



HAL
open science

Contribution au développement de la valorisation des déchets inertes du BTP : Étude de la carbonatation des granulats recyclés compactés

Yunlu Hou

► **To cite this version:**

Yunlu Hou. Contribution au développement de la valorisation des déchets inertes du BTP : Étude de la carbonatation des granulats recyclés compactés. Génie civil. Université de La Rochelle, 2021. Français. NNT : 2021LAROS005 . tel-03595042

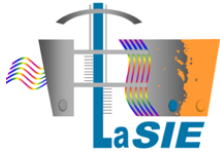
HAL Id: tel-03595042

<https://theses.hal.science/tel-03595042>

Submitted on 3 Mar 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



La Rochelle Université

École Doctorale *EUCLIDE*

Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement

Thèse présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA ROCHELLE UNIVERSITÉ

Spécialité : Génie Civil

Yunlu HOU

SUJET

Contribution au développement de la valorisation des déchets inertes du BTP : Étude de la carbonatation des granulats recyclés compactés

Soutenue le 11 Février 2021

Composition du jury

M. Jean-Emmanuel AUBER	Professeur, Université de Toulouse III	Président
M. Luc COURARD	Professeur, Université De Liège	Rapporteur
M. Eric GARCIA-DIAZ	Professeur, Institut Mines Télécom Alès	Rapporteur
M. David BULTEEL	Professeur, Institut Mines Télécom Lille Douai	Examineur
M. Pierre-Yves MAHIEUX	Maître de conférences, La Rochelle Université	Examineur
M. Philippe TURCRY	Maître de conférences, La Rochelle Université	Examineur
M. Abdelkarim AÏT-MOKHTAR	Professeur, La Rochelle Université	Directeur de thèse
M. Jérôme LUX	Maître de conférences, La Rochelle Université	Co-encadrant

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier monsieur Jean-Emmanuel Aubert, professeur à l'Université Paul Sabatier- INSA Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury, ainsi que monsieur Luc Courard, professeur à l'Université de Liège et monsieur Eric Garcia-Diaz, professeur à l'Institut Mines Télécom Alès pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse. Je souhaite aussi remercier monsieur David Bulteel, professeur à l'Institut Mines Télécom Lille Douai, pour l'honneur qu'il m'a fait en examinant mon travail de thèse.

Je souhaite également remercier mon directeur de thèse, monsieur Abdelkarim Aït-Mokhtar de m'avoir constamment donné beaucoup de soutien. Un grand merci particulièrement à mes co-encadrants de thèse, monsieur Jérôme Lux, monsieur Pierre-Yves Mahieux et monsieur Philippe Turcry. Je leur remercie pour leur soutien incommensurable, leurs conseils précieux, leur patience, leur aide, et leurs encouragements. Je leur suis très sincèrement reconnaissante, et je suis heureuse d'avoir pu travailler dans cette équipe chaleureuse. Particulièrement pendant la 3^{ème} année de thèse, durant la pandémie de coronavirus Covid-19, tous les encadrants étaient assez patients et compréhensifs, de sorte que cette thèse a été rédigée avec succès.

Cette thèse a été réalisée avec le soutien financier de la région Nouvelle Aquitaine et l'entreprise ADEME que je tiens à remercier. Je remercie particulièrement la cellule Thèses de l'ADEME pour l'organisation des journées doctorants qui ont fourni des moments de communications et de partages agréables et enrichissants chaque année.

Je tiens à remercier tous mes collègues de laboratoire LaSIE, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et m'a donné soutien technique. À ce titre, je remercie particulièrement Ameer Hamami, Christelle Rebere, Massi Younsi, Patrick Girault, Rachid Cherif, René Sabot... pour son soutien dans la réalisation de certaines expérimentations. Un grand merci à et tous les enseignants et techniciens du département Génie Civil de l'IUT de La Rochelle, Daniel Marmot, Fabien Gendron, Jean-François Meusnier... qui m'ont donné leur aide dans les moments de besoin et m'ont permis d'occuper le local.

Merci à tous les doctorants, post-docs au LaSIE qui sont super gentils et chaleureux et m'ont donné les bons conseils et beaucoup de courage. Particulièrement à tous les amis du bureau 052, Ali, Tarek et Jean David, qui ont partagé 3 ans de vie quotidienne avec moi. Un merci tout particulier à Jean David, qui est un excellent « Photographe », pour sa présence et son aide dans la réalisation de certaines expérimentations.

Je tiens à remercier à mes amies chinoises, Xi, Ying, qui m'ont accompagné pour passer une belle vie en France. Merci à mes amies en Chine, Sirui, Shuxin, Zhenni avec qui j'ai partagé des moments de bonheur et m'ont toujours encouragé.

Enfin, un super grand merci à mes chers parents, mon frère, ma grande famille, pour leur soutien indéfectible et leurs encouragements au quotidien, même à plus 8 500 km de France. Merci de m'avoir supporté et porté jusqu'au diplôme de doctorat.

Tous les paroles ne peuvent pas exprimer mes reconnaissances à tous les gens que j'ai rencontré :

不负遇见，一路有你们真好。

Résumé

Les granulats recyclés sont des matériaux alternatifs pour la construction, fabriqués par concassage et criblage des déchets inertes du BTP. Ce sont des matériaux complexes majoritairement composés de béton de démolition et de pierres naturelles. Les propriétés des granulats recyclés sont très dépendantes de leur nature et, contrairement aux granulats naturels, ils peuvent présenter une réactivité importante. Ces travaux de recherche se sont focalisés sur la réactivité d'un sable recyclé 0/6 au contact du CO₂ à l'échelle du grain d'abord puis à l'échelle d'un empilement compacté. L'effet de cette réactivité sur les propriétés microstructurales et mécaniques des SRC ont également été investigués. A l'échelle du grain, les résultats ont montré que les particules de béton de démolition se carbonataient et que cette réactivité était dépendante de leur proportion, de leur surface spécifique et enfin de leur état de carbonatation initiale. À l'échelle du Sable Recyclé Compacté (SRC), les résultats ont montré que le CO₂ diffusait principalement dans la porosité inter-granulaire et que les vitesses de carbonatation étaient de l'ordre d'une dizaine de millimètres par an^{1/2}. Le sable recyclé constitue un puits carbone puisque qu'au maximum 30kg de CO₂ ont été fixés par m³ de SRC en condition naturelle. Néanmoins, même si les propriétés mécaniques évoluent au cours du temps et que cette évolution est essentiellement fonction des tensions capillaires et des contacts grain à grain, la carbonatation tend à les réduire. D'un point de vue applicatif, il semble donc préférable de carbonater les granulats recyclés avant qu'ils soient mis en place dans leur environnement définitif.

Mots-clés : granulats recyclés, granulats recyclés compactés, carbonatation, fixation du CO₂

Abstract

Recycled aggregates are alternative materials for construction, manufactured by crushing and screening of inert construction and demolition wastes. They are complex materials mainly composed of demolition concrete and natural stone. The properties of recycled aggregates are highly dependent on their nature and, unlike natural aggregates, they can be highly reactive. This research focused on the reactivity of one recycled sand in contact with CO₂ at the grain scale first and then at the scale of a compacted granular stacking. The effect of this reactivity on the microstructural and mechanical properties of SRC was also investigated. At the grain scale, the results showed that the demolition concrete particles carbonate and that this reactivity was dependent on their proportion, their specific surface area and finally their initial carbonation state. On the scale of Compacted Recycled Sand (CRS), the results showed that the CO₂ diffused mainly in the intergranular porosity and that the carbonation rates were of the order of about ten millimeters per year^{1/2}. Recycled sand constitutes a "carbon sink" since a maximum of 30kg of CO₂ was fixed per m³ of SRC under natural conditions. Nevertheless, even if the mechanical properties evolve over time function of capillary tensions and grain-to-grain contacts, carbonation tends to reduce them. From an application point of view, it therefore seems preferable to carbonate the recycled aggregates before they are placed in their final environment.

Keywords: Recycled aggregates, compacted recycled sand, carbonation, CO₂ storage

Table des matières

REMERCIEMENTS	3
RÉSUMÉ	5
ABSTRACT	5
TABLE DES MATIÈRES	7
TABLE DES FIGURES	11
TABLE DES TABLEAUX	17
INTRODUCTION GÉNÉRALE	19
CHAPITRE 1 BIBLIOGRAPHIE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	25
1 INTRODUCTION	27
2 DES DÉCHETS INERTES DU BTP AUX GRANULATS RECYCLÉS : FOCUS SUR UNE FILIÈRE DE RECYCLAGE.....	27
2.1 DÉFINITION DES DÉCHETS DU BTP.....	27
2.2 PROCESSUS D'ÉLABORATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN PLATEFORME DE RECYCLAGE	29
2.3 CARACTÉRISATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN PLATEFORME DE RECYCLAGE	31
2.4 CLASSIFICATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN TECHNIQUES ROUTIÈRES	32
3 PROPRIÉTÉS DES GRANULATS RECYCLÉS	34
3.1 CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS.....	34
3.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS	39
3.3 CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS.....	40
4 VALORISATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN TECHNIQUE ROUTIÈRE	46
5 PROJET ADEME RECYMENT : POSTULAT DES TRAVAUX DE RECHERCHE DE LA THÈSE.....	47
6 CONCLUSION - OBJECTIFS DES TRAVAUX DE RECHERCHE	50
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52
CHAPITRE 2 MATÉRIAUX, MÉTHODES ET ANALYSES PRÉLIMINAIRES	57
1 INTRODUCTION	59
2 GRANULATS RECYCLÉS ISSUS DE LA PLATEFORME « PLANÈTE RECYCLAGE »	60
3 MÉTHODES D'ANALYSES PRÉLIMINAIRES.....	61
3.1 MÉTHODES D'ANALYSES DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	61
3.2 MÉTHODES D'ANALYSE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES	67
4 RÉSULTATS DES ANALYSES PRÉLIMINAIRES.....	70
4.1 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SR ET DE LA GR	70
4.2 PROPRIÉTÉS GÉOTECHNIQUES DU SR ET DE LA GR	74
4.3 NATURE ET PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES DU SR ET DE LA GR	77

Table des matières

5	CONCLUSION	86
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88
CHAPITRE 3	RÉACTIVITÉ DES GRANULATS RECYCLÉS EN SOLUTION.....	91
1	INTRODUCTION	93
2	HYDRATATION ET CARBONATATION DES MATÉRIEAUX CIMENTAIRES	93
2.1	HYDRATATION DU CIMENT.....	93
2.2	CARBONATATION DES HYDRATES DU CIMENT.....	94
2.3	RÉACTION POZZOLANIQUE	96
3	MATÉRIEAUX	99
3.1	SABLES RECYCLÉS SR, SR CN, SR CA	99
3.2	SABLE DE TERRE CUITE STC.....	101
4	MONTAGE DU RÉACTEUR ET PROTOCOLES	103
5	SIMULATIONS NUMÉRIQUES PAR PHREEQC.....	106
5.1	MODÈLES CHIMIQUES	106
6	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	111
6.1	RÉACTIVITÉ DU SR EN SOLUTION.....	111
6.2	EFFET DE LA CARBONATATION NATURELLE ET ACCÉLÉRÉE SUR LA RÉACTIVITÉ DU SR EN SOLUTION	117
6.3	RÉACTIVITÉ POZZOLANIQUE DU STC.....	121
7	CONCLUSION	126
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127
CHAPITRE 4	SABLE RECYCLÉ COMPACTÉ (SRC) ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	129
1	INTRODUCTION	131
2	PROTOCOLE DE FABRICATION DES ÉPROUVETTES DE SRC	132
2.1	FABRICATION DES ÉPROUVETTES CYLINDRIQUES DE SRC.....	132
2.2	CAS PARTICULIER DES ÉPROUVETTES $\Phi 1H1$	134
3	FABRICATION DES ÉPROUVETTES DE SABLE COMPACTÉ (SRC)	134
4	PROGRAMME EXPÉRIMENTAL DÉTAILLÉ	136
5	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES ÉPROUVETTES DE SRC	139
5.1	CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	139
5.2	SUIVI DE MASSE	150
5.3	PROFONDEUR DE CARBONATATION X_c	151
5.4	DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DU CO_2	154
5.5	DÉTERMINATION NUMÉRIQUE DE LA DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE DU CO_2	158
5.6	DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CO_2 FIXÉ PAR ATG	159

Table des matières

5.7	MÉTHODE NON DESTRUCTIVE : ONDES ULTRASONORES	160
5.8	MÉTHODE DESTRUCTIVE : RÉSISTANCE EN COMPRESSION AXIALE	161
6	CONCLUSION	162
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	164
CHAPITRE 5 CARBONATATION DES SABLES RECYCLÉS COMPACTÉS - RÉSULTATS ET DISCUSSION		167
1.	INTRODUCTION	169
2.	SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CARBONATATION DES GRANULATS RECYCLÉS.....	169
3.	ÉVOLUTION HYDRIQUE DES SRC	172
3.1	ISOTHERMES DE DÉSORPTION ET POROSITÉ DU SRC.....	172
3.2	SUIVI DE MASSE	174
4.	CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	175
4.1	ANALYSE QUALITATIVE	176
4.2	ÉVOLUTION DE L'HISTOGRAMME DES NIVEAUX DE GRIS	177
4.3	ÉVOLUTION DES PROFILS DES NIVEAUX DE GRIS MOYENS	181
4.4	POROSITÉ RÉVOLUE	183
5.	CARBONATATION NATURELLE ET ACCÉLÉRÉE DES SRC	184
5.1	PROFONDEUR DE CARBONATATION	184
5.2	COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DU CO ₂	185
5.3	TENEUR EN CO ₂ FIXÉ DE LA ZONE CARBONATÉE	188
5.4	DISCUSSION	192
6.	ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES SRC.....	195
6.1	MODULE D'ÉLASTICITÉ DYNAMIQUE.....	195
6.2	RÉSISTANCE EN COMPRESSION AXIALE	197
6.3	DISCUSSION	197
7.	CONCLUSION	200
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....		205
ANNEXE		211
ANNEXE 1 : EXEMPLE DE CODE PHREEQC.....		213
ANNEXE 2 : HUMIDITÉ RELATIVE DES ENCEINTES		215

Table des figures

Figure 1-1 : Schéma de principe de l'installation dans une plateforme de recyclage.....	29
Figure 1-2 : Principes de fonctionnement des différents concasseurs rencontrés sur les plateformes de recyclage : concasseur à mâchoires (à gauche), concasseur à percussion (au centre) et concasseur à cône (à droite) [Lauritzen, et Jacobsen, 1991].....	30
Figure 1-3 : Principes de fonctionnement des différents criblages, (a) criblage vibrant et (b) criblage à étoile	30
Figure 1-4 : Extrait du guide « Graves de valorisation – Graves de déconstruction, CEREMA, 2014 » [Cerema, 2014].....	34
Figure 1-5 : Composition des granulats recyclés étudiées entre décembre 2013 et juin 2015 (les valeurs inférieures à 2% n'ont pas été affichées sur l'histogramme) [Turcry et al., 2016]	35
Figure 1-6 : (a) Relation entre la masse volumique et l'absorption d'eau ; (b) Relation entre la teneur en mortier attaché et l'absorption d'eau [De Juan et Gutiérrez, 2009]	37
Figure 1-7 : Absorption d'eau à 24h en fonction de la porosité du granulat recyclé [Belin et al., 2013]	37
Figure 1-8 : Distributions granulométriques du granulat recyclé source 10/20 mm et des produits de concassage [Hamard et Cazacliu, 2014]	38
Figure 1-9 : Absorption d'eau à 24 heures (WA24) et résistance à la fragmentation (LA) pour le GBR source et le GBR concassé avec différents types de concasseur : giratoire, à mâchoire et à percussion [Hamard et Cazacliu, 2014].....	38
Figure 1-10 : Diffractogrammes obtenus sur des granulats recyclés (GR1, GR2, GR3) [Limbachiya et al., 2007]	40
Figure 1-11 : Relation entre la teneur en matériau céramique et le coefficient de LA [Barbudo et al., 2012]	41
Figure 1-12 : Coefficients d'abrasion Los Angeles des différents composants d'un granulat recyclé (fraction 10/14) [Jiménez, 2013].....	42
Figure 1-13 : Coefficient LA en fonction de la masse volumique des granulats recyclés et des granulats naturels [Mueller, 2015].....	43
Figure 1-14 : Courbes Proctor de granulat recyclé de différentes compositions [Vegas et al., 2011].....	44
Figure 1-15 : Changement de modules du granulat recyclé et granulat naturel entre le court terme et le long terme par les essais triaxiaux de charge répétés [Arm, 2001]	47
Figure 1-16 : Évolution des indices de portance CBR des GR et des graves naturelles, compactées à w_{OPN} , puis conservées en conditions endogènes (a) ; conservées sous eau (b).....	48
Figure 1-17 : (a) Vue d'ensemble de la plateforme expérimentale ; (b) Planche 1 : Grave dioritique 0/20 mm, Planche 2 : Grave Recyclée 0/31,5 mm, Planche 3 : Grave calcaire 0/31,5 mm et planche 4 : Grave recyclée 0/31,5 mm + 20% de sable de terre cuite 0/6 mm	48
Figure 1-18 : Évolution du module EV2 des graves d'études sur les 8 premiers mois après le compactage (t_0)	49
Figure 1-19 : Flux de chaleur mesuré pendant les 4 premiers jours de l'essai de microcalorimétrie isotherme réalisé sur un mélange de fines ($<100\mu\text{m}$) et d'eau (rapport eau sur fines = 0,26), et un ciment Portland CEMI 52,5 (sur pâte de rapport E/C = 0,6).....	50
Figure 1-20 : Organigramme des objectifs de thèse	51
Figure 2-1 : Synopsis de la démarche expérimentale.....	59

Table des figures

Figure 2-2 : Cartographie de la Communauté d'agglomération (CDA) de La Rochelle et la position de planète recyclage et de l'origine des matériaux de déconstruction	60
Figure 2-3 : Différentes étapes de la production des GR de Planète Recyclage : (1) Préparation par broyage des blocs de béton armé et déferrage à l'aide d'une pince de type BRH, (2) concassage, (3) criblage et (4) stockage (source : Recyment).....	61
Figure 2-4 : Schéma de principe du granulomètre laser CILAS 1190 fonctionnant par voie sèche	62
Figure 2-5 : Procédure expérimentale de la mesure de la masse volumique au pycnomètre	63
Figure 2-6 : Montage expérimental de la pesée hydrostatique	64
Figure 2-7 : Exemple d'estimation de la masse de l'échantillon sous l'eau à $t=0$	65
Figure 2-8 : Résultat et interprétation d'une analyse thermogravimétrique d'un SR	68
Figure 2-9: Isothermes de désorption du SR 0/1, SR 0/6 et de la GR 0/31,5	71
Figure 2-10 : Six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC.....	72
Figure 2-11 : Masse volumique réelle en fonction de l'absorption d'eau.....	73
Figure 2-12 : Distribution granulométrique du SR et de la GR par tamisage et laser	73
Figure 2-13 : Distribution granulométrique des fractions 0/500 μm contenues dans le SR et la GR	74
Figure 2-14 : Isotherme de sorption du SR et de la GR	75
Figure 2-15 : Cinétique d'absorption d'eau moyenne du SR et de la GR en immersion	75
Figure 2-16 : Représentation schématique de la distribution de l'eau dans le matériau humide.....	76
Figure 2-17 : Courbes Proctor du SR 0/6 et de la GR 0/31,5	77
Figure 2-18 : (a) Composition massique des SR et des GR pour chaque coupure par tri manuel ; (b) Photographie de la fraction 6/10 de la GR.....	78
Figure 2-19 : Compositions chimiques des SR et des GR déterminées par Fluorescence X.....	79
Figure 2-20 : Diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3$ du granulat naturel et du granulat recyclé	81
Figure 2-21 : Analyse thermogravimétrique du SR 0/6 et de la GR 0/31,5 : (a) perte de masse (TG) et (b) courbes d'analyse thermique dérivée DTG.....	82
Figure 2-22 : Courbes d'analyse thermique dérivée DTG pour les deux principaux constituants Rc et Ru du SR 4/6 et de la GR 4/6	83
Figure 2-23 : (a) Diffractogrammes des SR 0/6 et des GR 0/31,5 ; (b) diffractogrammes des SR 0/6 et des GR 0/6 ; (c) diffractogrammes des SR 0/6 et des SR 0/1 ; (d) diffractogrammes des GR 0/1 et des GR 0/31,5....	85
Figure 3-1 : Illustration du mécanisme de carbonatation de la portlandite et du silicate de calcium hydraté d'après [Gendron, 2019]	95
Figure 3-2 : Un exemple de la conductivité d'une solution saturée de chaux et de pouzzolane en fonction du temps.....	97
Figure 3-3 : Activité pouzzolanique comme changement de conductivité dans le temps (indice d'activité chimique) [Walker et Pavía, 2011]	98
Figure 3-4 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur le SR, le SR CN et le SR CA avant essai	100
Figure 3-5 : La distribution de granulométrie de la STC et du SR.....	102
Figure 3-6 : Diffractogramme de rayons X expérimental (en noir) et théorique (en rouge) du sable de terre cuite (TC).....	103

Table des figures

Figure 3-7 : Dispositif de mesure du pH et de la conductivité ionique	104
Figure 3-8 : Schéma du montage de filtration sous vide.....	105
Figure 3-9 : Schéma de la structure et des étapes de calcul de l'approche de simulation par PHREEQC.....	109
Figure 3-10 : (a) Évolution de la conductivité ionique d'une suspension de SR avec et sans CO ₂ en fonction du temps ; (b) Évolution du pH d'une suspension de SR avec et sans CO ₂ en fonction du temps.....	111
Figure 3-11 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique de l'évolution du pH de la solution de SR -C.....	112
Figure 3-12 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'évolution du pH de la solution de SR	114
Figure 3-13 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur les solides résiduels de la solution de SR.....	116
Figure 3-14 : Évolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) du SR, SR CN et SR CA en solution en fonction du temps.....	118
Figure 3-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation pour l'évolution du pH de la solution de SR CN (a) et de SR CA (b)	119
Figure 3-16 : Courbes DTG sur les solides résiduels de la solution de SR CN (a) et de SR CA (b).....	120
Figure 3-17 : Teneurs en CaCO ₃ sur les solides résiduels de SR, SR CN et de SR CA obtenues par ATG et PHREEQC	121
Figure 3-18 : Conductivité ionique (a) et du pH (b) d'une suspension de STC, de STC+CH-C et de STC+CH en fonction du temps	122
Figure 3-19 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'évolution du pH de la solution de STC+CH-C (a) et de STC+CH (b)	123
Figure 3-20 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur les solides résiduels de la solution de STC+CH-C et de STC+CH	125
Figure 4-1 : (a) Pièces nécessaires à la confection, (b) étape de confection des éprouvettes, (c) démoulage des éprouvettes	132
Figure 4-2 : Exemple d'une courbe de l'effort de fermeture en fonction du déplacement pendant la fermeture du moule.....	133
Figure 4-3 : (a) Schéma du moule et embase (piston) pour la confection de SRC ϕ 1H1 ; (b) hauteur du moule ; (c) Photographie d'un moule en PLA obtenu par impression 3D.....	134
Figure 4-4 : Résistance en compression en fonction de la teneur en eau inter-granulaire pour une compacité constante de 0,69.....	135
Figure 4-5 : Force de fermeture en fonction de la teneur en eau inter-granulaire pour une compacité constante de 0,69.....	135
Figure 4-6 : Schémas des enceintes climatiques, (a) carbonatation naturelle, (b) carbonatation accélérée.	137
Figure 4-7 : Synopsis de l'étude expérimentale	138
Figure 4-8 : Principe de la tomographie aux rayons X.....	139
Figure 4-9 : Transmission des rayons X dans un matériau d'épaisseur x.....	140
Figure 4-10 : Section reconstruite par la transformée de Radon inverse	140
Figure 4-11 : (a) Un dispositif de tomographie au laboratoire ; (b) Échantillon est être en train de scanner	141
Figure 4-12 : (a) Coupe γ Oz ; (b) Image après recadrage (coupe selon γ Oz)	142

Table des figures

Figure 4-13 : Les étapes de décalage des images.....	143
Figure 4-14 : Une comparaison de l'échantillon HR95 entre 0 jour et 30 jours sur une coupe à la même hauteur	144
Figure 4-15 : L'histogramme en niveaux de gris sur une image : (a) avant et (b) après masquage du fond et du porte-échantillon.....	145
Figure 4-16 : (a) Image tomographique en 2D ; (b) Image après masquage.....	145
Figure 4-17 : Histogramme normalisé de niveau de gris avant recalage des images : (a) HR53 et (b) HR95 .	146
Figure 4-18 : coupe transverse sur un sous volume de l'échantillon 53Nat avant et après filtrage par diffusion anisotrope.	147
Figure 4-19 : Porosité extraite en rouge superposée sur l'image en niveaux de gris	149
Figure 4-20 : Visualisation 3D d'un sous volume (800 x 800 x 600 voxels) de l'échantillon 53Nat à 90 jour : (a) en niveau de gris ; (b) après segmentation de la porosité. La phase solide est représentée en blanc, la porosité en noir.	150
Figure 4-21 : Vue d'un 53Nat montrant les trois tranches utilisées pour la détermination de la teneur en eau (0-8 mm ; 8-16 mm et 16-25 mm).....	151
Figure 4-22 : Photo d'éprouvette de SRC fendue après la pulvérisation phénolphtaléine.....	151
Figure 4-23 : Une image après le filtrage médian 5x5 pixels	152
Figure 4-24 : Les seuillages déterminés pour extraire la zone carbonatée sous Fiji	153
Figure 4-25 : La zone non carbonatée (a) avant et (b) après filtrage.....	153
Figure 4-26 : La zone carbonatée et non carbonatée superposées à l'image d'origine	153
Figure 4-27 : Analyse d'image d'une éprouvette de SRC fendue et traitée à la phénolphtaléine	154
Figure 4-28 : Schéma de principe de la cellule de diffusion du CO ₂ [Gendron, 2019].....	155
Figure 4-29 : L'échantillon SRC ϕ 5H2 pour l'essai de diffusion du CO ₂	155
Figure 4-30 : Vue en coupe de la cellule de diffusion	156
Figure 4-31 : Exemple de courbes de concentrations en CO ₂ à l'amont et à l'aval pour un SRC.....	156
Figure 4-32 : Concentration relative en CO ₂ en fonction du temps pour une éprouvette de SRC	157
Figure 4-33 : La face supérieure de l'échantillon de SRC pour l'essai d'onde ultrasonores	160
Figure 4-34 : Dispositif expérimental de mesures ultrasonores et exemple d'amplitude du signal des ondes ultrasonores en fonction du temps	160
Figure 4-35 : SRC est sous la presse avant (a) et après (b) la résistance en compression	162
Figure 4-36 : Exemple de l'évolution de la force d'un SRC en fonction de la déformation	162
Figure 5-1 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau du SRC et du SR 0/6 déterminées par deux méthodes (DVS et SSS). Les lignes discontinues ont été déduites de la teneur en eau après immersion dans l'eau et de la teneur en eau à 90 % HR	173
Figure 5-2 : Perte de masse par volume de SRC dans différentes conditions.....	174
Figure 5-3 : Profil de teneur en eau radial pour le SRC dans l'ambiance 53Nat	175
Figure 5-4 : (a) Visualisation 3D d'un sous volume de 800x 800 x 600 voxels ; (b) Coupe 2D de dimensions 1200 x 1200 pixels	177
Figure 5-5 : Histogrammes normalisés en niveau de gris après recalage des images : (a) 53Nat ; (b) 95Nat	179

Table des figures

Figure 5-6 : Visualisation 3D d'un sous volume de $800 \times 800 \times 600$ voxels de l'échantillon 53Nat à $t=0$. Les principales zones sont représentées par des couleurs homogènes.....	180
Figure 5-7 : Visualisation 3D d'un sous volume de $800 \times 800 \times 600$ voxels de l'échantillon 53Nat à $t=90$ jours. Les principales zones sont représentées par des couleurs homogènes	181
Figure 5-8 : L'évolution des niveaux de gris moyens selon la profondeur d'éprouvette 53Nat (1slice=1pixel=5,5 μ m)	182
Figure 5-9 : L'évolution des niveaux de gris moyens selon la profondeur d'éprouvette 95Nat (1slice=1pixel=5,5 μ m)	183
Figure 5-10 : Front de carbonatation (X_c) en fonction de la racine carré du temps d'exposition (à gauche) ; coupe transversale des SRC après pulvérisation de la solution de phénolphtaléine à 180 jours (à droite) ...	184
Figure 5-11 : Comparaison entre les évolutions numériques et expérimentales de la concentration relative de CO_2 pour le premier test (a) et le second test (b)	186
Figure 5-12 : Variation de la teneur en CO_2 fixé dans la zone carbonatée pour 53Nat, 65Nat, 65Acc et 95Nat	189
Figure 5-13 : Profil radial de teneur en CO_2 fixé pour une éprouvette de SRC conservé 500 jours dans l'ambiance 65Nat	190
Figure 5-14 : Phases (1) et (2) de l'évolution de la teneur en CO_2 dans la zone carbonatée du SRC à 65Acc	190
Figure 5-15 : Isotherme de désorption du SRC avant carbonatation et après carbonatation par méthode de SSS	192
Figure 5-16 : Diffusivités relatives du SRC testée comparées aux diffusivités relatives évaluées pour deux types de matériaux poreux selon le modèle de Millington (Tableau 5-4)	194
Figure 5-17 : Évolution du module dynamique E en fonction du temps, normalisé par les valeurs initiales E_{ini}	196
Figure 5-18 : Évolution dans le temps de la résistance en compression pour les éprouvettes conservées en quatre conditions	197
Figure 5-19 : Comparaison des résistances en compression entre SRC et ceux de la saturation à 315 jours	198
Figure 5-20 : Relation entre la résistance en compression et la teneur en eau global du SRC sous carbonatation naturelle	199

Table des tableaux

Tableau 1-1 : Quantités de déchets inertes classées par nature générées en France [SOeS, 2018]	29
Tableau 1-2 : Constituants des granulats recyclés selon la norme [NF EN 933-11, 2009]	31
Tableau 1-3 : Spécification et classes granulométriques des granulats recyclés comparés avec aux graves naturelles non traitées (GNT)	32
Tableau 1-4 : Classification et caractéristiques des graves recyclées et leurs utilisations en construction routière	33
Tableau 1-5 : Composition des granulats recyclés sur quatre plateformes de recyclage [De Larrard et Colina, 2018]	35
Tableau 1-6 : Caractéristiques de granulats naturels et de granulats recyclés issues de la littérature	36
Tableau 1-7 : Analyses chimiques sur des granulats recyclés	39
Tableau 1-8 : Coefficients LA de granulats recyclés avec les compositions différentes et de naturels issus de la littérature	41
Tableau 1-9 : Valeurs de LA et de MDE de granulats recyclés issues de la littérature	43
Tableau 1-10 : Compositions des granulats recyclés mélangés [Vegas et al., 2011]	44
Tableau 1-11 : Valeurs des CBR pour les granulats recyclés avec les compositions différentes et pour le granulat naturel	45
Tableau 2-1 : Masses de prises d'essai	62
Tableau 2-2 : Série de tamis (côté de la maille en mm) utilisés pour l'analyse granulométrique des granulats	62
Tableau 2-3 : Masses de prise d'essai	63
Tableau 2-4 : Caractéristique de l'essai Proctor modifié	66
Tableau 2-5 : Principales phases minéralogiques détectées par DRX	70
Tableau 2-6 : Teneurs en eau naturelles mesurées sur des prélèvements de SR et de GR	70
Tableau 2-7 : Masses volumiques réelles et absorption d'eau des SR et de la GR	72
Tableau 2-8 : Proportions des constituants après un tri manuel	78
Tableau 2-9 : Évaluation par ATG des proportions de Portlandite et des carbonates de calcium dans le SR et la GR	83
Tableau 3-1 : Composition chimique des pouzzolanes [Walker et Pavía, 2011]	97
Tableau 3-2 : Compositions minéralogiques du SR, SR CN et SR CA	101
Tableau 3-3 : Composition chimique en oxydes de la terre cuite exprimée en pourcentage massique	102
Tableau 3-4 : Proportion des compositions minéralogiques de TC utilisée dans PHREEQC	103
Tableau 3-5 : Composition de l'eau déminéralisée	104
Tableau 3-6 : Dosages des matériaux utilisés dans les essais	105
Tableau 3-7 : Réactions de dissolution/précipitation des minéraux utilisées dans la simulation (à 25°C)(Thermoddem-2017)	109
Tableau 3-8 : Surfaces réactives spécifiques des phases hydratées	112

Tableau 3-9 : Indice de saturation SI des phases initialement présentes dans le SR à pH =10,8 sans CO ₂	112
Tableau 3-10 : Indice de saturation SI des phases initialement présentes dans le SR à différents pH.....	114
Tableau 3-11 : Teneurs en CaCO ₃ sur les solides résiduels de SR obtenues par ATG et PHREEQC.....	116
Tableau 3-12 : Indice de saturation des phases de SR CN et de SR CA en fonction du pH	119
Tableau 3-13 : Quantités de phase du STC+CH estimées par PHREEQC	124
Tableau 4-1 : Compositions des trois types de SRC confectionnés.....	136
Tableau 4-2 : Compacité des éprouvettes après compactage	136
Tableau 4-3 : Conditions de conservation des éprouvettes de SRC.....	137
Tableau 4-4 : Échantillons et modes de conservation.....	138
Tableau 4-5 : Les dimensions des différentes images	144
Tableau 4-6 : Rayons d'éprouvette pour chaque prise de vue	146
Tableau 4-7 : Valeurs du seuillage pour la segmentation d'image	148
Tableau 4-8 : Paramètres d'entrée pour déterminer le coefficient de diffusion	158
Tableau 5-1 : Valeurs des porosités des éprouvettes des quatre échéances	183
Tableau 5-2 : Coefficients de diffusion effectif du CO ₂ pour 53Nat, 65Nat et 95Nat à 30 jours.....	187
Tableau 5-3 : Coefficients de diffusion effectif du CO ₂ pour 53Nat et 95Nat par tomographie aux rayon X.	187
Tableau 5-4 : Évaluation de la diffusivité gazeuse relative D/D0 pour les sols granulaires et les matériaux cimentaires basée sur le modèle de Millington (équation 5-8). Les degrés de saturation S ont été déterminés juste avant les essais de diffusion, c'est-à-dire 30 jours de séchage	193

Introduction générale

Ce travail de thèse, intitulé « Contribution au développement de la valorisation des déchets inertes du BTP : Étude de la carbonatation des granulats recyclés compactés », s'intègre dans une thématique prioritaire d'économie circulaire visant à préserver des ressources minérales naturelles par une meilleure gestion des déchets inertes pour le secteur du BTP.

En France, ce secteur est le plus grand consommateur de matériaux naturels d'origine minérale, puisque chaque année près de 445 millions de tonnes de granulats sont utilisés pour la construction (bâtiment, travaux publics et génie civil) dont 321,5 millions de tonnes sont extraits de l'écorce terrestre (carrières terrestres et gisements marins) [UNICEM, 2020]. En parallèle, ce sont 228 millions de tonnes de déchets de construction et démolition qui sont produits par an (211,2Mt de déchets inertes, 13,4Mt de déchets non dangereux et 3Mt de déchets dangereux), soit près de 70% en masse de la production totale de déchets [SDES, 2017]. Si aujourd'hui des filières de valorisation et de recyclage existent à travers le réemploi des matériaux sur chantier (51,4 Mt), le réaménagement des carrières en fin d'exploitation et le recyclage sous forme de granulats recyclés sur des plateformes spécialisées (65,5 Mt), trop de matières sont encore déposées dans des installations de stockage spécialisées (ISDI, ISDND et déchèteries).

Les chiffres exposés mettent en exergue 72,1 millions de tonnes de déchets (inertes et non dangereux) non exploités qui présentent pourtant un réel potentiel de recyclage. L'enjeu est important puisque l'Europe a incité ses états membres à prendre les mesures nécessaires pour limiter la production de déchets et surtout recycler jusqu'à 70% en masse les déchets inertes et non dangereux en 2020 (Directive cadre déchets 2008/98/CE du parlement européen relative aux déchets, 2008). En France, la loi n°2015-992 du 17 août 2015, relative à la transition énergétique pour la croissance verte, stipule que tout appel d'offre de l'État ou des collectivités territoriales publié pour la construction ou l'entretien routier doit intégrer une exigence de priorité à l'utilisation de matériaux issus du réemploi, de la réutilisation ou du recyclage [CERC, 2018].

À l'échelle de la région Nouvelle Aquitaine, le taux de valorisation de déchets du BTP est estimé à 53% [CEBATRAMA, 2015] quand en même temps l'approvisionnement en granulats naturels se tarit face à une demande toujours plus forte en matière première [Le Moniteur, 2015]. À l'échelle du département de la Charente-Maritime, et plus localement sur la Communauté d'Agglomération de La Rochelle, la situation est tout aussi problématique puisque les chantiers doivent s'approvisionner en granulats de carrière provenant des départements voisins (Vendée ou Deux-Sèvres). La qualité des granulats calcaire produits localement n'est pas suffisante pour satisfaire les besoins techniques de nombreux chantiers. C'est donc dans un souci d'équilibrage entre, d'une part, l'extraction et le transport de matière première naturelle et, d'autre part, le recyclage de déchets inertes et non dangereux que se place ce projet de thèse pour offrir une alternative crédible, raisonnée et durable.

Des projets de recherche, comme les projets nationaux RECYBETON et FASTCARB, ont rassemblé ou rassemblent actuellement tous les acteurs de la filière « béton », des cimentiers aux producteurs

BPE, ainsi que les centres de recherche et les laboratoires académiques pour favoriser l'usage des granulats recyclés dans la construction (Recybéton 2012-2017) (FastCarb, 2017-2022).

Même si l'usage de granulats recyclés s'est développé en technique routière depuis les années 2000 dans de nombreuses régions françaises avec l'appui de guides techniques pour encadrer leurs utilisations (techniques et environnementales), on constate cependant que ces matériaux sont encore caractérisés comme des granulats naturels sans tenir compte de leurs spécificités et de leurs potentialités. Les résultats d'un précédent projet, intitulé RECYMENT (2014-2016), co-financé par l'ADEME et piloté par le LaSIE, ont montré que les granulats recyclés, issus d'une plateforme classique de recyclage de déchets de démolition (notre partenaire industriel Planète Recyclage, filiale de l'entreprise CHARIER, qui est par ailleurs support technique pour ces travaux de thèse), étaient certes très complexes (matières minérales multiphasiques) mais réactifs, évolutifs et très performants à long terme, voire meilleurs que des granulats naturels [Planète Béton, 2016; Le Moniteur, 2017; Lau Hiu Hoong et al., 2021].

La littérature recèle de nombreuses études sur les granulats recyclés pour la construction. Cependant, la réactivité des granulats recyclés destinés à la construction routière a été peu étudiée, notamment à l'échelle du matériau compacté. Partant de ce constat, notre objectif est de comprendre l'origine du comportement réactif des granulats recyclés en nous focalisant sur la carbonatation. Ce phénomène de transfert réactif, bien connu pour les matériaux cimentaires, met en jeu le CO₂ atmosphérique, qui diffuse dans la porosité du matériau et réagit avec les espèces présentes dans la solution interstitielle pour former des carbonates de calcium. L'étude de la carbonatation des granulats recyclés compactés présente plusieurs intérêts. Comme la carbonatation modifie au cours du temps le matériau, le phénomène est l'un des mécanismes ayant a priori un impact sur les propriétés du matériau compacté. En outre, la carbonatation permet un piégeage du CO₂ par les granulats recyclés, qui offrent donc un puits de carbone pour la réduction globale des émissions de gaz à effet de serre de la construction.

Notre démarche générale consiste à étudier un granulats recyclé provenant d'une plateforme de concassage. L'étude est menée, d'une part, à l'échelle du grain, en investiguant sa réactivité en solution carbonatée ou non, d'autre part, à l'échelle du matériau compacté soumis à différents environnements hydriques et à différentes concentrations en CO₂.

Cette thèse de doctorat a été cofinancée par l'ADEME (50%) et par la région Nouvelle Aquitaine (50%) et s'est déroulée au LaSIE (Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement) sous l'encadrement de messieurs Abdelkarim Aït-Mokhtar, Jérôme Lux, Pierre-Yves Mahieux et Philippe Turcry. Ces travaux de thèse ont été réalisés du 01/10/2017 au 31/12/2020 soit 36 + 3 mois compte tenu de la crise sanitaire survenue lors de la troisième année de contrat.

Ce manuscrit de thèse est structuré en cinq chapitres :

Le chapitre 1 est une synthèse bibliographique sur l'origine des granulats recyclés, du processus de concassage et criblage sur plateforme de recyclage aux propriétés spécifiques préconisées pour la

construction routière. Un bilan des projets de recherche effectués au LaSIE est réalisé, suivi d'une présentation des objectifs détaillés de la thèse.

Le chapitre 2 intitulé "Matériaux et analyses préliminaires" est un chapitre dédié à la caractérisation physico-chimique et géotechnique des granulats recyclés prélevés sur la plateforme de recyclage partenaire. Il s'agit de mettre en évidence d'éventuelles différences de nature et de propriétés entre un sable recyclé 0/6 et une grave recyclée 0/31,5 classiquement utilisée sur les chantiers pour justifier l'unique usage de ce sable dans la suite des travaux de thèse.

Le chapitre 3 intitulé "Réactivité en solution du sable recyclé et d'un sable de terre cuite" est un chapitre dédié à l'étude de la carbonatation du sable recyclé et de la pouzzolanité d'un sable de terre cuite par une approche couplée expérimentale et numérique. Nous rappelons les processus d'hydratation et de carbonatation des matériaux cimentaires, tout comme le processus de réactivité pouzzolanique d'éléments en terre cuite potentiellement présents dans les granulats recyclés. Sont présentés ensuite le dispositif expérimental et le modèle géochimique utilisé dans le logiciel PHREEQC. Les mesures de pH et de conductivité ionique sont utilisées pour mettre en évidence les réactions de dissolution/précipitation des phases minérales présentes dans les sables jusqu'à l'équilibre.

Le chapitre 4 intitulé "Sable Recyclé Compacté (SRC) et méthodes de caractérisation" est un chapitre méthodologique sur la procédure de fabrication d'éprouvettes de sable recyclé compacté (SRC), des conditions de conservation et des méthodes de caractérisation. Le programme expérimental est construit pour évaluer l'évolution des propriétés physico-chimiques et mécaniques des éprouvettes de SRC dans quatre ambiances de 53% à 95% d'humidité relative dont une à 3% de CO₂, de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique. De fait, les méthodes de caractérisation s'articulent en deux parties. Dans la première, l'évolution de la microstructure en fonction du temps et de l'environnement est étudiée par analyse d'images tomographiques. Dans la deuxième partie, les éprouvettes de SRC sont étudiées à l'échelle macroscopique avec des essais de carbonatation et des essais mécaniques.

Le chapitre 5 intitulé "Carbonatation des sables recyclés compactés – résultats et discussion" est une synthèse détaillée de l'investigation expérimentale structurée dans le chapitre 4. L'objectif est d'évaluer les cinétiques de séchage et de carbonatation des SRC ainsi que leurs effets sur les propriétés mécaniques du SRC.

Chapitre 1 Bibliographie et objectifs de l'étude

Table des matières

CHAPITRE 1	BIBLIOGRAPHIE ET OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	25
1	INTRODUCTION	27
2	DES DÉCHETS INERTES DU BTP AUX GRANULATS RECYCLÉS : FOCUS SUR UNE FILIÈRE DE RECYCLAGE	27
2.1	DÉFINITION DES DÉCHETS DU BTP	27
2.2	PROCESSUS D'ÉLABORATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN PLATEFORME DE RECYCLAGE	29
2.3	CARACTÉRISATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN PLATEFORME DE RECYCLAGE	31
2.4	CLASSIFICATION DES GRANULATS RECYCLÉS EN TECHNIQUES ROUTIÈRES	32
3	PROPRIÉTÉS DES GRANULATS RECYCLÉS	34
3.1	CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS	34
3.2	CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS	39
3.3	CARACTÉRISTIQUES MÉCANIQUES DES GRANULATS RECYCLÉS	40
4	VALORISATION DES GRANULATS RECYCLÉS GRANULATS RECYCLÉS EN TECHNIQUE ROUTIÈRE	46
5	PROJET ADEME RECYMENT : POSTULAT DES TRAVAUX DE RECHERCHE DE LA THÈSE	47
6	CONCLUSION - OBJECTIFS DES TRAVAUX DE RECHERCHE	50
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	52

1 Introduction

Les granulats recyclés sont des matériaux alternatifs aux matériaux naturels extraits des carrières de roches massives ou meubles pour le secteur de la construction. Ce sont des matériaux fabriqués à partir de déchets inertes, eux-mêmes issus de chantiers de construction et de déconstruction par un processus industriel de concassage et criblage sur des plateformes spécifiques de recyclage. Ce sont des matériaux essentiellement composés de matières minérales, très complexes et très dépendants des déchets entrants sur les plateformes. C'est pourquoi ce premier chapitre vise à présenter la filière de recyclage des déchets inertes du BTP : de la production des granulats recyclés aux recommandations préconisées pour un usage en technique routière. Il s'agit aussi de présenter les principales propriétés des granulats recyclés, et en particulier l'effet de nature et proportion des constituants sur leur comportement physico-chimique et mécanique. À la suite, un bilan des investigations sur l'usage de ces matériaux en technique routière sera dressé pour mieux mettre en perspectives les voies exploratoires envisagées pour ces travaux de thèse.

2 Des déchets inertes du BTP aux granulats recyclés : focus sur une filière de recyclage

2.1 Définition des déchets du BTP

Les déchets du secteur du BTP sont issus de la construction, la réhabilitation et la démolition et peuvent être classés en trois catégories : les déchets inertes, les déchets non inertes non dangereux et enfin les déchets dangereux.

Les déchets inertes (DI) sont principalement des déchets minéraux. Par définition, ce sont des matériaux qui ne subissent aucune modification physique, chimique ou biologique importante, et qui ne se décomposent pas, ne brûlent pas, ne produisent aucune autre réaction physique ou chimique. Ils ne sont pas biodégradables et ne détériorent pas les matières avec lesquelles ils entrent en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine¹. Il s'agit des bétons, des matériaux bitumineux sans goudron (les agrégats d'enrobés bitumineux), de la terre cuite (briques, tuiles et céramiques), pierre et terres naturelles, et enfin le verre.

Les déchets non inertes non dangereux (DND), anciennement nommés déchets industriels banals (DIB), sont des déchets ni inertes, ni dangereux pour l'environnement ou la santé¹. Ces déchets ont également un fort potentiel de réemploi. Il s'agit des métaux et leurs alliages, du bois, du plâtre et matières plastiques mais aussi des déchets en mélange de déchets non inertes non dangereux avec majorité ou minorité de déchets inertes.

¹ Article R541-8 du code de l'Environnement.

Les déchets dangereux (DD), anciennement nommés déchets industriels spéciaux (DIS), contiennent des substances dangereuses pour l'environnement ou la santé ¹. Il s'agit des terres et cailloux pollués, l'amiante, le bois peints ou vernis, les matériaux contenant du goudron, etc.

Les principaux exutoires des déchets du BTP sont les plateformes de regroupement, les carrières, les plateformes de recyclage et les installations de stockage. Certaines installations ne gèrent qu'une seule activité, mais dans de nombreux cas, certaines activités coexistent sur le même site [CERC, 2018]. Après un sondage exhaustif des installations spécialisées dans 3809 établissements, le CERC résume une classification des installations selon leur activité :

- **Les plateformes de regroupement** : Ces installations représentent 29% des installations spécialisées BTP, soit plus de 1100 sites. Les plateformes de regroupement contiennent les déchèteries qui acceptent les déchets du BTP des professionnels sous conditions (volume et tarif)
- **Les installations de valorisation** : Il s'agit principalement des carrières et des plateformes de recyclage. Plus de 56% des installations existent pour valoriser les déchets.
- **Les installations de stockage** : Elles sont moins nombreuses en France (15%) et comprennent les ISDI (installations de stockage définitif d'inertes), les ISDND (installations de stockage définitif de déchets non inertes non dangereux) et les ISDD (installations de stockage définitif de déchets dangereux).

Le secteur du BTP est le plus grand producteur de déchets en France, soit 70% de la production totale de déchets. Le dernier recensement à l'échelle nationale indiquait que la quantité de déchets inertes produit en 2014 était de 211,2 millions de tonnes (92,8%) contre 13,4 millions de tonnes de déchets non inertes non dangereux (5,9%). Les déchets dangereux ne représentaient qu'environ 3 millions de tonnes soit 1,3 %. Cette année-là, le taux de valorisation des déchets inertes s'élevait à 69 %. Ce taux incluait la réutilisation par les entreprises sur leurs chantiers respectifs, le recyclage sous la forme de granulats recyclés majoritairement pour les travaux publics.

Dans le Tableau 1-1, nous voyons que sur les 211,2 millions de déchets inertes produits en France, 114,8 millions de tonnes, sont des terres et matériaux meubles non pollués (déblais de chantier) soit plus de 50%. On observe aussi que 37,2 millions de tonnes (17,6%) sont composés de bétons, de mélanges de déchets inertes contenant du béton, de graves et de pierres. Ce tonnage constitue par ailleurs le principal « gisement » pour la fabrication de granulats recyclés sur les plateformes de recyclage.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Tableau 1-1 : Quantités de déchets inertes classées par nature générées en France [SOeS, 2018]

Nature des déchets inertes	Quantité totale de déchets inertes	
	en millions de tonnes	%
Terres et matériaux meubles non pollués	114,8	54,4
Béton	19,1	9,0
Mélanges de déchets inertes	18,1	8,6
Graves et matériaux rocheux	25,0	11,8
Matériaux de démolition de chaussées (enrobés, produits à base de bitume et etc.)	23,7	11,2
Briques, tuiles, céramiques, ardoises	4,2	2,0
Verre	0,2	0,1
Autres types de déchets inertes	6,1	2,9
Total	211,2	100

2.2 Processus d'élaboration des granulats recyclés en plateforme de recyclage

Les granulats recyclés sont obtenus par concassage et criblage des déchets inertes sur des plateformes de recyclage. À réception, les déchets entrants sont contrôlés et peuvent être refusés s'ils ne répondent pas aux critères d'admissibilités. Ainsi le béton, les briques, tuiles et céramiques, le verre, les matériaux bitumineux, le ballast, la terre et pierres (terre végétale exclue) sont acceptés soit sous la forme de mono-matériaux ou bien de matériaux en mélange.

Le processus d'élaboration en plateforme de recyclage est identique à celui des granulats naturels issus de roches massives. Les granulats recyclés, requièrent néanmoins une étape préalable de tri pour éliminer les éléments métalliques, éventuellement les éléments indésirables légers résiduels et normalement minoritaires (plâtre, bois, plastiques, carton etc.). Parfois un scalpage (criblage) est nécessaire pour les éléments les fins potentiellement argileuses. Les plateformes de recyclage peuvent être équipées d'installations fixes mais sont plus souvent équipées d'installations mobiles de concassage et criblage. Dans ce cas de figure, des campagnes de concassages sont réalisés lorsque le stock de déchets inertes est suffisamment important. La Figure 1-1 présente un exemple de fonctionnement d'une installation sur une plateforme de recyclage.

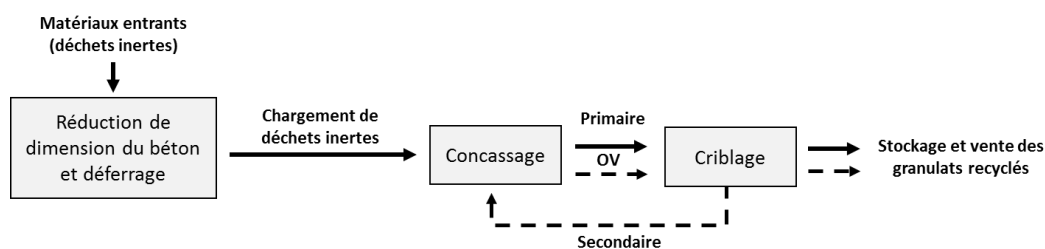


Figure 1-1 : Schéma de principe de l'installation dans une plateforme de recyclage

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Le processus en plateforme de recyclage débute par la réduction de la dimension des éléments en béton armé à l'aide d'une pince hydraulique ou bien un brise roche hydraulique, tout en séparant les aciers. Un fois réduit, les éléments en béton déferrés sont ajoutés aux autres déchets inertes avant le processus de concassage.

Une deuxième étape permet de réduire, pour une fraction granulaire 0/D choisie, tous les déchets inertes et de séparer les éléments métalliques résiduels au moyen d'un overband en sortie (OV, convoyeur de tri à séparation magnétique). Trois types de concasseurs existent pour réaliser cette étape de transformation, à savoir (Figure 1-2) : un concasseur à percussion, un concasseur à mâchoires et enfin un concasseur à cône.

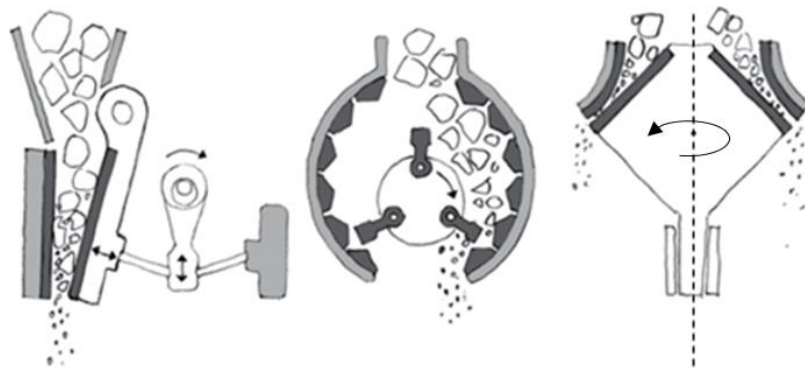


Figure 1-2 : Principes de fonctionnement des différents concasseurs rencontrés sur les plateformes de recyclage : concasseur à mâchoires (à gauche), concasseur à percussion (au centre) et concasseur à cône (à droite) [Lauritzen, et Jacobsen, 1991]

En sortie de concasseur, les granulats recyclés, 0/150 mm au maximum, subissent une étape de criblage à l'aide d'un cribleur vibrant ou bien d'un cribleur à étoiles. Cette opération de criblage est définie en fonction des matériaux visés pour le marché local (graves recyclées pour les travaux publics ou bien gravillon pour le béton prêt à l'emploi). Dans certains cas, les matériaux refusés au cribleur peuvent être réintroduit dans le concasseur pour subir un concassage secondaire.

Le criblage vibrant ou rotatif à trommel et le criblage à étoiles sont les deux techniques les plus couramment utilisées pour cette étape (Figure 1-3). Le criblage vibrant ou rotatif à trommel possède des grilles avec des mailles de différentes tailles permettant d'obtenir une fraction 0/d1 suivie d'une seconde fraction d1/d2. Le principe du crible à étoiles consiste à classer les grains par variation de vitesse. Les matériaux plus petits tombent les premiers, et les plus gros grains sont acheminés jusqu'à la fin du crible [FFB et ADEME, 2014].

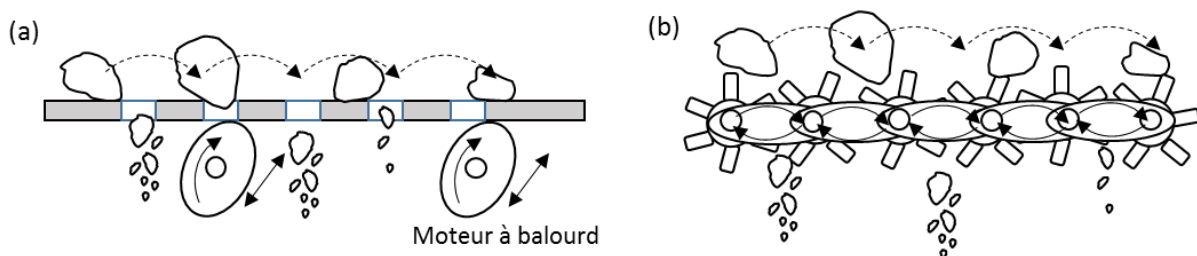


Figure 1-3 : Principes de fonctionnement des différents criblages, (a) criblage vibrant et (b) criblage à étoile

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

En sortie de cribleur, les granulats recyclés sont mis en stock avant d'être valorisés dans le secteur de la construction (travaux publics pour majeure partie et dans une moindre mesure dans le béton prêt à l'emploi).

2.3 Caractérisation des granulats recyclés en plateforme de recyclage

Comme pour les granulats naturels, les granulats recyclés sont ponctuellement caractérisés pour déterminer et contrôler leurs principales propriétés chimiques, physiques et mécaniques avant d'être valorisés dans la construction. La fréquence des analyses est fonction de la production, plus le tonnage de granulats recyclés fabriqués sur site est important plus les analyses sont rapprochées (i.e. une fois par campagne de production ou bien 1/mois).

Si les essais réalisés sur les granulats recyclés sont identiques à ceux appliqués pour les granulats naturels comme par exemple les analyses granulométriques, les mesures de masses volumiques, la valeur au bleu de méthylène saturé, les essais mécaniques Los Angeles et Micro-Deval à l'Eau et les essais géotechniques Proctor et CBR, ils existent néanmoins des essais complémentaires spécifiques pour ces matériaux.

Parmi eux, l'essai de tri manuel proposé dans la norme [NF EN 933-11, 2009] consiste à déterminer les proportions massiques des différents constituants présents dans ces granulats. Cette analyse est importante puisque leurs propriétés sont très dépendantes de la nature des déchets inertes entrants sur la plateforme. Ainsi l'essai consiste à trier manuellement une prise d'essai représentative en les répartissant selon les six familles de constituants proposées par cette norme (Tableau 1-2).

Tableau 1-2 : Constituants des granulats recyclés selon la norme [NF EN 933-11, 2009]

Constituant	Description
Rc	Béton, produits à base de bétons, mortier et éléments de maçonnerie en béton
Ru	Graves non traitées, pierre naturelle et granulats traités aux liants hydrauliques
Rb	Éléments en terre cuite (les briques et les tuiles), éléments de maçonnerie en béton et béton cellulaire non-flottant
Ra	Matériaux bitumineux
Rg	Verre
X	Autres (matériaux cohérents, bois, plastique, métaux ferreux ou non, papier)
FL	Matériau flottant (exprimé en volume) contenu dans les granulats recyclés

En complément de cet essai de tri, des analyses environnementales doivent être effectuées pour s'assurer que les éléments traces métalliques et anioniques ainsi que les hydrocarbures

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

potentiellement présents ne puissent pas porter atteintes aux personnes et à l'environnement. Les éléments traces métalliques et les éléments anioniques (Fluorures, Chlorures et sulfates) lixiviés, les hydrocarbures en contenu total sont dosés et doivent respecter des seuils d'acceptabilités exprimés en mg/kg de matière sèche en fonction de l'usage routier futur des granulats recyclés. Parmi les usages, on retrouve les matériaux recouverts ou non d'enduits ou d'enrobés bitumineux [Cerema, 2016].

Les valeurs limites sont obtenues par essai de lixiviation des granulats recyclés selon : la norme [NF EN 12457-2, 2002; NF EN 12457-4, 2002] pour les éléments traces métalliques, la norme [NF EN 1744-1+A1, 2014] pour le dosage des sulfates et enfin la norme [NF EN 14039, 2005] pour le dosage des hydrocarbures.

2.4 Classification des granulats recyclés en techniques routières

Classiquement, les granulats recyclés (appelés aussi « graves de déconstruction GD » ou « grave de déconstruction non traitées GDNT » compte tenu de leur nature et de leur granulométrie) sont utilisés pour les remblais (d'accotements ou de tranchées), le terrassement (couches de forme en sous-couche routière) et pour les structures de chaussée (Tableau 1-3). À ce jour, aucune norme n'encadre l'usage des matériaux alternatifs pour la construction routière. Néanmoins, des guides techniques proposent des référentiels basés à la fois sur des retours d'expériences régionales et sur les normes applicables aux granulats naturels. Parmi ces guides, on peut citer celui proposé par l'IDRRIM intitulé « Classification et aide au choix des matériaux granulaires recyclés pour leurs usages routiers hors agrégats d'enrobés » [IDRRIM, 2011] et plus récemment le guide du CEREMA intitulé « Grave de valorisation, graves de déconstruction » [Cerema, 2014].

Tableau 1-3 : Spécification et classes granulométriques des granulats recyclés comparés avec aux graves naturelles non traitées (GNT)

Classification des graves naturelles	Classification des graves recyclées	
	Guide de l'IDRRIM	Guide du CEREMA
Norme NF 13285	GR0 (0/150)	GD0 (0/150)
	GR1 (0/80)	GD1 (0/80)
GNT1 (0/63)	GR2 (0/31,5)	GDNT1 (0/63)
GNT2 (0/31,5)	GR3 (0/20)	GDNT2 (0/31,5)
GNT3 (0/20)	GR4 (0/20)	GDNT3 (0/20)
GNT4 (0/14)		

Ces guides sont très intéressants dans la mesure où ils formalisent l'usage des granulats recyclés pour la construction routière avec une approche identique à celle employée pour la spécification des

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

granulats naturels [IDRRIM, 2011; Cerema, 2014]. Les granulats recyclés sont ainsi classés en fonction des propriétés physiques, hydriques et mécaniques (i.e. fraction granulaire, teneur en fines, VBS, LA et MDE) avec en plus une classification de nature de constituant compte tenu de l'origine très variable de ces matériaux (en mélange « M » ou béton majoritairement « B »).

Tableau 1-4 : Classification et caractéristiques des graves recyclées et leurs utilisations en construction routière

	Catégories Graves de Déconstruction				Catégories Graves de Déconstruction Non Traitées						
	Remblai et couche de forme				Remblai, couche de forme et couche d'assise de chaussée						
Désignation	GD 0		GD1		GDNT1		GDNT2		GDNT3		
Origine	M	B	M	B	M	B	M	B	M	B	
Granularité 0/D mm	0/150		0/80		0/63		0/31,5		0/20		
% de fines (Tamisât à 0,063 mm)					UF ₁₂ ≤ 12% LF ₂ ≥ 2%						
VBS			≤ 0,1								
LA			≤ 45		≤ 45		≤ 40		≤ 35		
MDE			≤ 45		≤ 45		≤ 35		≤ 30		
LA +MDE					≤ 80		≤ 65		≤ 55		
Sulfates solubles	SS 0,7						SS 0,4				
Constituants (%)	Rcug					≥ 70	≥ 90	≥ 70	≥ 90	≥ 70	≥ 90
	Ra	≤ 40	≤ 5	≤ 40	≤ 5	≤ 30	≤ 5	≤ 30	≤ 5	≤ 30	≤ 5
	X	≤ 1%									
Note : UF teneur maximale en fines ; LF teneur minimale en fines											

Les GD0 et GD1 sont principalement issus des déblais de chantier de travaux publics et sont donc des matériaux qualifiés de terreux. Ces deux classes de matériaux sont par ailleurs caractérisées comme des sols en référence à la norme [NF P11-300, 1992]. Il n'existe donc pas de limite pour les familles Rcug contrairement à la famille Ra compte tenu de l'origine des matériaux. Pour les GDNT, il existe 3 classes (GDNT 1, 2 et 3) définies en fonction de la granulométrie, des propriétés mécaniques LA et MDE et de la nature des constituants. Contrairement au GD, des seuils minimums sont imposés pour les familles Rcug (matières minérales) et des seuils maximums pour la famille Ra (matériaux bitumineux).

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Les types de GD ou de GDNT sont retenus en fonction des usages pour lesquelles ils sont destinés avec une approche identique à celle proposée dans le guide des terrassements routiers [LCPC et SETRA, 2000]. Ainsi, en fonction de l'utilisation future (Figure 1-4), des objectifs de densification sont fixés de q2 à q5. Ces objectifs moyens représentent un pourcentage de la masse volumique sèche obtenue à l'optimum Proctor, soit par exemple 97%, 98,5%, 95%, 90% pour les objectifs q2 (assise de chaussée base et fondation), q3 (couche de forme), q4 (pour les remblais), q5 (remblaiement de tranchées). L'objectif q1 correspond à 100 % de l'optimum.

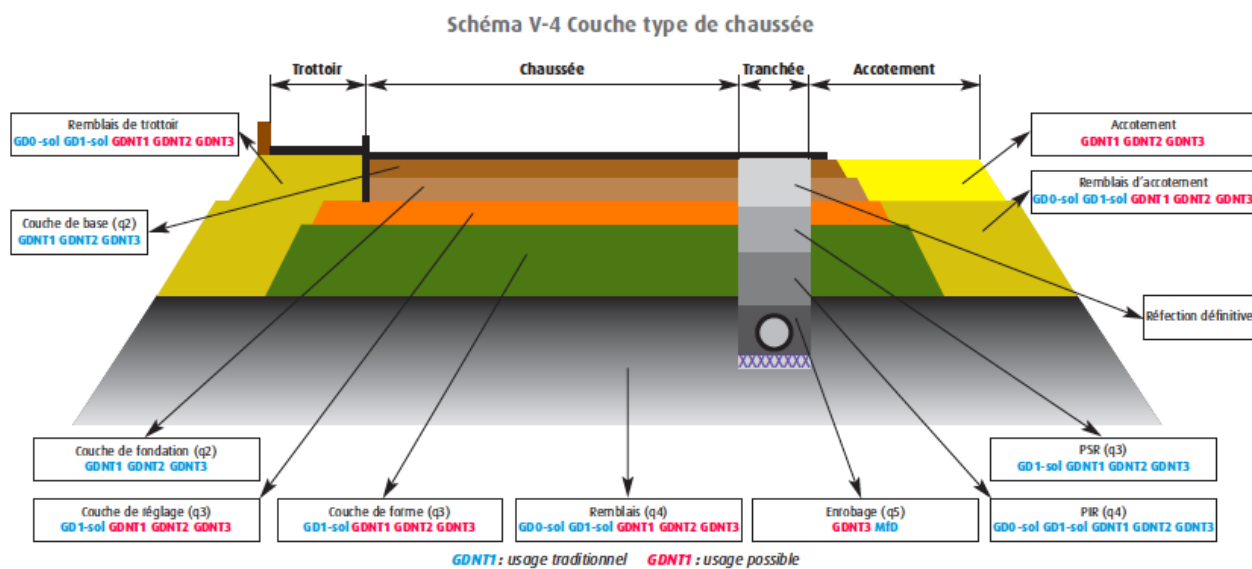


Figure 1-4 : Extrait du guide « Graves de valorisation – Graves de déconstruction, CEREMA, 2014 » [Cerema, 2014]

3 Propriétés des granulats recyclés

3.1 Caractéristiques physiques des granulats recyclés

La nature des constituants est aux granulats recyclés ce que la nature pétrographique est aux granulats naturels. Les propriétés physiques et mécaniques (voir aussi dans la section 3.3 de ce chapitre) des granulats recyclés dépendent du « gisement » et donc des déchets entrants sur les plateformes de recyclage. Compte tenu des origines très diverses de ces déchets, la variabilité des granulats recyclés est bien plus marquée que pour les granulats naturels.

À titre d'exemple, le Tableau 1-5 synthétise les compositions de nature de quatre granulats recyclés étudiés dans le cadre du projet national RECYBETON [De Larrard et Colina, 2018]. Ces granulats recyclés proviennent de 4 plateformes de recyclage situées en 1. Périphérie du bassin parisien, 2. dans la plaine alluviale du Rhône et de la Saône, 3. au centre du bassin sédimentaire de Paris et 4. dans la plaine alluviale du Rhin.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Tableau 1-5 : Composition des granulats recyclés sur quatre plateformes de recyclage [De Larrard et Colina, 2018]

Constituants	Plateforme 1	Plateforme 2	Plateforme 3	Plateforme 4
Rc (%)	75,19	65,86	94,65	84,8
Ru (%)	4,11	32,68	0,03	13,1
Rb (%)	17,79	0,6	3,8	1,8
Ra (%)	2,57	0,8	1,5	0,3
Rg (%)	0,31	0,03	0,02	0
X (%)	0,02	0,02	0,01	0,02

Les résultats présentés dans ce tableau font bien apparaître une variabilité de nature entre les quatre granulats recyclés sélectionnés pour ce projet national même si la classe Rc reste très largement majoritaire. La composition des granulats recyclés dépend donc bien des entrants (en nature et en quantité) sur les plateformes. Néanmoins, ces résultats ne révèlent pas les différences qu'il y a probablement au sein d'une même famille de constituants, comme les types granulats naturels utilisés pour la construction (bétons hydrauliques ou bitumineux, remblais...). Ces différences peuvent être très marquées en fonction de la nature géologique des roches extraites des carrières environnantes pour le secteur de la construction.

À l'échelle d'une seule plateforme de recyclage, la variabilité peut être tout autant marquée. Dans l'exemple proposé sur la Figure 1-5 où 14 prélèvements de granulats recyclés ont été analysés sur un an et demi, on constate bien que les proportions de nature des constituants sont variables [Turcry et al., 2016].

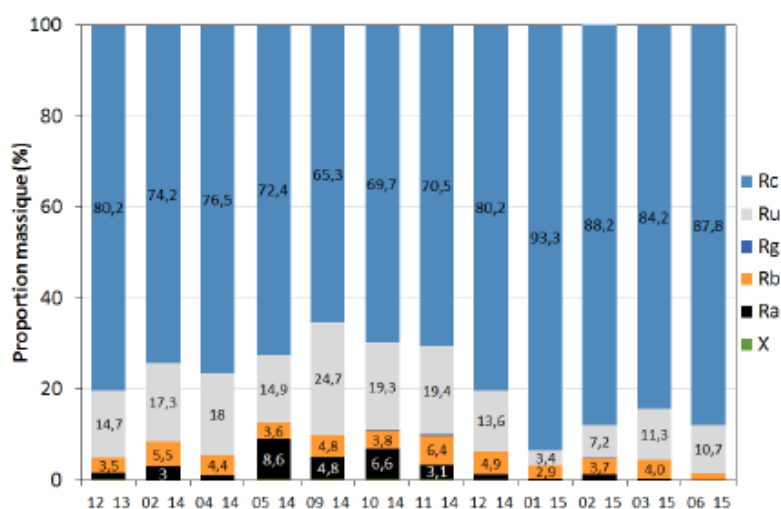


Figure 1-5 : Composition des granulats recyclés étudiées entre décembre 2013 et juin 2015 (les valeurs inférieures à 2% n'ont pas été affichées sur l'histogramme) [Turcry et al., 2016]

Cette variabilité des compositions est fonction dans ce cas-là de la nature des entrants entre deux campagnes de concassage mais est aussi fonction de la méthode de prélèvement sur stock. Au-delà

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

de la composition en nature des constituants, les caractéristiques physiques « classiques » peuvent être là encore très variables et surtout très différentes des granulats naturels. Le Tableau 1-6 présente quelques ordres de grandeur d'absorption d'eau et de masse volumique des granulats recyclés comparés à des granulats naturels.

Tableau 1-6 : Caractéristiques de granulats naturels et de granulats recyclés issues de la littérature

Auteurs	Granulat et classe (mm)		Absorption d'eau (%)	Masse volumique kg/m ³
[Sagoe-Crentsil et al., 2001]	Granulat Recyclé		5,6	2394
	Granulat Naturel (basalte)		1,0	2890
[José M. V Gómez-Soberón, 2002]	Granulat Recyclé	0/5	8,16	2170
		5/10	6,81	2260
		10/20	5,83	2280
	Granulat Naturel (Calcaire)	0/5	1,49	2570
		5/12	1,13	2640
		12/20	0,88	2570
[López-Gayarre et al., 2009]	Granulat Recyclé 1	4/20	5,00	2200
	Granulat Recyclé 2	4/20	3,80	2360
	Granulat Naturel (Calcaire)	0/4	0,23	2680
		4/14	0,22	2690
		8/20	0,27	2680

Les exemples du Tableau 1-6 montrent que la masse volumique d'un granulat recyclé est généralement plus faible que celle d'un granulat naturel (masse volumique réduite de 6 à 18% environ), se rapprochant des valeurs plus classiquement observées pour les bétons. À l'inverse l'absorption d'eau des granulats recyclés sont sensiblement plus élevées que celle des granulats naturels. Ces deux paramètres physiques sont par ailleurs bien corrélés comme le montre les résultats présentés sur la Figure 1-6 (a). D'autres auteurs [De Juan et Gutiérrez, 2009; González-Taboada et al., 2016] montrent que l'absorption d'eau est fonction de la quantité de matrice cimentaires (Figure 1-6 (b)) et que cette matrice est d'autant plus importante que la fraction granulaire est fines [Katz, 2003]. La masse volumique et l'absorption d'eau peuvent donc être des paramètres discriminants pour estimer la quantité de matrice cimentaire présents dans les granulats recyclés.

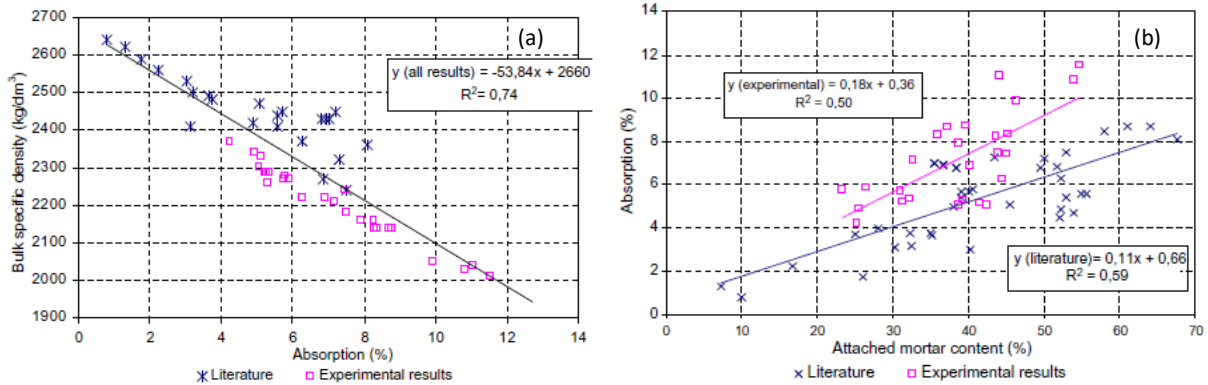


Figure 1-6 : (a) Relation entre la masse volumique et l'absorption d'eau ; (b) Relation entre la teneur en mortier attaché et l'absorption d'eau [De Juan et Gutiérrez, 2009]

Les résultats de [Belin et al., 2013] montrent que l'absorption d'eau d'un granulat recyclé à 24 heures peut être considérée comme la somme de l'absorption capillaire de la pâte de ciment contenue dans les granulats de béton et l'absorption des granulats naturels. Cette somme est fortement influencée par la proportion de pâte de ciment résiduelle, cette dernière ayant une forte absorption d'eau. Cependant, pour une porosité élevée du granulat recyclé, l'absorption d'eau à 24 heures est inférieure à la porosité du granulat recyclé (Figure 1-7). Les 24h d'absorption d'eau imposés pour les granulats naturels ne sont pas suffisamment significatif pour les granulats recyclés [Belin et al., 2013; Djerbi Tegger, 2012; Tam et al., 2008].

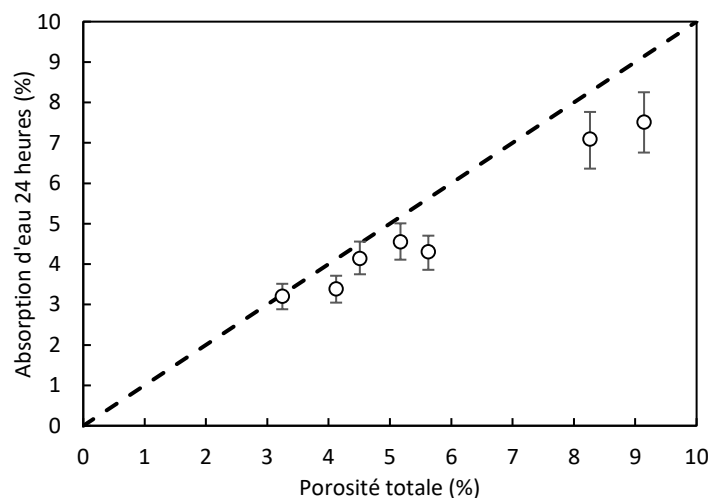


Figure 1-7 : Absorption d'eau à 24h en fonction de la porosité du granulat recyclé [Belin et al., 2013]

S'il semble que les propriétés physiques des granulats recyclés soient dépendantes de la proportion de matrice cimentaire contenu dans les particules de béton, le type de concasseur employé sur une plateforme de recyclages joue aussi un rôle sur les caractéristiques et l'homogénéité des matériaux [Hamard et Cazacliu, 2014].

