

19^e Edition des Journées scientifiques
du Regroupement Francophone pour la Recherche et la Formation sur le Béton
(RF)²B

SIAME, Anglet, France
12 et 13 juillet 2018

APPORT DES CARBONATES DES SABLES DE BETON CONCASSE DANS LE CIMENT

C. Diliberto^A, A. Lecomte^A, C. Aissaoui^A, J.M. Mechling^A, L. Izoret^B, H. Colina^B

A Institut Jean Lamour, UMR/CNRS 7198, Université de Lorraine, Nancy, France

B ATILH, Paris-La-Défense, France

RÉSUMÉ : La valorisation de sables de béton concassé (SBC) pour la confection des bétons pose plus de difficultés que les gravillons, en raison notamment de leur plus forte porosité et donc de la forte absorption d'eau. Une voie intéressante serait de les valoriser comme constituant principal du ciment, complémentaire au clinker pour former ainsi des ciments Portland composés de type CEM II/B. Ces sables sont majoritairement composés de sables naturels ayant servi à la confection des bétons parents et de pâte de ciment durcie. D'un point de vue minéralogique, ils sont essentiellement composés de quartz et de calcite, provenant des granulats calcaires présents mais aussi formée par carbonatation à l'air de la portlandite et des phases hydratées du ciment. Cette étude, réalisée dans le cadre du Projet National RECYBETON, a permis de mettre en évidence que ces sables, lorsqu'ils sont ajoutés à un ciment, présentent non seulement un effet « fillers » mais également une activité liante, due à la présence de carbonates de calcium. Cette activité liante est de même intensité qu'un calcaire broyé dans des ciments Portland composés de type CEM II/B (L ou LL).

1. INTRODUCTION

La valorisation des granulats de bétons recyclés dans de nouveaux bétons est un sujet d'actualité qui s'inscrit dans un contexte de développement durable. Toutes les études réalisées montrent que si les gravillons de béton recyclé (GBR) peuvent être facilement utilisés sans affecter les propriétés à l'état frais et durci des nouveaux bétons (Hansen et al., 1986 ; Bairagi et al., 1993 ; Manzi et al., 2013), il n'en est pas de même pour la partie fine (sables), plus difficiles à valoriser. Ceci est dû principalement à la quantité de pâte de ciment durcie qui adhère aux granulats naturels, en quantité plus importante pour la fraction fine, ce qui entraîne une diminution de la compacité de leur empilement et une augmentation de la porosité et de l'absorption d'eau de ces matériaux. Les propriétés rhéologiques à l'état frais et les propriétés mécaniques des bétons confectionnés avec ces sables s'en trouvent alors affectés (Sani et al., 2005 ; Cartuxo et al., 2015 ; Hansen et al., 1992 ; Evangelista et al., 2007 ; Evangelista et al., 2015).

Une voie qui permettrait de les valoriser serait de les incorporer dans le cru cimentier (Fridrichova et al., 2006 ; Galbenis et al., 2006 ; Diliberto et al., 2017) ou comme addition minérale au clinker dans le ciment et ainsi de « refaire du ciment avec du ciment ». Des études précédentes ont montré que ces sables broyés à la finesse de celle du ciment ont essentiellement un effet « fillers » (Nguyen et al., 2015) mais peuvent aussi avoir un effet liant dû à la présence de ciment non hydraté (Braga et al., 2012 ; Braga et al., 2014 ; Evangelista et al., 2007). Une autre étude (Oksri-Nelfia et al., 2016) menée sur des sables de béton recyclé de laboratoire, âgé de 5 ans, montre qu'un effet liant peut être dû à la présence de carbonates issus de la carbonatation de la portlandite générée lors de l'hydratation du ciment. En effet, les fillers calcaire sont bien connus dans le domaine du béton et du ciment pour leur effet « fillers » et leur effet liant, par production de monocarbonate due à une plus grande affinité entre l'aluminate tricalcique et les carbonates par rapport

