Projet de recherche et développement



Stockage de CO₂ par carbonatation du béton recyclé

RAPPORT DE RECHERCHE / LIVRABLE

Etude de la microstructure des bétons de granulats recyclés : Effet du traitement des GR

par carbonatation accélérée

Auteur(s) / Organisme(s) :

Assia Djerbi – Université Gustave Eiffel

Thème de rattachement :

GT2-2 / PR20-(GT2-2-5)

FCARB/R/016 LC/20/FCARB/049 03/07/23

Sommaire

Sc	Sommaire 2					
1	Introduction					
2	Propriétés des bétons étudiés					
	2.1	Composition des bétons	. 3			
	2.2	Résistance en compression	. 6			
	2.3	Préparation des échantillons	. 6			
3	Analy	yse de la microstructure de l'ITZ des bétons	. 8			
	3.1	Effet du remplacement des GN par des GR sur l'ITZ	. 9			
	3.2	Effet de la carbonatation des GR sur l'ITZ	12			
	3.3	Effet de la carbonatation des GR sur la microstructure de AP des GR	15			
4	Conc	lusion	18			
5	Refe	rences	19			

1 Introduction

Le programme de recherche porte sur la caractérisation de la microstructure des bétons à base de granulats recyclés traités ou non traités. Compte tenu de la modification de la microstructure des GR générée par la carbonatation accélérée. Il s'agit en particulier de préciser si l'effet du traitement par carbonatation accélérée des GR est significatif ou non sur les propriétés de microstructure des bétons de GR. L'objectif de cette observation est d'évaluer les propriétés de la microstructure des bétons étudiés au niveau de l'interface de la zone de transition pâte/granulat naturel (ITZ GN) et pâte/granulat recyclé (ITZ GR). La microstructure des bétons est caractérisée par des observations au Microscope électronique à balayage (MEB) (fissuration, porosité, phases chimiques (taux d'anhydres, ...)). Une analyse d'image peut ensuite être effectuée pour quantifier les différentes phases de la microstructure. Dans le cadre de cette étude, on s'intéresse principalement aux différentes phases: la porosité, les grains de ciment anhydre, carbonate de calcium (CaCO3).

Microscope électronique à Balayage (MEB)

Cette méthode d'imagerie permet d'observer la microstructure des échantillons en deux dimensions. Le microscope utilisé dans le cadre de cette étude est un microscope conventionnel de marque XL, possédant une fonction « vacuum ». De plus l'appareil est équipé d'une détecteur EDS (dispersion d'énergie) permettant d'obtenir en un point donné (celui de l'impact

2 Propriétés des bétons étudiés

2.1 Composition des bétons

L'étude de microstructure a été étudiée sur les bétons C25/30, avec des substitutions allant de 20% à 40% en sable et de 50% à 100% en gravillons ; Les dosages en liant et les rapports $E_{eff}/Liant_{éq}$ des bétons répondent aux exigences des classes d'exposition XC4/XF1 (tableau NA.F.1) de la norme NF EN 206/CN. A l'exception des granulats, les bétons sont analogues du point de vue des autres constituants (même ciment de type CEM II/A, addition calcaire, eau efficace). L'adjuvant a nécessité un recalage du dosage à chaque formulation pour tenir les objectifs d'ouvrabilité malgré la variabilité de l'absorption d'eau des granulats recyclés.

Les caractéristiques des compositions sont données dans les tableaux 1 pour les C25/30.

Les caractéristiques des compositions sont données dans les tableaux 1 pour les C25/30.