Sur la Figure 1-8 sont présentés les courbes granulométriques d'un matériau source 0/20 mm concassé sur la fraction 10/20 mm à l'aide de trois concasseurs différents : à percussion, à cône et à mâchoires.

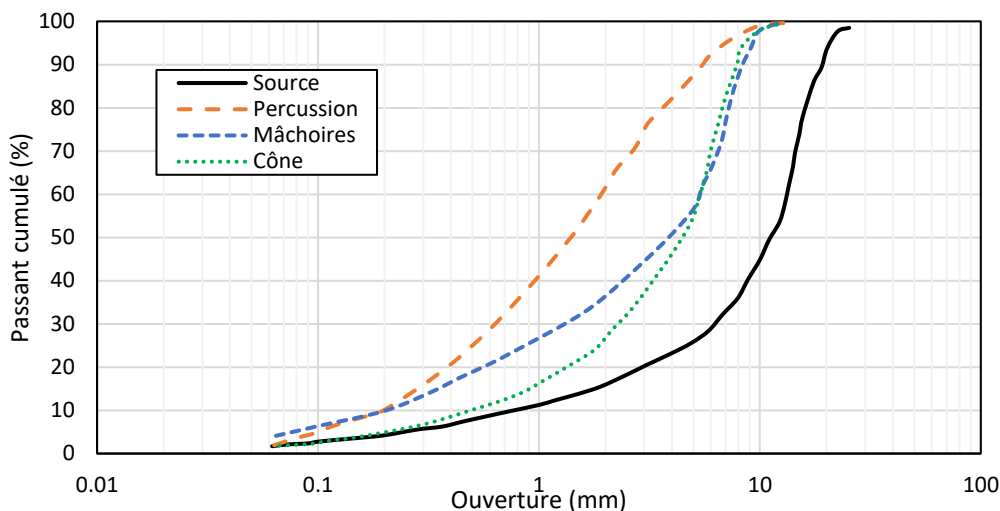


Figure 1-8 : Distributions granulométriques du granulat recyclé source 10/20 mm et des produits de concassage [Hamard et Cazacliu, 2014]

On constate bien que selon le type de concasseur utilisé, les distributions granulométriques ne sont pas identiques. Le concasseur à percussion produit un matériau plus fin et plus étendu que les concasseurs à mâchoires et à cône. Le système de percussion facilite l'arrachement du mortier attaché au gravillon constitutif des granulats de béton favorisant ainsi la réduction de la taille des particules. Cette réduction a aussi des répercussions sur les propriétés d'absorption et les propriétés mécaniques comme le montre les résultats de la Figure 1-9.

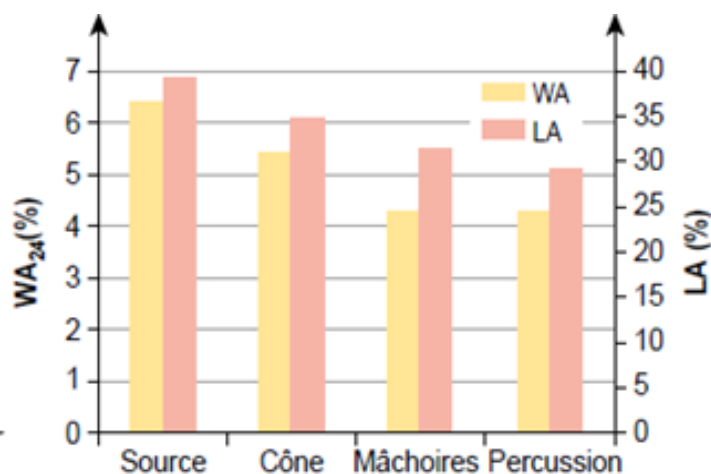


Figure 1-9 : Absorption d'eau à 24 heures (WA₂₄) et résistance à la fragmentation (LA) pour le GBR source et le GBR concassé avec différents types de concasseur : giratoire, à mâchoire et à percussion [Hamard et Cazacliu, 2014]

Sur cette figure sont présentés les coefficients d'absorption d'eau à 24 h (WA₂₄) et les coefficients Los Angeles (LA) mesurés sur les fractions 4/6 mm du matériau source avant et après le concassage, toujours en fonction des trois types de concasseurs. Les granulats recyclés produits par le concasseur à percussion présente à la fois le plus faible coefficient d'absorption d'eau et la plus faible valeur du coefficient LA (ce granulat est donc plus résistant). Lors du concassage la portion de mortier contenus dans les particules de Rc se détache plus facilement et se retrouve sur les fractions granulaires les plus fines. Cette étape de concassage peut alors créer une hétérogénéité de nature au sein d'un

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

même granulats recyclés. Ces observations confirment là encore que les propriétés mécaniques sont très largement dépendantes de la quantités de matrice cimentaires [Akbarnezhad et al., 2011; De Juan et Gutiérrez, 2009; López-Gayarre et al., 2009]. Enfin, [Akbarnezhad et al., 2013] précise aussi qu'un concassage secondaire permet de réduire de manière significative la teneur en mortier attaché du granulats recyclés et ce quel que soit le type de concasseur employé.

En conclusion partielle, cette recherche bibliographique sur les propriétés physiques des granulats recyclés est certes non exhaustive mais les résultats et les observations convergent en tout point. Pour l'étude mené dans le cadre de ces travaux de thèse, il semble préférable de privilégier un concasseur à percussion car il semble aussi que la réactivité des granulats soit clairement dépendante de la nature et de la proportion de ciment hydraté dans les fractions fines.

3.2 Caractéristiques chimiques et minéralogiques des granulats recyclés

Les travaux de Limbachiya et al. et ceux réalisés dans le cadre du projet national RECYBETON [De Larrard et Colina, 2018; Limbachiya et al., 2007] fournissent de nombreux résultats d'analyses chimiques de granulats recyclés (Tableau 1-7). Les matériaux étudiés (fraction 4/16 mm) par Limbachiya et al. sont issus de trois plateformes de recyclage en Angleterre dans la région du Grand Londres (GR1 à 3). Les sables recyclés et les gravillons recyclés (de 1 à 4) étudiés dans le projet national RECYBETON sont, quant à eux, issus des quatre mêmes plateformes de recyclage précédemment présentés (cf. section 3.1). Les compositions chimiques majeurs non normalisées sont présentés dans le Tableau 1-7.

Tableau 1-7 : Analyses chimiques sur des granulats recyclés

Auteurs	Granulats recyclés	Proportions d'oxydes majeurs en % massique non normalisés				
		SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO
[Limbachiya et al., 2007]	GR 1	65,38	13,93	5,33	2,16	1,91
	GR 2	68,43	11,19	5,49	2,40	2,84
	GR 3	63,61	16,86	3,57	2,03	2,62
Projet national RECYBETON [De Larrard et Colina, 2018]	Sable Recyclé 1 0/6	46,61	20,66	4,54	2,85	1,18
	Sable Recyclé 2 0/6	47,42	20,77	5,58	2,12	0,81
	Sable Recyclé 3 0/4	58,45	17,12	2,47	1,61	0,62
	Sable Recyclé 4 0/4	57,04	15,51	4,76	2,06	0,93
	Gravillon Recyclé 1 4/20	45,64	25,88	5,05	1,92	1,07
	Gravillon Recyclé 2 4/20	51,51	19,22	4,41	1,36	0,89
	Gravillon Recyclé 3 4/10	57,75	21,99	2,55	0,85	0,64
	Gravillon Recyclé 3 10/20	58,82	22,29	2,39	0,83	0,45
	Gravillon Recyclé 4 4/20	54,11	20,61	5,35	1,62	0,97

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

D'après le tableau 1-7, les granulats recyclés sont des matériaux riches en oxydes de calcium CaO et silicium SiO_2 et dans une moindre mesure d'oxydes d'aluminium Al_2O_3 , de fer Fe_2O_3 et de magnésium MgO . D'après Limbachiya, l'influence des matériaux entrants est négligeable sur la composition chimique globale, ce qui peut paraître étonnant compte tenu de la variabilité des sources et de leur proportion. Les observations de De Larrard et Colina sont similaires puisque les proportions des éléments majeurs ne varient que très peu entre les quatre granulats recyclés étudiés. Les oxydes de calcium et de silicium sont majoritaires indépendamment du contexte géologique et géographique. À noter, une certaine variabilité chimique selon les fractions granulaires d'un même matériau (i.e. sable recyclé 1 et gravillon recyclé 1).

L'analyse par DRX des trois granulats recyclés (GR1, GR2, et GR3) montre une prédominance des pics quartz SiO_2 , de carbonates de calcium CaCO_3 , de feldspath et de mullite/illite (Figure 1-10). Le quartz provient des matériaux naturels siliceux utilisés pour majeure partie dans les bétons. Pour le carbonate de calcium l'origine est plus diversifiée car il peut provenir des matériaux calcaires utilisés pour la construction mais aussi de la carbonatation des bétons pendant la durée de vie des ouvrages. Les phyllosilicates (muscovite ou illite) proviennent des briques ou céramiques en terre cuite. Le feldspath peut être associé à la présence de terre cuite ou bien des granulats utilisés dans les bétons.

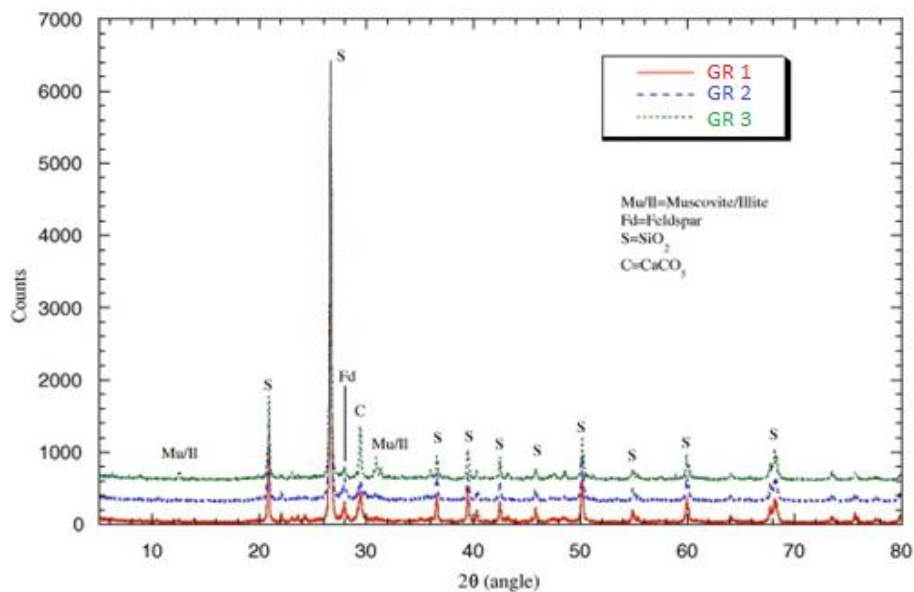


Figure 1-10 : Diffractogrammes obtenus sur des granulats recyclés (GR1, GR2, GR3) [Limbachiya et al., 2007]

3.3 Caractéristiques mécaniques des granulats recyclés

3.3.1 Résistance à la fragmentation et à l'usure

Les caractéristiques mécaniques des granulats recyclés sont déterminées ponctuellement à travers les essais de fragmentation aux chocs (l'essai Los Angeles, LA) et d'usure par attrition (Micro Deval à l'eau, MDE). Ces propriétés mécaniques sont fonction des propriétés mécaniques intrinsèques des roches mères utilisées pour les granulats naturels et fonction de la nature et proportion des différents

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

constituants présents dans les granulats recyclés. Le Tableau 1-8 présente une synthèse de coefficients Los Angeles LA extraits de la littérature classés en fonction de granulats recyclés aux proportions de granulats de béton (Rc) et céramique (Rb) variables.

Tableau 1-8 : Coefficients LA de granulats recyclés avec les compositions différentes et de naturels issus de la littérature

Auteurs	Coefficients LA (%)			
	GR riche en béton ($R_c + R_u \geq 90\%$, $R_b \leq 10\%$)	Granulat recyclé en mélange ($R_c + R_u + R_a \geq 70\%$, $R_b \leq 30\%$)	Granulat recyclé additionné de céramique ($R_c + R_u + R_a \leq 70\%$, $R_b \geq 30\%$)	Granulat naturel
[Vegas et al., 2008]	37-38	41-43	28-31 ¹	-
[Vegas et al., 2011]	35	29-39	39-41	-
[Jiménez et al., 2011]	33-34	31-41	-	20
[Barbudo et al., 2012]	32-34	31-45	30-43	17-26

Cette synthèse de données montre que les coefficients LA des granulats recyclés sont compris entre 30 et 40% et qu'ils sont supérieurs à ceux mesurés sur les granulats naturels, du moins dans les exemples proposés. Ces données montrent aussi qu'il est difficile de prédire cette propriété mécanique à partir de la nature des constituants tant les résultats paraissent homogènes pour les trois familles de granulats recyclés présentés. Néanmoins, plusieurs auteurs [Vegas et al., 2011; Barbudo et al., 2012; Cameron et Gabr, 2012], dont Barbudo et al. dans l'exemple de la Figure 1-11, ont montré que plus la quantité de céramique était importante, plus la résistance à la fragmentation des granulats recyclés était faible.

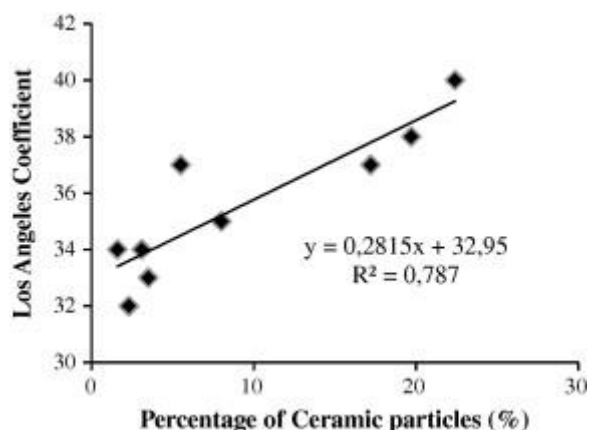


Figure 1-11 : Relation entre la teneur en matériau céramique et le coefficient de LA [Barbudo et al., 2012]

¹ 100% céramique

À l'inverse, [Jiménez, 2013] montrait dans ces travaux que des particules de céramique présentaient des propriétés mécaniques supérieures à des granulats de béton et plus encore à des granulats de bloc de maçonnerie.

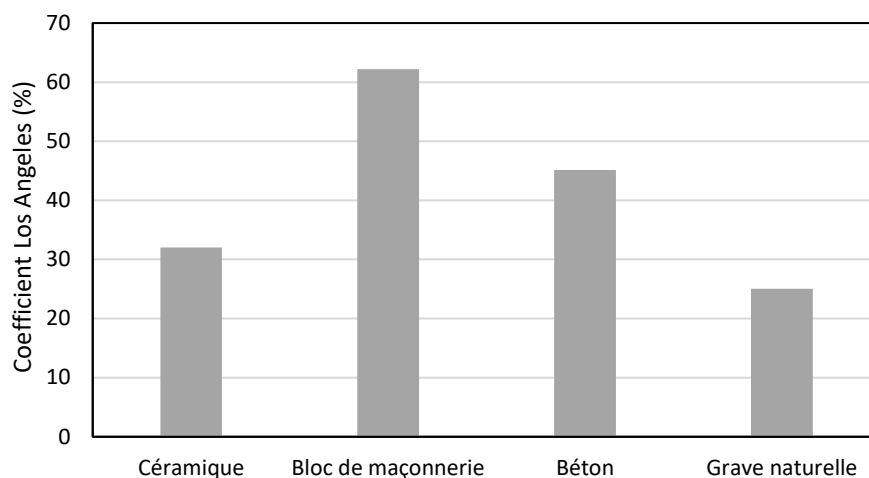


Figure 1-12 : Coefficients d'abrasion Los Angeles des différents composants d'un granulat recyclé (fraction 10/14) [Jiménez, 2013]

Il est donc difficile à la lecture de ces données bibliographiques de prédire les propriétés mécaniques des granulats recyclés. La nature plurielle de ces matériaux complexifie la classification puisqu'au sein même des familles de constituants, la variabilité de nature et donc de propriété est grande (bloc de maçonnerie et béton classique par exemple).

Néanmoins, pour prédire le coefficient LA, Mueller a montré dans ces travaux qu'il existait une corrélation entre ce paramètre et la masse volumique. Cette corrélation permet de se faire une idée rapide et efficace des propriétés mécaniques sans avoir besoin de les mesurer, tant cet essai est chronophage et consommateur de matériau. À noter aussi que les granulats naturels présentent une augmentation du coefficient LA presque identique en fonction de la diminution de la masse volumique (voir Figure 1-13) [Mueller, 2015].

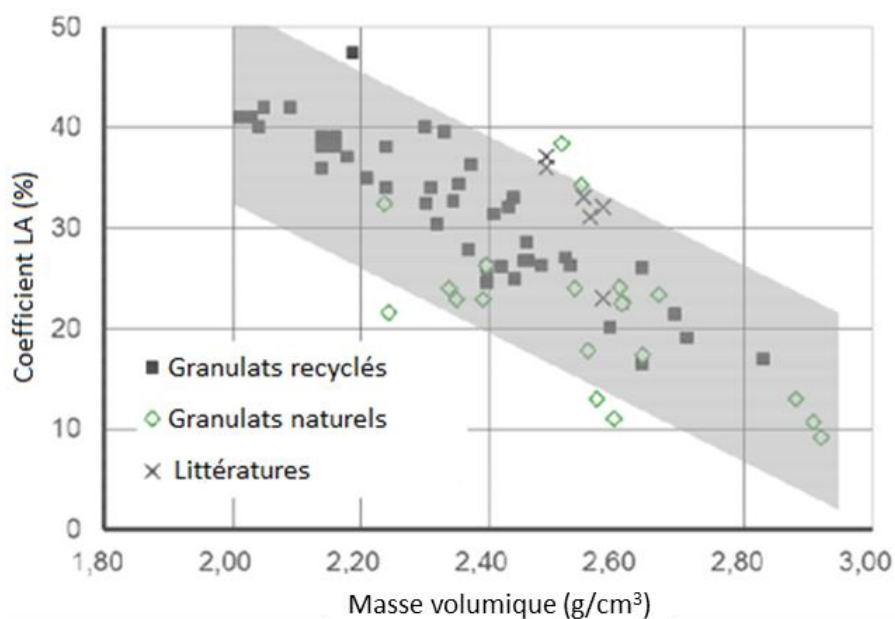


Figure 1-13 : Coefficient LA en fonction de la masse volumique des granulats recyclés et des granulats naturels [Mueller, 2015]

Enfin, le coefficient MDE semble être du même ordre de grandeur que le coefficient LA (Tableau 1-9). Les résultats présentés dans la littérature ne révèlent pas de différences lorsque les essais LA et MDE sont réalisés sur un même granulat recyclé.

Tableau 1-9 : Valeurs de LA et de MDE de granulats recyclés issues de la littérature

Auteurs	LA	MDE
[Paine et Dhir, 2010]	29-35	29-34
[Cameron et al., 2013]	37-39	28-30
[Courard et al., 2020]	39-46	40-50,5

3.3.2 Compactage selon l'essai Proctor

Après s'être intéressé aux propriétés mécaniques intrinsèques des granulats recyclés, il est important d'évaluer leur sensibilité à l'eau et leur capacité à se mettre en place lors d'un compactage. Les résultats présentés dans le Tableau 1-10 et la Figure 1-14 sont extraits des travaux de [Vegas et al., 2011]. Dans cette étude, différents types de granulats recyclés ont été analysés à savoir : des granulats recyclés composés pour majeure partie de granulats de béton (« GR » et « B » de 56 à 100%) et des granulats recyclés additionnés de céramique (GRC de 34 à 100% de Céramique « C »).

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Tableau 1-10 : Compositions des granulats recyclés mélangés [Vegas et al., 2011]

Composante	Composition des constituants (% massique)							
	Granulat de béton (%)	Granulats recyclés (%)				Granulats recyclés additionnés de céramique (%)		
		B	GR1	GR2	GR3	GR4	GRC1	GRC2
Béton (Rc)	100	56	57	71	79	48	48	0
Graves non traitées (Ru)	0	29	18	16	4	14	5	0
Éléments en terre cuite (Rb)	0	1	14	4	16	34	43	100
Matériaux bitumineux (Ra)	0	14	10	9	0	3	2	0
Autres	0	0	1	0	1	1	2	0

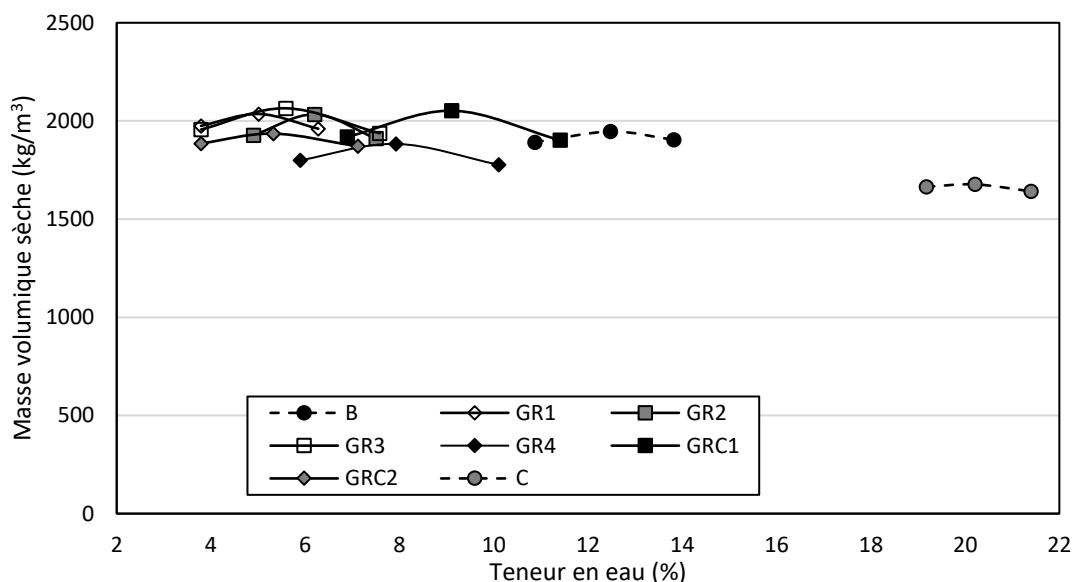


Figure 1-14 : Courbes Proctor de granulat recyclé de différentes compositions [Vegas et al., 2011]

Les résultats illustrés sur la Figure 1-14 montrent une grande disparité des teneurs en eau à l'optimum Proctor puisqu'elles sont comprises entre 5 et 20 % tout comme les masses volumiques sèche à l'optimum (comprises entre 1700 et 2100 kg/m³). Cette variabilité n'est pas surprenante tant les natures des matériaux étudiés sont différentes. Les graves produites avec 100 % de matériaux cimentaires (Rc) ou 100% de terre cuite ont les teneurs en eau à l'optimum Proctor les plus élevés pour des densités les plus faibles. À l'opposé, les graves qui ont les teneurs en eau à l'optimum Proctor les plus faibles sont celles qui résultent d'un mélange contenant plus de matériaux naturels (GR1, GR2 et GR3), donc naturellement moins poreux. Ces observations sont intéressantes car elles mettent en évidence l'effet de la porosité des granulats recyclés sur leurs propriétés géotechniques.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Cet aspect sera par ailleurs développé dans le chapitre 2 de ce manuscrit où l'eau inter-granulaire et l'eau intra-granulaire seront dissociés pour estimer les teneurs en eau à l'optimum.

Enfin, même si les masses volumiques sèches sont variables selon les granulats recyclés étudiés, on note que les matériaux étudiés sont très peu sensibles à l'eau puisque les écarts relatifs entre les valeurs maximales et minimales sont très faibles (2% - 8%). D'un point de vue applicatif, ce point est très important car la quantité d'eau présente naturellement dans les granulats recyclés ne sera pas un facteur limitant pour leur mise en place.

3.3.3 Résistance au poinçonnement selon l'essai CBR

Il est d'usage de caractériser la résistance au poinçonnement d'un matériau compacté par un essai CBR (California Bearing Ratio) couplé à l'essai Proctor. Le Tableau 1-11 présente les résultats d'essais CBR obtenus sur différents types de granulats recyclés (idem Tableau 1-8) à leur optimum Proctor. Ces indices CBR présentés dans ce tableau ont tous été calculés selon les recommandations imposées par la norme ASTM D1883/UNE 103502.

Tableau 1-11 : Valeurs des CBR pour les granulats recyclés avec les compositions différentes et pour le granulat naturel

Auteurs	Indice CBR (%)			
	GR riche en béton ($R_c + R_u \geq 90\%$, $R_b \leq 10\%$)	Granulat recyclé en mélange ($R_c + R_u + R_a \geq 70\%$, $R_b \leq 30\%$)	Granulat recyclé additionné de céramique ($R_c + R_u + R_a \leq 70\%$, $R_b \geq 30\%$)	Granulat naturel
[Vegas et al., 2008]	82-107	69-90	64-91 ¹	-
[Vegas et al., 2011]	-	90-111	80-130	-
[Jiménez et al., 2011]	97-138	62-94	-	152
[Barbudo et al., 2012]	55-109	40-110	45-155	50-152

Comme pour les coefficients LA, il semble difficile d'établir un lien direct entre la nature des constituants et la résistance au poinçonnement des granulats recyclés compactés. La plage mesurée d'indices CBR est très large et comprise entre 40 et 155 %. Comme pour les granulats recyclés, les mesures ponctuelles en laboratoire sont donc essentielles pour toute application visée.

Par contre certains auteurs ont relevé que les indices CBR n'était pas constant dans le temps. Dans leur travaux, [Vegas et al., 2011] montraient que les valeurs de CBR augmentaient de plus de 50% après 90 jours d'immersion d'éprouvettes. Ils attribuaient cette augmentation soit aux réactions

¹ 100% céramique

pouzzolaniques des éléments de terre cuite au contact de granulats de béton, soit à une réactivité hydraulique du ciment anhydre résiduel présent dans les granulats de béton [Shui et al., 2008; Vegas et al., 2011]. Ce qui revient à constater que même si les éléments en terre cuite et les particules de béton sont des facteurs limitant pour les résistances à la fragmentation, ils peuvent être un atout sur le moyen et long terme car susceptible d'améliorer les propriétés de portance.

4 Valorisation des granulats recyclés en technique routière

Même si l'usage des granulats recyclés s'est développé dans la construction routière depuis les années 2000 dans de nombreuses régions françaises et que des guides techniques ont vu le jour pour encadrer leurs utilisations (acceptabilités techniques et environnementales comme précisé dans la partie 1.2 de ce chapitre), on constate cependant que ces matériaux ne sont caractérisés que comme des granulats naturels sans tenir compte de leurs potentiel réactionnel en présence notamment de béton et de terre cuite. Si ce type de verrou peut être levé par des données factuels issues de travaux de recherche ou bien même par des retours de chantiers, il est un autre plus difficile à débloquent, celui de la réticence encore prégnante de la maîtrise d'ouvrages à employer de matériaux recyclés en solution de base ou en variante dans leur projet. Pourtant toutes les études extraites de la littérature révèlent que les granulats recyclés peuvent être très résistants voire plus performants que les granulats naturels une fois mis en place.

[Hornych, P, 2011] avait constitué en 2011 un inventaire des pratiques de recyclage de plusieurs pays européens. Parmi les pays étudiés, le cas de la Suède était intéressant car les granulats recyclés étaient déjà intégrés au dimensionnement d'assises de chaussées. Un module de rigidité de 450 MPa leur étaient alors affectés, témoignant alors d'un fort retour d'expérience. Au Pays-Bas, des analyses de portance *in situ* sur des chantiers tests ont montré que ce module se situait entre 600 et 800 MPa à court terme (suivant la proportion de béton dans la grave recyclée) mais qu'il pouvait atteindre plus de 1000 MPa à long terme. Dans ses conclusions, Hornych préconisait d'étudier le comportement mécanique des granulats recyclés avec des expérimentations en laboratoire et plus particulièrement des essais triaxiaux.

À ce sujet, [Arm, 2001] avait étudié le comportement à long terme de granulats recyclés compactés contenant au moins 95% de béton à l'aide d'essais triaxiaux. Il avait alors observé que la rigidité de ces matériaux recyclés augmentait avec le temps contrairement aux granulats naturels (Figure 1-15).

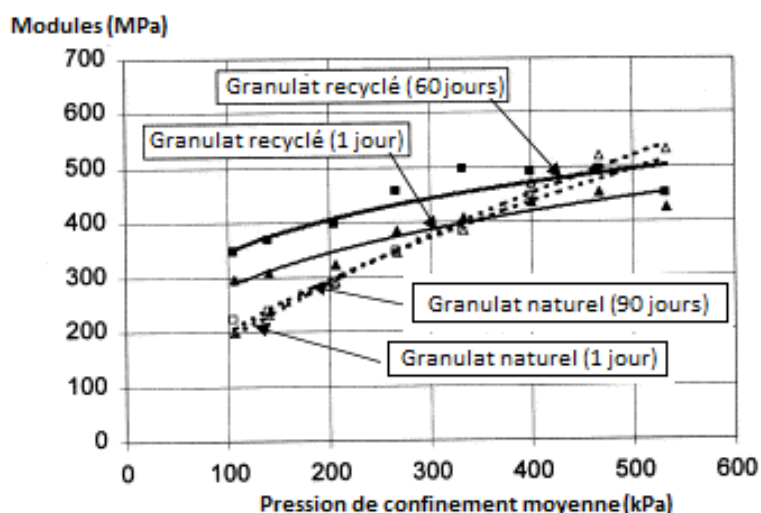


Figure 1-15 : Changement de modules du granulat recyclé et granulat naturel entre le court terme et le long terme par les essais triaxiaux de charge répétés [Arm, 2001]

Au cours de ces travaux, des expérimentations *in situ* avaient également été menées avec des mesures de déflexion sur des chaussées expérimentales. Les conclusions étaient identiques à celles du laboratoire : la rigidité des granulats recyclés compactés avait doublé au terme de 2 années d'études.

En outre, [Bennert et al., 2000 ; Hou et al., 2015 ; Lancieri et al., 2006 ; Leite et al., 2011] ont également observé des caractéristiques mécaniques similaires ou plus élevées avec les structures routières contenant des granulats recyclés par rapport aux granulats naturels. Les auteurs attribuent cette augmentation à l'effet du trafic (compactage différé), à la réaction résiduelle du ciment anhydre, et à la réactivité pouzzolanique puisque tous les granulats recyclés étudiés contenaient une part non négligeable d'éléments en terre cuite.

5 Projet ADEME RECYMENT : Postulat des travaux de recherche de la thèse

Ce projet avait pour objectifs d'évaluer les propriétés mécaniques de graves recyclées compactées à court et long terme sur des échantillons de taille réduite en laboratoire d'une part, puis sur des planches expérimentales sur site d'autre part. Au cours de ce projet, trois types de matériaux avaient été utilisés à savoir : des graves recyclées produites par Planète Recyclage® sur sa plateforme à La Rochelle et deux graves naturelles, l'une calcaire et l'autre dioritique, utilisés comme matériaux témoins.

En laboratoire, les essais CBR avaient révélés (Figure 1-16) que les propriétés mécaniques des graves recyclées (GR) étaient similaires aux granulats naturels et qu'elles n'augmentaient pas avec le temps sauf pour la seule grave recyclée fabriquée par un concasseur à percussion (GR appelé 06_15 sur la figure).

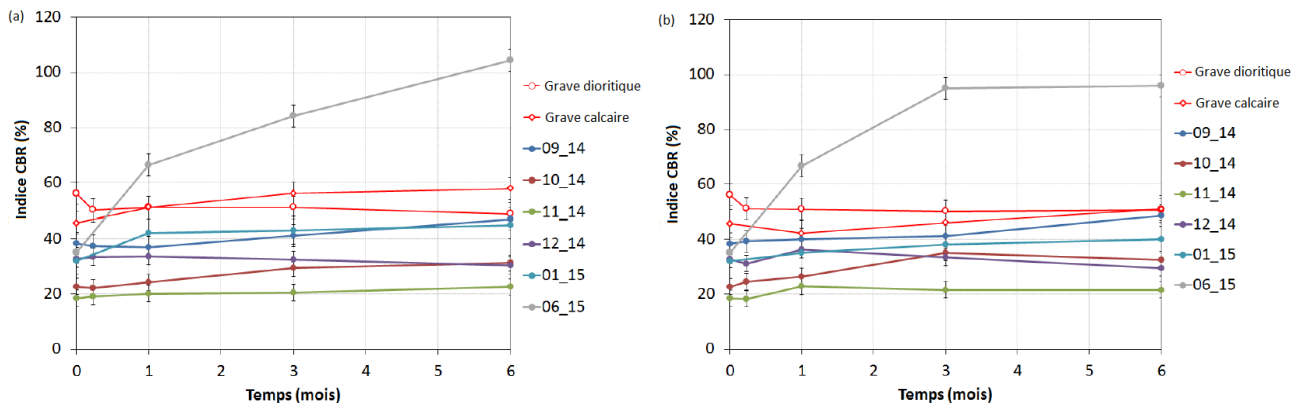


Figure 1-16 : Évolution des indices de portance CBR des GR et des graves naturelles, compactées à w_{OPN} , puis conservées en conditions endogènes (a) ; conservées sous eau (b)

Sur site, quatre planches expérimentales de 50 m² chacune avaient été conçues et réalisées pour suivre dans des conditions réelles et comparables l'évolution du module sous chargement statique EV2 pendant 8 mois (Figure 1-17). Ainsi, deux graves naturelles et deux graves recyclées, dont une additionnée de sable de terre cuite, avaient été déposées et compactées sur 60 cm d'épaisseur (Planche 1 : une Grave dioritique 0/20 mm, Planche 2 : la Grave Recyclée 06_15 0/31,5 mm, Planche 3 : une Grave calcaire 0/31,5 mm et planche 4 : la Grave recyclée 06_15 0/31,5 mm + 20% de sable de terre cuite 0/6 mm. Le sable de terre cuite avait été additionnée à la grave recyclée afin d'observer un effet potentiel de sa réactivité pouzzolanique sur le comportement mécanique de la grave.



Figure 1-17 : (a) Vue d'ensemble de la plateforme expérimentale ; (b) Planche 1 : Grave dioritique 0/20 mm, Planche 2 : Grave Recyclée 0/31,5 mm, Planche 3 : Grave calcaire 0/31,5 mm et planche 4 : Grave recyclée 0/31,5 mm + 20% de sable de terre cuite 0/6 mm

Pour le suivi des propriétés de portance des planches expérimentales, des essais à la plaque ont été effectués lors de la mise en place (t_0) puis à 3 mois (t_0+3 mois) et enfin 8 mois (t_0+8 mois). En synthèse, la Figure 1-18 présente l'évolution du module sous chargement statique en fonction des trois échéances.

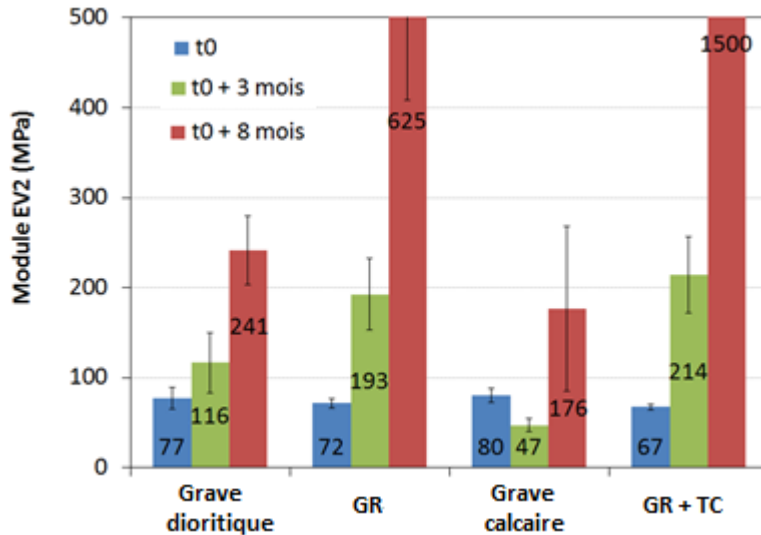


Figure 1-18 : Évolution du module EV2 des graves d'études sur les 8 premiers mois après le compactage (t0)

Trois mois après le compactage, les modules EV2 de la grave dioritique et des deux graves recyclées avaient significativement augmentés de plus de 2.5 fois leurs valeurs à l'initial. Par contre, la grave calcaire avait été plus sensible aux conditions climatiques hivernales puisque le module EV2 avait très largement diminué.

Huit mois après le compactage, les quatre modules EV2 avaient encore augmenté, même pour la grave calcaire. Cependant, cette augmentation n'était en aucun cas aussi élevée que celle de la grave recyclée additionnée de terre cuite, dont le module dépasse 1500 MPa. Il faut noter qu'au-delà d'une certaine capacité de charge (environ 500 MPa), la détermination du module EV2 n'est pas facile, car la mesure du tassement devient imprécise. En tout cas, l'évolution globale du module EV2 observé in situ pour la grave recyclée confirmait une fois encore l'intérêt d'utiliser la terre cuite en tant qu'addition minérale.

Lors de ce projet, des analyses plus fines avaient été effectuées pour évaluer la réactivité hydraulique résiduelle des particules de ciment anhydre contenues dans les granulats recyclés. Comme dans les travaux de [Oksri-Nelfia et al., 2016; Oksri-Nelfia, 2015], les analyses micro calorimétriques révélaient que l'hydraulicité était bien perceptible (Figure 1-19) mais qu'elle ne pouvait pas justifier à elle seule l'évolution aussi spectaculaire des portances des planches expérimentales.

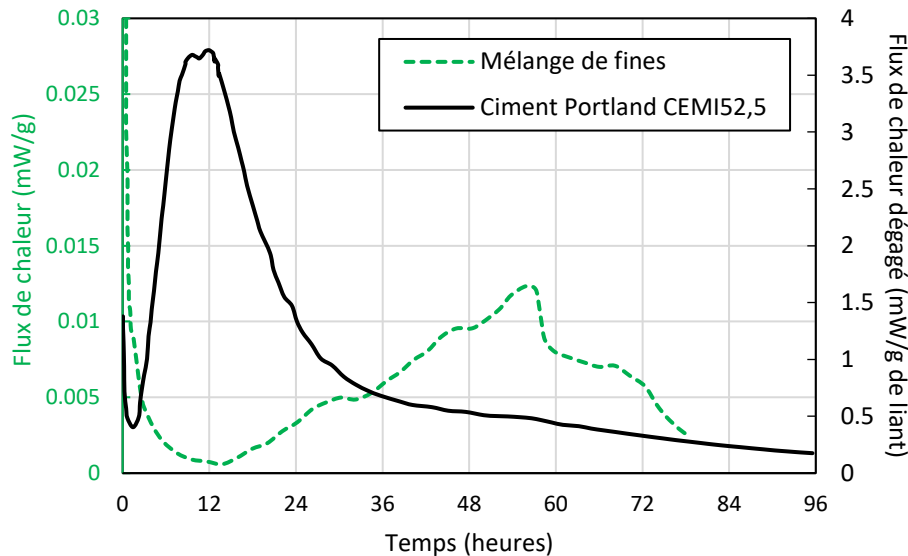


Figure 1-19 : Flux de chaleur mesuré pendant les 4 premiers jours de l'essai de microcalorimétrie isotherme réalisé sur un mélange de fines (<math><100\mu\text{m}</math>) et d'eau (rapport eau sur fines = 0,26), et un ciment Portland CEM I 52,5 (sur pâte de rapport E/C = 0,6)

En effet, le flux chaleur mesuré sur des fines de granulats recyclés se distingue de celui du ciment CEM I par une cinétique beaucoup plus lente (puisque'il faut 3 à 5 fois plus de temps pour atteindre le flux maximal) et bien moins intense (0,3% environ par rapport au ciment). Si ce flux de chaleur est bien la conséquence de l'hydratation du ciment, on peut supposer que les grains de ciment encore anhydres sont peu accessibles (car en partie recouverts par des hydrates déjà formés ou encore par des carbonates de calcium provenant d'une carbonatation atmosphérique des fines) ou bien présent en trop faible quantité.

6 Conclusion - Objectifs des travaux de recherche

À la suite de cette synthèse bibliographique et de ces travaux de recherche pilotés par le LaSIE, de multiples interrogations subsistent quant à l'origine de la réactivité des granulats recyclés compactés. C'est pourquoi ces travaux de thèse s'inscrivent dans la continuité du projet ADEME RECYMENT. Même si le projet RECYMENT a apporté de compléments de réponses sur la réactivité potentielle des granulats recyclés et en particulier l'hydraulicité, des caractérisations plus fines doivent être entreprises pour comprendre les interactions entre les matériaux et les milieux dans lesquels ils peuvent valorisés (les couches de forme en particulier).

Les objectifs de ce travail de thèse sont multiples et énumérés ci-après chapitre par chapitre (Figure 1-20) :

- Chapitre 2 : il s'agit de caractériser des matériaux recyclés issus de la plateforme « Planète Recyclage », entreprise partenaire de ce projet de thèse, afin d'identifier tous les paramètres physico-chimique nécessaires à la caractérisation de leur réactivité.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

- Chapitre 3 : il s'agit d'évaluer les réactions de carbonatation et pouzzolanique en solution par des approches couplées expérimentales (en réacteur) et numérique en exploitant le code géochimique PhreeqC.
- Chapitre 4 et 5 : il s'agit de qualifier et quantifier la multi-réactivité des granulats recyclés de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique du matériau sur des éprouvettes de sable compacté afin de mettre en perspective l'effet de chacune d'entre elles sur les propriétés mécaniques (et donc géotechniques) et environnementales.

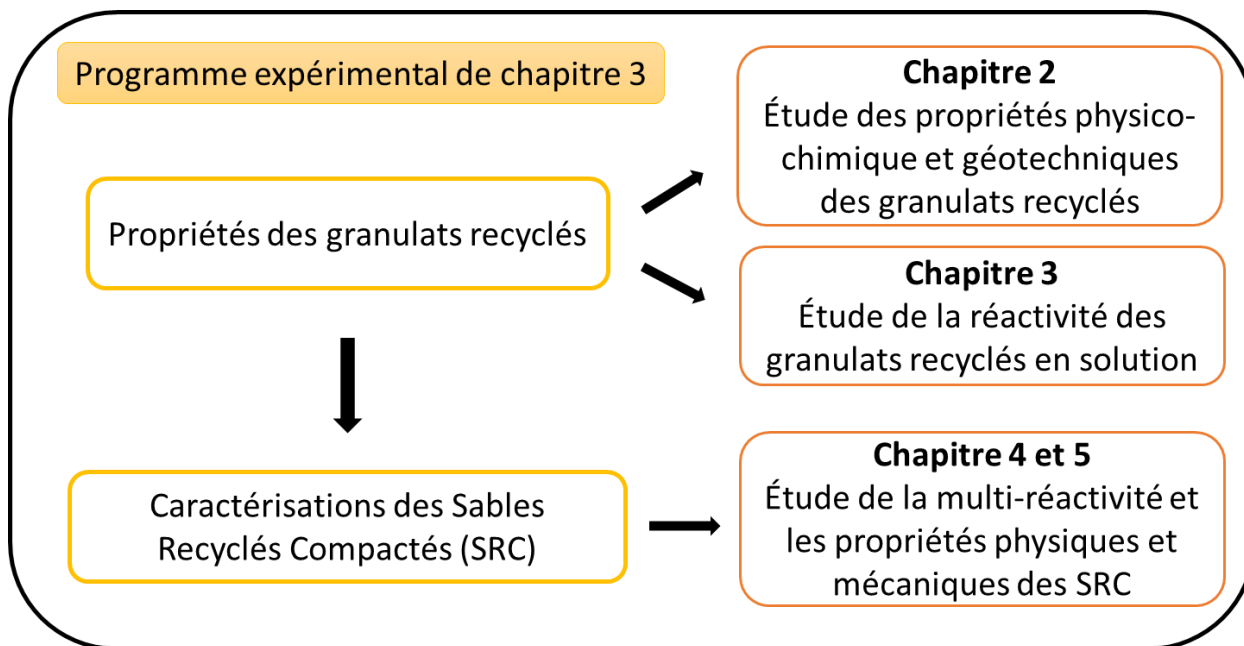


Figure 1-20 : Organigramme des objectifs de thèse

Références bibliographiques

- Akbarnezhad, A, KCG Ong, CT Tam, et MH Zhang. 2013. Effects of the Parent Concrete Properties and Crushing Procedure on the Properties of Coarse Recycled Concrete Aggregates. *Journal of Materials in Civil Engineering* 25[12], 1795-1802.
- Akbarnezhad, A, KCG Ong, MH Zhang, CT Tam, et TWJ Foo. 2011. Microwave-assisted beneficiation of recycled concrete aggregates. *Construction and Building Materials* 25[8], 3469-79.
- Arm, Maria. 2001. Self-cementing properties of crushed demolished concrete in unbound layers: results from triaxial tests and field tests. *Waste Management* 21[3], 235-39.
- Barbudo, A, F Agrela, J Ayuso, JR Jiménez, et CS Poon. 2012. Statistical analysis of recycled aggregates derived from different sources for sub-base applications. *Construction and Building Materials* 28[1], 129-38.
- Belin, P, G Habert, M Thiery, et N Roussel. 2013. Cement paste content and water absorption of recycled concrete coarse aggregates. *Materials and Structures* 47[9], 1451-65.
- Bennert, Thomas, Jr Walter J. Papp, Ali Maher, et Nenad Gucunski. 2000. Utilization of Construction and Demolition Debris Under Traffic-Type Loading in Base and Subbase Applications. *Transportation Research Record* 1714[1], 33-39.
- Cameron, DA, et AR Gabr. 2012. Permanent strain testing of recycled concrete aggregate for evaluation of unbound bases, *Advances in Transportation Geotechnics 2*. Hokkaido, Japan.
- Cameron, Donald, Md Mizanur Rahman, Abdelhalim Azam, Alaa Gabr, Andrews R, et Mitchell W. 2013. The use of recycled aggregates in unbound road pavements. Paris, France, p. 3187-90.
- CEBATRAMA. 2015. OBSERVATION DES DECHETS ET RECYCLAGE DU BTP : Etude sur les volumes de déchets du BTP et les matériaux recyclés en AQUITAINE.
- CERC. 2018. Déchets et recyclage du Bâtiment et des Travaux Publics en France : les contributions du Réseau des CERC.
- Cerema. 2014. Graves de valorisation, Graves de déconstruction.
- Cerema. 2016. Guide d'application, Acceptabilité environnementale de matériaux alternatifs en technique routière, les matériaux de déconstruction issus du BTP.
- Courard, Luc, Mélanie Rondeux, Zengfeng Zhao, et Frédéric Michel. 2020. Use of Recycled Fine Aggregates from C&DW for Unbound Road Sub-Base. *Materials* 13[13], 2994.
- De Juan, Marta Sánchez, et Pilar Alaejos Gutiérrez. 2009. Study on the influence of attached mortar content on the properties of recycled concrete aggregate. *Construction and Building Materials* 23[2], 872-77.
- De Larrard, François, et Horacio Colina [éditeurs]. 2018. *Le béton recyclé*. Ifsttar.
- Djerbi Tegguer, A. 2012. Determining the water absorption of recycled aggregates utilizing hydrostatic weighing approach. *Construction and Building Materials* 27[1], 112-16.
- FFB, et ADEME. 2014. *Guide de conception et de fonctionnement des installations de traitement des déchets du BTP*. Paris: SEBTP.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

- González-Taboada, I, B González-Fonteboa, F Martínez-Abella, et D Carro-López. 2016. Study of recycled concrete aggregate quality and its relationship with recycled concrete compressive strength using database analysis. *Materiales de Construcción* 66[323], 089.
- Hamard, E, et B Cazacliu. 2014. Influence du type de concassage sur les différentes fractions granulaires. Rapport RECYBETON n° R/14/RECY/008.
- Hornych, P. 2011. Matériaux non traités, Synthèse des pratiques documentées. Journées Techniques Routes.
- Hou, Yueqin, Xiaoping Ji, Ling Zou, Song Liu, et Xiuli Su. 2015. Performance of cement-stabilised crushed brick aggregates in asphalt pavement base and subbase applications. *Road Materials and Pavement Design* 17[1], 120-35.
- IDRRIM. 2011. Classification et aide au choix des matériaux granulaires recyclés pour leurs usages routiers hors agrégats d'enrobés.
- Jiménez, JR. 2013. Recycled aggregates (RAs) for roads, *Handbook of Recycled Concrete and Demolition Waste*. Elsevier, p. 351-77.
- Jiménez, JR, F Agrela, J Ayuso, et M López. 2011. A comparative study of recycled aggregates from concrete and mixed debris as material for unbound road sub-base. *Materiales de Construcción* 61[302], 289-302.
- José M. V Gómez-Soberón. 2002. Porosity of recycled concrete with substitution of recycled concrete aggregate: An experimental study. *Cement and Concrete Research* 32[8], 1301-11.
- Katz, Amnon. 2003. Properties of concrete made with recycled aggregates from partially hydrated old concrete. *Cement and concrete Research*, 703–711.
- Lau Hiu Hoong, Jean David, Yunlu Hou, Philippe Turcry, Pierre-Yves Mahieux, Hakim Hamdoun, Ouali Amiri, Jérôme Lux, et Abdelkarim Aït-Mokhtar. 2021. Reactivity of Recycled Aggregates Used for Pavement Base: From Field to Laboratory. *Journal of Materials in Civil Engineering* 33[6], 04021129.
- Lancieri, F, A Marradi, et S Mannucci. 2006. C&D waste for road construction: long time performance of roads constructed using recycled aggregate for unbound pavement layers, *Waste Management and the Environment III*. Malta: WIT Press, p. 559-69.
- Lauritzen, EK, et JB Jacobsen. 1991. Nedrivning og Genanvendelse af bygninger og anlægskonstruktioner. SBI Anvisning nr.
- LCPC, et SETRA. 2000. *Réalisation des remblais et des couches de forme (GTR) - Guide technique*.
- Leite, Fabiana da Conceição, Rosângela dos Santos Motta, Kamilla L Vasconcelos, et Liedi Bernucci. 2011. Laboratory evaluation of recycled construction and demolition waste for pavements. *Construction and Building Materials* 25[6], 2972-79.
- Le Moniteur. 2015. Extrait du LE MONITEUR, Juillet 2015, « L'Aquitaine s'inquiète pour ses approvisionnements en granulats ».
- Le Moniteur. 2017. Extrait du LE MONITEUR, Février 2017, « À La Rochelle, les chercheurs offrent une nouvelle carrière aux déchets de béton ».
- Limbachiya, MC, E Marrocchino, et A Koulouris. 2007. Chemical–mineralogical characterisation of coarse recycled concrete aggregate. *Waste Management* 27[2], 201-8.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

- López-Gayarre, F, P Serna, A Domingo-Cabo, MA Serrano-López, et C López-Colina. 2009. Influence of recycled aggregate quality and proportioning criteria on recycled concrete properties. . Waste Management 29[12], 3022-28.
- Mueller, Anette. 2015. Recycled Aggregate Characterization Methods. Sao Paulo Brazil.
- NF EN 933-11. 2009. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 11 : essai de classification des constituants de gravillons recyclés.
- NF EN 1744-1+A1. 2014. Essais visant à déterminer les propriétés chimiques des granulats - Partie 1 : analyse chimique.
- NF EN 12457-2. 2002. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 2 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide-solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 4 mm (sans ou avec réduction de la granularité).
- NF EN 12457-4. 2002. Caractérisation des déchets - Lixiviation - Essai de conformité pour lixiviation des déchets fragmentés et des boues - Partie 4 : essai en bûchée unique avec un rapport liquide/solide de 10 l/kg et une granularité inférieure à 10 mm (sans ou avec réduction de la granularité).
- NF EN 14039. 2005. Caractérisation des déchets - Détermination de la teneur en hydrocarbures par chromatographie en phase gazeuse dans la plage C10 à C40.
- NF P11-300. 1992. Exécution des terrassements - Classification des matériaux utilisables dans la construction des remblais et des couches de forme d'infrastructures routières.
- Oksri-Nelfia, L, PY Mahieux, O Amiri, Ph Turcry, et J Lux. 2016. Reuse of recycled crushed concrete fines as mineral addition in cementitious materials. Materials and Structures/Materiaux et Constructions 49[8], 3239-51.
- Oksri-Nelfia, Lisa. 2015. Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques. Unpublished phdthesis, Université de La Rochelle.
- Paine, Kevin A, et RK Dhir. 2010. Recycled aggregates in concrete : a performance-related approach. Magazine of Concrete Research.
- Planète Béton. 2016. Extrait du magazine Planète Béton, n°32, Décembre 2016, « Valoriser les bétons de démolition sous le forme de liant hydraulique routier ».
- Sagoe-Crentsil, KK, T Brown, et AH Taylor. 2001. Performance of concrete made with commercially produced coarse recycled concrete aggregate. Cement and Concrete Research 31[5], 707-12.
- SDES. 2017. Bilan 2014 de la production de déchets en France. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/bilan-2014-de-la-production-de-dechets-en-france>, 4.
- Shui, Zhonghe, Dongxing Xuan, Huiwen Wan, et Beibei Cao. 2008. Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment. Construction and Building Materials 22[8], 1723-29.
- SOeS. 2018. Enquête sur les déchets et déblais produits par l'activité BTP en 2014 | Données et études statistiques. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/enquete-sur-les-dechets-et-deblais-produits-par-lactivite-btp-en-2014-edd-2014>.

Chapitre 1 : Bibliographie et objectifs de l'étude

Tam, Vivian WY, XF Gao, CM Tam, et CH Chan. 2008. New approach in measuring water absorption of recycled aggregates. *Construction and Building Materials* 22[3], 364-69.

Turcry, Ph, PY Mahieux, H Hamdoun, L Chateau, et V Ferber. 2016. Projet Recyment : Etude de la réactivité des bétons concassés : Application aux graves non traitées et au traitement des sols. ADEME.

UNICEM. 2020. Granulats : Les chiffre clé 2018.

Vegas, I, JA Ibañez, A Lisbona, A Sáez de Cortazar, et M Frías. 2011. Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections. *Construction and Building Materials* 25[5], 2674-82.

Vegas, I, JA Ibañez, JT San José, et A Urzelai. 2008. Construction demolition wastes, Waelz slag and MSWI bottom ash: A comparative technical analysis as material for road construction. *Waste Management* 28[3], 565-74.

Chapitre 2 Matériaux, méthodes et analyses préliminaires

Table des matières

CHAPITRE 2	MATÉRIAUX, MÉTHODES ET ANALYSES PRÉLIMINAIRES	57
1	INTRODUCTION	59
2	GRANULATS RECYCLÉS ISSUS DE LA PLATEFORME « PLANÈTE RECYCLAGE »	60
3	MÉTHODES D'ANALYSES PRÉLIMINAIRES	61
3.1	MÉTHODES D'ANALYSES DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES	61
3.2	MÉTHODES D'ANALYSE DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES	67
4	RÉSULTATS DES ANALYSES PRÉLIMINAIRES.....	70
4.1	PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU SR ET DE LA GR	70
4.2	PROPRIÉTÉS GÉOTECHNIQUES DU SR ET DE LA GR	74
4.3	NATURE ET PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES DU SR ET DE LA GR	77
5	CONCLUSION	86
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	88

1 Introduction

Ce deuxième chapitre vise à présenter à la fois les matériaux d'étude prélevés sur la plateforme « Planète Recyclage » du partenaire industriel CHARIER et les moyens d'analyses nécessaires à leur caractérisation physico-chimique. Dans le cadre de ces travaux nous étudierons deux matériaux : deux types de granulats recyclés ont été prélevés : un sable recyclé 0/6 mm et une grave recyclée 0/31,5 mm. Compte tenu de la complexité de la nature des granulats recyclés, une méthodologie rigoureuse de prélèvement sur plateforme de recyclage, d'échantillonnage, de stockage et d'analyses en laboratoire a été mise en œuvre afin d'assurer la représentativité des résultats. Le synopsis de la Figure 2-1 présente la méthodologie globale et les essais mis en place pour cette étude expérimentale.

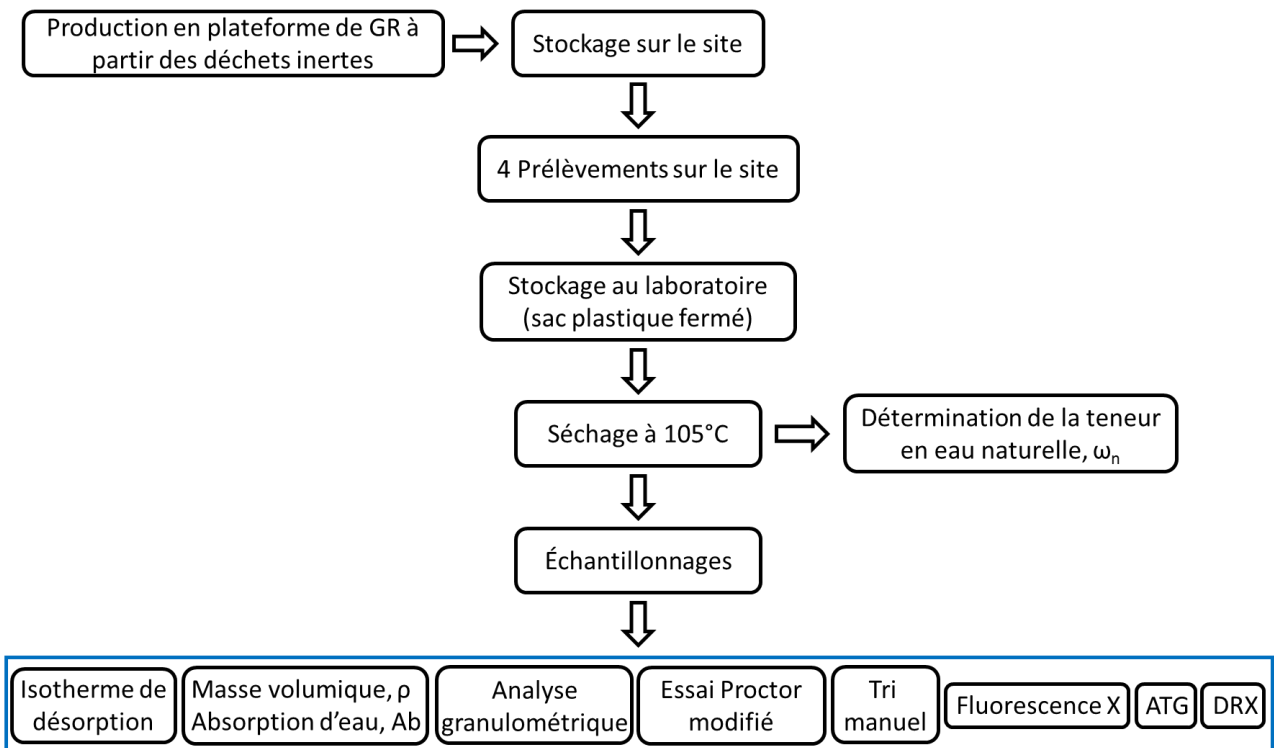


Figure 2-1 : Synopsis de la démarche expérimentale

L'objectif de cette étude préliminaire est de qualifier les principales caractéristiques physico-chimiques des deux granulats recyclés par une approche comparative afin de valider l'approche par réduction d'échelle d'une grave recyclée classiquement compactée en sous couche routière par un sable recyclé compacté que l'on peut plus facilement et largement étudier en laboratoire (chapitres 4 et 5).

2 Granulats recyclés issus de la plateforme « Planète Recyclage »

Deux big-bags de granulats recyclés d'environ 500 kg chacun ont été prélevés en janvier 2018 lors d'une campagne de concassage sur la plateforme « Planète Recyclage », filiale de la société CHARIER. Ces deux big-bags ont été conservés à l'air libre directement sur la plateforme pendant toute la durée de ces travaux de thèse. Ils contiennent deux classes granulométriques de granulats recyclés, à savoir : un sable de fraction granulaire 0/6 mm et une grave de fraction granulaire 0/31,5 mm, nommés respectivement SR 0/6 et GR 0/31,5. Ces matériaux proviennent principalement de déchets inertes issus de plusieurs chantiers de déconstruction de la communauté d'agglomération de La Rochelle (Figure 2-2), à savoir :

- Le bâtiment principal d'un camping de la commune d'Aytré déconstruit en 2017 suite aux dommages provoqués par la tempête Xynthia de 2010 ;
- Des maisons individuelles situées sur le boulevard Sautel à La Rochelle ;
- Des Blockhaus situés au Port Atlantique La Rochelle et dans le centre-ville de La Rochelle.

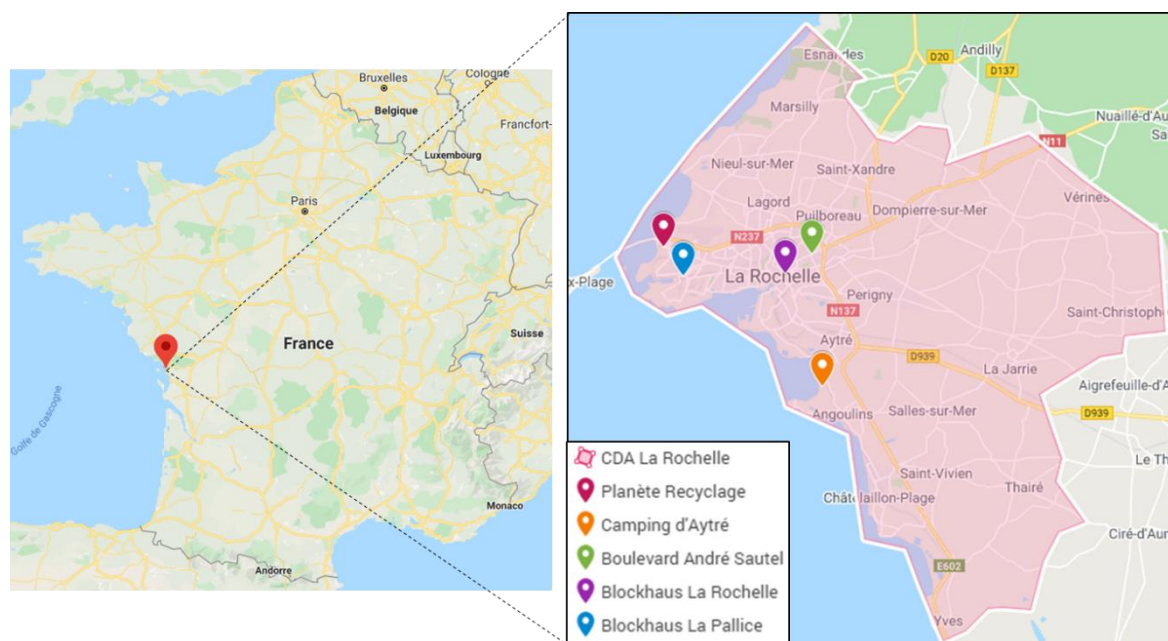


Figure 2-2 : Cartographie de la Communauté d'agglomération (CDA) de La Rochelle et la position de planète recyclage et de l'origine des matériaux de déconstruction

Ces déchets inertes entrants ont subi un processus de préparation (réduction de la taille des déchets et plus particulièrement des blocs de béton armé), de concassage, de criblage puis de stockage (voir Figure 2-3). Les opérations de concassage ont été effectuées par l'entreprise ACJTP (Nantes), sous-traitante de Planète Recyclage. Un concasseur à percussion de type Kleemann Mobirex (voir l'exemple sur la Figure 2-3) a été utilisé pour cette campagne. Comme précisé dans le chapitre 1 de ce manuscrit, les granulats recyclés fabriqués à partir d'un concasseur de ce type ont tendance à présenter un plus faible coefficient d'absorption d'eau et de meilleures résistances aux chocs, ce qui sera vérifié en partie plus loin dans ce chapitre.

Les blocs de béton armé (de dimension comprise entre 600 et 800 mm) ont été réduits par un brise roche hydraulique, déferrés et additionnés aux autres matériaux constitutifs des déchets entrants (Figure 2-3, étape 1). Ces matériaux ont subi un double concassage (étape 2) pour être réduit progressivement en 0/80 mm puis en 0/31,5 mm. La grave recyclée 0/31,5 mm a ensuite été criblée en deux fractions (étape 3), une partie en grave sableuse de 0/6 mm et une autre en grave dépourvue de fine, supérieure à 6 mm.

Comme précisé, environ 500 kg de 0/6 et 0/31,5 mm ont été prélevés et conditionnés dans des big-bags lors de la mise en stock (étape 4). Quatre prélèvements ont été effectués durant ces travaux de thèse puis conservés dans un sac plastique étanche au laboratoire pour empêcher tout échange avec l'extérieur et en particulier pour empêcher une carbonatation naturelle, objet d'une autre partie de l'étude.



Figure 2-3 : Différentes étapes de la production des GR de Planète Recyclage : (1) Préparation par broyage des blocs de béton armé et déferrage à l'aide d'une pince de type BRH, (2) concassage, (3) criblage et (4) stockage (source : Recyment).

3 Méthodes d'analyses préliminaires

3.1 Méthodes d'analyses des propriétés physiques

3.1.1 Tri manuel des constituants

L'essai de tri est effectué pour déterminer la nature des constituants présents dans les granulats recyclés. Il est conforme à la norme européenne [NF EN 933-11, 2009]. Pour identifier les constituants des granulats facilement, les granulats ont été lavés au tamis de 4 mm puis séchés à 105°C. Les matériaux de faible densité tout comme la fraction inférieure à 4 mm ont été écartés de l'analyse. Les matériaux préparés ont été triés puis pesés selon les 6 familles imposées dans la norme européenne [NF EN 933-11, 2009]. C'est un essai classique pour ce type de matériau car au-delà du type de concasseur employé pour leur fabrication, leur nature dépend aussi et surtout des déchets inertes entrants sur les plateformes de recyclage.

Chapitre 2 : Matériaux, méthodes et analyses préliminaires

Les fractions granulaires du SR et de la GR ont été échantillonnées selon la norme [NF EN 932-2]. Les masses représentatives de prise d'essai pour les deux coupures sont présentées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Masses de prises d'essai

Matériaux	Tri manuel		Analyses granulométriques	
	Classe granulométrique	Masse (kg)	Classe granulométrique	Masse (kg)
SR	4/6	0,5	0/6	0,36
GR	4/31,5	10	0/31,5	10

3.1.2 Analyse granulométrique par tamisage et laser

Les analyses granulométriques par tamisage ont été réalisées selon la norme européenne [NF EN 933-1, 2016] par voie sèche, sans lavage pour les fractions granulaires à supérieurs à 500 μm . Les tamis utilisés dans le cadre de notre étude sont présentés dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Série de tamis (côté de la maille en mm) utilisés pour l'analyse granulométrique des granulats

SR 0/6	0,5	0,63	1	1,25	2,5	4	5	6,35	-
GR 0/31,5	0,5	2,5	4	6,35	8	10	16	20	31,5

Les échantillons ont été séchés à 105°C jusqu'à la stabilisation de la masse puis ils ont été échantillonnés à l'aide d'un échantillonneur à couloir [NF EN 932-2] pour réaliser les essais sur des masses représentatives (Tableau 2-3).

Pour les particules fines (<500 μm), des analyses complémentaires ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser de type CILAS 1190 par voie sèche (Figure 2-4), dont la mesure va jusqu'à un diamètre minimal de 0,05 μm .

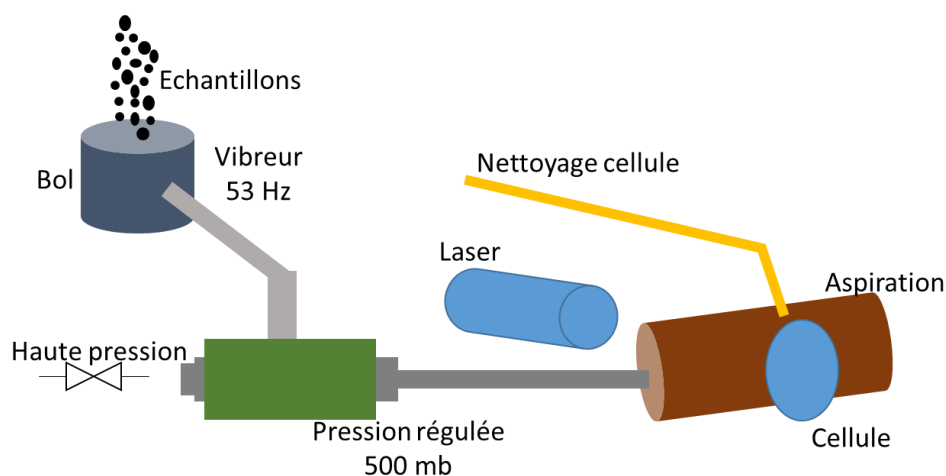


Figure 2-4 : Schéma de principe du granulomètre laser CILAS 1190 fonctionnant par voie sèche

La théorie de Mie [Lock et Gouesbet, 2009] est utilisée pour calculer la distribution granulométrique des particules. Cette théorie permet d'évaluer la gamme de taille des particules aux dizaines de nanomètres et de ne pas être limité en termes d'indice de réfraction des particules [Boualem, 2017; Stübinger Th. et al., 2008]. La fréquence du bol est fixée à 53 Hz et la pression est de 500 mbar pour obtenir un taux d'obscurcissement de la cellule compris entre 0 et 25% (Figure 2-4). Pour chaque coupure granulométrique analysée, trois essais répétés à la suite sont effectués. Les courbes granulométriques globales sont tracées en combinant les résultats obtenus par les deux types d'analyse.

3.1.3 Masse volumique réelle et absorption d'eau

La masse volumique réelle est mesurée à l'aide d'un pycnomètre sur le SR et la fraction 0/6 de la GR et par pesée hydrostatique pour les fractions granulaires supérieures à 6 mm [NF EN 1097-6, 2014]. Comme pour l'analyse granulométrique, les granulats sont préalablement séchés dans une étuve à 105°C pendant 24 heures.

La masse de prise d'essai séchée M_s (Tableau 2-3) est déposée dans un pycnomètre puis il est complété d'eau. Une tige métallique est utilisée pour libérer l'air emprisonné entre les particules. Le pycnomètre est ensuite incliné et roulé pour en favoriser l'évacuation [Bendimerad et al., 2015] (Figure 2-5).

Tableau 2-3 : Masses de prise d'essai

Matériaux	Masse échantillonnée (kg)	Masse de la prise d'essai (kg)	Nombre d'essais
SR 0/6	1.0	0,05	6
GR 6/31,5	2.0	0,5	4

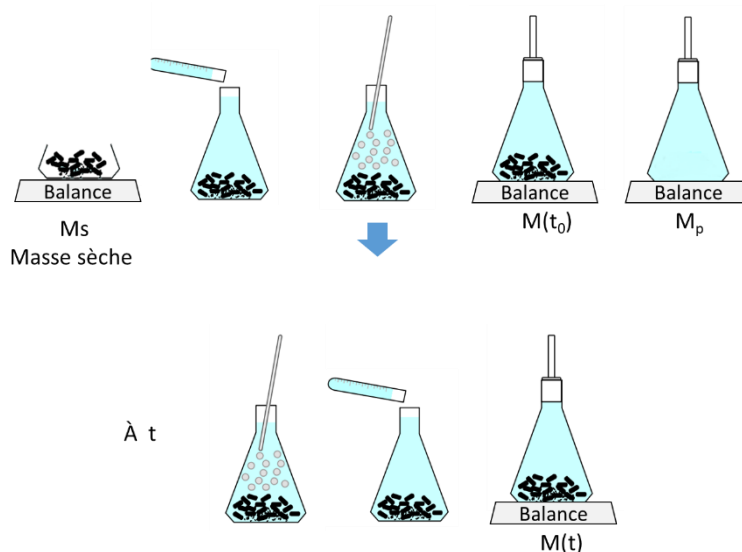


Figure 2-5 : Procédure expérimentale de la mesure de la masse volumique au pycnomètre

La masse totale $M(t_0)$ est relevée après l'ajout de l'eau dans le pycnomètre. Les mesures sont prises aux intervalles suivants : 1, 3, 5, 10, 30 min ; 1, 2, 4, 8, 24, et 48 h, jusqu'à 7 jours. À chaque échéance t , la masse totale $M(t)$ est mesurée après avoir complété le pycnomètre d'eau. L'absorption d'eau en fonction du temps $Ab(t)$ et la masse volumique réelle sont calculées à partir des relations suivantes :

$$Ab(t) = \frac{M(t) - M(t_0)}{M_s} \times 100\% \quad 2-1$$

$$\rho = \rho_w \frac{M_s}{M_p - (M(t_0) - M_s)} \quad 2-2$$

Avec :

$M(t)$: la masse du pycnomètre rempli d'eau + échantillon à t (g),

$M(t_0)$: la masse du pycnomètre rempli d'eau + échantillon à t_0 (g),

M_p : la masse du pycnomètre rempli d'eau (g),

ρ_w : la masse volumique de l'eau prise égale à 1 g/cm^3 .

Pour les fractions granulométriques les plus grossières, la méthode par pesée hydrostatique a été réalisée selon la norme [NF EN 1097-6, 2014]. Les échantillons secs (M_s) ont été pesés à l'air libre puis immergés dans un panier suspendu à la balance pendant le même intervalle de temps que la méthode précédente. À chaque échéance, les masses de l'échantillon immergé dans l'eau sont relevées ($M_e(t_0)$ et $M_e(t)$) (Figure 2-6).

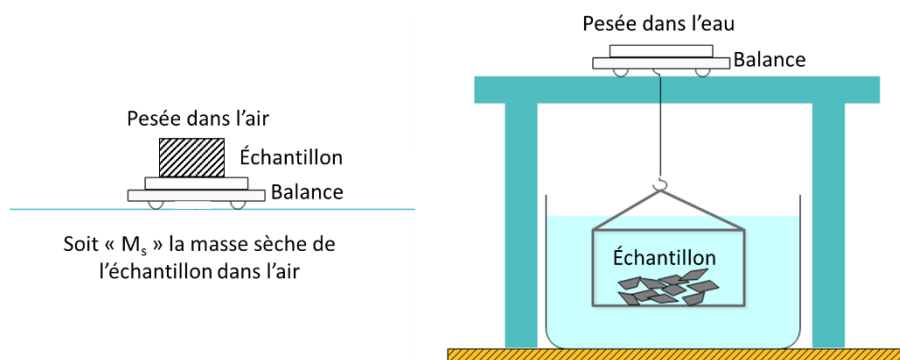


Figure 2-6 : Montage expérimental de la pesée hydrostatique

L'absorption d'eau en fonction du temps $Ab(t)$ et la masse volumique réelle sont calculées à partir des relations suivantes :

$$Ab(t) = \frac{M_e(t) - M_e(t_0)}{M_s} \times 100\% \quad 2-3$$

$$\rho = \rho_w \frac{M_s}{M_s - M_e(t_0)} \quad 2-4$$

Avec :

M_s : la masse de l'échantillon séché et pesé à l'air libre (g),

$M_e(t)$: la masse de l'échantillon dans l'eau au temps t (g),

$M_e(t_0)$: la masse de l'échantillon dans l'eau au temps t_0 (g).

La masse initiale des échantillons après immersion $M_e(t_0)$ est une grandeur difficile à mesurer avec précision à cause des mouvements de l'eau lorsque les granulats y sont plongés. Nous avons donc choisi de la déterminer par extrapolation linéaire des premières mesures réalisées à $t=1$ min et 3 min. (Figure 2-7).

