

Vers une démarche de valorisation des fines de bétons recyclés dans des liants hydrauliques : Effets de leur procédé d'obtention sur leurs propriétés.

Nestelhut Quentin¹, Braymand Sandrine², Bouchenafa Othmane¹, Boukhelf Fouad¹, Florence Céline¹

¹ Institut de Recherche, ESTP, 28 avenue du Président Wilson, 94234 Cachan, France

² ICUBE, UMR 7357, Université de Strasbourg, CNRS, Illkirch, Cedex, France

RESUME Dans cette étude, des fines de granulats de béton recyclé (GBR) ont été étudiées en vue d'une utilisation en tant que matériau de substitution au ciment. L'étude propose de comparer, pour un même matériau initial (GBR), d'une part des fines issues d'un simple tamisage, d'autre part des fines issues d'un broyage dit "conventionnel" (broyeur à boulet), et enfin des fines broyées à haute énergie conduisant à une activation thermomécanique. Une caractérisation physico-chimique des poudres obtenues a été effectuée dans un premier temps avant de les incorporer à des mortiers normalisés constitués des liants mixte ciment-fines avec un taux de remplacement de 50%. Les premiers résultats de cette étude ont montré l'intérêt d'étudier le profil granulométrique des FBR produites en fonction du traitement appliqué (en valeur non cumulées) et de corrélérer ce profil aux analyses physico chimiques, plus particulièrement à l'évolution de la quantité de portlandite, de CSH, d'ettringite et à la modification de la forme du polymorphe de CaCO_3 . Il ressort cependant de l'étude une tendance à obtenir de meilleurs résultats pour les FBR traités par un broyage à haute énergie.

Mots-clefs : fines de bétons recyclés, substitution ciment, broyage haute énergie, économie circulaire

I. INTRODUCTION

La production annuelle du béton dépasse les 6 Gm³ à l'échelle mondiale et les 620 Mm³ à l'échelle européenne (Miller et al., 2016). En France, la production de béton s'élève à plus de 21 M tonnes/an en 2019. Cette production substantielle qui contribue à l'industrie de la construction du pays, génère, pour la seule filière de la préfabrication, un chiffre d'affaires de 3.3 Mds € et plus de 19000 d'emplois directs selon la Fédération Française de l'Industrie du Béton (FIB, 2017).

Cependant, malgré ses qualités en termes de résistance mécanique, de durabilité et de prix, les émissions de gaz à effet de serre (GES) du béton restent fortement dépendantes de la production de clinker, qui compose le ciment en proportion variable. En effet, la production d'une tonne de clinker en France émet 880 kgCO₂éq (Rapport France Strategie, 2023), ce qui correspond à une émission moyenne au niveau ciment de 614 kgCO₂ éq /tonne, ces émissions variant de 199 à 752 kgCO₂éq selon la composition du ciment (France Ciment, 2023). Au niveau du béton, la valeur

moyenne pour des ciments CEMII (ciments les plus couramment utilisés) est de 210 kgCO₂éq / m³ de béton sans armatures (Ifpeb, 2020).

Dans une démarche d'économie circulaire, l'utilisation de déchets de démolition pour la production de béton, contribue à répondre aux besoins de la construction durable. Le projet national Recybeton 2012-2018 (de Larrard, 2019) dont les objectifs étaient d'apporter des connaissances scientifiques pour améliorer le recyclage du béton dans le béton a proposé des recommandations pour la formulation des nouveaux bétons contenant des granulats de bétons recyclés (GBR) et/ou des fines de bétons recyclés (FBR). Dans la continuité de ces recommandations, la nouvelle norme béton (NF EN 206+A2/CN, 2021), entrée en vigueur en novembre 2022 autorise désormais de remplacer, selon la classe d'exposition du béton, jusqu'à 30% et 60% de sable et de gravillon respectivement.

Par ailleurs, la valorisation des FBR a été étudiée dans le projet Interreg NWE (Nord West Europe) SeRaMCo (Secondary Raw Materials for Concrete Precast Products) (Krouer et al., 2020) dont l'objectif était de démontrer qu'il était techniquement et économiquement possible de produire des bétons préfabriqués à partir de déchets de construction et de démolition recyclés. Dans ce projet, la valorisation des fines n'était envisagée qu'en tant qu'incorporation de 5 à 15 % dans le cru cimentier (Krouer et al., 2020). Les synthèses de clinker en laboratoire sur ces matériaux recyclés conduisent à une calcination des crus et une composition du clinker légèrement affectées, probablement en raison de leur composition minéralogique (teneur en quartz et en feldspath). Le taux d'incorporation maximal se situe entre 10 et 20 %. Ces ciments ont ensuite été incorporés dans de nouveaux bétons ordinaires et à haute performance dans le cas d'applications à l'échelle industrielle (Krouer et al., 2022). De légères différences dans les propriétés mécaniques et de durabilité lorsque des ciments recyclés sont utilisés ont été observées.

Le cas de l'utilisation des FBR comme constituant principal du ciment, c'est-à-dire en ajout au clinker avant broyage du mélange, a également été étudié, notamment dans le cadre du projet national Recybeton. Différentes proportions de fines ont été testées (entre 9 et 25%) et les résultats des essais sur pâte de ciment ont été comparés à ceux obtenus sur un ciment portland au calcaire normalisé (CEM II/A-LL). Il en ressort que les fines de béton recyclé ne se comportent pas tout à fait comme un filler inerte, qu'une certaine activité liante peut être mise en évidence à partir de 28 jours. L'utilisation de ces fines dans le mortier peut entraîner des résistances à la compression inférieures à celles du mortier de référence, mais la résistance peut s'améliorer avec le temps grâce à la réaction pouzzolanique (de Larrard, 2019).

Chung-Hao Wu et al. (Wu et al., 2023), s'est également intéressé à ce cas et a montré que le broyage des FBR nécessite moins d'énergie que celui du calcaire naturel en raison de la nature poreuse et de la faible résistance à l'adhérence de la pâte de ciment vieillie. Ceci est une contribution supplémentaire à la baisse de l'impact environnemental lié à la fabrication du ciment.

L'ensemble des travaux et projets réalisés sur ce sujet (utilisation de FBR en substitution du ciment ou en tant que constituant du ciment) a également conduit à la publication d'une nouvelle norme sur les ciments (NF EN 197-6, 2023) entrée en vigueur en juin 2023, qui couvre les ciments contenant des FBR. Le taux de substitution de clinker par les FBR varie entre 6-35% selon la famille et la classe de ciment.