Composition (kg/m3)	Formule C25/30								
composition (kg/ms)	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7		
0/4 SAINT BONNET DE MURE	844	571	607	592	411	444	420		
0/4 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	_	143	-	-	274	-	-		
Non carbonaté	-								
0/4 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	-	-	152	-	-	296	-		
Carbonaté LH									
0/4 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	-	-	-	148	_	-	280		
Carbonaté Vicat				140					
4/11.2 SAINT BONNET DE MURE	213	107	106	106	-	-	-		
11.2/22.4 SAINT BONNET DE MURE	731	363	358	358	-	-	-		
4/16 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	-	471	-	-	870	-	-		
Non carbonaté									
4/16 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	-	-	464	-		882			
Carbonaté LH									
4/16 RECYCLE SAINT FONS DEPOT -	-	_	_	464			873		
Carbonaté Vicat		_		-0-					
CEM II/A-LL 42,5R VAL D'AZERGUES	320	320	320	320	320	320	320		
Isoflow 857	0,15%	-	-	-	-	-	-		
Isoflow 7230	0,60%	1,20%	0,65%	0,65%	1,20%	0,90%	0,90%		
Chryso CHR	-	0,40%	0,40%	0,4%	0,50%	0,50%	0,50%		
G/S	1,12	1,32	1,22	1,25	1,27	1,19	1,25		
Eau efficace	177	177	177	177	177	177	177		
Eau efficace/Ciment	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55	0,55		

Table 1. Composition des bétons C25/30

Les bétons ainsi formulés ont reçu une dénomination suivant les taux de substitution pratiqués, à retrouver en Tableau 2 pour l'interprétation des résultats.

- B1_C25_100NS-100NG ; 100% de sable naturel, 100 % gravillon naturel.

- **B2_C25_20RS-50RG**; 80% de sable naturel, 20% de sable recyclé non carbonaté, 50 % gravillon naturel, 50 % gravillon recyclé non carbonaté.

- **B3_C25_20CRS1-50CRG1**; 80% de sable naturel, 20% de sable CRS1, 50 % gravillon naturel, 50 % gravillon CRG1

- **B4_C25_20CRS2-50CRG2**; 80% de sable naturel, 20% de sable CRS2, 50 % gravillon naturel, 50 % gravillon CRG2.

- **B5_C25_40RS-100RG**; 60% de sable naturel, 40% de sable recyclé non carbonaté, 100% gravillon recyclé non carbonaté

- **B6_C25_40CRS1-100CRG1**; 60% de sable naturel, 40% de sable CRS1, 100 % gravillon CRG2.

- **B7_C25_40CRS2-100CRG2**; 60% de sable naturel, 40% de sable CRS2, 100 % gravillon CRG2.

La nomenclature Granulats Recyclés dans les bétons étudiés :

- o 0/4 concassé Saint-Fons dépôt (LafargeHolcim) (RS) ;
- 4/16 concassé Saint-Fons dépôt (LafargeHolcim) (RG) ;
- Granulats Recyclés Carbonatés 1 : Process Val d'Azergues (LafargeHolcim) Lit fluidisé.
 - 0 0/4 concassé carbonaté à Val d'Azergues (CRS1) ;
 - o 4/16 concassé carbonaté à Val d'Azergues (CRG1).
- Granulats Recyclés Carbonatés 2 : Créchy (Vicat) Tambour tournant
 - 0/4 concassé carbonaté à Créchy (CRS2) ;
 - o 4/16 concassé carbonaté à Créchy (CRG2).

		Sand			Gravel				
		NIC (0/)	RS (%)	CRS1	CRS2	NG (%)	RG (%)	CRG1	CRG2
		INS (%)		(%)	(%)			(%)	(%)
	B1_C25_100NS-100NG	100				100			
	B2_C25_20RS-50RG	80	20			50	50		
	B3_C25_20CRS1-	80		20		50		50	
	50CRG1	80		20		50		30	
	B4_C25_20CRS2-	20			20	50			E0
25/3(50CRG2	80			20	50			50
0	B5_C25_40RS-100RG	60	40				100		
	B6_C25_40CRS1-	60		40				100	
	100CRG1	00		40				100	
	B7_C25_40CRS2-	60			40				100
	100CRG2	00			40				100

 Table 2. Taux de substitution pour les 14 formulations de béton

2.2 Résistance en compression

L'analyse des résultats de la résistance en compression est présentée dans l'article [1]. Pour une classe de résistance à la compression à 28 jours donnée, le béton de GBRC diffère peu du béton GR sur la majorité des résultats de compression (Fig. 1). Pour de faibles taux de substitution (jusqu'à 20% en sable et 50% en gravier), les effets de l'introduction de GR ou GBRC sur les autres propriétés des bétons sont mineurs. L'évolution de la résistance en compression en fonction du temps mène à la même classe de résistance du béton que celle obtenue avec un squelette de granulats naturels ou recyclés non carbonatés. L'interprétation de ces résultats est toutefois à relativiser compte tenu du fait que la granulométrie des gravillons n'est pas strictement la même entre les granulats recyclés carbonatés et non carbonatés, ceci pour des raisons liées au déroulement du Projet National Fastcarb..