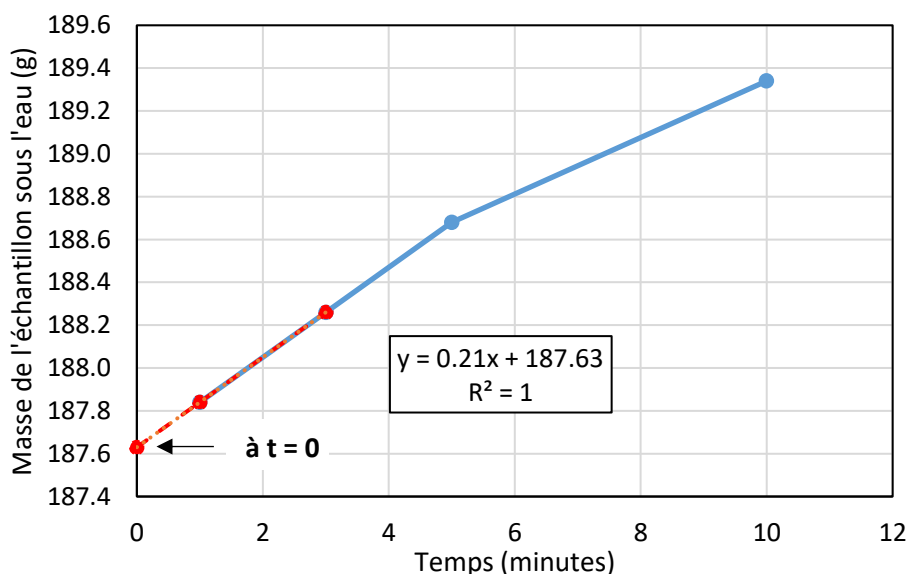


Figure 2-7 : Exemple d'estimation de la masse de l'échantillon sous l'eau à $t=0$

3.1.4 Isothermes de désorption et de sorption

Les expériences de désorption de vapeur d'eau permettent de déterminer les états d'équilibre des échantillons sur une plage d'humidité relative donnée. Ces analyses sont effectuées par gravimétrie à l'aide d'un instrument de type ProUmid GmbH (système DVS : Dynamic Vapour Sorption) avec un régulateur automatique d'humidité à une température contrôlée de 20°C. Un plateau tournant de 11 coupelles d'échantillons est positionné dans l'enceinte. Les isothermes de désorption ont été déterminées à partir des mesures réalisées à des humidités relatives fixées successivement à 90%, 80%, 70%, 60%, 50%, 25% et enfin 0%. Pour les isothermes de sorption, la méthode est identique mais inversée. La condition d'équilibre de chaque palier est atteinte lorsque la variation de la masse de l'échantillon analysé est inférieure à 0,005% pendant 180 min. La teneur en eau est exprimée en fonction des paliers d'humidité relative retenus. La durée totale d'un essai est environ un mois.

Pour compléter les isothermes à 100% d'humidité relative, les teneurs en eau sont déterminées par immersion des échantillons (pesée hydrostatique à stabilisation).

3.1.5 Essais Proctor modifié

Les essais Proctor modifié ont été réalisés selon la norme NF EN 13286-2 [NF EN 13286-2, 2010]. Pour ce faire, des prélèvements de SR et de GR (environ 35 kg chacun) ont été séchés à 105 °C pendant 24 heures et refroidis à l'air libre pendant 24 heures. Selon la norme [NF EN 13286-2, 2010], l'essai Proctor se réalise sur la fraction 0/20mm. Pour les matériaux dont le D_{max} est supérieur à 20 mm, la fraction supérieure à 20mm ne doit pas représenter plus de 70% de la masse. La GR 0/31,5 a été donc écrêtée à 20 mm par tamisage pour satisfaire les conditions d'essai.

Cet essai consiste à compacter les matériaux à différents teneurs en eau ajoutée (w_{ea} de 6 à 14% tous les 2%) dans un moule cylindrique métallique de 2297 cm³. L'énergie de compactage correspond à la dame utilisée (4,5kg) et au nombre imposé de coups de dame par couche (56 coups). Le Tableau 2-4 résume les conditions que nous avons utilisées.

Tableau 2-4 : Caractéristique de l'essai Proctor modifié

	Masse de la dame (g)	Diamètre du mouton (mm)	Hauteur de chute (mm)	Nombre de couches	Nombre de coups/couche
Proctor modifié	4535	50	457	5	56

La masse volumique sèche ρ_d est calculée à partir de la teneur en eau, de la masse totale humide (Mh) et du volume apparent du moule Proctor modifié (V) (équation 2-5). Pour la GR 0/31,5 la masse volumique sèche et la teneur en eau sont corrigées à partir de celles mesurées sur la fraction 0/20 et à partir de l'analyse granulométrique selon les équations suivantes :

$$\rho_d = \frac{Mh}{(1 + w) \times V} \quad 2-5$$

$$w' = w \times (1 - P) + w_p \times P \quad 2-6$$

$$\rho'_d = \frac{\rho_d}{1 + P \left(\frac{\rho_d}{\rho_p} - 1 \right)} \quad 2-7$$

Avec :

w' : la teneur en eau corrigée sur la fraction 0/31,5 (%),

w : la teneur en eau déterminée sur la fraction 0/20 (%),

w_p : la teneur en eau des GR 20/31,5 mesurée (%),

P : le pourcentage en masse de matériau sec refusé au tamis de 20 mm (%),

ρ'_d : la masse volumique sèche Proctor Modifié corrigée sur la fraction 0/31,5 (g/cm³),

ρ_d : la masse volumique sèche Proctor Modifié mesurée sur la fraction 0/20 (g/cm³),

ρ_p : la masse volumique réelle des GR 20/31,5 (g/cm³).

3.2 Méthodes d'analyse des propriétés chimiques et minéralogiques

3.2.1 Analyse par Fluorescence X

Les compositions chimiques ont été obtenues à l'aide d'un spectromètre de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDXRF) de type Epsilon 3X. Cette technique permet de détecter des éléments chimiques du Béryllium (Be) à l'Uranium (U) allant de quelque ppm (partie par million) à 100%. Le spectromètre de fluorescence X fournit le pourcentage massique d'un élément. Pour avoir la teneur en oxyde d'un élément, il faut dériver cette teneur par la fraction de masse que représente l'élément dans l'oxyde. La teneur en oxyde est calculée par les relations suivantes :

$$m_{\text{élé}} = P_{\text{élé}} \times m_{\text{échantillon}} \quad 2-8$$

$$m_{\text{oxyde}} = m_{\text{élé}} \times \frac{M_{\text{oxyde}}}{M_{\text{élé}}} \quad 2-9$$

$$P_{\text{oxyde}} = \frac{m_{\text{oxyde}}}{\sum m_{\text{oxyde}}} \times 100\% \quad 2-10$$

Avec :

$m_{\text{élé}}$: la masse de l'élément (g),

$P_{\text{élé}}$: % de l'élément dans l'échantillon,

$m_{\text{échantillon}}$: la masse de l'échantillon (g),

$M_{\text{élé}}$: la masse molaire de l'élément (g/mol),

M_{oxyde} : la masse molaire de l'oxyde (g/mol),

m_{oxyde} : la masse de l'oxyde (g),

$\sum m_{\text{oxyde}}$: la somme des masses des oxydes dans l'échantillon (g),

P_{oxyde} : la teneur en oxydes d'un élément (%).

3.2.2 Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet de qualifier et quantifier les phases hydratées et carbonatées contenues dans les granulats recyclés. Les granulats recyclés sont pré-séchés dans une étuve ventilée à 105°C pendant 24 heures. De fait, certains auteurs notent que de l'eau est aussi libérée par des C-S-H ou l'Ettringite à 105°C [Baroghel-Bouny, 1994; Mounanga, 2003]. Cette température est choisie afin de faciliter les investigations comparatives dans notre étude. Une fois sec, les granulats recyclés sont broyés par simple pilonnage dans un mortier d'agate.

L'ATG consiste à suivre l'évolution de la perte de masse des matériaux en fonction de l'élévation de la température. Cette analyse est réalisée avec un appareil Setaram Setsys Evolution 16/18 sur trois

échantillons broyés. Par essai, environ 150-190 mg de matériaux échantillonnés ont été analysés de 20 °C à 1000 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, sous gaz inerte (argon). Les plages de température que l'on peut associer à la décomposition de phases, sont :

1. De 20°C à 105°C, la perte de masse correspond au départ de l'eau libre résiduelle [Omikrine Metalssi et Aït-Mokhtar, 2009] ;
2. De 80°C à 300°C, la perte de masse est attribuée à la déshydratation des hydrates de la matrice cimentaire présente dans les granulats de béton (en particulier les C-S-H, le monosulfate de calcium hydraté (AFm), l'Ettringite (AFt) et le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,) [El-Jazairi et Illston, 1977; Ramachandran et al., 2002] ;
3. De 400°C à 500°C, la perte de masse est attribuée à la décomposition de l'hydroxyde de calcium, autrement appelé Portlandite (CH) en chaux libre : $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ [Villain et al., 2007]. Certains auteurs proposent une plage de température entre 400°C et 600°C [Mounanga et al., 2004; El-Jazairi et Illston, 1977] ;
4. De 500 à 975°C : cette perte de masse correspond à la décarbonatation du carbonate de calcium CaCO_3 : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Selon Sauman, les carbonates de calcium, formés par carbonatation des hydrates de ciment peuvent être mal cristallisés et avoir des formes instables. Ils se décomposent entre 500 et 800°C [Šauman, 1971; Thiery, 2005], c'est-à-dire dans une plage de température inférieure à celle de la phase minérale du calcaire naturel.

Les quantités de Portlandite et de carbonate de calcium sont calculées à partir de la méthode des horizontaux (Figure 2-8). Par contre, l'ATG ne permet pas d'estimer la quantité de C-S-H, du fait de la superposition des pics DTG des phases ettringite et monosulfate de calcium hydraté.

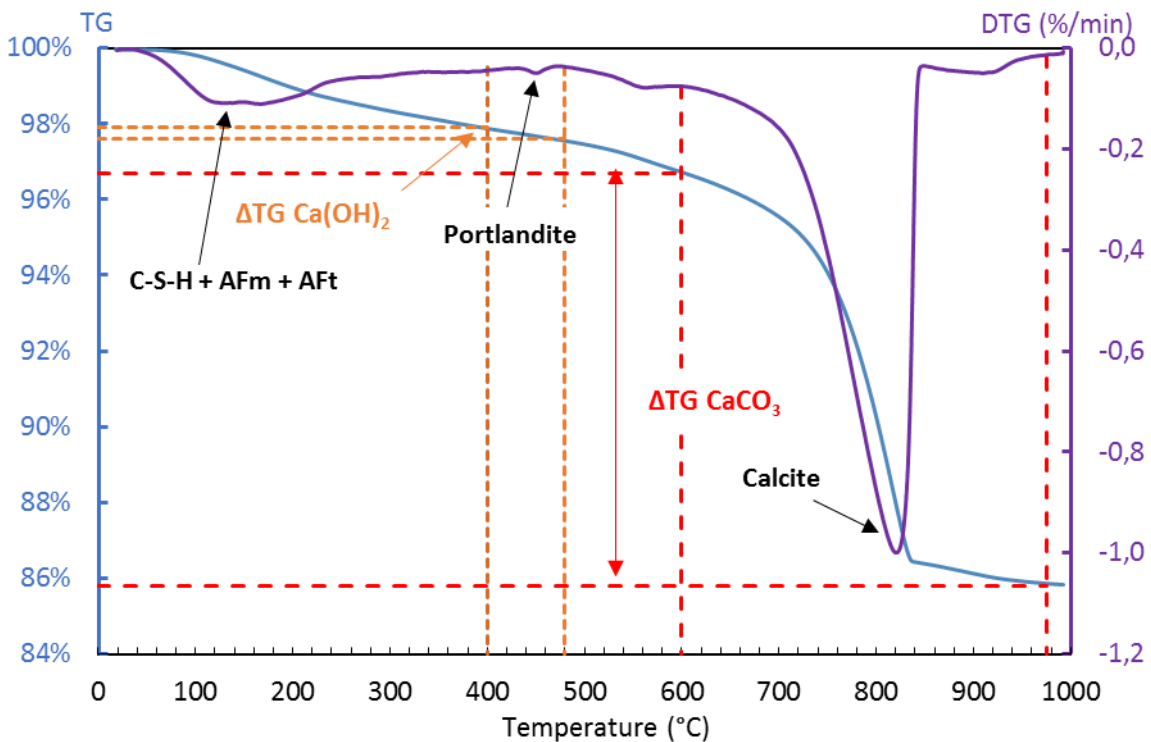


Figure 2-8 : Résultat et interprétation d'une analyse thermogravimétrique d'un SR

Avec la courbe dérivée (DTG), les températures de début et de fin de réaction sont observées nettement. La courbe DTG permet de mieux calculer les variations de masse de chaque réaction [LCPC, 2002]. Les relations suivantes sont utilisées pour calculer la teneur en Ca(OH)_2 et la teneur en CaCO_3 :

$$\Delta m_{CH} = \frac{M_{CH}}{M_{H_2O}} \times \Delta m_{H_2O} \quad 2-11$$

$$\text{Ca(OH)}_2 = \frac{\Delta m_{CH}}{m_s} \times 100 \quad 2-12$$

$$\Delta m_{CC} = \frac{M_{CaCO_3}}{M_{CO_2}} \times \Delta m_{CO_2} \quad 2-13$$

$$\text{CaCO}_3 = \frac{\Delta m_{CC}}{m_s} \times 100 \quad 2-14$$

Avec:

Δm_{CH} : la masse de Ca(OH)_2 (g),

Δm_{H_2O} : la perte de masse (H_2O) de Ca(OH)_2 (g),

M_{H_2O} : la masse molaire de H_2O (g/mol),

M_{CH} : la masse molaire de Ca(OH)_2 (g/mol),

m_s : la masse sèche d'échantillon (g),

Δm_{CC} : la masse de CaCO_3 (g),

M_{CaCO_3} : la masse molaire de CaCO_3 (g/mol),

M_{CO_2} : la masse molaire de Ca(OH)_2 (g/mol),

Δm_{CO_2} : la perte de masse (CO_2) de CaCO_3 (g).

3.2.3 Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X (DRX) permet de quantifier et d'identifier des phases minéralogiques en présence dans les granulats recyclés. Les échantillons sont broyés et analysés à l'aide d'un appareil Brücker D8. La tension de l'anode est de 40 kV et l'intensité du courant est de 40 mA. Les paramètres sont les valeurs de 2 thêtas entre 5 et 70 degrés, avec 0,005° d'incrément et un pas de temps 0,1 secondes. Les principales phases minéralogiques détectées sont synthétisées dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Principales phases minéralogiques détectées par DRX

Nom	Formule chimique
Quartz	SiO ₂
Calcite	CaCO ₃
Albite	NaAlSi ₃ O ₈
Illite	KAl ₂ Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂
Magnésium Silicate Hydroxyde	Mg ₃ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Microcline	KAlSi ₃ O ₈

4 Résultats des analyses préliminaires

Rappelons d'abord que l'objectif est de caractériser les propriétés physico-chimiques des granulats recyclés (SR et GR) prélevés sur la plateforme de « Planète Recyclage », de comparer leurs propriétés pour valider l'unique usage du SR dans la suite de ces travaux de thèse.

4.1 Propriétés physiques du SR et de la GR

Les teneurs en eau naturelles du SR et de la GR, présentées dans le Tableau 2-6, correspondent aux teneurs en eau moyennes calculées à partir de quatre prélèvements effectués au cours de ce travail de thèse (Février 2018, Octobre 2018, Janvier 2019 et Juin 2019). Après chaque prélèvement, les granulats recyclés ont été conservés dans des sacs hermétiques pour limiter tout échange avec l'extérieur.

Tableau 2-6 : Teneurs en eau naturelles mesurées sur des prélèvements de SR et de GR

Désignation	SR 0/6	GR 0/31,5
Teneur en eau naturelle ω_n (%)	18,7±0,5	7,8%±1,2

Les teneurs en eau naturelle restent relativement constantes quelle que soit l'échantillonnage et la saison de prélèvement. On observe un écart relatif maximal d'environ 3 et 15% respectivement pour le SR et la GR. Néanmoins, la teneur en eau naturelle du sable est très largement supérieure à celle de la grave car sa capacité d'absorption d'eau est bien plus grande. À partir des analyses granulométriques couplées par tamisage et laser (voir Figure 2-12) et en considérant que toutes les particules sont sphériques, la surface spécifique du SR est estimée être deux fois plus élevée que celle de la GR avec respectivement 745 et 380 cm²/g.

Ces teneurs en eau naturelles sont aussi largement supérieures à la capacité de sorption d'eau intra-granulaire de ces granulats recyclés. Les isothermes de désorption présentées sur la Figure 2-9 et les résultats d'absorption d'eau présentés dans le Tableau 2-6 montrent bien qu'à la saturation (100% d'HR), la teneur en eau n'est que de 3,36% en moyenne pour les deux matériaux (SR 0/6 et GR0/31,5). Avec des teneurs en eau naturelles de 18,7% et 7,8% en moyenne, le SR et la GR sont donc sursaturés en eau intra-granulaire. À noter que cet état de sursaturation permet de limiter, voire d'éviter, une carbonatation naturelle des granulats recyclés pendant les périodes de stockage sur site comme en laboratoire.

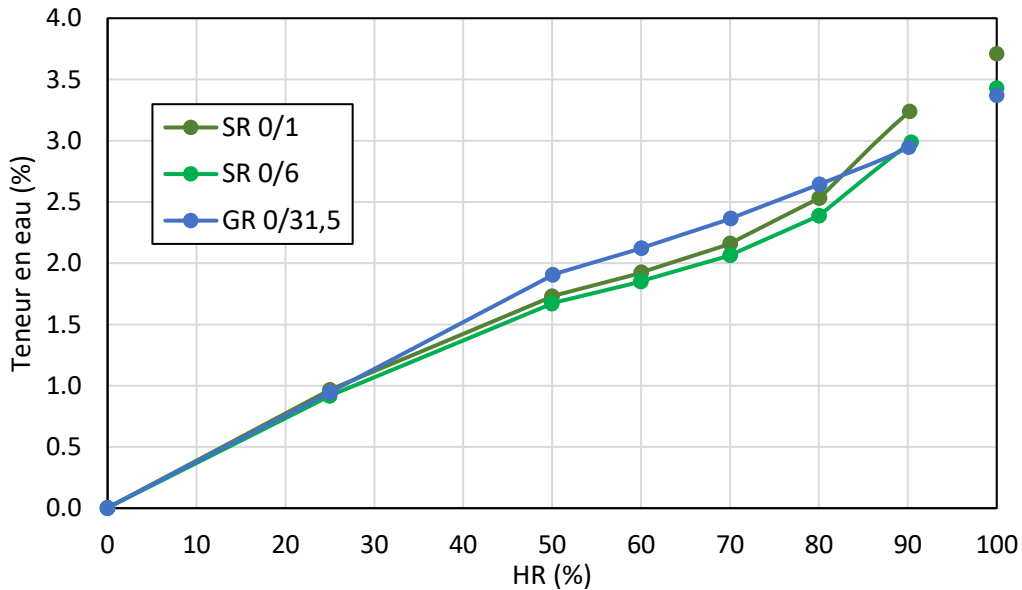


Figure 2-9: Isothermes de désorption du SR 0/1, SR 0/6 et de la GR 0/31,5

Sur ce graphique (Figure 2-9), il est intéressant de constater qu'il n'y a pas de différence significative de teneur en eau entre le SR et la GR sur toutes les humidités relatives analysées à la fois par DVS (pour la plage de 90% à 0%) et par pesée hydrostatique (à 100%). Les deux courbes de désorption se superposent y compris celle de la fraction 0/1 du SR, analysée pour détecter une éventuelle différence de nature sur la fraction la plus fine. Selon la classification de "l'International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC)[IUPAC, 1985], reproduite sur la Figure 2-10, le SR comme la GR présentent des isothermes de type II ou de type IV, caractéristiques des matériaux cimentaires. L'isotherme de type II signifie un passage de l'absorption mono moléculaire à l'absorption multimoléculaire. L'isotherme de type IV présente un phénomène d'hystérésis, qui est lié à la condensation capillaire dans les mésopores. Cette isotherme convient aux gels et oxydes d'après [Auroy, 2014].

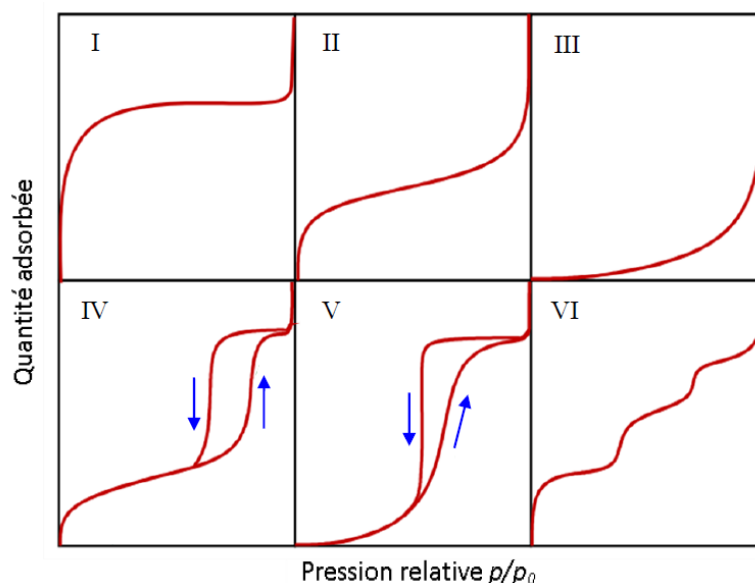


Figure 2-10 : Six types d'isothermes selon la classification de l'IUPAC

Peu de différences sont observées aussi sur les masses volumiques réelles moyennes qui sont présentées dans le Tableau 2-7 pour le SR 0/6 et la GR 0/31,5 ainsi que sur la fraction fine 0/1 mm du SR.

Tableau 2-7 : Masses volumiques réelles et absorption d'eau des SR et de la GR

Classe granulaire	Masse volumique réelle (g/cm ³)		Absorption d'eau (%)		Surface spécifique (cm ² /g)
	Moyenne	Écart-type	Moyenne	Écart-type	
SR 0/1	2,46	0,07	3,71%	1,89%	-
SR 0/6	2,49	0,05	3,43%	0,76%	745
GR 0/31,5	2,48	0,05	3,30%	0,65%	380

Les masses volumiques réelles du SR 0/6 et de la GR 0/31,5 sont très proches d'une valeur classiquement observée pour les bétons. Une masse volumique légèrement faible est néanmoins mesurée sur la fraction 0/1 mm due à une probable différence de nature sur la fraction fine. La quantité de matrice cimentaire doit être un peu plus abondante, ce qui n'est pas rare pour les granulats recyclés compte tenu de la friabilité de la matrice cimentaire du matériau initial par rapport aux matériaux naturels (cf. chapitre 1 section 3.1). Cette hypothèse se confirme aussi avec les résultats d'absorption d'eau où celle-ci est plus élevée pour la fraction 0/1 mm. Là encore significatif d'une plus grande quantité de pâte cimentaire. Plus globalement, en comparant ces résultats aux données de la littérature [de Juan et Gutiérrez, 2009] où les masses volumiques réelles sont exprimées en fonction de l'absorption d'eau (Figure 2-11), nous constatons néanmoins que le SR et la GR étudiés dans ces travaux de thèse sont des matériaux recyclés peu poreux.

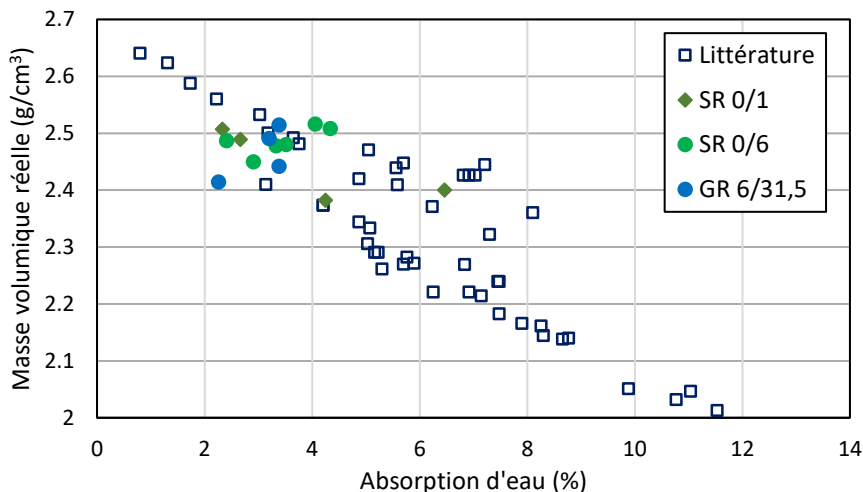


Figure 2-11 : Masse volumique réelle en fonction de l'absorption d'eau

Pour terminer sur les propriétés physiques comparées du SR et de la GR, les résultats des analyses granulométriques sont représentés sur la Figure 2-12.

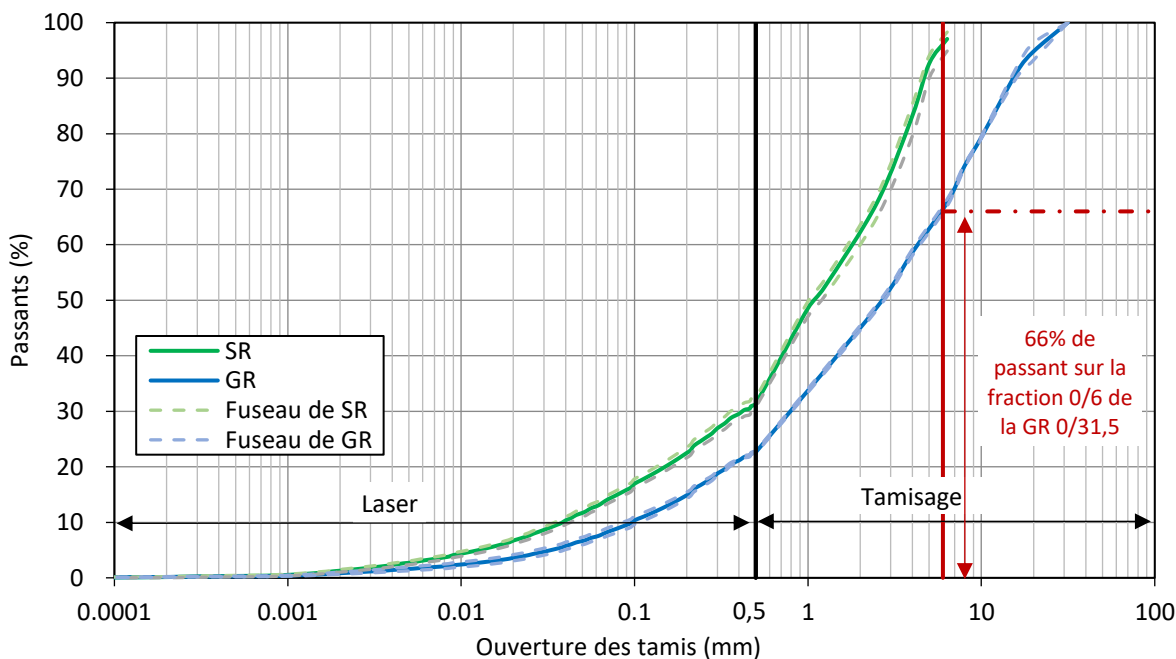


Figure 2-12 : Distribution granulométrique du SR et de la GR par tamisage et laser

Le SR représente 66% en masse de la GR avec un diamètre médian d_{50} de 1mm contre 2,5 mm pour la grave recyclée (Figure 2-12). La fraction fine du sable recyclé (fraction comprise entre 0 et 500 μm) est 30% plus élevée que dans la grave recyclée. Ce constat est intéressant puisque s'il existe une réelle différence de nature des fractions fines par rapport au reste des étendues granulaires, alors une plus grande proportion pourrait avoir un effet significatif sur la réactivité à l'eau et au CO_2 des particules de ciment hydraté et anhydre résiduel.

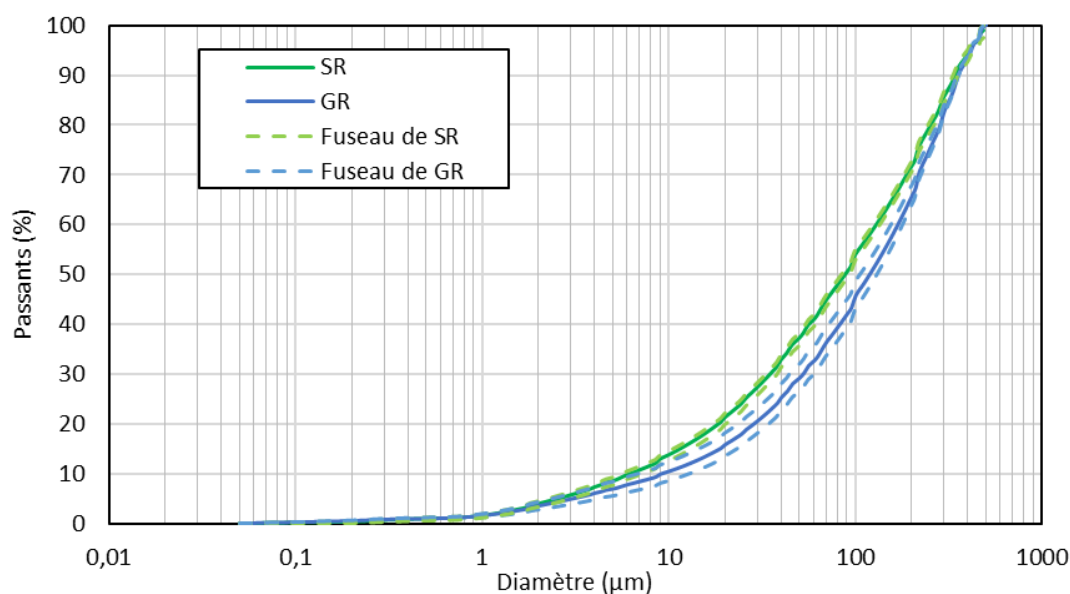


Figure 2-13 : Distribution granulométrique des fractions 0/500 µm contenues dans le SR et la GR

De 0,05 µm à 500 µm les distributions granulométriques du SR et de la GR se superposent quasi-parfaitement. Ce résultat confirme qu'il n'y a pas de différence de nature entre ces deux matériaux, seules les proportions diffèrent avec une proportion plus importante, comme précédemment évoqué, de fines dans le sable recyclé.

4.2 Propriétés géotechniques du SR et de la GR

Le SR et la GR sont des matériaux qui ont une forte capacité d'absorption d'eau compte tenu de la présence dans des proportions sans doute variables de matrice cimentaire. Il est dès lors nécessaire de distinguer la porosité contenue dans les grains, que l'on qualifiera de porosité intra-granulaire, de la porosité inter-granulaire lorsque ces derniers sont compactés. Pendant l'essai Proctor modifié, on peut supposer que seule l'eau inter-granulaire a un impact sur l'efficacité du compactage. Pour faire cette distinction, il faut donc être en mesure d'évaluer la quantité d'eau absorbée lorsque les matériaux sont à température et hygrométrie ambiante ainsi que l'eau absorbée par les grains pendant le temps de malaxage et de compactage.

- **Quantité d'eau absorbée par sorption à température et hygrométrie ambiante**

La masse d'eau absorbée par le SR et la GR par sorption à température et hygrométrie ambiante est estimée par suivi de masse après un séchage de 24h à 105°C et comparée à l'isotherme de sorption mesurée par DVS. Ces deux analyses comparées permettent de déterminer la teneur en eau initiale (w_{ei}) du SR et de la GR avant l'essai Proctor modifié. Après le suivi de l'évolution de la teneur en eau en fonction du temps d'un échantillon de SR dès la sortie de l'étuve, on constate que l'équilibre hydrique est atteint en moins de 24h et que la teneur en eau initiale (w_{ei}) est d'environ 1% pour les

deux matériaux. Ce pourcentage correspond bien à ce qui est mesuré lors d'un essai de sorption par DVS pour une plage d'humidité relative comprise entre 45% et 55% (Figure 2-14).

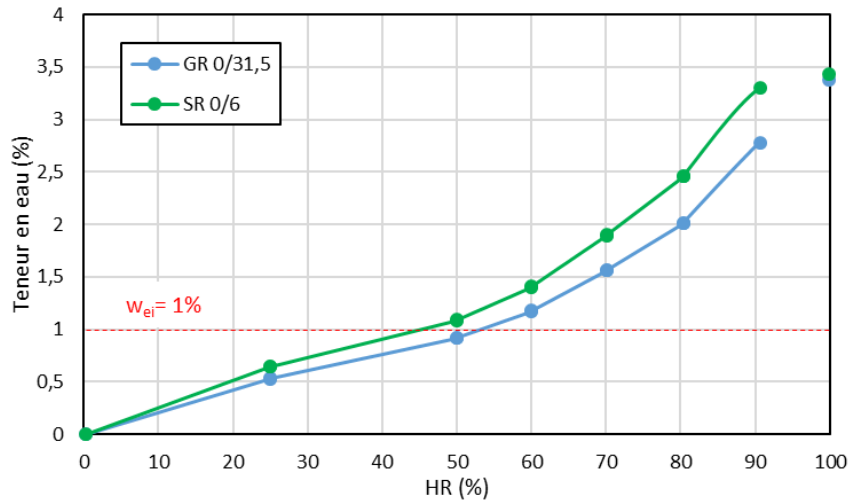


Figure 2-14 : Isotherme de sorption du SR et de la GR

- **Quantité d'eau absorbée pendant le malaxage**

Il est également important d'évaluer la masse d'eau absorbée (m_{ab}) par les grains pendant le temps de malaxage et compactage. Pour estimer la teneur en eau absorbé (w_{ab}), des mesures par pesées hydrostatiques et pycnométriques ont été effectués sur le SR 0/6 et la GR 0/31,5 mm. La Figure 2-15 présente les cinétiques d'absorption d'eau du SR et de la GR sur 24 heures. Les teneurs en eau absorbée sont exprimées en % massique.

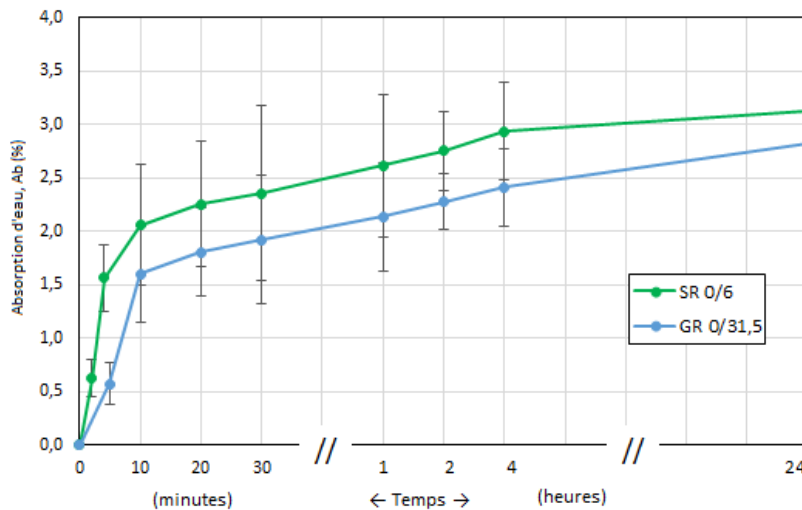


Figure 2-15 : Cinétique d'absorption d'eau moyenne du SR et de la GR en immersion

D'après ces deux essais, on constate que les cinétiques d'absorption sont similaires même si le sable absorbe plus d'eau compte tenu d'une plus grande proportion de matrice cimentaire. Le temps estimé pour le malaxage et le compactage est de 30 minutes, c'est pourquoi les teneurs en eau absorbée (w_{ab}) sont estimées à 2,3% et 1,9% respectivement pour le SR et la GR. On notera

néanmoins que les résultats de l'essai d'absorption ont été obtenus pour un matériau entièrement immergé, ce qui n'est pas le cas des essais Proctor modifié.

- **Teneurs en eau intra et inter-granulaire**

À partir des mesures précédentes, il est possible de déterminer les teneurs en eau intra et inter-granulaire lors de la réalisation des essais Proctor modifié. La Figure 2-16 est une représentation schématique de distribution de l'eau dans matériau mélangé avec l'eau.

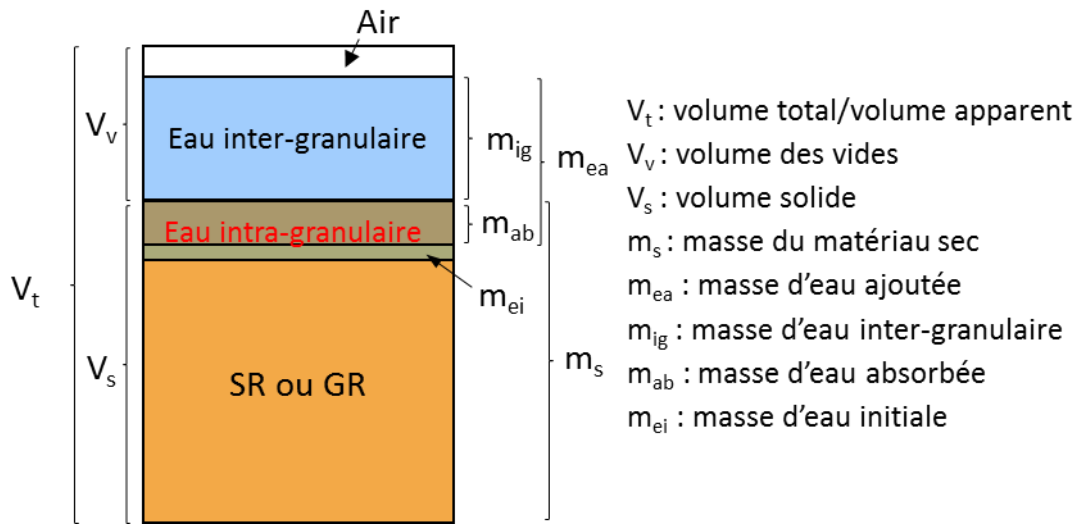


Figure 2-16 : Représentation schématique de la distribution de l'eau dans le matériau humide

La teneur en eau globale du matériau (w_{eg}) est la somme de la teneur en eau inter-granulaire (w_{ig}) et la teneur en eau intra-granulaire (w_{iag}) :

$$w_{eg} = w_{ig} + w_{iag} \tag{2-15}$$

La teneur en eau inter-granulaire (w_{ig}) est calculée par :

$$w_{ig} = \frac{m_{ea} - m_{ab}}{m_s} \times 100\% \tag{2-16}$$

La teneur en eau intra-granulaire (w_{iag}) est calculée par :

$$w_{iag} = \frac{m_{ei} + m_{ab}}{m_s} \times 100\% \tag{2-17}$$

Avec m_s est la masse du matériau sec, m_{ei} est déterminée à partir de la teneur en eau initiale $w_{ei} = 1\%$, m_{ab} est déterminée à partir de la teneur en eau absorbée $w_{ab} = 2,3\%$ pour le SR et $1,9\%$ pour la GR.

- **Résultats des essais Proctor Modifié**

La Figure 2-17 présente les résultats des essais Proctor modifié réalisés sur le SR 0/6 et la GR 0/31,5. L'évolution de la masse volumique sèche est tracée en fonction de la teneur en eau inter-granulaire (w_{ig}).

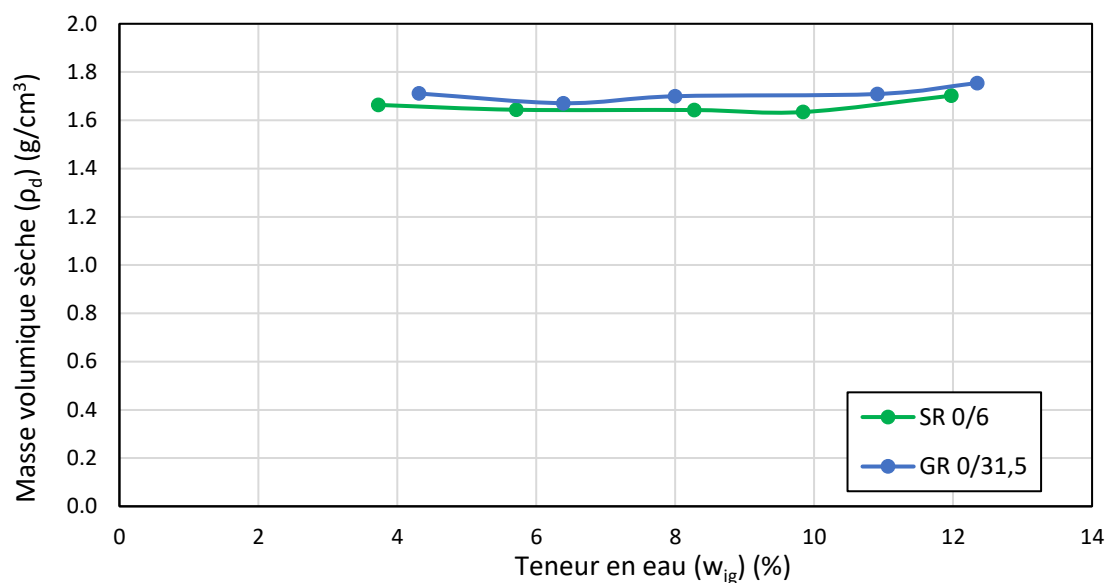


Figure 2-17 : Courbes Proctor du SR 0/6 et de la GR 0/31,5

Les courbes obtenues ne présentent pas l'allure en cloche caractéristique des sols compactés à une énergie donnée. Les variations que l'on observe sont ici très faibles, puisque les différences relatives entre les masses volumiques minimales et maximales du SR et de la GR sont de 4,14% et 4,83% respectivement. Les deux matériaux sont donc très peu sensibles à l'eau et les variations observées sont négligeables au regard de la précision de ce type d'essai. Il n'est donc pas possible de déterminer d'optimum Proctor correspondant à une masse volumique sèche maximale. La masse volumique sèche moyenne de la GR est 1,75 g/cm³, tandis que celle du SR est de 1,66 g/cm³, soit une différence d'environ 5% entre GR et SR.

4.3 Nature et propriétés minéralogiques du SR et de la GR

Les résultats des investigations précédentes montrent que les propriétés physiques du SR et de la GR sont très proches et qu'il n'existe pas ou peu de différence entre ces deux fractions granulaires. De la même manière, l'objectif des analyses suivantes est de mettre en perspective les propriétés liées à la nature, donc chimiques et minéralogiques du SR et de la GR.

Sur la Figure 2-18, les pourcentages massiques des six familles¹ imposées par la norme EN 933-11 sont exprimés en fonction de coupures granulométriques supérieures à 4 mm. Elles sont représentées par les coupures 4/6 du SR et 4/31,5 de la GR, ainsi que 5 autres sous-fractions permettant d'affiner cette analyse.

¹Rc : Béton, produits à base de bétons, mortier et éléments de maçonnerie en béton ; Ru : Graves non traitées, pierre naturelle et granulats traités aux liants hydrauliques ; Rb : Éléments en terre cuite ; Ra : Matériaux bitumineux ; Rg : Verre ; X : Autres (matériaux cohérents, bois, plastique, métaux ferreux ou non, papier).

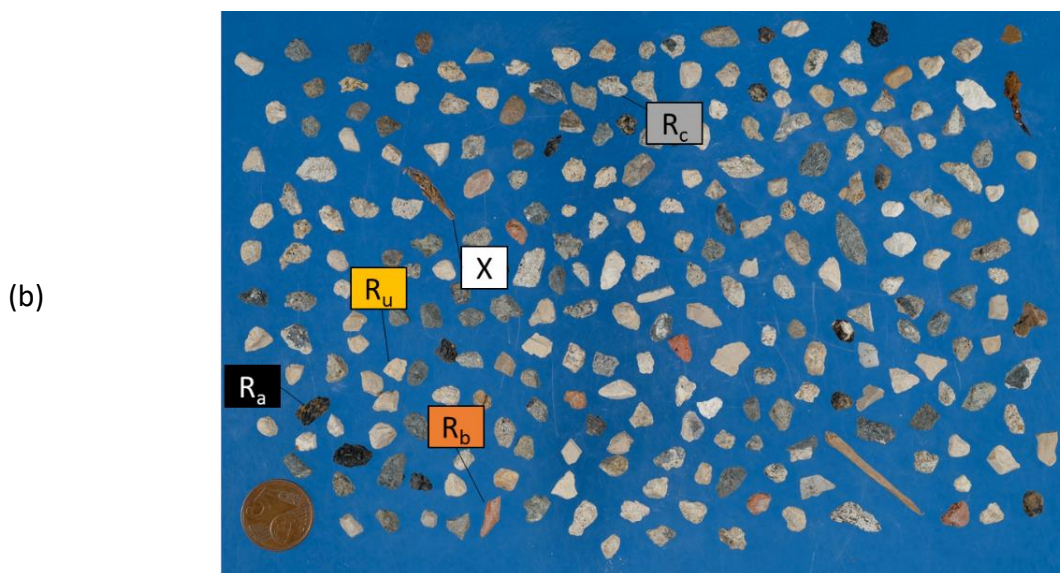
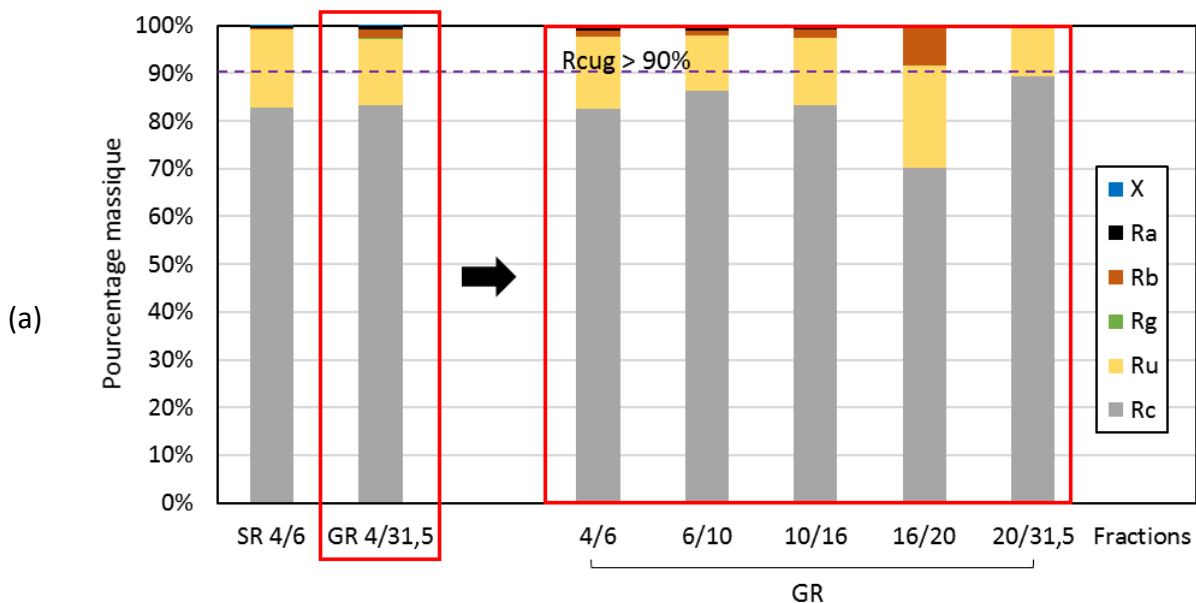


Figure 2-18 : (a) Composition massique des SR et des GR pour chaque coupure par tri manuel ; (b) Photographie de la fraction 6/10 de la GR

Tableau 2-8 : Proportions des constituants après un tri manuel

Matériaux	SR	GR	GR				
	4/6	4/31,5	4/6	6/10	10/16	16/20	20/31,5
Rc	82,9%	83,3%	82,7%	86,3%	83,3%	70,2%	89,3%
Ru	16,3%	14,0%	14,9%	11,6%	14,2%	21,5%	10,7%
Rg	-	0,0%	-	0,1%	-	-	-
Rb	0,1%	1,9%	1,3%	1,1%	2,5%	8,3%	-
Ra	0,6%	0,6%	0,7%	0,9%	-	-	-
X	0,1%	0,2%	0,4%	0,1%	-	-	-

Les histogrammes de la Figure 2-18 (a), dont les proportions des constituants après un tri manuel sont données dans le Tableau 2-8, montrent que les compositions du SR 4/6 et de la GR 4/31,5 sont similaires. Il existe une seule différence notable pour la famille Rb. Les granulats de terre cuite se trouvent principalement dans les fractions 10/16 et 16/20 mm avec respectivement 2,5% et 8,3% contre 1,9% en moyenne pour le 4/31,5 mm. Néanmoins, des réserves subsistent sur la proportion de Rb dans la fraction 4/6 de la GR puisqu'en comparaison, elle est 10 fois plus élevée que celle mesurée dans la fraction 4/6 du SR. On peut supposer que cette nette différence est due soit à une erreur dans la manipulation expérimentale lors de l'échantillonnage pour l'un des deux matériaux soit à une variabilité des granulats recyclés produit lors de la campagne de concassage. Par ailleurs, la fraction 16/20 mm est particulière car différente de toutes les autres. La proportion de granulats de type Rc est de 70% contre environ 90% pour les autres fractions, compensée par des granulats bitumineux et de terre cuite.

Plus globalement, le SR comme la GR contiennent une grande majorité de matières minérales et, plus particulièrement, des granulats de béton (>80%). Ces résultats sont cohérents au regard de la provenance des matériaux de démolition (cf. section 2). Il est évident que cette distribution globale de nature des constituants est tributaire des matériaux entrants sur la plateforme et des procédés de tri et de fabrication. D'un point de vue applicatif, ces deux matériaux répondent à la fois aux prescriptions de nature du guide d'application des graves de déconstruction en technique routière [Cerema, 2016] et à celles imposées dans la norme européenne pour un usage dans le béton prêt à l'emploi [NF EN 206-1, 2014].

Pour compléter la qualification des constituants contenus dans le SR et la GR, des analyses par fluorescence X ont été réalisées à la fois sur la totalité des matériaux et sur leurs fractions granulaires 0/1 mm. Les résultats sont présentés dans la Figure 2-19 où les huit oxydes majeurs sont exprimés en pourcentages massiques et normalisés à 100 %.

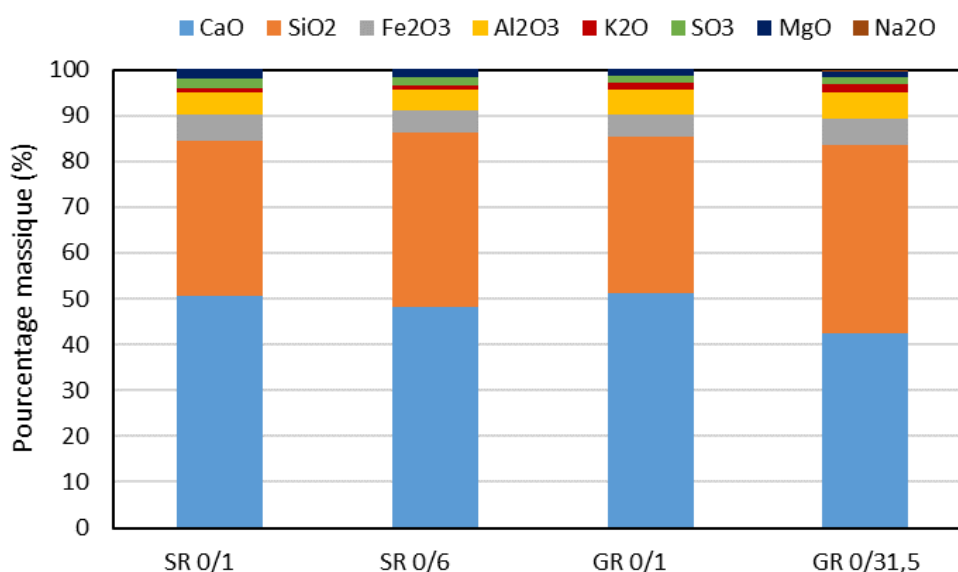


Figure 2-19 : Compositions chimiques des SR et des GR déterminées par Fluorescence X

Comme pour les résultats du tri manuel et automatique, les résultats par fluorescence X représentés sur la Figure 2-19 sont comparables quels que soient la fraction granulaire et le matériau étudié. Le SR et la GR sont majoritairement composés de calcium et silicium, de fer et d'aluminium que l'on peut associer aux carbonates, aux phases silicatés des matériaux naturels ainsi qu'aux phases hydratées du ciment présent dans les granulats de béton [Angulo et al., 2009].

Le diagramme ternaire présenté sur la Figure 2-20 rassemble les points en $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3$ de granulats recyclés de la littérature [Limbachiya et al., 2007; De Larrard et Colina, 2018] et de nos matériaux SR 0/1, SR 0/6, GR0/1 et GR 0/6. Par comparaison à des gravillons recyclés issus de quatre plateformes de recyclage en France et à des granulats recyclés issus de trois plateformes de recyclage en Angleterre dans la région du Grand Londres, nos matériaux contiennent une proportion de CaO plus élevée. Ceci est dû au contexte géologique du département de Charente-Maritime : il est composé en partie de terrains calcaires. La variabilité de la composition chimique des GR dépend de la variabilité de la nature de la GR. Les matériaux que l'on étudie sont un peu particuliers, ce qui ne représente pas le bassin national principal, lui-même hétérogène du fait de la diversité des granulats naturels dont sont composés les matériaux de construction d'origine. Il reste que nos résultats sont cohérents avec le contexte géologique du bassin de Charente-Maritime.

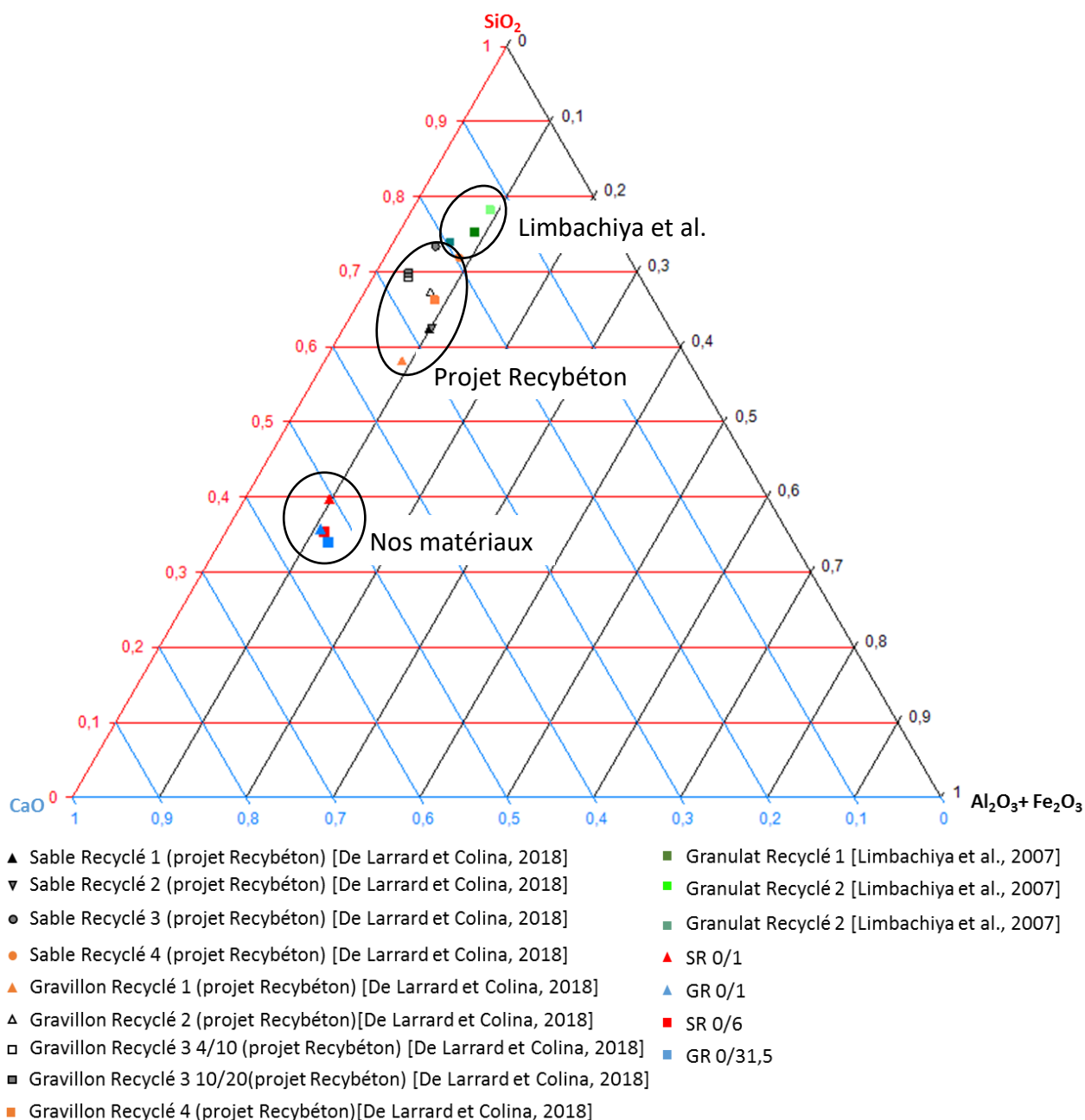


Figure 2-20 : Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃+Fe₂O₃ du granulat naturel et du granulat recyclé

Sur la Figure 2-19, on observe néanmoins plus de calcium pour les fractions fines (les fractions 0/1 du SR et de la GR et le SR 0/6) avec une moyenne de 50% contre 40% pour la GR 0/31,5 mm. Comme pour les précédentes analyses des propriétés physiques, cette différence peut signifier que la fraction fine est différente du reste de l'étendue granulaire avec plus de matrice cimentaire en proportion. Ces multiples observations sont confirmées par des analyses minéralogiques, thermogravimétriques et par diffraction de rayons X.

La Figure 2-21 présente les thermogrammes obtenus par ATG et leurs dérivées pour le SR 0/6 et la GR 0/31,5.

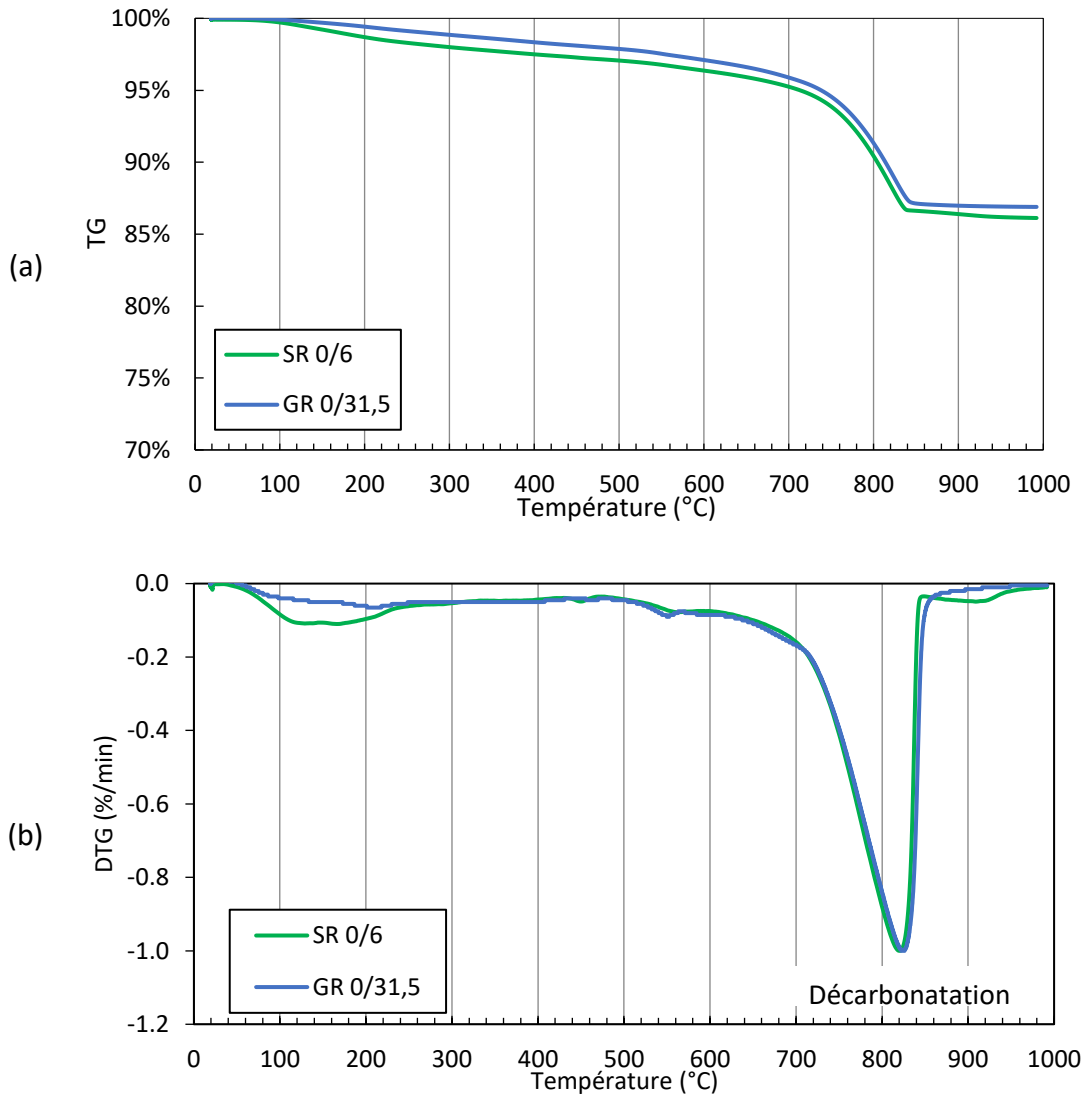


Figure 2-21 : Analyse thermogravimétrique du SR 0/6 et de la GR 0/31,5 : (a) perte de masse (TG) et (b) courbes d'analyse thermique dérivée DTG

Les thermogrammes du SR et de la GR sont similaires même si la perte de masse globale est légèrement plus importante pour le sable recyclé. La perte de masse du SR et de la GR sont de 13,9% et 13,1% respectivement. L'allure des DTG sont caractéristiques des matériaux cimentaires. On retrouve bien les phases hydratées jusqu'à 300°C en température, puis les phases carbonatées pour les températures supérieures à 500°C. Néanmoins, la proportion d'hydrates semble plus importante pour le sable recyclé puisque la perte de masse est bien plus marquée sur la plage de température inférieure à 300°C. Ces mesures confirment que la proportion de matrice cimentaire est plus importante dans le sable que dans la grave. On note aussi l'absence du pic de Portlandite, classiquement identifiable entre 400 et 500°C. Comme évoqué à plusieurs reprises dans ce chapitre, la Portlandite a été certainement consommée par carbonatation naturelle pendant la durée de vie de l'ouvrage et lors du processus de fabrication et de stockage. La quantité résiduelle de Portlandite est estimée respectivement à 1,7% et 1,9% pour le SR et la GR (Tableau 2-9). On constate aussi que la quantité de Portlandite provient uniquement de la famille Rc, puisque dans une approche similaire

réalisée pour la famille Ru, la proportion de Portlandite est nulle. La proportion de Portlandite pourrait donc être un indicateur pour affiner la quantification en nature des constituants de la famille Rc contenue dans les granulats recyclés.

Enfin, un pic est observé à environ 575°C. On peut l'attribuer à la transformation allotropique des granulats naturels siliceux [Grattan-Bellew, 1996].

Tableau 2-9 : Évaluation par ATG des proportions de Portlandite et des carbonates de calcium dans le SR et la GR

Plage de température	Phases associées	SR			GR		
		0/6	4/6 Rc	4/6 Ru	0/31.5	4/6 Rc	4/6 Ru
400-500°C	Ca(OH) ₂	1,7%	1,6%	0%	1,9%	2,2%	0%
500-975°C	CaCO ₃	26,0%	21,1%	41,3%	25,3%	18,4%	63,2%

Au-delà de 500°C, les proportions de CaCO₃ sont estimées en moyenne respectivement à 26,0% et 25,3% pour le SR 0/6 et la GR 0/31,5. En revanche, il est difficile en l'état de distinguer l'origine de ces carbonates de calcium. La quantité de CaCO₃ provient à la fois des matériaux naturels calcaire utilisés pour la construction et de la carbonatation des hydrates du ciment pendant la durée de vie des ouvrages. Pour cette raison, des analyses ATG complémentaires ont été effectuées sur les fractions 4/6 Ru et Rc du SR et de la GR. Les DTG de ces quatre analyses sont présentées sur la Figure 2-22.

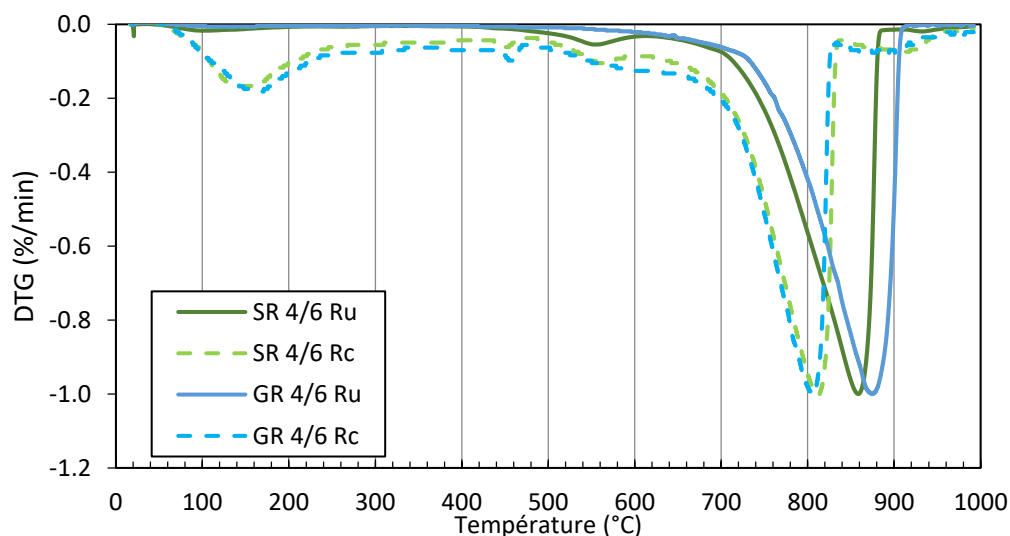


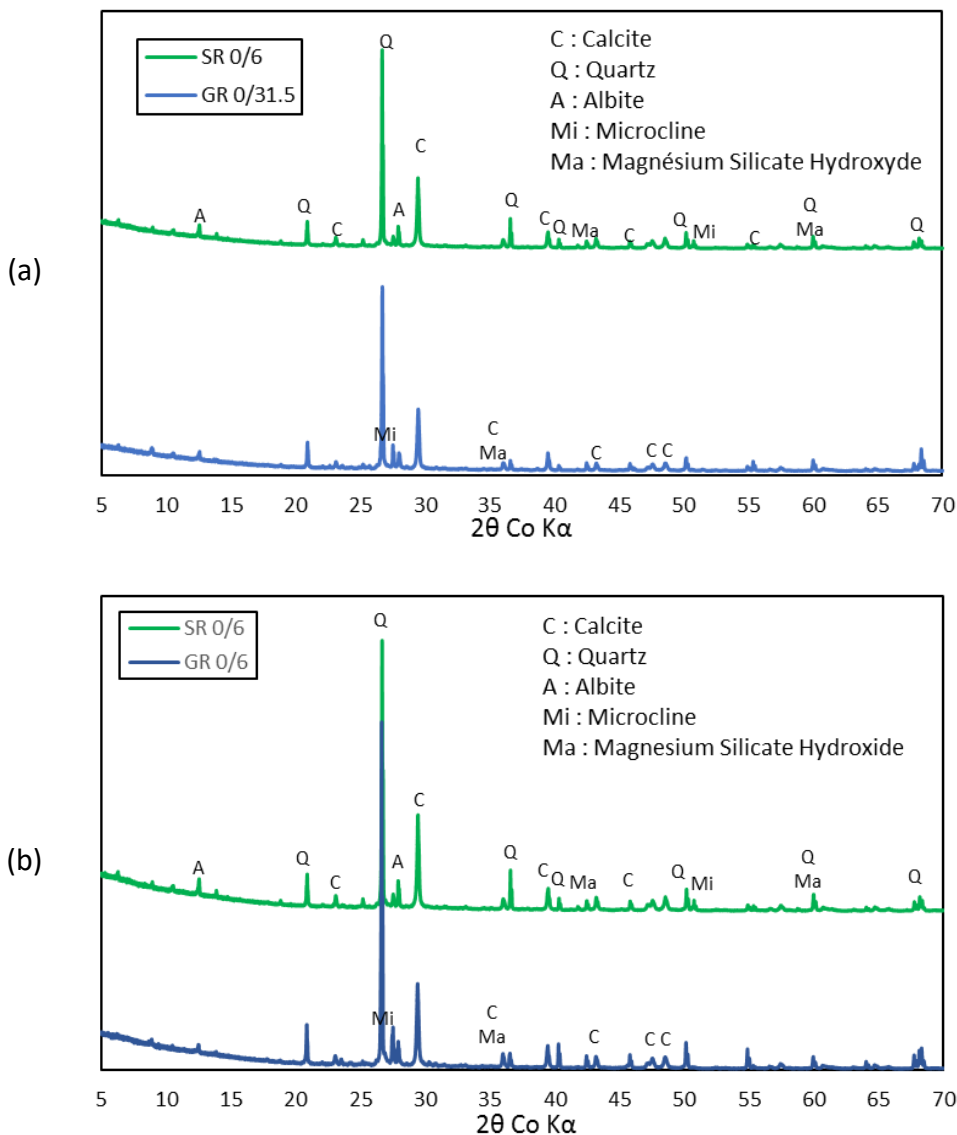
Figure 2-22 : Courbes d'analyse thermique dérivée DTG pour les deux principaux constituants Rc et Ru du SR 4/6 et de la GR 4/6

Cette approche comparée met clairement en évidence une différence entre la décomposition des carbonates présents dans la famille Rc et ceux présents dans la famille Ru. D'après la littérature, les carbonates de calcium formés par carbonatation des hydrates du ciment se décomposent à partir de 500°C, contrairement aux carbonates de calcium issus des granulats naturels, pour lesquels la décomposition ne s'effectuerait qu'à partir de 800°C. D'après ce que l'on observe sur les quatre DTG, il semble bien que ces conclusions soient vérifiées et expliquées, toujours par la littérature, par

Chapitre 2 : Matériaux, méthodes et analyses préliminaires

l'instabilité thermique des carbonates de calcium formés par carbonatation de la matrice cimentaire [Šauman, 1971; Thiery, 2005; Villain et al., 2007]. D'après les résultats quantitatifs présentés dans le tableau 2.4-4 et en tenant compte des proportions des deux familles Rc (> 80%) et Ru (< 16,5%) contenues dans les deux granulats recyclés, la quantité de carbonate de calcium issue de la carbonatation est très largement majoritaire. Néanmoins, il est difficile d'affirmer que la perte de masse totale au-delà de 500°C ne puisse être attribuée uniquement qu'à ce type de carbonate.

Pour compléter cette caractérisation minéralogique, des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées sur le SR et la GR. Les diffractogrammes, présentés dans la Figure 2-23 ont été obtenus à partir de deux fractions granulométriques du SR (SR 0/1 et SR 0/6) et de trois fractions de la GR (GR 0/1, GR 0/6 et GR 0/31,5).



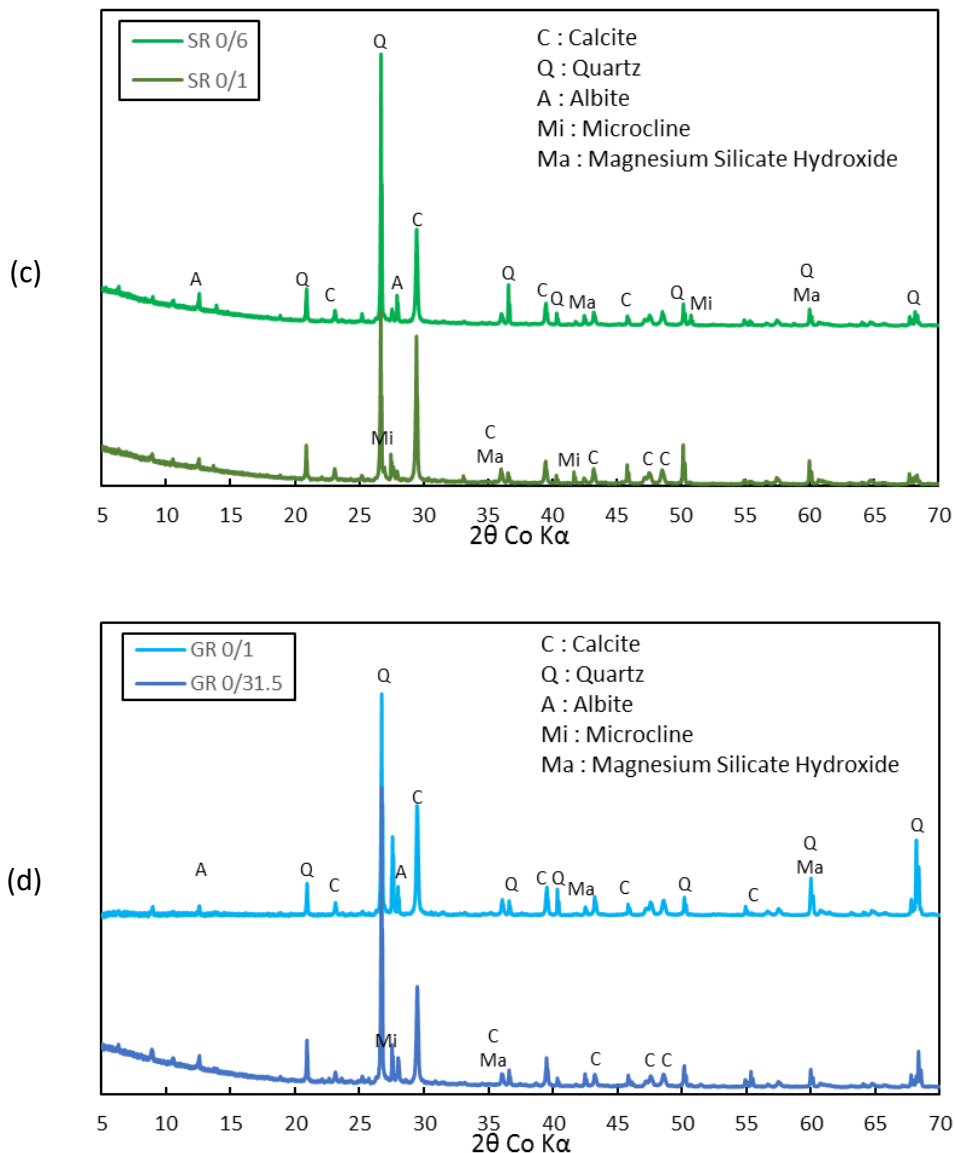


Figure 2-23 : (a) Diffractogrammes des SR 0/6 et des GR 0/31 ,5 ; (b) diffractogrammes des SR 0/6 et des GR 0/6 ; (c) diffractogrammes des SR 0/6 et des SR 0/1 ; (d) diffractogrammes des GR 0/1 et des GR 0/31 ,5

Si les analyses par ATG ont été significatives pour quantifier les phases carbonatées, la quantification par diffraction de rayons X est complexe compte tenu de la complexité de ces deux matériaux multiphasiques. Néanmoins, on peut qualitativement mettre en évidence les phases minéralogiques majoritaires à savoir : le quartz, la calcite et, dans une moindre mesure (pics moins intenses), des feldpaths et des silicates de magnésium hydratés. Si toutes ces phases proviennent de granulats naturels que l'on peut retrouver dans la famille Ru, Rg, Rb et Rc, la calcite provient aussi, comme démontré par ATG, de la carbonatation du ciment hydraté. Par contre, l'aragonite et la vatérite, les autres formes de carbonates de calcium, ne sont pas identifiées sur ces DRX. S'ils sont présents dans ces deux matériaux, il est probable que leur proportion soient très minoritaires.

Sur la Figure 2-23 (c) et (d), la calcite a une très forte intensité de pics dans la fraction 0/1 que dans le SR 0/6 et la GR 0/31,5. En combinant les résultats obtenus par ATG, il est possible d'expliquer ce

phénomène par une présence de pâte cimentaire fortement carbonatée plus importante dans les fines.