En vue de diminuer davantage l'impact environnemental des bétons en augmentant la proportion de FBR dans les ciments, des travaux de recherche ont été menés sur différents types de prétraitements (notamment thermique, chimique, mécanique, ...) de ces ajouts.

Dans les travaux de Wang et al. (Wang et al., 2018), un liant recyclé a été produit par cuisson d'une pâte de ciment âgée de 2 ans à 4 températures différentes (120 °C, 450 °C, 750 °C et 1 150 °C), suivie d'un broyage. Les températures choisies sont les températures caractéristiques des phases minérales identifiées au cours d'une analyse ATG réalisées sur l'ancienne pâte de ciment. La résistance à la compression la plus élevée a été obtenue pour les fines traitées à 450 °C, elle est similaire à celle d'une pâte de ciment de référence. Cependant la maniabilité est fortement réduite.

De plus, afin de mieux comprendre la régénération de l'hydraulité des FBR consécutive à ces traitements, Abidar et al. (Abidar et al., 2023), a étudié l'impact du traitement thermique sur une des phases du ciment, le C₃S (alite). Après hydratation et durcissement de cette phase pure, le produit formé a été broyé puis chauffé à différentes températures comprises entre 400 °C et 800 °C. Les analyses physico-chimiques réalisées montrent l'apparition de C₂S (belite) pour un traitement thermique supérieur ou égal à 600°C et cette phase devient majoritaire pour un traitement à 800°C. L'hydratation de ce liant régénéré conduit à la formation de Portlandite et de Calcite, ainsi que de nouveaux CSH, ce qui semble montrer la faisabilité de régénérer l'hydraulité des FBR par traitement thermique.

Enfin, le procédé d'activation thermomécanique par broyage à haute énergie a également été testé pour améliorer les propriétés liantes des FBR. Grâce à une série de chocs mécaniques successifs dans les bols de broyage, ce procédé permet d'obtenir des matériaux sous forme de poudres de taille micrométrique, avec des cristallites de taille nanométrique, créant ainsi des structures spécifiques ayant des propriétés particulières (Bouchenafa et al., 2023; Zerzouri et al., 2022, Zerzouri et al., 2021). Ce procédé a ainsi été appliqué pour le pré-traitement des FBR (Bouchenafa et al., 2023, désigné mécanosynthèse par les auteurs). Une étude paramétrique a été menée afin d'optimiser le temps et la vitesse de rotation de l'activation mécanique. Les résultats d'essais mécaniques sur pâtes de liant (50%CEM I/50% FBR traitées) montrent une augmentation de la résistance par rapport aux mesures réalisées sur pâtes de liant (50%CEM I/50% FBR non traitées). L'ensemble des analyses réalisées sur les FBR traitées indique que l'amorphisation de la Portlandite et la formation de quartz et de calcite augmentent avec la vitesse de rotation et le temps de broyage.

Dans ce contexte de valorisation des FBR et d'une diminution de l'impact environnemental des ciments tout en contribuant à développer une filière d'économie circulaire pour les bétons, l'étude présentée ici (réalisée dans le cadre d'un projet de master) envisage leur utilisation en tant que matériau de substitution au ciment avec un taux de remplacement de 50%. Ce liant ciment + fines (CF) est utilisé in fine dans la mise en œuvre et la caractérisation de mortiers normalisés. L'étude propose de comparer, pour un même matériau initial (GBR), la substitution par (1) des fines issues d'un simple tamisage, (2) des fines issues d'un broyage dit "conventionnel" (broyeur à boulet), (3) des fines broyées à haute énergie conduisant à une activation thermomécanique. Dans ce travail l'appellation activation thermomécanique a été préférée à mécanosynthèse pour insister sur le procédé de traitement plutôt que le phénomène possible en découlant. L'étude porte sur la comparaison des propriétés physico-chimiques des fines et la caractérisation des mortiers normalisés constitués de ces liants CF.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériaux

1. Origine des fines

Les fines de granulats recyclées (FBR) de l'étude proviennent d'un prélèvement sur stock des granulats de bétons recyclés (GBR) utilisés lors du projet national FastCarb (FastCarb, 2023).

Ces GBR ont été produits en novembre 2019 à partir de bétons résiduels, provenant de retours de camions en centrales BPE de la région Lyonnaise. Deux fractions initiales de GBR ont été produites : des sables 0/4 mm et des gravillons 4/16 mm. Les GBR produits ont été stockés en big bag puis envoyés aux partenaires du projet FastCarb en avril 2021. Les sables 0/4 mm utilisés dans le cadre cette étude ont été conservés en extérieur sur le site du laboratoire ESTP dans les big bag jusqu'au prélèvement pour la production des fines.

2. Procédés d'obtention des fines

Après prélèvement sur stock, les sables de granulats recyclés 0/4 mm (SBR) ont été séchés en étuve à 60°C jusqu'à stabilisation de la masse ($< 1\%$ de variation massique sur 24h) puis conservés au sec en vue de la préparation des fines. Les SBR secs ont été tamisés pour obtenir les trois classes granulaires suivantes : 0/0,063 ; 0,063/1 ; 1/4 mm. Une tamiseuse automatique par vibration de laboratoire a été utilisée pour cette étape (EML Haver 315 digital plus). Un quartage suivant la norme dédiée (NF X 31-100, 2020) a été effectué pour chacune des trois classes granulaires avant de produire des fines afin de réaliser les essais de caractérisation des matériaux sur des matériaux homogénéisés. Les matériaux sont ensuite stockés au sec dans des sacs plastique, afin de limiter un maximum le processus de carbonatation naturelle, puis conservés en armoire dans une pièce à température régulée à $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Sur la base des trois classes granulaires sélectionnées plusieurs procédés d'obtention des fines ont été effectués :

- Prélèvement directement sur fraction tamisée (cas des 0/0,063 uniquement).
- Broyage dit "conventionnel" par broyeur à boulets (sauf sur 0/0,063).
- Broyage à haute énergie par un broyeur planétaire à billes. (Directement sur les classes granulaires sélectionnées ou après un premier broyage conventionnel)

Le broyage à boulets a été réalisé dans un broyeur à tambour Retsch TM 300 : env. 1700 g de matériaux ont été broyés dans un tambour de 10 litres à une vitesse de 80 RPM pendant 30 minutes, environ 285 boulets pour une masse totale de 20 kg.

Le broyage à haute énergie a été réalisé dans un broyeur Retsch PM400 (Fig. 1.) : 200 g de matériaux par jarre ont été broyés à une vitesse de 400 RPM pendant 15 minutes, avec 8 billes de 80g.

