

428.E - MARS 2020

ÉTUDES ET RECHERCHES

BÉTONS BAS CARBONE FOCUS
SUR LES NOUVEAUX LIANTS

FRANÇOIS JACQUEMOT - PATRICK ROUGEAU

CERIB
Expertise concrète



Bétons bas carbone Focus sur les nouveaux liants

428.E

Avant-propos

Ce rapport est articulé en deux parties :

- la première partie est destinée au lecteur qui souhaite apprécier très rapidement si l'étude évoquée le concerne, et donc si les méthodes proposées ou si les résultats indiqués sont directement utilisables pour son entreprise ;
- la deuxième partie de ce document est plus technique ; on y trouvera donc tout ce qui intéresse directement les techniciens de notre industrie.

© 2018 CERIB – CS 10010 – 28233 Eperon Cedex

ISSN 0249-6224 - EAN 9782857553120

428.E – mars 2020

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction
par tous procédés réservés pour tous pays.

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de son article L. 122-5, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite » (article L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon exposant son auteur à des poursuites en dommages et intérêts ainsi qu'aux sanctions pénales prévues à l'article L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle.

Sommaire

1. Synthèse générale de l'étude	5
1.1. Contexte	5
1.2. Les ciments et liants d'intérêt	5
1.3. Intérêts et conséquences	6
2. Dossier de l'étude	7
2.1. Introduction	7
2.2. Les ciments CEM II/C-M et CEM VI	7
2.3. Les liants ternaires à faible teneur en clinker activés chimiquement ou thermiquement – R & D réalisée par le Cerib	9
2.4. Ciments sulfoalumineux	10
2.4.1. Types de ciment sulfoalumineux	10
2.4.2. Fabrication du ciment sulfoalumineux bélitique	11
2.4.3. Hydratation du ciment sulfoalumineux bélitique	12
2.4.4. Impact environnemental	13
2.4.5. Propriétés et applications	13
2.4.6. Disponibilité	14
2.4.7. Eco-binder	17
2.5. Liants obtenus par activation alcaline	18
2.5.1. Les géopolymères	18
2.5.2. Ciments Hoffmann Green Cement Technologies	19
2.5.3. L'activation alcaline du laitier de haut fourneau – R & D réalisée par le Cerib	21
2.6. Solidia Technologies®	24
2.6.1. Fabrication et mécanismes de durcissement	24
2.6.2. Impact environnemental	24
2.6.3. Propriétés	25
2.6.4. Disponibilité	25
2.6.5. Essais réalisés au Cerib	25
2.7. Liants à base d'oxyde de magnésium	26
2.7.1. Novacem	26
2.7.2. TecEco	27
2.7.3. Calix	27
2.8. Liant d'hydrosilicate de calcium	28
2.9. Le ciment sursulfaté	29
2.9.1. Composition	29
2.9.2. Contexte normatif	29
2.9.3. Hydratation	29
2.9.4. Propriétés et applications	29
2.9.5. Disponibilité en France	30

2.10. Conclusion	31
------------------	----

Annexes	33
----------------	-----------

Annexe 1 - Fiche technique Alpenat R ²	33
---	----

Annexe 2 - Poster Solidia Cement	34
----------------------------------	----

Annexe 3 - Poster Ciment sursulfaté	35
-------------------------------------	----

1. Synthèse générale de l'étude

1.1. Contexte

Le contexte actuel du réchauffement climatique et de ses effets génère une prise de conscience croissante de nos sociétés. La COP 21 a fixé un objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de 2 °C. Toutes les activités humaines sont concernées par cet objectif, et notamment le domaine de la construction, bâtiment et travaux publics. Le béton, premier matériau de construction utilisé au monde, est donc comme tous les matériaux concernés par la diminution de l'impact environnemental et plus précisément des émissions de gaz à effet de serre. L'enjeu est d'actualité, les émissions de CO₂ sont directement prises en compte dans le label E+C⁻ préfigurant la future réglementation énergétique et environnementale s'appliquant aux bâtiments. Dans le but de répondre à ces besoins, les acteurs de la filière béton travaillent depuis plusieurs années sur des solutions à faibles impacts environnementaux. Ainsi, de nouveaux liants à la chimie différente de celle du ciment Portland traditionnel existent. Ces nouveaux liants peuvent présenter un intérêt pour l'Industrie du Béton.

1.2. Les ciments et liants d'intérêt

Ce document présente de manière synthétique différents ciments et liants environnementaux :

- Ciments ternaires à faible teneur en clinker :
Il s'agit notamment de nouveaux ciments ternaires possédant une teneur en clinker réduite (CEM II/C-M et CEM VI). Les deux autres constituants sont choisis parmi le calcaire, le laitier, les cendres volantes ou d'autres pouzzolanes.
- **Liants ternaires** constitués d'un ciment (généralement du CEM I, CEM II A/S ou CEM II A/L auxquels des additions sont ajoutées (laitiers, métakaolins, calcaires...). Des travaux du Cerib (Bétons à faible impact environnemental pour l'Industrie du Béton : Accélération du durcissement des bétons à base de liants ternaires - Marjorie Petitpain - Thèse de doctorat des Mines de Douai et l'université Lille 1 - 2017) ont permis d'identifier des solutions (activation chimique ou thermique) pour pouvoir utiliser ces liants ternaires dans les produits en béton.
- **Ciments sulfoalumineux** : Il s'agit d'une famille de liants hydrauliques à base de sulfoaluminate de calcium. Le ciment sulfoalumineux bélitique est disponible en France. Les produits principaux d'hydratation sont l'ettringite et les C-S-H. Grâce à son processus de fabrication qui nécessite moins d'énergie, ce ciment sulfoalumineux présente un impact CO₂ réduit de 25 à 30 % par rapport au ciment Portland. Son durcissement rapide le rend compatible avec les besoins de l'industrie du béton.
- Liants obtenus par activation alcaline :
Les géopolymères : Ces liants sont généralement obtenus par l'activation de cendres volantes ou de métakaolins par la soude ou le silicate de sodium. L'hydratation de ces liants correspond à une réaction de polymérisation entre des silicates et des complexes dissous d'aluminium et de silicium, formant un gel du type N-A-S-H. Les propriétés de ces liants qui présentent le plus gros intérêt sont leur excellente performance face aux attaques acides ainsi que leurs bons comportements aux hautes températures.
Les ciments produits par Hoffmann Cement Technologies reposent sur des principes inspirés des géopolymères.

Les laitiers activés : L'activateur du laitier le plus répertorié dans la littérature est le silicate de sodium en mélange avec de la soude. Le béton qui en résulte présente des propriétés mécaniques pouvant être supérieures à celles du ciment Portland.

Dans cette synthèse, l'activation alcaline du laitier par le carbonate de sodium est également considérée. Cette solution, particulièrement sensible à la température de cure, présente un intérêt multiple des points de vue des résistances à jeune âge, coût et impact carbone.

- **Solidia Technologies®** : C'est une nouvelle génération de ciment destinée à une utilisation dans l'Industrie du Béton, développée par la start-up américaine Solidia Technologies® à partir de matériaux identiques à ceux utilisés pour fabriquer un ciment Portland ordinaire dans des proportions différentes. Il s'agit d'un liant non hydraulique dont le durcissement est basé sur l'absorption et la conversion de dioxyde de carbone en carbonate de calcium (carbonatation). Le ciment Solidia se caractérise par un durcissement rapide et une cure au CO₂ réalisée dans des chambres de cure adaptées.
- **Le ciment sursulfaté** : C'est un ciment normalisé composé de laitier de haut fourneau et de sulfate de calcium, dont les produits d'hydratation sont l'ettringite et les C-S-H. Il est connu pour ses bonnes propriétés face aux agents agressifs et son durcissement assez lent en conditions ambiantes. Il présente un impact carbone très avantageux puisque ce dernier est réduit d'à peu près 90 % par rapport au CEM I.
- **D'autres liants** sont présentés tels que les liants à base d'oxyde de magnésium et les liants à base d'hydrosilicate de calcium.

1.3. Intérêts et conséquences

Cette synthèse bibliographique met en avant des solutions de ciments et liants environnementaux utilisables à l'échelle industrielle.

L'intérêt de ces différents liants est évalué sur la base de cinq critères : disponibilité, impact CO₂, coût, facilité d'application normative et résistance à court terme. Certains liants tels que les liants ternaires à faible teneur en clinker sont particulièrement pertinents dans la mesure où leurs performances à jeune âge peuvent être significativement améliorées par les process propres à l'Industrie du Béton.

Ainsi, l'industrie du béton dispose de solutions pour s'adapter et répondre aux enjeux environnementaux actuels.

2. Dossier de l'étude

2.1. Introduction

Le contexte actuel du réchauffement climatique et de ses effets génère une prise de conscience croissante de nos sociétés. La COP 21 a fixé un objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de 2 °C. Toutes les activités humaines sont concernées par cet objectif, et notamment le domaine de la construction, bâtiment et travaux publics. Le béton, premier matériau de construction utilisé au monde, est donc comme tous les matériaux, concerné par la diminution de l'impact environnemental et plus précisément des émissions de gaz à effet de serre. L'enjeu est d'actualité, les émissions de CO₂ sont directement prises en compte dans le label E+C- préfigurant la future réglementation énergétique et environnementale s'appliquant aux bâtiments. Dans le but de répondre à ces attentes, les acteurs de la filière béton travaillent depuis plusieurs années sur des solutions à faibles impacts environnementaux. Ainsi, de nouveaux liants à la chimie différente de celle du ciment Portland traditionnel existent. Ces nouveaux liants peuvent présenter un intérêt pour l'Industrie du Béton.