aux sulfates (Barker A. P. et al., 1991 ; Feldman et al., 1965). L'objectif de ce travail est donc d'étudier si les sables de béton concassé broyés ont un effet liant de par la présence des carbonates qu'ils incorporent et si cet effet est de la même importance que celle d'un calcaire broyé. Une série de mesures a été réalisée sur des mortiers normaux confectionnés en laboratoire à partir d'un ciment composé, constitué de 75% d'un CEM I 52,5R et de 25% par des sables de béton concassé (% massiques). Afin de comparer les performances de ces ciments à un témoin, un mortier « neutre » a également été confectionné à partir d'un sable siliceux. Enfin, pour vérifier que ce sont bien les calcaires des SBC qui ont une activité liante et évaluer si cette activité est équivalente à celle d'un calcaire broyé, des « mortiers équivalents » ont été réalisés à partir d'un ciment composé de 75% du CEM I 52,5R et de 25% d'un mélange « sable neutre –calcaire broyé » dont les proportions respectives ont été définies à partir de la teneur en carbonate de calcium de chaque sable de béton concassé étudié.

2. MATERIAUX ET METHODES

2.1 Matériaux

Le ciment utilisé est un ciment Portland CEM I 52,5R. Deux sables de béton recyclés ont été utilisés : le premier, essentiellement granitique en provenance de la région strasbourgeoise (STB) et de granularité 0/4; le second silico-calcaire en provenance de la région lyonnaise (LYN) et de granularité 0/6. Les deux sables recyclés avaient été livrés au laboratoire 5 ans auparavant et conservés à l'air dans un bâtiment abrité. . Leur analyse chimique par fluorescence X, leur teneur en carbonate de calcium et leur densité ont été déterminées au moment de la livraison et avant d'être utilisés pour cette étude, après séchage à l'étuve à 60°C jusque masse constante. Le sable « neutre » pour la confection de mortiers témoins est le sable normalisé broyé (SNB) conforme à la norme NF EN 196-1. Tous les sables et le calcaire (fourni sous la forme d'une roche fragmentée) ont été broyés dans un broyeur à anneaux de laboratoire jusqu'à une finesse Blaine proche du ciment ($\sim 4000 \text{ cm}^2.\text{g}^{-1}$).

2.2 Méthodes

La masse volumique des matériaux a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre à hélium ACCUPYC 1340. Leur teneur en carbonates, donnée primordiale dans le cas de la présente étude, notamment pour la confection des mortiers équivalents, a été déterminée par deux techniques différentes : la calcimétrie après attaque à l'acide chlorhydrique des sables et l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique (ATG/ATD), où chaque échantillon a été chauffé dans un creuset en platine, sous un flux d'air, à une vitesse de 10°C/min. La surface spécifique Blaine a été mesurée à porosité constante conformément à la norme NF EN 196-6. Une étude préalable d'aptitude au broyage a été réalisée afin de déterminer la durée de broyage nécessaire pour obtenir la finesse désirée.

Les résistances à la compression ont été déterminées sur mortiers normalisés aux échéances de 2, 7 et 28 jours, conformément à la norme NF EN 196-1.

2.3 Composition des mortiers

Les sables broyés ont été ajoutés au ciment à une teneur de 25% en masse pour former ainsi un ciment composé de type CEM II/B. Le ciment et le sable ont été homogénéisés dans un broyeur type « Turbula » pendant 1h. Pour chaque essai, 460g de mélange ont été préparés (une quantité un peu plus élevée que nécessaire pour pallier d'éventuelles pertes lors de la préparation des mortiers).

La confection des mortiers ainsi que leur dénomination pour cette étude sont données dans le Tableau 1.

Désignation	CEM I	SBC (%)	Sable neutre
CEM I	100%		
CEM II/B (STB)	75%	25%	
CEM II/B (LYN)	75%	25%	
CEM II/B (SNB)	75%		25%

Tableau 1 : Désignation des mortiers

3. RESULTATS

3.1 Masse volumique absolue et finesse des matériaux

Le Tableau 2 regroupe les moyennes de 5 valeurs obtenues avec le pycnomètre à hélium sur les différents matériaux (sables recyclés, sable neutre, ciment, calcaire). A titre de comparaison les masses volumiques des mêmes échantillons, mesurées 5 ans auparavant, sont reportées.