Figure 1. Résistance en compression des bétons

2.3 Préparation des échantillons

Des échantillons de dimension 35x35x10 mm ont été prélevés par sciage au cœur des éprouvettes de béton, les échantillons testés ont suivi un séchage préalable en utilisant la procédure dite « standard », qui consiste en un étuvage sous vide à 45°C en présence de gel de silice pendant 14 jours [2], par la suite ces échantillons ont été résinés sous vide à l'aide de la résine Epoxy. Pour obtenir des images à des grandissements importants, les échantillons résinés ont été polis par différentes étapes de polissage comportent le rodage, le polissage grossier, le polissage fin et la finition (Figure 2). Nos échantillons ne sont pas conducteurs, une métallisation des échantillons est nécessaire, (si on travaille en mode (High Vacc)).



B1_C25_100NS-100NG



B4_C25_20CRS2-50CRG2



B2_C25_20RS-50RG



B5_C25_40RS-100RG



B7_C25_40CRS2-100CRG2

Figure 2. Photos des échantillons préparés pour l'observation MEB

Le principe de la méthode

L'échantillon à observer est placé sous vide et balayé par un faisceau électronique. L'interaction entre les électrons incidents et la matière va produire une émission d'électrons réémis provenant de différentes couches de l'échantillon. Suite au bombardement du faisceau d'électrons, deux types d'électrons sont en général détectés par les détecteurs équipant le microscope: des électrons secondaires (permettant de réaliser des images en contraste topographique) et des électrons rétrodiffusés (permettant de réaliser des images en contraste de numéro atomique). Les observations réalisées au MEB sur les échantillons de pâte de ciment utilisent ces images en électrons rétrodiffusés (BSE, Back Scattered Electron) donc mettant en évidence la porosité mais aussi les hydrates.

Définition de l'auréole de transition, ITZ

L'auréole de transition est la zone de la pâte de ciment autour des granulats, qui est perturbée par la présence de ces granulats. D'après (G. Escadeillas & J.C. Maso, 1991) [3] la formation



B3_C25_20CRS1-50CRG1



B6_C25_40CRS1-100CRG1

de cette zone peut être expliquée par effet de paroi. Durant le coulage du béton l'arrangement spatial des grains anhydres est d'autant plus grand que l'on est plus près de la surface des granulats. Par conséquent localement, le rapport E/C ainsi que la porosité sont plus élevés dans l'auréole, et décroissent rapidement vers la matrice de la pâte de ciment.

3 Analyse de la microstructure de l'ITZ des bétons

Les observations au MEB visent à caractériser la microstructure de nos bétons à l'échelle locale. L'objectif principal est de déterminer les profils de porosité et des grains anhydres au voisinage du granulat. Un protocole d'acquisition d'image MEB en détection BSE des zones proches des granulats a été réalisé, au début des images à faible grossissement \times 38 ont été capturées afin de localiser l'interface entre l'ancienne pâte et la nouvelle pâte. Ensuite des images de fort grossissement \times 500 ont été capturées pour mener une campagne de quantification des profils de porosité et des grains anhydres, ces derniers ont été évalués sur des bandes de 10 µm d'épaisseur, au total 10 bandes au voisinage du granulat ont été observées, représentant une distance de 100µm par rapport à l'interface du granulat (ou l'ancienne pâte).

D'après les études menées par (SCRIVENER, K. & PRATT, P.L., 1996) [4] concernant les différentes phases des images évaluées par le MEB, la porosité est représentée par une couleur noir, alors que le ciment anhydre est représenté par une couleur blanche. Un seuillage est effectué durant la procédure d'analyse d'image afin de quantifier les différentes phases de la microstructure. Dans le cadre de notre étude la porosité apparaît en rouge et les anhydres sont en bleu, environ 10 à 15 images ont été évaluées sur trois échantillons de chaque type de béton. *Il est difficile de d'identifier plusieurs grains de SR carbonatés pour les bétons de 20% de substitution. L'évaluation du profil anhydre et porosité est effectuée uniquement sur la novelle ITZ de la fraction sable pour les bétons de taux élevé en substitution (B5, B6, B7), cette fraction présente une absorption d'eau très élevé :*

- B1 C25 100NS-100NG ; 100% de sable naturel, 100 % gravillon naturel.