2.2. Les ciments CEM II/C-M et CEM VI

Il s'agit de ciments qui intègrent trois constituants principaux et dont la teneur en clinker est réduite (figure 1). Des travaux normatifs sont en cours au sein du comité technique TC51 du CEN pour développer de nouveaux ciments ternaires. Il s'agit de deux types de ciments : CEM II/C-M et CEM VI.

Ces ciments sont des mélanges dits « ternaires » c'est à dire composés de clinker, de composés cimentaires (laitiers, cendres ou pouzzolane) et de calcaire. Ces compositions permettent d'obtenir des performances mécaniques et de durabilité analogues aux ciments actuels avec une réduction de la teneur en clinker de 100 % (cas du CEM I) à entre de 35 à 64 %.

Les ciments CEM II/C-M seront constitués, de 50 à 64 % de clinker (principe actif hydraulique) et d'une combinaison de deux quelconques des constituants principaux dont la somme sera comprise entre 35 et 50 % avec deux restrictions : la fumée de silice est limitée entre 6 et 10 % en masse et le calcaire entre 6 et 20 % en masse.

Ainsi, les ciments CEM II/C-M (S-LL) seraient par exemple composés de :

- Clinker (K) : entre 50 % et 64 % ;
- Laitier (S) : entre 16 % et 44 %
- Calcaire (LL) : entre 6 % et 20 %.

Ou encore, par exemple (CEM II/C-M (Q-LL)) :

- Clinker (K) : 50 % ;
- Argile calcinée (Q) : 35 % ;
- Calcaire (LL) : 15 %.

Les ciments CEM VI seront constitués de clinker entre 35 % et 49 % et de laitier de haut fourneau entre 31 et 59 %, combiné avec 6 à 20 % soit de pouzzolane naturelle, soit de cendres volantes siliceuses, soit de calcaire.

Ainsi, les ciments CEM VI (S-LL) seraient par exemple composés de :

- Clinker (K) : entre 35 % et 49 %
- Laitier (S) : entre 31 % et 59 %
- Calcaire (LL) : entre 6 % et 20 %
Ou Pouzzolane (P) : 6 à 20 %

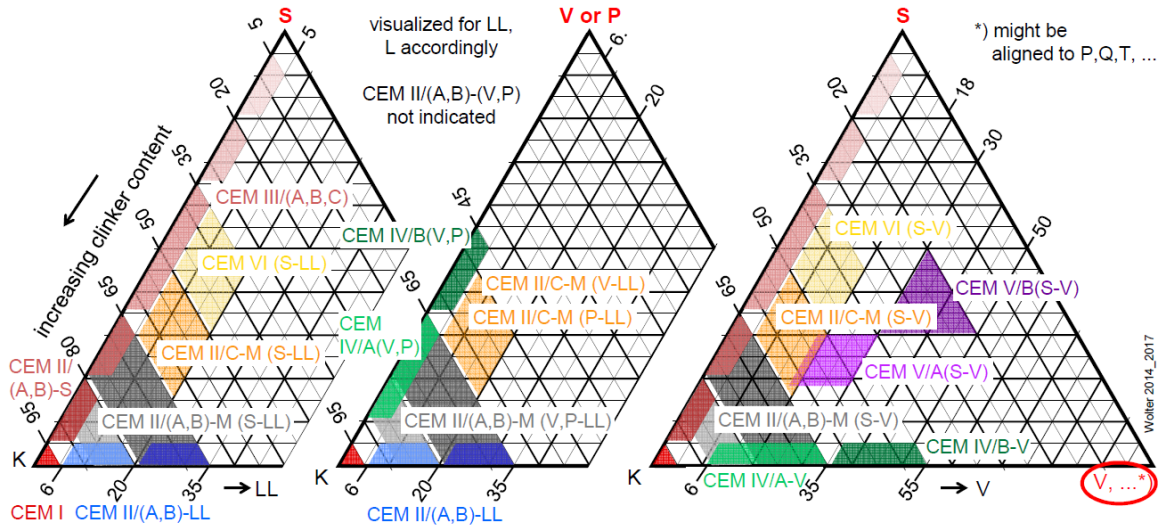


Figure 1 : Composition des CEM II/C-M et CEM VI

En première approche, on peut estimer que l’empreinte carbone de ces ciments est quasiment proportionnelle à leur teneur en clinker. Ainsi, un CEM II/C-M permettrait une réduction comprise entre environ 30 et 50 % des émissions de CO₂ comparativement à un ciment CEM I. Un CEM VI permettrait une réduction comprise entre environ 40 % et 50 % des émissions de CO₂ comparativement à un ciment CEM I.

Les documents techniques du CEN/TC51 renseignent sur les propriétés de ces ciments. L’étude de leurs performances (entre autres de résistance mécanique et de durabilité) a été réalisée en vue de la procédure de normalisation.

La figures suivante présente les résistances en compression obtenues à 2 jours sur mortier normalisé. Les performances à jeune âge sont logiquement très liées à la teneur en clinker du ciment.

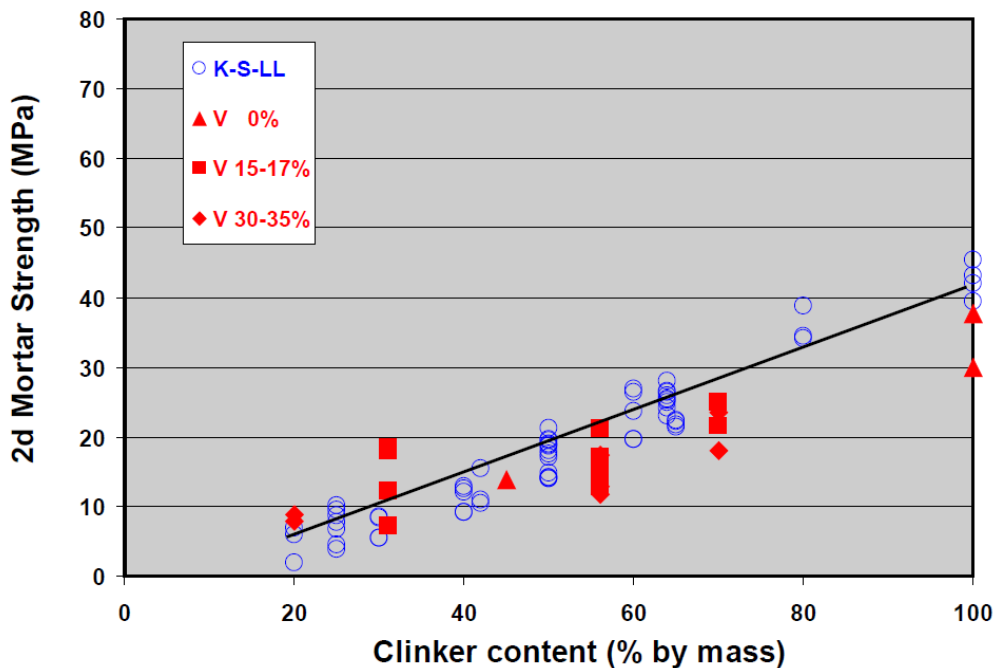


Figure 2 : Résistance en compression à 2 jours de CEM II/C-M et CEM VI

2.3. Les liants ternaires à faible teneur en clinker activés chimiquement ou thermiquement – R & D réalisée par le Cerib

Des travaux du Cerib (Bétons à faible impact environnemental pour l'Industrie du Béton : Accélération du durcissement des bétons à base de liants ternaires - Marjorie Petitpain - Thèse de doctorat des Mines de Douai et l'université Lille 1 - 2017) ont permis d'identifier des solutions innovantes pour pouvoir utiliser ce type de liant dans les produits en béton.

Les solutions développées sont des bétons à base de liants ternaires constitués de ciment de type CEM I, de laitier de haut fourneau et d'addition calcaire. Ces derniers sont mis en œuvre en optimisant les moyens disponibles en préfabrication : emploi d'un traitement thermique, optimisation de la compacité du mélange et utilisation d'adjuvants (activateurs chimiques). Leur performance en compression au démoulage à l'âge de 8 heures environ est compatible avec les besoins de l'industrie du béton.

La figure 3 présente l'évolution de l'intérêt technico-environnemental (rapport de la résistance en compression au démoulage sur l'empreinte carbone de la solution) des différents liants étudiés sur mortier, en fonction de leur empreinte carbone (matériau et process). Parmi les différents leviers d'action étudiés permettant l'accélération du durcissement de ces liants ternaires, l'activation thermique, procédé largement répandu chez les industriels, constitue un levier d'action puissant.

