de comprendre cette évolution, des tests DRX (Figure 6) sont réalisés. Avant la carbonatation, la valeur de la dureté est presque constante sur tout le rayon. Après 3 jours de carbonatation, une augmentation graduelle est observée du centre vers le bord. Cette augmentation s'est produite parallèlement à la précipitation du CaCO<sub>3</sub> sous forme de calcite. La courbe obtenue après 6 jours

de carbonatation révèle une forte augmentation de la dureté sur le bord. Cette augmentation s'est produite parallèlement à la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  non seulement sous forme de calcite, mais aussi sous forme de vaterite et d'aragonite détectées par DRX. Les effets négatifs de l'augmentation de la dureté doivent également être soulignés : la coexistence de deux zones de modules élastiques différents pourrait favoriser l'apparition de microfissures dues au possible développement de contraintes de traction notamment dans la zone carbonatée plus fragile, lors du retrait de carbonatation qui sera évoqué par la suite.

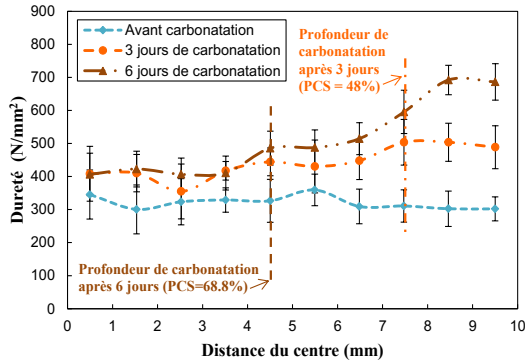


Figure 5 : Évolution de la microdureté de la pâte de ciment pendant la carbonatation.

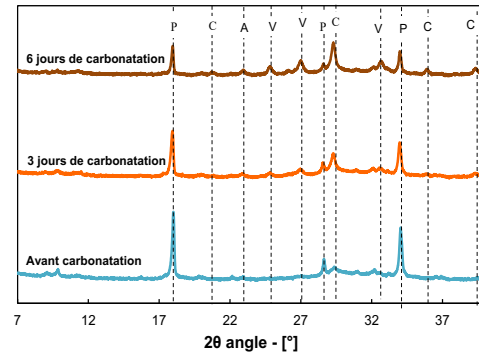


Figure 6 : Courbes de DRX de la pâte pendant la carbonatation.

➤ Évolution de la composition minéralogique

A partir des résultats d'ATG réalisées sur des échantillons de mortier à différents temps de carbonatation, la quantité restante de portlandite et la quantité de  $\text{CaCO}_3$  précipitée sont calculées et présentées dans la Figure 7. Pendant la carbonatation, la quantité de portlandite diminue rapidement et disparaît complètement après 8 jours, en parallèle la quantité de calcite augmente significativement. Des particules de calcite sont détectées par MEB après 1 jour de carbonatation (Figure 7). Après les 8 premiers jours, la quantité de calcite reste presque constante tandis que la quantité de deux autres polymorphes du  $\text{CaCO}_3$  (vaterite et aragonite) augmente.

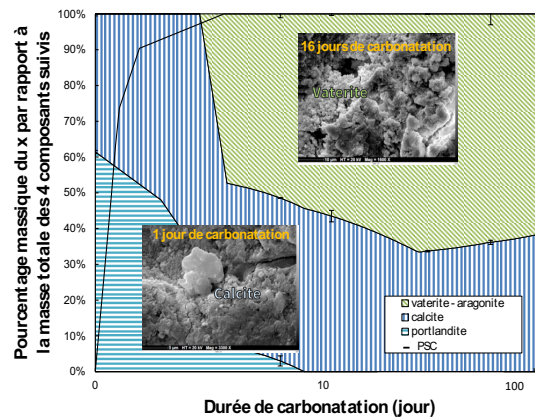


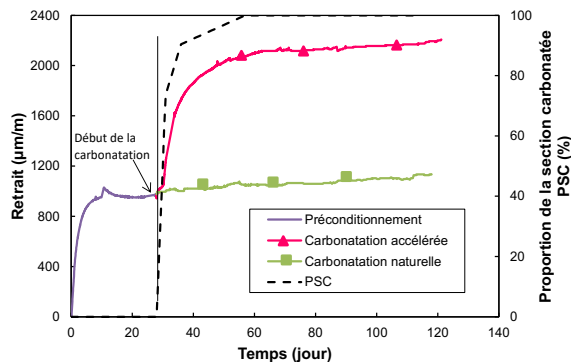
Figure 7 : Évolution de la répartition des masses des quatre composants (calcite, portlandite, vaterite et aragonite) au fur et à mesure de la carbonatation.