- **B5_C25_40RS-100RG**; 60% de sable naturel, 40% de sable recyclé non carbonaté, 100% gravillon recyclé non carbonaté

- **B6_C25_40CRS1-100CRG1**; 60% de sable naturel, 40% de sable CRS1, 100 % gravillon CRG2.

- **B7_C25_40CRS2-100CRG2**; 60% de sable naturel, 40% de sable CRS2, 100 % gravillon CRG2.

3.1 Effet du remplacement des GN par des GR sur l'ITZ

L'images de la microstructure de l'ITZ du béton B1 C25 100 NS 100 NG de référence à base de granulat naturel est présentée dans la figure 3. La porosité présentée en teneur de couleur rouge et l'anhydre en teneur de couleur bleu sont présentées sous forme de profil de porosité et du ciment anhydre dans la figure 4.



Figure 3. Analyse d'image du béton (ITZ SN) B1

On constate que le profil de porosité présente une réduction de la porosité avec la distance; elle évolue de 13 % à la surface de granulat à 10% à une distance de 60μ m de ce dernier. Le taux des grains anhydres dépend de l'hydratation du ciment, pour des rapports E/C élevés, l'hydratation du ciment est bien avancée. Le béton B1 (E/C=0,55) présente un taux d'anhydre de l'ordre de 1,7 %.





L'images de la microstructure de l'ITZ du béton **B5_C25_40RS-100RG** à base de SR est présentée dans la figure 5. La porosité présentée en teneur de couleur rouge et l'anhydre en teneur de couleur bleu sont présentées sous forme de profil de porosité et du ciment anhydre dans la figure 6. *Pour effectuer une étude comparative, l'étude de la microstructure de l'ITZ des bétons de granulats recyclés a été effectuée sur la fraction sable environ 4 mm.*

L'âge des bétons lors des observations est d'environ 1 an. Malgré cet âge il est possible de distinguer l'ancienne pâte de la nouvelle pâte. La nouvelle pâte est un peu poreuse et présente des anhydres alors que l'ancienne pâte apparait plus compacte et/ou fissuré (Figure 5). Ces fissures sont générées probablement lors du procédé de concassage du béton pour l'obtention des granulats recyclés. Mais contrairement à l'étude menée par (MEDINA, FRIAS, SANCHEZ DE ROJAS, & POLNACO, 2012) [5], une plus grande porosité caractérise l'ITZ entre la nouvelle pâte et l'ancienne pâte de nos échantillons (pour E/C=0,55). De plus, de très nombreuses et larges microfissures sont observées tout autour de cette ITZ (Figure 5). Cette zone est particulièrement importante dans l'étude des propriétés de transfert dans les bétons [6], ce qui expliquerait la dégradation des propriétés de transfert mesurées [1]. Mais, il faut cependant se rappeler que le protocole de préparation des échantillons a pu très bien endommager cette microstructure.



Figure 5. Analyse d'image du béton

Malgré un rapport E/C constant des béton B1 et B5 (Tableau 1). La porosité à l'ITZ de B5 pour la fraction SR est supérieure à celle du béton de référence, B1 (Figure 6), ceci est expliqué par le mouvement d'eau de l'ancienne pâte vers nouvelle la pâte. En effet, les GR ont été présaturés avant leurs incorporations. Le SR peut diffuser de l'eau qui affecte par la suite le rapport E/C

local au niveau de l'interface de l'ancienne pâte ce qui va engendrer plus de porosité et moins de taux d'anhydre (Figure 6). Ce mécanisme de relargage d'eau ou la cure interne est observée dans les précédentes études [7-8]. La pente de variation de porosité est plus élevée pour le béton de GR (B5) à celle de béton de GN (B1). Le rapport de la porosité à l'interface et celle de la matrice au cœur est de l'ordre de 1,5 pour B5 alors qu'il représente un facteur de 1,2 pour B1, ceci est expliqué par le mouvement d'eau de l'ancienne pâte vers nouvelle la pâte.