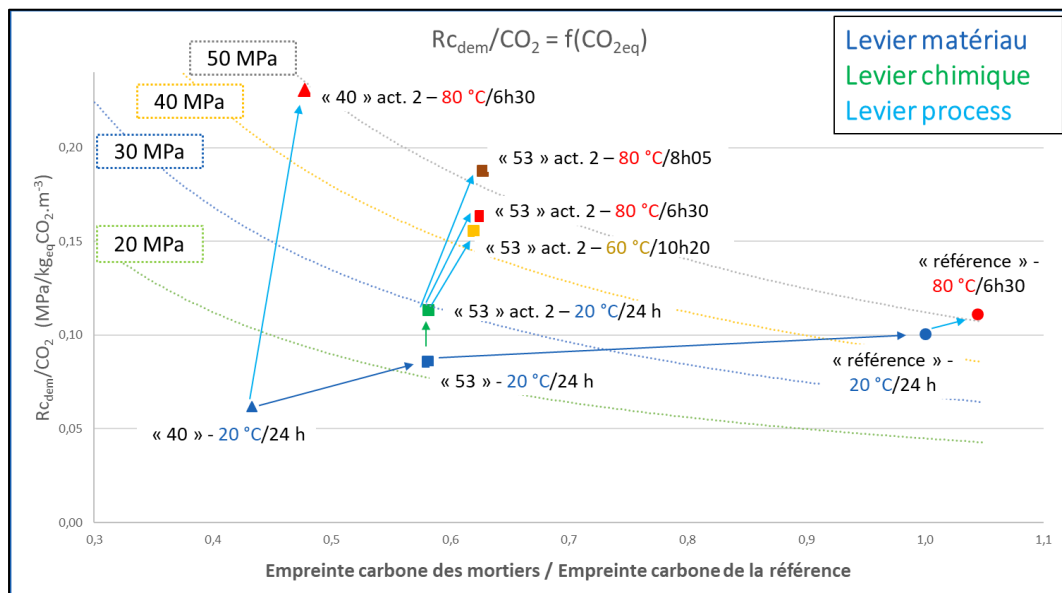


Figure 3 : Représentation de l'intérêt technico-environnemental de différentes solutions à base de liants ternaires à faible teneur en clinker (thèse M. Petitpain – Cerib)

Ces solutions à faible teneur en clinker (entre 40 % et 53 % dans le liant), compatibles avec le contexte normatif, permettent d'obtenir un bilan économique-environnemental bien meilleur que celui d'un béton témoin dont le liant est composé de ciment Portland CEM I uniquement. Les résultats des études applicatives, en cours à la date de parution du présent rapport, sont encourageants et confirment le potentiel de ces liants pour la réalisation de nombreux produits.

2.4. Ciments sulfoalumineux

Les liants à base de sulfoaluminate de calcium ou ciment sulfoalumineux sont des liants hydrauliques relativement récents, développés en Chine dans les années 1970, et dont le produit principal d'hydratation est l'ettringite.

Grace à leur processus de fabrication qui nécessite moins d'énergie, et émet donc moins de CO_2 , les ciments sulfoalumineux réduisent l'impact environnemental du ciment de 25 à 30 % par rapport au ciment Portland. Leurs propriétés mécaniques telles que le durcissement rapide et la résistance très élevée à jeune âge pourraient permettre une utilisation dans l'Industrie du Béton.

2.4.1. Types de ciment sulfoalumineux

Plusieurs types de ciments sulfoalumineux existent, leurs propriétés dépendent de leur composition, le point commun entre ces ciments est la présence de la ye'elimite ($C_4A_3\ddot{S}$). Voici une liste des différents types de ciment sulfoalumineux :

Le ciment sulfoalumineux alitique : se caractérise par la présence de ye'elimite et d'alite et l'absence de bélite. Ce ciment serait plus résistant à la carbonatation que le ciment Portland.

Le ciment Portland modifié à la ye'elimite : c'est un mélange de 5 à 20 % de ye'elimite avec un clinker Portland séparément fabriqué. À court terme, ce ciment possède de meilleures résistances qu'un ciment Portland et des temps de prise plus courts.

Le ciment ye'elimitique : c'est un mélange de 15 à 50 % de ye'elimite, du sulfosilicate de calcium ou sulfopurrite ($C_5S_2\ddot{S}$, 25 - 77 %) et d'anhydrite, mais il ne contient pas de silicates

de calcium. La résistance mécanique de ce ciment est très élevée au jeune âge, mais ne s'améliore pas sur le long terme.

Le ciment sulfoalumineux bélitique : la ye'elinite et la bélite sont les principaux constitutifs, et il ne contient pas d'alite.

C'est ce dernier type qui est fabriqué et commercialisé en France. De ce fait, la suite de cette synthèse bibliographique sur les ciments sulfoalumineux porte uniquement sur les ciments sulfoalumineux bélitiques.

2.4.2. Fabrication du ciment sulfoalumineux bélitique

Le ciment sulfoalumineux est constitué d'un mélange de clinker sulfoalumineux et de sulfate de calcium (hydraté : gypse ou non hydraté : anhydrite).

2.4.2.1. Clinker sulfoalumineux

Le clinker sulfoalumineux est obtenu par la calcination à 1 250 – 1 350 °C dans des fours rotatifs d'un mélange de bauxite, de calcaire et de sulfate de calcium préalablement broyé.

Cependant, d'autres sources d'alumine ont été utilisées, par exemple la boue rouge qui est un résidu industriel du traitement de la bauxite lors de la fabrication d'alumine par le procédé Bayer.

Le clinker résultant est très poreux et particulièrement friable, sa texture se caractérise par la présence de cristaux bien développés de 1 à 10 µm de ye'elinite, ces cristaux sont inclus dans une matrice de C₂S et de ferrite.

Il est ensuite co-broyé avec 15 à 25 % de CaSO₄ (gypse ou anhydrite) pour obtenir un ciment sulfoalumineux bélitique.

La composition chimique moyenne, ainsi que les différentes phases qui peuvent constituer le clinker sulfoalumineux sont présentées dans les tableaux suivants :

Clinker	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃
Proportion (%)	3 - 13	25 - 40	1 - 3	36 - 45	8 - 15

Tableau 1 : Composition chimique du clinker sulfoalumineux

Phase	Notation cimentaire	Proportions (%)
Silicate bicalcique (bélite)	C ₂ S	10 - 60
Ye'elinite	C ₄ A ₃ Š	10 - 55
Sulfate de calcium	CŠ	0 - 25
Chaux libre	C	0 - 25
Aluminoferrite tétracalcique	C ₄ AF	0 - 40
Mono aluminat de calcium	CA	0 - 10
Aluminat de calcium (mayenite)	C ₁₂ A ₇	0 - 10

Tableau 2 : Composition minéralogique du clinker sulfoalumineux

2.4.2.2. Sulfate de calcium

Le sulfate de calcium utilisé dans la fabrication du ciment sulfoalumineux existe sous la forme hydratée (gypse : $C\check{S}H_2$) ou anhydre (anhydrite : $C\check{S}$) à l'état naturel. Il existe plusieurs sources de sulfate de calcium :

Origine naturelle : c'est la principale source de sulfate de calcium. À l'état naturel, il s'agit d'une roche sédimentaire, il est extrait en carrières à ciel ouvert ou par l'exploitation minière en profondeur.

Origine synthétique : Diverses industries donnent comme co-produit du sulfate de calcium sous forme de gypse, telles que l'industrie des engrais phosphatés (ce gypse ne peut pas être utilisé directement, car il contient beaucoup d'impuretés), ou lors des traitements chimiques de désulfuration des gaz de combustion (le gypse résultant est non pollué, et peut être utilisé directement comme matière première). D'autres industries produisent également du gypse, mais les quantités restent limitées, comme la fabrication de l'acide borique, des acides citrique et tartrique, du dioxyde de titane, du sucre, etc.

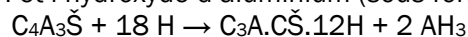
2.4.3. Hydratation du ciment sulfoalumineux bélite

Les principaux produits d'hydratation du ciment sulfoalumineux sont l'ettringite ($C_6A\check{S}_3H_{32}$) qui contribue au développement de la résistance initiale et les C-S-H dont la formation garantit une bonne résistance à long terme.

2.4.3.1. Réactions d'hydratation de la ye'elinite

La ye'elinite ($C_4A_3\check{S}$) s'hydrate rapidement permettant la formation rapide d'ettringite qui va être responsable des propriétés mécaniques au jeune âge. Les réactions d'hydratation de ye'elinite varient selon que le système contient ou non du gypse et/ou d'hydroxyde de calcium.

Dans l'eau (pure) : Les deux produits finaux de l'hydratation sont le monosulfoaluminate de calcium hydraté $C_3A.C\check{S}.12H$ et l'hydroxyde d'aluminium (sous forme de gibbsite).



En présence de gypse : Les deux produits finaux de l'hydratation sont l'ettringite de ($C_6A\check{S}_3H_{32}$) et l'hydroxyde d'aluminium.

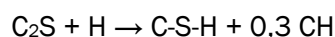


En présence de chaux : avec une quantité suffisante de chaux et de gypse, l'hydratation de la ye'elinite donne uniquement de l'ettringite.



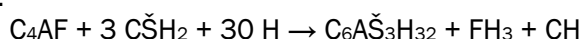
2.4.3.2. Réaction d'hydratation de la bélite

L'hydratation de la phase bélite (C_2S) débute au moment où la phase ye'elinite ($C_4A_3\check{S}$) est quasiment entièrement hydratée, ce qui permet de former des silicates de calcium hydratés C-S-H, dont la formation garantit une bonne résistance à long terme et de l'hydroxyde de calcium.



2.4.3.3. Réaction d'hydratation de la Ferrite

La ferrite C_4AF a une réactivité plus élevée que dans le ciment Portland ordinaire, ce qui est probablement dû à sa formation à basse température, la ferrite réagit en présence de gypse pour former l'ettringite.