	STB	LYN	SNB	CEM I	calcaire
ρ_a (g.cm ⁻³)	2,655	2,673	2,684	3,209	2,757
ρ_a (g.cm ⁻³) (5 ans)	2,525	2,485			
SSB (cm ² .g ⁻¹)	4089	4278	3998	4094	3998

Tableau 2 : Masses volumiques absolues et finesses Blaine des matériaux

La masse volumique absolue des sables recyclés est plus faible que celles connues pour les granulats naturels siliceux ou calcaires constitutifs de ces matériaux (2,6-2,75 g.cm⁻³). La présence de la pâte de ciment durcie explique cette différence, sachant que les hydrates ont une masse volumique plus faible (2,4 environ pour les CSH (Villars et al, 2013)). On constate cependant une différence entre celles mesurées dans le cadre de cette étude et celles mesurées 5 ans auparavant, ce qui indique que ces sables ont continué à « évoluer » au cours du temps.

3.2 Détermination de la teneur en carbonates de calcium

La teneur en carbonate de calcium a été déterminée par calcimétrie. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3. A titre de comparaison les teneurs obtenues cinq ans auparavant sont aussi reportées dans le Tableau.

	STB	LYN
% CaCO ₃	26,3	35
% CaCO ₃ (5 ans)	20,7	32,6

Tableau 3 : Teneur en CaCO₃ des sables

On constate une augmentation de la teneur en carbonates des deux sables, ce qui montre que ceux-ci ont continué à se carbonater à l'air depuis 5 ans. Ceci explique aussi l'augmentation de la masse volumique absolue des sables au cours du temps (tableau 2).

Afin de confirmer la teneur en carbonates, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle (ATG/ATD) a été réalisée. Les courbes sont tracées Figure 1(a et b). Les analyses réalisées 5 ans auparavant sont également reportées afin de suivre l'évolution de ces matériaux au cours du temps.

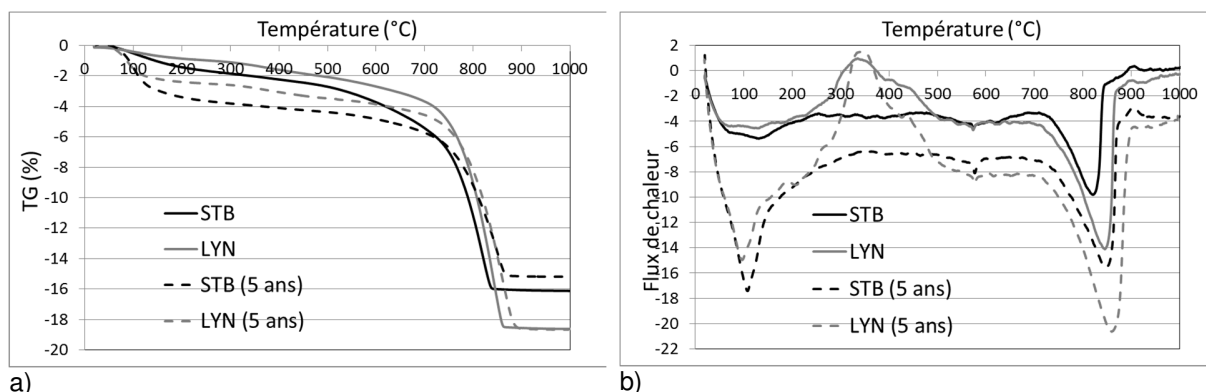


Figure 1. Analyse thermogravimétrique (a) et thermique différentielle (b) des sables

L'allure générale des courbes est assez semblable, quel que soit le sable étudié. La superposition des courbes montre que la perte de masse totale la plus faible est observée pour le sable STB (origine granitique).