La porosité se stabilise pour le béton B1 pour une distance d'environ 30 μ m de l'interface du granulat (l'ancienne pâte), alors que pour le béton B5 la porosité se stabilise au-delà de 50 μ m, ces distances peuvent représenter l'ITZ de ces bétons.

Les résultats de la microstructure de l'ITZ du SR sont en corrélation avec la variation de la Rc, d'après la figure 1, la baisse de Rc est de l'odre de 12 % entre B1 et B5 après 90 J de cure.





3.2 Effet de la carbonatation des GR sur l'ITZ

Les figures 7-9 présentent les images MEB évaluées sur les bétons B5, B6 et B7. Un zoom est effectué sur chaque image afin d'évaluer le profil de porosité et le profil d'anhydre à l'ITZ de SR. On constate que la teneur de couleur rouge (la porosité) et la teneur en couleur bleu (Anhydres) sont variable entre les bétons. La modification de la microstructure à l'ITZ dépend de l'état de traitement des granulats recyclés. Le béton B5 de SR non traité présente un profil de porosité plus élevé par rapport aux bétons B6 et B7. Le profil d'anhydre varie dans le sens inverse de la porosité (Figure 10).

Ces bétons (B6 et B7) sont composés de SR carbonatés : le procédé 1 pour B6 et le procédé 2 Pour le B7. L'utilisation de SR carbonaté améliore légèrement la porosité à l'ITZ pour B7. En revanche une nette amélioration est observée sur B6. Ce béton présente le taux d'anhydre le plus bas par rapport aux bétons (B5, B7) et au béton de référence B1. Probablement le SR carbonaté du B6 a absorbé moins d'eau que le SR non carbonaté (B5), le mouvement d'eau de l'ancienne pâte de SR vers la nouvelle pâte à participer à l'hydratation de la nouvelle pâte, ce qui génère moins d'anhydre et moins de porosité.

La porosité se stabilise pour le béton B1 pour une distance d'environ 30 μ m de l'interface du granulat (l'ancienne pâte), alors que pour les bétons (B5, B6 et B7) la porosité se stabilise audelà de 50 μ m, ces distances peuvent représenter l'ITZ de ces bétons.



Figure 7. Analyse d'image du B5 (ITZ SR)



Figure 8. Analyse d'image du B6 (ITZ SR carbonaté)



Figure 9. Analyse d'image du B7 (ITZ SR carbonaté)





Figure 10. Profil de porosité et du ciment anhydre des bétons à l'ITZ

3.3 Effet de la carbonatation des GR sur la microstructure de AP des GR

L'effet de la carbonatation sur la microstructure des GR est étudié sur les bétons :

- B3-C25 / 20CRS1 -50CRG1
- B4-C25 / 20CRS2 -50CRG2
- B6-C25 / 40CRS1 -100CRG1
- B7-C25 / 40CRS2 -100CRG2

La figure 11 montre que l'ancienne pâte (AP) du granulat recyclé carbonaté de B3 est très poreuse au cœur mais moins poreuse aux extrémités. Dans cette zone moins poreuse on constate la présence du produit issu de la carbonatation « carbonate de calcium, CaCO₃ ». Ce dernier est détecté à l'aide de sonde élémentaire EDX (Figure 12). D'après le zoom (figure de droite), ce produit formé ne permet pas le colmatage des pores de 20 nm.



Zone moins poreuse



Figure 11. ITZ de B3-C25 / 20CRS1 -50CRG1



Le constat est similaire pour B4. L'observation montre que l'ancienne pâte (AP) du granulat recyclé carbonaté de grosse fraction de B4 est très poreuse au cœur mais moins poreuse aux extrémités (Figure 13). Avec la présence de CaCO₃ dans cette zone moins poreuse.



Zone très poreuse

Figure 13. ITZ de B4-C25 / 20CRS2 -50CRG2

La microstructure de l'ancienne pâte (AP) du granulat recyclé carbonaté de grosse fraction de B6 est très poreuse avec la présence de CaCO₃ dans les pores (Figure 14).