2.4.4. Impact environnemental

Le processus de fabrication des ciments sulfoalumineux bélitiques nécessite un apport d'énergie plus faible et émet moins de CO₂ que celui du ciment Portland, ce qui constitue une caractéristique favorable vis-à-vis de l'environnement.

Tout d'abord, réduire la température de clinkérisation de 100 à 200 °C (1 250 à 1 350 °C pour le ciment sulfoalumineux et 1 450 °C pour le ciment Portland), permet de diminuer l'énergie nécessaire à la fabrication de 3 845 kJ/kg pour un clinker Portland à 3 305 kJ/kg pour un clinker sulfoalumineux.

De plus, la réduction de la quantité de calcaire nécessaire pour la fabrication du clinker sulfoalumineux (environ 40 %) par rapport à celle nécessaire pour un clinker Portland (80 %), permet de réduire l'émission de CO₂, due à la décarbonatation du calcaire.

Le tableau 3 permet de comparer l'enthalpie de formation et l'émission de CO₂ des principales phases du ciment sulfoalumineux et du ciment Portland.

Le clinker sulfoalumineux bélitique se caractérise par la présence de la phase ye'elimité (C₄A₃Š) et l'absence de la phase alite (C₃S), cette dernière est la phase principale du ciment Portland. La demande en énergie pour la formation de l'alite et son émission de CO₂ est plus du double de celui de la phase ye'elimité.

L'énergie nécessaire au broyage est plus faible, elle est estimée de 72 à 108 MJ/t contre 162 à 180 MJ/t pour le clinker Portland.

Phases	Enthalpie (kJ/kg de clinker)	CO ₂ émis (kg/kg de clinker)
C ₃ S	1 848,1	0,578
β-C ₂ S	1 336,8	0,511
CA	1 030,2	0,278
C ₄ A ₃ Š	~800	0,216

Tableau 3 : Quantité de CO₂ émise lors de la formation des constituants du clinker

La consommation d'énergie électrique nécessaire pour une tonne de ciment Portland est de 45 à 50 kWh, et de 20 à 30 kWh par tonne de ciment sulfoalumineux.

Le ciment sulfoalumineux permet de réduire l'impact environnemental de 25 à 30 % par rapport au ciment Portland.

2.4.5. Propriétés et applications

Plusieurs recherches ont été effectuées sur des ciments sulfoalumineux, afin d'étudier les propriétés mécaniques de ces ciments ainsi que leur durabilité.

2.4.5.1. Propriétés mécaniques

Les ciments sulfoalumineux sont caractérisés par un durcissement rapide et des résistances à court terme très élevées. Les différents hydrates du ciment sulfoalumineux contribuent à ses propriétés mécaniques. L'ettringite issue de l'hydratation rapide de la ye'elimité contribue à la résistance en compression du matériau au jeune âge, ces résistances élevées à jeune âge ne semblent pas se dégrader avec le temps.

Cette hydratation rapide de la ye'elimité accélère la prise ce qui peut parfois poser des problèmes de maniabilité.

2.4.5.2. Durabilité

Plusieurs aspects de durabilité sont à prendre en considération : la porosité, le pH du matériau, et son comportement vis-à-vis des attaques chimiques, corrosion et du gel.

La faible porosité des matériaux sulfoalumineux conférerait au matériau une faible perméabilité, 2 à 3 fois inférieure à celle des matériaux fabriqués à partir du ciment Portland, ainsi qu'une bonne résistance au gel.

Il présente une bonne résistance aux attaques sulfatiques, grâce à la nature sulfatée des hydrates qui le constituent. Les ciments sulfoalumineux présentent aussi une bonne résistance aux attaques par l'eau de mer, ce qui facilite son utilisation dans les milieux marins. L'hydratation des ciments sulfoalumineux ne produit pas de Portlandite ce qui leur confère une faible alcalinité (pH inférieur à 11,5). Ils ne produisent donc pas d'efflorescence. Cette faible alcalinité les rend intéressants pour la production des bétons renforcés par des fibres de verre. Cependant, la résistance à la corrosion des aciers par carbonatation est encore peu documentée.

2.4.5.3. Applications

La production industrielle des ciments sulfoalumineux a été commencée au milieu des années 1970 en Chine. En 1981, une norme chinoise sur cette série de ciment a été développée. Depuis, le ciment sulfoalumineux a été utilisé dans différentes applications (figure 4) : préfabrication (exemple : production des tuyaux), en béton précontraint ainsi que pour des immeubles de grande hauteur (la construction de la tour « Shenyang Long Distance Telecommunication Hub » haute de 103 mètres).

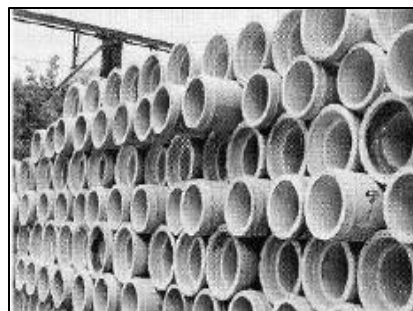
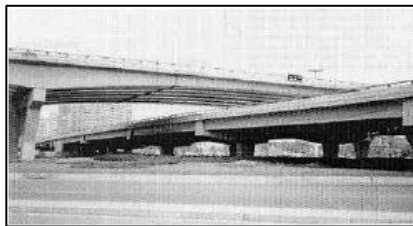


Figure 4 : Exemples d'utilisation chinoise des ciments sulfoalumineux

En France, et en raison d'absence de normes, le ciment sulfoalumineux n'est aujourd'hui pas utilisé pour les bétons de structures. Il trouve ses applications en :

- Second œuvre : chapes fluides, mortiers colles, etc. ;
- Voirie : dallages industriels fortement sollicités, pistes d'aéroports, etc. ;
- Travaux spéciaux : mortiers et coulis de scellement, de réparation et à projeter, etc.

2.4.6. Disponibilité

2.4.6.1. Matières premières

- Bauxite

En 2015, la production mondiale de bauxite était de l'ordre de 247 millions de tonnes, seulement 5 % est utilisée dans l'industrie des ciments. La bauxite qui est une matière première relativement coûteuse peut être substituée par des déchets industriels tels que la boue rouge. Selon le site Alternatives économiques (www.alternatives-economiques.fr), les résidus de fabrication d'alumine en 2009, étaient de l'ordre de 123 millions de tonnes de boue rouge pour 193,7 millions de tonnes de bauxite utilisées.

- Sulfate de calcium

En France, les gisements exploitables sont estimés à 350 millions de tonnes, 5,2 millions de tonnes de gypse sont extraites chaque année sur 18 carrières (figure 5). Environ 70 % de la production française du gypse est produite dans le bassin parisien.

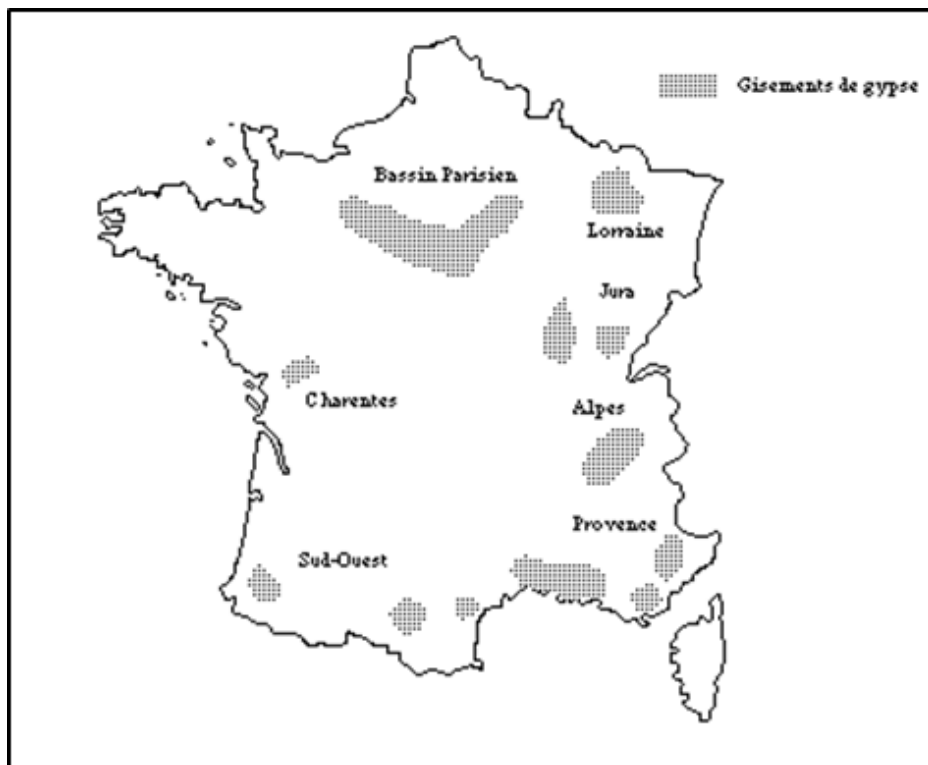


Figure 5 : Bassins producteurs de gypse en France

2.4.6.2. Ciment sulfoalumineux

La majeure partie du ciment sulfoalumineux est produite en Chine où plus d'un million de tonnes de ce ciment sont consommées par an.