A la sortie des broyeurs à boulet (broyage "conventionnel") et planétaire (broyage "haute énergie"), un contrôle de la granulométrie est effectué, les éléments résiduels de granulométrie supérieure à 0,5 mm sont retirés (même pour les fines de fraction initiale 0/0,063, une agglomération se produit lors du broyage), les fines utilisées par la suite ont alors une granulométrie 0/0,5 mm. Ces procédés d'obtention des fines sont synthétisés Fig. 2.



FIGURE 1. Broyeur planétaire à bille – 4 jarres

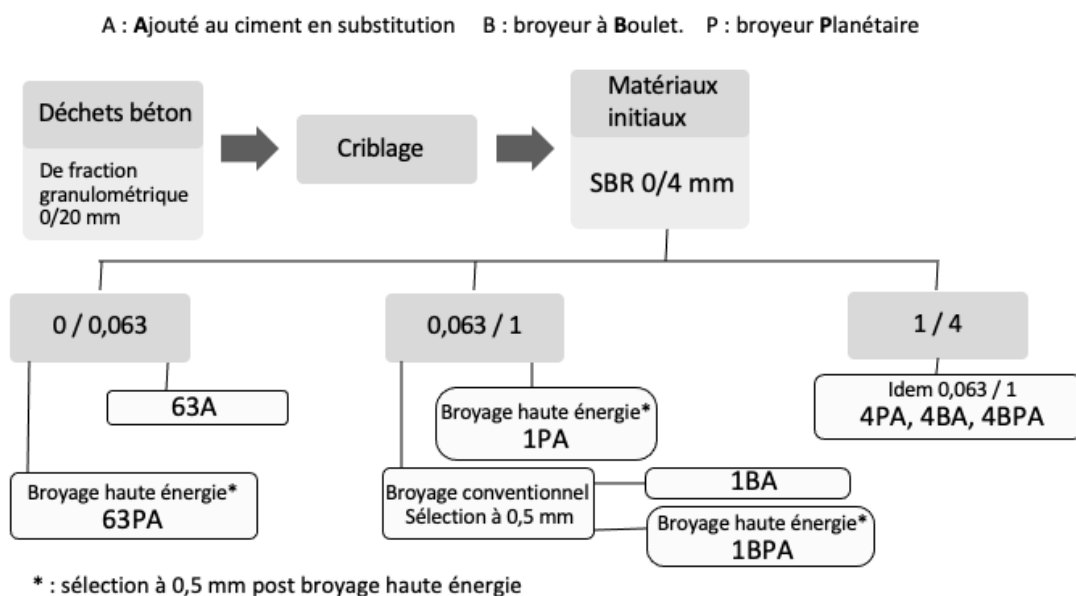


FIGURE 2 Procédés d'obtention des fines

3. Mise en œuvre des mortiers

Un mortier de référence composé de ciment CEM I 52.5 N et des mortiers composés d'un mélange de 50% de ciment et de 50% de fines pour chacune des fines élaborées précédemment ont été mis en œuvre selon la norme NF EN 196-1. Pour le mortier composé des fines 63A, il a été nécessaire d'ajouter un superplastifiant (dosage à 0,5%), afin de garantir une ouvrabilité satisfaisante.

B. Méthodes

La distribution des tailles de particules des FBR (analyse granulométrique) est déterminée par diffraction laser par voie humide en utilisant l'appareil LS 13 320 XR (Beckman Coulter). L'éthanol est utilisé comme solvant dispersant avec un rapport de poudre/solvant=1/20. L'essai a été répété sur 3 échantillons au minimum. Les courbes granulométriques présentées Fig. 5. sont une moyenne des courbes granulométriques obtenues sur chaque répétition, soit en distribution soit en valeur cumulée, l'écart type est également représenté.

La masse volumique absolue des FBR est déterminée par le pycnomètre à hélium en utilisant l'appareil Ultrapyc 5000 (Anton-Paar) avec un protocole normalisé (NF P15-435, 2021). Trois mesures successives sont moyennées dans les résultats présentés.

La composition chimique est déterminée par fluorescence des rayons X en utilisant un spectromètre de fluorescence X de type S2 Ranger (Bruker) ; il comprend un détecteur XFlash SDD (Silicon Drift Detector) et un émetteur de rayons X. Les échantillons analysés sont des pastilles réalisées par pressage à 0,6 MPa d'un mélange de 2 g de cire et 10 g de produit à analyser.

Une identification des phases minérales par diffraction aux rayons X (DRX) a été réalisée sur un diffractomètre aux rayons X de type D2 Phaser (Bruker) muni d'un tube de rayons X en cuivre Cu-K α ($\lambda=1.54$ Å). Les échantillons ont été analysés dans une plage angulaire 2θ comprise entre 5 et 75° avec un pas de 0.02 toutes les 0.1 s. L'évaluation des résultats est basée sur les données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF4 (Powder Diffraction File) en s'outillant du logiciel DIFFRAC.EVA™.

Une analyse thermogravimétrique (ATG/DTG) a été réalisée à l'aide de l'instrument Mettler-Toledo TGA/SDTA 851 pour évaluer la teneur en eau liée physiquement et chimiquement, la teneur en portlandite et la teneur en calcite dans les différentes poudres testées. Une vitesse de chauffage de 10 °C/min entre 25 et 1000 °C a été utilisée, et entre 30-35 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en alumine. La régulation du gaz de purge de l'échantillon est basée sur un flux d'azote de 40 ml/min pour éviter la contamination de l'environnement de l'échantillon et de 70 ml/min dans la chambre du four. Les analyse ATG ont été réalisées sur tous les échantillons dans un deuxième temps (quelques mois après les analyses précédentes). Les échantillons avaient été conservés au sec dans des sacs plastiques de façon à limiter une carbonatation naturelle.

Les résistances mécaniques des mortiers mis en œuvre sont déterminées par la réalisation d'essais normalisés en traction par flexion 3 points puis en compression sur éprouvettes prismatiques 4*4*16 cm aux échéances de 1, 7 et 28 jours (NF EN 196-1, 2016).

III. RESULTATS & DISCUSSION

A. Caractérisation des FBR

Les résultats des essais de mesure de la masse volumique réelle au pycnomètre sont présentés Fig.3. La masse volumique réelle des éléments fins issus respectivement des classes granulaires 0/0,063, 0,063/1 et 1/4 mm croît avec l'augmentation de ces classes granulaires indiquant une proportion plus importante de matière issues des granulats parents et moindre de pâte de ciment. En effet la pâte de ciment a une masse volumique plus basse (souvent autour de 2,3 g/cm³) que celle des granulats naturels (souvent autour de 2,7 g/cm³). Le broyage augmente systématiquement la masse volumique des fines, et ce quel que soit le type de broyage, ce qui semble indiquer une réduction de la porosité de la pâte. Le broyage haute énergie conduit à une augmentation plus marquée de la masse volumique.