L'analyse thermique différentielle met en évidence 3 phénomènes principaux :

- aux environs de 100°C et jusque vers 200°C apparaît un premier signal endothermique, qui correspond essentiellement au départ de l'eau des hydrates de la pâte de ciment durci [C-S-H...]. Ce phénomène est accompagné d'une perte de masse. Cependant, on note une diminution de l'intensité des pics (ATD et ATG) entre les analyses effectuées 5 ans auparavant et celles réalisées dans le cadre de cette étude ; ce qui laisse supposer une diminution de la quantité de phases hydratées, qui ont sans doute carbonatées à l'air.
- à 573 °C, le quartz subit une transformation cristallographique réversible (passage du quartz β en quartz α), marqué par une réaction endothermique.
- le pic endothermique intense observé à 800°C est dû à la décarbonatation de la calcite. Il est accompagné d'une perte de masse importante et qui augmente entre les deux échéances de mesure pour les deux sables. On confirme donc ici la poursuite de la carbonatation des sables de béton recyclé sur une longue période, sachant que la portlandite n'avait plus été détectée (par DRX) sur les matériaux initialement livrés, indiquant que celle-ci était déjà carbonatée, dans ces sables fins. Les teneurs en CaCO_3 déterminées par analyse thermogravimétrique sont de 25% et de 34,1% pour STB et LYN respectivement, ce qui est en cohérence avec les valeurs obtenues par calcimétrie.

La teneur en carbonates ayant été déterminée, le Tableau 4 donne la composition des « mortiers équivalents » composés de 75% de CEM I et d'un mélange sable neutre- calcaire broyé en quantité telle que la teneur en calcaire du mélange soit identique à celle des mortiers à base de SBC.

Désignation	Teneur en CaCO_3 des 4 SBC	CEM I (%)	Taux de SNB et de calcite	
	% CaCO_3 SBC (ATG)		SNB (%)	Calcite (%)
CEM II-Eq STB	25	75	18,75	6,25
CEM II-Eq LYN	34,1	75	16,5	8,5

Tableau 4 : Composition des mortiers équivalents

3.3 Résistance mécanique

La résistance à la compression mesurée aux différentes échéances du mortier référence (CEM I), du mortier neutre et des mortiers avec les SBC est portée dans le Tableau 5 et tracée sur la Figure 2. Elle correspond à la moyenne des valeurs obtenues sur les 3 éprouvettes d'un même moule.

Echéance	CEM I	CEM II/B-SNB25	CEM II/B-STB25	CEM II/B-LYN25
----------	-------	----------------	----------------	----------------

2 jours	34,3	23,0	20,7	23,6
7 jours	50,3	31,9	35,1	35,2
28 jours	62,7	40,5	45,4	47,05

Tableau 5 : Résistance à la compression des mortiers de référence, neutre et de ciments composés

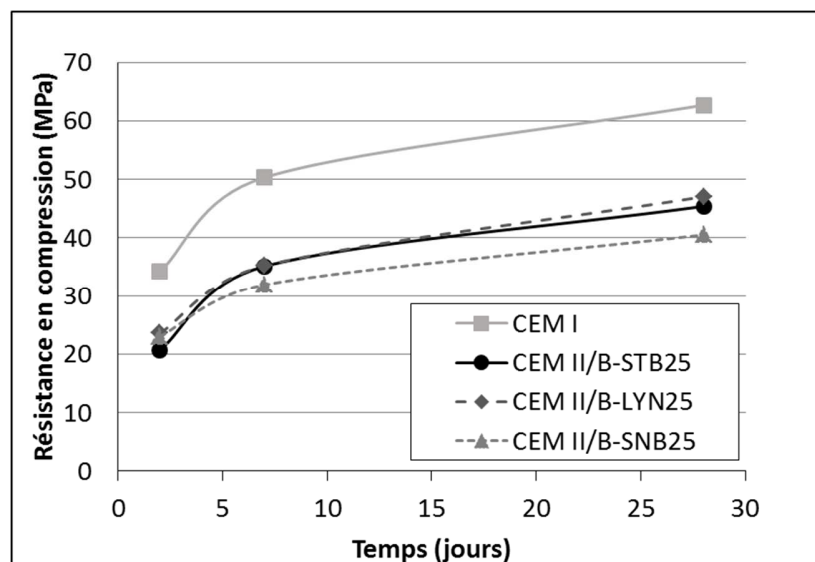


Figure 2. Résistance à la compression des mortiers de CEM I et de ciments composés