En Europe, des gammes de ciment sulfoalumineux bélitiques ont été développées ou sont en cours de développement :

- Ternacem de Heidelberg en Allemagne : en cours de développement ;
- Aether de Lafarge en France : en cours de développement ;
- Alipre d'Italcementi en Italie : déjà commercialisé ;
- Alpenat de Vicat en France : récemment mis sur le marché.

Ce dernier ciment sulfo-alumineux développe deux fois plus de résistance à la compression à 8 heures et présente deux fois plus moins de retrait à 28 jours qu'un ciment Portland classique.

La gamme Alpenat comporte deux produits : Alpenat R² qui est un ciment sulfoalumineux bélitique composé de clinker sulfoalumineux et 18 % de gypse, et l'Alpenat CK qui est un

clinker sulfoalumineux broyé. Le prix d'Alpenat est environ 2,3 fois plus élevé qu'un ciment Portland CEM I 52,5 R.

La fiche technique de l'Alpenat R² figure en Annexe I. Notons que ce ciment bénéficie de l'évaluation technique européenne ETA-16/0850 qui destine son emploi aux bétons de structure.

2.4.7. Eco-binder

ECO-Binder est un projet d'une durée de 48 mois, financé par le programme européen de recherche et d'innovation programme Horizon 2020 et 14 partenaires dont deux Français (Lafarge et Vicat), le budget du projet est de 7,6 millions d'euros.

Il vise à mettre en œuvre les résultats des activités R & D du secteur industriel liées au développement de liants à faible impact CO₂ et à démontrer la possibilité de remplacer le ciment Portland traditionnel dans les produits en béton par l'utilisation des liants à base des phases Béliste-ye'elimate-ferrite (BYF) c'est-à-dire les ciments sulfoalumineux bélitiques.



L'objectif du projet est de développer une nouvelle génération de produits ainsi que les composants préfabriqués de l'enveloppe du bâtiment qui permettent de réduire son empreinte carbone de 30 %, d'améliorer les performances isolantes de 20 % et de réduire le coût de 15 % comparativement aux produits à base de ciment Portland traditionnel.

Les travaux d'ECO-binder visent aussi à améliorer les performances des enveloppes du bâtiment en termes d'isolation acoustique, résistance au feu et à la moisissure, la stabilité dimensionnelle et l'optimisation de la qualité d'air à l'intérieur.

Les activités du projet ont commencé par un examen des règlements et normes ainsi que les exigences actuelles pour la production de panneaux préfabriqués, afin d'établir une base pour la comparaison avec le ciment Portland et définir les lignes directrices pour une exploitation réussie des résultats.

La deuxième étape du projet est d'installer des petites constructions préfabriquées de démonstration sur des sites en Espagne, au Royaume-Uni et en Roumanie, ce qui va permettre de tester l'impact des conditions climatiques : la température, l'humidité, les cycles du gel/dégel et d'autres variables pendant au moins une année entière afin d'étudier la durabilité des éléments construits avec des liants à base de ciment sulfoalumineux bélitique. Des structures similaires construites avec du ciment Portland seront suivies sur les mêmes sites afin de comparer les deux technologies côte à côte.

Ces recherches vont augmenter le niveau de connaissance européen sur ce type de ciment, et en particulier sur leur durabilité qui a besoin d'être validée, ce qui devrait permettre d'accélérer la normalisation de ces ciments.

2.5. Liants obtenus par activation alcaline

On distingue deux grandes familles de liants obtenus par activation alcaline :

- les géopolymères ;
- l'activation alcaline du laitier de haut fourneau.

2.5.1. Les géopolymères

Les géopolymères sont des liants à base d'aluminosilicate obtenus par l'activation alcaline de cendres volantes ou de métakaolins généralement.

Le terme « géopolymère » a été donné par Joseph Davidovits qui fut l'un des premiers à travailler sur ce matériau dans les années 1970. Depuis une vingtaine d'années, de nombreux travaux scientifiques ont vu le jour pour mieux comprendre et caractériser les géopolymères. L'ouvrage « Geopolymers – Structure, processing, properties and industrial applications » présente un état de l'art sur les géopolymères.

2.5.1.1. Fabrication

Les géopolymères sont généralement obtenus par l'activation de cendres volantes ou de métakaolins par la soude ou le silicate de sodium.

La soude, appelée également hydroxyde de sodium, est un solide ionique de formule chimique NaOH. Elle se présente généralement sous forme de pastilles, de paillettes ou de billes blanches, corrosives et hygroscopiques. Elle est très soluble dans l'eau. Il s'agit d'un produit chimique extrêmement courant. Son utilisation implique de fortes contraintes industrielles en termes de sécurité et de protection de l'environnement.

Le silicate de sodium (« waterglass » en anglais) est le nom générique pour une série de composés de formule $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$. Il existe sous forme de poudre ou sous forme liquide. Les silicates de sodium liquides disponibles commercialement ont un module n compris entre 1,60 et 3,85. Il s'agit d'un liquide assez visqueux. Sa viscosité augmente quand la concentration ou le module de la solution augmente. Le procédé d'obtention du silicate de sodium est tel que son impact environnemental est à prendre en considération (indicateur de changement climatique supérieur à celui du ciment portland). Par ailleurs, sa disponibilité en France est relativement faible.

2.5.1.2. Hydratation

Les étapes de base de la géopolymérisation impliquent la dissolution de la matière minérale dans la solution alcaline, la diffusion ou le transport des complexes d'aluminium et de silicium dissous à la surface des particules vers les espaces inter-particulaires, la formation d'un gel résultant de la polymérisation entre le silicate et les complexes, et le durcissement du géopolymère.

Dans le cas d'un géopolymère, les hydrates responsables du durcissement seraient du type N-A-S-H (aluminosilicate de sodium). Selon certains auteurs, ce gel serait un précurseur de zéolite.

2.5.1.3. Propriétés

Les propriétés des géopolymères sont fonction de nombreux paramètres tels que la nature des matières premières et des activateurs, la concentration en activateur, le ratio eau/liant, l'historique de température...

Les résistances en compression d'un béton de géopolymère correctement formulé peuvent être équivalentes voire supérieures à celles d'un béton à base de ciment Portland. Les géopolymères semblent être très sensibles à la température de cure (figure 6). Par ailleurs,

les géopolymères montrent des propriétés de retrait significativement plus élevées que le ciment Portland.

Outre leur faible émission de CO₂, il semble que le principal intérêt des géopolymères réside dans leur excellente performance de durabilité vis-à-vis des attaques acides et de leur bon comportement à haute température (jusqu'à 600 °C environ).

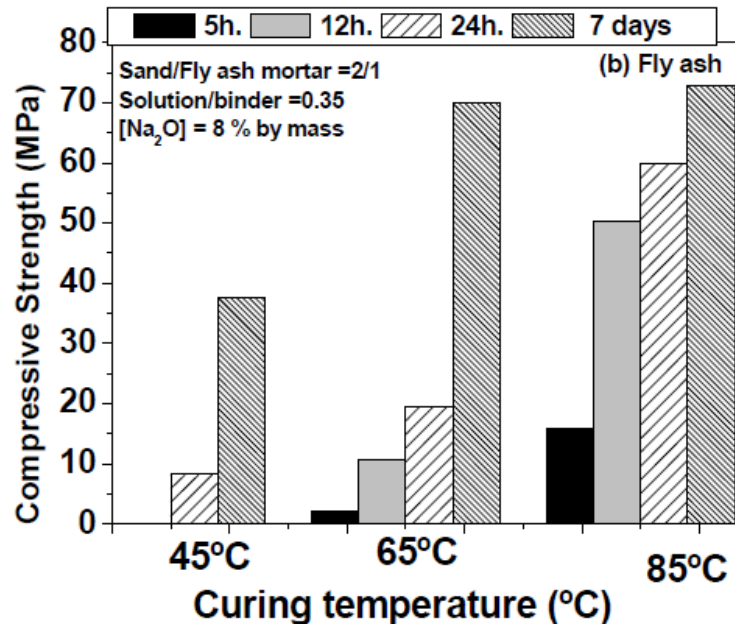


Figure 6 : Effets du temps et de la température sur la résistance en compression de mortier à base de cendres volantes activées par NaOH

2.5.2. Ciments Hoffmann Green Cement Technologies

L'usine Hoffmann Green Cement Technologies a été inaugurée le 22 Novembre 2018. Le procédé d'Hoffmann Green repose notamment sur le brevet « Composition for metakaolin construction material, related method for manufacturing said composition, and use for producing construction elements » (WO 2016/156722 A1, US 2018/0111878 A1). Il est basé sur la récupération et la valorisation de co-produits issus de l'industrie et de la construction :

- le laitier de haut fourneau, issu de l'industrie métallurgique et sidérurgique ;
- l'argile « flashée », co-produit issu des boues d'argile ;
- et le gypse/désulfogypse issus de déblais de chantier.

Ces co-produits sont mélangés sans apport de chaleur externe à des activateurs formulés par Hoffmann et permettent de produire trois ciments sans clinker : H-UKR, H-EVA et H-P2A. Selon le producteur, les émissions CO₂ sont de 188 kg/t (H-UKR) et 272 kg/t (H-EVA).

Les ciments Hoffmann sont destinés à trois marchés principaux :

- les produits en béton préfabriqués ;
- le béton prêt à l'emploi ;
- les sacs de ciments à destination des professionnels et du grand public.