En ce qui concerne ces phases hydratées comme les phases anhydres de la matrice cimentaire, il est impossible de les distinguer sur les diffractogrammes. La quantification de ces phases hydratées qui sont minoritaires dans les granulats recyclés sera effectuée pour les besoins du modèle géochimique PHREEQC utilisée pour simuler leurs cinétiques de dissolution et précipitation en solution (chapitre 3).

5 Conclusion

Deux matériaux recyclés, issus d'une campagne de concassage en 2018, ont été stockés *in situ* puis ponctuellement prélevés et stockés au laboratoire. Il s'agit d'un sable recyclé de classe 0/6 mm et d'une grave recyclée de classe 0/31,5 mm. Ces deux matériaux ont été caractérisés tant d'un point de vue physique que minéralogique. L'objet de cette étude préliminaire était de mettre en évidence les points communs et d'éventuels différences entre ces deux fractions granulaires.

En résumé, voici les principaux enseignements que l'on peut tirer de cette étude comparative préliminaire :

- Le sable recyclé et la grave recyclée sont des matériaux composés majoritairement de granulats de béton (Rc), de granulats naturels (Ru) et, dans une moindre mesure, de verre (Rg) et de matériaux céramiques (Rb). Les compositions de nature de ces deux matériaux sont similaires, avec néanmoins une différence sur la famille Rb, plus présente dans les fractions supérieures à 6 mm.
- Le SR comme la GR sont composés majoritairement d'oxydes de calcium, de silicium, de fer, d'aluminium et de magnésium. Ces éléments se retrouvent majoritairement dans le quartz et la calcite mais aussi dans des feldpaths, des silicates de magnésium hydratés et dans les hydrates du ciment.
- Si l'ensemble de ces minéraux provient des granulats naturels, le carbonate de calcium provient aussi de la carbonatation de la matrice cimentaire ayant eu lieu au cours la durée de vie des ouvrages et probablement lors du processus de fabrication, stockage compris.
- Le sable recyclé est la coupure 0/6 de la grave recyclée 0/31,5 et représente 66% en masse de celle-ci. Son diamètre médian d50 est de 1 mm contre 2,5 mm pour la grave. Même si les distributions dimensionnelles des grains (granularité) sont identiques dans les deux cas, la fraction fine (fraction inférieure à 0,5 mm) est 30% plus importante dans le sable que dans la grave.
- Les masses volumiques sont globalement identiques tout comme les coefficients d'absorption. Les valeurs des masses volumiques sont très proches de celle que l'on peut rencontrer pour les bétons. Les valeurs d'absorption et de masses volumiques placent ces deux matériaux d'étude dans une catégorie considérée comme peu poreuse par rapport aux résultats de la bibliographie.
- Les fractions de fines présentent des masses volumiques plus faibles et des coefficients d'absorption plus élevés signifiant une différence de nature. Les analyses par ATG ont mis en évidence que sur les fractions fines, la proportion d'hydrates issus de la matrice cimentaire était plus importante.

- Les résultats des essais Proctor permettent de valider le fait que l'usage du SR pour fabriquer des éprouvettes de plus petites dimensions n'a pas d'effet significatif sur les propriétés géotechniques, du moins initialement.

Il n'y a donc pas réellement de variabilité de nature et de propriétés physiques entre ces deux matériaux analysés même si, comme noté à de multiples reprises, la quantité de pâte de ciment est plus importante dans le sable recyclé. Ces conclusions sont primordiales pour la suite de cette étude, car les objectifs sont entre autres de mesurer la réactivité de ces matériaux en évaluant la réactivité résiduelle par carbonatation de la matrice cimentaire présente dans les particules de béton.

Références bibliographiques

- Auroy, Martin. 2014. Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires. Université Paris-Est, Paris, France.
- Baroghel-Bouny, Véronique. 1994. Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances. Ecole Nationale des Ponts et Chaussées.
- Bendimerad, AZ, E Roziere, et A Loukili. 2015. Combined experimental methods to assess absorption rate of natural and recycled aggregates. *Materials and Structures* 48[11], 3557-69.
- Boualem, Abdelbassit. 2017. Estimation de distribution de tailles de particules par techniques d'inférence bayésienne. Université d'Orléans, France.
- De Larrard, François, et Horacio Colina [éditeurs]. 2018. *Le béton recyclé*. Ifsttar.
- El-Jazairi, B, et JM Illston. 1977. A simultaneous semi-isothermal method of thermogravimetry and derivative thermogravimetry, and its application to cement pastes. *Cement and Concrete Research* 7[3], 247-57.
- Grattan-Bellew, PE. 1996. Microstructural investigation of deteriorated Portland cement concretes. *Construction and Building Materials* 10[1], 3-16.
- IUPAC. 1985. *Reporting Physisorption data for Gas/solid Systems*. Vol. 57.
- LCPC. 2002. *Caractéristiques microstructurales et propriétés relative à la durabilité des bétons : Méthodes de mesure et d'essai de laboratoire. Méthode d'essai N° :58*. LCPC. Paris.
- Limbachiya, MC, E Marrocchino, et A Koulouris. 2007. Chemical–mineralogical characterisation of coarse recycled concrete aggregate. *Waste Management* 27[2], 201-8.
- Lock, James A, et Gérard Gouesbet. 2009. Generalized Lorenz–Mie theory and applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110[11]. Light Scattering: Mie and More Commemorating 100 years of Mie's 1908 publication, 800-807.
- Mounanga, Pierre. 2003. Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge: hydratation, retraits, propriétés thermophysiques. Université de Nantes.
- Mounanga, Pierre, Abdelhafid Khelidj, Ahmed Loukili, et Véronique Baroghel-Bouny. 2004. Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research* 34[2], 255-65.
- NF EN 932-2. Essais pour déterminer les propriétés générales des granulats — Partie 2 : Méthodes de réduction d'un échantillon de laboratoire.
- NF EN 933-1. 2016. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 1 : détermination de la granularité - Analyse granulométrique par tamisage.
- NF EN 933-11. 2009. Essais pour déterminer les caractéristiques géométriques des granulats - Partie 11 : essai de classification des constituants de gravillons recyclés.
- NF EN 1097-6. 2014. Essais pour déterminer les caractéristiques mécaniques et physiques des granulats - Partie 6 : détermination de la masse volumique réelle et du coefficient d'absorption d'eau.

- NF EN 13286-2. 2010. Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques-Partie 2 : Méthodes d'essai de détermination en laboratoire de la masse volumique de référence et de la teneur en eau — Compactage Proctor.
- Omikrine Metalssi, O, et A Aït-Mokhtar. 2009. A proposed methodology for a quantitative investigation of carbonation in polymer-modified mortars. *Experimental Techniques* 33[6], 59-65.
- Ramachandran, V. S., M. P. Ralph, J. J. Bausoin, et A. H. Delgado [éditeurs]. 2002. *Handbook of thermal analysis of construction materials*. Building materials series. Norwich, NY: Noyes Publ., Andrew.
- Šauman, Zdeněk. 1971. Carbonation of porous concrete and its main binding components. *Cement and Concrete Research* 1[6], 645-62.
- Stübinger Th., Köhler U., et Watt W. 2008. Mie Scattering for Particle Size Analysis: Expanded Size Ranges by Extreme Precision Calculations. *Mie Theory 1908-2008: Present developments and Interdisciplinary aspects of light scattering*.
- Thiery, Mickaël. 2005. Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state. Phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech.
- Villain, Géraldine, Mickaël Thiery, et Gérard Platret. 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research* 37[8], 1182-92.

Chapitre 3 Réactivité des granulats recyclés en solution

Table des matières

CHAPITRE 3	RÉACTIVITÉ DES GRANULATS RECYCLÉS EN SOLUTION.....	91
1	INTRODUCTION	93
2	HYDRATATION ET CARBONATATION DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES	93
2.1	HYDRATATION DU CIMENT.....	93
2.2	CARBONATATION DES HYDRATES DU CIMENT.....	94
2.3	RÉACTION POUZZOLANIQUE	96
3	MATÉRIAUX	99
3.1	SABLES RECYCLÉS SR, SR CN, SR CA	99
3.2	SABLE DE TERRE CUITE STC.....	101
4	MONTAGE DU RÉACTEUR ET PROTOCOLES	103
5	SIMULATIONS NUMÉRIQUES PAR PHREEQC.....	106
5.1	MODÈLES CHIMIQUES	106
6	RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	111
6.1	RÉACTIVITÉ DU SR EN SOLUTION.....	111
6.2	EFFET DE LA CARBONATATION NATURELLE ET ACCÉLÉRÉE SUR LA RÉACTIVITÉ DU SR EN SOLUTION	117
6.3	RÉACTIVITÉ POUZZOLANIQUE DU STC.....	121
7	CONCLUSION	126
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	127

1 Introduction

Les GR étudiés dans ces travaux de thèse sont des matériaux complexes riches en granulats de béton (Rc). Les analyses préliminaires ont mis en évidence une différence de nature en fonction des coupures granulométriques analysées. La proportion de matrice cimentaire est plus importante dans la fraction sableuse. À l'inverse, on a constaté que ces matériaux contenaient peu de granulats de terre cuite, et moins encore dans la fraction sableuse. D'après la littérature, il semble que la réactivité vis-à-vis de la carbonatation et de la pouzzolanité soit très dépendante de ces deux familles de constituants.

Un programme expérimental est structuré pour étudier la carbonatation en solution de trois sables recyclés à différents degrés de carbonatation et pour étudier la pouzzolanité en solution d'un sable de terre cuite. Le pH et la conductivité ionique sont mesurés en continu pour mettre en évidence les réactions de dissolution/précipitation jusqu'à ce que les équilibres soient atteints.

En parallèle, ces systèmes triphasiques solide/liquide/gaz sont simulés par le logiciel de géochimie PHREEQC pour faire des analyses quantitatives des compositions minéralogiques de chaque sable étudié en fin d'essai.

Avant cette étude couplée expérimentale et numérique, une synthèse bibliographique est présentée pour rappeler les principales réactions d'hydratation et de carbonatation des matériaux cimentaires ainsi que les réactions pouzzolaniques des éléments en terre cuite.

2 Hydratation et carbonatation des matériaux cimentaires

Cette partie est une synthèse bibliographique des réactions bilans de l'hydratation et de la carbonatation naturelle du ciment Portland. Les cinétiques d'hydratation et la diffusion du CO₂ ne sont volontairement pas abordés dans ce chapitre puisqu'il s'agit d'étudier uniquement la carbonatation des hydrates du ciment contenu dans le sable recyclé en solution. La réactivité hydraulique des pouzzolanes est également abordée selon les réactions bilans. Au-delà des réactions d'hydratation, il s'agit aussi de faire un bilan bibliographique de la réactivité pouzzolanique des terres cuites que l'on peut potentiellement retrouver dans les granulats recyclés.

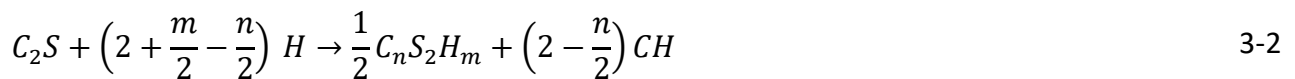
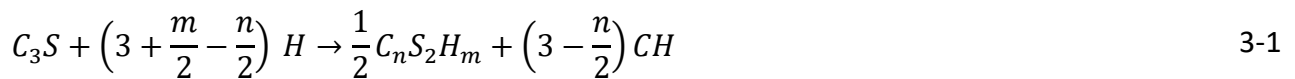
2.1 Hydratation du ciment

Un ciment est en majeure partie composé des quatre phases minérales du clinker (C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF¹), de gypse (C \bar{S} H₂) et d'autres additions minérales inertes ou réactives dans le cas des ciments composés (CEM II à V). L'hydratation du ciment Portland est un processus complexe de dissolution

¹ C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃, \bar{S} = SO₃, et H = H₂O selon la notation cimentaire

de phases minérales anhydres et de précipitation de phases minérales hydratées en présence d'eau (H selon la notation cimentaire).

Les réactions d'hydratation des silicates de calcium (C_3S et C_2S) produisent des silicates de calcium hydratés ($C_nS_2H_m$) et de l'hydroxyde de calcium (CH) plus communément appelé portlandite. Les réactions d'hydratation des deux silicates de calcium peuvent s'exprimer comme suit [Gendron, 2019] :



En présence de gypse ($C\bar{S}H_2$), l'hydratation de l'aluminate tricalcique (C_3A) produit des sulfoaluminates de calcium (AFt et AFm) et des hydrogénats (C_3AH_6). Ces réactions s'effectuent en plusieurs étapes [Souchu, 2009; Lea's, 2004] que l'on peut décrire comme suit :

- Formation du trisulfoaluminate de calcium hydraté (AFt ou $C_6A\bar{S}_3H_{32}$) plus communément appelé ettringite



- L'ettringite réagit avec le C_3A excédentaire pour former le monosulfate de calcium hydraté (AFm ou $C_4A\bar{S}H_{12}$)



- Hydratation des aluminates résiduels après épuisement du gypse pour former des hydrogénats (C_3AH_6)



L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF est similaire à celle du C_3A . Les aluminates (A) sont néanmoins substitués par les aluminoferrites (A, F).

2.2 Carbonatation des hydrates du ciment

La carbonatation est un processus de dissolution des hydrates du ciment et de précipitation de carbonates de calcium au contact du CO_2 atmosphérique partiellement dissous en solution (Figure 3-1).

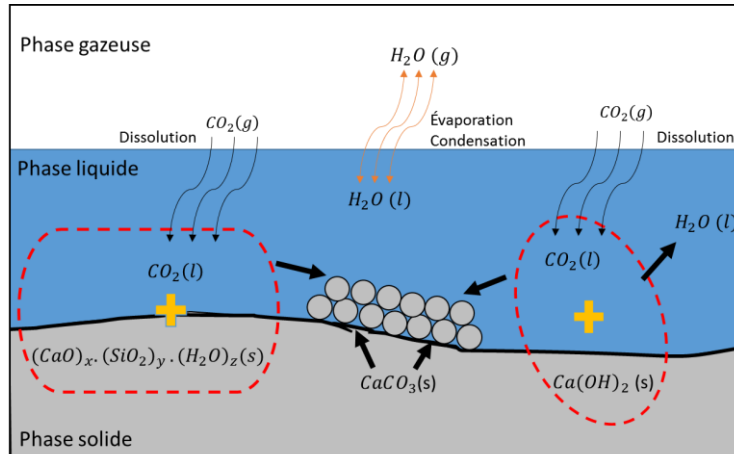


Figure 3-1 : Illustration du mécanisme de carbonatation de la portlandite et du silicate de calcium hydraté d'après [Gendron, 2019]

En fonction du pH, le CO₂ dissout dans la solution peut se présenter sous trois formes, à savoir :

- l'acide carbonique H₂CO₃ pour un pH < 4



- l'ion bicarbonate HCO₃⁻ pour un pH compris entre 6,3 et 10,3



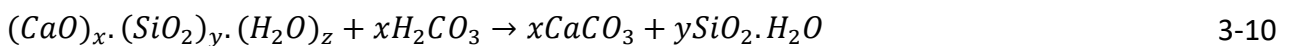
- l'ion carbonate CO₃²⁻ pour pH > 10,3



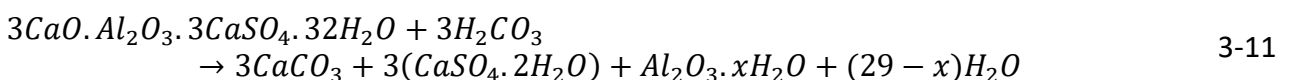
Selon la réaction bilan, la dissolution de la portlandite produit à la fois des carbonates de calcium et de l'eau.



La carbonatation du silicate de calcium hydraté (C-S-H) produits du carbonate de calcium et un gel de silice mais contrairement à la portlandite, cette carbonatation ne libère pas d'eau.



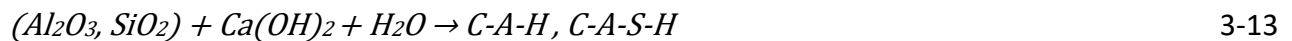
La carbonatation de l'ettringite forme de la calcite, du gypse et un gel d'alumine [Nishikawa et al., 1992] :



La carbonatation du monosulfoaluminate de calcium (AFm) produit du carbonate de calcium et du gypse qui est très soluble dans l'eau et très réactif. Ce gypse peut réagir avec les aluminates obtenus à partir de la carbonatation en présence de portlandite et d'eau pour reformer l'ettringite [Thiery, 2005].

2.3 Réaction pouzzolanique

Les pouzzolanes sont des matériaux siliceux ou silico-alumineux réactifs en milieu aqueux en présence d'hydroxyde de calcium à température ambiante. La réaction pouzzolanique forme des produits d'hydratation tels que les C-S-H, les aluminates de calcium hydratés (C-A-H) ou encore les aluminosilicates de calcium hydratés (C-A-S-H). Les équations bilans s'écrivent comme suit :



Dans ses travaux, [Garcia-Diaz, 1995] a présenté deux cas de réaction pouzzolanique sur le système triphasique hydroxyde de calcium – pouzzolane – eau, à savoir :

Cas n°1 où la pouzzolane est en excès dans une solution sous saturée en hydroxyde de calcium. Quand la pouzzolane se dissout, elle réagit avec le $Ca(OH)_2$, ce qui provoque la diminution rapide du pH. La dissolution de la pouzzolane est bloquée lorsque les ions OH^- ne sont plus suffisamment présents dans la solution. Des gels de silicates et d'aluminates faiblement calciques ayant des stœchiométries variables sont néoformés.

Cas n°2 où la solution est sursaturée en hydroxyde de calcium. Le pH de la solution est constant car il dépend du produit de solubilité de la chaux. La vitesse de dissolution de la pouzzolane est inférieure à la vitesse de précipitation des hydrates. Des hydrates silico et alumino-calciques vont se précipiter sous forme de cristaux ou de gels, jusqu'à couvrir les grains de pouzzolane avec une couche de précipitation des hydrates. Cela va isoler la pouzzolane de la solution et entraîner un blocage cinétique de la réaction.

[McCarter et Tran, 1996; Walker et Pavía, 2011] ont mesuré les changements de conductivité d'une solution saturée en portlandite qui est mélangée avec des pouzzolanes pour suivre la réaction pouzzolanique indirectement. La réaction pouzzolanique et la carbonatation réduisent la concentration de portlandite en solution, ce qui entraîne une diminution de la conductivité. La Figure 3-2 présente un exemple de l'évolution de conductivité qui peut être divisée en quatre phases, à savoir :

Phase I : pendant les trois à cinq premières heures, la conductivité diminue d'environ 10 % par rapport à la valeur maximale. Cela suggère une activité chimique initiale sur les grains. Elle peut être considérée comme un indicateur de l'activité pouzzolanique, plus la réduction est importante, meilleure est la pouzzolanité du matériau. Cependant, ce court temps ne reflète pas le comportement global du matériau.

Phase II : une période latente, la conductivité diminue peu. La durée de cette phase dépend de la réactivité de la pouzzolane. Ce faible changement de conductivité indique une réduction de l'activité pouzzolanique par rapport de la phase I.

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

Phase III : une baisse significative de la conductivité comprise entre 40 et 70 %. Cette décroissance rapide peut indiquer que la vitesse de précipitation est supérieure à la vitesse de dissolution dans la solution.

Phase IV : la réaction semble épuisée, la conductivité ionique se stabilise.

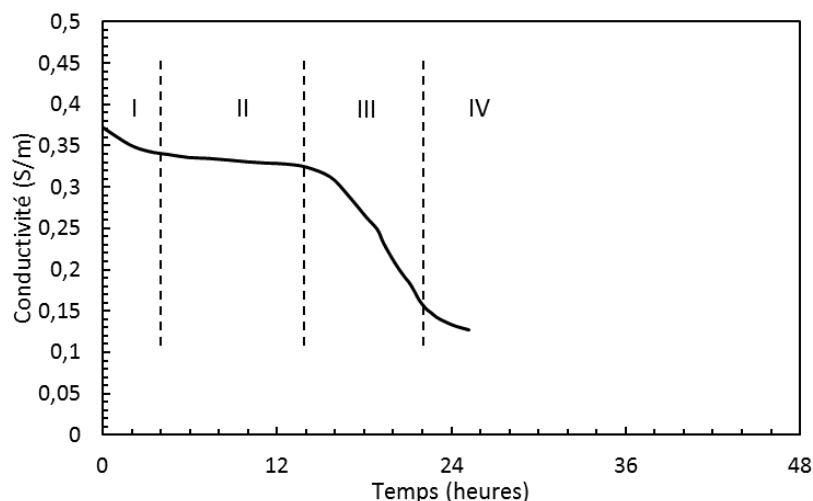


Figure 3-2 : Un exemple de la conductivité d'une solution saturée de chaux et de pouzzolane en fonction du temps [Walker et Pavía, 2011] ont étudié la réactivité de différentes pouzzolanes. Le Tableau 3-1 est une synthèse des compositions chimiques des matériaux pouzzolaniques. La Figure 3-3 montre l'activité pouzzolanique sur une sélection de matériau ou l'évolution de la conductivité ionique est exprimée en fonction du temps.

Tableau 3-1 : Composition chimique des pouzzolanes [Walker et Pavía, 2011]

Pouzzolanes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO
Laitier granulé de haut-fourneau	34,14	13,85	47,99	39,27	0,41	2,43	0,26	8,63
Argile calcinée	51,37	45,26	96,63	–	0,52	–	2,13	0,55
Poussière de brique rouge	48,24	22,15	70,39	10,31	6,67	6,94	2,97	1,17
Microsilice	92,1	2,13	94,23	1,1	1,62	0,28	1,32	1,05
Cendres volantes	65,32	24,72	90,04	0,94	4,84	0,37	1,37	0,68
Tuile	46,61	21,47	68,08	11,34	7,19	7,62	3,05	1,12

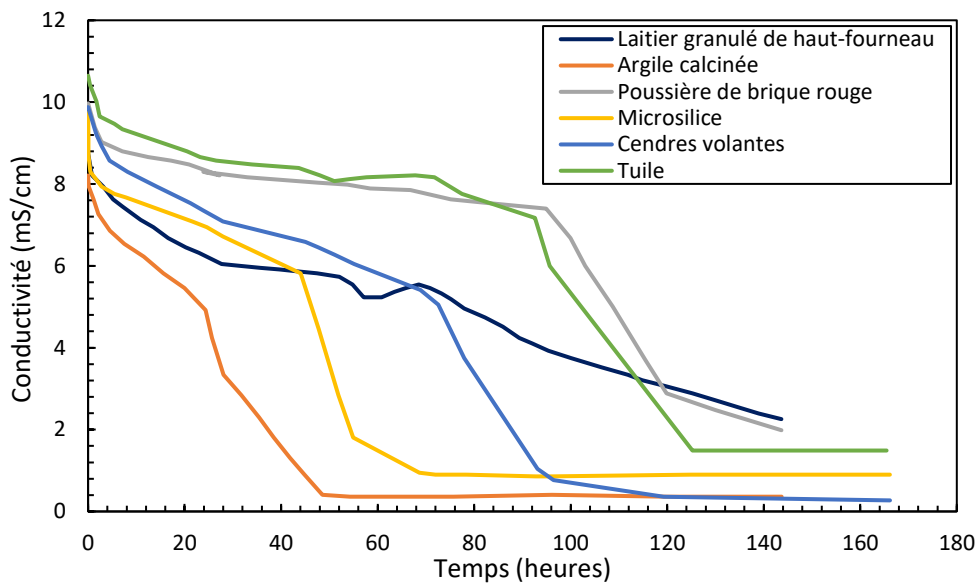


Figure 3-3 : Activité pouzzolanique comme changement de conductivité dans le temps (indice d'activité chimique) [Walker et Pavía, 2011]

Sur la Figure 3-3, les résultats montrent que l'argile calcinée et la microsilice sont les plus réactives. Le laitier granulé de haut-fourneau n'a pas de phase II ou III, et sa conductivité diminue continuellement au cours du temps. Ces courbes indiquent que les pouzzolanes les plus amorphes (l'argile calcinée, la microsilice et le laitier granulé de haut-fourneau) sont les plus actives. Pendant les premières heures de la réaction pouzzolanique en suspension (phase I), le facteur dominant qui détermine l'activité pouzzolanique est la teneur en $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ et la surface spécifique. L'argile calcinée est la pouzzolane ayant la plus grande capacité de fixation de la chaux, tandis que la microsilice, qui a la plus grande surface et la plus grande teneur en SiO_2 , présente environ la moitié de la capacité de fixation de la chaux [Walker et Pavía, 2011].

On observe que l'évolution de la conductivité de la tuile est similaire à celle de la poussière de brique rouge, car elles ont des compositions chimiques similaires. Contrairement à d'autres matériaux, la conductivité de ces deux matériaux montre que leur activité pouzzolanique initiale est plus faible et qu'ils ont besoin de plus de temps pour que la réaction soit complète.

[Vegas et al., 2011] ont étudié la chaux fixée par les céramiques recyclées broyées dans une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 40 °C pour évaluer l'activité pouzzolanique des déchets céramiques. Ils ont trouvé que la chaux fixée atteint 65,4% de la chaux totale disponible dans la solution à 7 jours. Après 90 jours, la quantité de chaux fixé (73,5-79,2%) n'évolue plus, la réaction pouzzolanique aurait donc atteint l'équilibre.

Dans les études présentées au-dessus, la réaction combinée de carbonatation et d'hydratation n'a pas été prise en compte. Dans les mélanges chaux-pouzzolane, la carbonatation de la chaux se produit pendant la réaction pouzzolanique entre le matériau pouzzolanique et la chaux dans l'environnement ambiant. Le degré et l'ordre de ces deux réactions dépendent de la composition du ciment, de la réactivité pouzzolanique du matériau et de la teneur en eau [Cizer et al., 2010].

3 Matériaux

3.1 Sables recyclés SR, SR CN, SR CA

Trois sables recyclés de même origine ont été utilisés pour étudier la carbonatation en solution, à savoir :

- SR

Pour rappel, ce sable a été prélevé sur plateforme et stocké dans des sacs hermétiques pendant toute la durée des travaux de recherche pour empêcher toute carbonatation naturelle. La surface spécifique estimée à partir de l'analyse granulométrique (tamisage + laser) est **745** cm²/g. D'après les analyses ATG, les proportions massiques moyennes initiales de carbonates de calcium et de portlandite sont respectivement de **26%** et de **1,7%**. Pour les carbonates de calcium, [Thiery, 2005; Villain et al., 2007; Suzuki et al., 1985] proposent de décomposer en trois modes les pertes de masses par ATG entre 500 et 975°C. Les modes II et III entre 500 et 600°C puis 600 et 700°C sont associés aux formes métastables des carbonates de calcium à savoir : la vatérite, l'aragonite ou bien les carbonates amorphes [Thiery, 2005]. Les majorités des formes métastables viennent de la carbonatation des C-S-H à faible rapport molaire Ca/Si [Morandeau, 2013]. Le carbonate de calcium amorphe apparaît préférentiellement par rapport aux formes cristallines de CaCO₃ lorsque le pH du milieu est bas (pH ≤ 9) [Thiery, 2005]. Compte tenu du pH initial de la solution du SR mesuré à 10,8 (voir partie 6.1 de ce chapitre), on peut considérer que le SR est déjà partiellement carbonaté. Donc d'après la méthodologie proposée et les résultats d'ATG présentés sur la Figure 3-4, on considère que la proportion massique de calcite est de **21,6%** pour **4,4%** d'aragonite et/ou vatérite.

Pour les autres hydrates du ciment, nous avons dû faire des hypothèses pour les quantifier car les analyses par ATG et par DRX ne nous ont pas permis de le faire. D'après [Glasser, 1993; Makani, 2011; Auroy, 2014], la portlandite et les C-S-H représentent 25% et 60% des produits d'hydratation respectivement. En sachant que l'AFm se décompose en ettringite (AFt) et en aluminat à un pH d'environ 11,6 [Baur et al., 2004; Hampson et Bailey, 1983; Lagerblad, 2005], on peut donc supposer que les 15% restant sont sous la forme d'AFt. Pour valider cette hypothèse, nous avons recalculé la quantité d'eau liée aux hydrates puis nous l'avons comparé à la quantité d'eau évaporée entre 105°C et 500°C lors de l'essai d'ATG. Par calcul, nous obtenons 1,7% tandis qu'à l'ATG la masse d'eau évaporée est égale à 2,3%. Même si l'ordre de grandeur est respectée, la différence pourrait provenir de la carbonatation partielle de la portlandite.

À partir de cette répartition, nous avons calculé, et reporté dans Tableau 3-2, les proportions massiques des phases hydratées du ciment présent dans le SR (CH, C-S-H, AFt) et des phases carbonatées. Le reste sont des familles minérales que l'on considère comme inertes (quartz, microcline et albite).

- SR CN

Il s'agit du même sable recyclé que précédemment, sauf que celui-ci est resté à l'air libre sur la plateforme de stockage pendant deux ans. Il a donc subi une carbonatation naturelle sur site. Ce sable recyclé, appelé SR CN, contient une proportion massique moyenne de carbonates de calcium égale à **30,3%**, soit **4,3%** de plus que le SR. Ces 43g de CaCO_3 par kg de SR correspondent à environ 19g de CO_2 fixé par kg de SR pendant les deux années d'exposition à l'air libre. Comme pour le SR, nous avons estimé la proportion de calcite et d'aragonite et/ou vaterite à **23,8%** et **6,5%** respectivement.

Pour les proportions massiques des hydrates résiduels, l'approche est plus délicate puisque, par ATG, il est impossible de quantifier la proportion résiduelle de portlandite. On peut donc supposer que la portlandite s'est totalement carbonatée. Compte tenu du pH initial de la solution du SR CN égal à 9,2 (voir partie 6.2 de ce chapitre), nous pouvons aussi considérer que l'Aft s'est elle aussi totalement carbonatée car cette phase se décompose en gypse et gel d'alumine à partir d'un pH de 10,6 [Baur et al., 2004; Hampson et Bailey, 1983; Lagerblad, 2005]. La proportion de carbonates de calcium issus de la décomposition de ces deux phases (1,7% de CH et 1,5% d'Aft) est de donc 2,4% soit une proportion résiduelle de 1,9% (sur les 4,3% formés pendant le stockage) provenant de la décomposition partielle des CSH. À partir de cela, on estime la proportion de C-S-H à 3,6%.

- SR CA

Il s'agit du SR ayant subi une carbonatation accélérée pendant plus d'un an dans une enceinte contrôlée à 3% de CO_2 et 65% d'humidité relative. Ce sable recyclé, appelé SR CA, contient en moyenne **33,8%** de CaCO_3 dont 25,9% de calcite et 7,9% de d'aragonite et/ou vaterite. Ce sable a donc stocké 34g de CO_2 par kg de SR. Pour ce matériau, on suppose que la plupart grande partie des hydrates accessibles s'est carbonatée.

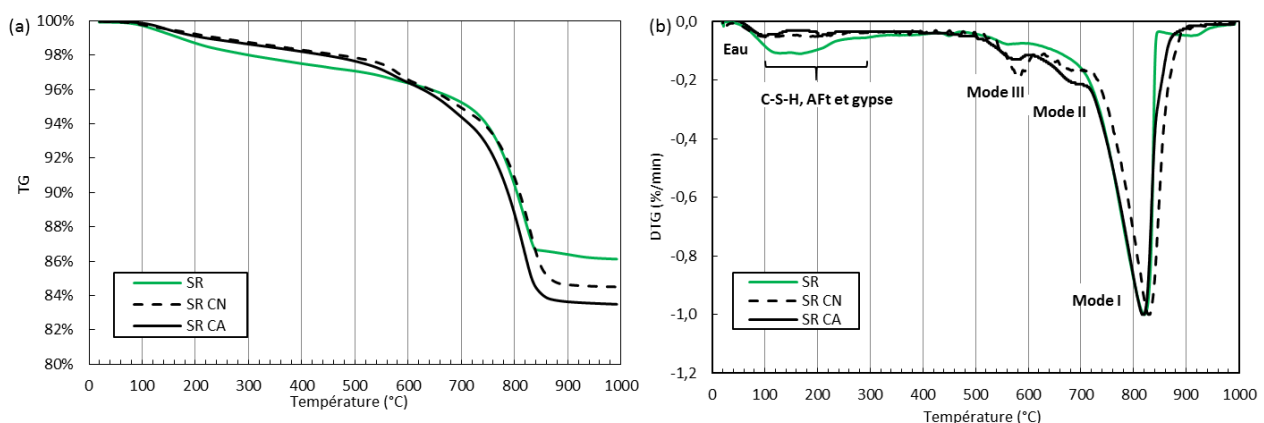


Figure 3-4 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur le SR, le SR CN et le SR CA avant essai

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

Les compositions minéralogiques retenues pour la modélisation avec PHREEQC de ces trois SR sont présentées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Compositions minéralogiques du SR, SR CN et SR CA

Phases (produits)	Proportion massique des produits contenus dans les SR (%)		
	SR	SR CN	SR CA
Quartz + Albite + Microcline	63,0	63,0	63,0
Calcite	21,6	23,8	25,9
Aragonite et/ou vatérite	4,4	6,5	7,9
C-S-H (Ca/Si =1,2)	6,2	3,6	0
Portlandite CH	1,7	0	0
Aft	1,5	0	0

À noter que le monocarboaluminate, les hydrogénats, les aluminoferrites de calcium hydratés et les phases anhydres résiduelles du ciment potentiellement présentes dans les SR sont négligés dans le modèle. À noter également que les SR CN et SR CA ne sont pas normalisés à 100% puisque les gels de silice et d'alumine issus des décompositions respectives des C-S-H et de l'Aft ne sont pas pris en compte dans le modèle.

3.2 Sable de terre cuite STC

Pour étudier la réactivité pouzzolanique de la terre cuite, un sable de terre cuite 0/6, appelé STC, a été préparé à partir d'une grave de terre cuite concassée sur la plateforme de recyclage. Le STC est issue du concassage de la grave au LaSIE par un concasseur à mâchoire de type Retsch BB 200 de 40 mm d'ouverture à 0. À chaque itération, le granulat naturel est tamisé aux tamis de 630 µm, 1,25 mm ; 2,5 mm ; 4 mm ; 5 mm et 6,3 mm pour reconstruire une fraction granulométrique 0/6 mm proche de celle du SR 0/6. La distribution de granulométrie de la STC et du SR sont présentées dans la Figure 3-5 pour une surface spécifique estimée à **806 cm²/g**.

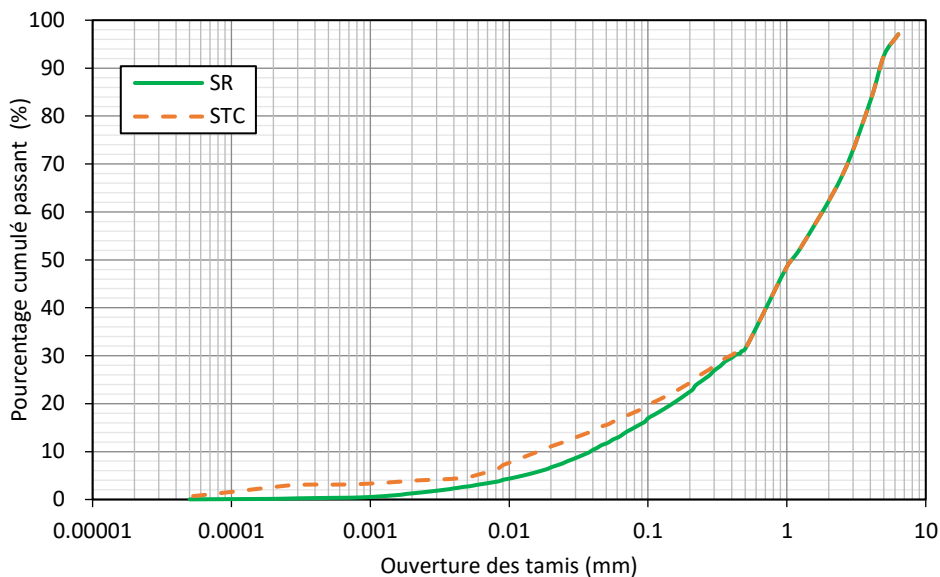


Figure 3-5 : La distribution de granulométrie de la STC et du SR

La composition chimique de la STC a été déterminée par fluorescence X. Les oxydes majeurs en pourcentage massique sont présentés dans Tableau 3-3.

Tableau 3-3 : Composition chimique en oxydes de la terre cuite exprimée en pourcentage massique

SiO₂	Al₂O₃	SiO₂+Al₂O₃	CaO	Fe₂O₃	SO₃	K₂O	MgO
55,67	16,46	72,13	8,99	9,98	0,15	5,14	2,15

Comme discuté dans section 2.3, la réaction pouzzolanique est influencée par la teneur en silice et en alumine ainsi que par la surface spécifique de la pouzzolane [Walker et Pavía, 2011]. Pour ce paramètre physique, cela ne s'applique qu'à court terme puisque qu'à long terme, la réaction pouzzolanique est principalement contrôlée par la teneur en silice et en alumine [Massazza, 1998]. La proportion totale de SiO₂ et Al₂O₃ de la TC est de 72,13 %, ce qui est similaire à la composition chimique de la poussière de brique rouge (Tableau 3-1).

Les diffractogrammes de rayons X expérimental et théorique de la TC sont représentés sur la Figure 3-6.

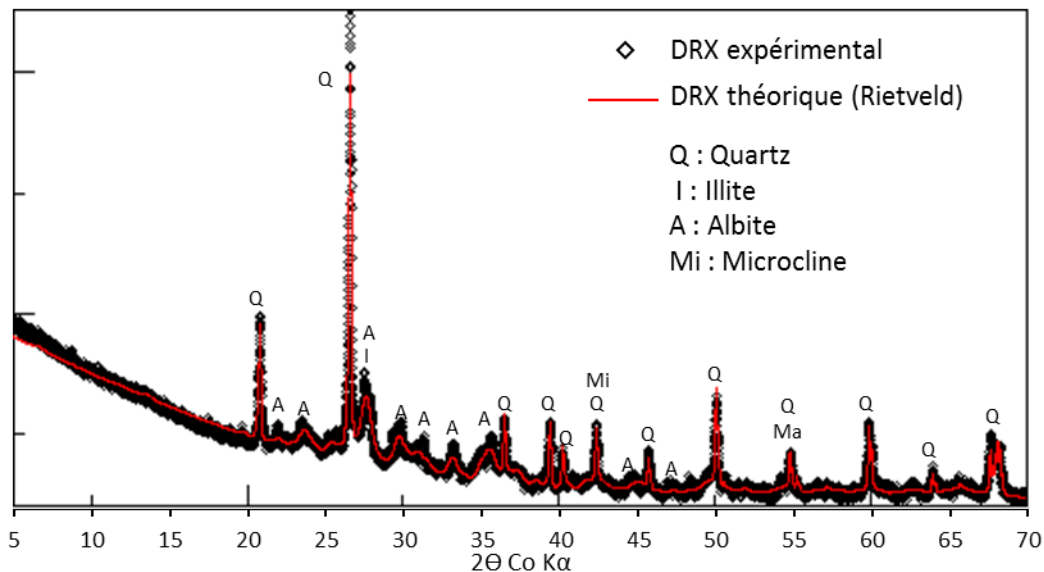


Figure 3-6 : Diffractogramme de rayons X expérimental (en noir) et théorique (en rouge) du sable de terre cuite (TC)

On observe que la TC est constituée de quartz et de silico-aluminates comme l’illite, l’albite et le microcline. Ces quatre phases minéralogiques ont été quantifiées à l’aide de la méthode de Rietveld via le logiciel MAUD Diffraction (<http://maud.radiographema.eu/>). Pour reconstruire le diffractogramme théorique, les structures cristallines de chacune des phases ont été intégrées à l’algorithme de Rietveld à partir des fichiers CIF issus des bases de données « Crystallography Open Database » (<https://www.crystallography.net/cod/index.php>) et « American Mineralogist Crystal Structure Database » (<http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>). En somme, le sable TC analysé contient très majoritairement de l’Albite et du Quartz avec respectivement 57,5% et 40,7% contre 0,8% d’illite et 1,0% de microcline (Tableau 3-4).

Tableau 3-4 : Proportion des compositions minéralogiques de TC utilisée dans PHREEQC

Phases	Albite	Quartz	Illite	Microcline
Proportion (%)	57,5	40,7	0,8	1,0

4 Montage du réacteur et protocoles

Tous les tests sont réalisés dans un réacteur en verre à double paroi. La température du milieu est contrôlée par un bain thermostaté à 25° C (Figure 3-7). L’atmosphère est soit “ouverte” à l’air libre, soit “contrôlée” par un gaz inerte pour empêcher toute réaction du CO₂ dissous avec les sables analysés. Dans ce cas, de l’azote est injecté dans la solution à l’aide d’un bulleur en verre fritté jusqu’à saturation, mesurée par une sonde de CO₂.

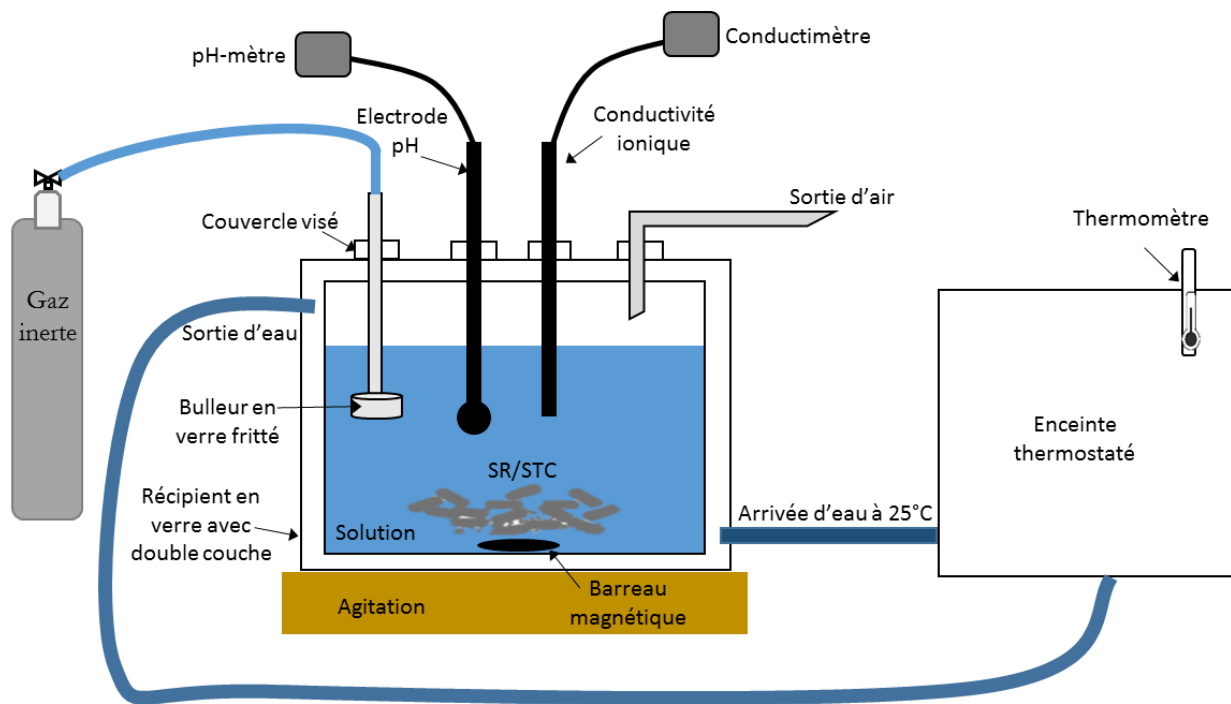


Figure 3-7 : Dispositif de mesure du pH et de la conductivité ionique

Les échantillons sont introduits dans une eau déminéralisée (Tableau 3-5) puis mis en suspension à l'aide d'un agitateur magnétique à raison de $450 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tableau 3-5 : Composition de l'eau déminéralisée

Échantillon	SO_4^{2-} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	pH	k ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
Eau	25,05	1,66	109,69	0,7	4,5/5,5	50/100
Solution de chaux	-	-	-	200	12	3000/3150

Pour les sables recyclés SR, SR CN et SR CA, la masse de matière sèche introduite dans l'eau déminéralisée est de 12 g pour un rapport L/S (Liquide/Solide) de 15. Les trois sables recyclés sont testés sous air ambiant avec une concentration atmosphérique moyenne en CO_2 de 500 ppm et sous atmosphère neutre (-C) sans CO_2 maintenu par l'injection d'azote.

Pour le STC, les paramètres d'essai sont inspirés de ceux proposés par [Sánchez de Rojas et al., 2006]. Une masse de 180 mg de chaux vive CaO est introduite dans l'eau déminéralisée pour obtenir une solution d'hydroxyde de calcium (+CH) à $17,68 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. La masse de STC introduit dans la solution est de 4,5 g pour un rapport L/S de 40. Le rapport L/S est plus élevé que pour les sables recyclés afin d'éviter le colmatage des grains sur les parois du réacteur. Les essais sont également réalisés dans deux conditions, à l'air ambiant (STC+CH) et sous gaz inerte (STC+CH-C).

Notons que contrairement à ce qu'attendu, le pH initial de la solution d'hydroxyde de calcium n'est pas de 12,4 mais de 12. La solution n'est pas saturée en chaux. Cette différence est probablement due à une hydratation et carbonatation partielle de la chaux vive entre sa fabrication, réalisée par traitement thermique d'une fine de carbonate de calcium à 1000°C , et son introduction dans l'eau

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

déminéralisée. Enfin selon le pH mesuré, on estime que la concentration en ions Ca^{2+} dans la solution est d'environ $5.10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ soit 200 mg/l.

Le Tableau 3-6 dresse un bilan des paramètres d'essais retenus pour étudier la réactivité en solution des sables recyclés et du sable de terre cuite.

Tableau 3-6 : Dosages des matériaux utilisés dans les essais

	Désignation	Sous atmosphère neutre	Rapport L/S	Masse (g)		
				CaO	SR/STC	Eau déminéralisée
Étude de la carbonatation du SR	SR-C	Oui	15	-	12	180
	SR	Non				
	SR CN					
	SR CA					
Étude de la pouzzolanacité de la TC	STC	Oui	40	0,18	4,5	180
	STC+CH					
	STC+CH-C					

Pour chaque essai, le pH et la conductivité ionique sont mesurés ponctuellement jusqu'à stabilisation, synonyme alors d'équilibre des systèmes solide/solution/gaz. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'une fiole et d'un entonnoir Büchner muni d'un papier filtre (Figure 3-8) pour récupérer et analyser les résidus solides. Un vide d'air est réalisé dans la fiole à l'aide d'une trompe à eau pour faciliter et accélérer la filtration. Les résidus solides sont séchés à 105 °C pendant 24 heures, broyés en poudre, stockés dans un dessiccateur sous vide à température ambiante avant d'être analysés par ATG.

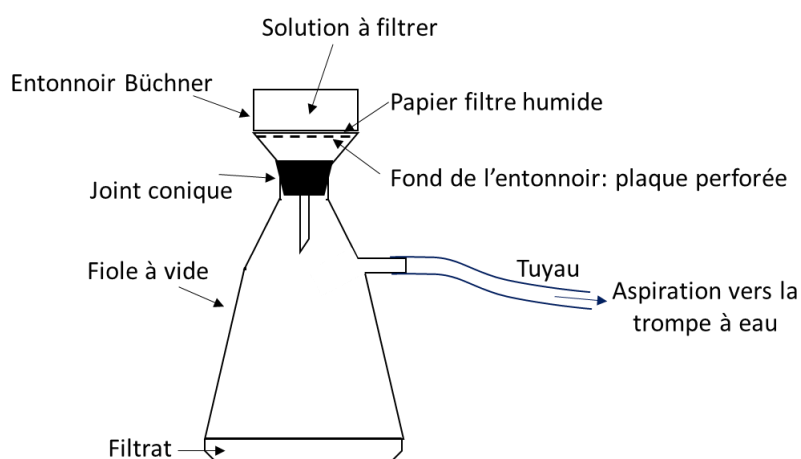


Figure 3-8 : Schéma du montage de filtration sous vide

5 Simulations numériques par PHREEQC

PHREEQC est un logiciel de calculs géochimiques de systèmes triphasiques (solide, liquide, gaz) développé par Parkhurst et Appelo [Parkhurst et Appelo, 1999, 2013]. Il permet d'estimer l'évolution d'un système d'un état initial à un état d'équilibre thermodynamique par le calcul de spéciation qui détermine la distribution des éléments entre leurs différentes espèces solides, aqueuses et gazeuses. Ces calculs sont basés sur des bilans de masse (éléments), les lois d'équilibre thermodynamique (lois d'actions de masse) et des lois d'évolution (lois cinétiques comme les réactions de dissolution/précipitation) des espèces. Ce logiciel est édité par l'institut d'étude géologique des États-Unis (USGS) en code source ouvert : <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>. Les caractéristiques chimiques et thermodynamiques des éléments, des phases minérales pures et solutions solides et leurs réactions d'équilibre ont été récupérés de la base de données fournie par Thermoddem : <https://thermoddem.brgm.fr/databases/phreeqc>.

5.1 Modèles chimiques

5.1.1 Équilibres thermodynamiques

L'équilibre thermodynamique d'un système est représenté par les lois d'actions de masse qui établissent une relation entre les quantités de produits et de réactifs d'une réaction. On appelle constante d'équilibre de la réaction K_i la valeur du quotient de réaction à l'équilibre :



$$K_i = a_i \prod_m^M a_m^{-c_{m,i}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad 3-15$$

Où a_i , a_m et $[.]$ sont les activités des espèces, $c_{m,i}$ est le coefficient de l'espèce m dans la réaction ramené pour une molécule de l'espèce i , M est le nombre d'espèces aqueuses mises en jeu dans la réaction.

La teneur des espèces i participant à l'équilibre est exprimée par leur activité a_i :

$$a_i = \gamma_i \times c_i \quad 3-16$$

ou γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce i , c_i la concentration molaire de l'espèce i dans la solution aqueuse.

Les coefficients d'activité des espèces aqueuses sont définis avec l'équation de Debye-Hückel :

$$\log \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba_i^0 \sqrt{\mu}} + b_i \mu \quad 3-17$$

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

Où z_i est la charge ionique de l'espèce i , A et B sont des constantes qui ne dépendent que de la température. b_i est un paramètre d'ajustement de Debye-Hückel pour les espèces aqueuses i . a_i^0 est le paramètre de taille des ions. Enfin, μ est la force ionique qui est définie par l'équation :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^N z_i^2 \frac{n_i}{W_{aq}} \quad 3-17$$

Avec N le nombre d'espèces, n_i le nombre de moles de l'espèce i dans le système, z_i la charge de l'espèce i , W_{aq} est la masse d'eau dans la phase aqueuse.

Les lois d'actions de masses définissent aussi le sens des réactions. Pour un système donné, la comparaison entre l'état initial et l'état d'équilibre permet de déterminer le sens d'évolution de la réaction jusqu'à l'équilibre. Cette comparaison est effectuée en calculant les indices de saturation SI .

$$SI = \log(IAP) - \log(K_i) \quad 3-18$$

L'indice de saturation est une comparaison entre le produit de solubilité (constante d'équilibre de la réaction K_i) et le produit d'activité ionique (IAP)

$$IAP = a_i \prod_m^M a_m^{-c_{m,i}} \quad 3-19$$

Ici, a_i et a_m sont les activités réelles des espèces.

Si le produit d'activité ionique et de solubilité sont égaux alors $SI=0$, le système est donc à l'équilibre.

Si le produit d'activité ionique est supérieur au produit de solubilité alors $SI>0$, le système est sursaturé, précipitation des produits.

Si le produit d'activité ionique est inférieur au produit de solubilité alors $SI<0$, le système est sous-saturé.

Pour évaluer l'évolution des phases, il faut intégrer des cinétiques de réactions. Les cinétiques de réactions correspondent à la vitesse de dissolution des réactifs et à la vitesse de précipitation des produits. Les lois cinétiques définissent la vitesse de dissolution et précipitation en fonction des concentrations des produits et réactifs et de la température

$$\frac{d m_i}{d t} = c_{i,k} R_k \quad 3-20$$

Où $c_{i,k}$ est le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction cinétique, R_k (mol/kg_{eau}.s) est le taux de réaction global pour l'espèce k . Le taux de réaction varie en fonction de la progression de la réaction, ce qui est résolu par une équation différentielle linéaire du 1^{er} ordre.

Le taux de réaction global de minéraux et autres solides est :

$$R_k = r_k \frac{A_0}{V} \left(\frac{m_k}{m_{0k}} \right)^n \quad 3-21$$

Où r_k est le taux spécifique ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$), A_0 est la surface initiale du solide (m^2), V est la quantité de solution (kg_{eau}), m_{0k} est le nombre initial de moles de solide, m_k est le nombre de moles de solide à un instant donné, et n est un facteur géométrique permettant de prendre en compte la morphologie cristalline due à la dissolution/précipitation (variation de m_k), la distribution de la taille des cristaux présents $n = 2/3$.

Dans PHREEQC, tous les calculs sont en moles, le ratio A_0/V doit être fourni par l'utilisateur pour obtenir la mise à l'échelle appropriée. Les taux spécifiques ont des formes diverses, qui dépendent des informations expérimentales. Lorsque l'information fait défaut, un taux simple est défini par :

$$r_k = k_k \left(1 - \frac{IAP}{K_i} \right) \quad 3-22$$

Où k_k est une constante empirique, $\frac{IAP}{K_i}$ est le taux de saturation.

L'atmosphère introduit des réactions de carbonatation. La mise à l'équilibre avec cette troisième phase du système doit être intégré à la modélisation.

Les équilibres gaz/liquide sont modélisés par la loi de Henry où la pression partielle de chaque gaz (P_i) est reliée à la concentration des espèces dissous en phase aqueuse de ce gaz (a_i) par la constante de Henry (c_H), égale à $10^{-1,468}$ pour le CO_2 .

$$P_i = c_H \cdot a_i \quad 3-23$$

5.1.2 Simulation numérique des essais

Le schéma suivant présente les étapes de simulation sur PHREEQC (Figure 3-9). Sur notre modèle, on prend une modélisation de réacteurs simples. On ne considère pas les réactions complexes comme les transferts, la diffusion et les conditions aux limites dans notre simulation.

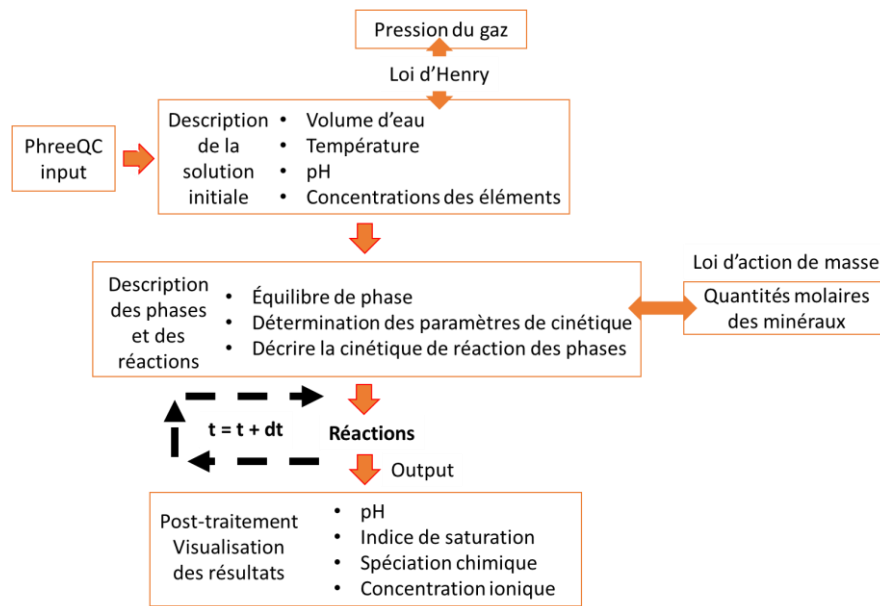


Figure 3-9 : Schéma de la structure et des étapes de calcul de l'approche de simulation par PHREEQC

Le modèle PHREEQC commence avec une description de la solution. On indique le volume de solution, la température, le pH de la solution et les concentrations des éléments présents (Tableau 3-5). L'indice de saturation du CO₂ est calculé selon l'équation suivante :

$$SI = \log\left(\frac{P_{\text{gaz}}}{P_0}\right) \tag{3-24}$$

Où P_{gaz} est la pression du gaz en atm, et P_0 est la pression de référence ($P_0=1$).

Dans le modèle, les réactions de dissolution et de précipitation sont contrôlées par les cinétiques chimiques. Le Tableau 3-7 présente les équations de réaction des produits intégrés au modèle et leurs constantes d'équilibre à 25°C.

Tableau 3-7 : Réactions de dissolution/précipitation des minéraux utilisées dans la simulation (à 25°C)(Thermoddem-2017)

Minéral	Réaction	Log K _i
Calcite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	1,847
Aragonite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	2,014
Vatérite	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	2,427
C-S-H (Ca/Si=1,2)	$\text{Ca}_{2,4}\text{Si}_2\text{O}_{7,1203}\text{H}_{1.4406} : 2,0692\text{H}_2\text{O} + 4,8\text{H}^+ = 2,4\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 1,1895\text{H}_2\text{O}$	37,938
C-S-H (Ca/Si=1,0)	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_{6,6436}\text{H}_{1.2872} : 1,7542\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}^+ = 2\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,3978\text{H}_2\text{O}$	29,464
C-S-H (Ca/Si=0,8)	$\text{Ca}_{1,6}\text{Si}_2\text{O}_{6,1698}\text{H}_{1.1396} : 1,6122\text{H}_2\text{O} + 3,2\text{H}^+ + 0,218\text{H}_2\text{O} = 1,6\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	21,800

Portlandite	$\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	22,809
Aft	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O} + 12\text{H}^+ = 2\text{Al}^{3+} + 6\text{Ca}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 38\text{H}_2\text{O}$	56,958
Quartz (alpha)	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	-3,737
Illite	$\text{K}_{0,85}\text{Al}_{2,85}\text{Si}_{3,15}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 9,4\text{H}^+ + 0,6\text{H}_2\text{O} = 2,85\text{Al}^{3+} + 0,85\text{K}^+ + 3,15\text{H}_4\text{SiO}_4$	13,020
Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{K}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	0,004
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	2,996

La cinétique chimique de chaque phase est décrite à l'aide des équations 3-21 et 3-22. [Palandri et Kharaka, 2004] ont développé les expressions mathématiques pour modéliser la vitesse de réaction en fonction du pH. Cela prend en compte trois mécanismes de dissolution (acide, neutre et base) :

$$R_k = \frac{A_0}{V} \left(\frac{m_k}{m_{0k}} \right)^n \left[\begin{array}{l} A_{acide} e^{-\frac{E_{acide}}{RT}} a_H^{n1} \\ + A_{neutre} e^{-\frac{E_{neutre}}{RT}} \\ + A_{base} e^{-\frac{E_{base}}{RT}} a_{OH}^{n2} \end{array} \right] \left(1 - \frac{IAP}{K_i} \right) \quad 3-25$$

Où A_{acide} , A_{neutre} et A_{base} sont les facteurs pré-exponentiels Arrhenius (mol/m²/s) pour environnement acide, neutre et base, respectivement. E est l'énergie d'activation (J/mol). T est la température de réaction. R est une constante des gaz parfaits (8,314 J/mol/K). a_H^{n1} et a_{OH}^{n2} sont les activités de l'hydrogène et de l'hydroxyle avec les ordres de réaction associés n1 et n2. Ces paramètres des minéraux sont déterminés par [Marty et al., 2015; Zhang et al., 2019; Parkhurst et Appelo, 2013].

Les paramètres $\frac{A_0}{V}$ (la surface réactive spécifique de la phase de réaction (m²/kgw)), m_k et m_{0k} , sont estimés selon les proportions massique (Tableau 3-2) et la surface spécifique qui a été obtenue par l'analyse granulométrique. Cependant, la surface spécifique n'est pas précise pour chaque phase. Elles seront ajustées afin de se rapprocher des résultats expérimentaux.

Sur un pas de temps (dt = 120 s), la quantité des minéraux dissous/précipités dans la solution ainsi que la composition des phases après une étape de réaction sont mises à jour pour simuler les processus jusqu'à ce que la réaction soit à l'équilibre ou que les produits soient épuisés.

Notons que l'on simule les réactions de dissolution et de précipitation des produits d'hydratation avec la Portlandite, l'ettringite et les C-S-H (le rapport molaire =1,2 ou bien 1 et 0,8) uniquement. Nous n'avons en effet pas trouvé d'informations concernant les valeurs des facteurs pré-exponentiels d'Arrhenius et d'énergie d'activation sur les C-A-H, les C-A-S-H pour décrire ses cinétiques de réaction dans PHREEQC.

Une description de la solution et un exemple de l'expression mathématique de cinétique d'une phase sont donnés dans l'Annexe 1.

6 Résultats et discussion

6.1 Réactivité du SR en solution

6.1.1 Évolution du pH et de la conductivité ionique du SR en solution

L'évolution de la conductivité ionique et du pH du SR en solution en présence de CO_2 (noté SR) et sans CO_2 (noté SR-C) est présentée sur la Figure 3-10 (a) et (b) en fonction du temps. Pour rappel, le sable est constitué de phases minérales inertes, de carbonates de calcium et d'hydrates de la matrice cimentaire. Ce sable qui présente une surface spécifique moyenne mesurée de $745 \text{ cm}^2/\text{g}$ est plongé et agité dans une eau déminéralisée à $\text{pH}=4,5$ avec et sans CO_2 jusqu'à l'équilibre.

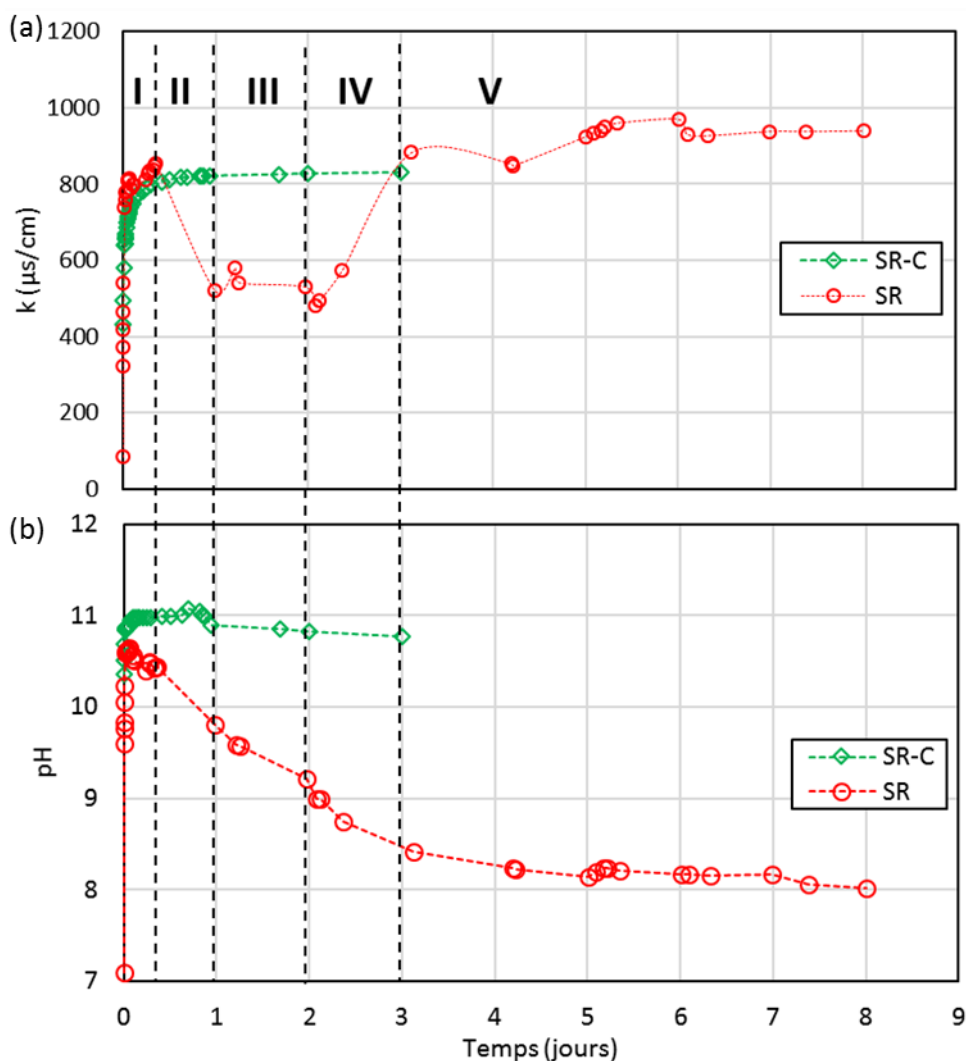


Figure 3-10 : (a) Évolution de la conductivité ionique d'une suspension de SR avec et sans CO_2 en fonction du temps ; (b) Évolution du pH d'une suspension de SR avec et sans CO_2 en fonction du temps

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

En l'absence de CO₂ (SR-C), on constate que le pH et la conductivité ionique de la solution augmentent très rapidement pour se stabiliser à 11 et 800 µS/cm respectivement. La mise en solution de SR dans une eau déminéralisée acide et sans CO₂ déséquilibre le matériau et favorise la dissolution des phases dans la solution. Sur la Figure 3-11, les résultats de la simulation numérique sont proches de ceux obtenus expérimentalement, même s'il a été nécessaire de modifier les surfaces réactives spécifiques (Tableau 3-8) et les constantes empiriques de cinétique des phases hydratées en contact avec la solution pour obtenir la même cinétique de dissolution et le même pH à l'équilibre de 10,8. Cet ajustement était à prévoir tant la mesure de surface spécifique est globale et pas suffisamment représentative de l'étendue granulométrique du SR.

Tableau 3-8 : Surfaces réactives spécifiques des phases hydratées

Surfaces réactives spécifiques (cm ² /g)	C-S-H (Ca/Si =1,2)	Portlandite	AFt
	249	146	1386

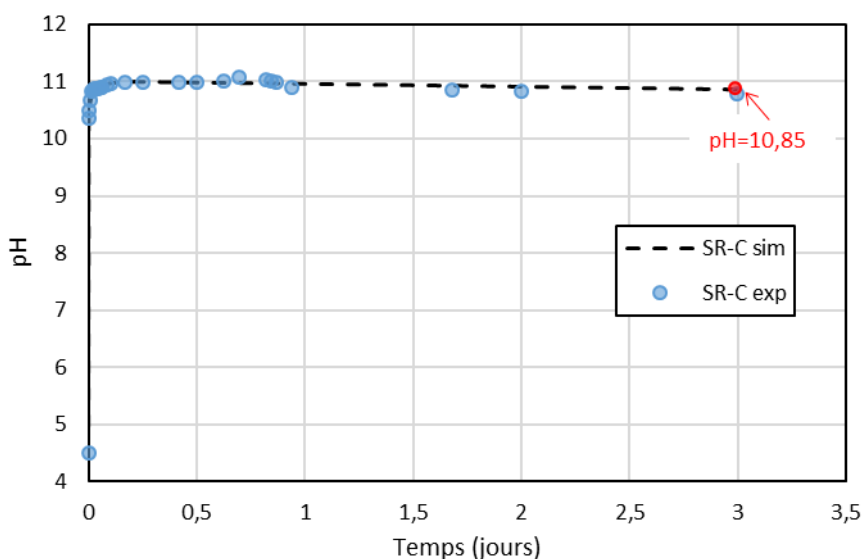


Figure 3-11 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique de l'évolution du pH de la solution de SR-C

En considérant que la simulation optimisée est suffisamment représentative des réactions de dissolution du SR-C dans la solution (Figure 3-11), les indices de saturation indiquent qu'au pH de 10,85 les phases hydratées tendent à se dissoudre et qu'aucune d'entre-elle n'est encore à l'équilibre. C'est donc un « pseudo » équilibre qui est atteint car les réactions de dissolution sont bloquées en l'absence de CO₂ dans la solution.

Tableau 3-9 : Indice de saturation SI des phases initialement présentes dans le SR à pH =10,8 sans CO₂

Phase	Calcite	Aragonite	Vatérite	C-S-H (Ca/Si >1,2)	Portlandite	AFt
SI pH = 10,85	2,85	2,68	2,27	< 0	- 3,79	-0,12

En présence de CO₂, des réactions de précipitation s'ajoutent aux réactions de dissolution des phases présentes dans le SR. Compte tenu de la particularité de l'évolution de la conductivité ionique présentée sur la Figure 3-10, l'interprétation des mesures est décomposée en cinq phases significatives.

Phase I (4,5 < pH < 10,7) : Comme pour le SR-C, le pH et la conductivité ionique augmentent rapidement pour atteindre des valeurs seuils de 10,7 et 800 µS/cm respectivement. Le pH maximal est plus faible que celui mesuré sur le SR-C et commence à baisser car la précipitation des carbonates de calcium est amorcée grâce à la dissolution des hydrates dans la solution et le CO₂ dissous dans la solution. Ceci signifierait que le seul élément qui permet d'expliquer la diminution du pH est la précipitation des carbonates de calcium.

Phase II (10,7 > pH > 9,8) : Sur cette seconde phase, la conductivité ionique chute très significativement pour atteindre un autre palier à environ 520 µS/cm puisque les ions Ca²⁺ issus de la portlandite puis des C-S-H ainsi que de l'AFm puis de l'Aft réagissent avec les ions carbonates pour former des carbonates de calcium. Dans cette phase, les cinétiques de précipitation de carbonatation sont alors supérieures aux cinétiques de dissolution des hydrates. À noter que la dissolution des C-S-H diminue le rapport molaire de Ca/Si [Suzuki et al., 1985; Lagerblad, 2005] tandis que la dissolution de l'Aft génère du gypse et du gel d'alumine [Baur et al., 2004; Hampson et Bailey, 1983; Lagerblad, 2005].

Phase III (9,8 > pH > 9,2) : La conductivité ionique se stabilise alors que le pH varie de 9,8 à 9,2. Dans cette étape, on suppose que les vitesses de dissolution/précipitation s'équilibrent. Le processus de carbonatation se poursuit néanmoins.

Phase IV (9,2 > pH > 8,4) : La conductivité ionique augmente de nouveau pour atteindre 880 µS/cm alors que le pH continue de baisser jusqu'à 8,4. À la dissolution des C-S-H s'ajoute la dissolution du gypse. Dans cette phase, ce sont les vitesses de dissolution qui sont supérieures aux vitesses de précipitation. À partir d'un pH < 9,2, le rapport Ca/Si des C-S-H est d'environ 0,85 tandis que sa dissolution génère du gel de silice en plus de la précipitation des carbonates de calcium.

Phase V (pH < 8,4) : la conductivité ionique varie très faiblement. Le pH diminue et se stabilise jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de réaction de dissolution ou de précipitation dans la solution. Comme pour le SR-C, un état quasi-statique est atteint mais cette fois-ci en lien avec une potentielle inaccessibilité des phases réactives résiduelles.

Comme pour le SR-C, les réactions en solution ont été calculés par PHREEQC et comparés à ce que mesuré expérimentalement. Une fois encore les paramètres d'entrée physiques du modèle ont dû être modifiés par itération successive (surface spécifique) pour que la cinétique calculée soit proche de celle mesurée. Force est de constater que la simulation « optimisée » et présentée sur la Figure 3-12 n'est pas identique à la cinétique expérimentale, même si le pH à « l'équilibre » est équivalent.

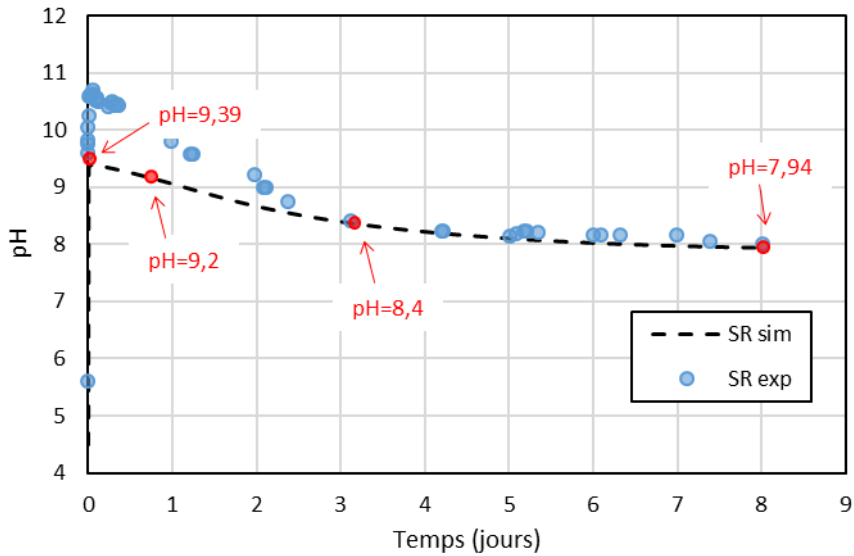


Figure 3-12 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'évolution du pH de la solution de SR

Cette différence provient sans doute de l'ordre des réactions retenu par le code de calcul de PHREECQ qui diffère de ce qui doit se passer en réalité dans la solution. Par calcul, la réaction de dissolution des produits d'hydratation et la réaction de carbonatation commencent en même temps. Cette réaction de carbonatation a donc pour effet de réduire le pH maximal lors de cette phase qui est essentiellement de la dissolution. Nous faisons cette hypothèse puisque sans CO₂, le pH calculé était égal à celui mesuré pendant l'essai en présence de CO₂. De plus, notre modèle ne simule que la réaction de carbonatation de la portlandite, des C-S-H et de l'ettringite, ce qui est plus simple. Les compositions des produits d'hydratations sont complexes, d'autres phases peuvent aussi influencer l'évolution de pH.

Le Tableau 3-10 présente l'analyse des indices de saturation SI correspondant aux pH mesurés (point rouge de la Figure 3-12) à chaque changement de phase (I à V) de la courbe de conductivité ionique (Figure 3-10 (a)).

Tableau 3-10 : Indice de saturation SI des phases initialement présentes dans le SR à différents pH

Phase	Calcite	Aragonite	Vatérite	C-S-H (Ca/Si > 1,2)	C-S-H (Ca/Si < 1,2)	Aft	Gypse	
SI	pH=9,39	3,86	3,69	3,28	< 0	> 0	-1,63	-0,76
	pH=9,2	3,37	2,82	2,79	< 0	> 0	-2,27	-0,69
	pH=8,4	1,37	1,20	0,79	< 0	< 0	-7,09	-0,85
	pH=7,94	0,30	0,13	-0,28	< 0	< 0	-9,63	-0,93

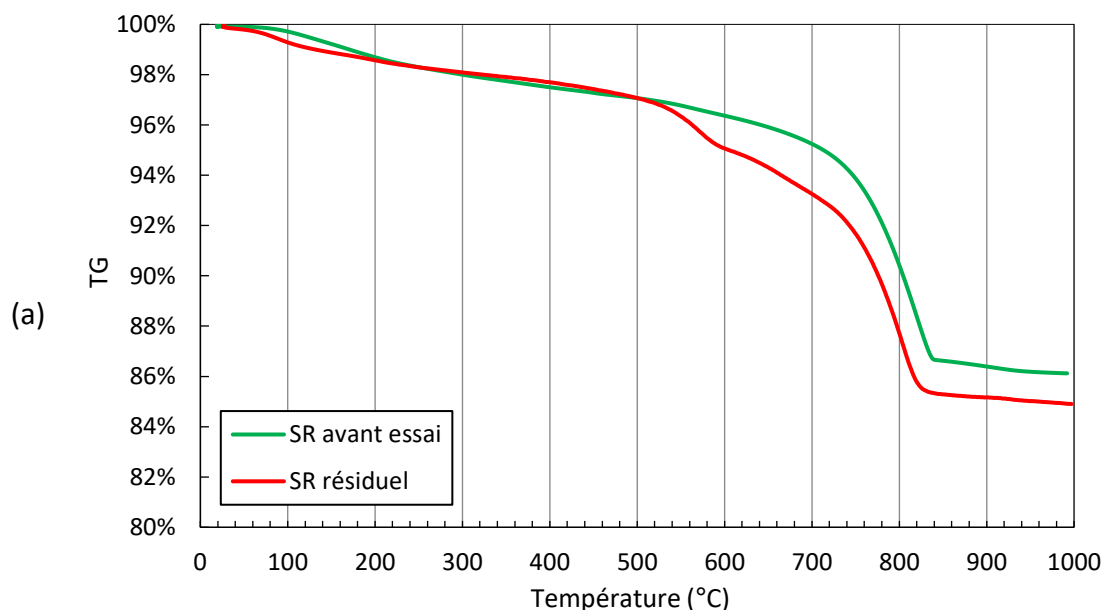
La lecture des indices de saturation pour les phases analysées avec PHREEQC confirme ce qui est observé lors des essais en réacteur. On constate que les carbonates tendent à précipiter et qu'ils sont presque à l'équilibre en fin d'essai pour un pH de 8,0. Pour les C-S-H (Ca/Si < 1,2), l'équilibre n'est

jamais atteint. Ils se dissolvent à partir d'un pH de 9,2. Le SI du gypse montre que cette phase n'est pas à l'équilibre et qu'elle tend à se dissoudre. La décomposition de C-S-H et de gypse confirme l'augmentation de la conductivité ionique présentée dans la phase IV sur la Figure 3-10.