Que les matériaux aient été soumis ou non à un broyage conventionnel avant le broyage haute énergie, la valeur de masse volumique obtenue peut être considérée comme identique (au regard de l'écart type des résultats) pour les classes granulaires initiales 1/4 mm et 0,063/1 mm (cas des

1/4PA, 1/4 BPA, 0,063/1 PA et 0,063/1 BPA). L'échantillon 0/0,063 PA présente une masse volumique post broyage haute énergie plus faible que les échantillons 1/4 mm et 0,063/1 mm (PA) en raison de sa valeur initiale plus basse (0/0,063 A).

Les résultats semblent tendre vers un seuil pour la valeur de masse volumique absolue. Il est à noter que les résultats présentent un écart type faible car les essais étaient répétés et non reproduits (un seul prélèvement et 3 essais sur ce prélèvement).

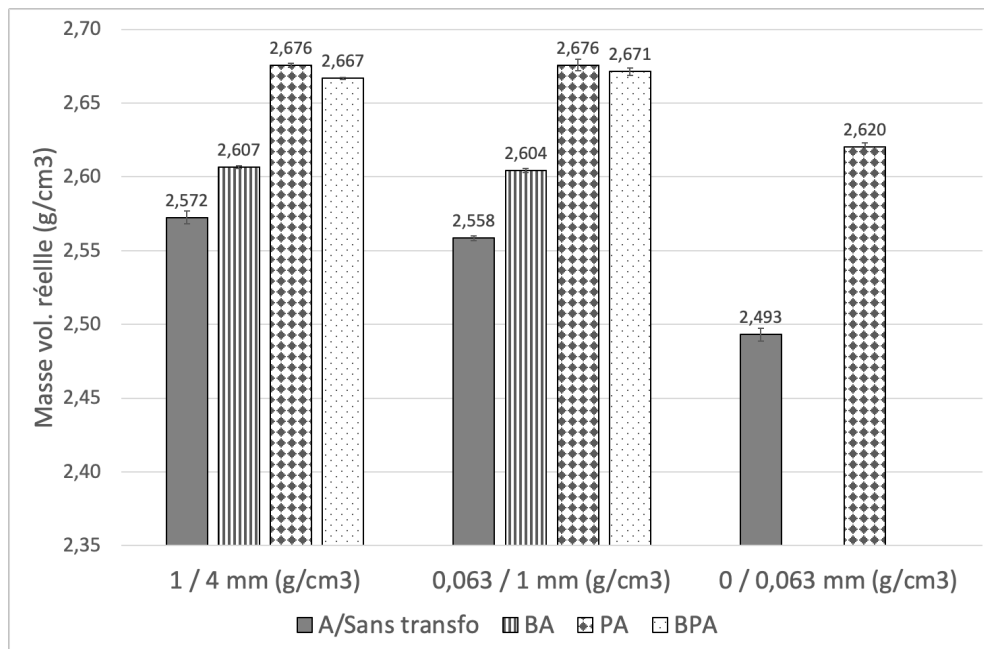


FIGURE 3 Masse volumique réelle des FBR

L'analyse de la distribution granulométrique est présentée Fig.5. pour tous les échantillons par type de traitement (indiqué comptage sur la Fig.5.). Elle est présentée Fig.4. en valeur cumulée (en %) pour tous les traitements pour les échantillons 0,063/1 mm. Il ressort de ces analyses que le traitement par broyage haute énergie (échantillons PA, Fig. 5b. et BPA, Fig. 5c.) conduit, pour les particules de taille inférieure à 10 μm , à un profil de distribution granulométrique différent de celui obtenu après un traitement par broyage "conventionnel" seul (BA, Fig. 5a.) et ce quelle que soit la classe granulométrique d'origine des FBR (0/0,063 ; 0,063/1 ; 1/4 mm). Ce profil se retrouve sur les échantillons traités directement par broyage haute énergie (PA) ou ayant préalablement subi un broyage "conventionnel" (BPA). Pour les particules de taille supérieure à 30 μm , ce sont les échantillons ayant été traités par broyage haute énergie seul sans broyage "conventionnel" préalable (PA, Fig. 5b) qui présentent un profil de distribution différent. Par ailleurs, l'analyse de la distribution granulométrique des 0,063/1 mm sans traitement (non présentée sur la Fig. 5), montre un profil proche des échantillons ayant subi uniquement un broyage "conventionnel" (BA) pour les particules de taille inférieure à 10 μm et un profil proche des échantillons ayant subi un broyage "conventionnel" suivi ou non d'un broyage haute énergie (BA et BPA). Les écarts types ne sont pas négligeables pour l'ensemble des échantillons analysés (voir Fig. 5.), cependant les observations

faites ci-dessus se retrouvent systématiquement sur tous les résultats individuels et ne sont pas dus à un effet de lissage conséquentiel à la moyenne.

L'analyse de la distribution granulométrique cumulée (Fig.4.) conduit à être plus réservé en ce qui concerne une corrélation entre la finesse des FBR traitées et le traitement, et ce en raison de cet écart type non négligeable. Il ressort malgré tout et de façon évidente que le broyage quel qu'il soit conduit à augmenter la finesse des FBR par rapport à un simple tamisage (cf Fig. 4.). Par ailleurs, le broyage conventionnel conduit, quelle que soit la classe granulaire initiale (0/0,063, 0,063/1 ou 1/4 mm), à une finesse moindre que le traitement par broyage haute énergie tel que représenté Fig. 5a à titre d'exemple.