Les applications actuelles portent notamment sur :

- des blocs de béton ;
- des bordures de trottoirs ;
- des dalles ;

- des escaliers ;
- des fondations ;
- des pavés drainants.

2.5.3. L'activation alcaline du laitier de haut fourneau – R & D réalisée par le Cerib

2.5.3.1. Données bibliographiques

Historique

L'activation alcaline du laitier est basée sur les mêmes principes que les géopolymères.

La première utilisation d'alcalins dans les matériaux cimentaires date des années 1930, quand Kuhl entreprit des recherches sur la prise de mélanges de laitier moulu et de potasse. Chassevent mesura la réactivité des laitiers en utilisant de la potasse ou de la soude en 1937. Purdon fit la première étude expérimentale significative en 1940 sur des ciments sans clinker constitués de laitier et de soude.

Depuis leur découverte, les liants alcali-activés et les bétons associés ont été produits commercialement et utilisés dans une grande variété de projets de construction dans l'ex-Union Soviétique, la Chine et quelques autres pays. Plus de 60 spécifications et normes en lien avec les liants alcali-activés et les bétons associés ont été développés dans l'ex-Union Soviétique. Ces textes couvrent les matières premières, les liants, les bétons, les structures et leur mise en œuvre.

L'ouvrage « Alkali-Activated Cements and Concrete » présente un très bon état de l'art de l'activation alcaline des laitiers.

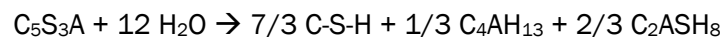
Fabrication et hydratation

La capacité de production de laitier granulé moulu de haut fourneau en France est de l'ordre de 1 500 000 tonnes/an.

Le laitier est un liant à hydraulité latente, il a besoin d'un activateur chimique pour s'hydrater. Il existe différents types d'activations chimiques telles que l'activation calcique, l'activation alcaline, l'activation sulfatique et l'activation par le ciment Portland.

Pour ce qui est de l'activation alcaline, l'activateur alcalin le plus étudié est le silicate de sodium (en mélange avec la soude). Cet activateur alcalin est très performant techniquement mais il est peu disponible en France et présente certains inconvénients qui rendent son utilisation industrielle difficile notamment vis-à-vis de la dangerosité de la soude.

La nature de l'activateur a une influence sur les produits d'hydratation. Il a été montré que les C-S-H, C₄AH₁₃ et C₂ASH₈ sont les produits d'hydratation dans le cas d'une activation par la soude. L'équation de l'hydratation du laitier peut être présentée comme suit :



Dans le cas d'une activation par le silicate de sodium, le produit principal C-S-H est accompagné de C₄AH₁₃.

Propriétés

Comme pour les géopolymères, les propriétés des laitiers activés sont fonction de nombreux paramètres (figure 7) tels que la nature du laitier et des activateurs, la concentration en activateur, le ratio eau/liant, l'historique de température...

Il est généralement admis que le laitier activé par le silicate de sodium peut permettre d'obtenir d'excellentes performances mécaniques voire de dépasser la résistance obtenue avec un ciment Portland.

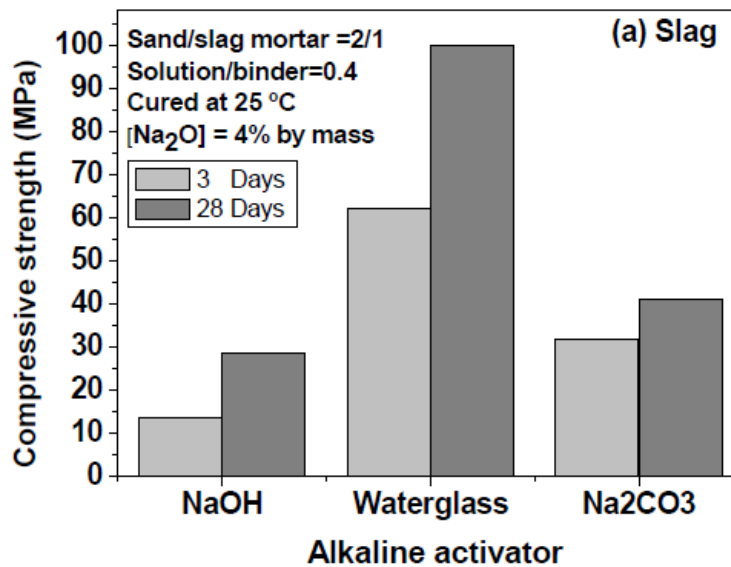


Figure 7 : Influence de la nature de l'activateur sur les résistances en compression de mortiers à base de laitier

2.5.3.2. R & D réalisée par le Cerib

Des travaux du Cerib (Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton - François Jacquemot - Thèse de doctorat des Mines de Douai et l'Université Lille 1 - 2015) ont mené à l'étude de l'activation par le carbonate de sodium. Ces travaux ont conduit à la mise au point d'une famille de liants protégés par les brevets FR 3 026 739 A1 et EP 3 006 416 B1.

Le carbonate de sodium est très courant et économique et ne présente pas la même dangerosité que la soude ou le silicate de sodium.

L'activation alcaline du laitier par le carbonate de sodium couplée à une activation thermique a permis d'atteindre et parfois même de dépasser l'objectif d'obtenir des résistances à court terme équivalentes à celles obtenues sur des mortiers à base de ciment Portland de type CEM I 52,5. Cependant, les performances mécaniques à plus longs termes plafonnent à un niveau inférieur à celui du ciment Portland.

Le développement rapide des résistances mécaniques n'est toutefois pas induit par l'activation du laitier, souvent corrélée au passage en solution d'ions silicate et aluminate mais par la précipitation d'un gel probablement à base de carbonate de sodium et/ou calcium qui occupe un volume important conduisant ainsi à une forte réduction de la macroporosité. L'évolution de ce gel, en fonction du temps et des conditions (principalement hydriques) du milieu, est un des paramètres clés quant à l'évolution des propriétés mécaniques, des variations dimensionnelles et même de la durabilité de ces systèmes chimiques complexes. Deux phénomènes ayant des effets antagonistes semblent se produire : d'une part, la déstabilisation ou la transformation du gel tend à augmenter la porosité des mortiers et d'autre part, l'hydratation du laitier sur de longues périodes tend à la diminuer.

Enfin, une évaluation environnementale et économique de certaines solutions développées a été réalisée de manière comparative. Les solutions proposées conduisent à une empreinte environnementale significativement plus faible que la référence à base de ciment Portland. L'évaluation économique montre également que les compositions étudiées n'induisent pas de surcoût.

Les solutions développées sont en plusieurs points plus avantageuses que la référence à base de ciment Portland de type CEM 52,5 (figure 8).

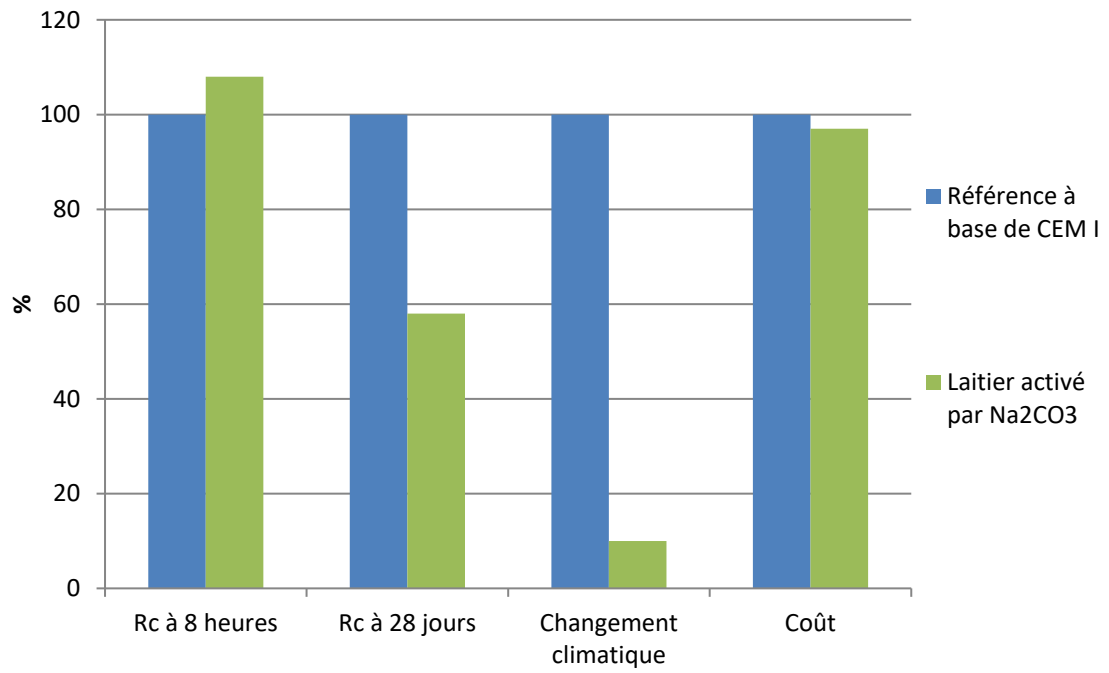


Figure 8 : Évaluation technico-économique de l'activation du laitier par le carbonate de sodium comparativement à une référence de mortier à base de ciment CEM I (thèse F. Jacquemot – Cerib)

2.6. Solidia Technologies®

C'est une nouvelle génération de ciment destinée à une utilisation dans l'industrie du béton préfabriqué, développée par la start-up américaine Solidia Technologies® à partir de matériaux identiques à ceux utilisés pour fabriquer un ciment Portland ordinaire, dans des proportions différentes. Une présentation sur la technologie est donnée en Annexe II.