Le type de polymorphe de  $\text{CaCO}_3$  formé dépend du type d'hydrate carbonaté et du pH de la solution interstitielle. La carbonatation de la portlandite prédomine initialement. Elle permet de maintenir un pH basique de la solution interstitielle autour de 12,5. À ce stade, la précipitation de calcite prédomine. Au fur et à mesure de la carbonatation, la portlandite s'épuise et la

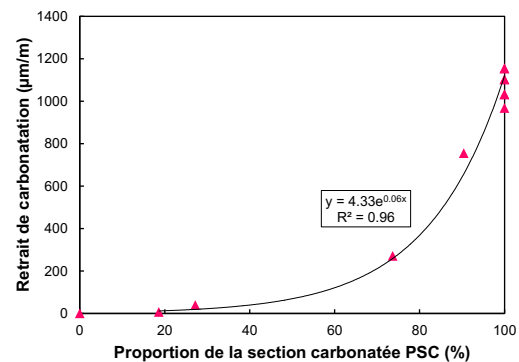
carbonatation des autres hydrates, notamment le C-S-H prédomine (Wang et al., 2019). Une diminution du pH de la solution interstitielle à moins de 9 aura lieu à ce stade et la formation d'autres polymorphes (vatérite, aragonite) devient majoritaire (Kaddah et al., 2022a).

#### ➤ Évolution du retrait de carbonatation

La Figure 8 présente le retrait de dessiccation et de carbonatation qui se produisent pendant le préconditionnement et la carbonatation. Après le préconditionnement, la courbe inférieure correspond au retrait du cylindre placé dans la salle climatisée (carbonatation naturelle), tandis que la courbe du haut correspond au retrait du cylindre subissant une carbonatation accélérée dans l'enceinte de carbonatation. A l'issue du préconditionnement, une stabilisation du retrait est observée dans la salle climatisée, tandis que dans l'enceinte de carbonatation, le retrait augmente significativement au début avant de se stabiliser par la suite. La différence entre les deux courbes après 27 jours peut donc être attribuée au retrait de carbonatation. Ce retrait est important et pourrait générer des fissures (Kaddah et al., 2022b). La Figure 9 montre l'évolution du retrait de carbonatation en fonction de la PSC. Ce dernier augmente légèrement lors du premier jour de la carbonatation au cours duquel la PSC augmente de 0 à 20%. Une augmentation plus significative est observée les jours suivants lorsque la PSC passe de 20 à 90% avant de commencer à se stabiliser. Notons que cet intervalle correspond également à la formation de vatérite et d'aragonite (Figure 7), issues de la carbonatation des C-S-H. Ces résultats confirment les hypothèses de la littérature qui suggèrent que le retrait de carbonatation résulte de la décalcification des C-S-H et sa polymérisation en gel de silice amorphe (Kangni-Foli et al., 2021).



**Figure 8 :** Retrait du mortier pendant le préconditionnement et la carbonatation.



**Figure 9 :** Retrait de la carbonatation en fonction de PSC

#### C. Optimisation de processus de carbonatation

Le modèle initial d'Achour (Achour, 2018) traduit, dans des conditions isothermes à 20 °C, le transfert couplé d'ions chlorure et de CO<sub>2</sub> dans un béton non saturé. Le travail réalisé a permis d'extraire la partie carbonatation et de l'améliorer en intégrant les effets de la température dans les différentes phénoménologies. A commencer par le transfert de chaleur ajouté au modèle puisque le modèle initial considère des conditions isothermes. Cette intégration a permis de modéliser l'évolution de la température aux différents points de maillage en fonction du temps. À partir de l'évolution obtenue, l'effet de la température est pris en compte dans le transfert hydrique et la diffusion du CO<sub>2</sub>. Pour finir, les temps caractéristiques de la réaction de dissolution de la portlandite ( $\tau_{CH}$ ) et de la carbonatation du C-S-H ( $\tau_{CSH}$ ) sont calibrés à partir des résultats expérimentaux aux deux températures étudiées. Outre les équations du modèle, l'effet de la