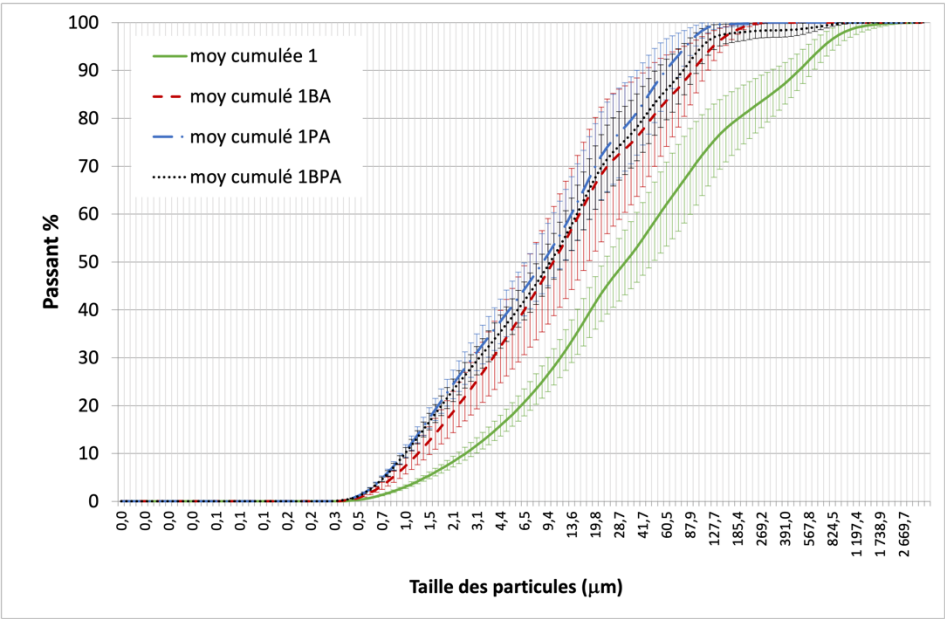


FIGURE 4 Analyse granulométrique cumulée des FBR

L'analyse FRX a mis en évidence une augmentation des silicates pour la classe granulaire 1/4 mm, accompagnée d'une diminution de la chaux par rapport aux deux autres classes, comme montré dans le Tableau 1. De plus, aucune différence significative n'a été observée entre les trois classes granulaires en termes d'alumine (Al_2O_3), d'oxyde de fer (Fe_2O_3), d'oxyde de magnésium (MgO) et du trioxyde de soufre (SO_3). Ces résultats pourraient s'expliquer par la présence plus élevée de granulats parents (sable) de nature silico calcaire, mais sans connaissance de leur origine, cette hypothèse ne peut être confirmée. Des résultats sur les gravillons recyclés 4/10 de même source ont par ailleurs montré que les gravillons parents étaient majoritairement calcaires (résultats Fastcarb).

TABLEAU 1. Composition chimique des fines recyclés.

Classe granulaire	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Autres
1/4 mm	34%	52%	5%	3%	2%	2%	1%	<1%
0,063/1 mm	28%	55%	5%	4%	2%	3%	1%	<1%
0/0,063 mm	27%	56%	6%	4%	2%	3%	1%	<1%

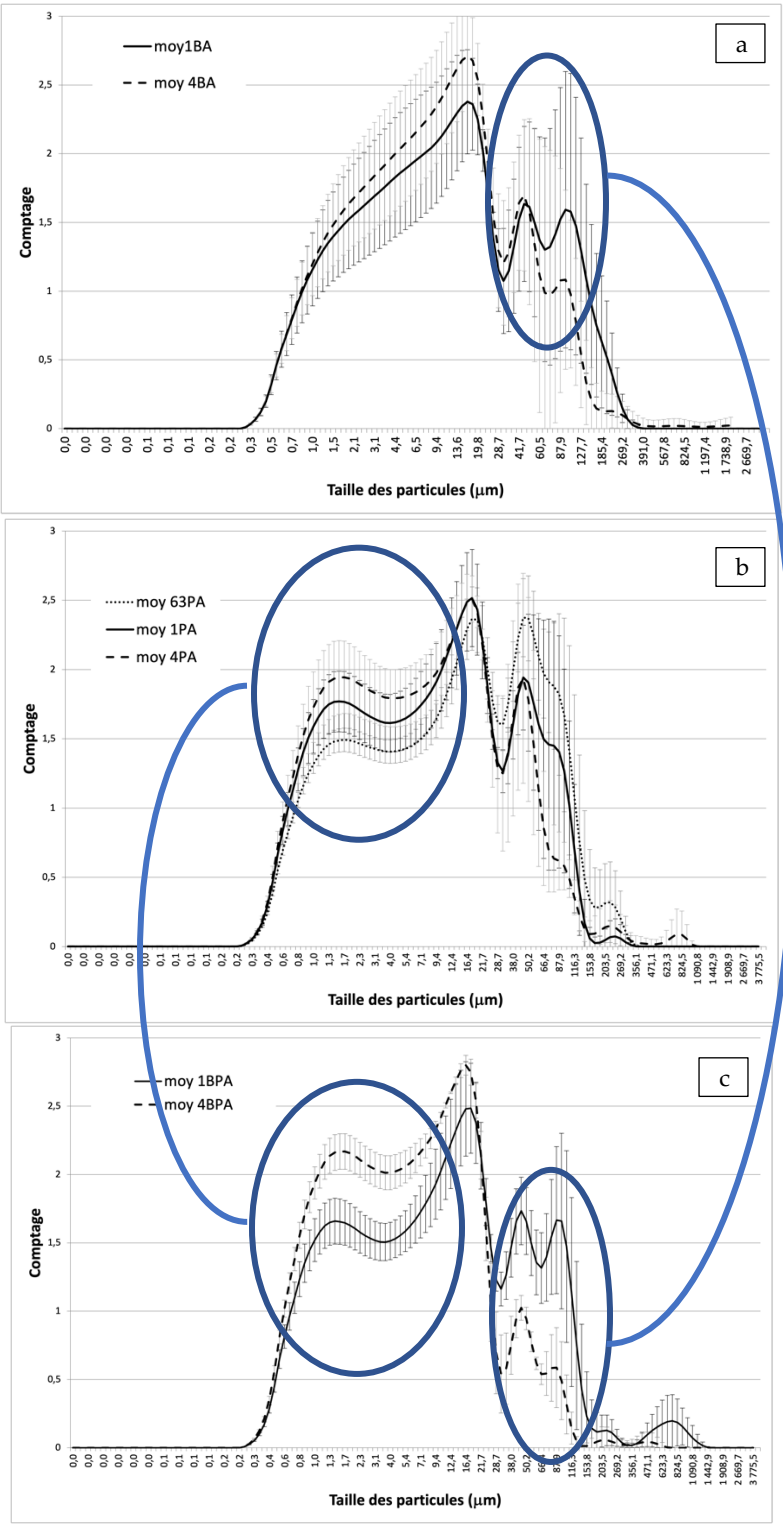


FIGURE 5 Distribution granulométrique des FBR

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X (DRX) présentés Fig.6. révèlent la présence d'ettringite, de gypse, de quartz, de portlandite, de calcite et de microcline. Sans faire une analyse quantitative sur ces résultats, on observe cependant une présence des pics de quartz de plus grande amplitude et de portlandite de moindre amplitude pour la fraction 1/4 mm que les autres fractions (0,063/1 et 0/0,063).