6.1.2 Bilan qualitatif et quantitatif

Ces deux essais distincts ont permis de révéler la nature de la réactivité du SR en solution. Sans CO₂, aucune des réactions de précipitation n'a été observée, seules les réactions de dissolution ont été constatées jusqu'à un état d'équilibre partiel du système triphasiques. On peut supposer alors qu'il n'y a pas ou très peu de réactions hydrauliques des phases anhydres résiduelles potentiellement présentes dans ce sable. Nous pouvons aussi émettre l'hypothèse que l'étude en réacteur de la réactivité résiduelle d'un sable recyclé ne permet pas de la mettre en évidence.

Au contact du CO₂ dissous dans la solution, les phases hydratées de la matrice cimentaire se dissolvent et se carbonatent pour former des carbonates de calcium. Contrairement à l'essai précédent, il semble que la carbonatation soit le moteur des réactions de précipitation du SR. Qualitativement, on observe bien la Figure 3-13 (a et b) une modification minéralogique du SR après essai (SR résiduel issu de la filtration de la solution).



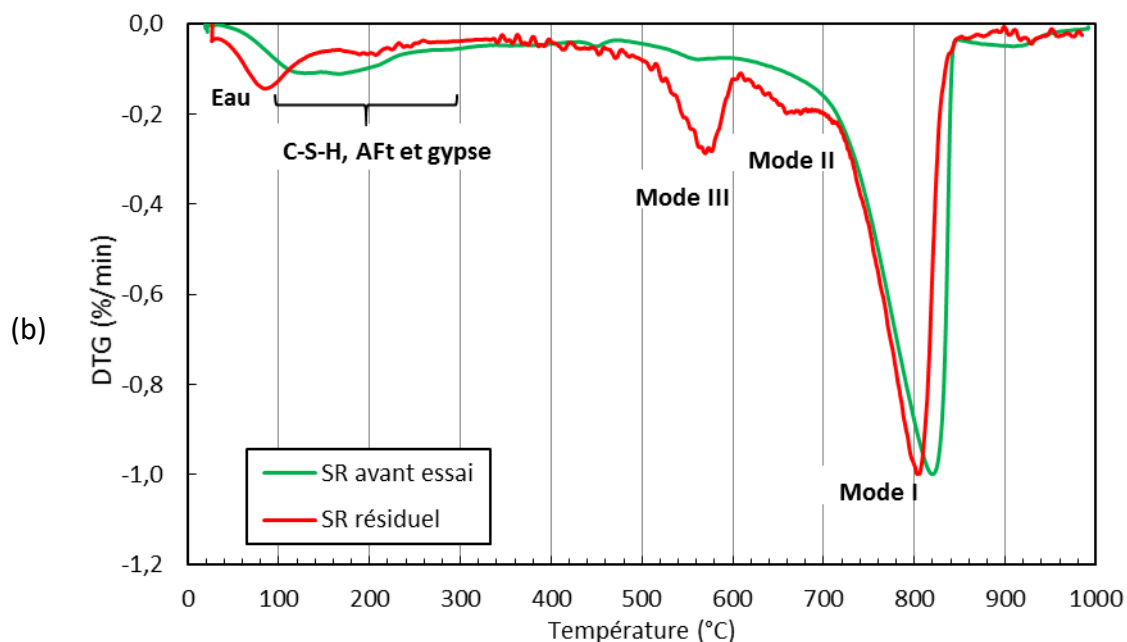


Figure 3-13 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur les solides résiduels de la solution de SR

Sur la Figure 3-13 (b), le pic autour de 80 °C est la perte de masse est due à l'évaporation de l'eau libre compte tenu des conditions de broyage et conservation du SR résiduel. Sur la plage de température entre 100 et 300 °C, on note une différence significative entre le SR avant essai et le SR résiduel confirmant ainsi la dissolution des hydrates du ciment. Entre 400 et 500°C, nous n'observons pas de pic de portlandite. Cette phase déjà peu présente avant l'essai s'est dissoute totalement, du moins celle qui était au contact de la solution. Entre 500 et 975°C, la différence est plus significative car les trois modes de décomposition des carbonates de calcium sont bien plus marqués pour le SR résiduel. Ce sont les formes métastables des carbonates de calcium qui se sont préférentiellement formés lors de l'essai.

Quantitativement, on constate que les proportions massiques globales des carbonates contenus dans le SR après l'essai augmentent de 1,6% d'après les résultats obtenus par ATG et de 11,7% d'après les résultats de la simulation obtenus par PHREEQC.

Tableau 3-11 : Teneurs en CaCO₃ sur les solides résiduels de SR obtenues par ATG et PHREEQC

Matériau	Mode I (Calcite)	Mode II et III (aragonite, vatérite ou carbonate amorphe)	Total
SR	23,8%	6,5%	26,0%
SR résiduel (ATG)	18,9%	8,7%	27,6%
SR résiduel (PHREEQC)	21,7%	16%	37,7%

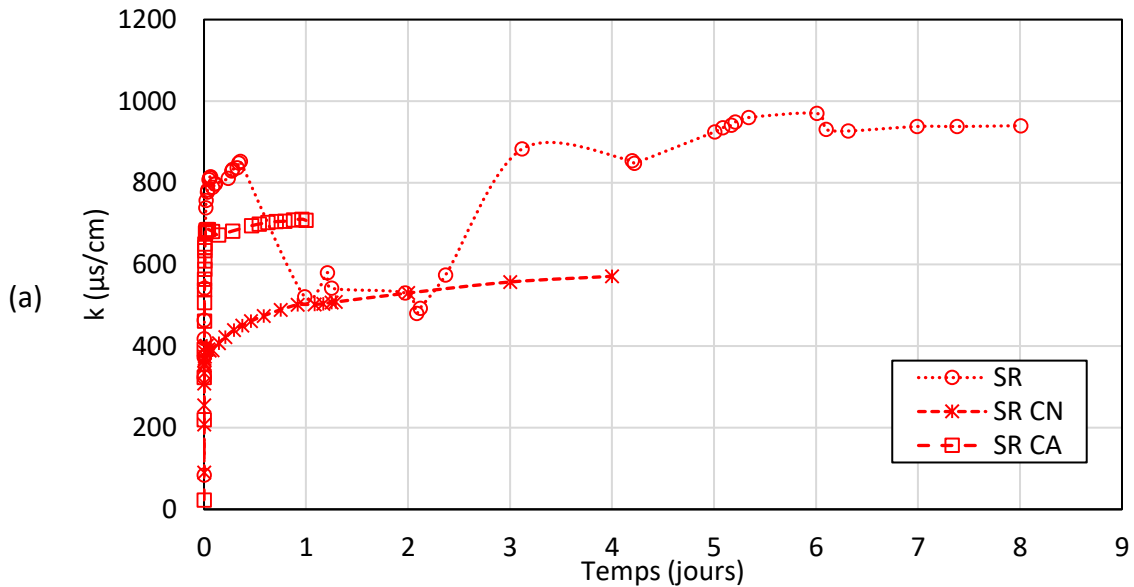
La différence entre les résultats d'ATG et ceux de PHREEQC peut s'expliquer par la méthodologie employée pour filtrer le SR résiduel. Cette opération est délicate puisqu'une quantité de matière

solide se trouve colmatée à la surface du réacteur. Il est donc probable que le SR résiduel ne soit pas totalement représentatif du SR en fin d'essai. On peut aussi considérer que cette différence provient de la composition minéralogique basée sur de nombreuses hypothèses pour les phases hydratées de la matrice cimentaire. Il est difficile dans ce cas de faire un bilan chiffré précis mais on peut néanmoins mettre en évidence la présence accentuée des carbonates après les essais en réacteur.

6.2 Effet de la carbonatation naturelle et accélérée sur la réactivité du SR en solution

6.2.1 Évolution de la conductivité ionique et du pH du SR à différents degrés de carbonatation

Afin d'analyser l'effet du degré de carbonatation initial du SR sur sa réactivité en solution, le SR, le SR CN et le SR CA ont été plongés et agités dans l'eau déminéralisée en milieu ouvert (concentration en $\text{CO}_2 \sim 0,05\%$). Les évolutions de la conductivité ionique et du pH en fonction du temps sont présentées dans la Figure 3-14 (a et b).



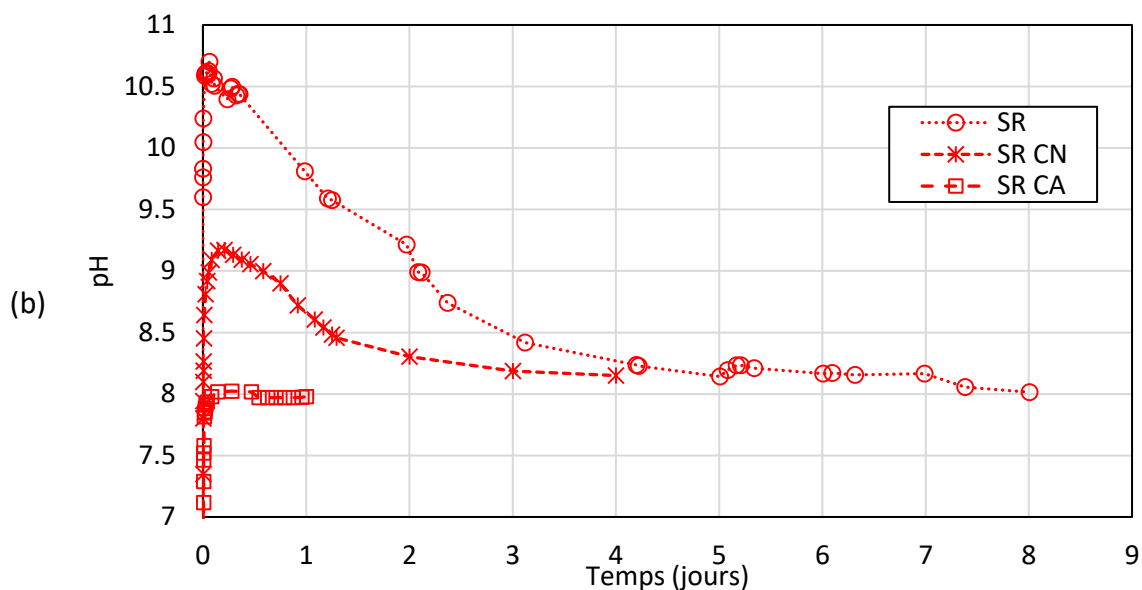


Figure 3-14 : Évolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) du SR, SR CN et SR CA en solution en fonction du temps

On observe que les évolutions de la conductivité ionique et du pH sont liées au degré de carbonatation initial du SR. Plus le degré de carbonatation est élevé (SR CA > SR CN > SR), plus le pH d'équilibre dans cette première phase de dissolution est faible. Notons par ailleurs que le pH d'équilibre du SR CA est de 8 et que ce pH correspond à ceux mesurés sur le SR et le SR CN après 8 et 4 jours d'essai respectivement. Compte tenu de ces résultats, le pH initial de la solution pourrait donc être un indicateur du degré carbonatation pour les granulats recyclés sur plateforme de recyclage, et donc fournir une information intéressante sur leur potentiel réactivité une fois en place dans leur nouvel environnement (compacté pour les remblais techniques par exemple). Cette réflexion sera d'ailleurs développée dans les chapitres 4 et 5 de ce manuscrit.

Le SR CA se stabilise rapidement à un pH et une conductivité d'équilibre. On peut supposer que le matériau est complètement carbonaté et qu'il est "inerte" en solution. Pour le SR CN, son comportement en solution est différent puisque l'on note une baisse progressive du pH significatif d'une carbonatation des hydrates résiduels. La conductivité initiale est la plus basse des trois matériaux analysés mais elle augmente progressivement. Sur cette plage de pH (entre 9,2 et 8,1), l'augmentation de la conductivité correspond aux phases IV et V du SR. Ces deux phases correspondaient à la dissolution résiduelle des C-S-H et du gypse, ce dernier étant lui-même issu de la dissolution de l'Aft.

La Figure 3-15 (a et b) présente les évolutions du pH de la solution de SR CN et de SR CA comparés à celles obtenus par la simulation. L'évolution simulé du pH de la solution de SR a déjà été présenté sur la Figure 3-12.

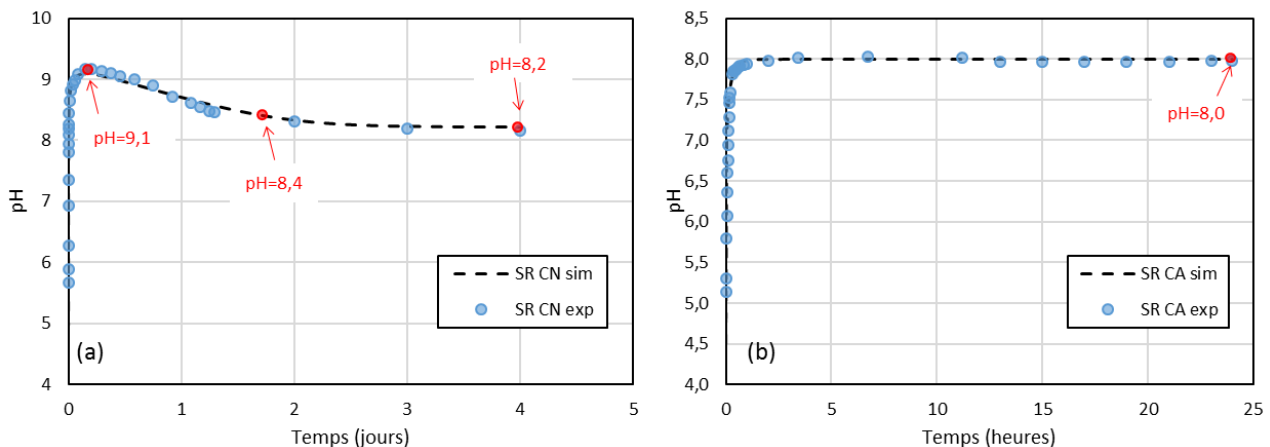


Figure 3-15 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation pour l'évolution du pH de la solution de SR CN (a) et de SR CA (b)

Ces résultats valident les assemblages de phases utilisées pour la simulation puisque les cinétiques calculées sont très proches de celles mesurées, même si comme pour les essais précédents, des ajustements paramétriques ont été nécessaires pour obtenir ces résultats. Sur le Tableau 3-12, les indices de saturation des phases présentes dans la solution de SR CN confirment les tendances de dissolution des C-S-H et du gypse et de précipitation des polymorphes de carbonates de calcium. Au pH d'équilibre (8,2), ces carbonates sont presque à l'équilibre puisque leurs indices sont très proches de 0. Pour le SR CA, les observations sont identiques à l'équilibre.

Tableau 3-12 : Indice de saturation des phases de SR CN et de SR CA en fonction du pH

Phase		Calcite	Aragonite	Vatérite	C-S-H (Ca/Si < 1,2)	Gypse	
SI	SR CN	pH=9,1	2,48	2,31	1,90	< 0	- 2,00
		pH=8,4	0,70	0,54	0,12	< 0	-4,67
		pH=8,2	0,17	0,00	-0,41	< 0	- 4,79
	SR CA	pH=8,0	0,17	0,00	-0,41	< 0	-0,57

6.2.2 Bilan qualitatif et quantitatif

Le SR CN résiduel et le SR CA résiduel ont été obtenus par filtration de la solution à l'aide du Büchner. Les résultats des analyses ATG sont présentés sur la Figure 3-16 (a et b) respectivement.

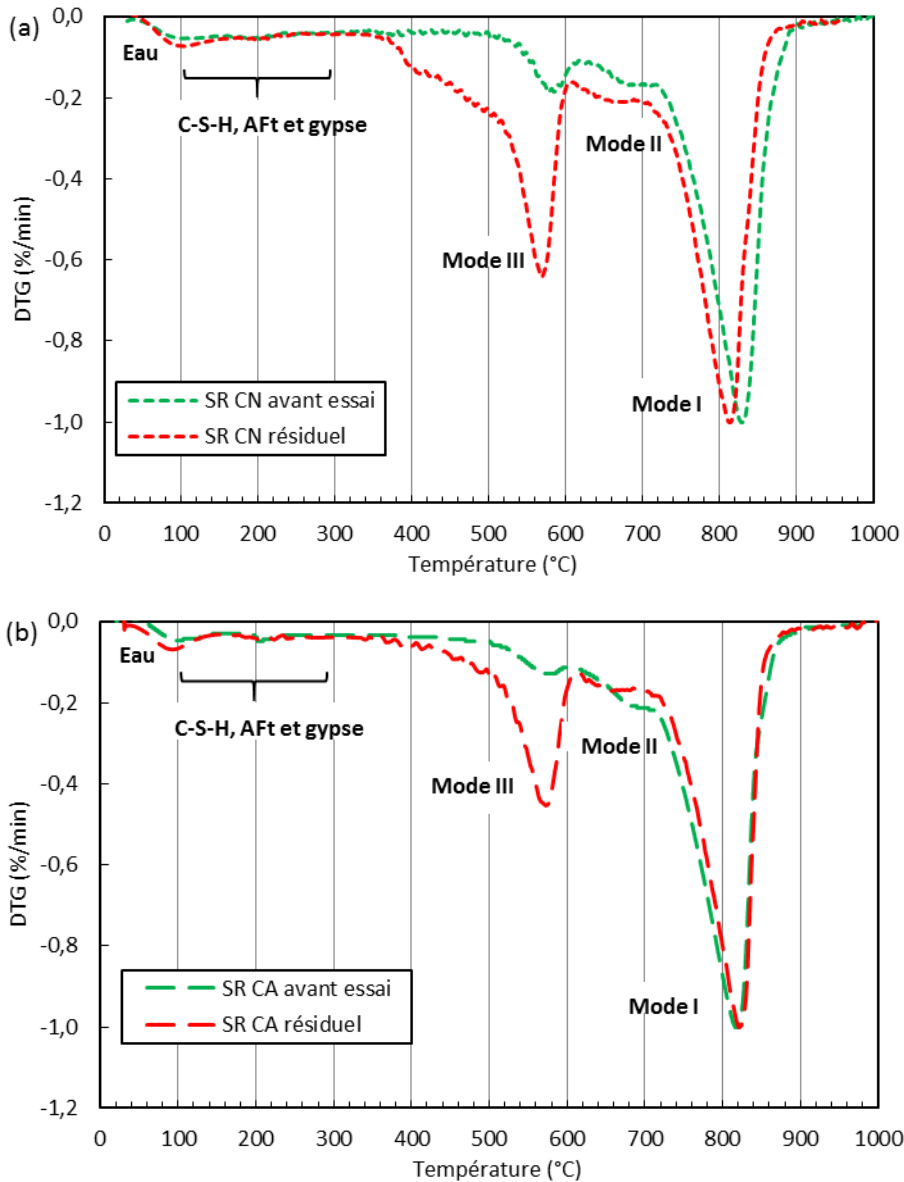


Figure 3-16 : Courbes DTG sur les solides résiduels de la solution de SR CN (a) et de SR CA (b)

Les courbes DTG du SR CN et SR CA avant et après essai en réacteur sont modifiés. Si la modification de la composition minéralogique paraît logique pour le SR CN puisque des réactions de dissolution des hydrates et précipitation des carbonates ont eu lieu au cours de l'essai, la modification du SR CA résiduel paraît moins évidente. Même si les carbonates se dissolvent dès le début de l'essai pour être à l'équilibre, cette dissolution est très faible et s'arrête très rapidement. Il paraît donc difficile de croire que ce changement de nature soit dû uniquement à cette courte phase initiale. Comme pour le SR, on peut supposer que la filtration n'est pas satisfaisante et que l'échantillon analysé n'est pas totalement représentatif du SR CA après l'essai.

Malgré tout, au regard des proportions massiques totales de carbonates de calcium présentées dans la Figure 3-17, on constate que par PHREEQC les résultats pour trois matériaux sont équivalents, ce qui nous donne un potentiel de carbonatation autour 34% de CaCO_3 , soit environ 34g de CO_2 par kg de SR. Par contre, il existe une différence entre ce que calculé et ce que mesuré. Cette différence

d'autant plus importante que le nombre de réaction est important. Par exemple, pour le SR CA, il n'y a pas de différence entre PHREEQC et ATG puisqu'il n'y a pas de réaction en solution. Le SR filtré et analysé par ATG n'est pas totalement représentatif du SR en fin d'essai. On peut supposer que la différence entre SR filtré (ATG) et SR filtré (PHREEQC) est due à la fois à la méthode de filtration et au montage numérique.

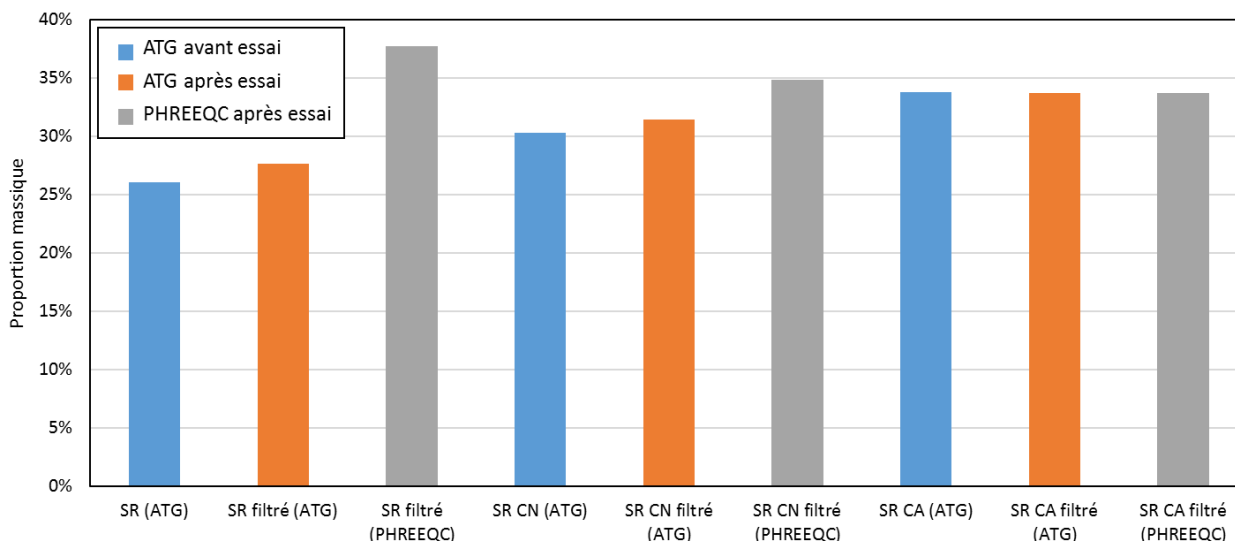


Figure 3-17 : Teneurs en CaCO₃ sur les solides résiduels de SR, SR CN et de SR CA obtenues par ATG et PHREEQC

Ces quatre expériences réalisées en réacteur ont montré que la carbonatation est un moteur principal de la réactivité du sable recyclé en solution et que cette réactivité est dépendante de la nature des constituants (i.e. la famille Rc) mais aussi de leur degré de carbonatation initial.

6.3 Réactivité pouzzolanique du STC

Le deuxième objectif abordé dans ce chapitre est d'évaluer la réactivité pouzzolanique de la terre cuite présente dans les granulats recyclés. Pour l'étudier, nous avons travaillé sur un sable composé à 100% de terre cuite (STC) puisque cette famille de constituant est trop peu représentée dans le SR de ces travaux de recherche. Nous voulions mettre en évidence uniquement la réaction pouzzolanique pour faciliter l'interprétation des résultats. Pour rappel, le STC a été fabriqué par concassage et criblage d'une grave de terre cuite 0/31,5.

6.3.1 Évolution de la conductivité ionique et du pH de STC en solution

La Figure 3-18 présente l'évolution de la conductivité ionique et du pH de la solution de STC dans l'eau déminéralisée avec (+CH) et sans hydroxyde de calcium, avec et sans CO₂ (-C).

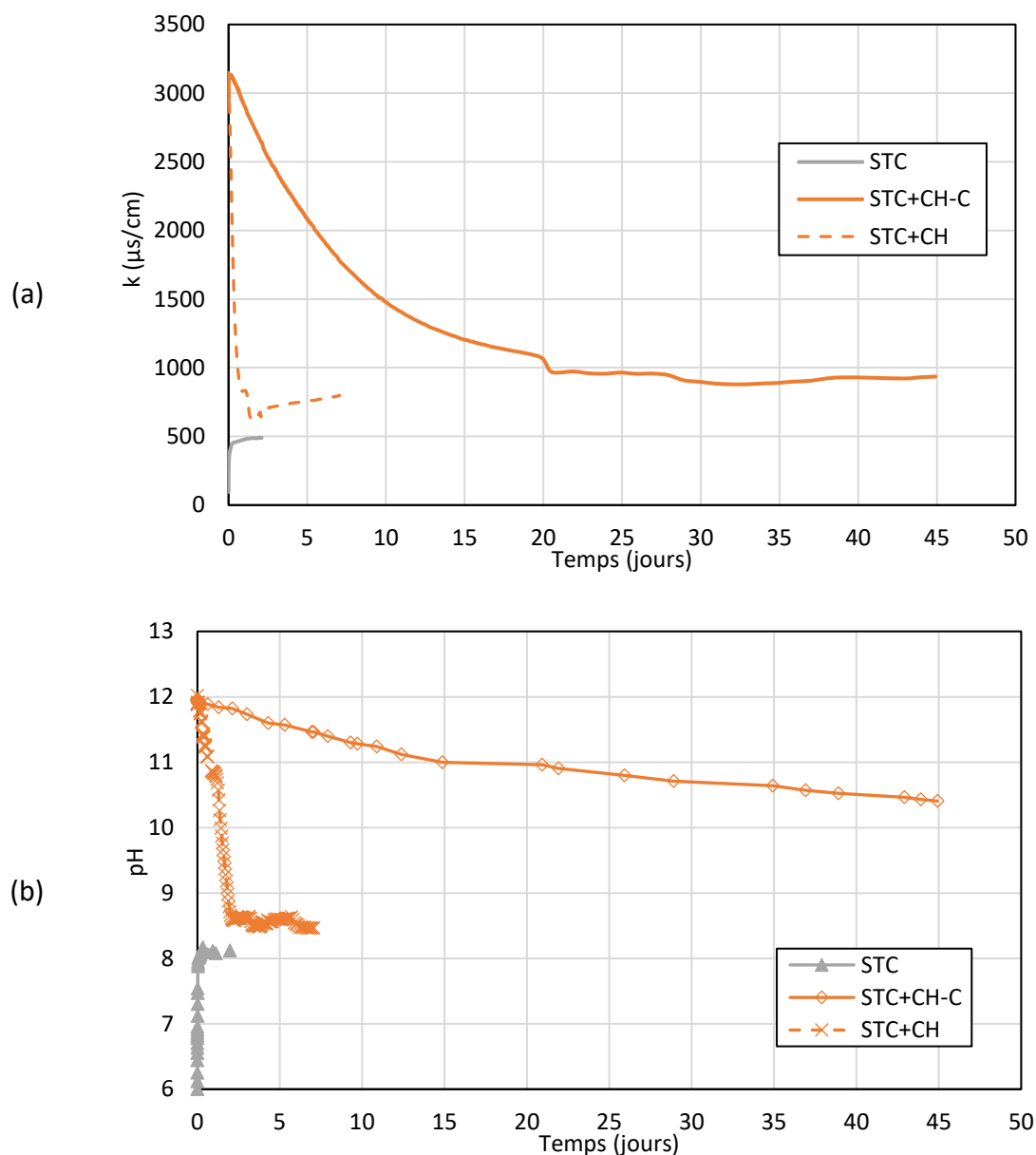


Figure 3-18 : Conductivité ionique (a) et du pH (b) d'une suspension de STC, de STC+CH-C et de STC+CH en fonction du temps

Il est clair que le STC dans l'eau déminéralisée n'est pas réactif car la conductivité ionique comme le pH sont faibles et très rapidement stables à des valeurs de $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ et de 8 respectivement. Par contre pour les deux autres essais les cinétiques sont totalement différentes et significatives d'une réaction pouzzolanique avec et sans carbonatation de l'hydroxyde de calcium.

Dans le cas de STC+CH-C (avec hydroxyde de calcium, sans CO_2), la conductivité ionique diminue progressivement au cours du temps pour atteindre un équilibre après 20 jours d'essai. Les vitesses de précipitation des produits d'hydratation (C-S-H, C-A-H et/ou C-A-S-H) sont supérieures aux vitesses de dissolution de l'albite, illite et microcline jusqu'à la stabilisation de la conductivité. Au-delà, les vitesses de dissolution/précipitation doivent être proches puisque la conductivité reste constante alors que le pH continue de baisser, indiquant une précipitation des hydrates. Dans la

littérature (Figure 3-3), les vitesses des réactions pouzzolaniques sont beaucoup plus rapides que celle observée sur le STC+CH-C. Cette différence doit provenir de la surface spécifique du STC analysé ($800 \text{ cm}^2/\text{g}$) puisque dans la littérature tous les matériaux présentaient une surface spécifique au moins 4 fois supérieure. Malgré cela, nos résultats confirment que la terre cuite réagit même lorsque les classes granulaires sont étendues et grossières, mais que cette réaction reste relativement faible et lente puisqu'au terme des 45 jours d'essai le pH ne s'est toujours pas stabilisé.

Si la cinétique simulée avec PHREEQC est identique à ce que nous avons mesuré sur les 12 premiers jours (Figure 3-19 (a)), l'équilibre semble atteint au-delà puisque le pH reste constant à 11,2. Dans notre modèle, nous avons uniquement simulé la vitesse de la réaction de précipitation du C-S-H. Lorsque les ions Ca^{2+} et OH^- sont consommés, les réactions sont terminées et le pH reste constant. Expérimentalement, la réaction pouzzolanique ne forme pas que des C-S-H, mais aussi les autres produits d'hydratation (C-A-H et C-A-S-H). Les produits d'hydratation formés influencent les cinétiques de réaction et l'évolution du pH au cours du temps. À l'inverse, on peut supposer aussi que la présence d'éléments traces autres que les phases présentes dans la terre cuite ont aussi un effet sur les cinétiques observées en réacteur.

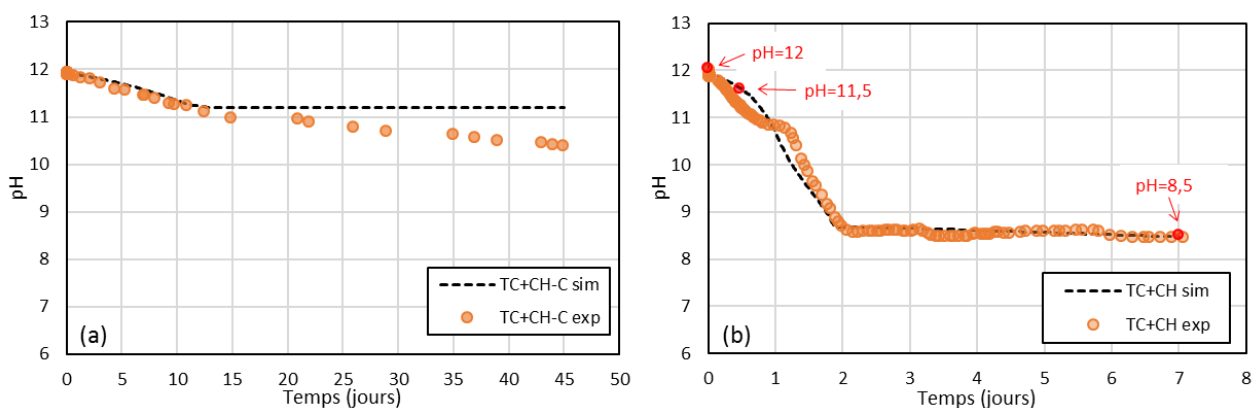


Figure 3-19 : Comparaison des résultats expérimentaux et de simulation numérique pour l'évolution du pH de la solution de STC+CH-C (a) et de STC+CH (b)

Dans le cas de STC+CH (Figure 3-18 (a et b)), il existe deux phases distinctes, à savoir :

Phase 1 (pH 12 à 8,5) : On observe que la conductivité ionique et le pH diminuent rapidement pour atteindre des valeurs d'équilibre plus basse que pour le STC+CH-C à $600 \mu\text{S}/\text{cm}$ et 8,5 au terme de deux jours d'essai. Lors de cette première phase, le $\text{Ca}(\text{OH})_2$ réagit non seulement avec STC pour former des produits d'hydratation (C-S-H, C-A-H et/ou C-A-S-H), mais réagit également avec le CO_2 pour former du CaCO_3 . Il faut noter que les produits d'hydratation néoformés ne sont pas stables et qu'ils se dissolvent à leur tour pour se carbonater.

Phase II (pH égal à 8,5). Le pH et la conductivité ionique sont stables. Le STC résiduel et les carbonates formés lors de la première phase sont à l'équilibre.

La simulation réalisée avec PHREEQC est bien mieux corrélée avec les résultats expérimentaux (Figure 3-19 (b)). Les proportions calculées de C-S-H, CH et carbonates de calcium sont données en fonction de 3 valeurs de pH significatives de l'essai. On constate qu'au début de l'essai, il n'y a pas d'hydrates ni

Chapitre 3 : Réactivité des granulats recyclés en solution

même de carbonates, seul l'hydroxyde de calcium est présent à raison de 1,5%. Ce pourcentage correspond à la quantité d'oxyde de calcium introduit dans l'eau déminéralisée (5 mmol/l d'ions Ca^{2+}). À pH 11,5, un maximum de 0,09% de C-S-H ($\text{Ca/Si} = 1$) est formé par réaction pouzzolanique de la terre cuite. Dans ce cas de figure (des C-S-H avec un rapport molaire $\text{Ca/Si} = 1$), l'hydroxyde de calcium est totalement consommé par cette précipitation d'hydrates et de carbonates puisque la quantité de carbonates de calcium est à ce moment-là égal à 1,1%. À l'équilibre, on constate qu'il n'y a plus de C-S-H ni d'hydroxyde de calcium contre 1,8% de carbonates de calcium.

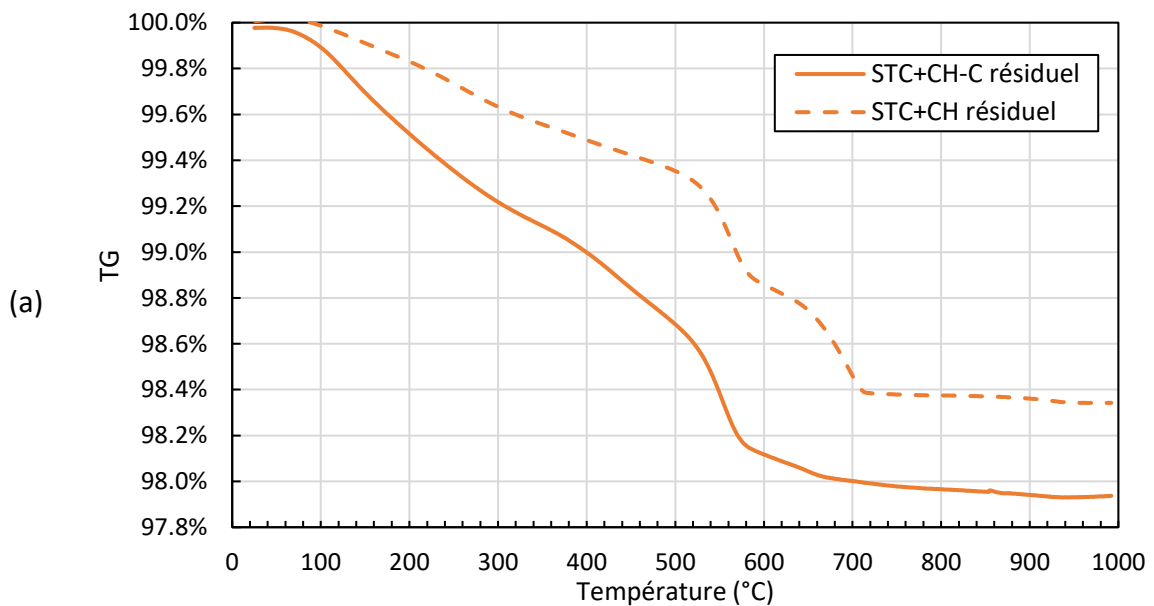
Tableau 3-13 : Quantités de phase du STC+CH estimées par PHREEQC

Phase	C-S-H ($\text{Ca/Si}=1$)	Ca(OH)_2	CaCO_3
pH=12	0	1,5%	0
pH=11,5	0,09%	0	1,1%
pH=8,5	0	0	1,8%

Les résultats de ce deuxième essai sont très intéressants car ils montrent que l'activation de la réaction pouzzolanique des éléments en terre cuite contenus dans les granulats recyclés dépendra du degré de carbonatation initial des particules de béton.

6.3.2 Bilan qualitatif

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisés sur les résidus de STC+CH-C et STC+CH après filtration des solutions et séchages. Les courbes TG et DTG de ces deux résidus sont présentés sur la Figure 3-20 (a et b).



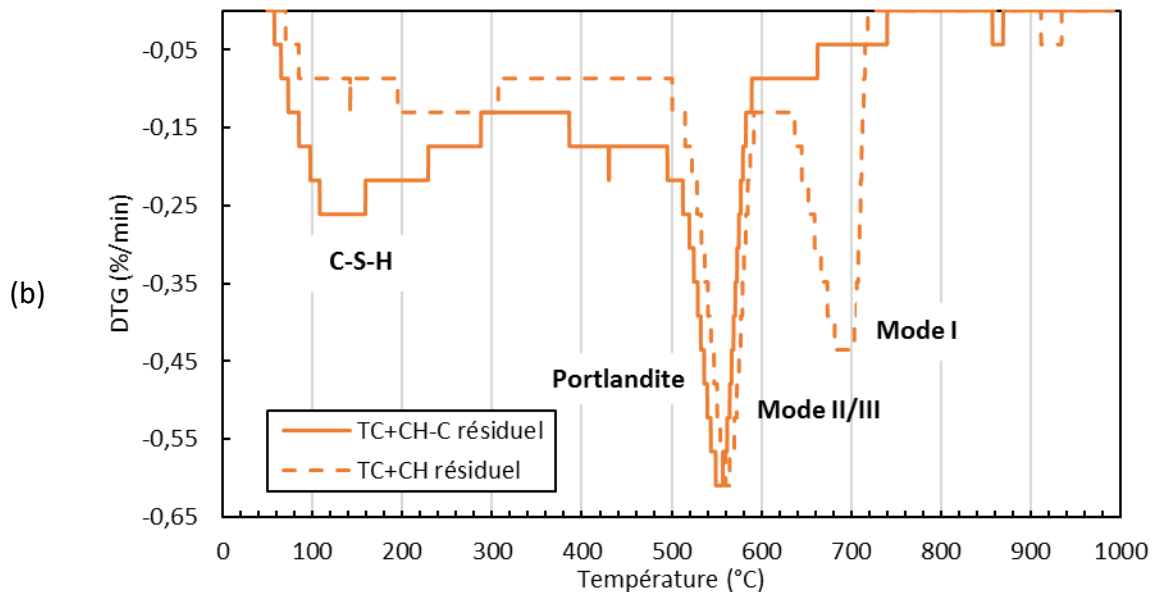


Figure 3-20 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sur les solides résiduels de la solution de STC+CH-C et de STC+CH

Les courbes de la Figure 3-20 (b) illustrent que les pertes de masse globales sont très faibles, soit 2% au maximum pour le STC+CH-C et 1,7% pour le STC+CH. Ces pertes de masse maximales sont fonction de la quantité initiale d'oxydes de calcium introduite dans l'eau déminéralisée. On peut supposer que la réaction pouzzolanique n'est que partielle compte tenu des conditions d'essai choisies.

Sur la Figure 3-20 (b), on observe bien une différence entre le STC+CH-C et le STC+CH. Pour le STC+CH-C, le pic entre 105 et 300 °C est associé à la décomposition des hydrates issus de la réaction pouzzolanique du STC. Entre 400 et 600°C, le pic observé est dû à la décomposition de l'hydroxyde de calcium. La présence de ce pic confirme que la réaction pouzzolanique n'était pas terminée. À partir de 600 °C, le pic n'apparaît plus, ce qui confirme l'absence de carbonatation lors de cet essai.

Contrairement à STC+CH-C, le pic entre 105 et 300 °C n'apparaît plus clairement pour STC+CH. Idéalement, lorsque l'hydroxyde de calcium est consommé complètement par la carbonatation et la réaction pouzzolanique, les hydrates formés par la réaction pouzzolanique se décomposent pour fournir les ions Ca^{2+} nécessaires à la formation de carbonates de calcium. Les deux pics à partir de 500 °C sont les décompositions des différents polymorphes de carbonates de calcium. Ces observations confirment les informations extraites de la littérature [Thiery, 2005; Villain et al., 2007], à savoir que le mode I est la calcite formée par carbonatation du $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et que le mode II/III est l'aragonite ou la vaterite formée par carbonatation des C-S-H. À partir de ces résultats, la proportion calculée de CaCO_3 pour le STC+CH est de 2,4%.

7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'analyse de la réactivité des granulats recyclés, à savoir l'hydratation et la carbonatation des granulats de béton et la pouzzolanité des granulats de terre cuite, ont été présentées au travers de l'évolution de la conductivité ionique et du pH en solution. Les solides résiduels extraits par filtration et séchage ont été utiles pour observer les modifications minéralogiques et effectuer les cas échéants des bilans quantitatifs. Ces résultats expérimentaux ont été couplés avec des simulations numériques réalisés à l'aide du logiciel PHREEQC.

Les résultats permettent de constater que :

- En l'absence de CO_2 dans la solution et dans l'air, le SR apparait « inerte » puisque qu'aucune réaction d'hydratation ni même de réaction pouzzolanique n'est observée.
- En présence de CO_2 dans la solution et dans l'air, les produits d'hydratation accessibles dans le SR réagissent avec le CO_2 jusqu'à ce qu'ils soient tous carbonatés.
- Le pH initial de la solution de SR est lié au degré de carbonatation de ce dernier. Plus le degré de carbonatation est élevé ($\text{SR}_{\text{CA}} > \text{SR}_{\text{CN}} > \text{SR}$), plus le pH d'équilibre dans cette première phase de dissolution est faible. Le SR totalement carbonaté présente un $\text{pH}=8$ en solution et est inerte en solution.
- La carbonatation est un facteur dominant de la réactivité du SR. Cette réactivité dépend de la nature des constituants et donc de fraction de la famille R_c contenue dans les granulats recyclés mais aussi de leur degré de carbonatation.
- Le sable de terre cuite est réactif en présence d'hydroxyde de calcium en solution. Sans CO_2 dans l'air et la solution, la terre cuite se dissout lentement et précipite sous la forme de silicates de calcium hydratés, d'aluminosilicates de calcium hydratés et d'aluminates de calcium hydratés. Au-delà de l'hydroxyde de calcium, les vitesses de réactions sont dépendantes de la surface spécifique de la terre cuite et de la proportion de SiO_2 et d' Al_2O_3 .
- Dans la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec le CO_2 , la réaction de carbonatation et la réaction pouzzolanique se produisent en même temps, mais lorsqu'il n'a plus de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, les produits de réaction pouzzolanique sont carbonatés pour former CaCO_3 .

Au final, les réactions de carbonatation du sable recyclé étudié semblent être majoritaires pour ce type de matériau. L'essai mis en œuvre ne permet pas de mettre en évidence une éventuelle réactivité hydraulique ou d'origine pouzzolanique résiduelle pour notre sable. L'objectif dorénavant est d'appréhender le phénomène de carbonatation sur le sable recyclé compacté dans un environnement donné et d'évaluer l'effet de celle-ci sur les propriétés physiques et mécaniques.

Références bibliographiques

- Auroy, Martin. 2014. Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires, 288.
- Baltakys, K, R Jauberthie, R Siauciunas, et R Kaminskas. 2007. Influence of modification of SiO₂ on the formation of calcium silicate hydrate. *Materials Science-Poland* 25[3], 663-70.
- Baur, Isabel, Peter Keller, Denis Mavrocordatos, Bernhard Wehrli, et C Annette Johnson. 2004. Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. *Cement and Concrete Research* 34[2], 341-48.
- Cizer, Özlem, Koen Van Balen, et Dionys Van Gemert. 2010. Competition between Hydration and Carbonation in Hydraulic Lime and Lime-Pozzolana Mortars. *Advanced Materials Research* 133-134, 241-46.
- Garcia-Diaz, Eric. 1995. Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites. Unpublished phdthesis, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- Gendron, Fabien. 2019. Carbonatation des matériaux cimentaires - Étude de la diffusion du CO₂. Unpublished Thèse de doctorat, La Rochelle Université.
- Glasser, FP. 1993. Chemistry of cement-solidified waste forms. *Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Form*, R.D. Spencer (Ed.) édition.
- Hampson, CJ, et JE Bailey. 1983. The microstructure of the hydration products of tri-calcium aluminate in the presence of gypsum. *Journal of Materials Science* 18[2], 402-10.
- Lagerblad, Björn. 2005. Carbon dioxide uptake during concrete life cycle. : State of the art.
- Lea's. 2004. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete - 4th Edition*. <https://www.elsevier.com/books/leas-chemistry-of-cement-and-concrete/hewlett/978-0-7506-6256-7>.
- Makani, Abdelkadir. 2011. Influence de la nature minéralogique des granulats sur le comportement mécanique différé des bétons. Unpublished These de doctorat, Toulouse, INSA.
- Marty, Nicolas CM, Francis Claret, Arnault Lassin, Joachim Tremosa, Philippe Blanc, Benoit Madé, Eric Giffaut, Benoit Cochevin, et Christophe Tournassat. 2015. A database of dissolution and precipitation rates for clay-rocks minerals. *Applied Geochemistry* 55. *Geochemical Speciation Codes and Databases*, 108-18.
- Massazza, Franco. 1998. Pozzolana and Pozzolanic Cements, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier, p. 471-635.
- McCarter, WJ, et D Tran. 1996. Monitoring pozzolanic activity by direct activation with calcium hydroxide. *Construction and Building Materials* 10[3], 179-84.
- Morandau, Antoine. 2013. Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite. Unpublished Ph.D. Thesis, Université Paris-Est, Paris, France.
- Nishikawa, T, K Suzuki, S Ito, K Sato, et T Takebe. 1992. Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cement and Concrete Research* 22[1], 6-14.

- Parkhurst, David L, et CAJ Appelo. 1999. *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations* Unpublished USGS Numbered Series. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Vol. 99-4259. Water-Resources Investigations Report. U.S. Geological Survey.
- Parkhurst, David L, et CAJ Appelo. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.
- Sánchez de Rojas, MI, F Marín, J Rivera, et M Frías. 2006. Morphology and Properties in Blended Cements with Ceramic Wastes as a Pozzolanic Material. *Journal of the American Ceramic Society* 89[12], 3701-5.
- Souchu, AuthorPhilippe. 2009. Hydratation du ciment Portland. Site documentaire du Lerm.
- Suzuki, Kazutaka, Tadahiro Nishikawa, et Suketoshi Ito. 1985. Formation and carbonation of C-S-H in water . *Cement and Concrete Research* 15[2], 213-24.
- Thiery, Mickaël. 2005. Modelling of atmospheric carbonation of cement based materials considering the kinetic effects and modifications of the microstructure and the hydric state. Unpublished phdthesis, Ecole des Ponts ParisTech.
- Vegas, I, JA Ibañez, A Lisbona, A Sáez de Cortazar, et M Frías. 2011. Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections. *Construction and Building Materials* 25[5], 2674-82.
- Villain, Géraldine, Mickaël Thiery, et Gérard Platret. 2007. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research* 37[8], 1182-92.
- Walker, R, et S Pavía. 2011. Physical properties and reactivity of pozzolans, and their influence on the properties of lime–pozzolan pastes. *Materials and Structures* 44[6], 1139-50.
- Zhang, Yilun, Bin Hu, Yanguo Teng, Kevin Tu, et Chen Zhu. 2019. A library of BASIC scripts of reaction rates for geochemical modeling using phreeqc. *Computers & Geosciences* 133, 104316.

Chapitre 4 Sable Recyclé Compacté (SRC) et méthodes de caractérisation

Table des matières

CHAPITRE 4	SABLE RECYCLÉ COMPACTÉ (SRC) ET MÉTHODES DE CARACTÉRISATION	129
1	INTRODUCTION	131
2	PROTOCOLE DE FABRICATION DES ÉPROUVETTES DE SRC	132
2.1	FABRICATION DES ÉPROUVETTES CYLINDRIQUES DE SRC	132
2.2	CAS PARTICULIER DES ÉPROUVETTES $\Phi 1H1$	134
3	FABRICATION DES ÉPROUVETTES DE SABLE COMPACTÉ (SRC)	134
4	PROGRAMME EXPÉRIMENTAL DÉTAILLÉ	136
5	MÉTHODES DE CARACTÉRISATION DES ÉPROUVETTES DE SRC	139
5.1	CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X	139
5.2	SUIVI DE MASSE	150
5.3	PROFONDEUR DE CARBONATATION X_c	151
5.4	DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DU CO_2	154
5.5	DÉTERMINATION NUMÉRIQUE DE LA DIFFUSIVITÉ EFFECTIVE DU CO_2	158
5.6	DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN CO_2 FIXÉ PAR ATG	159
5.7	MÉTHODE NON DESTRUCTIVE : ONDES ULTRASONORES	160
5.8	MÉTHODE DESTRUCTIVE : RÉSISTANCE EN COMPRESSION AXIALE	161
6	CONCLUSION	162
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	164

1 Introduction

Ce quatrième chapitre a pour objectif de présenter l'investigation expérimentale menée sur les éprouvettes de sable recyclé compacté. Contrairement aux matériaux naturels, les granulats recyclés sont des matériaux complexes, variables en fonction des déchets entrants sur les plateformes de recyclage et poreux compte tenu de la présence très majoritaire de béton de démolition. Tous ces paramètres réunis complexifient grandement toutes les démarches expérimentales menées sur les granulats recyclés pour un usage dans les travaux publics (terrassement, remblais et structure routière). L'intérêt d'utiliser des granulats recyclés sur chantier n'est plus à démontrer tant du point de vue technico-économique qu'environnemental. Par analogie avec les normes pour les granulats naturels, des guides techniques préconisent des règles de fabrication, de caractérisation et de mise en œuvre pour ces matériaux alternatifs. Même si ces guides techniques participent grandement à la valorisation de ces matériaux au profit de la limitation dans l'exploitation de granulats naturels, ces guides doivent évoluer car ils ne prennent pas en compte le potentiel réactif lié à la composition de ces matériaux. De nombreuses études issues de la littérature et des travaux de recherche menés au LaSIE (chapitre 1) font état d'une réactivité au cours du temps pour des matériaux recyclés compactés. Si qualitativement, on s'accorde à penser que le ciment anhydre résiduel présent dans les granulats de béton de démolition réagit. La réactivité pouzzolanique des granulats de terre cuite est aussi un paramètre important à ne pas négliger tout comme la carbonatation résiduelle des granulats de béton de démolition (chapitre 3). Ainsi, l'objectif de ce chapitre 4 est de présenter la démarche expérimentale construite pour étudier l'effet des changements hydriques et de la carbonatation de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique sur des éprouvettes de sable compacté afin de mettre en perspective chacune d'entre elle sur les propriétés **mécaniques** (et donc géotechniques) et **environnementales** (i.e. séquestration du CO₂).

Cette étude expérimentale est conduite exclusivement en laboratoire. Il a fallu faire le choix de travailler non pas sur des graves recyclées, classiquement utilisées sur chantier, mais plutôt sur une fraction sableuse et ceci pour au moins deux raisons. Tout d'abord, la fraction fine des graves recyclées renferme plus de granulats de béton de démolition que les fractions grossières. La réactivité potentielle y est donc plus élevée. Ensuite, travailler sur la fraction sableuse permet de réduire la taille des éprouvettes à tester, d'un moule Proctor (2297 cm³) à un moule d'environ 100 cm³ soit plus de 20 fois moins. L'expérimentation est donc moins chronophage et les résultats plus nombreux, donc plus représentatifs et plus fiables.

En résumé, ce chapitre s'articule autour de deux axes : 1. Présentation du protocole de fabrication des SRC et des modes de conservation ; 2. Méthodes de caractérisation.

2 Protocole de fabrication des éprouvettes de SRC

Pour les différentes analyses prévues dans cette campagne expérimentale, trois types d'éprouvettes cylindriques de Sable Recyclé Compacté (SRC) ont été fabriquées soit : des éprouvettes $\phi 5 \times h 5$ cm (notés $\phi 5H5$), $\phi 5 \times h 2$ cm (notés $\phi 5H2$), et des $\phi 1 \times h 1$ cm (notés $\phi 5H1$).

2.1 Fabrication des éprouvettes cylindriques de SRC

Les éprouvettes de dimensions $\phi 5 \times h 5$ cm (soit $V_t = 98,2 \text{ cm}^3$) et $\phi 5 \times h 2$ cm (soit $39,3 \text{ cm}^3$) ont été fabriquées à l'aide d'un moule en acier et d'une presse hydraulique d'une capacité maximale de 100 kN. La procédure appliquée s'inspire de la norme NF EN 13286-53 [NF EN 13286-53, 2005] relative aux traitements des sols au liant hydraulique routier. Des éprouvettes de dimensions $\phi 1 \times h 1$ cm ont été réalisées à l'aide d'un moule en plastique PLA (acide polylactique) fabriqué par impression 3D (Figure 4-1).

Selon la norme NF EN 13286-53, l'effort de fermeture appliqué par le piston doit être limité à 3 MPa, soit 5,89 kN pour une éprouvette de 5 cm de diamètre. Dans notre cas, cet effort de fermeture limite a été toujours dépassé afin d'atteindre les objectifs de compacité (cf. section 3).

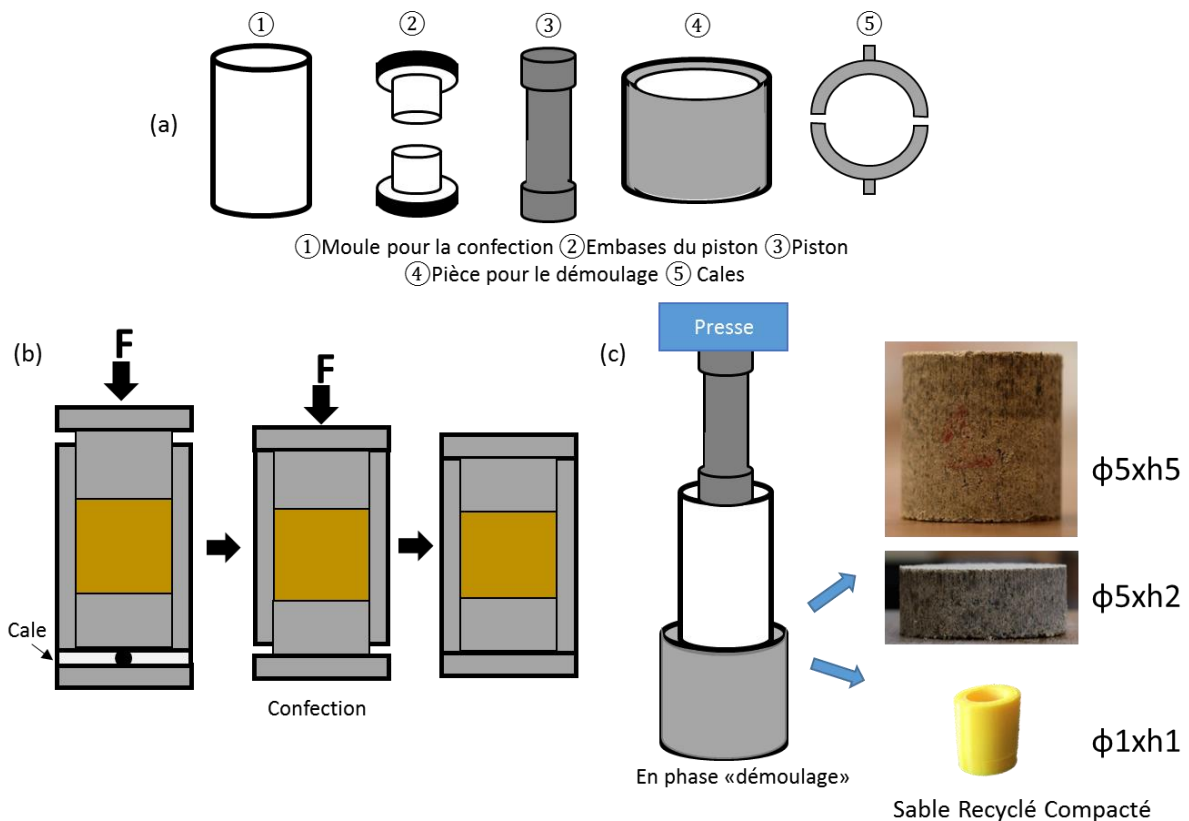


Figure 4-1 : (a) Pièces nécessaires à la confection, (b) étape de confection des éprouvettes, (c) démoulage des éprouvettes

La fabrication d'une éprouvette de SRC suit selon le protocole suivant :

1. Une masse de SR pré-séchée et maintenue à température ambiante (m_s) et une masse d'eau ajoutée (m_{ea}) ont été pesées séparément à l'aide d'une balance avec une précision de 0,01 g.
2. Le SR et l'eau ont été malaxés jusqu'à ce que le mélange soit homogène visuellement (deux minutes en moyenne).
3. Une paire de cales d'espacement amovibles a été introduite entre l'embase du piston inférieur et le corps du moule pour réaliser un compactage double effet (Figure 4-1 (a)).
4. Le mélange a été introduit dans le moule en trois couches. Chaque couche a été damée 10 fois manuellement par le piston.
5. L'embase supérieure a été insérée dans le moule.
6. L'ensemble a été ensuite placé entre les deux platines de la presse. Une pression a été appliquée sur l'embase supérieure à la vitesse de 2 mm/s jusqu'à ce que le corps du moule soit bien en contact avec l'embase supérieure (Figure 4-1 (b)).
7. La paire de cales a été retirée pour terminer le compactage. Lorsque le corps du moule a été en contact avec l'embase inférieure, la presse a été arrêtée. La Figure 4-2 donne un exemple de courbes de l'effort de fermeture en fonction du déplacement pendant la fermeture du moule (Figure 4-1 (b)).

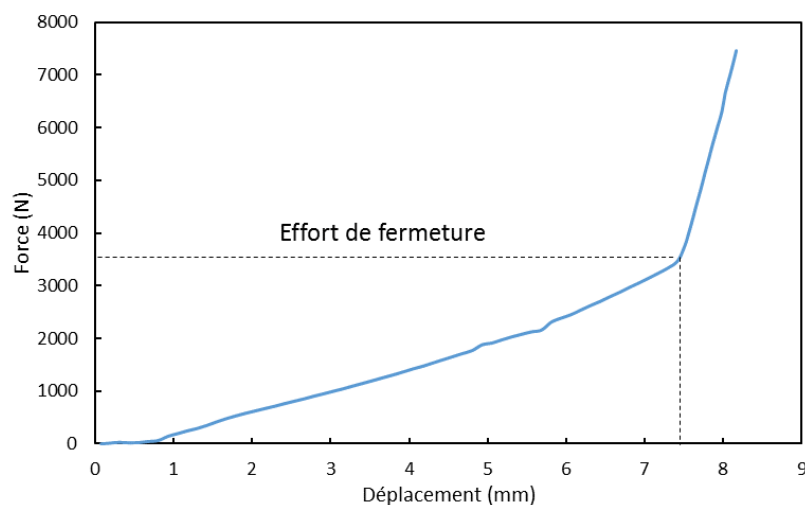


Figure 4-2 : Exemple d'une courbe de l'effort de fermeture en fonction du déplacement pendant la fermeture du moule

8. Immédiatement après le compactage, les deux embases du piston ont été enlevées. Puis le moule a été placé sur une pièce de démoulage sous la presse (Figure 4-1 (c)).
9. L'éprouvette a été extrudée lentement par le piston avec la vitesse de 2 mm/s de la presse.
10. L'éprouvette a été numérotée et pesée afin d'avoir la masse initiale noté m_i .
11. La masse volumique apparente sèche (ρ_d') est calculée à partir de la masse de SR sec (m_s'), masse sèche soustraite de la teneur eau contenue dans les grains à température ambiante, soit $w_{ei}=1\%$ (voir chapitre 2). La compacité réelle ($C_{réelle}$) est déduite de la masse volumique apparente sèche et de la masse volumique réelle du SR.

$$m'_s = \frac{m_s}{(1 + w_{ei})} \quad 4-1$$

$$\rho'_d = \frac{m'_s}{V_t} \quad 4-2$$

$$C_{réelle} = \frac{\rho'_d}{\rho_s} \quad 4-3$$

2.2 Cas particulier des éprouvettes $\phi 1H1$

Des éprouvettes de SRC ont été spécialement conçues pour les analyses tomographiques. Le meilleur compromis entre la précision de la résolution et la représentativité du volume compte tenu de la granulométrie du SR semble être des éprouvettes $\phi 1H1$ de SRC tamisé à 3 mm pour une résolution de $5,5 \times 5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^3/\text{voxel}$.

Contrairement aux deux autres types d'éprouvettes, les SR 0/3 ont été compactés dans des moules en plastique spécialement imprimés pour ce test (Figure 4-3). Les échantillons de SRC n'ont pas été démoulés mais sont restés piston ouvert pendant toute la durée de conservation.

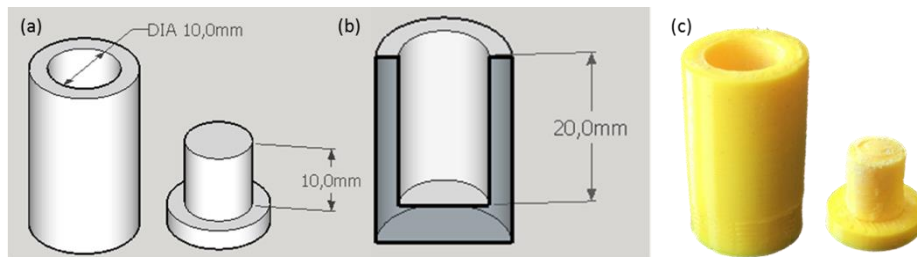


Figure 4-3 : (a) Schéma du moule et embase (piston) pour la confection de SRC $\phi 1H1$; (b) hauteur du moule ; (c) Photographie d'un moule en PLA obtenu par impression 3D

3 Fabrication des éprouvettes de sable compacté (SRC)

Lors de l'essai Proctor sur le SR (chapitre 2), il n'a pas été possible de déterminer l'optimum Proctor ni la masse volumique sèche maximale. Nous avons alors choisi de fixer la compacité des éprouvettes de SRC en fonction d'un objectif de résistance à la compression axiale non confinée égal à 1 MPa. Cette résistance correspond à la valeur minimale préconisée par la norme NF P 94-102-1 et par le guide technique « Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques : application à la réalisation des remblais et des couches de forme » pour satisfaire un critère de traficabilité d'une couche de forme compactée et traitée au Liants Hydrauliques Routiers (LHR) [NF P94-102-1, 2001; LCPC et SETRA, 2000]. Après de multiples tentatives, la compacité minimale qui respecte ce critère mécanique de 1 MPa quelle que soit la teneur en eau inter-granulaire w_{ig} (entre 0 et 10,84%) est de

0,69 (Figure 4-4). À noter que cette compacité est très proche de celle calculée lors de l'essai Proctor, soit 0,67 pour une masse volumique sèche apparente moyenne de 1,66 g/cm³.

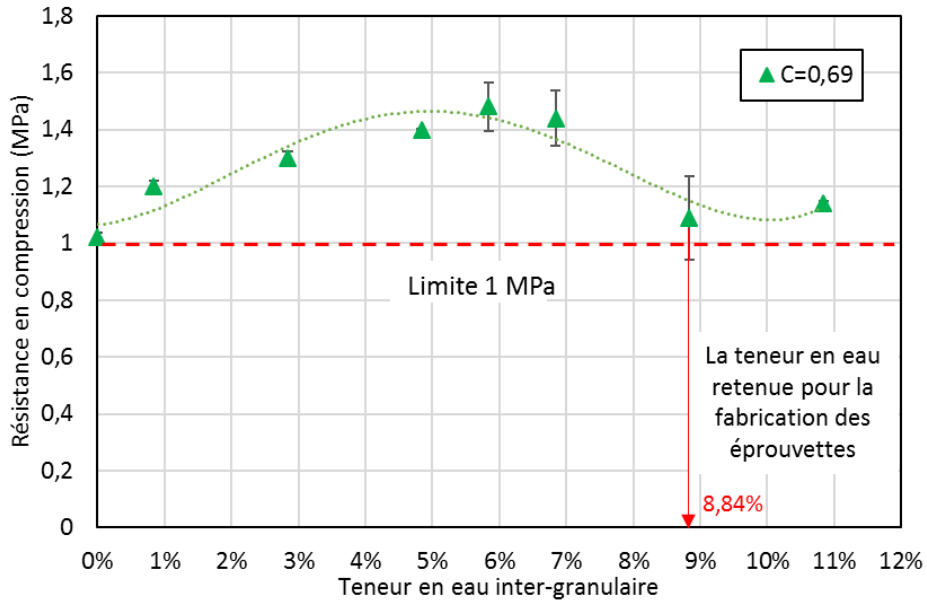


Figure 4-4 : Résistance en compression en fonction de la teneur en eau inter-granulaire pour une compacité constante de 0,69

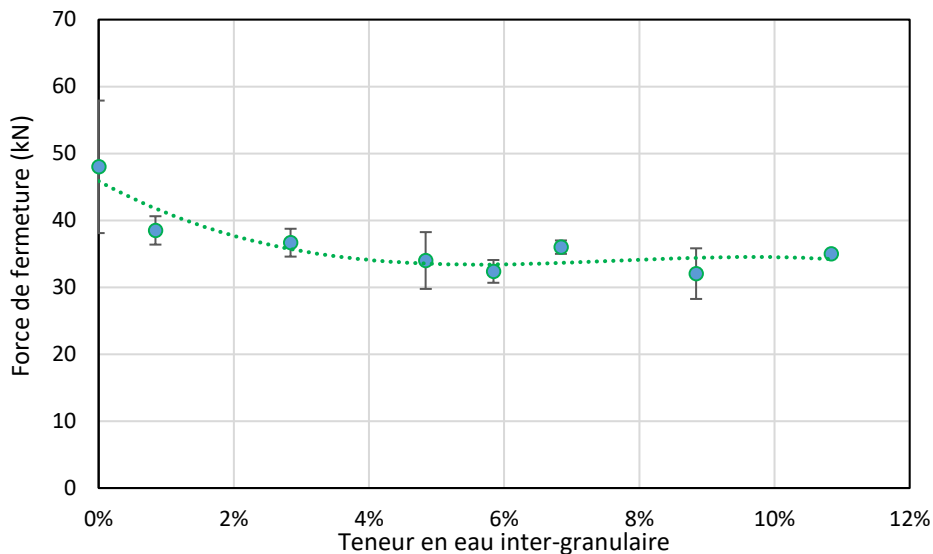


Figure 4-5 : Force de fermeture en fonction de la teneur en eau inter-granulaire pour une compacité constante de 0,69

Les résultats présentés dans la Figure 4-4 mettent en évidence l'effet de la cohésion capillaire sur les résistances mécaniques en compression. La courbe présente un optimum de la résistance mécanique en compression pour une teneur en eau inter-granulaire de 5,8%. Avec une teneur en eau inter-granulaire nulle, la résistance correspond à la cohésion apparente (grain à grain). Sur Figure 4-5, on constate que la force de fermeture est constante sur toute plage de teneur en eau hormis à 0%. On peut considérer que tous les grains ont subi le même arrangement granulaire. L'évolution des résistances mécaniques en compression n'est donc pas fonction de l'effort appliqué.

Chapitre 4 : Sable Recyclé Compacté (SRC) et méthodes de caractérisation

Dans la première phase, avant l'optimum, l'ajout d'eau s'accompagne d'une augmentation des forces capillaires [Ma et al., 2018; Soulié, 2005] et donc de la cohésion. Lorsque l'on dépasse l'optimum, l'ajout d'eau entraîne la saturation de certains pores ce qui a pour conséquence une diminution des forces capillaires et donc de la cohésion du matériau et se traduit donc par une diminution de la résistance en compression mesurée.

Ces résultats montrent qu'il existe une plage de teneur en eau optimale (entre 5 et 7%) maximisant la résistance mécanique en compression initiale. Nous avons donc retenu pour l'ensemble des éprouvettes une compacité de 0,69 et une teneur en eau ajoutée de $w_{ea}=10\%$, ce qui correspond à une teneur en eau inter-granulaire (w_{ig}) de 8,84% après 15 minutes (temps de fabrication).

Pour chaque dimension de SRC, les paramètres réels des d'échantillons de SRC sont donnés dans le Tableau 4-1.

Tableau 4-1 : Compositions des trois types de SRC confectionnés

Éprouvette	V_t (cm ³)	V_v (cm ³)	V_s (cm ³)	m_s (g)	w_{eg} (%)	w_{ea} (%)	w_{ig} (%)
$\phi 5H5$	98,17	30,76	67,41	170,25	11	10	8,84
$\phi 5H2$	39,27	12,31	26,96	68,10			
$\phi 1H1$	0,79	0,25	0,54	1,36			

Afin de vérifier la compacité des éprouvettes après confection, on mesure la hauteur des trois premières éprouvettes ($H_{réelle}$) utilisant un pied à coulisse. Le Tableau 4-2 présente les résultats des paramètres réels des d'échantillons de SRC $\phi 5H5$ et $\phi 5H2$. L'homogénéité des résultats valide la méthode de fabrication et les compacités sont très proches de la compacité visée. m'_s est la masse du matériau sec sans la teneur en eau initiale.

Tableau 4-2 : Compacité des éprouvettes après compactage

Éprouvette	Nombre d'éprouvettes	m'_s (g)	$H_{réelle}$ (cm)	$V_{réelle}$ (cm ³)	$C_{réelle}$ (-)	Porosité moyenne (%)
$\phi 5H5$	252	168,54	5,00±0.01	98,22	0,686	31,4%
$\phi 5H2$	36	67,41	2,01±0.01	99,35	0,684	31,6%
$\phi 1H1$	2	1,36	1,017±0.004	0,799	0,681	31,9%

4 Programme expérimental détaillé

Plus de 300 éprouvettes de SRC ont été confectionnées et placées après compactage dans quatre enceintes climatiques (Tableau 4-3) pendant 1 an et demi au maximum. Trois enceintes dites de

« carbonatation naturelle » à différentes humidités relatives servent à matérialiser un environnement sec (HR 53%), un environnement très humide (HR 95%) et enfin un environnement à priori favorable à la carbonatation naturelle (HR 65%). Dans une quatrième enceinte dite de « carbonatation accélérée », la concentration en CO₂ est augmentée de ~ 0,05% à 3% dès lors que la masse des éprouvettes de SRC est stabilisée. Un ventilateur est fixé en haut de l'enceinte pour assurer l'homogénéisation de l'air ambiant, dont l'humidité relative est fixée par ailleurs à 65% (Figure 4-6).

Les humidités relatives dans les enceintes sont contrôlées par des solutions salines saturées avec du nitrate de magnésium pour 53,5% d'HR, du nitrate d'ammonium pour 65% d'HR et de l'eau déminéralisée pour 95% d'HR. Les humidités relatives ont été relevées tout au long de l'étude et annexées à ce manuscrit (Annexe 2).

Tableau 4-3 : Conditions de conservation des éprouvettes de SRC

Conditions	Désignation	HR (%)	Concentration en CO ₂
Carbonatation naturelle (a)	53Nat	53,5 ±5	~ 0,05%
	65Nat	65 ±5	
	95Nat	95 ±5	
Carbonatation accélérée (b)	65Acc	65 ±5	0,05% puis 3%

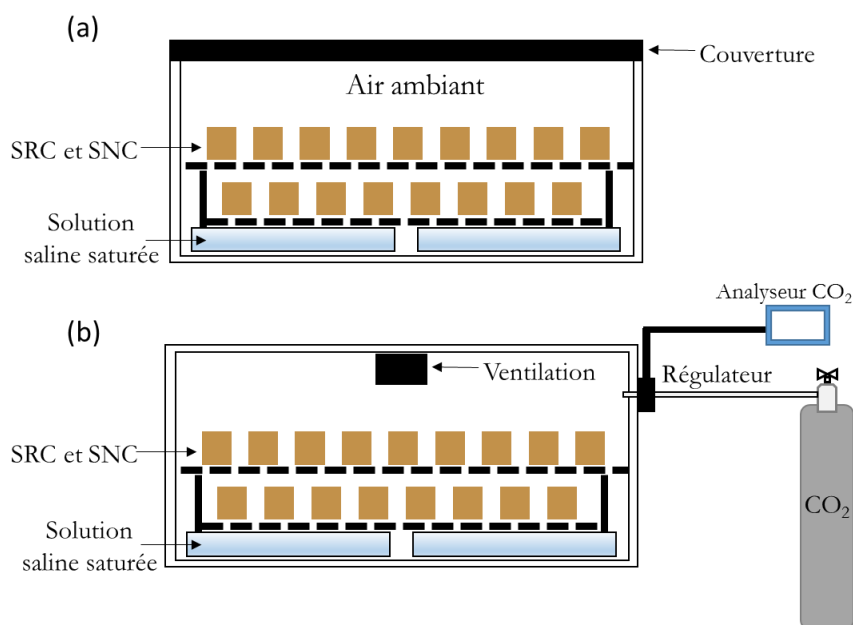


Figure 4-6 : Schémas des enceintes climatiques, (a) carbonatation naturelle, (b) carbonatation accélérée

Le Tableau 4-3 et la Figure 4-7 présentent l'ensemble du programme expérimental effectué sur les éprouvettes de SRC. Pour chaque type d'essai, le nombre et les dimensions d'éprouvettes ainsi que leur mode de conservation y sont précisés.