Le mortier « neutre » a été confectionné dans le but de substituer le ciment par une addition non réactive. On constate bien une nette diminution des performances mécaniques entre le ciment de référence et le ciment « neutre », d'environ 33% pour la résistance à la compression à 28 jours. Deux autres sables « neutres » (non présentés ici) ont également été utilisés (sable composé à 98% de silice utilisé comme addition pour la mesure de l'indice de rupture des émulsions cationiques de bitume et un sable alluvionnaire en provenance de la rivière Moselle, utilisé pour la confection des bétons dans la région de Nancy) ; ils ont présenté un comportement similaire. On peut donc en déduire que ce sable neutre est bien un sable non réactif et qu'il peut être utilisé à titre de charge minérale « neutre » pour évaluer la réactivité des sables de bétons recyclé.

A 2 jours, on constate que le comportement mécanique des mortiers à base des CEM II/B (SBC) est similaire à celui du mortier « neutre », avec des résistances en compression de l'ordre de 22 MPa.

A 7 et 28 jours, la résistance à la compression de ces mortiers est meilleure car ils présentent une résistance supérieure de 15% environ par rapport au mortier neutre. Le ciment qui contient le SBC le plus riche en carbonate de calcium (CEMII/B-LYN25) est celui qui présente les plus fortes hausses. L'activité liante des fillers calcaire est habituellement observée dès le plus jeune âge (effet « accélérateur »), ce qui n'est pas le cas ici. Dans les ciments Portland composés au calcaire, tous les constituants sont co-broyés. La granularité des différents constituants est fortement influencée par leur broyabilité ; le clinker, plus dur, va se concentrer dans les fractions les plus grossières et le calcaire, plus tendre, dans les fractions les plus fines, ce qui va accroître sa réactivité. Dans cette étude, tous les constituants ont été broyés séparément et à la même finesse que le ciment.

Ce résultat apporte la confirmation que les SBC ne sont pas des additions neutres et qu'ils présentent bien une activité liante. Afin de confirmer le lien entre cette activité liante et la présence de carbonates de calcium, des essais mécaniques ont été réalisés sur les mortiers « équivalents », dont la part d'additions dans le ciment (25%) est constituée du sable normalisé broyé (neutre) et de carbonate de calcium pur broyé et ajouté à des teneurs égales à celles du carbonate de calcium des sables LYN et STB. Les valeurs des

résistances à la compression sont données dans le Tableau 6 et reportées graphiquement sur la Figure 3. Ces figures reprennent aussi les valeurs obtenues sur les mortiers précédents.

Echéance	CEM II/B-Eq STB25	CEM II/B-Eq LYN25
2 jours	22,6	22,8
7 jours	37,2	37,2
28 jours	46,0	46,3