Suite aux traitements mécaniques des fines (BA, BPA et PA), des modifications dans la microstructure cristalline sont observées en comparaison avec les fines non traitées. Dans le cas des fines 0,063/1, une augmentation des pics de quartz et dans une moindre mesure de calcite est observée. Cette tendance se retrouve sur les autres fractions granulaires, moins marquées en ce qui concerne le quartz pour la fraction 0/0,063. On observe également dans le cas des traitements thermomécaniques (BPA et PA) et pour toutes les fractions granulaires, une disparition des pics de portlandite et d'ettringite.

Les résultats d'ATG (courbes non présentées dans ce papier) identifient un pic de CaCO_3 (entre 750°C et 890°C) pour tous les échantillons. Un décalage de ce pic vers des températures plus élevées pour l'échantillon de classe initiale 1/4 mm sans traitement et une augmentation de son amplitude pour les échantillons sans traitement de classe initiales 0/0,063 et 1/4 mm sont observés, ceci peut être attribué d'une part à une proportion plus importante de granulat calcaire parent dans les 1/4 mm, ces échantillons n'ayant pas été tamisés à 500 μm comme les autres échantillons sélectionnés et d'autre part à une carbonatation des fines 0/0,063 mm au cours du temps.

Pour les échantillons 0/0,063 mm et 0,063/1 mm, on observe, suite aux traitements de broyage, une réduction (cas des 0/0,063 mm) voire une disparition (cas des 0,063/1 mm) des phases cristallines de la portlandite (aux alentours de 450 °C) et de la partie amorphe des hydrates CSH (entre 105-250 °C) et ce pour les 2 types de broyage, l'effet étant plus marqué pour les traitements à haute énergie. A noter que la portlandite est initialement moins présente dans les 0,063/1 mm. L'ettringite initialement présente dans ces 2 classes granulaires disparaît après traitement quel qu'il soit. On observe également pour ces 2 échantillons (0/0,063 mm et 0,063/1 mm) l'apparition d'un pic dans le cas des échantillons traités par broyage à haute énergie seuls autour de 730 °C. Cette observation (double pic) n'est pas visible dans la classe 1/4 mm qui contient une moindre proportion de pâte de ciment, cependant, pour cette classe granulaire, le pic attribué à la calcite est décalé vers des températures plus basses proche de 750°C après traitement par broyage haute énergie (avec ou sans broyage conventionnel préalable). Cette observation de double pic ne se retrouve pas non plus dans les échantillons ayant subi les 2 broyages.

La comparaison (entre les échantillons traités) sur la position et l'amplitude des pics de la calcite ne peut être plus approfondie à ce niveau en raison du tamisage à 500 μm réalisé pour sélectionner les fines (voir matériaux et méthodes). Ce tamisage a été effectué puisque à la sortie des broyeurs, il avait été constaté la présence d'éléments résiduels de granulométrie supérieure à 500 μm et ce quels que soient la classe granulaire initiale et le mode de broyage. Ceci est observé même lorsque le SBR initial est de fraction inférieure à 0,063 mm. Des essais complémentaires seraient nécessaires pour effectuer une analyse quantitative.