Tableau 4-4 : Échantillons et modes de conservation

Essais	Quantité/nombre d'éprouvettes/échéance	Éprouvettes testés	Conservations	HR (%)
Suivi de masse	Toutes			
Résistances en compression axiale	3			53 Nat
ATG	150 mg	SRC (φ5H5)	Carbonatation naturelle et accélérée	65 Nat 65 Acc
Ondes ultrasonores	3			95 Nat
Profondeur de carbonatation	3			
				53 Nat
Diffusion CO ₂	3	SRC (φ5H2)	Carbonatation naturelle et accélérée	65 Nat 65 Acc
				95 Nat
Tomographie	1	SRC (φ1H1)	Carbonatation naturelle	53 Nat
	1			95 Nat

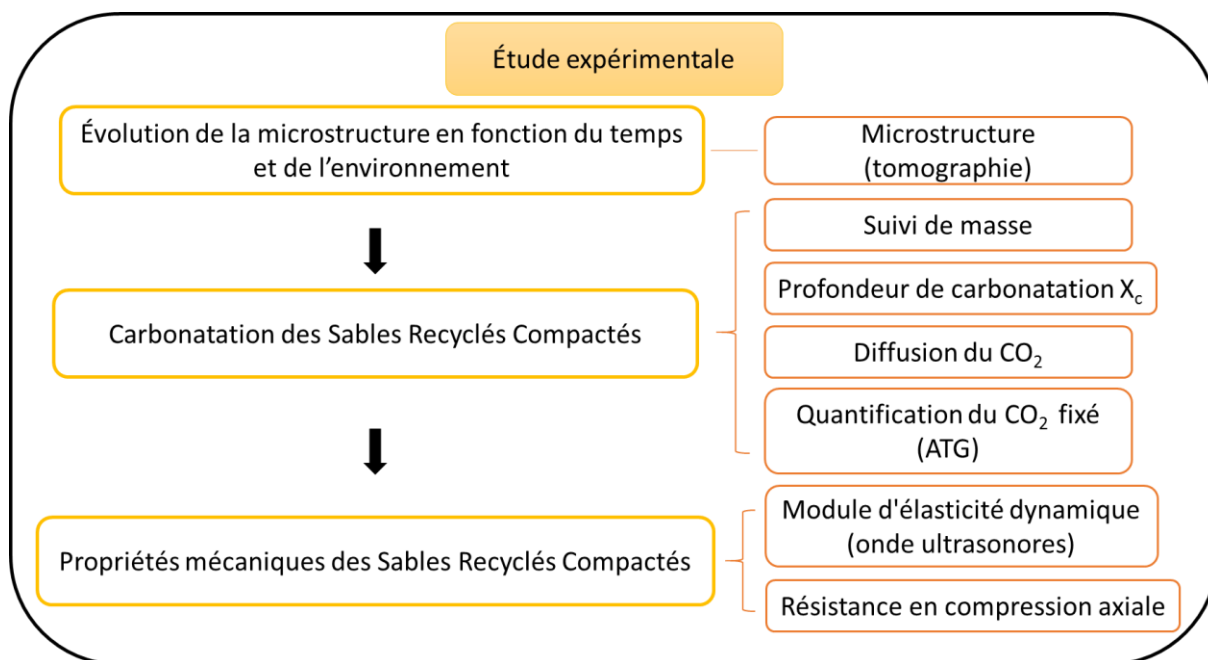


Figure 4-7 : Synopsis de l'étude expérimentale

Dans cette étude expérimentale, il est question d'étudier la réactivité des granulats recyclés compactés en fonction du temps et de l'environnement dans lesquels ils sont placés. Pour mettre en évidence les phénomènes réactionnels d'hydratation, séchage ou encore de carbonatation, nous avons mené de front deux démarches : l'une à l'échelle microscopique via l'analyse d'images tomographiques et l'autre à l'échelle macroscopique par des analyses d'ondes ultrasonores et d'essais mécaniques en compression. Compte tenu des résultats présentés dans le chapitre 3, nous avons spécifiquement focalisé cette étude sur la carbonatation des éprouvettes de SRC. Ce chapitre présente ci-après dans le détail les méthodes d'analyses employées pour la caractérisation des éprouvettes de SRC.

5 Méthodes de caractérisation des éprouvettes de SRC

5.1 Caractérisation de la microstructure par tomographie aux rayons X

5.1.1 Principe de la tomographie aux rayons X

La tomographie aux rayons X est une méthode permettant de visualiser la structure 3D interne des matériaux. Elle peut permettre de suivre l'évolution de la microstructure interne des éprouvettes en fonction du temps [Bernard et al., 2005]. La Figure 4-8 illustre le principe de la tomographie aux rayons X. L'éprouvette est placée sur une platine rotative dans la trajectoire d'un faisceau de rayons X. Une partie des rayons X est absorbée tandis qu'un scintillateur convertit les rayons X transmis en lumière visible. Cette série d'images d'absorption de rayons X est enregistrée en 2D.

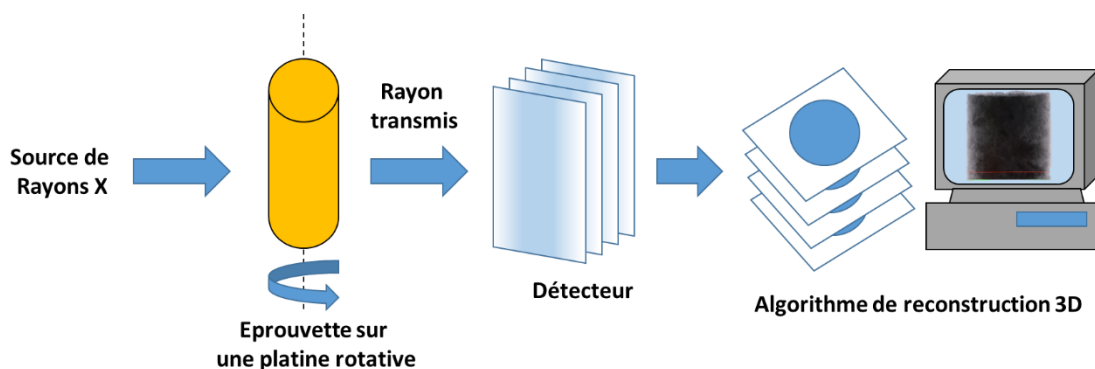


Figure 4-8 : Principe de la tomographie aux rayons X

L'atténuation des rayons X transmis dépend du coefficient linéaire d'absorption μ (m^{-1}) et de l'épaisseur x (m) du matériau. L'intensité du faisceau transmis est exprimée selon la loi de Beer (équation 4-4), illustrée par la Figure 4-9. Cette équation peut être modifiée afin de faire apparaître le coefficient massique d'absorption $\frac{\mu}{\rho}$ (équation 4-5).

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

4-4

$$I_x = I_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho x}$$

4-5

Avec I_0 : intensité incidente (W.m^{-2}),

I_x : intensité transmise (W.m^{-2}),

$\frac{\mu}{\rho}$: coefficient massique d'absorption (coefficient d'atténuation), souvent exprimé en cm^2/g .

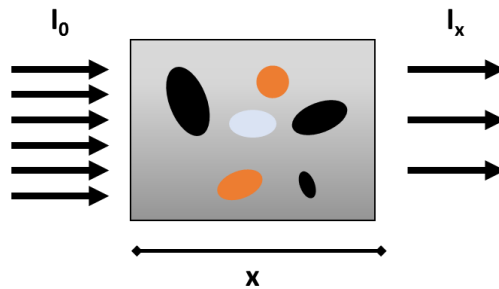


Figure 4-9 : Transmission des rayons X dans un matériau d'épaisseur x

Le coefficient d'atténuation μ/ρ dépend du matériau traversé et de l'énergie des photons E . Un détecteur (une caméra CCD (Charged Coupled Device) ou CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)) est placé dans l'axe du faisceau, derrière le matériau à analyser (Figure 4-9). Il enregistre la lumière qui correspond à une projection de l'échantillon pour des positions (entre 0 et 2π). L'ensemble de projections 2D est utilisé pour reconstruire une image 3D de l'échantillon [Salvo et al., 2010] par transformée de Radon inverse [Thiery, 2013]. Les projections correspondent aux mesures en une ligne du détecteur pour un angle de projection Θ (Figure 4-10). La fonction 2D des coefficients d'atténuation $f(x,y)$ est déterminée par la transformée de Radon inverse suivante [Haus, 2012] :

$$p(u, \theta) = \int_{-\infty}^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} f(x, y) \cdot \delta(x \cos \theta + y \sin \theta - u) dx \right) dy$$

4-6

Avec $P(u, \Theta)$: projection sur une ligne du détecteur d'une section d'échantillon,

δ : distribution de Dirac.

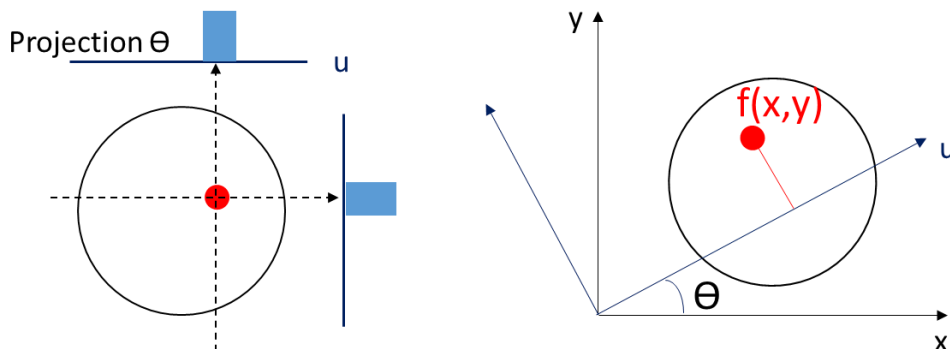


Figure 4-10 : Section reconstruite par la transformée de Radon inverse

5.1.2 Description du matériel et des conditions d'acquisition

Le scanner utilisé pour l'étude est un dispositif de tomographie (Phoenix X-ray v/tome/x s) de l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB) (Figure 4-11).

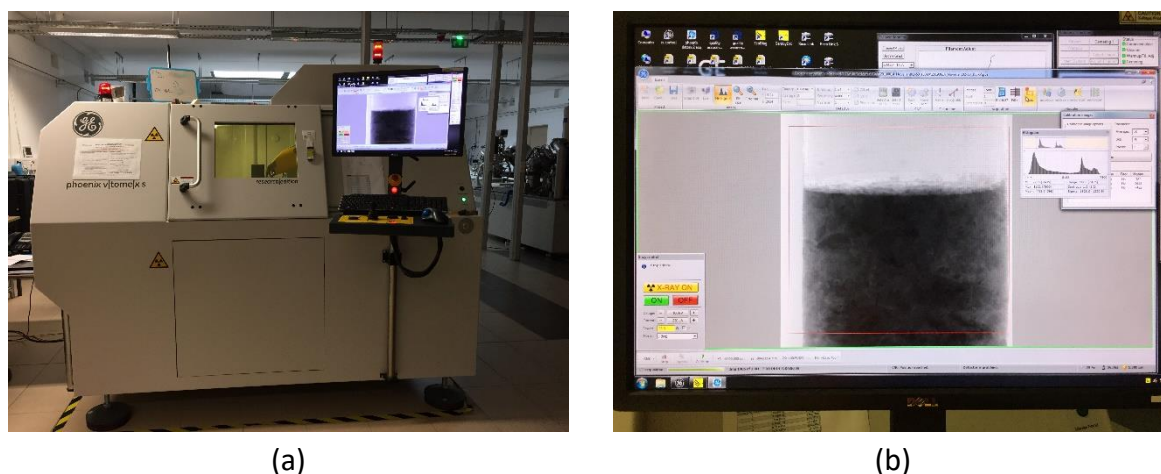


Figure 4-11 : (a) Un dispositif de tomographie au laboratoire ; (b) Échantillon est être en train de scanner

Ce tomographe est équipé d'une source de 180 kV, d'une cible de transmission en tungstène et d'un détecteur DRX250 de 2048X2048 pixels. La source fonctionne à une tension de 100kV et un courant de 230 μ A. Les projections de l'échantillon ont été effectuées à 1500 positions angulaires par rotation de 360° et un temps d'exposition de 1 seconde. Pour rappel, la taille d'un voxel est de 5,5 x 5,5 x 5,5 μ m³ pour un échantillon de 1 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur. Après reconstruction, l'image tridimensionnelle est de dimensions 2024 x 2024 x 2024 voxels, codée en entier 16 bits (soit une taille totale de 16 Go).

5.1.3 Choix des éprouvettes

Afin de limiter le nombre d'images et donc d'acquisitions à réaliser, seules les ambiances de conservation à 53% et 95% de HR ont été retenues. Les échéances choisies pour les acquisitions sont 0 (i.e. juste après fabrication), 15, 30 et 90 jours.

5.1.4 Objectifs et problématique

Notre objectif est de détecter d'éventuelles modifications de la microstructure ou de la nature des constituants qui résulteraient d'une hydratation (celle du ciment anhydre résiduel ou bien de la terre cuite), de la carbonatation ou du séchage.

L'ensemble des acquisitions tomographiques a été effectué dans les mêmes conditions. Malgré cette précaution, il n'est pas possible de comparer directement les différentes images d'une même éprouvette entre elles. Un prétraitement est nécessaire afin de corriger les histogrammes de niveau de gris des images d'une part et de les recalcr spatialement. Lors de l'analyse initiale des images, nous avons identifié les problèmes suivants :

1. Concernant les niveaux de gris, on remarque que les pics des histogrammes sont parfois décalés, ou que les niveaux de gris moyens correspondants à certaines zones de référence (fond, porte échantillon en plastique par exemple) varient légèrement. Ces variations peuvent être liées à plusieurs causes : tout d'abord la position des échantillons est variable d'un essai à l'autre, notamment le positionnement vertical. L'intensité du faisceau n'étant pas homogène, certaines zones (vers les extrémités) apparaissent plus sombres qu'au centre de l'image. Cela implique une variation spatiale et aussi au niveau de l'histogramme. Ensuite, il est possible que les paramètres de normalisation des valeurs d'absorption avant conversion en entier 16 bits varient légèrement d'une image à l'autre puisque les valeurs min et max peuvent varier. Nous ne maîtrisons pas cette étape qui est réalisée lors de la reconstruction.
2. Comme on l'a évoqué, la position des échantillons varie légèrement lors de la prise de vue. Il convient alors de recalibrer spatialement les images si l'on souhaite étudier les éventuelles variations de la microstructure.
3. Enfin, nous avons constaté une modification de la structure des échantillons au cours du temps liée au déplacement des grains lors des manipulations des éprouvettes et notamment du transport jusqu'à Bordeaux (certaines éprouvettes ont voyagé par colis postal). Cela rend très difficile toute étude sur les modifications spatiales locales de nos échantillons.

La visualisation, le traitement et l'analyse des images ont été réalisés à l'aide du logiciel d'analyse d'images ImageJ (Fiji) (<https://imagej.net/Fiji>) [Schindelin et al., 2012] et de programmes écrits en Python basé sur les bibliothèques scikit-image (<https://scikit-image.org/>), ITK [ITK Python Package], ainsi que des modules développés en interne au laboratoire.

5.1.5 Recalage spatial des images

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le faisceau de rayon X étant conique, les zones supérieures et inférieures de l'image apparaissent plus sombres et moins nettes. L'image complète est donc recadrée afin de supprimer ces effets de bord (Figure 4-12).

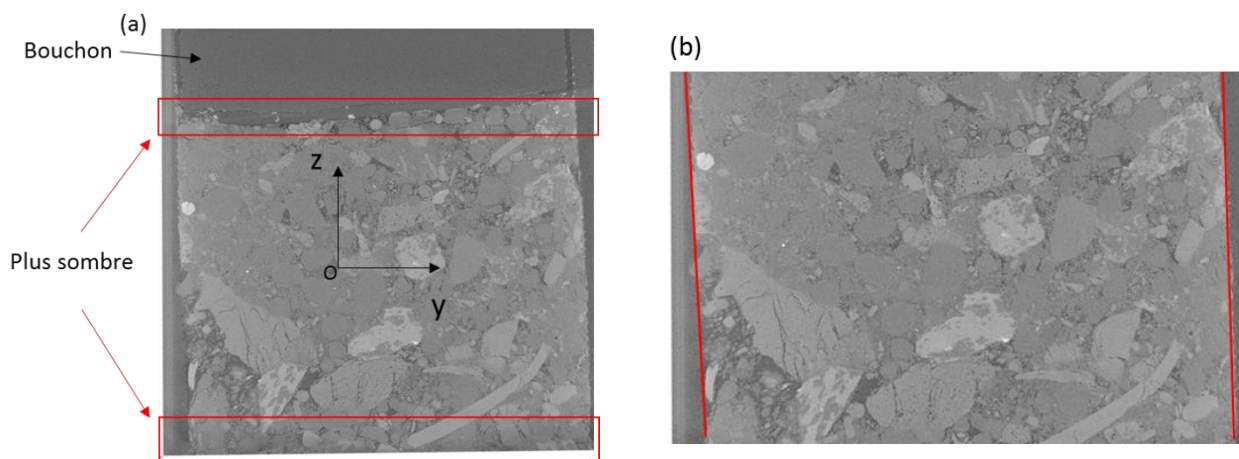


Figure 4-12 : (a) Coupe yOz ; (b) Image après recadrage (coupe selon yOz)

Comme on peut le constater sur la Figure 4-12, les images ne sont pas parfaitement alignées selon l'axe de l'éprouvette cylindrique (axe Oz). Dans les plans transverses (xOy), le centre de l'échantillon n'est pas localisé au même endroit selon les images. Le recalage des images consiste donc à aligner l'axe de l'éprouvette avec l'axe Oz des images et à recentrer le cylindre dans les plans transverses. Une dernière rotation autour de l'axe Oz permet enfin de superposer les images (Figure 4-13).

Afin d'aligner l'axe de l'éprouvette avec l'axe Oz de l'image, on calcule l'angle de désalignement α (Figure 4-13 (b)) :

$$\alpha = \arcsin\left(\frac{\sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{z_1 - z_2}\right) \quad 4-7$$

Où (x_1, y_1, z_1) et (x_2, y_2, z_2) sont les coordonnées du centre de l'éprouvette en haut et en bas de l'image.

Afin d'aligner l'axe de l'éprouvette avec l'axe Oz de l'image, on réalise une rotation de cet angle α autour de la droite perpendiculaire à l'axe de l'éprouvette Oz' et contenue dans le plan xOy (correspondant à l'axe Ox' sur la Figure 4-13 (a)).

Les centres des éprouvettes cylindriques sont ensuite tous positionnés au centre de l'image (Figure 4-13 (c)). On peut alors effectuer une rotation autour de l'axe des éprouvettes afin de superposer les différentes échéances (Figure 4-13 (d)). L'angle β de cette rotation est déterminé grâce à un ou plusieurs points de référence dans des coupes à une même hauteur z. Les images sont finalement recalées verticalement par une simple translation selon l'axe Oz.

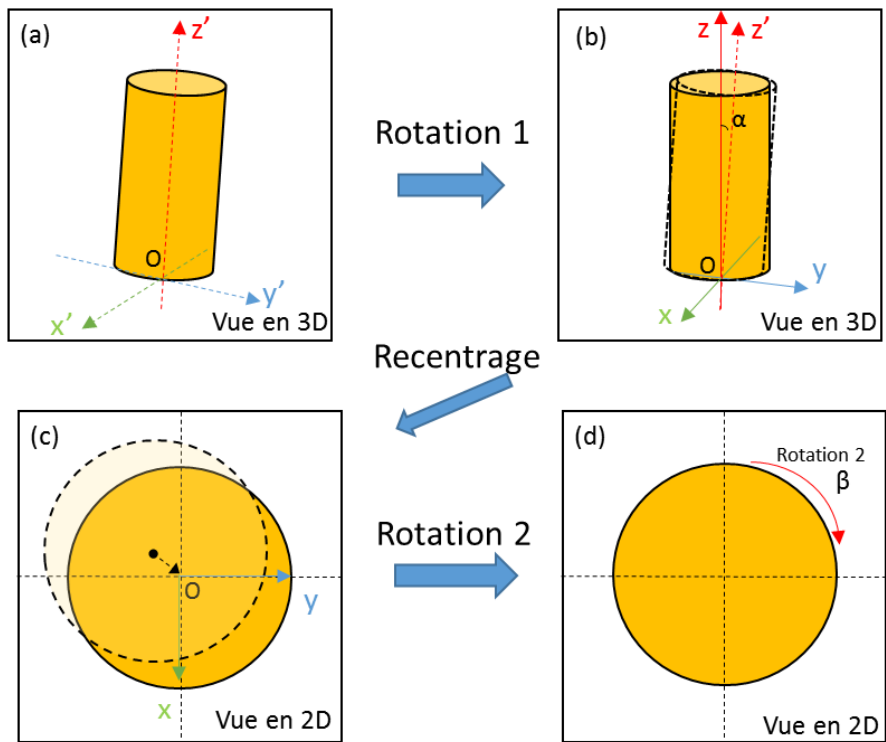


Figure 4-13 : Les étapes de décalage des images

Après avoir effectué ce recalage spatial, nous avons observé que l'épaisseur des différentes images ainsi que la position de certains grains avait varié entre les différentes prises de vue. Comme on l'a évoqué précédemment, ces modifications sont liées à la manutention et au transport des éprouvettes. Les dimensions des différentes images selon l'axe Oz sont données dans le Tableau 4-5. Les variations d'épaisseur observées sont au maximum de 44 pixels, soit 242 μm entre deux échéances pour l'échantillon HR95. La Figure 4-14 montre un exemple de comparaison de l'échantillon HR95 entre 0 jour et 30 jours sur une coupe à la même hauteur à partir du haut de l'échantillon. On observe de nombreuses différences entre ces deux échéances, notamment liées au déplacement des grains, qui rendent très délicate une étude des évolutions locales de la microstructure, malgré le recalage spatial effectué.

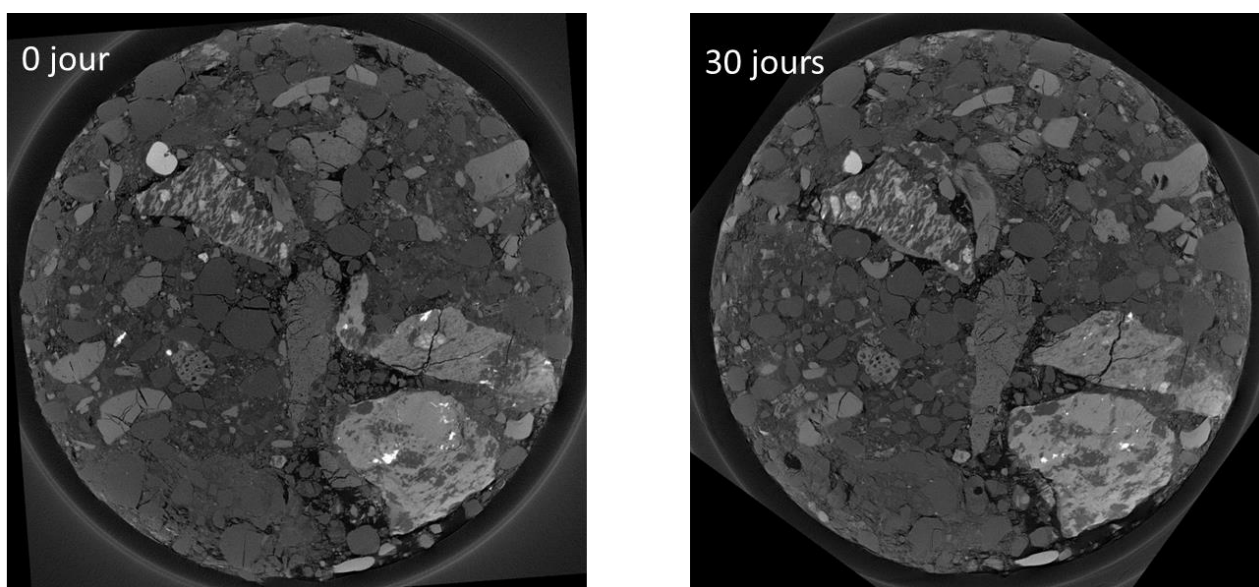


Figure 4-14 : Une comparaison de l'échantillon HR95 entre 0 jour et 30 jours sur une coupe à la même hauteur

Tableau 4-5 : Les dimensions des différentes images

Éprouvettes	Échéances (jours)	Dimension selon l'axe Oz (pixel)
53Nat	0	1001
	15	1000
	30	992
	90	1007
95Nat	0	1080
	15	1078
	30	1053
	90	1097

5.1.6 Recalage des histogrammes de niveau de gris

Les histogrammes de niveau de gris de l'échantillon représentent la répartition des pixels pour chaque valeur entre le noir (0) et le blanc (255).

Les histogrammes doivent être calculés uniquement sur les voxels de l'échantillon de SRC et non sur le moule plastique ou l'extérieur (Figure 4-15 et Figure 4-16). Les voxels qui n'appartiennent pas à l'échantillon de SRC sont donc masqués dans toute la suite de l'analyse. Un masque cylindrique centré sur le centre de l'échantillon est ainsi créé en estimant le rayon moyen selon Oz de l'échantillon. Les différents rayons mesurés sont présentés dans le Tableau 4-6. Les rayons mesurés sont très proches sauf pour l'image de l'éprouvette HR95 à 30 jours qui présente une différence de 30 pixels avec l'échéance suivante, soit 165 μm . Même si cela reste faible au regard de la dimension des images (env. 3,5%), cet écart est surprenant. Outre un éventuel artefact lors de l'acquisition qui n'a pas été confirmé, la différence pourrait être liée à la précision sur la détermination des paramètres des différentes transformations géométriques appliquées auparavant.

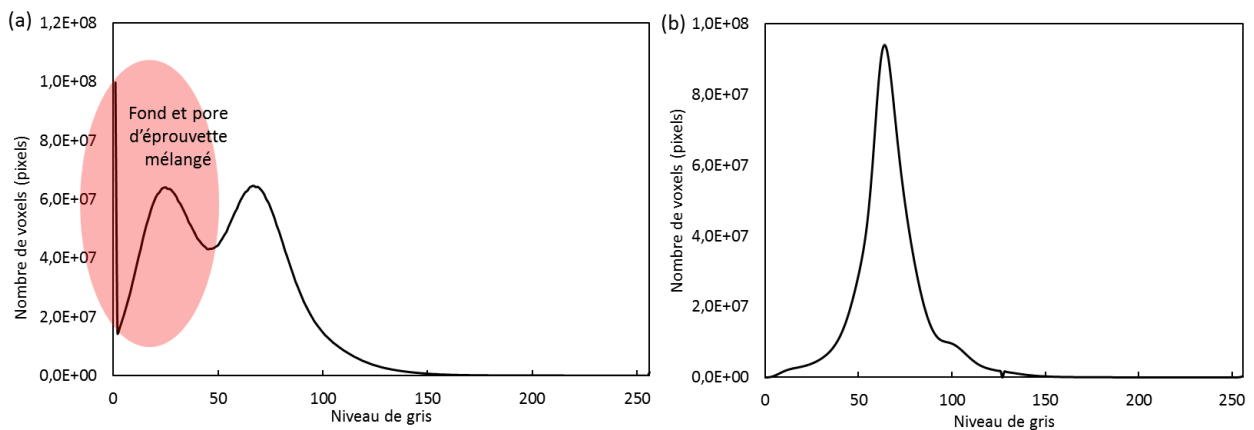


Figure 4-15 : L'histogramme en niveaux de gris sur une image : (a) avant et (b) après masquage du fond et du porte-échantillon

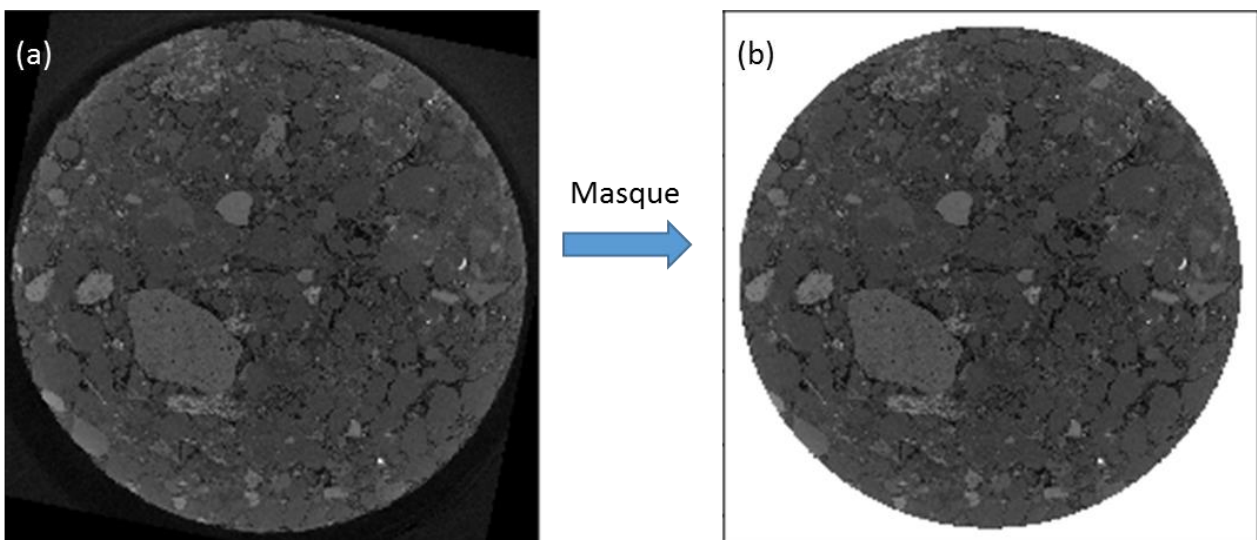


Figure 4-16 : (a) Image tomographique en 2D ; (b) Image après masquage

Tableau 4-6 : Rayons d'éprouvette pour chaque prise de vue

Éprouvettes	53Nat				95Nat			
	0	15	30	90	0	15	30	90
Échéances (jours)	0	15	30	90	0	15	30	90
Rayon (pixels)	870				880	870	850	880

Les histogrammes des deux échantillons pour les différentes échéances sont présentés sur la Figure 4-17. Comme on peut le constater, la dynamique de niveau de gris varie légèrement selon les images. Ces variations peuvent traduire une évolution du matériau au cours du temps, mais peuvent également être liées aux paramètres d'acquisition et de traitement qui ont déjà été évoqués (reconstruction, positionnement vertical). On observe que la position du pic principal ne semble pas suivre d'évolution particulière avec le temps. On peut alors supposer que la variation de sa position n'est pas liée à une évolution du matériau, mais uniquement aux différences liées à l'acquisition. La position du pic de la première échéance sera prise comme valeur de référence et les niveaux de gris des autres images seront modifiés de manière à faire correspondre leur pic respectif avec celui de la première échéance (Figure 4-17). Cela revient simplement à ajouter ou soustraire une valeur constante à l'ensemble des voxels d'une image.

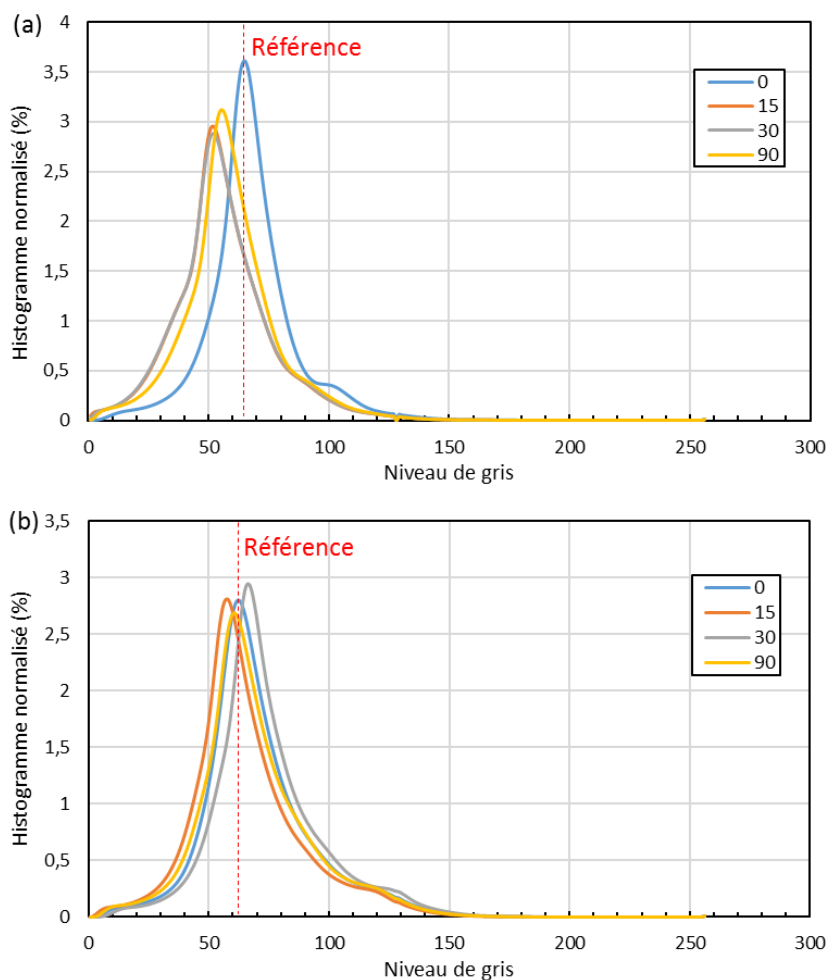


Figure 4-17 : Histogramme normalisé de niveau de gris avant recalage des images : (a) HR53 et (b) HR95

5.1.7 Filtrage

On constate que les images obtenues présentent un bruit qui se caractérise par des variations ponctuelles d'intensité dans des zones a priori homogènes de l'image. Afin de lisser l'image et de réduire le bruit, nous utilisons un filtre de diffusion anisotrope [Perona et Malik, 1990] qui permet de lisser l'image tout en conservant les contours des objets. La Figure 4-18 présente un exemple de filtrage sur une coupe de l'échantillon HR53. On constate une réduction significative du bruit dans les grains, associée à une bonne préservation des détails contrastés.

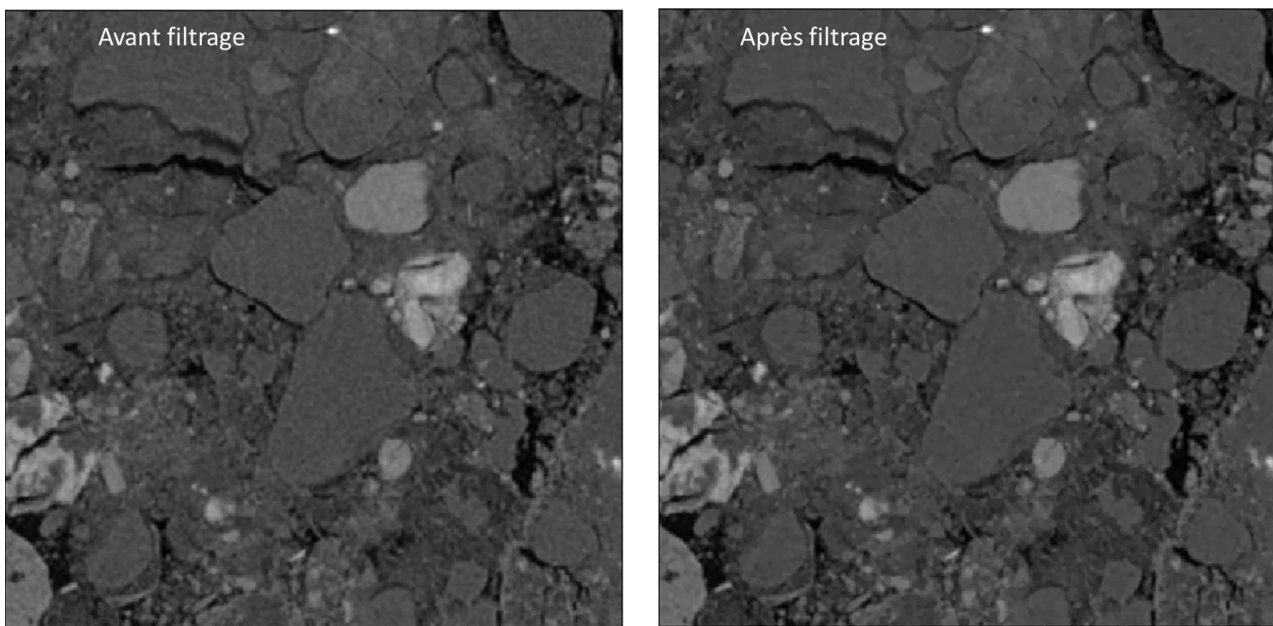


Figure 4-18 : coupe transverse sur un sous volume de l'échantillon 53Nat avant et après filtrage par diffusion anisotrope.

5.1.8 Segmentation

La segmentation est une opération qui vise à séparer les zones de l'image selon des critères choisis. Dans notre cas, on souhaite différencier les voxels de l'ensemble poral des voxels correspondant à la phase solide. Il est important de rappeler que seule la porosité de taille supérieure à la résolution de l'image ($5,5 \mu\text{m}$) est parfaitement identifiable. Pour la porosité de taille inférieure, la valeur de niveau de gris d'un voxel sera une moyenne pondérée de l'absorption du solide et de l'air. C'est le cas de la porosité intra-granulaire, mais aussi entre les plus petits grains ou au niveau de certaines fissures et des contacts grains-grains. La présence d'eau liquide augmente également le niveau de gris de la porosité. D'après nos observations sur les deux séries d'images, on n'identifie pas clairement de zones avec de l'eau dans les pores les plus gros. Par contre, comme on le verra par la suite, il est probable que l'eau soit localisée dans la porosité non résolue (intra et inter granulaire).

La porosité de taille supérieure à 5,5 μm peut être identifiée par un simple seuillage des niveaux de gris de l'image. La porosité moins bien résolue au niveau des fissures et des interfaces entre les grains est extraite par l'application d'un filtre « black top-hat¹ » multi-échelle [Soille, 2013], qui permet d'identifier des zones plus sombres que les voxels adjacents, de petite taille (de dimension inférieure ou égal à 7 voxels). L'image du « top-hat » est seuillée de manière à ne conserver que les zones les plus contrastées.

L'extraction de la porosité se fait à l'aide de 3 seuils S_i , qui sont déterminés visuellement et en s'aidant de l'histogramme. Par conséquent, cette détermination des seuils contient une part d'arbitraire.

On note I_0 l'image tomographique avant seuillage. On définit alors :

- S_1 : un seuil de niveaux de gris correspondant à la porosité bien résolue. L'image binaire obtenue est notée $I_1(x) = \{1 \text{ si } I_0(x) \leq S_1, 0 \text{ sinon}\}$.
- S_2 : un seuil du black top-hat conditionnel à l'image, pour extraire les zones sombres de l'image suffisamment contrastée. Si on note $BTH(I)$ le résultat du « black top-hat » alors on note $I_2(x) = \{1 \text{ si } BTH(x) \geq S_2, 0 \text{ sinon}\}$.
- S_3 : on applique un seuillage de l'image $BTH(I)$ conditionnellement à l'image initiale de manière à ne pas conserver les voxels qui ne correspondent manifestement pas à de la porosité. On note $I_3(x) = \{I_2(x) \text{ si } I_0(x) \geq S_3, 0 \text{ sinon}\}$ l'image obtenue.

L'image binaire I_b est finalement définie comme $I_b(x) = \max(I_1(x), I_3(x))$. Les valeurs des seuils retenus sont données dans le Tableau 4-7. La Figure 4-19 présente le résultat de la segmentation sur une coupe des deux échantillons, tandis qu'une visualisation 3D d'un sous volume de l'échantillon HR53 à 0 jour est présentée dans la Figure 4-20.

Tableau 4-7 : Valeurs du seuillage pour la segmentation d'image

Seuillage	53Nat				95Nat			
	0	15	30	90	0	15	30	90
Échéances (jours)								
S_1	44							
S_2	13		14		11	10	11	
S_3	63				60			

¹ Dans la morphologie mathématique, le Top Hat est une opération qui extrait de petits éléments et des détails d'images données. Dans une optique de segmentation d'image, cette opération permet d'ajuster les conditions d'éclairage non uniformes sur une image et de fournir une meilleure valeur de seuil pour séparer les objets [Soille, 2013].

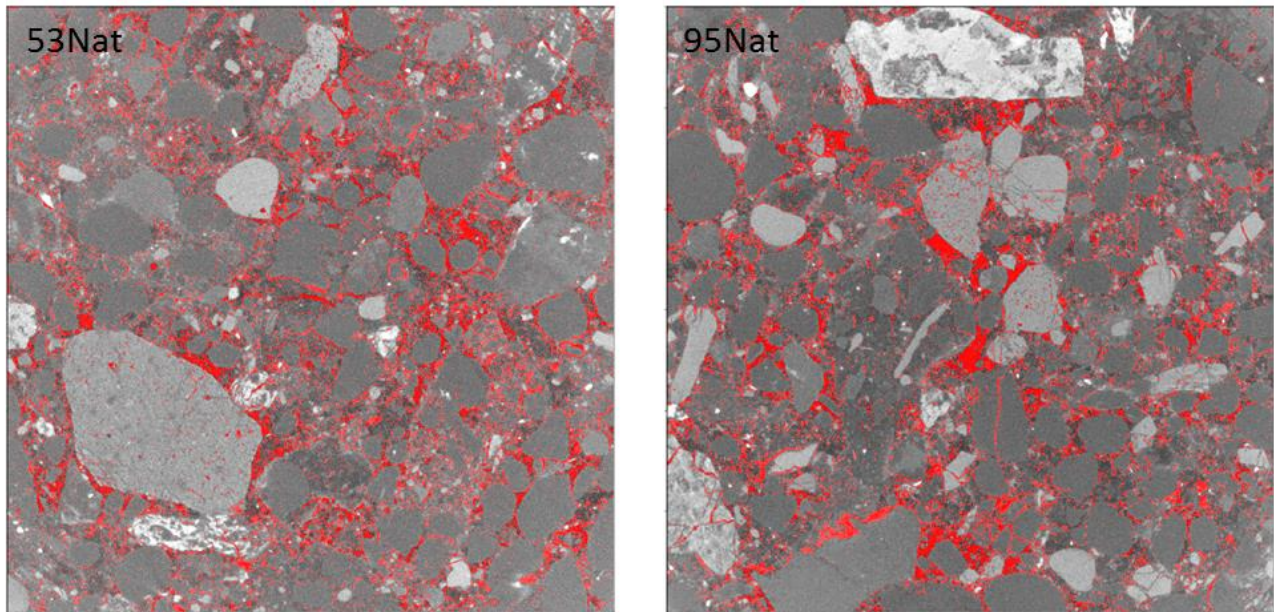
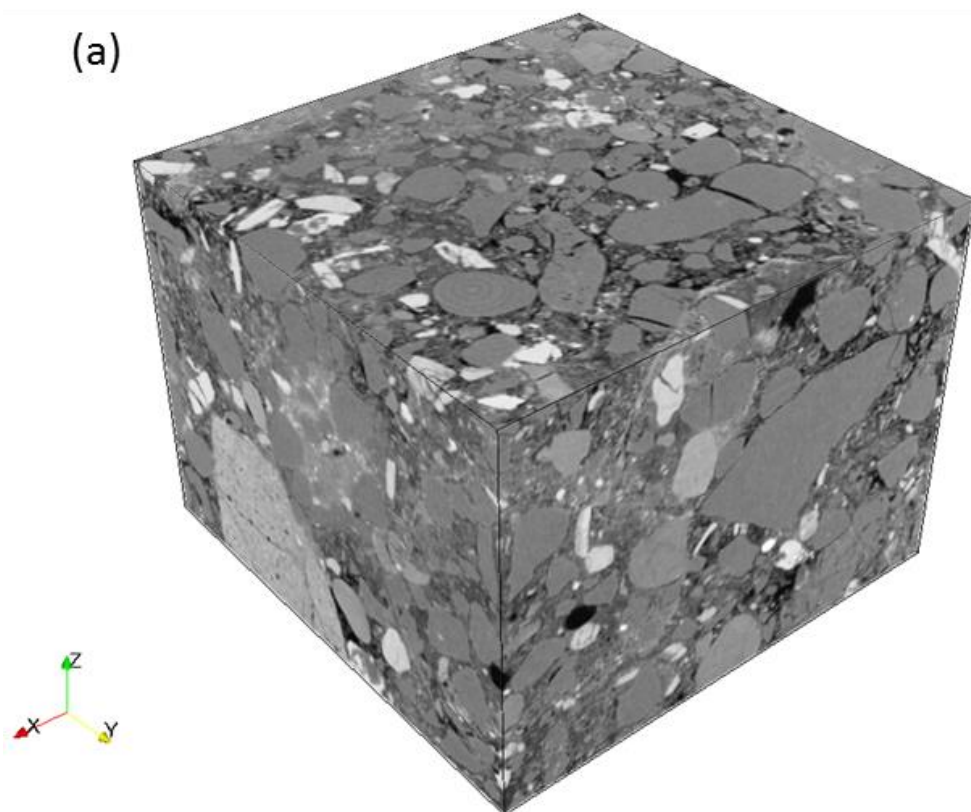


Figure 4-19 : Porosité extraite en rouge superposée sur l'image en niveaux de gris



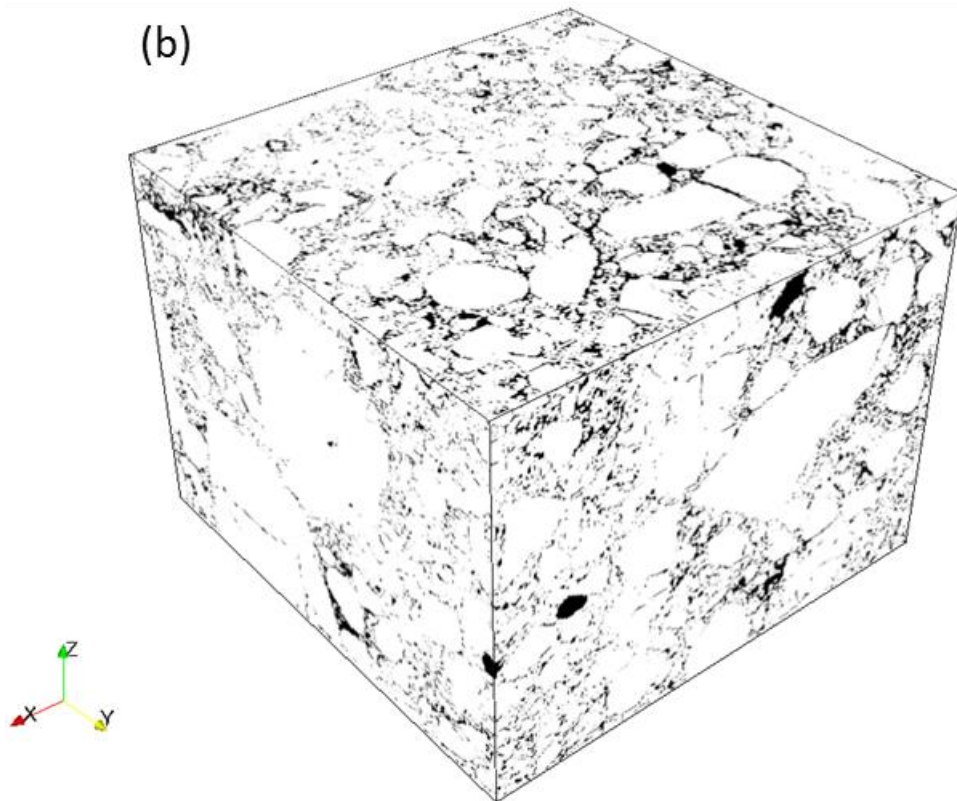


Figure 4-20 : Visualisation 3D d'un sous volume (800 x 800 x 600 voxels) de l'échantillon 53Nat à 90 jour : (a) en niveau de gris ; (b) après segmentation de la porosité. La phase solide est représentée en blanc, la porosité en noir.

5.2 Suivi de masse

Le suivi de masse a été effectué périodiquement sur l'ensemble des éprouvettes de la fabrication jusqu'à 540 jours. Nous avons considéré qu'un équilibre hydrique était atteint lorsque l'écart relatif entre deux temps de mesure était inférieur à 0,1%.

On considère que la variation de masse correspond à l'évaporation de l'eau libre, à une réaction hydraulique avec les particules de pâte de ciment présentes dans le sable recyclé ou bien à une carbonatation des particules de pâte de ciment.

La perte (ou le gain) de masse ε exprimée en g/cm^3 est calculée à partir de l'équation 4-8. Dans cette relation, on a supposé que le volume apparent (V_t) est constant, m_j est la masse d'éprouvette à j jour (g), m_i est la masse d'éprouvette initiale (g) (après compactage).

$$\varepsilon = \frac{m_i - m_j}{V_t} \quad 4-8$$

Un essai complémentaire a été réalisé sur des éprouvettes conditionnées à l'HR de 53% pour mettre en évidence la présence d'un éventuel gradient de teneur en eau de la surface jusqu'au cœur des échantillons. Cinq échéances significatives ont été retenues pour cette étude complémentaire (0, 7, 30, 300 et 540 jours). Chaque fois, les teneurs en eau moyennes ont été déterminées sur trois

tranches graduellement grignotées en profondeur dans le sens radial : 0-8 mm, 8-16 mm et 16-25 mm, comme présenté sur la Figure 4-21.



Figure 4-21 : Vue d'un 53Nat montrant les trois tranches utilisées pour la détermination de la teneur en eau (0-8 mm ; 8-16 mm et 16-25 mm)

5.3 Profondeur de carbonatation X_c

Les mesures de profondeur de carbonatation sont effectuées sur trois SRC pour chaque échéance et chaque mode de conservation. Immédiatement après fendage, les profondeurs de carbonatation ont été révélées par la pulvérisation d'une solution de phénolphthaléine (l'indicateur coloré de pH) sur les coupes transversales puis mesurées par analyse d'images.

Les prises de vue ont été réalisées avec un appareil photo de type Fujifilm X-T20. Les images obtenues sont de dimensions 4000 x 6000 pixels (24 Mpixels). Sur chaque image, une pièce de monnaie de 5 centimes d'euro a été placée comme surface de référence (Figure 4-22). En fonction des conditions de prise de vue, le nombre de pixels correspondant à la surface de l'image varie entre 15 et 19 pixels/mm.

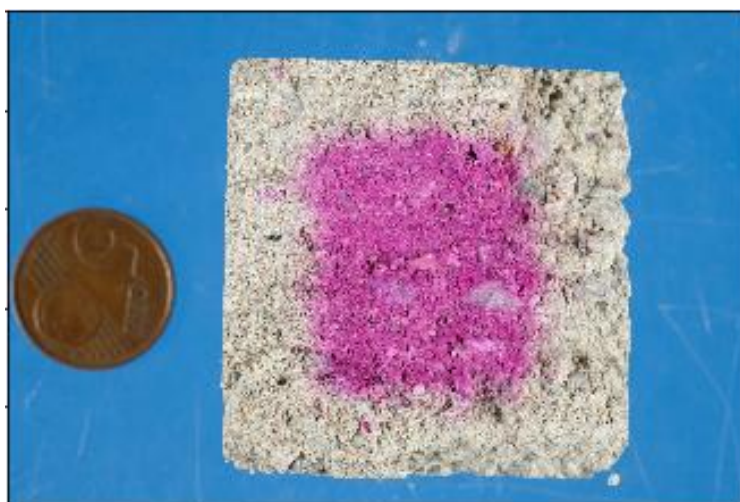


Figure 4-22 : Photo d'éprouvette de SRC fendue après la pulvérisation phénolphthaléine

Pour obtenir la profondeur de carbonatation, on traite les images en différentes étapes :

- 1. Débruitage des images** : afin de faciliter l'identification des différentes zones de l'image, on procède à un lissage par un filtre médian de taille 5 x 5 pixels. Ce filtre permet de supprimer efficacement le bruit tout en conservant les contours. La Figure 4-23 représente une image après le filtrage médian.



Figure 4-23 : Une image après le filtrage médian 5x5 pixels

- 2. Seuillage des images pour segmenter la zone carbonatée et la zone non carbonatée** : le seuillage consiste à déterminer les intervalles de valeurs pour chaque canal de l'image couleur correspondant aux différentes zones de l'image : fond bleu, pièce de 5 centimes, zone carbonatée et zone saine. Afin de s'affranchir des variations de luminosité, le seuillage est effectué dans l'espace colorimétrique Lab¹. La Figure 4-24 présente un exemple de seuillage pour l'extraction de la zone carbonatée (en rouge), réalisé grâce au logiciel d'analyse d'images ImageJ (Fiji) (<https://imagej.net/Fiji>) [Schindelin et al., 2012]. Les zones carbonatées et saines ainsi extraites sont présentées dans la Figure 4-24.

¹ L'espace Lab est issu du CIE XYZ. Il est défini par trois valeurs : la clarté L^* dérive de la luminance de la surface ; les deux paramètres a^* et b^* expriment l'écart de la couleur par rapport à celle d'une surface grise de même clarté, la couleur est définie à partir d'un mélange de vert à magenta (a) et un mélange de bleu à jaune (b). Les valeurs sont comprises entre -120 et +120 pour a et b (source : https://fr.wikipedia.org/wiki/L*a*b*_CIE_1976).

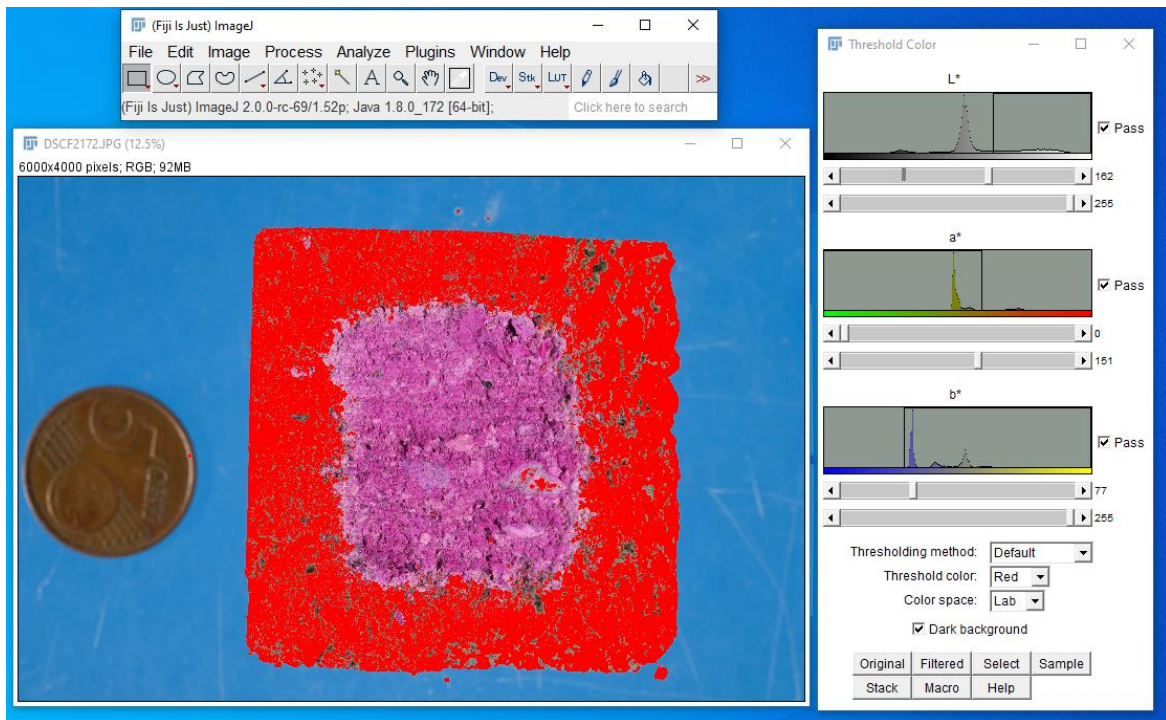


Figure 4-24 : Les seuillages déterminés pour extraire la zone carbonatée sous Fiji

3. **Bouchage des trous et suppression des petites particules** : les zones non carbonatées extraites sont relativement bruitées. On procède à un remplissage des « trous » et à la suppression des zones de petite taille (Figure 4-25).

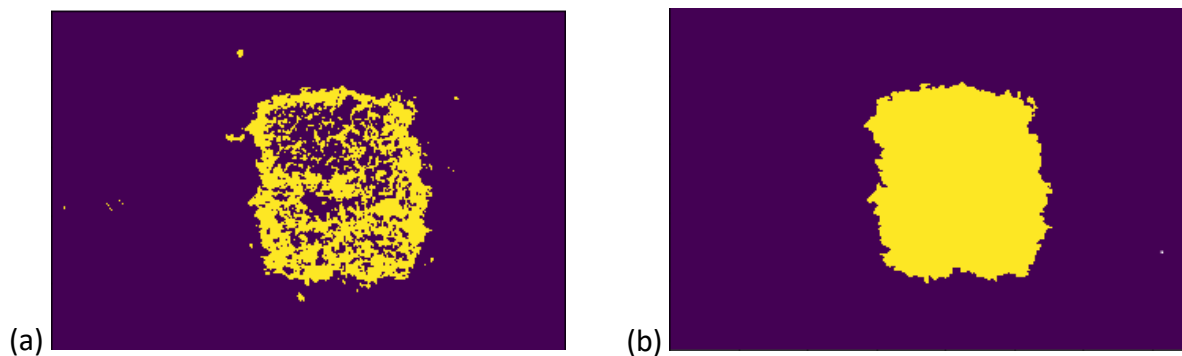


Figure 4-25 : La zone non carbonatée (a) avant et (b) après filtrage.

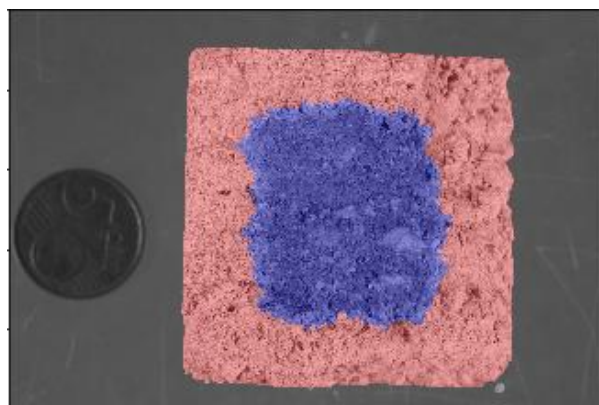


Figure 4-26 : La zone carbonatée et non carbonatée superposées à l'image d'origine

On peut finalement vérifier le résultat de la segmentation en superposant les zones identifiées sur l'image originale (Figure 4-26).

Les profondeurs de carbonatation à partir des quatre faces étant assez similaires, nous pouvons déterminer une profondeur moyenne de carbonatation à partir de ces images. Pour ce faire on mesure tout d'abord l'aire de la zone non carbonatée notée A_s , de laquelle on déduit une longueur caractéristique de la zone saine L_s (Figure 4-27) :

$$L_s = \sqrt{A_s} \quad 4-9$$

La profondeur moyenne de carbonatation X_c s'exprime donc comme suit :

$$X_c = \frac{L_e - L_s}{2} \quad 4-10$$

Avec L_e le coté de l'éprouvette de SRC (50 mm par défaut).

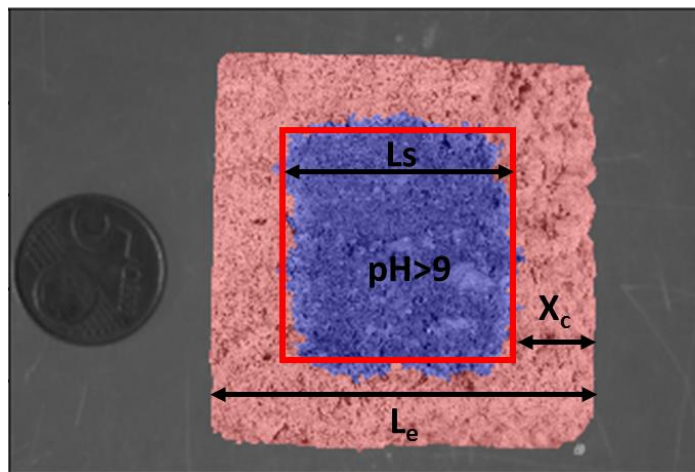
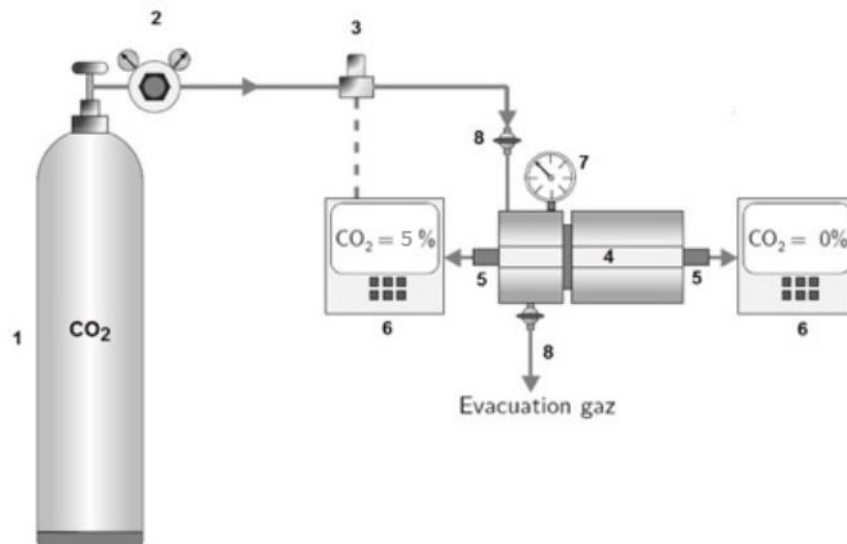


Figure 4-27 : Analyse d'image d'une éprouvette de SRC fendue et traitée à la phénolphtaléine

5.4 Détermination expérimentale du coefficient de diffusion effectif du CO₂

5.4.1 Description du dispositif

Le coefficient de diffusion effectif du CO₂ est déterminé à l'aide de la cellule de diffusion gazeuse développée dans les travaux de thèse de F. Gendron [Gendron, 2019]. Le dispositif de mesure du coefficient de diffusion est schématisé dans la Figure 4-28.



- | | |
|--|-----------------------------|
| 1. Bouteille d'alimentation en 100% de CO ₂ | 5. Sondes Vaisala GMP221 |
| 2. Détendeur | 6. Afficheur Vaisala GMT220 |
| 3. Électrovanne | 7. Manomètre de précision |
| 4. Cellule de diffusion | 8. Micro-vannes réglable |

Figure 4-28 : Schéma de principe de la cellule de diffusion du CO₂ [Gendron, 2019]

Le coefficient de diffusion effectif du CO₂ des SRC (D_{eff}) est mesuré sur des éprouvettes $\phi 5H2$ (diamètre 5 cm et épaisseur 2 cm). Afin d'assurer une diffusion unidirectionnelle du CO₂, la surface latérale des éprouvettes est recouverte d'un anneau de résine (Figure 4-29).



Figure 4-29 : L'échantillon SRC $\phi 5H2$ pour l'essai de diffusion du CO₂

Les deux chambres du dispositif sont en téflon et sont assemblées par vissage (Figure 4-30). Ces deux chambres sont séparées par l'échantillon résiné. Deux sondes de CO₂ de marque Vaisala GMP221 avec leur boîtier de transmission GMT220 sont utilisées pour suivre les concentrations en simultané dans la chambre amont et la chambre aval. Les sondes permettent de mesurer la concentration en CO₂ sur une plage de 0 à 20% avec une précision de 0,05%. La concentration de CO₂ dans la chambre amont est maintenue constante ($\approx 5\%$) par régulation à l'aide de la sonde (5), d'une électrovanne (3) et d'une bouteille de gaz (100% de CO₂) (1). Pour éviter toute surpression, la chambre amont reste ouverte grâce à l'évacuation (8).

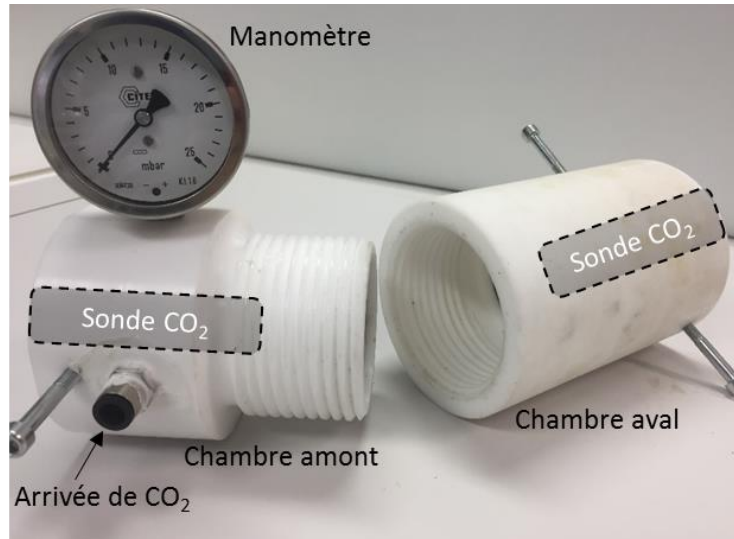


Figure 4-30 : Vue en coupe de la cellule de diffusion

5.4.2 Courbes obtenues par la centrale d'acquisition

La centrale d'acquisition enregistre la concentration en CO_2 dans les deux chambres en continu avec un pas de temps de 30 secondes. La Figure 4-31 donne un exemple de courbes exprimant les concentrations de CO_2 à l'amont et à l'aval en fonction du temps. La courbe amont présente une oscillation de la concentration autour de la valeur de consigne de 5%, en raison des cycles d'ouverture et de fermeture de l'électrovanne.

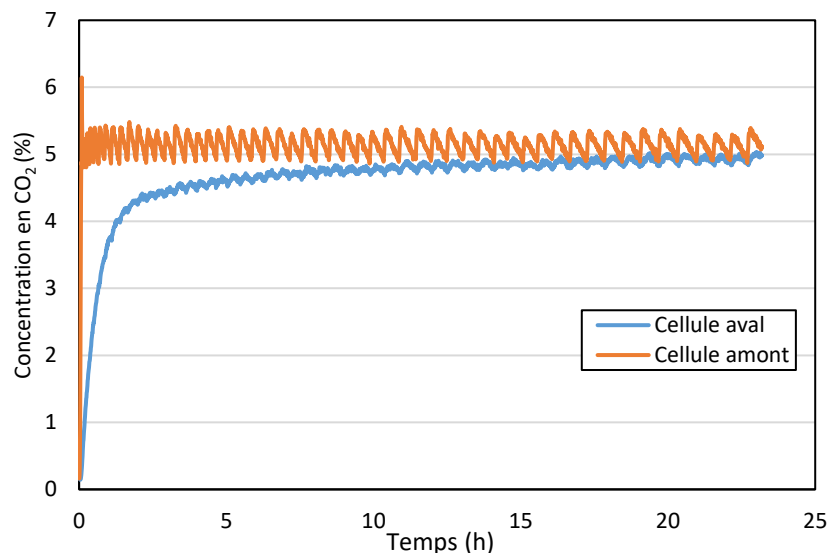


Figure 4-31 : Exemple de courbes de concentrations en CO_2 à l'amont et à l'aval pour un SRC

Le résultat d'un essai est donné sous la forme de l'évolution dans le temps de la concentration relative $C_{\text{down}}/C_{\text{up}}$, c'est-à-dire le rapport entre la concentration à l'aval et la concentration à l'amont (Figure 4-32).

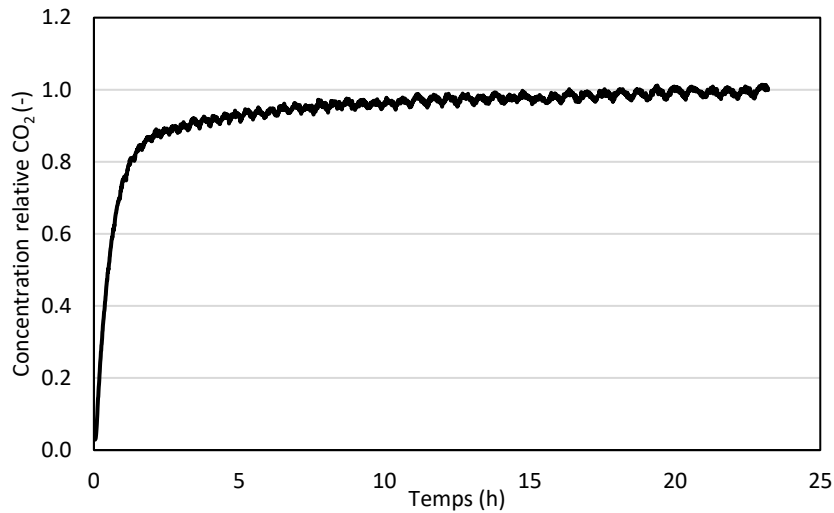


Figure 4-32 : Concentration relative en CO₂ en fonction du temps pour une éprouvette de SRC

5.4.3 Détermination du coefficient de diffusion effectif

Pour obtenir le coefficient de diffusion effectif, on suppose que cette diffusion 1D suit la deuxième loi de Fick. Ainsi, l'évolution dans le temps de la concentration de CO₂ dans la chambre aval peut être calculée par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} (\phi C) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff} \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad \forall x \in \Omega = [0, X_s], t \in [0, \infty] \\ C(x, 0) = 0 \quad x \in \Omega \\ C(0, t) = C_{up} \quad t > 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} C(X_s, t) = -D_{eff} \frac{\partial}{\partial x} C(X_s, t) \left(\frac{A_s}{V_{down}} \right) \quad t > 0 \end{array} \right. \quad 4-11$$

Avec : $C(x, t)$: la concentration en CO₂ de la phase gazeuse à l'emplacement x et au temps t ;

ϕ : la porosité de l'éprouvette ;

D_{eff} : le coefficient de diffusion effective CO₂ ;

X_s : l'épaisseur de l'éprouvette ;

C_{up} : la concentration en CO₂ dans la chambre amont ;

A_s : la surface de l'éprouvette ;

V_{down} : le volume de la chambre aval.

La dernière équation du système exprime la condition limite à l'interface entre l'échantillon et la chambre aval ($x=X_s$). Considérant que la diffusion du CO₂ dans l'air est beaucoup plus rapide que dans l'échantillon, on suppose que le flux à travers l'interface (A_s) est immédiatement distribué dans la chambre aval (V_{down}), où la concentration de CO₂ reste homogène. Le système d'équations est résolu numériquement en utilisant la méthode des éléments finis (code python FEniCs). Le coefficient de

diffusion effectif est obtenu en minimisant la différence entre l'évolution temporelle expérimentale de la concentration de CO₂ à l'aval et l'évolution calculée.

Le Tableau 4-8 présente les paramètres d'entrée pour déterminer le coefficient de diffusion par l'analyse numérique.

Tableau 4-8 : Paramètres d'entrée pour déterminer le coefficient de diffusion

Paramètres	Valeur
Concentration en CO ₂ dans la chambre amont (%)	~ 5
Volume de la chambre amont (m ³)	160 x 10 ⁻⁶
Volume de la chambre aval (m ³)	71,5 x 10 ⁻⁶
Porosité de l'échantillon (%)	0,31
Diamètre de l'échantillon (m)	0,046
Épaisseur de l'échantillon (m)	0,02

5.5 Détermination numérique de la diffusivité effective du CO₂

L'image tomographique binarisée constitue une représentation discrétisée d'une partie de l'espace poral de l'éprouvette. Il est donc possible d'utiliser les images afin de déterminer numériquement le coefficient de diffusion au sein des échantillons.

À l'échelle du pore, on suppose que la diffusion du CO₂ suit une loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{\infty} \cdot \nabla C) \text{ dans } V_g \quad 4-12$$

Avec D_{∞} le coefficient de diffusion du gaz dans l'air (en milieu infini) et V_g le volume de la phase gazeuse (i.e. l'espace poral).

L'expression de l'équation de diffusion du CO₂ à l'échelle macroscopique peut être obtenue par une méthode de changement d'échelle comme la prise de moyenne [Lux, 2010]. On obtient alors :

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} = \nabla \cdot (\mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla \langle C \rangle) \quad 4-13$$

Où $\langle C \rangle$ est la concentration en CO₂ moyenne dans un volume élémentaire représentatif et \mathbf{D}_{eff} le tenseur de diffusivité effective du matériau qui s'exprime de la manière suivante [Lux, 2010] :

$$\mathbf{D}_{eff} = \phi D_0 \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_g} \int_{V_g} \nabla \mathbf{b} dV \right) \quad 4-14$$

Où \emptyset est la porosité et \mathbf{b} est un vecteur solution du problème différentiel suivant, appelé problème de fermeture :

$$\Delta \mathbf{b} = 0 \text{ dans } V_v \quad 4-15$$

$$\nabla \mathbf{b} \cdot \mathbf{n}_{gs} = -\mathbf{n}_{gs} \text{ sur } S_{gs} \quad 4-16$$

Avec \mathbf{n}_{gs} le vecteur normal à l'interface pores/solide S_{gs} et orienté de la phase gazeuse vers la phase solide. Le problème est complété par des conditions de périodicité aux frontières du domaine de calcul.

Le problème de fermeture est résolu numériquement sur les images 3D par un code de calcul volumes finis développé au laboratoire [Lux, 2010]. Dans cette approche, le maillage est défini implicitement par les voxels de l'image 3D, ce qui permet un gain très important en termes de besoin en mémoire vive pour le maillage et permet donc un traitement de plus grands volumes qu'une approche classique.

5.6 Détermination de la teneur en CO₂ fixé par ATG

Pour chaque échéance, la proportion de CO₂ fixé dans la zone carbonatée est estimée par analyse thermogravimétrique. Environ 10 g d'échantillons ont été prélevés dans la zone carbonatée puis échantillonnés avant d'être analysé par ATG selon les mêmes conditions expérimentales que celles présentées dans le chapitre 2 (section 3.2.2). Chaque échantillon est testé deux fois pour obtenir la proportion de CO₂ fixé moyenne.

La proportion de CO₂ (C_{CO_2}) est écrite en fonction de la masse de l'échantillon après séchage et après décarbonatation (équation 4-17). L'augmentation de la teneur en CO₂ due à la carbonatation au cours du temps et des conditions de conservation (ΔC_{CO_2}) est calculée selon l'équation 4-18. L'évolution de la teneur en CO₂ fixé est fonction de la proportion initiale ($C_{CO_2}(t = 0)$) et celle mesurée à une échéance donnée ($C_{CO_2}(t)$). Pour toutes les échéances et toutes les conditions de conservation, la proportion initiale de CO₂ contenu dans l'échantillon est de 11,4%.

$$C_{CO_2} = \frac{\Delta m_{600-975^\circ C}}{m - \Delta m_{20-100^\circ C} - \Delta m_{600-975^\circ C}} \times 100 \quad 4-17$$

$$\Delta C_{CO_2} = C_{CO_2}(t) - C_{CO_2}(t = 0) \quad 4-18$$

Avec $\Delta m_{20-100^\circ C}$ est la perte de masse entre 20 et 100°C et correspond à l'évaporation de l'eau libre ; $\Delta m_{600-975^\circ C}$ est la perte de masse due à décarbonatation entre 600 et 975°C ; m est la masse totale humide d'un échantillon de SRC prélevé dans la zone carbonatée et échantillonné.

5.7 Méthode non destructive : ondes ultrasonores

L'onde ultrasonores est une méthode non destructive qui caractérise les propriétés mécaniques des éprouvettes. Le principe de la méthode consiste à mesurer le temps transmis dans les milieux solides. Elle peut être utilisée pour déterminer le module d'Young dynamique en mesurant les vitesses des ondes [Galan, 1982]. Néanmoins, la relation entre le module d'Young et la vitesse des ondes est affectée par les conditions d'humidité, de porosité, de nature des granulats [Sturup et al., 1984].

Dans notre étude, on a mesuré les vitesses des ondes à l'aide de l'appareil Proceq Pundit muni d'une paire de transducteurs piézoélectriques émetteur-récepteur d'impulsions (fréquence de 250 kHz pour transducteurs à ondes de cisaillement, fréquence de 54 kHz pour transducteurs à ondes longitudinales). Afin d'assurer une bonne transmission des ondes dans l'éprouvette de SRC, un gel de couplage est utilisé aux interfaces entre les capteurs et l'éprouvette en plus d'un verni appliqué à la surface des éprouvettes pour empêcher le décollement de fines particules au contact des transducteurs.



Figure 4-33 : La face supérieure de l'échantillon de SRC pour l'essai d'onde ultrasonores

Les capteurs transforment l'énergie électrique en énergie ultrasonore permettant de générer une impulsion pour obtenir une source répétitive pour transmettre des ondes dans l'éprouvette de SRC. Les signaux sont traités par le logiciel Punditlink (Figure 4-34) fourni avec l'appareil.