Tableau 6 : Résistances mécaniques des mortiers

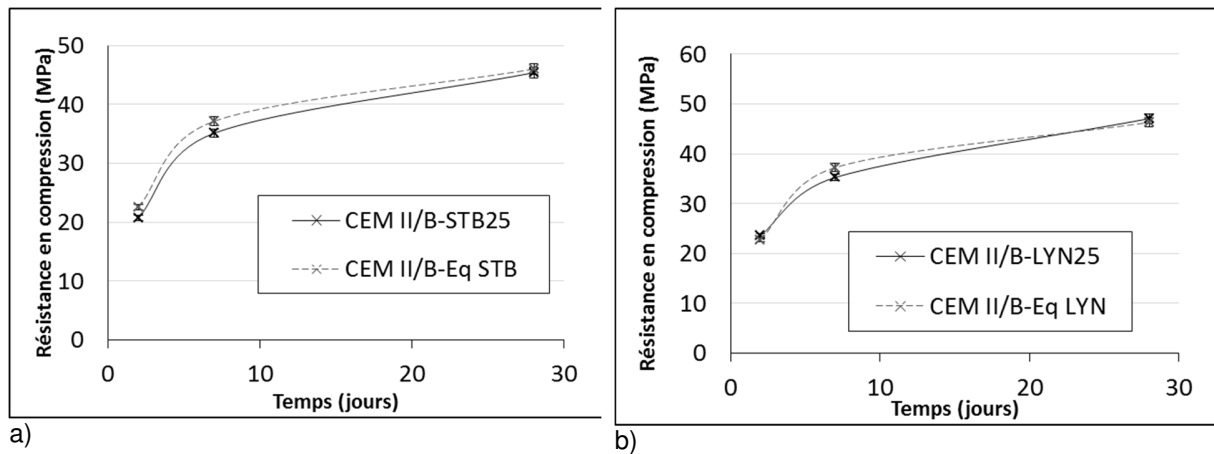


Figure 3. Résistance à la compression des mortiers équivalents et des ciments composés pour STB (a) et LYN (b)

On constate pour chaque nature de SBC que les courbes pour les deux types de ciment sont très proches, voire qu'elles se superposent, ou du moins que l'écart entre valeurs reste dans l'écart de répétabilité précisé par la norme NF EN 196-1 (inférieure à 2% pour la résistance à la compression à 28 jours).

Ce résultat confirme alors que c'est bien le carbonate de calcium contenu dans les SBC, provenant soit de la roche mère formant les granulats de l'ancien béton, soit des carbonates issus de la carbonatation de l'ancienne pâte de ciment, qui apporte une part de l'activité liante des ciments composés à base de SBC, au même titre que les fillers calcaires naturels.

3.4 Estimation de l'activité liante des SBC par calcul

L'approche est basée sur les modèles associés au logiciel BetonlabPro3 (De Larrard, 1999). Le modèle permet de prédire les résistances à la compression de mortiers (ou bétons) en intégrant notamment l'effet accélérateur et l'effet liant des fillers calcaires. Les diverses relations qui gouvernent ces modèles ne sont pas rappelés ici. On peut cependant préciser qu'elles nécessitent la connaissance de la composition pondérale des formules considérées, de la composition du liant (clinker, fillers...), de la teneur en C_3A du clinker, de la surface spécifique des fillers calcaires, de la compacité maximale du squelette granulaire et de la montée en résistance dans le temps du clinker. On considère ici que le sable CEN n'a pas d'effet limitant et que son effet d'adhérence est normal, approche suffisante dans la gamme de performances investiguées. Le tableau 7 regroupe les valeurs calculées, pour chaque échéance, dans le cas où les SBC ont un comportement inerte et dans le cas où les SBC ont une activité liante apportée par les carbonates de calcium qu'ils contiennent. Les valeurs mesurées en résistance à la compression sont également reportées, à titre de comparaison.

	CEM II/B –SNB25			CEM II/B – STB25			CEM II/B – LYN25		
	mesurée	Calculée sans SBC	Calculée avec SBC	mesurée	Calculée sans SBC	Calculée avec SBC	mesurée	Calculée sans SBC	Calculée avec SBC
2 jours	23,0	13,45	15,5	20,7	11,05	24,2	23,6	12,95	28,2
7 jours	31,9	26,6	28,7	35,1	24,1	34,5	35,2	26,1	37,5
28 jours	40,5	36,8	38,9	45,4	34,8	43,8	47,1	36,3	46,6

Table 7: Comparaison entre les résistances calculées et mesurées des mortiers

On constate que si les SBC sont considérés comme inerte, les résistances à la compression calculées sont nettement inférieures à celles mesurées. Par contre, si l'activité liante des carbonates apportés par les SBC est prise en compte, on retrouve des valeurs très proches de celles mesurées, notamment à longue échéance. Mais il est connu que la prédiction de la résistance à jeune âge des bétons et mortiers est toujours délicate (De larrard, 1999).

4. CONCLUSION

L'ajout de sable de béton recyclé dans le ciment entraîne une baisse des performances mécaniques des mortiers par rapport au ciment référence mais cette diminution n'est pas aussi importante que si les SBC étaient des « additions inertes ». La présence de calcite dans les sables, apportée notamment par la carbonatation à l'air de la portlandite et des phases hydratées du ciment engendre une activité liante. Le gain de performance est d'ailleurs relié à la quantité de CaCO_3 contenue dans les SBC. Cette étude a permis également de montrer que la composition de ces sables évolue dans le temps et qu'ils « continuent » encore à se carbonater.