température est également pris en compte sur les paramètres d'entrée, tels que les isothermes de sorption-désorption, la viscosité de l'eau, la perméabilité, etc. Les modifications apportées aux équations du modèle sont détaillées dans le chapitre 3 de la thèse (Kaddah, 2022). Le modèle a été validé en comparant ces résultats avec des résultats expérimentaux à 20 °C et 80 °C (Figure 10). Pour vérifier si ce modèle est sensible à l'effet de la température sur le transfert d'eau et par conséquent sur la carbonatation, des simulations sont réalisées. Ces simulations consistent à déterminer la quantité de CO<sub>2</sub> fixée en modifiant le taux de saturation initial du mortier à 20 °C et 80 °C. La Figure 11 montre l'évolution de la quantité de CO<sub>2</sub> stockée dans le mortier après 24 heures de carbonatation en fonction du taux de saturation initial.

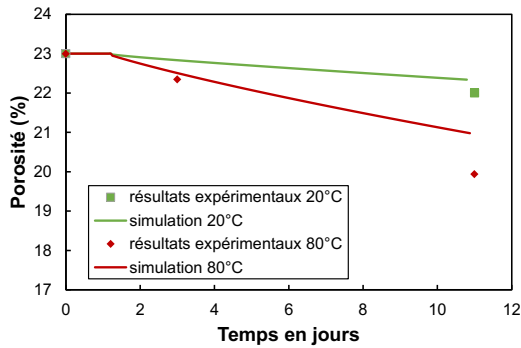


Figure 10 : Évolution de la porosité pendant la carbonatation à 20 °C et 80 °C.

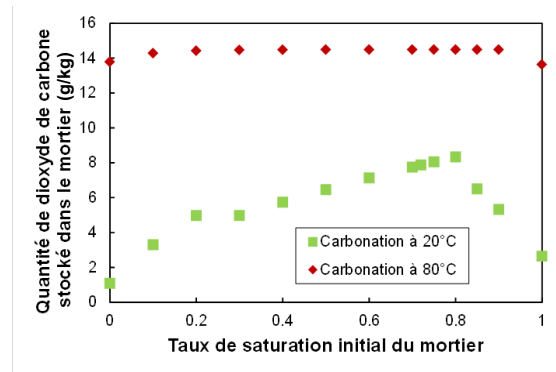


Figure 11 : Évolution de la quantité de CO<sub>2</sub> fixé pendant 24 heures de carbonatation à 20 °C et 80 °C.

Une première observation est que quel que soit le taux de saturation initial, la courbe de carbonatation à 20 °C est inférieure à celle à 80 °C. Il est nécessaire de rappeler que l'humidité relative extérieure est fixée à 65%. Dans ces conditions hydriques, une augmentation de la température de 20 °C à 80 °C accélère la cinétique de carbonatation quel que soit le taux de saturation initial du mortier. L'allure de la courbe à 20 °C est différente de celle à 80 °C : un pic est clairement visible à 20 °C pour un taux de saturation initial autour de 0,8 alors qu'à 80 °C, le taux de saturation initial ne semble pas avoir d'effet sur le stockage de CO<sub>2</sub>. La Figure 12 montre l'évolution du taux de saturation dans le mortier **initialement saturé** pendant 24 heures de carbonatation à 20 °C et 80 °C respectivement. Il semble que pour l'échantillon carbonaté à 20°C, il est encore largement saturé en eau après 24 heures de carbonatation alors qu'à 80 °C, moins de 8 heures suffisent pour atteindre un état hydrique largement désaturé. Ainsi, il ne semble pas essentiel d'imposer un état initial de saturation du mortier avant la carbonatation à 80 °C.