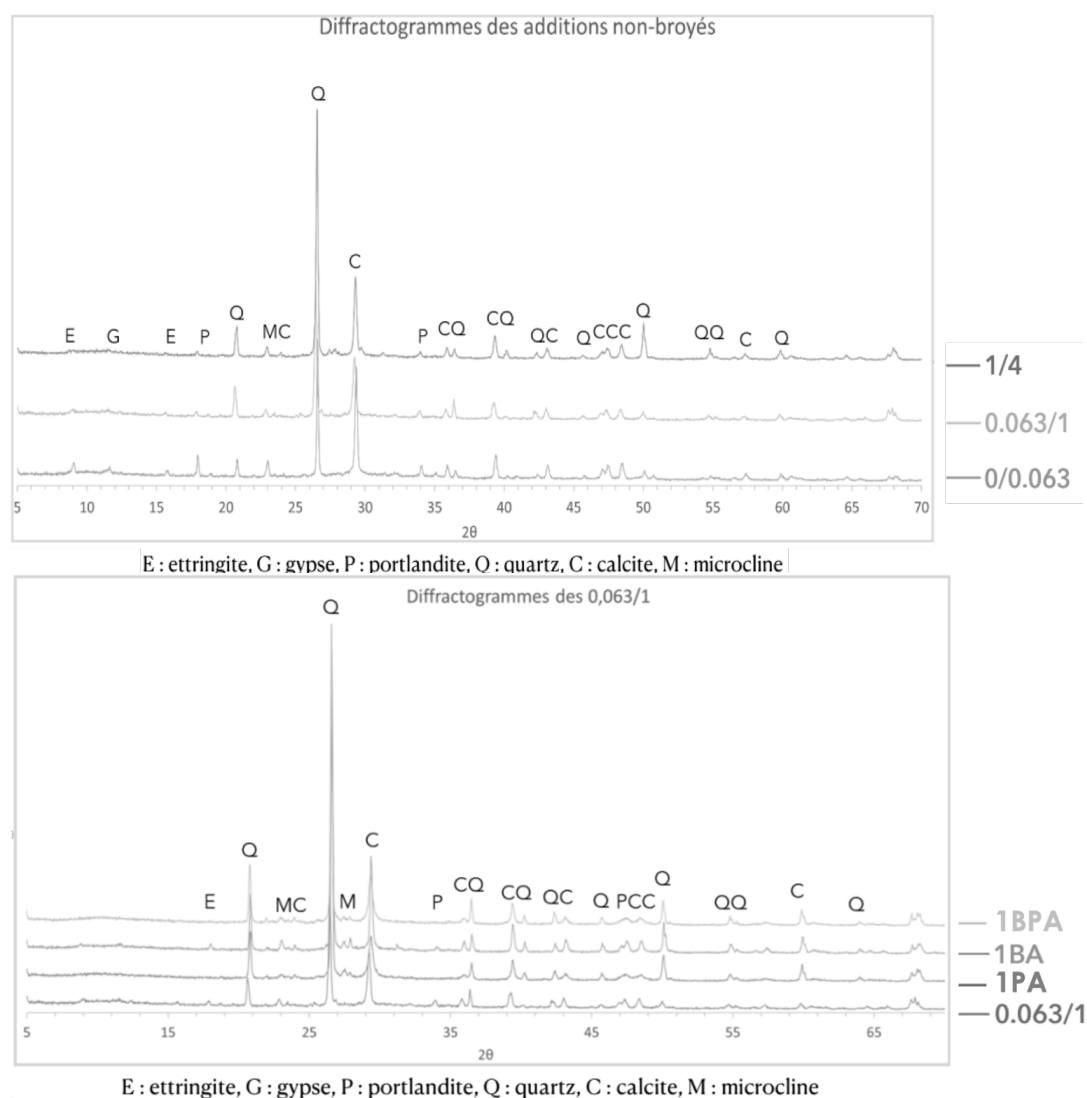


FIGURE 6 DRX des FBR

B. Caractérisation des mortiers

Les résultats des essais mécaniques sur mortier montrent globalement une réduction de la résistance en compression par rapport aux éprouvettes avec CEM I sans substitution (cf Fig.7). Cette réduction est comprise entre 49 et 55% à une échéance de 28 jours pour les fractions 0.063/1 et 1/4 quel que soit le type de traitement mécanique appliqué (broyage simple, broyage à haute énergie ou les deux). Pour la fraction 0/0.063, on retrouve ce même ordre de grandeur de réduction pour les fines traitées avec un broyage à haute énergie. En revanche la résistance obtenue pour les mortiers avec fines non traitées 0,063/1 chute de 89%.

Les valeurs de résistance à 28 jours pour les différents types de traitement sont très proches les unes des autres, avec une tendance à confirmer d'une moindre résistance pour les mortiers avec fines broyées simplement. En effet les valeurs sont pour la classe granulaire initiale 0,063/1 mm de 22,9 MPa ; 21,1 MPa et 22, 2 MPa pour les échantillons 1PA, 1BA et 1BPA respectivement et pour la classe granulaire 1/4 mm de 23,3 MPa, 21,1 MPa et 24 MPa pour les échantillons 4PA, 4BA et 4BPA respectivement.

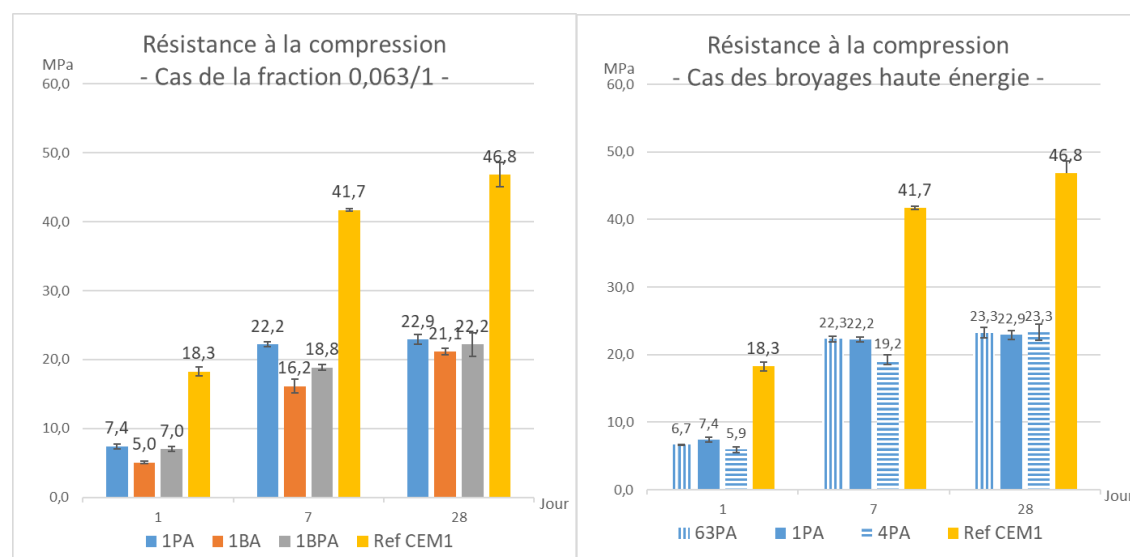


FIGURE 7 Résistance à la compression des mortiers avec et sans substitution de fines de GBR

C. Discussion

Les analyses menées sur la distribution granulométrique conduisent à supposer premièrement que le broyage haute énergie conditionne une distribution spécifique des particules inférieures à 10 μm (que les échantillons soient soumis ou non un broyage "conventionnel" préalable). Deuxièmement le broyage "conventionnel" ou le simple concassage, conditionnent celle des particules supérieures à 30 μm (que les échantillons soient soumis ou non un broyage haute énergie par la suite). La modification de la distribution granulométrique pour les particules inférieures à 10 μm concorde avec les observations faites sur l'évolution des masses volumiques en ce qui concerne les valeurs similaires pour les échantillons soumis au broyage haute énergie qu'ils aient été broyés de façon "conventionnelle" au préalable ou non (effet de seuil dans les valeurs). On peut supposer à ce niveau une limite dans la réduction de la porosité de la pâte de ciment.

Ces résultats sur les propriétés physiques des FBR sont à rapprocher des analyses minéralogiques effectuées par DRX et ATG : disparition ou diminution de la portlandite, des CSH et de l'ettringite quel que soit le broyage pour les fractions granulaires qui contenaient initialement ces phases (0/0,063 et 0,063/1) et apparition d'un deuxième pic à 730°C de CaCO_3 . Les modifications de quantité voire de présence de portlandite, CSH et ettringite identifiées par DRX et ATG semblent indiquer que le broyage génère une déconstruction des phases cristallines de la portlandite et de l'ettringite et de la partie amorphe des hydrates de CSH, induisant ainsi une augmentation de la proportion relative des phases cristallines de quartz. L'amorphisation de la portlandite n'a pas été identifiée dans cette étude. Ces résultats seront à approfondir pour confirmer si l'impact de l'activation thermomécanique sur la composition minéralogique est significatif par rapport au traitement par broyage "conventionnel" et pour quelles phases. Les modifications des pics sur la plage d'identification de CaCO_3 peuvent correspondre à une modification des polymorphes de CaCO_3 suite au traitement à haute énergie seul : calcite, vaterite ou aragonite (modification non confirmée par DRX ici). Cette modification s'accompagne d'un profil différent de distribution granulométrique pour les particules supérieures à 30 μm .

Il faut cependant rester prudent sur l'interprétation de l'évolution de la température ou des températures de décomposition de la calcite car, d'une part le broyage conduit à des tailles de particules différentes ce qui peut générer un biais pour la décomposition thermique (la valeur en température du pic dépend de la taille de la particule), et d'autre part une sélection à 0,5 mm des grains a été faite après le traitement de broyage ce qui peut également générer un biais dans l'analyse (même si la partie résiduelle supérieure à 0,5 mm était très faible).