La confection des mortiers « équivalents » a permis de confirmer que la phase carbonatée présente dans les SBC est bien le principal élément responsable de leur activité liante et qu'elle est de même intensité qu'un calcaire finement broyé.

Si les sables de béton recyclé peuvent être difficilement valorisables dans de nouveaux bétons, leur ajout en addition dans les ciments constitue une voie intéressante.

Remerciements

Cette étude a été réalisée dans le cadre du Projet National RECYBETON et du Projet Interreg VB SeRaMCo.

Références

- Bairagi N.K., Ravande K., Pareek V.K., Behaviour of concrete with different proportions of natural and recycled aggregates, *Resources, Conservation and Recycling*, 9: 109-126, 1993
- Barker A. P., Cory H. P., The early hydration of limestone-filled cements, R. N. Swamy (Ed.), *Proc Blended Cements in Construction*, Sheffield, UK, Elsevier, 107-124, 1991
- Braga M., de Brito J., Veiga R., Incorporation of fine concrete in mortars, *Construction and Building Materials*, 36: 960-968, 2012
- Braga M., de Brito J., Veiga R., Reduction of the cement content in mortars made with fine concrete aggregates, *Materials and Structures*, 47: 171-182, 2014

- Cartuxo F., De Brito J., Evangelista L., Jimenez J.R., Ledesma E.F, Rheological behavior of concrete made with fine recycled concrete aggregates – Influence of the superplasticizer, *Construction and Building Materials*, 89: 36-47, 2015
- De Larrard F., “Concrete mixture proportioning, a scientific approach”, E & FN Spon, 1999
- Diliberto C., Lecomte A., Mechling J.M., Izoret L., Smith A., Valorisation of recycled concrete fine aggregates in cement raw meal for cement production, *Materials and Structures*, 50(2): 1-12, 2017
- Evangelista L., de Brito J., Mechanical behaviour of concrete made with fine recycled concrete aggregates, *Cement and Concrete Composites*, 29(5): 397-401, 2007
- Evangelista L., Guedes M., de Brito J., Ferro A.C., Pereira M. F., Physical, chemical and mineralogical properties of fine recycled aggregates made from concrete waste, *Construction and Building Materials*, 86: 178-188, 2015
- Feldman R.F., Ramachandran V. S., Seerda P. J., Influence of CaCO_3 on the hydration of $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ” *Journal of the American Ceramic Society*, 48 (1): 25-30, 1965
- Fridrichova M., Gemrich J., Use of recycled concrete constituents as raw materials components for producing Portland and belite cement clinker, *Cement International*, 4: 110-116, 2006
- Galbenis C. T., Tsimas S., Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production, *China Particuology*, 4(2): 83-85, 2006
- Hansen T.C., Recycled aggregates and recycled aggregate concrete second state-of-the-art report developments 1945-1985, *Materials and Structures*, 19 (3): pp201-246, 1986
- Hansen T.C., Recycling of demolished concrete and masonry, RILEM Report 07, E&FN Spon, London, 1992
- Manzi S., Mazzotti C., Bignozzi M.C., Short and long-term behavior of structural concrete with recycled concrete aggregate, *Cement and Concrete Composites*, 37: 312-318, 2013
- Nguyen V. N., Cassagnabe F., Cyr M., Mouret R., Possible use of grinded recycled concrete fine aggregate (GRCS) as supplementary cementing materials, Book of extended abstracts of WASCON 2015- resource Efficiency in Construction, 260-266, 2015
- Oksri-Nelfia L., Mahieux P. Y., Amiri O., Turcry P., Lux J., Reused of recycled crushed concrete fines as mineral addition in cementitious materials, *Materials and Structures*, 49: 3239-3251, 2016
- Sani D., Moriconi G., Fava G., Corinaldesi V., Leaching and mechanical behavior of concrete manufactured with recycled aggregates, *Waste Management*, 25: 177-182, 2005
- Villars P., Cenzual K., Pearson’s Crystal Database - Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (on CD-ROM), Release 2013/2014, ASM International, Materials Park, Ohio, USA