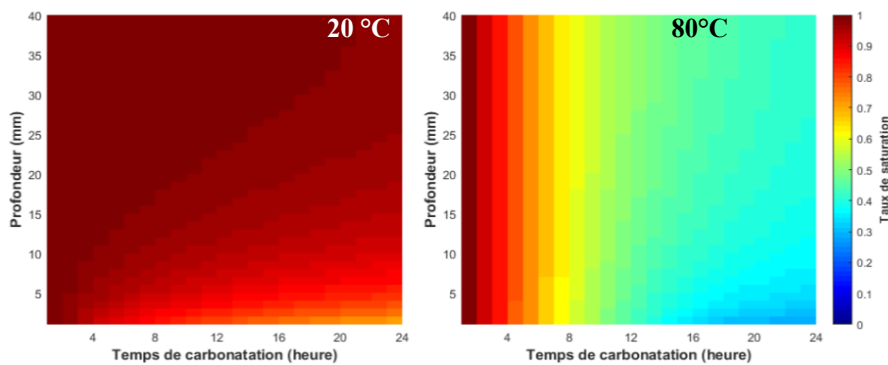


Figure 12 : Évolution spatio-temporelle du taux de saturation pendant 24 heures de carbonatation.

## CONCLUSION

Cet article étudie le traitement des GBR par carbonatation accélérée pour améliorer leurs propriétés et stocker le CO<sub>2</sub>. Son objectif principal est d'assurer une meilleure caractérisation des GBR carbonatés afin de valoriser et de maîtriser leur utilisation dans le béton. Cet objectif s'appuie d'une part sur une meilleure compréhension du phénomène de carbonatation accélérée et d'autre part, sur le développement de nouvelles méthodes de caractérisation qui tiennent compte de l'hétérogénéité des GBR et leur particularité liée au mortier fixé. Les résultats montrent qu'à l'échelle de la microstructure, deux étapes principales peuvent être distinguées lors de la carbonatation : la carbonatation de la portlandite prédomine dans un premier temps, puis celle du C-S-H entraînant un retrait de carbonatation important. La carbonatation entraîne également une diminution de la porosité et de l'absorption d'eau des GBR, une amélioration des propriétés mécaniques et une augmentation de la résistance à la diffusion d'agents extérieurs. Afin de suivre l'évolution des GBR lors de la carbonatation, l'analyse au four est combinée à l'ATG pour développer une nouvelle méthode de caractérisation et caractériser une quantité représentative de GBR. Enfin, une nouvelle méthodologie consistant à inverser et adapter des modèles d'homogénéisation est développée pour mieux caractériser les GBR et suivre leur évolution après carbonatation, notamment au niveau de propriétés difficiles à mesurer directement sur les GBR telles que le retrait, le module d'élasticité et les propriétés de transfert.

**Acknowledgements:** This work is supported par the National project ANR CO2NCRETE

## REFERENCES

- Achour, M., 2018. Modélisation du couplage carbonatation – chlorures et étude multiéchelle de l'influence des granulats sur la diffusivité dans les bétons. thèse de l'École centrale de Nantes.
- Achour, M., Bignonnet, F., Barthélémy, J.-F., Rozière, E., Amiri, O., 2020. Multi-scale modeling of the chloride diffusivity and the elasticity of Portland cement paste. *Constr. Build. Mater.* 234, 117124. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117124>
- de Larrard, F., Roy, L., 1992. Relation entre formulation et quelques propriétés mécaniques des bétons/ hautes performances. *Mater. Struct.* 12.
- Kaddah, F., 2022. Etude multi-échelle de la carbonatation des granulats de béton recyclé : nouvelles méthodes de caractérisation et modélisation. thèse de l'École centrale de Nantes.
- Kaddah, F., Ranaivomanana, H., Amiri, O., Rozière, E., 2022a. Accelerated carbonation of recycled concrete aggregates: Investigation on the microstructure and transport properties at cement paste and mortar scales. *J. CO2 Util.* 57, 101885. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2022.101885>
- Kaddah, F., Ranaivomanana, H., Amiri, O., Rozière, E., 2022b. Evolution of the microstructure and shrinkage of recycled aggregates during accelerated carbonation 40.
- Kangni-Foli, E., Poyet, S., Le Bescop, P., Charpentier, T., Bernachy-Barbé, F., Dauzères, A., L'Hôpital, E., d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., 2021. Carbonation of model cement pastes: The mineralogical origin of microstructural changes and shrinkage. *Cem. Concr. Res.* 144, 106446. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106446>
- Tam, V.W.Y., Soomro, M., Evangelista, A.C.J., 2018. A review of recycled aggregate in concrete applications (2000–2017). *Constr. Build. Mater.* 172, 272–292. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.240>
- Wang, D., Noguchi, T., Nozaki, T., 2019. Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials. *J. Clean. Prod.* 238, 117980. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117980>