Figure 14. ITZ de B6-C25 / 40CRS1 -100CRG1

La microstructure de l'ancienne pâte (AP) du granulat recyclé carbonaté de grosse fraction de B7 est très poreuse au cœur mais moins poreuse aux extrémités avec la présence de CaCO₃ dans les pores (Comblement partiel) (Figure 15 et Figure 16)



Figure 15. ITZ de B7-C25 / 40CRS2 -100CRG2



Figure 16. ITZ de B7-C25 / 40CRS2 -100CRG2

4 Conclusion

- L'analyse de microstructure de l'ITZ (SR) du béton B5 présente un profil de porosité plus élevé et un profil d'anhydre inférieur par rapport au béton de référence, B1. Ceci est expliqué par la cure interne du SR. Le SR peut diffuser de l'eau de l'ancienne pâte vers nouvelle la pâte ce qui affecte par la suite le rapport E/C local au niveau de la nouvelle ITZ.
- La carbonatation accélérée du SR améliore le profil de porosité de la nouvelle ITZ, principalement pour le B6. Les Granulats Recyclés du B6 ont subi la carbonatation accélérée dans le procédé 1 « Process Val d'Azergues (LafargeHolcim) – Lit fluidisé ».
- Le profil de porosité se stabilise pour le béton B1 pour une distance d'environ 30 μm de l'interface du SR (l'ancienne pâte), alors que pour les bétons (B5, B6 et B7) la porosité se stabilise au-delà de 50 μm, ces distances peuvent représenter l'ITZ de ces bétons.
- Les résultats de la microstructure de l'ITZ du SR sont en corrélation avec la variation de la Rc. La baisse de Rc est de l'odre de 12 % entre B1 et B5 après 90 J de cure, cette baisse correspond à une porosité moyenne à l'ITZ de 16% pour B5 et 12% pour B1. Cependant la carbonatation génère une augmentation de Rc de l'ordre de 31 % entre B5 (GR non traité) et B6 (GR traité), et une diminution de la porosité moyenne à l'ITZ du SR (16% pour B5 et 13% pour B6).
- L'observation de l'ancienne pâte (AP) des granulats recyclés carbonatés de grosses fraction des bétons (B3, B4, B6 et B7) montrent que la microstructure de l'ancienne pâte (AP) est très poreuse au cœur mais moins poreuse aux extrémités. Dans cette zone moins poreuse on constate la présence du produit issu de la carbonatation « carbonate de calcium, CaCO₃ », ce produit permet un comblement partiel des pores.

5 References

[1] PERNIN, T., ROBBIANO, L., RANAIVOMANANA, H., BEN-FRAJ, A., GEFFRAY, F., PHAM, G., GUILLOT, X., ROUGEAU, P., & AMIRI, O. (2022). Projet National FastCarb – Propriétés des bétons contenant des granulats de béton recyclés carbonatés. Academic Journal of Civil Engineering, 40(3), 93-104.

[2] BAROGHEL-BOUNY, V., CHAUSSADENT, T., CROQUETTE, G., DIVET, E., GAWSEWITCH, J., GODIN, J., et al. (2002). Méthode d'essai N°58. Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons. Paris: LCPC.

[3] ESCADEILLAS, G. & MASO, J.C. Cement and Concrete Research, 835-843.

[4] SCRIVENER, K. & PRATT, P.L. (1996). Characterisation of interfacial microstructure. Spon: ed. JC MASO.

[5] MEDINA, C., FRIAS, M., SANCHEZ DE ROJAS, M., & POLNACO, J. (2012). Microstructure and properties of recycled concretes using ceramic sanitary ware industry waste as coarse aggregate. Construction and Building Materials, 31(6), 112-118

[6] DELAGRAVE, A., BIGAS, J., OLLIVIER, J., MARCHAND, J., & PIGEON, M. (1997). Influence of the interfacial zone on the chloride diffusivity of mortars. Advance cement based material, 86-92.

[7] DJERBI, A. Effect of recycled coarse aggregate on the new interfacial transition zone concrete. Construction and Building Materials, 2018, 190, 1023-1033.

[8] ZITOUNI, K.; DJERBI, A.; MEBROUKI, A. Study on the Microstructure of the New Paste of Recycled Aggregate Self-Compacting Concrete. Materials, 2020, 13, 2114.