À ce stade de l'étude, il est difficile de corrélérer ces résultats aux observations faites sur les modifications de propriétés physico-chimiques des FBR consécutives aux traitements. Les formulations de mortier ont dans cette étude et en première approche été réalisées en E/C constant, sans tenir compte de la différence de masse volumique entre le ciment et les FBR, ni entre les FBR. On note cependant que les tendances observées sur les résistances mécaniques supérieures correspondent aux échantillons pour lesquels la masse volumique est supérieure (PA et BPA).

IV. CONCLUSION

L'étude présentée ici est une première exploration de l'influence du procédé de broyage des FBR sur leurs propriétés physico-chimiques et leur réactivité lorsqu'elles sont substituées au ciment. Dans le but d'identifier l'efficacité des traitements de broyage notamment de l'activation thermomécanique, cette étude a montré l'intérêt d'étudier le profil granulométrique des FBR produites (en valeur non cumulées) et de corrélérer ce profil aux analyses physico chimiques, plus particulièrement à l'évolution de la quantité de portlandite, de CSH, d'ettringite et à la modification de la forme du polymorphe de CaCO_3 (aragonite, vaterite ou calcite).

Ces essais et leurs corrélations devront être approfondis par la suite en respectant une même temporalité des essais. En effet, dans le cas de cette étude, les essais d'ATG ont été menés plusieurs mois après les autres essais et malgré des conditions de conservation au sec, une légère carbonatation ou hydratation des particules les plus fines ne peut être totalement exclue.

L'influence des propriétés physiques des FBR sur leur réactivité et donc leur potentialité à se substituer au ciment devront être complétées par la détermination des propriétés à l'état frais et de la demande en eau des éléments fins. Une formulation à consistance constante (dépendant de la demande en eau des fines) serait à envisager. Il ressort cependant de l'étude une tendance à obtenir de meilleurs résultats pour les FBR traitées par activation thermomécanique.

V. REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier le laboratoire IJL de l'Université de Lorraine dans lequel les essais de broyage conventionnel ont été réalisés, en particulier le Dr Sébastien Roux.

REFERENCES

- Abidar, A., Bouchenafa, O., Hamzaoui, R., Mansoutre, S., Paris, M., Barnes-Davin, L., Capra, C., Classen, B., Florence, C., 2023. Investigating the mechanisms of hydraulicity regeneration in pure C3S paste. *Constr Build Mater* 409, 134132.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134132>

- Bouchenafa, O., Hamzaoui, R., Florence, C., Regnaud, L., 2023. Valorisation of fines recycled concrete obtained by mechanosynthesis for construction materials production. *Materials Today Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.585>
- de Larrard F., Colina H., 2019. *Concrete Recycling: Research and Practice*. 1st ed. Taylor & Francis Group. ISBN 9781138724723.
- FastCarb, 2023. *Projet national FastCarb*. [WWW Document]. <https://fastcarb.fr/> (accessed on 10 February 2024).
- FIB, 2017. *Les chiffres clés de la FIB - Industrie du béton*. [WWW Document]. <https://www.fib.org/industrie-du-beton-chiffres-cles/> (accessed on 10 February 2024).
- France Ciment, 2023. *Les ciments « bas carbone »*. [WWW Document]. <https://www.france-ciment.fr/enjeux/ciments-bas-carbone/> (accessed on 10 February 2024).
- France Stratégie, 2023. “Les coûts d’abattement - Partie 6 - Ciment”. [WWW Document]. https://www.strategie.gouv.fr/sites/strategie.gouv.fr/files/atoms/files/fs-2023-rapport-couts-abattement-ciment-mai_0.pdf (accessed on 10 February 2024).
- Ifpeb, 2020. *Brief Filière Béton - Les messages clés, le Hub des prescripteurs bas carbone*. [WWW Document]. https://www.ifpeb.fr/wp-content/uploads/2020/12/IFPEB-Carbone4_Messages-cles_Brief-Filiere-Beton_20201208.pdf (accessed on 10 February 2024).
- Krou, H., Tazi, N., Trauchessec, R., Ben Fraj, A., Lecomte, A., Idir, R., Barnes-Davin, L., Bolze, B., Delhay, A., 2022. Industrial-scale valorization of fine recycled aggregates in cement raw meal: Towards sustainable mixtures. *J Clean Prod* 362, 132231. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132231>
- Krou, H., Trauchessec, R., Lecomte, A., Diliberto, C., Barnes-Davin, L., Bolze, B., Delhay, A., 2020. Incorporation rate of recycled aggregates in cement raw meals. *Constr Build Mater* 248, 118217. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118217>
- Miller, S.A., Horvath, A., Monteiro, P.J.M., 2016. Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. *Environmental Research Letters* 11, 074029
- NF EN 196-1, 2016. *Méthodes d’essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances*.
- NF EN 197-6, 2023. *Ciment - Partie 6 : ciment à base de matériaux de construction recyclés*.
- NF EN 206+A2/CN, 2021. *Béton - Spécification, performances, production et conformité*.
- NF P15-435, 2021. *Méthodes d’essais des ciments - Détermination de la masse volumique, Méthodes d’essais des ciments - Détermination de la masse volumique*.
- NF X 31-100, 2020. *Qualité des sols - Échantillonnage - Méthode de prélèvement d’échantillons de sol pour analyses physico-chimiques en vue d’une interprétation agronomique*.
- Wang, J., Mu, M., Liu, Y., 2018. Recycled cement. *Constr Build Mater* 190, 1124–1132. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.181>
- Wu, C.-H., Wang, W.-C., Jung, C.H., 2023. Potential pozzolanic reactivity of recycled aggregates and waste powders as cement mortar component. *Journal of the Chinese Institute of Engineers* 46, 399–408. <https://doi.org/10.1080/02533839.2023.2194920>
- Zerzouri, M., Bouchenafa, O., Hamzaoui, R., Ziyani, L., Alehyen, S., 2021. Physico-chemical and mechanical properties of fly ash based-geopolymer pastes produced from pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis. *Constr Build Mater* 288, 123135. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123135>
- Zerzouri, M., Hamzaoui, R., Ziyani, L., Alehyen, S., 2022. Influence of slag based pre-geopolymer powders obtained by mechanosynthesis on structure, microstructure and mechanical performance of geopolymer pastes. *Constr Build Mater* 361, 129637. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129637>