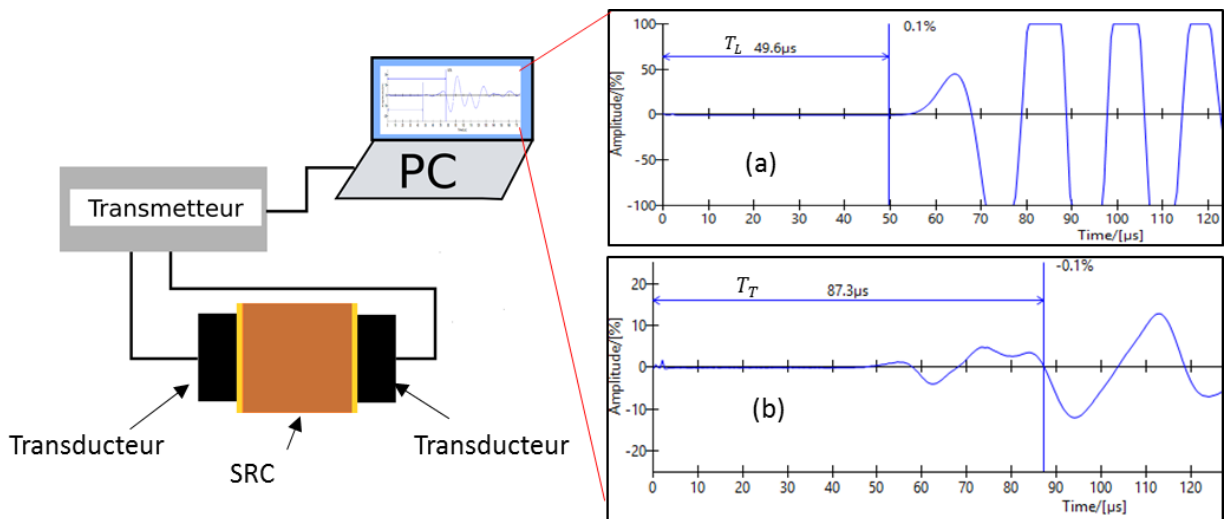


Figure 4-34 : Dispositif expérimental de mesures ultrasonores et exemple d'amplitude du signal des ondes ultrasonores en fonction du temps

Dans la Figure 4-34, le premier signal (a) est mesuré par les transducteurs à ondes longitudinales, qui arrive plus rapidement à temps T_L . Le deuxième signal (b) est mesuré par les transducteurs à ondes de cisaillement qui présente le signal d'écho typique. Le premier écho plus fort est une onde de cisaillement, qui prend un temps T_T pour traverser l'échantillon. La longueur de parcours de l'onde L_e est de 5 cm. Selon les temps T_L et T_T , il est possible de calculer la vitesse de l'onde longitudinale V_L et la vitesse de l'onde transversale V_T (équation 4-19).

$$V_{L,T} = \frac{L_e}{T_{L,T}} \quad 4-19$$

Nous supposons que notre matériau est isotrope. Selon l'équation du mouvement des ondes élastique, l'expression des vitesses de propagation longitudinales et transversales en fonction du module d'élasticité dynamique E et le coefficient de Poisson ν s'écrit :

$$V_L = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \quad 4-20$$

$$V_T = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \quad 4-21$$

Ces relations permettent de déduire le module d'élasticité dynamique et le coefficient de Poisson à partir des vitesses V_T et V_L :

$$E = 2(1+\nu)\rho V_T^2 \quad 4-22$$

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{1 - 2(V_T/V_L)^2}{1 - (V_T/V_L)^2} \quad 4-23$$

Pour chaque mode de conservation, trois éprouvettes de SRC sont testées à différents âges jusqu'à un an. À chaque âge, la masse de l'éprouvette est mesurée pour calculer la densité apparente de SRC (ρ).

5.8 Méthode destructive : résistance en compression axiale

Les résistances en compression axiale non confinée des éprouvettes de SRC sont déterminées selon la norme NF EN 13286-41 [NF EN 13286-41, 2005] par une presse de 10 kN de marque Zwick/Roell Z100 avec une vitesse de chargement constante de 20 N/s. Pour chaque essai, l'éprouvette est posée sur le plateau de la presse et chargée axialement jusqu'à la rupture (Figure 4-35). Trois essais sont réalisés pour chaque condition de conservation et chaque échéance.

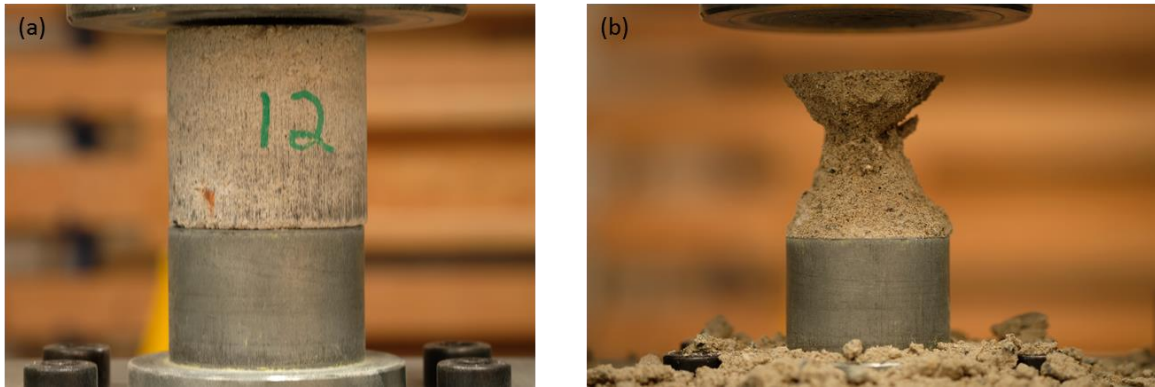


Figure 4-35 : SRC est sous la presse avant (a) et après (b) la résistance en compression

Nous prenons la force maximale F (Figure 4-36) par l'équation 4-24 pour obtenir la résistance en compression (R_c).

$$R_c = \frac{F}{S}$$

4-24

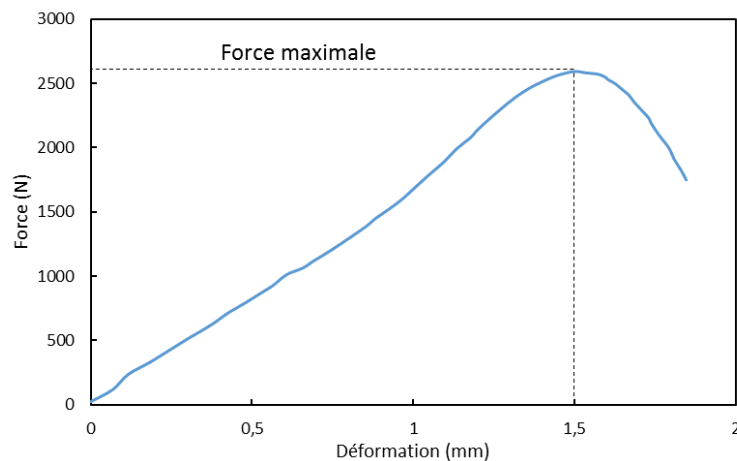


Figure 4-36 : Exemple de l'évolution de la force d'un SRC en fonction de la déformation

6 Conclusion

Ce chapitre a pour objectif de présenter la démarche expérimentale menée sur les éprouvettes de SRC. Il a fallu au préalable présenter la méthode de fabrication de ces éprouvettes et les choix des environnements retenus pour mettre en évidence une éventuelle réactivité du matériau qui aurait des effets sur ses propriétés macroscopiques.

Après plusieurs essais de fabrication à compacité et à teneur en eau variables, une compacité de 69% et une teneur en eau inter-granulaire de 8,84% ont finalement été retenues pour l'ensemble de l'étude expérimentale. Nous avons pris le parti de viser une résistance mécanique de référence de 1 MPa à l'initial, représentant une résistance mécanique dite de traficabilité recherchée pour circuler sur une couche de forme compactée et traitée. À compacité constante, ces essais préliminaires ont

également montré que la résistance en compression dépendait de manière significative de la quantité d'eau inter-granulaire et donc de la cohésion capillaire pour ces matériaux considérés comme pulvérulents.

Après confection, les éprouvettes ont été placées dans trois ambiances d'humidités relatives 53 %, 65% et 95%. L'humidité relative de 65% a été retenue pour favoriser la carbonatation naturelle (environ 0,05% de concentration en CO₂) et la carbonatation accélérée (3% de CO₂) des éprouvettes de SRC.

Les protocoles ont ensuite été présentés dans le détail, à savoir l'analyse des images tomographiques, le suivi de masse des éprouvettes, la profondeur de carbonatation, la diffusion et la fixation du CO₂. Les résultats de ces analyses sont présentés et analysés dans le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit.

Références bibliographiques

- Bernard, Dominique, Damien Gendron, Jean-Marc Heintz, Sylvie Bourdineaud-Bordère, et Jean Etourneau. 2005. First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography . *Acta Materialia* 53[1], 121-28.
- Galan, A. 1982. Détermination de la résistance à la compression du béton d'après la vitesse transversale de propagation des ultrasons et les méthodes combinées qui en découlent. *Matériaux et Construction* 15[2], 127-33.
- Gendron, Fabien. 2019. Carbonatation des matériaux cimentaires - Étude de la diffusion du CO₂. Unpublished Thèse de doctorat, La Rochelle Université.
- Hauss, Grégory. 2012. Microtomographie X de matériaux à comportement pseudo-fragile : Identification du réseau de fissures. Unpublished phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I.
- ITK Python Package. ITK Python Package documentation. <https://itkpythonpackage.readthedocs.io/en/master/index.html>.
- LCPC, et SETRA. 2000. *Guide technique « Traitement des sols à la chaux et/ou aux liants hydrauliques: application à la réalisation des remblais et des couches de forme »*. Paris: LCPC, Laboratoire central des ponts et chaussées ; SETRA, Service d'études techniques des routes et autoroutes.
- Lux, Jérôme. 2010. A Non-periodic Closure Scheme for the Determination of Effective Diffusivity in Real Porous Media. *Transport in Porous Media* 82[2], 299-315.
- Ma, Yifei, T Matthew Evans, Noah Philips, et Nicholas Cunningham. 2018. Modeling the effect of moisture on the flowability of a granular material. *Meccanica* 54[4], 667-81.
- Namoulniara, Diatto Kevin. 2015. Etude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation de matériaux cimentaires à faible dosage en clinker. Unpublished phdthesis, Université de La Rochelle.
- NF EN 13286-41. 2005. Unbound and hydraulically bound mixtures - Part 41: test method for the determination of the compressive strength of hydraulically bound mixtures.
- NF EN 13286-53. 2005. Mélanges traités et mélanges non traités aux liants hydrauliques - Partie 53 : Méthode de confection par compression axiale des éprouvettes de matériaux traités aux liants hydrauliques.
- NF P94-102-1. 2001. Sols : reconnaissance et essais - Sol traité au liant hydraulique, éventuellement associé à la chaux, pour utilisation en couche de forme - Partie 1 : définition - Composition - Classification.
- Perona, P, et J Malik. 1990. Scale-space and edge detection using anisotropic diffusion. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence* 12[7], 629-39.
- Salvo, Luc, Michel Suéry, Ariane Marmottant, Nathalie Limodin, et Dominique Bernard. 2010. 3D imaging in material science: Application of X-ray tomography. *Comptes Rendus Physique* 11[9-10], 641-49.
- Schindelin, Johannes, Ignacio Arganda-Carreras, Erwin Frise, Verena Kaynig, Mark Longair, Tobias Pietzsch, Stephan Preibisch, Curtis Rueden, Stephan Saalfeld, Benjamin Schmid, Jean-Yves Tinevez, Daniel James White, Volker Hartenstein, Kevin Eliceiri, Pavel Tomancak, et Albert

Cardona. 2012. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. *Nature Methods* 9[7], 676-82.

Soille, Pierre. 2013. *Morphological Image Analysis: Principles and Applications*. Springer Science & Business Media.

Soulié, Fabien. 2005. Cohésion par capillarité et comportement mécanique de milieux granulaires. Unpublished phdthesis, Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc.

Sturup, VR, FJ Vecchio, et H Caratin. 1984. Pulse Velocity as a Measure of Concrete Compressive Strength. *Special Publication* 82, 201-28.

Thiery, Christian. 2013. Tomographie à rayons X. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/cnd-methodes-globales-et-volumiques-42585210/tomographie-a-rayons-x-p950/>. Editions T.I. | Techniques de l'Ingénieur. 2013.

**Chapitre 5 Carbonatation des Sables Recyclés Compactés -
résultats et discussion**

Table des matières

CHAPITRE 5 CARBONATATION DES SABLES RECYCLÉS COMPACTÉS - RÉSULTATS ET DISCUSSION	167
1. INTRODUCTION	169
2. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CARBONATATION DES GRANULATS RECYCLÉS.....	169
3. ÉVOLUTION HYDRIQUE DES SRC	172
3.1 ISOTHERMES DE DÉSORPTION ET POROSITÉ DU SRC.....	172
3.2 SUIVI DE MASSE	174
4. CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE PAR TOMOGRAPHIE AUX RAYONS X.....	175
4.1 ANALYSE QUALITATIVE	176
4.2 ÉVOLUTION DE L'HISTOGRAMME DES NIVEAUX DE GRIS	177
4.3 ÉVOLUTION DES PROFILS DES NIVEAUX DE GRIS MOYENS	181
4.4 POROSITÉ RÉVOLUE	183
5. CARBONATATION NATURELLE ET ACCÉLÉRÉE DES SRC	184
5.1 PROFONDEUR DE CARBONATATION	184
5.2 COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF DU CO ₂	185
5.3 TENEUR EN CO ₂ FIXÉ DE LA ZONE CARBONATÉE	188
5.4 DISCUSSION	192
6. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES DES SRC.....	195
6.1 MODULE D'ÉLASTICITÉ DYNAMIQUE.....	195
6.2 RÉSISTANCE EN COMPRESSION AXIALE	197
6.3 DISCUSSION	197
7. CONCLUSION	200
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	202

1. Introduction

Ce cinquième et dernier chapitre a pour objectif d'étudier la carbonatation du sable recyclé compacté. Ce choix est doublement motivé par le retour d'expérience du projet Recyment conduit par le LaSIE et de nombreuses études extraites de la littérature (chapitre 1), l'augmentation des propriétés mécaniques des granulats recyclés compactés en fonction du temps est attribuée à la réaction hydraulique résiduelle des anhydres présents dans les particules de béton ainsi qu'à la réaction pouzzolanique des particules de terre cuite [Poon et al., 2006; Vegas et al., 2011; Garach et al., 2015; Chai et al., 2009; Lau Hiu Hoong et al., 2020]. D'après les analyses en solution des granulats recyclés (chapitre 3), si la réaction pouzzolanique est bien présente lorsque la terre cuite est activée, il est bien moins évident de mettre en avant une réaction hydraulique des particules de ciment anhydre. Dans ses travaux de thèse, Nelfia [Oksri-Nelfia, 2015] avait par ailleurs quantifié une part résiduelle d'anhydre de l'ordre d'un pourcent pour un granulats recyclé. Il paraît donc difficile de dire que cette réactivité pilote l'évolution des propriétés mécaniques des granulats recyclés compactés. Par contre, compte tenu de la nature des constituants et de la réactivité en solution des particules de béton au contact du CO₂ dissous, on peut supposer que la carbonatation naturelle est un facteur dans l'évolution des propriétés mécaniques des granulats recyclés compactés. Il est important de mettre en évidence cette carbonatation naturelle sur les éprouvettes de SRC, d'estimer le potentiel de fixation du CO₂, qui peut être par ailleurs un paramètre environnemental à mettre en avant, et les cinétiques de carbonatation. Le sable recyclé compacté s'apparente à un milieu poreux potentiellement réactif qu'il convient d'étudier pour évaluer l'effet de la nature du matériau recyclé et de l'environnement dans lequel il se trouve. C'est l'objet de ce chapitre.

2. Synthèse bibliographique sur la carbonatation des granulats recyclés

La carbonatation des matériaux cimentaires est un phénomène de transfert réactif. Le CO₂ de l'air ambiant diffuse progressivement dans la porosité de la matrice cimentaire pour réagir après dissolution dans l'eau interstitielle avec les phases en présence. Les différentes réactions chimiques ont été présentées au chapitre 3. À l'échelle d'une structure en béton, le mécanisme contrôlant la vitesse de carbonatation du matériau est souvent la diffusion. En effet, à une humidité relative ambiante courante (supérieure à 50%), le degré de saturation en eau de la porosité est généralement élevé. Dans ces conditions, les vitesses des réactions chimiques sont beaucoup plus grandes que la vitesse de diffusion du CO₂ gazeux. On les suppose d'ailleurs instantanées, ce qui permet de modéliser l'évolution de la profondeur de carbonatation du matériau sous la forme suivante :

$$X_c(t) = A_c \cdot \sqrt{t}$$

5-1

$$A_c = \sqrt{\frac{2D_{\text{eff}}[CO_2]}{Q_{CO_2}}}$$

5-2

Où : D_{eff} (m^2/s) est le coefficient de diffusion effectif du CO_2 ; $[CO_2]$ (kg/m^3) est la concentration ambiante du CO_2 ; Q_{CO_2} (kg/m^3) est la teneur en produits carbonatables (par m^3 de matériau).

L'équation 5-1 est basée sur la première loi de Fick et a été proposée notamment par Papadakis et al. [Papadakis et al., 1989]. Cette équation est l'une des plus utilisées pour modéliser l'avancement du front de carbonatation. Ce dernier sépare une zone supposée totalement carbonatée (depuis la surface exposée au CO_2) d'une zone « saine ». Notons que dans le cas des structures en béton armé la carbonatation est un phénomène qui réduit la durabilité en créant un risque de corrosion : dans un béton carbonaté les aciers sont dépassivés car le pH est devenu moins basique ($pH < 9$ contre $pH < 12$ avant carbonatation). L'équation 5-1 peut donc servir à évaluer la durée de vie de l'ouvrage [EL FARISSI, 2020].

La littérature sur la carbonatation est très riche dans le domaine de la durabilité des structures en béton armé. La carbonatation est aussi étudiée dans le cas des granulats recyclés. La plupart des articles publiés sur les granulats recyclés traite de la « cure » au CO_2 utilisée pour améliorer leurs propriétés. Une carbonatation permet en effet de réduire la porosité des granulats et donc leur coefficient d'absorption d'eau, ce qui facilite leur réemploi dans la formulation de béton [Zhan et al., 2014; Xuan et al., 2016a]. Depuis quelques années, des travaux s'intéressent également à la séquestration du CO_2 par carbonatation des bétons concassés [Zhan et al., 2014; Xuan et al., 2016a; Kaliyavaradhan et Ling, 2017].

La cinétique d'absorption de CO_2 et la quantité de CO_2 fixée par les granulats recyclés sont dépendant de plusieurs paramètres :

- Dimension des granulats : [Kikuchi et Kuroda, 2011] constatent que l'absorption de CO_2 augmente avec une diminution de la taille des granulats recyclés en raison d'une plus grande surface d'exposition au CO_2 . [Zhan et al., 2014] montrent par exemple que les granulats recyclés de la fraction 5/10 mm absorbent plus de CO_2 par rapport aux granulats recyclés de la fraction 10/14 mm et 14/20 mm. Ces observations sont confirmées par [Xuan et al., 2016b], qui ont trouvé que les granulats recyclés de la fraction 0/5 mm présentent une absorption de 2,15% de CO_2 alors que les granulats recyclés de la fraction 5/10 mm ne présentent qu'une absorption de CO_2 de 0,81% pour une durée de carbonatation donnée.
- Teneur en eau et humidité relative (HR) : la teneur en eau est un paramètre avec un fort impact sur la carbonatation des granulats recyclés [Sereng et al., 2019]. Une forte teneur en eau limite la diffusion du CO_2 pour la carbonatation. À l'inverse, une faible teneur en eau limite la quantité d'éléments carbonatable et le degré de carbonatation potentiel [Boumaaza, Huet, et al., 2020]. Une HR entre 40% et 70% crée un environnement idéal pour la carbonatation [Zhan et al., 2014]. [Kikuchi et Kuroda, 2011] constatent que l'alternance de

mouillage et de séchage du granulat recyclé peut entraîner une carbonatation des granulats recyclés plus rapide et une fixation plus importance de CO₂.

- Concentration de CO₂ et pression absolue : la fixation du CO₂ augmente avec la concentration de CO₂ ambiante [Fang et al., 2017]. [Xuan et al., 2016a] constatent que les granulats recyclés soumis à concentration de 100% de CO₂ absorbent plus de CO₂ pour une pression de 5 bars que pour une pression de 0,1 bar.
- Température : La plupart des résultats de la littérature recensés par [Drouet, 2010] montrent que la vitesse de carbonatation augmente avec la température. [Drouet et al., 2019] ont trouvé une température « optimale » pour la carbonatation entre 50 °C et 80 °C, selon le type de ciment du matériau. [Wang et al., 2019] ont trouvé une température optimale de 100 °C pour le degré de carbonatation de pâtes de ciment. Même si ces températures sont élevées, elles ont néanmoins une réalité industrielle, si les granulats recyclés sont carbonatés à l'aide de gaz de cimenterie (à environ 80°C), comme envisagé dans le projet national FASTCARB actuellement en cours.

Si l'impact de la carbonatation est négatif sur la durée de vie de l'ouvrage, son impact peut aussi être considéré comme positif, car il améliore les granulats recyclés et réduit l'empreinte carbone du béton sur son cycle de vie. Les avantages liés à la séquestration du CO₂ par les granulats recyclés sont aussi intéressants. En supposant la teneur en clinker par tonne de béton est d'environ 100 kg (pour un béton de composition « ordinaire » dosé à 300 kg de ciment CEMI), la quantité maximale de CO₂ que pourrait récupérer le matériau par carbonatation est d'environ 50 kg, c'est-à-dire la quantité de CO₂ émise lors de la calcination du calcaire pour décarbonater celui-ci [Worrell et al., 2001]. [Kikuchi et Kuroda, 2011] constatent expérimentalement qu'une tonne de granulats recyclés peut absorber jusqu'à environ 11 kg de CO₂. [Sereng et al., 2019] trouve de même quelques dizaines de grammes de CO₂ fixés par kg de granulats recyclés pour une carbonatation accélérée à 15% de CO₂ et à une température de 20°C. [Boumaaza, 2020] montrent que le degré de carbonatation de pâtes de ciment à 20°C reste généralement inférieur à 50%. Même s'il ne semble pas possible de re-carbonater l'ensemble des oxydes de calcium du ciment, [Lippiatt et al., 2020] montrent que la carbonatation accélérée des granulats est l'un des procédés les plus prometteurs pour réduire l'empreinte carbone de l'industrie cimentière.

La carbonatation des granulats recyclés a surtout été étudiée à l'échelle du granulat. A notre connaissance, aucune recherche n'a été faite sur la carbonatation des granulats recyclés après compactage, ce qui est l'objet de nos travaux. On trouve néanmoins des études s'intéressant à la carbonatation des bétons juste après concassage et des tas de granulats concassés stockés sur les plateformes de valorisation. Ces études sont synthétisées dans le fascicule de documentation FD CEN/TR 17310 lié à la norme NF EN 16757 (résultats principalement issus du projet français « Carbonated Recycled Aggregates for Concrete » et le projet suédois « CO₂ cycle in cement and concrete »).

Durant le projet « Carbonated Recycled Aggregates for Concrete » [Thiery et al., 2009, 2013; Torrenti, 2018], la carbonatation d'empilement de granulats de béton a été étudiée à l'aide d'expérimentation menées sur des empilements de fragments de pâte de ciment. Les chercheurs ont déterminé la vitesse de carbonatation de ces empilements et mis en évidence le double système de porosité de ces milieux (porosité entre les grains et porosité intra-granulaire). Les auteurs concluent que les matériaux concassés piègent beaucoup de CO₂ mais qu'il serait préférable de prévoir des durées d'exposition de 2 à 3 ans entre le concassage et le compactage dans les sous-couches routières. La limite de cette étude en laboratoire est l'utilisation d'une carbonatation accélérée à des fortes concentrations de CO₂ (10 et 50%) qui sont souvent remises en cause car non représentatives de la carbonatation atmosphérique. De plus, les lits de fragments de pâte étudiés sont peu compacts (porosité ~ 40%) avec des espaces inter-granulaires sans doute grossiers (milieu mono-dispersé). Après compactage, les granulats recyclés que nous étudions, des sables recyclés de type 0/6 mm, sont beaucoup plus compacts (porosité ~ 30%) et le milieu doit présenter des tailles de pores assez petites (grande étendue granulométrique).

Dans le projet suédois « CO₂ cycle in cement and concrete » [Stripple, 2013], la quantité de CO₂ fixé par un tas de granulats concassés a été estimé. Des prélèvements dans un tas ont été faits sur un site de concassage par les chercheurs qui reconnaissent la difficulté de la tâche. Après moins de 4 mois d'exposition à l'air libre, ils évaluent que l'épaisseur du tas qui s'est carbonaté sur cette durée à moins de 30 cm. Par calculs, ils estiment également qu'une quantité de CO₂ inférieure à 2 kg par tonne de granulats pourrait être piégée pendant cette durée.

Cette courte synthèse bibliographique montre le besoin de recherches sur les granulats recyclés compactés. Nous présentons dans la suite les résultats de nos travaux sur un sable recyclé compacté (SRC).

3. Évolution hydrique des SRC

3.1 Isothermes de désorption et porosité du SRC

La Figure 5-1 présente les isothermes de désorption de vapeur d'eau obtenues sur le SRC et le SR 0/6 par la méthode DVS (méthode présentée dans le chapitre 2 à la section 2.3.1.4) et par la méthode SSS (solution saline saturée). La méthode SSS permet d'évaluer l'isotherme de désorption à partir du suivi de masse des éprouvettes de SRC placées dans les trois ambiances en conditions naturelles, i.e. 53Nat, 65Nat, et 95Nat (Figure 5-2). Les teneurs en eau « SSS » sur la Figure 5-1 ont été déterminées à 90 jours pour 53Nat, 65Nat et 30 jours pour 95Nat. Dans le cas de l'humidité de 100%, des éprouvettes de SRC ont été immergées dans l'eau déminéralisée pendant 48 heures sous vide. La teneur en eau ainsi déterminée ($w_{SRC} = 22\%$) est donc une teneur à saturation, qui nous donne une estimation de la teneur en eau qu'on obtiendrait dans une ambiance à 100% HR. Pour le SR 0/6, nous avons de même estimé la teneur à 100% HR avec la teneur à saturation du sable ($w_{SR} = 3,6\%$).

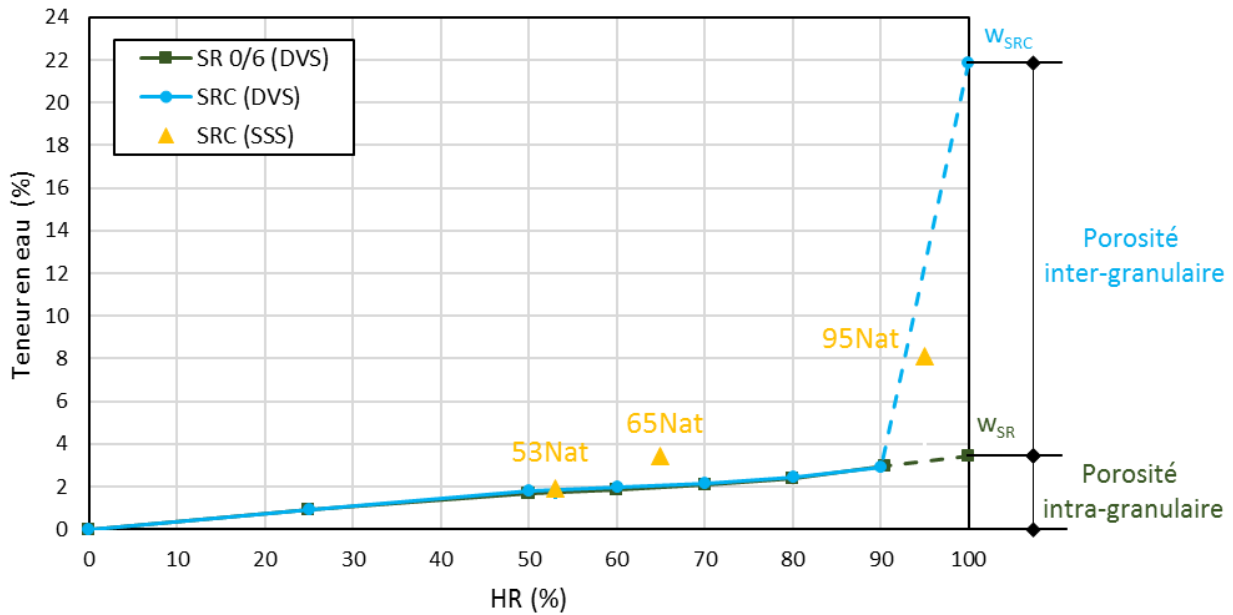


Figure 5-1 : Isothermes de désorption de vapeur d'eau du SRC et du SR 0/6 déterminées par deux méthodes (DVS et SSS). Les lignes discontinues ont été déduites de la teneur en eau après immersion dans l'eau et de la teneur en eau à 90 % HR

Sur la Figure 5-1, nous remarquons que l'isotherme obtenue pour le SRC avec la méthode DVS est assez proche de celle obtenue avec les solutions salines. La figure permet également de comparer l'isotherme du SRC et celle du SR 0/6. Pour ces derniers, la capacité de rétention d'eau est due seulement à la porosité des grains, alors que pour le SRC l'eau est stockée dans la porosité des grains et dans la porosité inter-granulaire. Sur la plage 0-90% HR, les deux courbes sont identiques. Pour des HR inférieure à 90%, l'eau dans les éprouvettes de sable compacté se situe donc principalement dans la porosité intra-granulaire.

À partir des teneurs en eau pour 100% HR, w_{SRC} et w_{SR} , et nous ne prenons pas en compte la porosité inter-granulaire pour SR, nous pouvons estimer la porosité inter-granulaire ϕ_{ig} et la porosité totale ϕ_t du SRC (porosité intra-granulaire incluse) :

$$\phi_t = \frac{w_{SRC} \times m_s}{\rho_e \times V_t} \tag{5-3}$$

$$\phi_{ig} = \frac{(w_{SRC} - w_{SR}) \times m_s}{\rho_e \times V_t} \tag{5-4}$$

Où : m_s est la masse sèche du matériau, ρ_e est la masse volumique de l'eau, V_t est le volume apparent.

Les valeurs de la porosité totale et de la porosité inter-granulaire sont respectivement de 38,1% et 31,9%. Cette dernière valeur correspond bien à la compacité visée lors du compactage du SRC, c'est-à-dire 69%.

3.2 Suivi de masse

Lors de la fabrication, les éprouvettes de SRC ont été compactées avec une teneur en eau ajoutée de 10%. Selon les isothermes de désorption (Figure 5-1), cette teneur en eau correspond à HR supérieure ou égale à 95% HR. Cela signifie que les éprouvettes doivent sécher dans les trois ambiances (53, 65, et 95% HR). Nous observons effectivement une perte de masse des échantillons pour chaque ambiance, comme le montre la Figure 5-2.

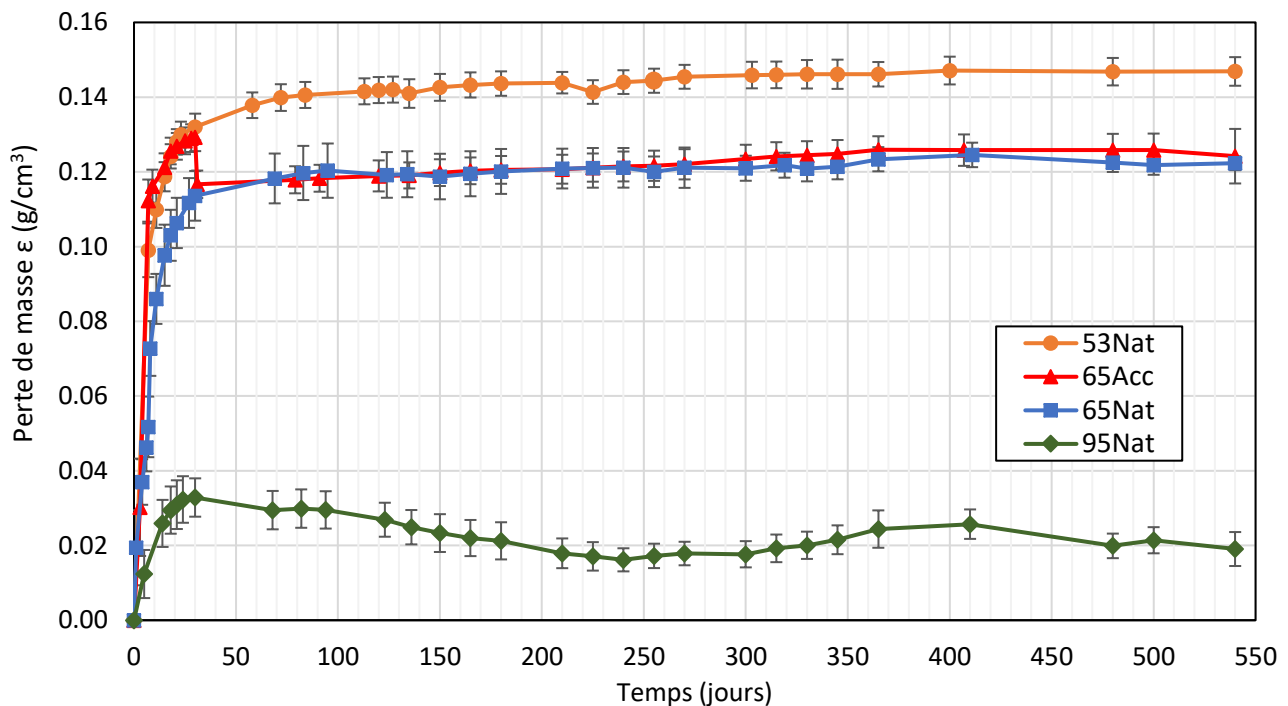


Figure 5-2 : Perte de masse par volume de SRC dans différentes conditions

La masse de tous les éprouvettes diminue principalement au cours des 30 premiers jours de séchage. Notons que, sur cette durée, les éprouvettes dans l'enceinte de carbonatation accélérée (65Acc) sèchent plus rapidement que les éprouvettes stockées dans les mêmes conditions d'humidité (65Nat). Ce séchage plus rapide est dû au ventilateur dans l'enceinte de carbonatation accélérée. À plus long terme, les SRC conservés dans les enceintes 53Nat, 65Nat et 65Acc continuent de sécher avec une cinétique beaucoup plus lente.

Un point particulier est observé pour 65Acc à 30 jours, lorsque la concentration en CO_2 passe de 0,05% à 3%. La masse des échantillons 65Acc augmente très rapidement en l'espace d'une journée, à cause de la carbonatation accélérée de la matrice cimentaire. Cette partie sera examinée plus en détails dans les sections suivantes.

Un gain de masse est également observé après 30 jours pour les SRC placés dans l'enceinte de l'HR de 95%. Entre 50 et 550 jours, on observe aussi des oscillations de la masse des échantillons dans cette ambiance. Ces variations peuvent être dues aux conditions ambiantes qui varient également (l'humidité relative dans l'enceinte est obtenue par de l'eau). Nous pouvons aussi émettre

l'hypothèse d'échanges d'humidité entre les porosités inter et intra-granulaires qui modifieraient la masse totale des éprouvettes.

Pour évaluer la répartition de l'eau dans une éprouvette, un profil de teneur en eau radial (depuis la surface jusqu'au centre) a été déterminé sur des éprouvettes à 53% HR. La teneur a été déterminée sur des tranches de 8 mm d'épaisseur à 5 échéances (Figure 5-3). Au début, la teneur en eau du SRC est homogène. Un gradient de teneur est visible à 7 jours. À 30 jours, la teneur en eau est constante sur le rayon. Cela confirme la forte perte de masse entre 0 et 30 jours (Figure 5-2) et montre qu'on a séché une bonne partie de la porosité inter-granulaire. Entre 30 et 540 jours, la teneur en eau continue à diminuer de manière quasi-homogène dans toute l'éprouvette. Cette diminution correspond cette fois à un séchage de la porosité intra-granulaire, car, à 30 jours, la teneur d'environ 3% est proche de la teneur à saturation des grains de sable (w_{SR}). L'absence de gradient de teneur en eau notable à 300 et à 540 jours montre que la pression partielle de vapeur dans la porosité entre les grains doit être quasiment égale à celle à l'extérieure. L'échange d'humidité se fait entre les grains et la porosité inter-granulaire.

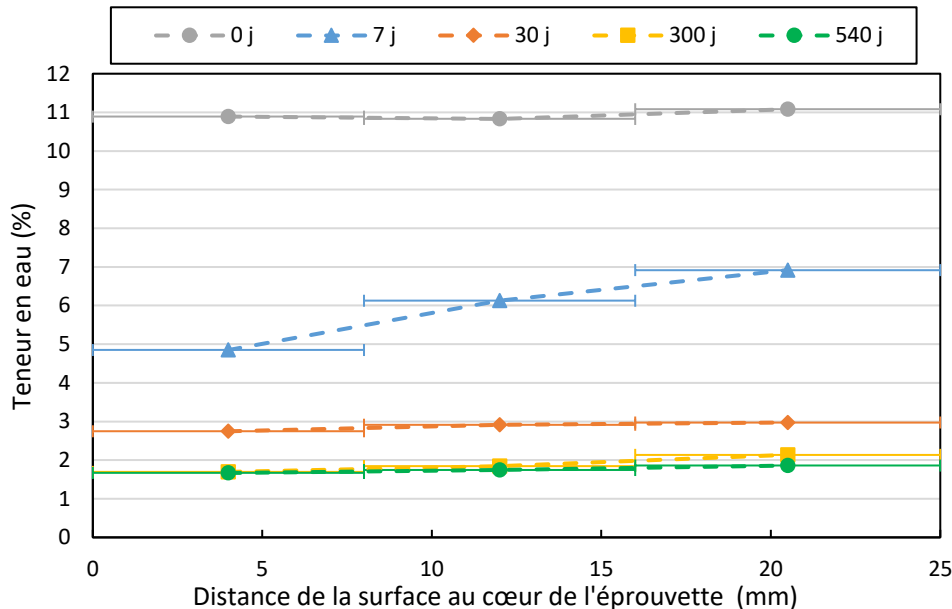


Figure 5-3 : Profil de teneur en eau radial pour le SRC dans l'ambiance 53Nat

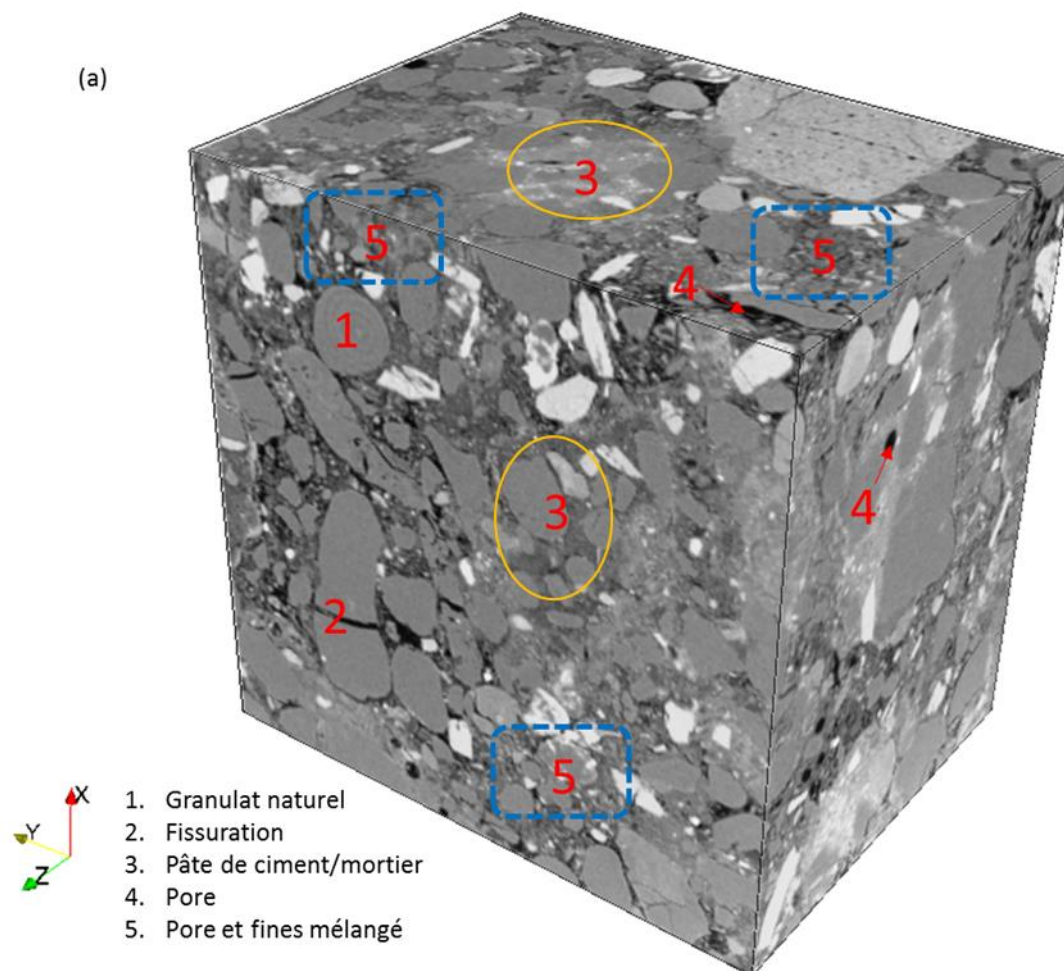
L'analyse du comportement hydrique du sable et du sable compacté est riche en enseignement, car elle permet de mettre en évidence le double système de porosité du milieu granulaire compacté.

4. Caractérisation de la microstructure par tomographie aux rayons X

Pour rappel, deux éprouvettes de 1 cm de diamètre et de 1 cm de hauteur, conservées dans les enceintes 53Nat et 95Nat, ont été analysées par tomographie aux rayons X. La taille du voxel est de $5,5 \times 5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^3$. Les images ont été réalisées à quatre échéances : 0 (i.e. juste après fabrication), 15, 30 et 90 jours. Les méthodes d'analyse sont présentées dans le chapitre 4 section 5.1.

4.1 Analyse qualitative

Le SRC est un matériau complexe composé de nombreuses phases. Une segmentation quantitative de l'ensemble des phases est ainsi assez difficile à réaliser, mais les images apportent tout de même une information qualitative sur la microstructure du matériau. La Figure 5-4 illustre certaines zones ou éléments que l'on peut identifier.



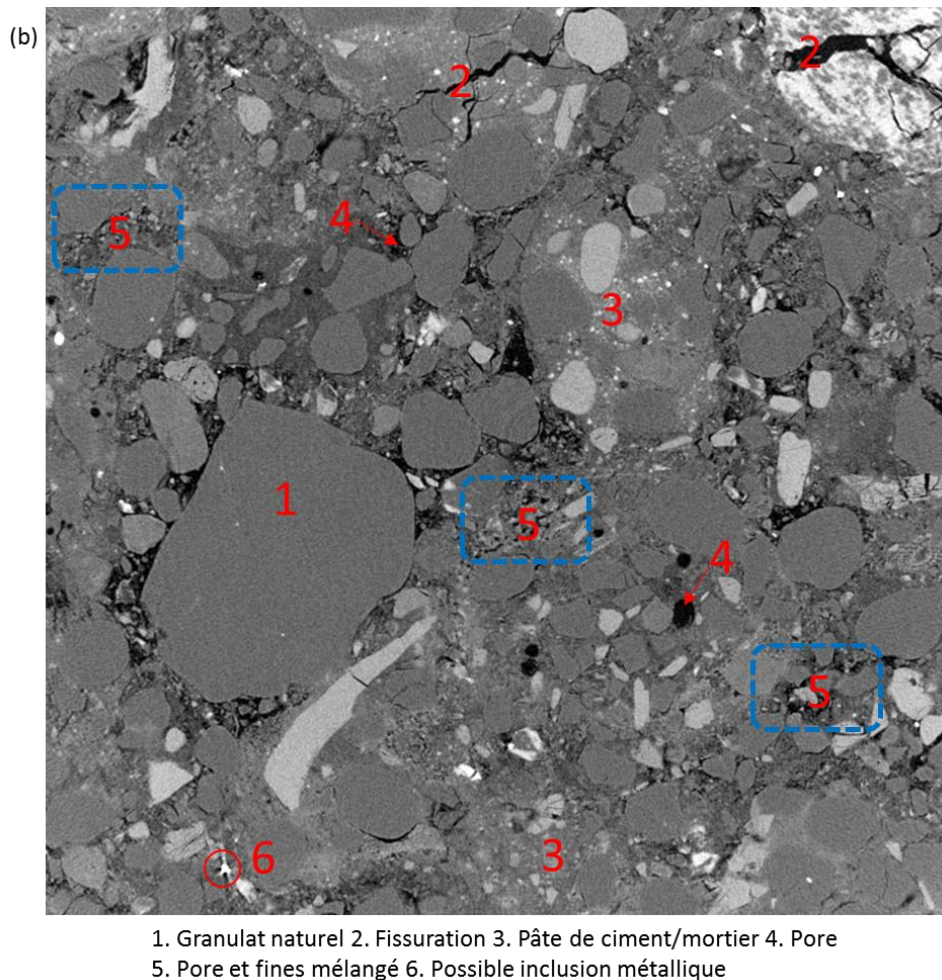


Figure 5-4 : (a) Visualisation 3D d'un sous volume de $800 \times 800 \times 600$ voxels ; (b) Coupe 2D de dimensions 1200×1200 pixels

Les zones de niveau de gris homogène (1) correspondent à des granulats naturels non poreux. Il est intéressant de constater de nombreuses fissures (2) qui proviennent de la fracturation des granulats lors du compactage. Les zones plus hétérogènes (3) correspondent principalement aux granulats de béton, constitués de la pâte de ciment, sable et gravillons, mais on peut également distinguer certains granulats naturels hétérogènes et/ou poreux. La porosité bien résolue apparaît en noir (4).

Les zones de niveaux de gris hétérogènes et de valeur légèrement supérieure à ceux de la porosité correspondent à un mélange de pores de petites tailles, pas toujours résolus (dimension $< 5,5 \mu\text{m}$), et de fines (5). Les zones les plus claires (6) correspondent à des matériaux avec un coefficient d'absorption des rayons X plus élevé. Ce sont principalement des granulats naturels denses ou des inclusions métalliques pour les niveaux de gris les plus élevés.

4.2 Évolution de l'histogramme des niveaux de gris

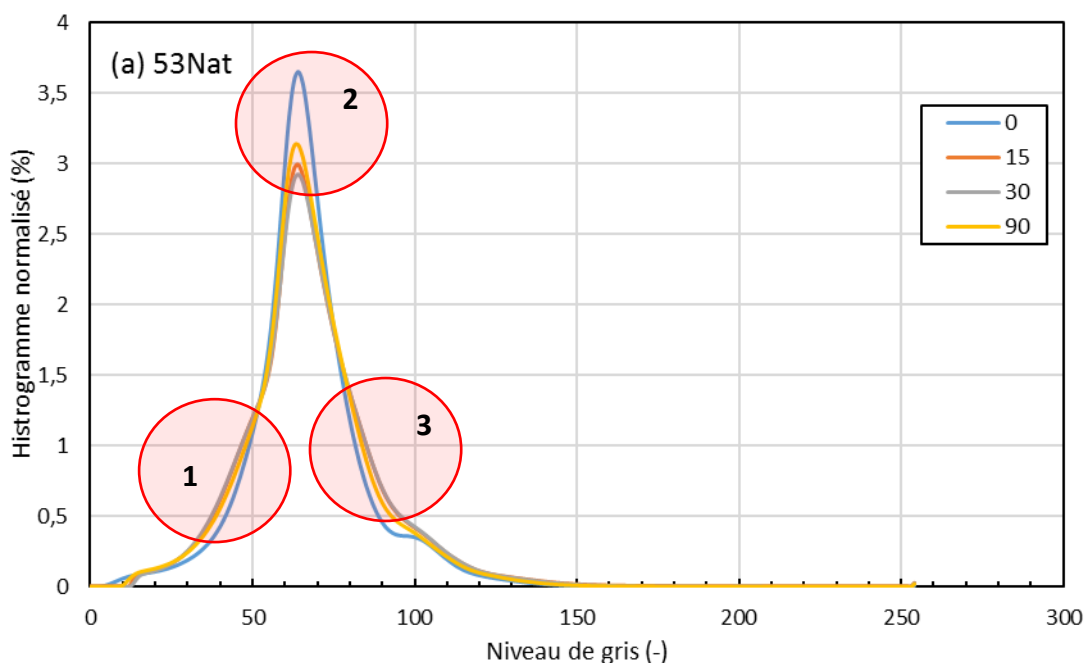
Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent (chapitre 4 section 5.1), les différents histogrammes ont tous été recalés de manière à ce que leur pic se superpose. L'histogramme permet

une analyse globale des différentes phases présentes dans l'image ainsi que de leur éventuelle évolution.

Les évolutions de niveaux de gris peuvent être dans notre cas liées à deux phénomènes principaux :

- Le séchage, qui se traduit par une diminution des niveaux de gris, localisée dans les zones où la teneur en eau diminue (l'eau absorbe plus les rayons X que l'air). Un autre phénomène pourrait concerner la migration de l'eau inter-granulaire dans la porosité intra-granulaire.
- La carbonatation, qui pourrait quant à elle avoir un effet inverse si la création de carbonates de calcium entraîne une densification des zones touchées.

La Figure 5-5 présente les histogrammes normalisés en niveau de gris du 53Nat (a) et du 95Nat (b) à 4 échéances (0 jour, 15, 30 et 90 jours). Dans le cas de l'échantillon 53Nat, nous pouvons noter trois plages de niveaux de gris pour lesquelles on observe des différences, identifiées sur la Figure 5-5 (a), principalement entre l'image réalisée juste après la fabrication et les trois échéances suivantes.



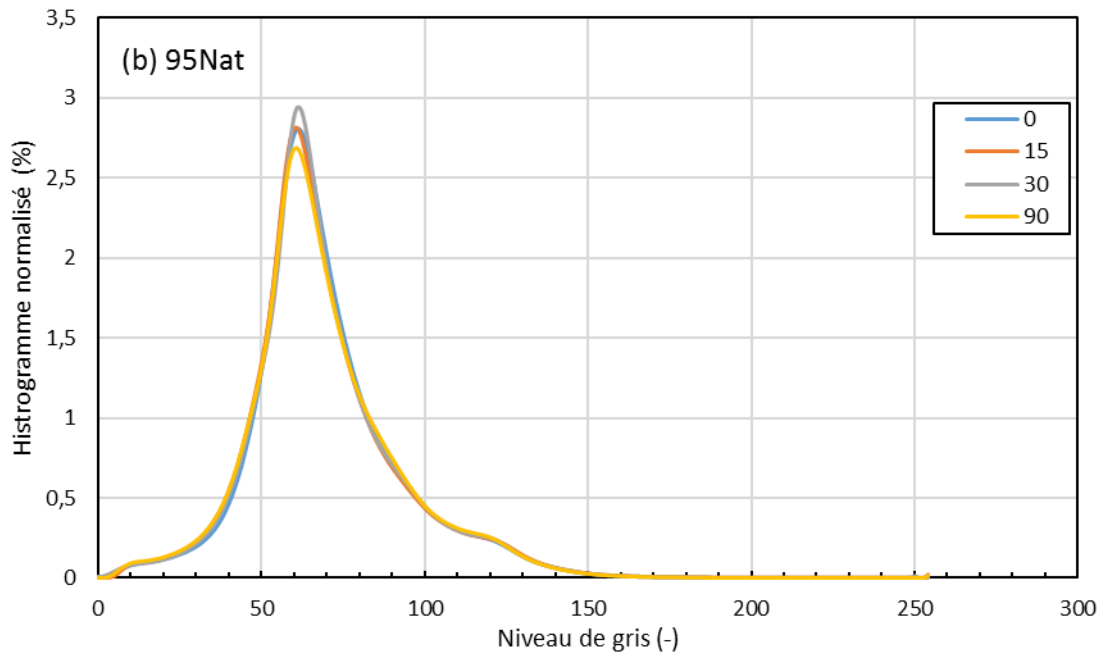


Figure 5-5 : Histogrammes normalisés en niveau de gris après recalage des images : (a) 53Nat ; (b) 95Nat

Afin d'analyser l'évolution des histogrammes, il est important de comprendre à quoi correspondent les différentes plages de niveau de gris identifiées sur la Figure 5-5 (a). Pour cela, nous avons représenté sur la Figure 5-6 et la Figure 5-7 les différentes zones de l'image par des couleurs homogènes :

- En noir, la porosité bien résolue.
- En gris, les zones poreuses qui sont plus ou moins bien résolues, c'est-à-dire un mélange entre des fines et des pores de dimension inférieure à $5,5 \mu\text{m}$ (correspond à la plage n°1 sur l'histogramme).
- En bleu, les granulats bétons et certains granulats naturels ainsi que certaines zones intergranulaires plus denses, probablement saturées d'eau (plage n° 2 sur l'histogramme).
- En jaune les granulats naturels plus denses et certaines zones denses de la matrice cimentaire (plage n° 3 sur l'histogramme).
- En rouge, des éléments très absorbants (métal ou autres granulats naturels), présents en très petite quantité.

Les histogrammes indiquent qu'un certain nombre de voxels de la plage n°2 ont vu leur valeur diminuer et passer dans la plage n°1 ou au contraire augmenter et passer dans la plage n°3. Le premier mécanisme correspond probablement à la diminution de la teneur en eau liée au séchage, qui se traduit par une diminution des niveaux de gris (i.e. de densité) dans les zones initialement saturées où l'on trouve un mélange de porosité de petite taille et de solide. On peut ainsi visualiser une augmentation de la proportion des zones grises sur l'image. On peut également constater que le niveau de gris de certains granulats naturels poreux (par exemple le grain bleu clair de grande taille dans le coin en haut à droite) diminue à cause du départ de l'eau.

Chapitre 5 : La réactivité des Sable Recyclé Compacté

Le deuxième mécanisme correspond quant à lui à une augmentation de la densité des zones bleu clair et vertes. Cette augmentation de densité qui est plutôt localisée dans la partie la plus dense de la matrice cimentaire pourrait donc être une signature de la carbonatation.

Il est important de noter que ces observations sont compatibles avec les résultats des mesures expérimentales. En effet, dans le cas de l'échantillon 53Nat, nous avons mesuré une perte de masse très importante les 15 premiers jours (de 11% à 4,2% de teneur en eau). Cette perte de masse ralentie fortement ensuite et cela explique pourquoi les différences entre l'image réalisée à 15 jours et les suivantes sont très faibles. Concernant la carbonatation, nous montrerons dans la section 5 que l'échantillon 53Nat est entièrement carbonaté à 15 jours (le front de carbonatation est de l'ordre de 5 mm, ce qui correspond environ à l'épaisseur de l'image après le recadrage). L'évolution du matériau après 15 jours est donc limitée, ce qui correspond aux observations réalisées sur les histogrammes.

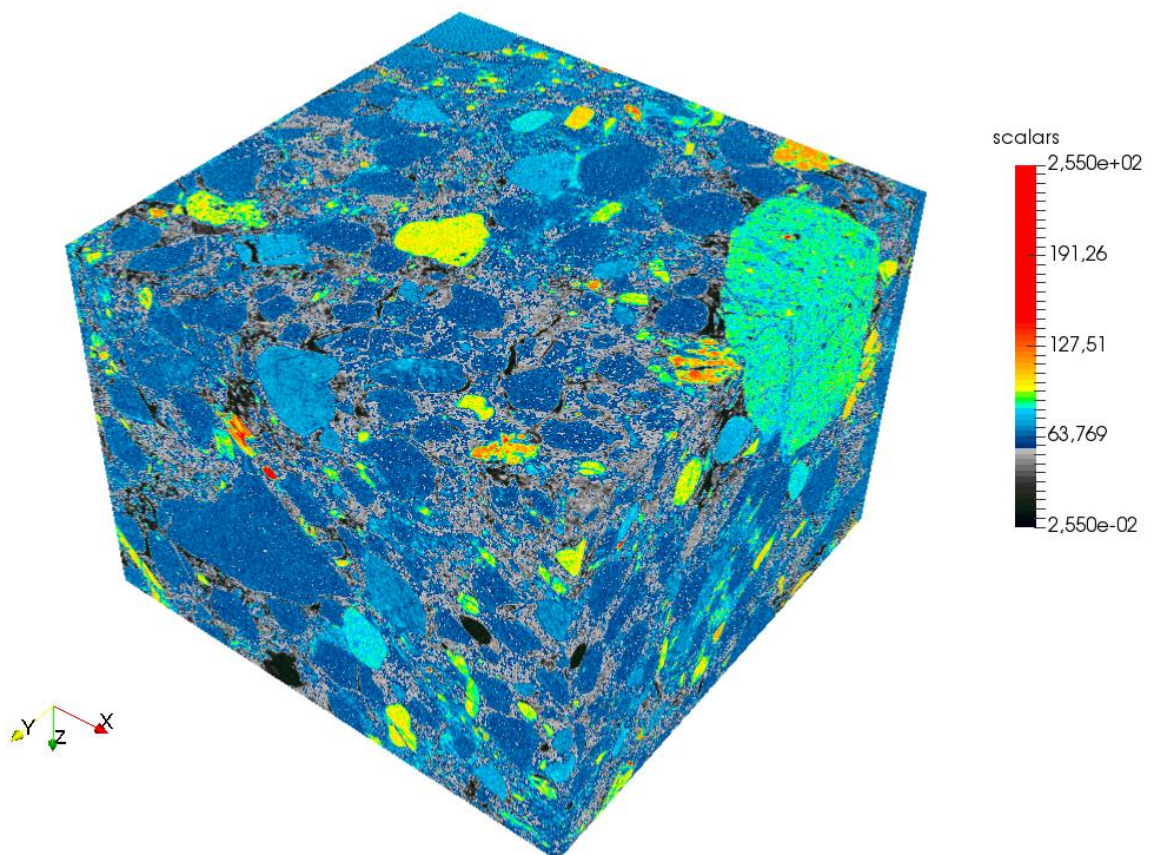


Figure 5-6 : Visualisation 3D d'un sous volume de $800 \times 800 \times 600$ voxels de l'échantillon 53Nat à $t=0$. Les principales zones sont représentées par des couleurs homogènes

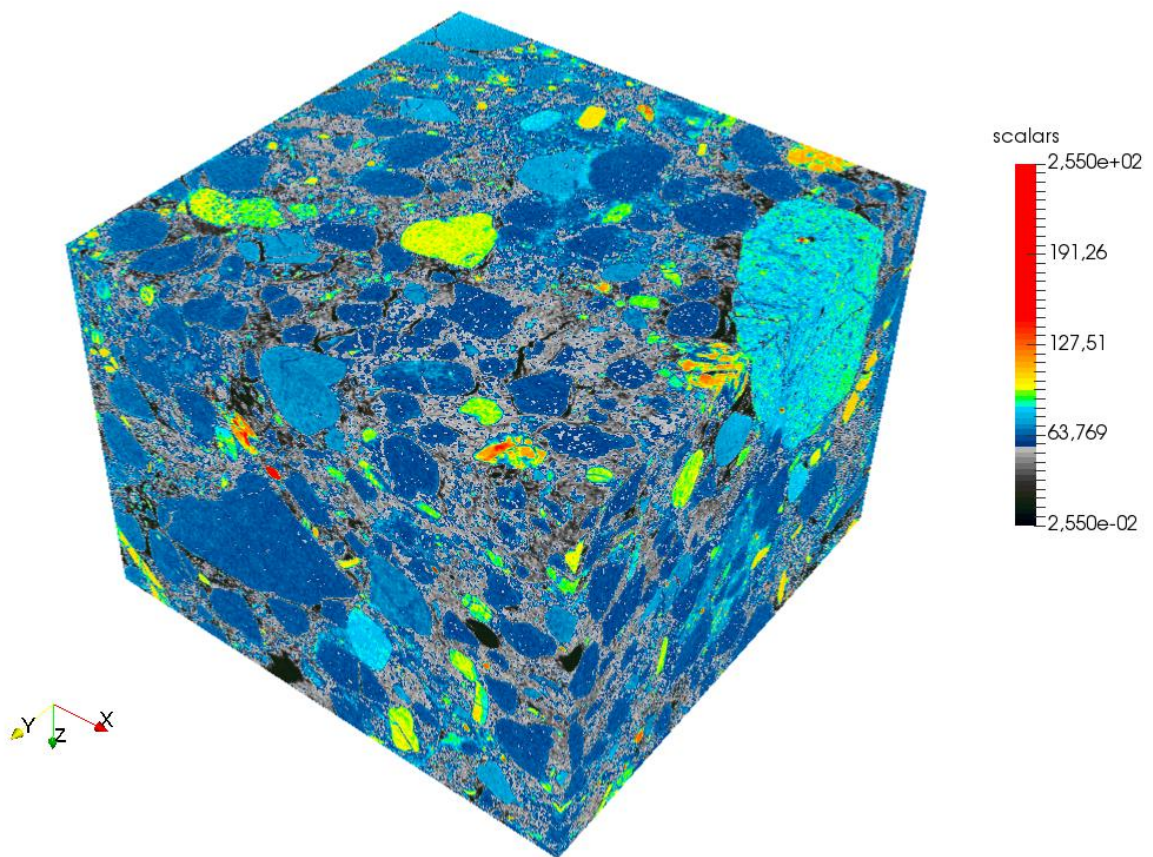


Figure 5-7 : Visualisation 3D d'un sous volume de $800 \times 800 \times 600$ voxels de l'échantillon 53Nat à $t=90$ jours. Les principales zones sont représentées par des couleurs homogènes

Dans le cas de l'échantillon 95Nat, les différences entre les histogrammes sont trop faibles pour que l'on puisse distinguer une réelle évolution de la microstructure des différences liées aux conditions d'acquisition, de recadrage et de filtrage opéré avant analyse. Comme on l'a montré dans la section 3.1, le séchage de l'échantillon est relativement limité, puisque la teneur en eau passe d'une valeur de 11% à la confection à environ 8%. Cette faible variation de teneur en eau n'est pas clairement visible sur l'historgramme, mais on verra que l'on pourra néanmoins détecter localement une évolution de la porosité liée au séchage par la suite. De la même manière, les résultats du suivi de la carbonatation qui seront présentés dans les sections 5.1 et 5.2 montrent que la carbonatation est très limitée voire inexistante jusqu'à la dernière échéance étudiée pour l'ambiance 95Nat.

4.3 Évolution des profils des niveaux de gris moyens

Afin de compléter cette analyse globale des niveaux de gris, il est intéressant de tracer l'évolution des profils de niveau de gris moyen le long de l'épaisseur des échantillons. En effet, le séchage et la carbonatation sont des phénomènes qui ne sont pas homogènes selon l'épaisseur. La Figure 5-8 et

la Figure 5-9 présentent l'évolution du niveau de gris moyen calculé dans une tranche d'épaisseur 1 voxel en fonction de la distance à la face supérieure ($z=0$) de l'échantillon.

Concernant l'échantillon 53Nat, nous constatons une diminution significative du niveau de gris moyen entre la première échéance et les trois suivantes. Cette diminution est liée au séchage de l'échantillon. Le phénomène de carbonatation est quant à lui masqué par le calcul de la moyenne. En effet la perte de masse liée au départ de l'eau interstitielle est largement supérieure au gain de masse lié à la carbonatation. On visualise également un gradient de teneur en eau puisque la différence de niveau de gris moyen est plus élevée à proximité de la face supérieure qu'au niveau de la face inférieure. Enfin, il est impossible de suivre l'évolution du front de carbonatation entre 15 et 90 jours sur ces courbes, puisque la quasi-totalité de l'échantillon 53Nat est déjà carbonaté à 15 jours.

Dans le cas de l'échantillon 95Nat, les différences entre les quatre échéances sont peu significatives et peuvent être dues aux différences mineures liées aux conditions d'acquisition et de traitement des images avant analyse. La différence observée pour l'échéance à 30 jours est probablement due à une erreur de réglage de la résolution lors de l'acquisition, comme nous l'avons mentionnée dans la section 4.2. Notons tout de même une augmentation des niveaux de gris moyens à proximité de la face supérieure à 90 jours, qui pourrait correspondre au début de la carbonatation du matériau (section 5.1).

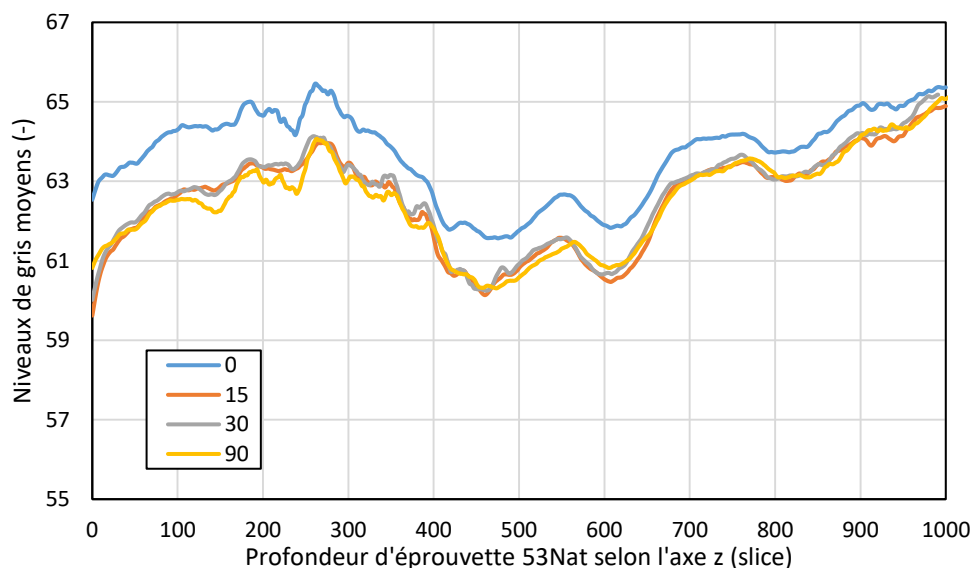


Figure 5-8 : L'évolution des niveaux de gris moyens selon la profondeur d'éprouvette 53Nat (1slice=1pixel=5,5 μ m)

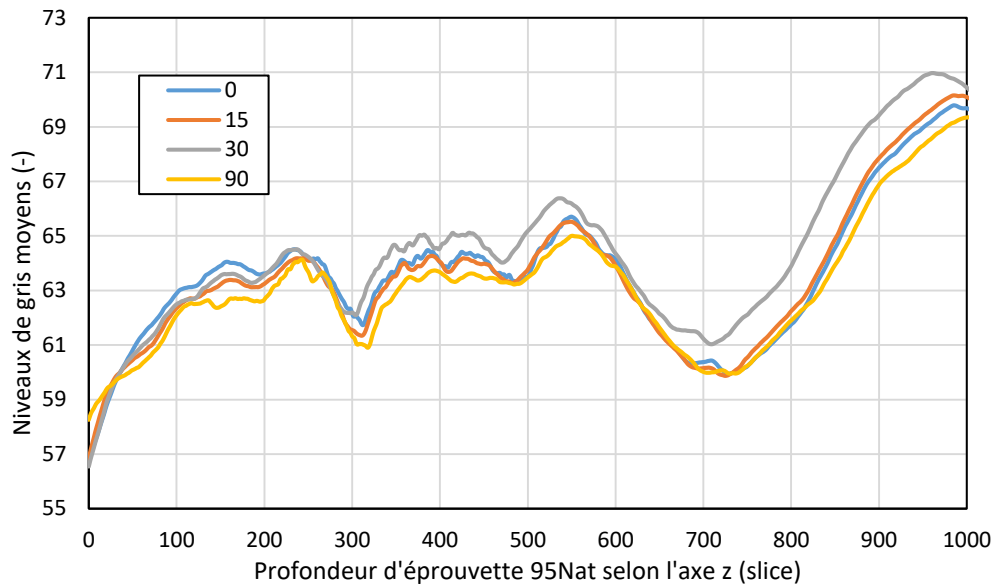


Figure 5-9 : L'évolution des niveaux de gris moyens selon la profondeur d'éprouvette 95Nat (1slice=1pixel=5,5µm)

4.4 Porosité résolue

Les résultats des mesures de porosité ouverte identifiée par la procédure de segmentation détaillée dans le chapitre 4 section 5.1.8 sont présentés dans le Tableau 5-1.

Tableau 5-1 : Valeurs des porosités des éprouvettes des quatre échéances

Porosité calculée (%)				
Échéance (jours)	0	15	30	90
53Nat	13,4	15,7	16,0	15,7
95Nat	15,6	16,5	17,0	17,9

Tout d'abord, on constate que les porosités résolues des deux éprouvettes sont très proches, ce qui est attendu puisque leur compacité est identique lors de la fabrication. Néanmoins, on ne mesure qu'une porosité entre 13,5% et 18% selon les échéances, ce qui ne correspond qu'à environ la moitié de la porosité inter-granulaire fixée par l'objectif de densification de 69% de compacité. Cela signifie que la moitié de la porosité inter-granulaire est constituée de pores de taille inférieure à 5,5µm.

Ces résultats montrent par ailleurs une augmentation des valeurs de porosité entre la première échéance et les suivantes, particulièrement marquée pour l'échantillon 53Nat. Cette augmentation est liée, comme on l'a vu précédemment, à la diminution du niveau de gris moyen dans certaines zones, qui est causée par le séchage de l'échantillon. Ces résultats indiquent donc une augmentation de la fraction volumique du volume d'air au détriment du volume d'eau.

5. Carbonatation naturelle et accélérée des SRC

5.1 Profondeur de carbonatation

La Figure 5-10 présente l'évolution des fronts de carbonatation déterminés avec un indicateur de pH pour les éprouvettes de SRC conservées dans les quatre ambiances jusqu'à 450 jours. Les quatre photographies complémentaires montrent les fronts de carbonatation sur sections transversales après pulvérisation de l'indicateur coloré à 180 jours.

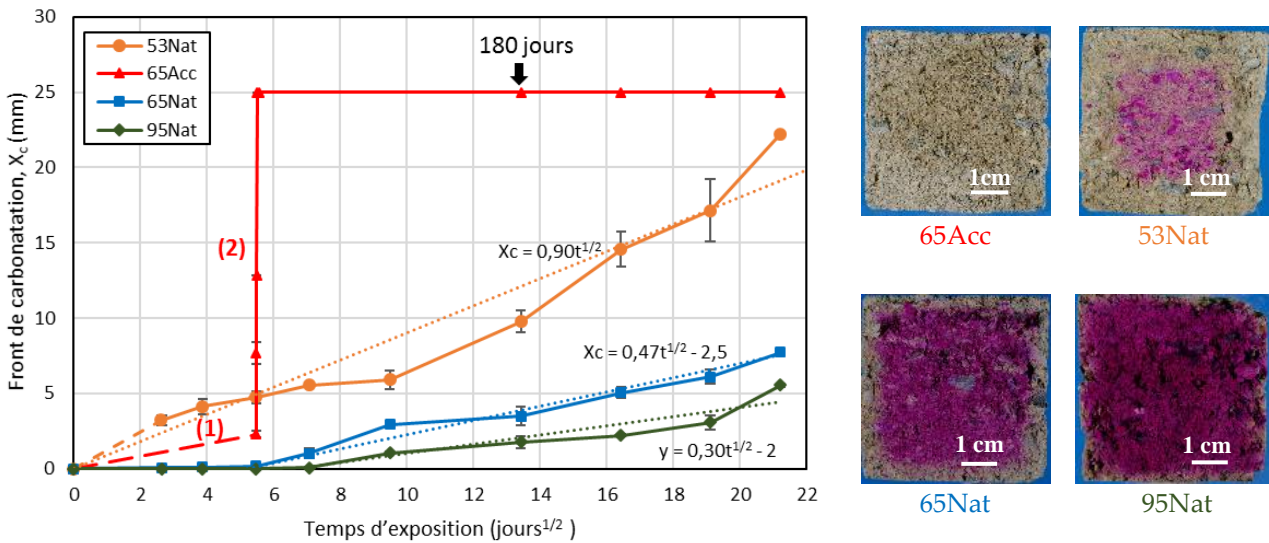


Figure 5-10 : Front de carbonatation (X_c) en fonction de la racine carré du temps d'exposition (à gauche) ; coupe transversale des SRC après pulvérisation de la solution de phénolphthaléine à 180 jours (à droite)

Quelle que soit l'HR dans les enceintes de carbonatation naturelles, le CO_2 se diffuse dans les pores, se dissout et acidifie la solution interstitielle. Dans des conditions naturelles, X_c est presque proportionnel à la racine carrée du temps, à l'instar des modèles de carbonatation tels que celui de [Papadakis et al., 1989], présenté en section 2. Cela montre que le phénomène est principalement contrôlé par la diffusion du CO_2 . La consommation de CO_2 par les réactions chimiques est beaucoup plus rapide que la diffusion du gaz. Rappelons cependant que le front mesuré avec la phénolphthaléine n'est pas un front de carbonatation à proprement parler (piégeage du CO_2) mais un front séparant deux zones de pH différents.

Sur la Figure 5-10, les cinétiques de carbonatation A_c sont estimées à $0,30 \text{ mm/j}^{1/2}$, $0,47 \text{ mm/j}^{1/2}$ et $0,90 \text{ mm/j}^{1/2}$, respectivement pour 95Nat, 65Nat et 53Nat. Un décalage à l'origine est observé à 65% et 95% HR. Le SRC présente un degré de saturation élevé juste après compactage. Comme le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air est 10^4 fois plus élevé que le coefficient de diffusion dans l'eau [Lide et al., 2005], le CO_2 diffuse difficilement dans l'intérieur du SRC après compactage. Les pores restent remplis par l'eau plus longtemps pour les ambiances 65Nat et 95Nat, comme le montrent les courbes de séchage de la Figure 5-2.

Pour 65Acc, on relève deux périodes (Figure 5-10). La première (1) est assez proche de celle dans l'enceinte de carbonatation naturelle (65Nat), puisque les conditions expérimentales (concentration en CO_2 et HR) sont presque identiques les 30 premiers jours. Néanmoins, le ventilateur placé dans l'enceinte de carbonatation accélérée pour homogénéiser l'air accentuent la cinétique de séchage et la cinétique de carbonatation naturelle est donc plus élevée. Durant la période (2), avec une forte concentration en CO_2 (3%), l'évolution du front est beaucoup plus rapide. Le SRC est complètement carbonaté en 8 heures, selon l'indicateur de pH.

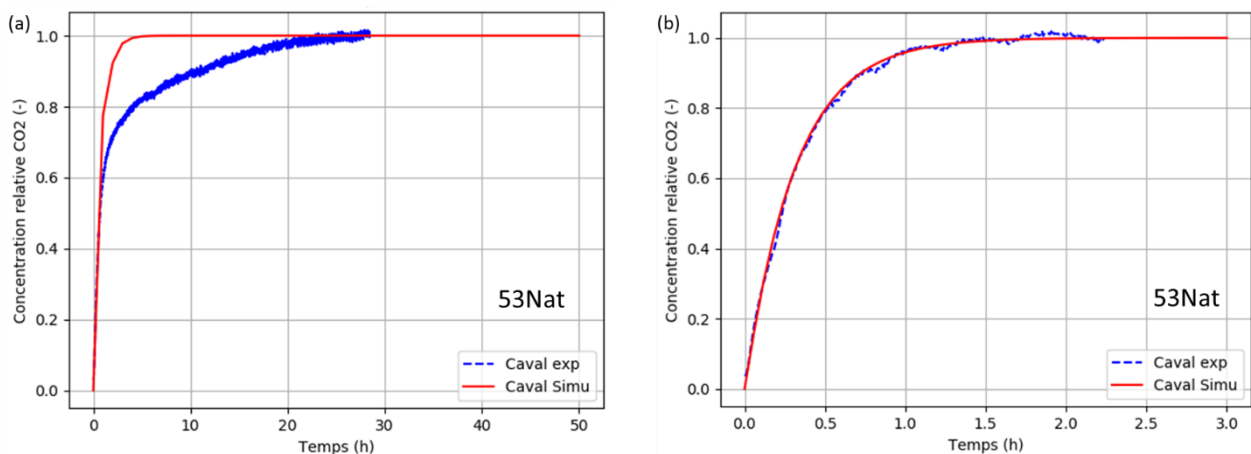
5.2 Coefficient de diffusion effectif du CO_2

5.2.1 Coefficient de diffusion du CO_2 déterminé par essai de diffusion

Sur la Figure 5-11, les courbes en bleu donne les évolutions mesurées de la concentration relative de CO_2 (rapport entre les concentrations en aval et en amont) dans le compartiment aval de la cellule de diffusion.

Les premiers essais, Figure 5-11 (a), ont été effectués juste après le prélèvement des SRC dans les enceintes, après 30 jours de conservation. Les deuxièmes essais, Figure 5-11 (b), ont été effectués sur les mêmes spécimens juste après les premiers essais de diffusion. Les courbes en rouge sont des évolutions numériques, calées par minimisation, pour déterminer un coefficient de diffusion effectif.