2.6.1. Fabrication et mécanismes de durcissement

Le ciment Solidia est un liant non hydraulique, fabriqué dans un four de cimenterie traditionnel, à partir des mêmes matières premières utilisées pour fabriquer du ciment Portland. La principale différence est que le liant Solidia est produit en utilisant moins de calcaire, compensé par une source de silice, et à des températures de four inférieures.

Le ciment (cf. composition tableau 4) est ensuite mélangé avec les granulats et l'eau pour fabriquer le béton Solidia. Le processus de durcissement est basé sur l'absorption du dioxyde de carbone (CO₂) par le ciment (carbonatation), injecté dans des chambres de cure spéciales (figure 9).

Le ciment (silicate de calcium) réagit avec le CO₂ dissout dans l'eau pour former du carbonate de calcium (CaCO₃) et un « gel » de silice (SiO₂), qui durcissent ensemble et forment une matrice durable (figure 10).

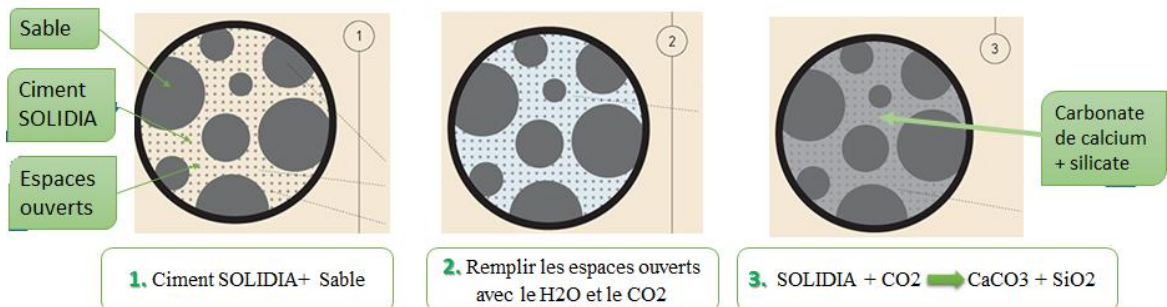


Figure 9 : Durcissement du béton Solidia

Wollastonite, CS (CaSiO ₃)	Reactive phases 40 to 60%
Rankinite, C ₃ S ₂ (Ca ₃ Si ₂ O ₇)	
Belite, C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄)	
Melilite (Ca ₄ Al ₂ MgSi ₃ O ₁₄), Akermanite (Ca ₄ Mg ₂ Si ₄ O ₁₄), Gehlenite (Ca ₄ Al ₄ Si ₂ O ₁₄)	Semi reactive phases
Amorphous	

Tableau 4 : Composition du ciment Solidia

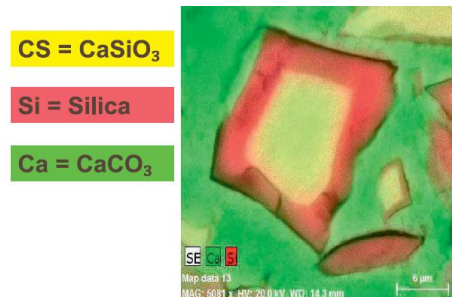


Figure 10 : Produits de réaction du ciment Solidia

2.6.2. Impact environnemental

Le ciment Solidia est produit en utilisant moins de calcaire et à des températures de four inférieures à celles utilisées lors de la fabrication du ciment Portland ordinaire. Ces facteurs permettent de réduire les émissions de CO₂ pendant la fabrication du ciment de 30 %. Selon les données du fabricant, les quantités de CO₂ émises lors de la fabrication du ciment Solidia est de l'ordre de 570 kg de CO₂/tonne. Le processus de durcissement capture ensuite jusqu'à 300 kg de CO₂ par tonne de ciment utilisé.

À ce jour, il faut noter que le CO₂ utilisé pour la cure n'est pas un CO₂ atmosphérique mais un CO₂ produit industriellement (par Air liquide). Des travaux de recherches sont en cours actuellement pour développer des techniques permettant de capturer le CO₂ émis lors de la fabrication du ciment et le recycler.

La technologie de cure au CO₂ de Solidia réduit la consommation d'eau dans la production, à travers le recyclage de 60 à 80 % d'eau utilisée.

2.6.3. Propriétés

Le ciment Solidia se caractérise par un durcissement très rapide. En effet, il atteint sa résistance au bout de 24 heures au lieu de 28 jours pour le ciment Portland ordinaire.

Les éléments préfabriqués produits présenteraient une meilleure esthétique que ceux produits à base de ciment Portland (pas d'efflorescence et une meilleure pigmentation).

Des tests sur les bétons Solidia sont en cours aux États-Unis et en Europe pour valider leur durabilité.

2.6.4. Disponibilité

La société américaine Solidia Technologies® a pu collecter environ 80 millions de dollars des investisseurs tels que : LafargeHolcim, BASF, Total, Air liquide, etc., à travers des accords de partenariat qui visent à industrialiser cette nouvelle génération de liant.

Les deux premières campagnes de production du ciment non hydraulique Solidia ont été réalisées par le groupe LafargeHolcim à Whitehall (États-Unis, figure 11) et Pecs (Hongrie). La solution est expérimentée en préfabrication en Amérique du Nord depuis l'été 2016.



Figure 11 : Une première ligne de production convertie aux États-Unis

2.6.5. Essais réalisés au Cerib

Dans le cadre d'un projet collaboratif entre Solidia Technologies®, LafargeHolcim et le Cerib, une étude a été réalisée sur des pavés et des blocs de béton en utilisant une presse industrielle et le procédé Solidia. Les éléments suivants ont été constatés :

- La méthode de production des produits en béton Solidia est similaire à celle couramment utilisée pour la production avec un ciment traditionnel en ce qui concerne les étapes de malaxage et de vibro-compactage ;
- Lors de ces essais et pour certaines formules, il s'est avéré nécessaire d'augmenter légèrement le dosage en ciment Solidia par rapport à un ciment CEM I pour obtenir les performances mécaniques attendues ;
- Les performances autres que mécaniques sont similaires à celles des produits témoins. On observe notamment de faibles variations dimensionnelles dans le cas des blocs de béton Solidia ;

- Les bétons Solidia sont peu sensibles à la formation d'efflorescences ou autres remontées susceptibles de modifier l'aspect du béton.

Une Analyse du Cycle de Vie a été réalisée pour les blocs selon les méthodes courantes et conformément à ce qui serait suivi pour une Déclaration Environnementale de Produit (NF EN 15804/CN). Si la production du liant Solidia Cement™ est moins impactante que celle du ciment courant utilisé en blocs, ce bénéfice n'est pas répercuté sur les autres étapes du cycle de vie. Le CO₂ perdu lors du process et les énergies nécessaires à la cure du béton rendent le produit moins performant sur le cycle de vie complet d'autant que la carbonatation naturelle ne peut être comptée pour le cas du liant Solidia.

L'application d'une affectation économique à la production de CO₂ utilisé dans le procédé viendrait sans doute significativement alourdir l'impact environnemental.

Si on considérait que le CO₂ utilisé pour la cure lors du process Solidia était une émission évitée ou captée de l'atmosphère, le bloc Solidia serait moins impactant de 28 % par rapport à un bloc standard sur l'étape de production seule. Le process de carbonatation du béton standard intervenant en étape de vie en œuvre n'est alors pas comptabilisé. Cette analyse nécessiterait d'être actualisée lorsque le procédé de fabrication sera testé au niveau industriel. Cela permettra de préciser certaines données comme les consommations d'énergie et potentiellement la provenance du dioxyde de carbone et d'améliorer le bilan global.

2.7. Liants à base d'oxyde de magnésium

Les liants à base d'oxyde de magnésium connaissent un certain essor. Le liant Novacem a été développé par l'Imperial College of London. Les sociétés TecEco et Calix proposent des produits en Australie. Plusieurs brevets ont été déposés sur ces liants.

2.7.1. Novacem

Le liant Novacem a été développé par l'Imperial College of London. La technologie a été vendue à la société australienne Calix en 2012.

Le liant Novacem utilise des silicates et des carbonates de magnésium. Il présenterait une empreinte carbone négative.

Le processus de production de Novacem (figure 12) utilise la carbonatation accélérée des silicates de magnésium sous des niveaux élevés de température et de pression (180 °C et 150 bars).

Les carbonates produits sont chauffés à des températures relativement basses (700 °C) pour produire de l'oxyde de magnésium (MgO) et le CO₂ produit est recyclé dans le procédé.

L'utilisation de silicates de magnésium élimine les émissions de CO₂ provenant de la transformation des matières premières.

En outre, les basses températures requises permettent l'utilisation de combustibles à faible teneur en énergie (par exemple la biomasse), ce qui réduit encore les émissions de CO₂.

L'oxyde de magnésium (MgO) peut être fabriqué en utilisant du CO₂ atmosphérique ou industriel.

Novacem contient de la magnésite (MgO), de l'hydromagnésite ($x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg(OH)}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$) et éventuellement un matériau hygroscopique comme NaCl.