On remarque que les courbes numériques pour les premiers essais, Figure 5-11 (a), ne correspondent pas aux courbes expérimentales. Cela montre que, lors de ces tests, le phénomène observé n'est pas une diffusion fickienne. Le CO_2 doit être consommé par carbonatation lors du transfert du CO_2 à travers le SRC. Pour approcher au mieux les courbes expérimentales, un modèle de carbonatation, incluant *a minima* un terme diffusif et un terme « puits » de consommation du CO_2 , devrait être utilisé. Bien que le phénomène observé soit un transfert réactif, nous avons tout de même calé des coefficients de diffusion à partir du modèle de diffusion décrit au Chapitre 4. Ces coefficients donnés dans Tableau 5-2 peuvent être considérés comme des coefficients "apparents".



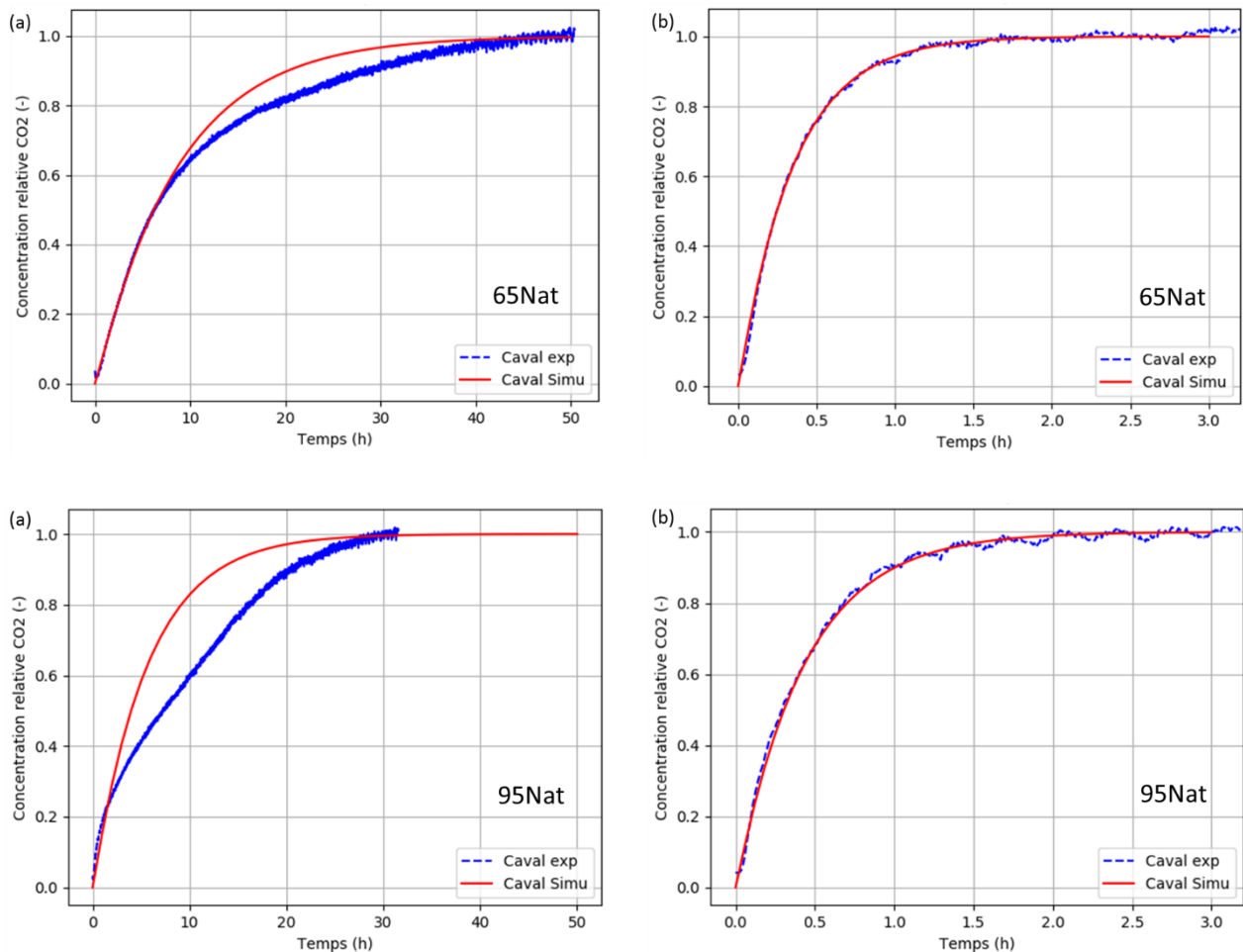


Figure 5-11 : Comparaison entre les évolutions numériques et expérimentales de la concentration relative de CO₂ pour le premier test (a) et le second test (b)

La deuxième série de tests a été effectuée sur les mêmes échantillons que ceux qui ont été testés précédemment. Dans ce cas, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de concentration entre l'amont et l'aval (concentration relative égale à 1) est beaucoup plus court que dans le cas des premiers essais (Figure 5-11 (b)). De plus, une bonne corrélation est observée entre les courbes numériques et expérimentales. Nous pouvons en déduire qu'une grande part des produits carbonatés présents dans les SRC ont été consommée lors du premier test. Les coefficients de diffusion obtenus sont des coefficients du SRC carbonaté, ou partiellement carbonaté. Ces coefficients effectifs sont bien sûr plus élevés que les coefficients "apparents" déduits des premiers tests.

Les différences entre les coefficients de diffusion obtenus au deuxième test des trois ambiances 53Nat, 65Nat et 95Nat sont principalement dues aux différences de degré de saturation en eau [Boher et al., 2013; Houst et Wittmann, 1994]. Le coefficient de diffusion du SRC à 95Nat est ainsi plus faible que pour les autres ambiances.

Tableau 5-2 : Coefficients de diffusion effectif du CO₂ pour 53Nat, 65Nat et 95Nat à 30 jours

Coefficient de diffusion effectif du CO ₂	53Nat (10 ⁻⁸ m ² /s)	65Nat (10 ⁻⁸ m ² /s)	95Nat (10 ⁻⁸ m ² /s)
Premier test	10,9 ± 1,2	2,9 ± 0,2	2,5 ± 0,2
Second test	62,7 ± 1,6	60,5 ± 0,8	48,5 ± 0,6
Troisième test	57,5 ± 1,1	56,4 ± 0,5	45,3 ± 0,7

Après le deuxième essai de diffusion, chaque éprouvette de SRC a été replacée dans leur enceinte de conservation d'origine (53Nat, 65Nat et 95Nat). Six mois plus tard, un troisième essai de diffusion a été refait sur chacun d'elles.

En comparant les diffusivités obtenues lors de la deuxième et troisième série d'essais, on constate une petite baisse. Deux explications peuvent expliquer ce phénomène. La première est une différence de degré de saturation en eau. Le deuxième essai a été réalisé juste après le premier. Or l'HR n'est pas contrôlée dans la cellule de diffusion et le gaz injecté en amont est un gaz sec. Un assèchement a pu se produire durant le premier test, réduisant un peu le degré de saturation. Le coefficient de diffusion gazeux d'un milieu poreux dépend fortement du degré de saturation. Après les 6 mois dans les enceintes, la saturation en eau a pu augmenter un peu.

Une autre explication peut être la carbonatation du SRC qui s'est poursuivie dans les enceintes. La porosité du SRC a pu également baisser entraînant une réduction du coefficient de diffusion.

5.2.2 Coefficient de diffusion déterminé à partir des images tomographiques

Les coefficients de diffusion effectif du CO₂ sont obtenus par résolution numérique des problèmes de fermeture (section 4) sur des sous-volumes de dimensions 700 × 700 × 700 voxels. Il faut noter que ces sous volumes ont une porosité un peu plus élevée que celle mesurée sur l'ensemble de l'image (de 15% à 20% pour le 53Nat et de 16,8% à 20% pour le 95Nat). La diffusivité calculée sera donc un peu surestimée. Les valeurs des composantes diagonales des tenseurs de diffusion calculées sur les eux échantillons 53Nat et 95Nat sont présentées dans le Tableau 5-3 pour les quatre échéances disponibles.

Tableau 5-3 : Coefficients de diffusion effectif du CO₂ pour 53Nat et 95Nat par tomographie aux rayon X

Éprouvettes	53Nat (10 ⁻⁸ m ² /s)			95Nat (10 ⁻⁸ m ² /s)		
	D _{xx}	D _{yy}	D _{zz}	D _{xx}	D _{yy}	D _{zz}
0	37,7	34,1	37,6	46,5	46	46,6
15	70,1	65,9	70,7	65,8	66,2	67,8
30	70,3	68,7	72,6	60,7	62,3	62,2
90	59,2	54,3	57,5	75,3	74,7	74,9

Les résultats montrent tout d'abord que les éprouvettes sont isotropes, car les valeurs propres des tenseurs sont proches selon les trois directions principales. La diffusivité effective augmente principalement entre la première échéance et les suivantes, de la même manière que la porosité identifiée. On note par ailleurs une diminution de la diffusivité lors de la dernière échéance pour l'échantillon 53Nat. Il est difficile de dire que ce résultat correspond à une réelle modification de la microstructure ou au protocole de seuillage utilisé, mais cette observation n'est pas incompatible avec l'évolution de l'histogramme du 53Nat qui indique pour la dernière échéance une très légère diminution de la proportion des zones correspondant à la porosité mal résolue.

Les valeurs de diffusivité calculées ici correspondent à un transfert du CO₂ non réactif. Elles peuvent donc être comparées aux résultats des deuxièmes et troisièmes tests pour lesquels il y a plus de consommation de CO₂. On peut alors constater que les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, bien que seule la moitié de la porosité soit identifiée dans les images. Cela signifie que la porosité de très petite taille, qui n'est pas résolue sur les images, participe très peu à la diffusion. Le CO₂ diffuse en effet plus vite et plus facilement dans les pores de grandes tailles. Comme ces pores sont très connectés, a priori, le fait de ne pas pouvoir identifier la porosité de petite taille n'est pas un problème pour déterminer la diffusivité du CO₂.

Les valeurs moyennes obtenues numériquement pour les échantillons 53Nat et 95Nat à 30 jours sont de $70,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ et $61,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ pour des valeurs expérimentales de $57,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ et $45,3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ respectivement.

L'approche numérique semble donc pouvoir constituer une alternative intéressante pour la détermination des propriétés de transfert des SRC, même si seulement la moitié de la porosité des SRC est résolue dans les images tomographiques.

5.3 Teneur en CO₂ fixé de la zone carbonatée

La Figure 5-12 présente l'évolution de la teneur en CO₂ fixé dans la zone carbonatée, selon l'indicateur de pH, en fonction du temps pour les SRC conservés dans les quatre conditions. Pour rappel, le ΔC_{CO_2} est la différence entre la teneur en CO₂ initiale et la teneur en CO₂ déterminée à une échéance donnée (cf. chapitre 4 section 5.6).

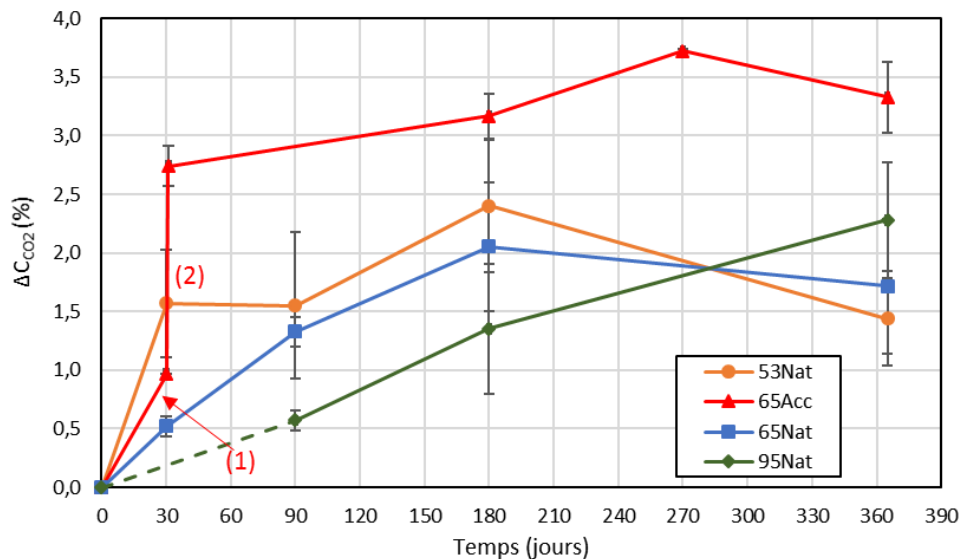


Figure 5-12 : Variation de la teneur en CO₂ fixé dans la zone carbonatée pour 53Nat, 65Nat, 65Acc et 95Nat

L'ATG confirme la carbonatation du SRC dans des conditions naturelles quelle que soit l'HR, puisque la teneur en CO₂ dans la zone carbonatée augmente en fonction du temps. Il faut rappeler que la "zone carbonatée" est la zone mise en évidence par la baisse du pH après pulvérisation de la phénophtaléine. Il ne s'agit pas d'une zone entièrement carbonatée et le matériau dans cette zone peut continuer à absorber du CO₂ même après la baisse du pH.

On remarque aussi que les teneurs en CO₂ déterminées pour les conditions naturelles sont un peu dispersées. Cela est dû au prélèvement d'échantillons dans la zone carbonatée pour l'ATG, qui est assez difficile à réaliser car les profondeurs de carbonatation sont faibles. Dans cette zone, la teneur en CO₂ n'est sans doute pas homogène. La Figure 5-13 montre une évolution spatiale de la teneur en CO₂ pour une éprouvette après 500 jours à 65Nat. Le front de carbonatation selon l'indicateur de pH est d'environ 8 mm. Ce profil confirme bien que la quantité de CO₂ piégé n'est pas homogène dans zone carbonatée montré par l'indicateur coloré. On constate aussi que la teneur en CO₂ a augmenté au-delà du front à 8 mm : le CO₂ a déjà atteint le cœur de l'éprouvette par diffusion.

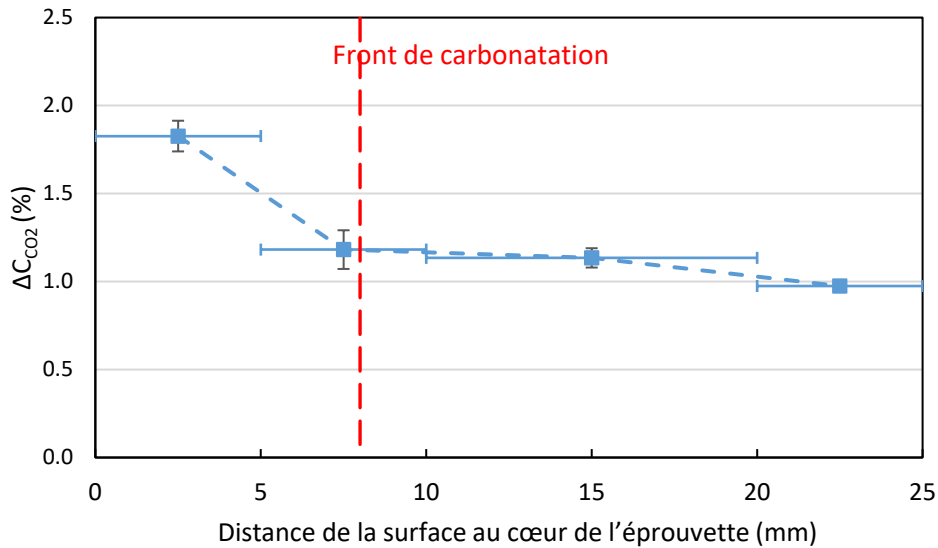


Figure 5-13 : Profil radial de teneur en CO₂ fixé pour une éprouvette de SRC conservé 500 jours dans l'ambiance 65Nat. À long terme, la teneur en CO₂ est plutôt stable pour l'HR de 53% et de 65%, tandis que pour l'HR de 95%, la teneur en CO₂ continue d'augmenter. Cette augmentation lente mais continue peut être due à la quantité plus importante des matériaux potentiellement carbonatables à l'HR de 95% car la teneur en eau est plus élevée que pour les deux autres ambiances [Boumaaza, Turcry, et al., 2020].

La Figure 5-12 donne également l'évolution de teneur en CO₂ pour des éprouvettes dans l'ambiance 65Acc. L'augmentation ΔC_{CO_2} est très rapide quand le CO₂ est injecté dans l'enceinte de carbonatation à 30 jours. On note aussi qu'une quantité plus grande de CO₂ est fixée dans les conditions accélérées qu'en carbonatation naturelle, ce qui montre l'influence de la concentration en CO₂ sur la capacité de fixation d'un matériau cimentaire.

La Figure 5-14 se concentre sur l'évolution pour 65Acc lorsque la concentration en CO₂ a été augmentée (phase (1) et (2)).

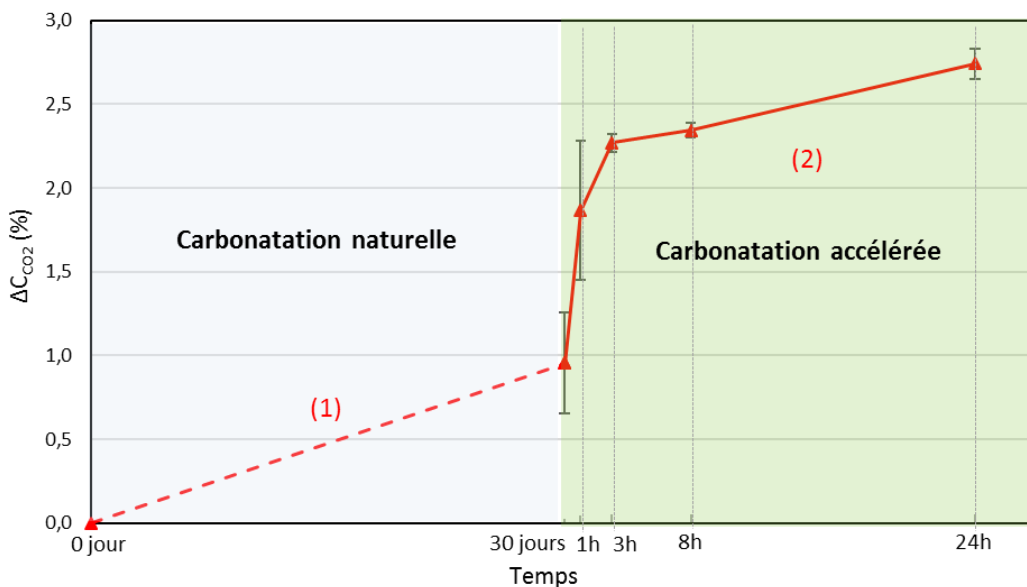


Figure 5-14 : Phases (1) et (2) de l'évolution de la teneur en CO₂ dans la zone carbonatée du SRC à 65Acc

Dans l'enceinte 65Acc, la variation de la teneur en CO₂ de la zone carbonatée peut être divisée en deux phases (Figure 5-14) : (1) la carbonatation naturelle pendant 30 jours ; (2) la carbonatation accélérée pendant 24 heures. Au cours de la deuxième phase, la teneur en CO₂ augmente fortement, de 1 à 2,3%, pendant les 3 premières heures, puis la cinétique de carbonatation ralentit car la teneur en CO₂ passe de 2,3% à 2,7% entre 3h et 24h. La vitesse de carbonatation diminue avec le degré de carbonatation, comme l'ont observé dans le cas de la carbonatation de phases cimentaires pures [Boumaaza, Huet, et al., 2020]. Ce ralentissement s'explique généralement par la couche de carbonates produite à la surface des phases réactives. Cette couverture progressive entrave la diffusion des ions (en particulier du Ca²⁺), ce qui empêche la poursuite de la carbonatation [Galan et al., 2015; Sohn et Szekely, 1974]. Cependant, après 24 heures, la cinétique de carbonatation n'est pas nul. À l'intérieur de la zone révélée par la baisse du pH, la fixation de CO₂ se poursuit lentement dans le temps.

La fixation du CO₂ par le SRC modifie a priori la masse de l'éprouvette. Nous pouvons donc évaluer la corrélation entre évolution de teneur en CO₂ et évolution de la massique. Pendant les 24 heures de carbonatation accélérée, la masse d'une éprouvette augmente de 1,5 g (sachant que le gain de masse est de 0,015 g/cm³, comme le montre la Figure 5-2) :

$$m_{\text{gain mes}} = \varepsilon \times V_t = 1,5 \text{ g} \quad 5-5$$

Ce gain de masse mesuré ($m_{\text{gain mes}}$) peut être comparé au gain de masse théorique ($m_{\text{gain théo}}$) dû à la fixation de CO₂. Ce dernier est calculé comme suit :

$$m_{\text{SRC sec,décarbonaté}} = m_s \times (1 - C_{\text{CO}_2}(t = 0)) = 149,2 \text{ g} \quad 5-6$$

$$m_{\text{gain théori}} = \Delta C_{\text{CO}_2} \times m_{\text{SRC sec,décarbonaté}} = 2,6 \text{ g} \quad 5-7$$

Où : $m_{\text{SRC sec,décarbonaté}}$ est la masse initiale du SRC, séché et décarbonaté, calculé avec la masse sèche m_s et la teneur en CO₂ avant carbonatation accélérée $C_{\text{CO}_2}(t = 0)$. ΔC_{CO_2} est l'augmentation de teneur due à la carbonatation accélérée, égale 1,7%, comme le montre la Figure 5-14.

Ces évaluations simples montrent que le gain de masse mesuré est inférieur au gain de masse théorique dû à l'absorption de CO₂. Cette différence peut être due au séchage du SRC pendant la carbonatation accélérée. La carbonatation des hydrates, et en particulier de la portlandite, provoque une libération d'eau qui doit être évacuée par séchage [Morandeau et al., 2014].

Afin d'aller plus loin dans l'explication, nous avons déterminé l'isotherme de désorption du SRC qui a été soumis à une carbonatation accélérée pendant un an. On a déterminé l'isotherme de désorption en mettant des éprouvettes carbonatées dans 3 enceintes d'HR différentes. La Figure 5-15 présente l'isotherme du SRC avant et après carbonatation accélérée. On constate une diminution de capacité de rétention d'eau après carbonatation, notamment à 65% HR. Cela va dans le sens de résultats de la littérature qui montrent un changement d'isotherme, notamment dans la gamme des pores capillaires, expliqué par la diminution de porosité du matériau cimentaire [Auroy et al., 2018] [Villain

et Thiery, 2005; Houst et Wittmann, 1994; Ngala et Page, 1997]. Dans le cas du SRC, la carbonatation doit réduire surtout la porosité intra-granulaire, car la teneur à l'équilibre hydrique est modifiée pour l'HR de 65%.

La comparaison entre gain de masse théorique et gain de masse mesuré montre au final que la détermination de la variation de masse pendant la carbonatation n'est pas suffisante pour quantifier l'absorption de CO₂ par des granulats recyclés.

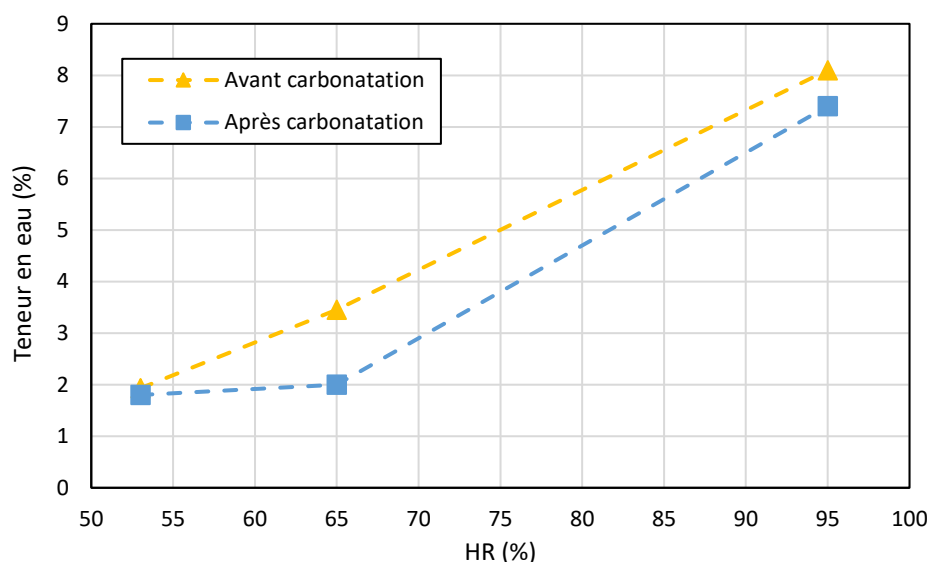


Figure 5-15 : Isotherme de désorption du SRC avant carbonatation et après carbonatation par méthode de SSS

5.4 Discussion

Aujourd'hui, les GR sont principalement utilisés pour les couches de forme non liées. Notre étude confirme que l'effet de carbonatation des GR est non négligeable, bien que les granulats recyclés soient principalement composés de vieilles particules de béton concassés. Nos résultats montrent cependant que la cinétique de carbonatation des GR est lente lorsqu'ils sont compactés. En effet, la cinétique de carbonatation a été trouvée entre $0,3 \text{ mm/j}^{1/2}$ et $0,90 \text{ mm/j}^{1/2}$, soit $6 \text{ mm/an}^{1/2}$ et $17 \text{ mm/an}^{1/2}$, pour des teneurs en eau élevées et faibles respectivement. Il est intéressant de noter que ces cinétiques de carbonatation sont du même ordre de grandeur que celles d'un béton à faible résistance (<15 MPa). La cinétique de carbonatation d'un béton à faible résistance est proposée pour prévoir la profondeur de carbonatation dans la norme [NF EN 16757, 2017] :

- Environ $16 \text{ mm/an}^{1/2}$ pour l'intérieur en climat sec ;
- Environ $11 \text{ mm/an}^{1/2}$ pour l'intérieur avec couverture ;
- Environ $6 \text{ mm/an}^{1/2}$ pour l'exposition à la pluie.

Le premier paramètre qui explique la cinétique de carbonatation relativement faible du SRC est le coefficient de diffusion du CO₂, qui est un paramètre important dans l'équation 5-8. De nombreux modèles ont été proposés pour prédire le coefficient de diffusion du gaz d'un matériau poreux en

connaissant la porosité, le degré de saturation et le type de gaz [Kristensen et al., 2010]. Le modèle le plus populaire est le modèle de [Millington, 1959], s'écrit comme suit :

$$\frac{D}{D_0} = \phi^a(1 - S)^b \quad 5-8$$

Avec D_0 est le coefficient de diffusion du gaz dans l'air, ϕ est la porosité, S est le degré de saturation en eau, a et b sont la constante.

[Millington et Quirk, 1961] ont proposé des valeurs pour les exposants a et b afin de prédire la diffusivité des sols granulaires. Des valeurs ont également été proposées par [Thiery et al., 2007] pour les matériaux cimentaires tels que le mortier et le béton. À partir de ces valeurs de a et b de la littérature, les diffusivités relatives D/D_0 de deux types de matériaux, les sols et les matériaux cimentaires, ont été calculées en utilisant la porosité et les degrés de saturation en eau du SRC testé dans notre étude (Tableau 5-4). La Figure 5-16 compare les diffusivités relatives obtenues aux diffusivités relatives déterminées pour le SRC testé (D_0 est le coefficient de diffusion du CO_2 dans l'air, a été pris égal à $1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$). Il apparaît clairement que le coefficient de diffusion des milieux poreux formés par les granulats recyclés compactés se situe dans le même ordre de grandeur que le coefficient des matériaux cimentaires. Cela explique en partie pourquoi la cinétique de carbonatation du SRC est proche de celle du béton à faible résistance.

Tableau 5-4 : Évaluation de la diffusivité gazeuse relative D/D_0 pour les sols granulaires et les matériaux cimentaires basée sur le modèle de Millington (équation 5-8). Les degrés de saturation S ont été déterminés juste avant les essais de diffusion, c'est-à-dire 30 jours de séchage

Types de matériaux	Reference	a	b	ϕ	53Nat		65Nat		95Nat	
					S	D/D ₀	S	D/D ₀	S	D/D ₀
Sols granulaires	[Millington et Quirk, 1961]	1,33	3,33	0,38	0,16	0,156	0,19	0,139	0,44	0,039
Matériaux cimentaires	[Thiery et al., 2007]	2,74	4,20	0,38	0,16	0,034	0,19	0,030	0,44	0,006

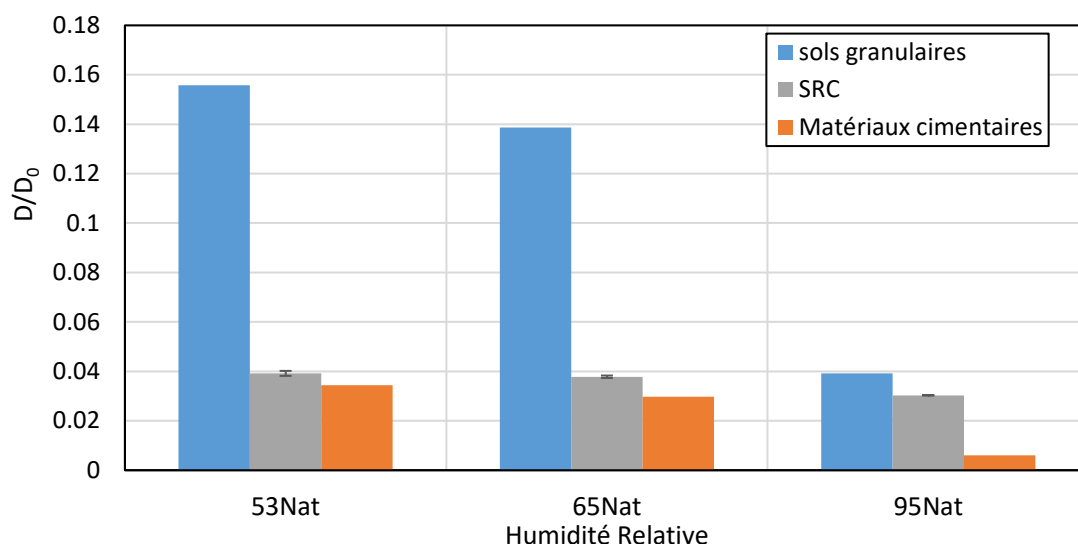


Figure 5-16 : Diffusivités relatives du SRC testée comparées aux diffusivités relatives évaluées pour deux types de matériaux poreux selon le modèle de Millington (Tableau 5-4)

Un autre paramètre à analyser concernant la cinétique de carbonatation est la quantité des matériaux carbonatables. Après un an de carbonatation, l'augmentation de la teneur en CO_2 dans la zone donnée par l'indicateur de pH est entre 2% en conditions naturelles et 3,5% en conditions accélérées, selon la Figure 5-12. Cela correspond à une absorption de CO_2 comprise entre 30 kg en conditions naturelles et 53 kg en conditions accélérées par m^3 de SRC carbonaté (selon le pH). Dans un béton, la teneur en ciment est généralement d'environ 300 kg/m^3 . Le ciment Portland (type CEM I ou CEM II), le ciment le plus couramment utilisé, a une teneur massique en oxyde de calcium d'environ 60%. La capacité maximale d'absorption de CO_2 du béton est donc d'environ 140 kg/m^3 . Comme décrit ci-dessus (section 2), tous les oxydes de calcium sont difficilement carbonatés. En réalité, la fixation de CO_2 du béton pourrait être deux fois inférieure [Boumaaza, Huet, et al., 2020], soit autour de 70 kg/m^3 .

Dans le cas du SRC testé ici, l'absorption de CO_2 dans des conditions naturelles (30 kg/m^3) est deux fois inférieure à cet ordre de grandeur. Cela signifie que les SRC ont une capacité d'absorption de CO_2 non négligeable dans les conditions atmosphériques, par rapport à un béton « sain ». Outre la diffusivité relativement faible du SRC, cette capacité de fixation du CO_2 explique aussi pourquoi la progression du front de carbonatation du SRC est lente, avec une vitesse proche des vitesses habituellement observées pour les bétons à faible teneur en ciment.

La cinétique de carbonatation des granulats recyclés compactés est de l'ordre de quelques millimètres par an. La connaissance de cet ordre de grandeur nous amène à plusieurs applications.

Tout d'abord, dans le cadre de la construction routière, la carbonatation ne peut pas être le phénomène physico-chimique qui entraîne une évolution rapide des propriétés mécaniques de la couche de granulats recyclés compactés observée in situ dans les premiers mois après le compactage, comme nous l'avons montré au Chapitre 1 (cf. chapitre 1 section 5). Une couche de plusieurs

centimètres d'épaisseur ne peut pas être impactée par la carbonatation atmosphérique pendant cette courte période.

Deuxièmement, d'un point de vue environnemental, l'absorption de CO_2 par une couche des granulats recyclés compactés est lente. Ainsi, si on veut utiliser les GR comme un puits de carbone, il est préférable de les carbonater avant de les compacter.

Enfin, l'utilisation des granulats recyclés dans les couches routières impose de contrôler leur lixiviation et le rejet d'eau à pH élevé, qui peut avoir un impact sur les eaux souterraines ou les conduites métalliques. Selon Gupta et al. [Gupta et al., 2018], la carbonatation des granulats recyclés peut être un moyen pour atténuer ces impacts. Cependant, la carbonatation après mise en œuvre est trop lente pour un tel effet bénéfique. Là encore, si la carbonatation est vue comme un moyen de réduire le pH des granulats, il est préférable de les carbonater avant compactage.

6. Évolution des propriétés mécaniques des SRC

Les performances mécaniques des SRC (module d'élasticité dynamique, résistance en compression) ont été déterminées au cours du temps pour les quatre ambiances étudiées. On présente ici cette campagne expérimentale qui montre l'influence de l'environnement sur les propriétés mécaniques.

6.1 Module d'élasticité dynamique

La Figure 5-17 donne l'évolution temporelle du module dynamique E , normalisé par les valeurs initiales E_{ini} . Les résultats sont la moyenne de trois échantillons pour chaque condition et chaque échéance.

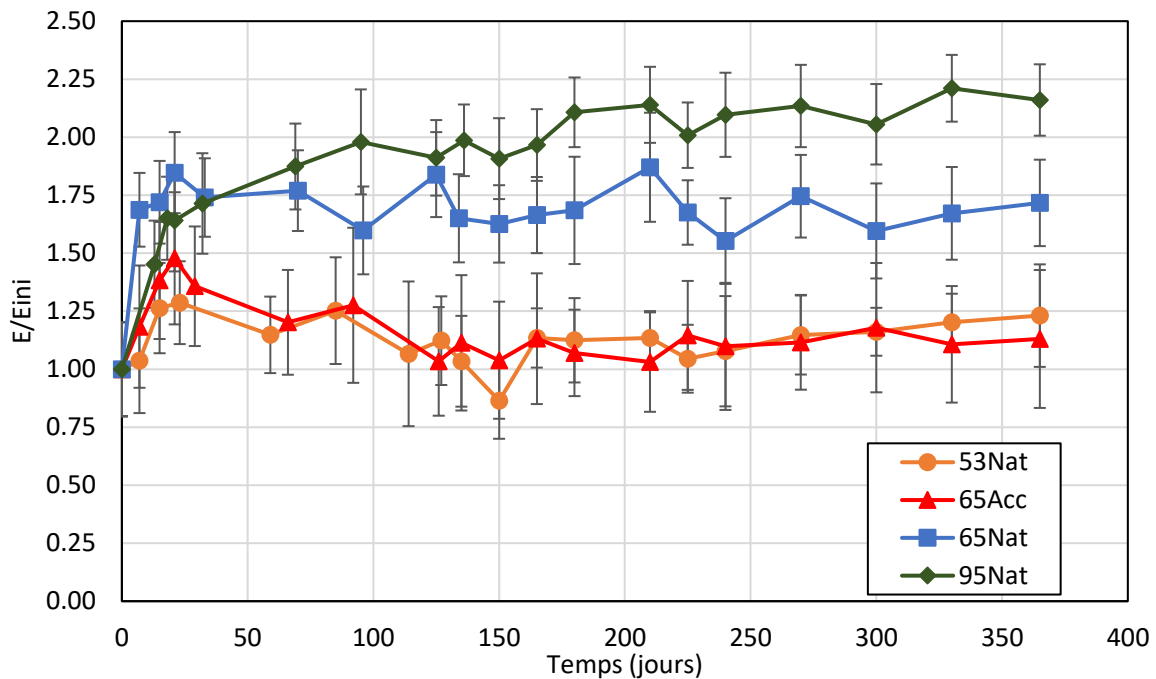


Figure 5-17 : Évolution du module dynamique E en fonction du temps, normalisé par les valeurs initiales E_{ini}

L'évolution du module présente deux phases. La première est de 0 à 21 jours : le ratio E/E_{ini} de tous les SRC augmente quasi linéairement. Cette augmentation peut être associée à la diminution de la teneur en eau. Pour rappel, l'évolution de la perte de masse, présentée Figure 5-2, montre que le SRC sèche rapidement pendant cette période, même dans l'ambiance 95Nat. L'évolution du module pourrait donc être la conséquence d'une augmentation des tensions capillaires entre les grains pendant cette phase.

La deuxième phase se situe après 21 jours : l'effet de la condition d'exposition sur le module est identifié plus facilement. Le module du 95Nat continue d'augmenter jusqu'à environ 200 jours. Pendant cette période, la masse des éprouvettes à 95Nat varie peu (Figure 5-2). On suppose que l'eau réagit avec les éléments cimentaires résiduels pour former de nouveaux hydrates. Pour 65Nat, le module dynamique est stable.

En revanche, à partir de 21 jours, le module pour les ambiances 65Acc et 53Nat diminue jusqu'à environ 150 jours pour se stabiliser. Le séchage durant la première phase se fait à la même vitesse pour ces ambiances. Comme l'a montré l'analyse des isothermes de désorption, la teneur en eau à 53% HR est la teneur en eau des grains de SR : la porosité inter-granulaire est désaturée. On peut émettre l'hypothèse d'une diminution importante des efforts capillaires entre les grains au début de la deuxième phase. De plus, la carbonatation est beaucoup plus rapide à 53Nat, et bien sûr à 65Acc à partir de l'injection de CO_2 à 30 jours. La carbonatation modifie le matériau et peut donc avoir un effet sur le module.

6.2 Résistance en compression axiale

L'évolution dans le temps de la résistance en compression pour les éprouvettes conservées dans les quatre conditions est présentée sur la Figure 5-18.

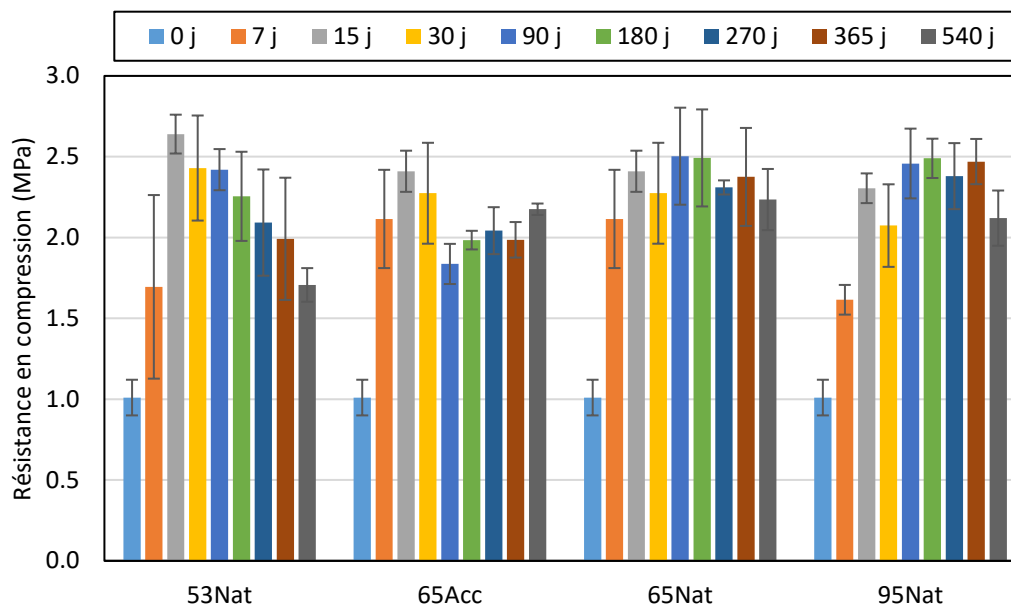


Figure 5-18 : Évolution dans le temps de la résistance en compression pour les éprouvettes conservées en quatre conditions

Au cours des 30 premiers jours, la résistance en compression augmente de 2,1 à 2,5 fois par rapport à la valeur après compactage. Comme pour le module dynamique, tous les SRC connaissent une rapide augmentation au cours du temps de la résistance. Il est là aussi légitime de corrélérer, dans un premier temps, l'évolution de la résistance en compression à la baisse de teneur en eau et l'augmentation des forces capillaires.

Après 30 jours, la résistance en compression du 65Nat et du 95Nat peut être considérée comme constante. Pour 65Acc, on observe une chute de la résistance après augmentation de la concentration du CO₂. Cette diminution semble donc être une conséquence de la carbonatation. Il en est de même pour 53Nat. A 540 jours, les éprouvettes à 53% HR sont entièrement carbonatées. On remarque d'ailleurs que la résistance à 540 jours pour 53Nat est proche de la résistance à 90 jours pour 65Acc à 90 jours (échéance à laquelle les éprouvettes en carbonatation accélérée sont totalement carbonatées).

6.3 Discussion

Nous avons observé précédemment que les propriétés mécaniques du SRC évoluent au cours du temps et différemment selon les ambiances. Ces évolutions peuvent avoir différentes causes :

- l'augmentation des tensions capillaires associée au séchage,

- l'apparition de liaisons physiques entre les grains due à la réactivité du matériau (même si les résultats du chapitre 3 montre une réactivité faible en solution),
- la carbonatation plus ou moins progressive selon des ambiances.

Pour évaluer l'effet de la capillarité, nous avons saturé dans de l'eau sous vide pendant 24 heures des éprouvettes conservées 315 jours dans les conditions 65Nat, 65Acc et 95Nat. De plus, des éprouvettes ont été saturées juste après le compactage. Les résultats des essais de compression sont donnés Figure 5-19.

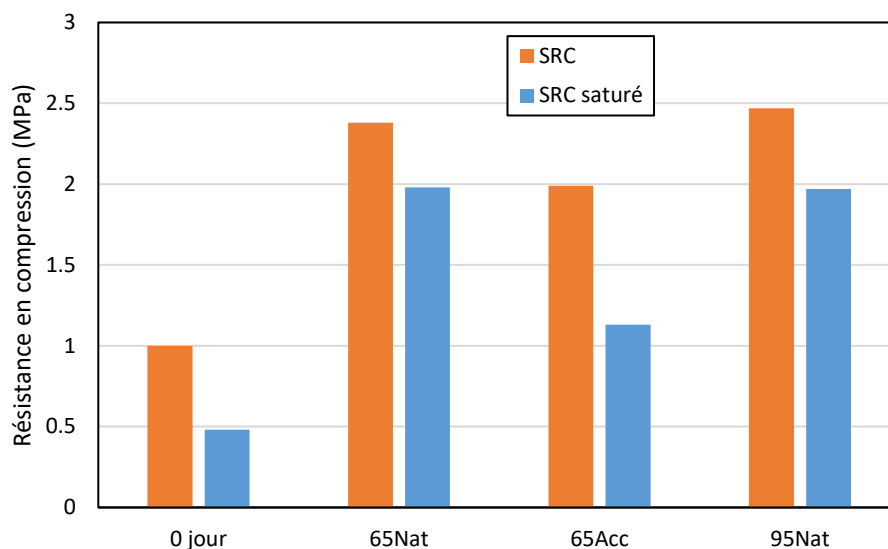


Figure 5-19 : Comparaison des résistances en compression entre SRC et ceux de la saturation à 315 jours

Juste après la fabrication (0 jour), la résistance est égale à 1 MPa et elle chute de moitié après immersion dans l'eau. Une partie de la résistance du SR qui vient d'être compacté vient donc de la cohésion capillaire. Celle-ci disparaît suite à la saturation par l'eau. Une résistance résiduelle de 0,5 MPa est tout de même obtenue en compression. On peut l'attribuer aux contacts grains à grains et à une cohésion créée par l'écrasement de ceux-ci pendant le compactage (Figure 5-4).

Dans le cas du SRC conservé 315 jours en conditions atmosphériques à 65 et 95% HR, la saturation provoque une diminution assez faible de la résistance (de l'ordre de 20%). Cela montre que la cohésion capillaire ne participe qu'à une faible part de la résistance mécanique et qu'au cours du temps des liaisons physiques entre les grains se sont formés grâce à la réactivité chimique du sable recyclé (hydraulicité résiduelle, pouzzolanité apportée par les fines de terre cuite, certes en faible quantité dans le sable étudié). Notons d'ailleurs qu'après saturation la résistance des éprouvettes de 315 jours est 4 fois supérieure à la résistance des éprouvettes saturées à 0 jour (2 contre 0,5 MPa) : le matériau s'est bien modifié dans le temps, en dehors de tout effet de capillarité.

Dans le cas de la carbonatation accélérée, la chute de résistance après immersion est beaucoup plus significative (plus de 40% de diminution). Le matériau s'est encore transformé par carbonatation qui a un effet négatif sur la résistance. Le SRC carbonaté 65Acc saturé en eau a néanmoins une résistance 2 fois plus grande que celle du SRC saturé à 0 jours.

Il est difficile de dissocier les effets des 3 phénomènes supposés modifier la résistance (capillarité, réactivité hydraulique et pouzzolanité, carbonatation) qui sont a priori concomitants en conditions naturelles. Pour essayer de les distinguer, nous avons tracé sur la Figure 5-20 les résistances en compression des éprouvettes de SRC en fonction de leur teneur en eau globale (teneur calculée à partir de la masse mesurée à un instant donné et la masse du SRC sec). Nous avons tracé également les résistances juste après compactage d'éprouvettes fabriqués avec des teneurs en eau de 1 à 13% (cf. chapitre 4 section 3).

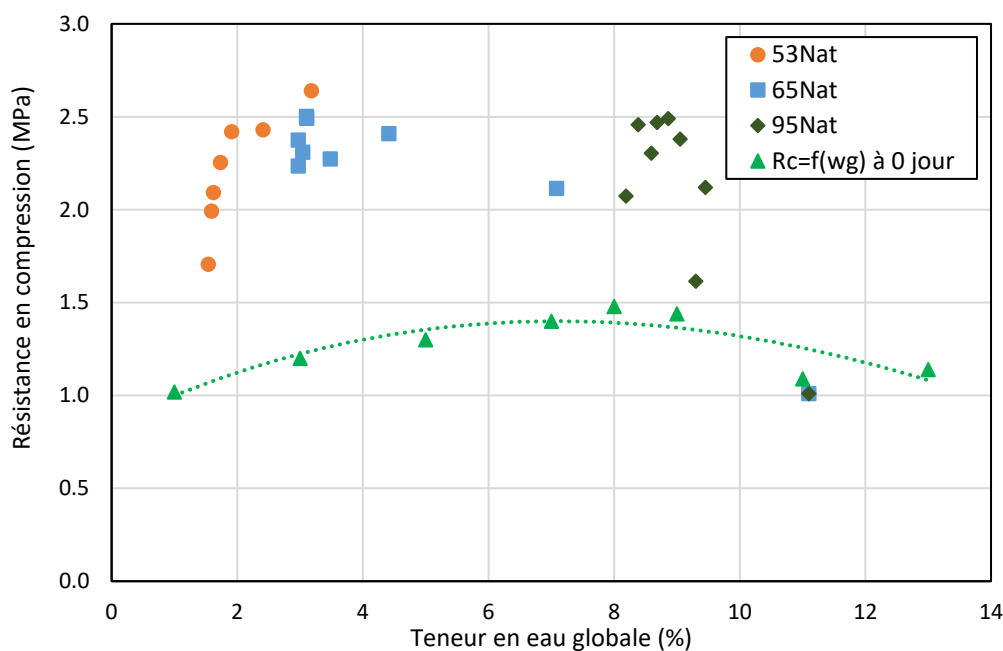


Figure 5-20 : Relation entre la résistance en compression et la teneur en eau globale du SRC sous carbonatation naturelle. L'évolution de la résistance à 0 jour en fonction de la teneur en eau du SRC nous donne une tendance sur l'effet de tensions capillaires sur la résistance. On note un écart très grand, pour une teneur en eau donnée, entre la résistance des éprouvettes à 0 jour et la résistance des éprouvettes des trois ambiances (plus de 1 MPa d'écart pour une teneur globale entre 3 et 4%). Il semble donc que, en plus de l'augmentation de la résistance due au séchage, le matériau gagne en résistance grâce à sa réactivité. Celle-ci se manifeste dans les 15 premiers jours puisque le gain maximal de résistance se produit pendant cette période (Figure 5-18).

Enfin, nous pouvons analyser sur la Figure 5-20 l'effet de la carbonatation naturelle dans le cas de l'ambiance 53Nat. Après une trentaine de jours, le SRC a atteint quasiment un équilibre hydrique (entre 1,7 et 2%). La carbonatation semble donc le seul phénomène pouvant expliquer la baisse de résistance progressive entre 2,5 et 1,7 MPa. Cela va dans le sens des observations faites précédemment pour le SRC soumis à la carbonatation accélérée. L'effet négatif de la carbonatation pourrait être attribué à la destruction des liaisons physiques apparues grâce à la réactivité du sable recyclé, par exemple la consommation des C-S-H nouvellement apparus par le CO₂. Cela va dans le sens des travaux de [Nakarai et Yoshida, 2015; Ho et al., 2017] qui ont étudié sur un traitement du

ciment. La carbonatation de portlandite pourrait augmenter la résistance en compression, mais la carbonatation de C-S-H est inverse.

7. Conclusion

Les sables recyclés compactés soumis à quatre ambiances de conservation (53Nat, 65Nat, 65Acc et 95Nat) ont été étudiés à l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique.

À l'échelle microscopique, l'analyse des images obtenues par tomographie apporte des informations qualitatives sur la microstructure du SRC. Les images montrent bien les granulats naturels et les granulats recyclés et une fissuration de certains grains suite au compactage. L'évolution des niveaux de gris met en évidence le phénomène de séchage et la carbonatation. La porosité déterminée à partir des images ne correspond qu'à environ la moitié de la porosité inter-granulaire fixée, ce qui signifie que la moitié de la porosité inter-granulaire est constituée de pores de taille inférieure à 5,5 μm environ.

À l'échelle macroscopique, nous nous sommes intéressés à la carbonatation et aux propriétés mécaniques.

Dans des conditions atmosphériques, la vitesse de carbonatation dépend de l'humidité relative ambiante comme attendu. L'évolution du front de carbonatation donnée par un indicateur de pH est proportionnelle à la racine carrée du temps, comme observé classiquement pour les matériaux cimentaires. Les vitesses estimées sont d'ailleurs du même ordre que celle de bétons à faible résistance mécanique, c'est-à-dire quelques dizaines de $\text{mm}/\text{an}^{1/2}$. Cette vitesse a été justifiée par une analyse du coefficient de diffusion gazeuse, déterminée expérimentalement et à partir des images tomographiques, et de la quantité de CO_2 fixée par le matériau.

Cette dernière a été déterminée par analyse thermogravimétrique à partir de prélèvements dans la zone carbonatée donnée par l'indicateur de pH. Le potentiel de fixation du CO_2 du sable recyclé est non négligeable en carbonatation naturelle et peu de différences ont été mises en évidence entre les trois humidités (53, 65 et 95% RH). En carbonatation accélérée, pour une concentration de CO_2 de 3%, la quantité de CO_2 fixée est plus de 1,5 fois supérieure qu'en carbonatation atmosphérique. On peut estimer le potentiel de carbonatation du SRC étudié à environ 30 kg/m^3 en conditions atmosphériques, et environ 53 kg/m^3 en conditions accélérées. En considérant qu'un béton au ciment Portland pourrait stocker 70 kg/m^3 , le SRC a un potentiel non négligeable. Cela montre que les SRC ont une capacité d'absorption de CO_2 non négligeable dans les conditions atmosphériques.

À l'échelle macroscopique, nous avons réalisé un suivi des propriétés mécaniques (module et résistance à la compression) sur une durée de 540 jours. À très court terme, sur le premier mois, la résistance augmente fortement. Nous interprétons cette évolution comme une conséquence du séchage du SRC et des tensions capillaires. Dans l'ambiance la plus sèche (53% HR), la résistance

chute dès que la porosité inter-granulaire est quasiment à sec, selon l'isotherme de désorption. La capillarité n'est néanmoins pas le seul phénomène à provoquer cette augmentation de résistance. Même si, d'après le chapitre 3, la réactivité du matériau est faible en solution, le gain de résistance est aussi dû à des liaisons physiques qui apparaissent au cours du temps. L'immersion des éprouvettes dans l'eau confirme cette affirmation puisque la résistance du matériau saturé en eau reste élevée.

La carbonatation a un effet négatif sur la résistance à la compression, ce que montrent les résultats des essais mécaniques sur les éprouvettes soumises à une carbonatation atmosphérique à faible humidité relative (53% HR) ou à une carbonatation accélérée.

Au final, deux approches apparaissent vis-à-vis de la carbonatation des granulats recyclés. La première est de carbonater les granulats avant leur mise en place et compactage, si possible avec un gaz à concentration élevée en CO₂. Cela permet d'offrir un puits de carbone non négligeable, de rendre le matériau inerte et de réduire l'impact d'une lixiviation dans l'environnement. Une telle approche ne permet cependant pas de bénéficier de la potentielle réactivité des granulats recyclés une fois compactés. L'autre approche est donc de ne pas laisser la carbonatation atmosphérique se produire pendant la phase de stockage sur le site de concassage. Cela doit permettre de bénéficier au mieux de la réactivité du matériau, qui pourrait être accrue avec l'ajout de sable de terre cuite ou de chaux. Après compactage, la carbonatation d'une couche de granulats recyclés sera très lente, comme le montrent nos résultats, à l'échelle de l'épaisseur de cette couche : la carbonatation atmosphérique ne devrait donc pas avoir d'effet négatif sur les propriétés mécaniques.

Références bibliographiques

Auroy, Martin, Stéphane Poyet, Patrick Le Bescop, Jean-Michel Torrenti, Thibault Charpentier, Mélanie Moskura, et Xavier Bourbon. 2018. Comparison between natural and accelerated carbonation (3% CO₂): Impact on mineralogy, microstructure, water retention and cracking. *Cement and Concrete Research* 109, 64-80.

Boher, Cédric, Fabien Frizon, Sylvie Lorente, et Florence Bart. 2013. Influence of the pore network on hydrogen diffusion through blended cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 37, 30-36.

Boumaaza, Mouna. 2020. Étude expérimentale de la diffusivité du gaz et de la capacité de fixation de CO₂ des matériaux cimentaires. Unpublished phd, La Rochelle Université, La Rochelle, France.

Boumaaza, Mouna, Bruno Huet, Philippe Turcry, et Abdelkarim Aït-Mokhtar. 2020. The CO₂-binding capacity of synthetic anhydrous and hydrates: Validation of a test method based on the instantaneous reaction rate. *Cement and Concrete Research* 135, 106113.

Boumaaza, Mouna, Philippe Turcry, Bruno Huet, et Abdelkarim Aït-Mokhtar. 2020. Influence of carbonation on the microstructure and the gas diffusivity of hardened cement pastes. *Construction and Building Materials* 253, 119227.

Chai, L, CL Monismith, et J Harvey. 2009. Re-cementation of Crushed Material in Pavement Bases. California Department of Transportation Division of Research and Innovation Office of Roadway Research, 28.

Drouet, Emeline. 2010. Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires: prise en compte des transferts hydriques. Unpublished Thèse de Doctorat, École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, France.

Drouet, Emeline, Stéphane Poyet, Patrick Le Bescop, Jean Michel Torrenti, et Xavier Bourbon. 2019. Carbonation of hardened cement pastes : Influence of temperature. *Cement and Concrete Research*, 445-59.

EL FARISSI, Anass. 2020. Prédiction de la durée d'utilisation des ouvrages en béton armé par une approche performantielle dans le cas de la corrosion induite par la carbonatation ou l'attaque des ions chlorure. Unpublished phd, La Rochelle Université, La Rochelle, France.

Fang, Xiaoliang, Dongxing Xuan, et Chi Sun Poon. 2017. Empirical modelling of CO₂ uptake by recycled concrete aggregates under accelerated carbonation conditions. *Materials and Structures* 50[4].

Galan, I, FP Glasser, D Baza, et C Andrade. 2015. Assessment of the protective effect of carbonation on portlandite crystals. *Cement and Concrete Research* 74, 68-77.

Garach, Laura, Mónica López, Francisco Agrela, Javier Ordóñez, Javier Alegre, et José Moya. 2015. Improvement of Bearing Capacity in Recycled Aggregates Suitable for Use as Unbound Road Sub-Base. *Materials* 8[12], 8804-16.

Gupta, Nautasha, Matt Kluge, Paul A Chadik, et Timothy G Townsend. 2018. Recycled concrete aggregate as road base: Leaching constituents and neutralization by soil Interactions and dilution. *Waste Management* 72, 354-61.

Ho, Lanh Si, Kenichiro Nakarai, Yuko Ogawa, Takashi Sasaki, et Minoru Morioka. 2017. Strength development of cement-treated soils: Effects of water content, carbonation, and pozzolanic reaction under drying curing condition. *Construction and Building Materials* 134, 703-12.

- Houst, Yves F, et Folker H Wittmann. 1994. Influence of porosity and water content on the diffusivity of CO₂ and O₂ through hydrated cement paste . *Cement and Concrete Research* 24[6], 1165-76.
- Kaliyavaradhan, Senthil Kumar, et Tung-Chai Ling. 2017. Potential of CO₂ sequestration through construction and demolition (C&D) waste—An overview. *Journal of CO₂ Utilization* 20, 234-42.
- Kikuchi, T, et Y Kuroda. 2011. Carbon dioxide uptake in demolished and crushed concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology* 9[1], 115-24.
- Kristensen, Andreas H, Anne Thorbjørn, Maria P Jensen, Mette Pedersen, et Per Moldrup. 2010. Gas-phase diffusivity and tortuosity of structured soils. *Journal of Contaminant Hydrology* 115[1], 26-33.
- Lau Hiu Hoong, Jean David, Yunlu HOU, Philippe TURCRY, Pierre-Yves Mahieux, Ouali Amiri, Jérôme Lux, et Abdelkarim Aït-Mokhtar. 2020. Reactivity of recycled aggregates used for pavement base: From field to laboratory (accepté) . *Journal of Materials in Civil Engineering*.
- Lide, David R, Grace Baysinger, Swain Chemistry, Lev I Berger, Robert N Goldberg, et Henry V Kehiaian. 2005. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 2661.
- Lippiatt, Nicholas, Tung-Chai Ling, et Shu-Yuan Pan. 2020. Towards carbon-neutral construction materials: Carbonation of cement-based materials and the future perspective. *Journal of Building Engineering* 28, 101062.
- Millington, RJ. 1959. Gas Diffusion in Porous Media. *Science* 130[3367], 100-102.
- Millington, RJ, et JP Quirk. 1961. Permeability of porous solids. *Transactions of the Faraday Society* 57, 1200.
- Morandau, A, M Thiéry, et P Dangla. 2014. Investigation of the carbonation mechanism of CH and C-S-H in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties. *Cement and Concrete Research* 56, 153-70.
- Nakarai, Kenichiro, et Tomomi Yoshida. 2015. Effect of carbonation on strength development of cement-treated Toyoura silica sand. *Soils and Foundations* 55[4], 857-65.
- NF EN 16757. 2017. Contribution des ouvrages de construction au développement durable - Déclarations environnementales sur les produits - Règles régissant la catégorie de produits pour le béton et les éléments en béton.
- Ngala, VT, et CL Page. 1997. Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research* 27[7], 995-1007.
- Oksri-Nelfia, Lisa. 2015. Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques. Unpublished phdthesis, Université de La Rochelle.
- Papadakis, VG, CG Vayenas, et MN Fardis. 1989. A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. *AIChE Journal* 35[10], 1639-50.
- Poon, Chi-Sun, XC Qiao, et Dixon Chan. 2006. The cause and influence of self-cementing properties of fine recycled concrete aggregates on the properties of unbound sub-base. *Waste Management* 26[10], 1166-72.
- Sereng, Marie, Assia Djerbi, Othman Omikrine Metalssi, Patrick Dangla, et Jean-Michel Torrenti. 2019. Effect of carbonation on recycled concrete aggregates and water absorption. France.
- Sohn, HY, et J Szekely. 1974. The effect of intragrain diffusion on the reaction between a porous solid and a gas . *Chemical Engineering Science* 29[2], 630-34.

- Stripple, Håkan. 2013. Greenhouse gas strategies for cement containing products. IVL Swedish Environmental Research Institute Ltd.
- Thiery, M, P Dangla, P Belin, G Habert, et N Roussel. 2013. Carbonation kinetics of a bed of recycled concrete aggregates: A laboratory study on model materials. *Cement and Concrete Research* 46, 50-65.
- Thiery, M, G Villain, P Dangla, et G Platret. 2007. Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: Effects of the chemical kinetics. *Cement and Concrete Research* 37[7], 1047-58.
- Thiery, Mickaël, Nicolas Roussel, Guillaume Habert, Patrick Belin, et Patrick Dangla. 2009. Comment intégrer quantitativement la carbonatation atmosphérique dans le bilan-carbone des matériaux cimentaires ?, GC'2009. France, p. 9p.
- Torrenti, Jean-Michel. 2018. Carbonatation accélérée de granulats de béton recyclé : le projet FastCarb. Liège, Belgique, p. 7.
- Vegas, I, JA Ibañez, A Lisbona, A Sáez de Cortazar, et M Frías. 2011. Pre-normative research on the use of mixed recycled aggregates in unbound road sections. *Construction and Building Materials* 25[5], 2674-82.
- Villain, Géraldine, et Mickaël Thiery. 2005. Impact of carbonation on microstructure and transport properties of concrete. Lyon, France April 17-20 2005.
- Wang, Dianchao, Takafumi Noguchi, et Takahito Nozaki. 2019. Increasing efficiency of carbon dioxide sequestration through high temperature carbonation of cement-based materials. *Journal of Cleaner Production* 238, 117980.
- Worrell, Ernst, Lynn Price, Nathan Martin, Chris Hendriks, et Leticia Ozawa Meida. 2001. Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry. *Annual Review of Energy and the Environment* 26[1], 303-29.
- Xuan, Dongxing, Baojian Zhan, et Chi Sun Poon. 2016a. Assessment of mechanical properties of concrete incorporating carbonated recycled concrete aggregates. *Cement and Concrete Composites* 65, 67-74.
- Xuan, Dongxing, Baojian Zhan, et Chi Sun Poon. 2016b. Development of a new generation of eco-friendly concrete blocks by accelerated mineral carbonation. *Journal of Cleaner Production* 133, 1235-41.
- Zhan, Baojian, Chi Sun Poon, Qiong Liu, Shicong Kou, et Caijun Shi. 2014. Experimental study on CO₂ curing for enhancement of recycled aggregate properties. *Construction and Building Materials* 67. *International Conference on Sustainable Construction Materials & Technologies*, 3-7.

Conclusion générale et perspectives

Les granulats recyclés sont fabriqués par un processus industriel de concassage et criblage de déchets inertes du BTP sur des plateformes de recyclage. Ces matériaux sont utilisés en construction routière depuis le début des années 2000 et plus récemment dans le béton prêt l'emploi et béton de préfabrication. Les propriétés des granulats recyclés sont très dépendantes de la nature des constituants et, contrairement aux granulats naturels, ils peuvent présenter une réactivité importante.

Dans la continuité des travaux du LaSIE sur les granulats recyclés utilisés en construction routière, nos recherches avaient pour objectif :

- D'étudier la réactivité potentielle des granulats recyclés, et plus particulièrement leur carbonatation, à l'échelle du grain en solution et à l'échelle d'un empilement compacté.
- D'évaluer l'importance relative des différents mécanismes de réactivité et leur impact sur les propriétés mécaniques des empilements compactés.
- D'évaluer le potentiel de fixation du CO₂.

Pour mener à bien ces travaux de recherche, un sable recyclé de classe granulaire 0/6 mm (SR) et une grave recyclée de classe granulaire 0/31,5 mm (GR) ont été sélectionnés puis caractérisés en laboratoire. Ces deux granulats recyclés sont issus de la plateforme de Planète recyclage à La Rochelle (filiale de l'entreprise CHARIER, support technique de ce projet). Les compositions de ces deux matériaux sont complexes mais similaires. Ils sont composés majoritairement de granulats de béton (Rc) et de granulats naturels (Ru), et d'une petite partie de verre (Rg) et de matériaux céramiques (Rb). Les éléments d'oxydes de calcium, de silicium, de fer, d'aluminium et de magnésium sont issus du quartz, des carbonates de calcium, des silicates de magnésium hydratés et des hydrates du ciment. Enfin, les résultats d'essais Proctor réalisés sur le SR et le GR n'ont pas révélés de différences significatives ni même d'optimum. De cette campagne de caractérisation comparative, nous avons fait le choix de ne plus travailler avec la GR, grave recyclée classiquement utilisée pour les remblais techniques en construction routière, mais uniquement sur sa fraction sableuse, le SR, pour simplifier la démarche expérimentale menée à l'échelle de l'empilement compacté.

La réactivité de ces matériaux est fonction de la nature des granulats recyclés, et donc de la quantité d'éléments de classe Rc et Rb. Le comportement du SR et celui d'un sable de terre cuite (STC) ont été étudiés en solution au moyen d'expérimentations en réacteur et d'une modélisation numérique (PHREEQC). En l'absence de CO₂ dans la solution et dans l'air, aucune réaction du SR n'a pu être identifiée avec le suivi du pH et de la conductivité de la solution. Dans ces conditions, ce matériau apparaît donc « inerte ». En présence de CO₂, en revanche, nous avons mis en évidence des réactions de dissolution/précipitation significatives causées par la carbonatation. Les hydrates (portlandite, C-S-H, Aft) se dissolvent et précipitent sous la forme de carbonates de calcium. Ces réactions sont néanmoins dépendantes du degré de carbonatation initial du matériau, de la surface spécifique et de la quantité d'éléments carbonatables accessibles. Ces analyses expérimentales ont été corrélées

aux simulations numériques réalisées avec PHREEQC facilitant ainsi la quantification des produits dissous et précipités à l'équilibre.

Dans une solution saturée de chaux hydratée, le sable de terre cuite étudié (STC) se dissout lentement et précipite pour former des hydrates. La réactivité du STC dépend cependant de la présence d'ions carbonates en solution. Si la solution est mise en contact avec le CO₂ atmosphérique, la chaux et les hydrates formés se carbonatent rapidement. Du point de vue pratique, cela signifie qu'un sable de terre cuite sera difficilement activé si les éléments cimentaires (Rc) du granulats recyclés sont carbonatés ou en cours de carbonatation. L'ajout de chaux comme activateur de la fraction Rb d'un granulats recyclés pourrait être une solution dans le cas d'un composant Rc trop carbonaté.

Après l'étude du SR en solution, nous nous sommes intéressés à l'effet des échanges avec l'atmosphère sur le sable recyclé une fois compacté (SRC). Ce dernier a été soumis à des ambiances avec différentes humidités relatives (53%, 65% et 95% HR) et deux concentrations en CO₂ (0,05% et 3%). Les éprouvettes de SRC ont été fabriquées pour une compacité donnée offrant une résistance à la compression initiale de 1 MPa. Nous avons suivi l'évolution de la microstructure, de l'état hydrique, de la carbonatation et des propriétés mécaniques des SRC au cours des échanges avec les différentes ambiances.

Les images obtenues par tomographie par rayon X ont mis en évidence une partie de la porosité intergranulaire et les différents composants solides du SRC (granulats naturels et matrice cimentaire), dont certains apparaissent fissurés en conséquence probable du compactage. L'analyse du profil moyen de niveaux de gris selon l'axe du séchage permet de montrer l'évolution de l'état hydrique de l'éprouvette. Les images nous ont permis également d'estimer le coefficient de diffusion gazeux du SRC. Même si la résolution des images (5,5 µm par pixel) ne permet de mesurer qu'environ la moitié de la porosité, le coefficient de diffusion obtenu à partir des images est proche de ceux obtenus expérimentalement par des essais de diffusion du CO₂. Cela montre que ce dernier diffuse principalement dans une fraction bien connectée de la porosité intergranulaire.

Dans des conditions atmosphériques, la carbonatation du SRC dépend de l'humidité relative ambiante. La profondeur de carbonatation, déterminée avec un indicateur de pH, évolue linéairement en fonction de la racine carrée du temps, comme on l'observe classiquement pour les matériaux cimentaires dans la gamme des humidités relatives supérieures à 50%. L'évolution de la profondeur de carbonatation ainsi déterminée semble donc contrôlée principalement par la diffusion gazeuse. La vitesse de carbonatation du SRC est d'une dizaine de millimètres par an^{1/2}, ce qui est du même ordre de grandeur que les vitesses pour des bétons de faible résistance. La vitesse de carbonatation obtenue sur éprouvette est également du même ordre que celle obtenue par calculs à partir du coefficient de diffusion du CO₂ et de la teneur en éléments carbonatables tous deux déterminés expérimentalement. Notons que l'ordre de grandeur de la vitesse de carbonatation que nous avons déterminé est intéressant du point de vue applicatif car cela permet d'évaluer à quelle vitesse pourra se carbonater une couche de granulats recyclés compactés en construction routière.

Par ailleurs, le potentiel de fixation du CO₂ du SRC n'est pas négligeable. Nos essais de carbonatation ont montré que le SRC étudié peut piéger environ 30 kg/m³ de CO₂ en conditions atmosphériques, et jusqu'à 53 kg en conditions de carbonatation accélérée à une concentration ambiante de 3% de CO₂. Cela n'est pas négligeable par comparaison à la quantité de CO₂ maximale de 70 kg/m³ qu'on peut estimer en supposant que le granulats recyclé est composé majoritairement d'un béton au ciment Portland. Dans l'optique d'une utilisation des granulats recyclés comme puits de carbone, il semble cependant préférable de carbonater les granulats avant compactage, car leur vitesse de carbonatation est relativement faible à l'échelle des couches routières de plusieurs dizaines de centimètres.

Dans les différentes ambiances étudiées, les propriétés mécaniques des éprouvettes de SRC, notamment leur résistance en compression simple, évoluent fortement au cours du temps. Cette évolution peut être associée, dans un premier temps, aux tensions capillaires générées par le séchage. Cependant, à long terme, après une immersion sous eau, la résistance en compression reste bien plus élevée que celle obtenue juste après compactage. Cela témoigne d'une réactivité du matériau qui vient créer une cohésion physique inter-granulaire non négligeable qui s'ajoute au gain apporté par la capillarité. Précisons que cette réactivité n'a pas été observée en solution non carbonatée lors de nos expérimentations avec réacteur. Ces liaisons semblent néanmoins dépendre de l'environnement auquel est soumis le SRC. En effet, les éprouvettes soumises à une carbonatation accélérée se révèlent moins résistante après immersion sous eau que les éprouvettes peu carbonatées en conditions naturelles pour des HR entre 65 et 95%. Les éprouvettes qui se carbonatent le plus rapidement à concentration atmosphérique en CO₂, à l'humidité ambiante la plus faible parmi celles étudiées (53% HR), connaissent aussi une baisse progressive de la résistance un mois après le compactage, que nous supposons liée à la carbonatation.

Au final, si la carbonatation des granulats recyclés offre un moyen de piéger du CO₂, certes plus efficace avant compactage, la carbonatation tend à avoir des effets négatifs pour le comportement mécanique du matériau. D'une part, le phénomène limite l'activité pouzzolanique des éléments de terre cuite des granulats ; d'autre part, les propriétés mécaniques du matériau diminuent en cours de carbonatation. Rappelons tout de même qu'à l'échelle d'une couche routière la vitesse du phénomène est très lente d'après nos investigations.

Perspectives :

D'abord, la méthode d'analyse de la réactivité du sable recyclé en solution pourra être améliorée en suivant les pistes suivantes :

- Un dosage des concentrations des ions en solution pourrait être effectué, par exemple par chromatographie ionique, ce qui permettrait une comparaison avec l'ensemble des résultats du logiciel PHREEQC.

- Le volume de réacteur pourrait être augmenté pour assurer la quantité représentative d'échantillons.

L'étude de la carbonatation des granulats recyclés a été faite au cours de nos travaux sur une étendue granulométrique réduite, de 6 mm maximum. Un banc expérimental pourrait être développé pour étudier un matériau 0/30 mm compacté placé dans des conditions réelles climatiques, avec humidification/séchage.

La terre cuite est un élément qu'il pourrait être bénéfique d'ajouter aux granulats recyclés, parce qu'elle offre a priori une activité pouzzolanique. Des expérimentations sur des matériaux avec des ajouts dosés de terre cuite, de différentes granulométries, avec ou sans complément de chaux, pourraient être intéressantes pour mieux maîtriser du point de vue applicatif ces ajouts en plateforme de recyclage. De plus, si on envisage d'activer le STC au sein d'un granulats recyclés, il faut veiller à la surface spécifique de la terre cuite qui doit être de préférence très élevée pour favoriser les échanges.

Une analyse des produits formés (C-S-H, CaCO_3) à l'échelle microscopique, à l'aide de tomographie à haute résolution ou microscopie à balayage, serait également pertinente, pour mieux visualiser les liaisons physiques formées au cours des réactions à l'échelle du grain.

Annexe

Annexe 1 : Exemple de Code PHREEQC

Description la solution initiale :

Mot clé : SOLUTION

-units mmol/kgw

-water 0.18 #kg

-temperature 25

pH 4.5

S(6) 0.711e-3

Na 0.07e-3

K 2.81e-3

Ca 0.0175e-3

Mg 0.0065e-3

Cl 1.468e-3

Description la pression CO₂ : Compte tenu des essais réalisés avec CO₂, il faut définir la concentration en CO₂ pendant l'essai. Donc l'indice de saturation du CO₂ est défini avec le mot clé EQUILIBRIUM_PHASES.

Mot clé : EQUILIBRIUM_PHASES 1

CO₂(g) -3.3 10

#####

Détermination des paramètres des phases pour la réaction :

Mot clé : KINETICS

Calcite

-m0 0.04

-m 0.04

-parms 0.0423 1

#####

Description les cinétiques des phases :

Mot clé : RATES

Calcite # from Marty et al 2015

-start

1 rem unit should be mol,kgw-1 and second-1

2 rem parm(1) is surface area in the unit of m²/kgw

3 rem calculation of surface area can be found in the note

4 rem M is current moles of minerals. M0 is the initial moles of minerals

5 rem parm(2) is a correction factor

10 rem acid solution parameters

Annexe 1

```
11 a1=0
12 E1=0
13 n1=0
20 rem neutral solution parameters
21 a2=6.59E+04
22 E2=66000
30 rem co2 solution parameters
31 a3=1.04E+09
32 E3=67000
33 n2=1.6
36 rem rate=0 if no minerals and undersaturated
40 SR_mineral=SR("calcite")
41 if (M<0) then goto 200
42 if (M=0 and SR_mineral<1) then goto 200
43 if (M0<=0) then SA=PARM(1) else SA=PARM(1)*(M/M0)^0.67
50 if (SA<=0) then SA=1
60 R=8.31451
75 Rate1=a1*EXP(-E1/R/TK)*ACT("H+")^n1 #acid rate expression
80 Rate2=a2*EXP(-E2/R/TK) #neutral rate expression
85 Rate3=a3*EXP(-E3/R/TK)*ACT("HCO3-")^n2 #base rate expression
90 Rate=(Rate1+Rate2+Rate3)*(1-Sr_mineral)*SA*parm(2)
100 moles= rate*Time
200 save moles
-end
#####
Output les résultats :
Mot clé : SELECTED_OUTPUT
-file cinétique SR CA.xls #nom de dossier
-reset false
-simulation true
-time true
-pH true
-kinetic_reactants Calcite Aragonite C0.8SH Ettringite
-saturation_indices Calcite Aragonite C0.8SH Ettringite
END
```

Annexe 2 : Humidité relative des enceintes