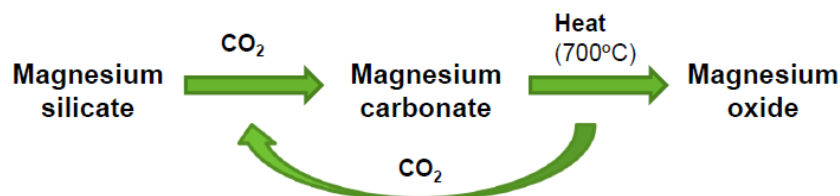


Figure 12 : Principe de fabrication du ciment Novacem

2.7.2. TecEco

TecEco regroupe plusieurs nouveaux liants hydrauliques qui comprennent de l'oxyde de magnésium réactif préparé par calcination à basse température.

Les liants de TecEco sont fabriqués en mettant de la magnésite au four à 600 - 750 °C. On obtient de l'oxyde de magnésium réactif qui se présente sous forme de poudre. On mélange cette poudre au clinker et aux autres composés du mélange final dans les proportions voulues. Les liants peuvent être formulés en fonction d'un grand nombre d'applications avec différents temps de prise, résistances et niveaux de durabilité, soit par addition de sels de fer comme le sulfate ferreux ou de mélange avec d'autres ciments hydrauliques compatibles à prise plus rapide, comme le ciment Portland ou en combinant les deux. Les compositions sont capables d'incorporer des quantités relativement importantes de pouzzolanes à faible coût comme des cendres volantes ou des sous-produits industriels (laitiers). Aujourd'hui, trois types de liants sont disponibles :

- « Eco cement » : 20 à 85 % de ciment remplacé par de la magnésie réactive (avec ou sans pouzzolane et autres additions) ;
- « Tec cement » : 5 à 20 % de ciment remplacé par de la magnésie réactive et des additions (cendres volantes et laitiers de haut fourneau – ils peuvent être ajoutés dans de grandes proportions sans affecter les résistances à long terme) ;
- « Enviro cement » : 20 à 85 % de ciment remplacé par de la magnésie réactive et sous-produits. C'est un liant très peu alcalin.

Les liants de TecEco sont composés de MgO (au moins 5 % en poids), de liant hydraulique (de préférence du clinker de ciment Portland) et si possible d'au moins 10 % de pouzzolanes.

2.7.3. Calix

Les liants proposés par Calix sont fabriqués à partir d'un four à calcination rapide qui convertit le calcite (CaCO_3), la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) ou la magnésite (MgCO_3) en leurs oxydes respectifs. Les minéraux sont chauffés en présence de vapeur d'eau, qui agit comme un catalyseur, ce qui permet de séparer les processus de calcination et de combustion. Les émissions de CO_2 peuvent être capturées à l'aide d'un système de lavage.

Les liants de Calix ont été testés en mélange avec du ciment Portland dans des applications de produits tels que les blocs, les pavés, les tuiles (extrusion) ou des panneaux préfabriqués. Les premières expériences semblent prometteuses. Les liants Calix présentent une réactivité élevée. Ainsi, à 24 h le béton présenterait une résistance significativement plus élevée qu'un béton standard. L'utilisation de ces liants permet aussi une amélioration de la résistance au feu des produits et un gain de masse.

2.8. Liant d'hydrosilicate de calcium

À ce jour, il existe un liant à base d'hydrosilicate de calcium : Celitement. Ce liant a été développé par le groupe allemand SCHWENK.

Il est fabriqué à partir des mêmes constituants qu'un ciment Portland, mais avec différentes proportions de matières premières : moins de calcaire qu'un ciment Portland traditionnel. Il contient également de l'oxyde de calcium et des silicates dans un rapport $\frac{1}{4}$.

Le processus de production du Celitement peut être divisé en trois étapes principales : la préparation des matières premières, le procédé hydrothermique en autoclave et le broyage d'activation (figure 13).

Dans le processus de fabrication de ce ciment, l'autoclave remplace le four rotatif. Les oxydes de calcium et les silicates sont chauffés en autoclave à une température comprise entre 150 et 300 °C sous une pression d'environ 12 bars, ce processus conduit à un silicate de calcium hydraté non réactif. Pour l'activer, ce dernier sera ensuite co-broyé avec un matériau riche en silicates, tel que le sable.

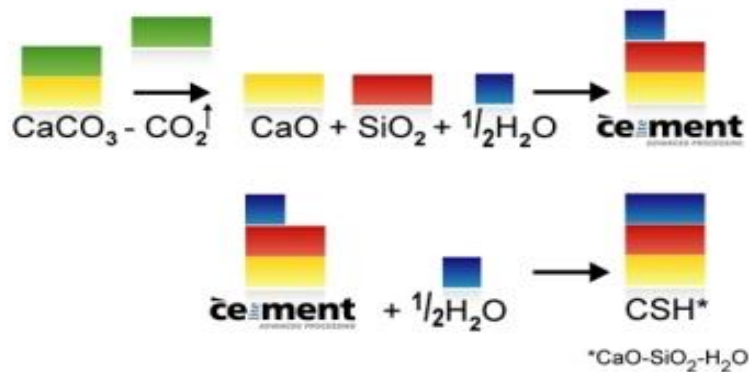


Figure 13 : Fabrication et hydratation du ciment Celitement

Pendant l'hydratation, Celitement se transforme en gel de silicate de calcium hydraté C-S-H qui est le principal produit d'hydratation du ciment portland traditionnel. Ce ciment peut atteindre une résistance à la compression de plus de 80 MPa après 28 jours. Grâce à ses hydrates et sa faible porosité, ce ciment présenterait une bonne durabilité.

Néanmoins, l'inconvénient de Celitement est un dosage conséquent en superplastifiant pour obtenir de telles performances.

La production du ciment Celitement nécessite une faible demande en énergie et un faible besoin en carbonate de calcium et son bilan carbone est meilleur que celui du ciment Portland, avec 50 % d'émissions de CO₂ en moins.

La disponibilité des matières premières nécessaires à la fabrication du ciment Celitement est la même que celles du ciment Portland, étant donné que les mêmes ressources sont employées.

Auparavant, le ciment Celitement a été produit et testé en laboratoire uniquement. Mais, depuis 2011, il est fabriqué à plus grande échelle (150 kg/jour) dans une installation pilote située en Allemagne.

2.9. Le ciment sursulfaté

Le ciment sursulfaté bénéficie aujourd’hui d’une norme européenne (NF EN 15743). Son utilisation n’est pas récente puisqu’il a été normalisé en France dès 1958. A l’origine, ses applications étaient principalement destinées aux fondations et aux structures massives. De récents travaux sur l’accélération de son durcissement sont présentés en Annexe III.

2.9.1. Composition

Le ciment sursulfaté est un liant hydraulique principalement constitué de laitier granulé de haut fourneau et de sulfate de calcium (tableau 5). Dans le ciment sursulfaté, à la différence des ciments courants selon l’EN 197-1, le laitier granulé broyé de haut fourneau est principalement activé par le sulfate de calcium. D’autres constituants peuvent être ajoutés pour accélérer l’activation du laitier et son hydratation à court terme.

Type	Notation		Composition (pourcentage en masse) ^{a)}			
			Constituants principaux		Autres constituants	
			Laitier granulé de haut fourneau	Sulfate de calcium	Clinker Portland	Constituants secondaires
			S	Cs	K	A
SSC	Ciment sursulfaté	SSC	≥ 75	5 ≤ Cs ≤ 20	0 < K ≤ 5	0 ≤ A ≤ 5

a) Les valeurs du tableau se réfèrent à la somme des constituants principaux et autres constituants.

Tableau 5 : Composition du ciment sursulfaté selon la norme NF EN 15743

2.9.2. Contexte normatif

Le ciment sursulfaté bénéficie aujourd’hui de la norme française et européenne NF EN 15743 « Ciment sursulfaté - Composition, spécifications et critères de conformité ».

En France, son aptitude à l’emploi est établie dans la norme NF EN 206/CN sous réserve de certaines précautions décrites dans l’Annexe A de la NF EN 15743 (mélange avec d’autres liants, utilisation d’additions, effets des conditions météorologiques, du décoffrage et de la cure, traitement thermique).

L’annexe NA.F de la norme NF EN 206/CN indique que les valeurs des tableaux NA.F.1 et NA.F.2 s’appliquent également aux ciments sursulfatés.

2.9.3. Hydratation

Le principal produit d’hydratation est le C-S-H. C’est lui qui est principalement responsable du développement de la résistance à long terme. L’autre produit d’hydratation est l’ettringite qui contribue, pour sa part à la résistance au jeune âge. L’ettringite est entièrement formée, en une période de 0 à 7 jours, qui correspond au temps de réaction de l’ensemble du sulfate de calcium présent dans ce ciment. L’ettringite, stabilisée, ne s’associe à aucun phénomène d’expansion. La consommation totale de la portlandite au cours de l’hydratation rend le ciment sursulfaté particulièrement résistant aux agents agressifs.

2.9.4. Propriétés et applications

En lien avec sa faible teneur en clinker, le ciment sursulfaté permet une réduction d’environ 90 % des émissions de CO₂ comparativement à un ciment CEM I (en retenant un scénario sans allocation de la production de la fonte sur le laitier).

Le ciment sursulfaté est connu pour ses bonnes propriétés de durabilité (en particulier vis-à-vis des sulfates, des acides, des chlorures, de la réaction alcali-granulats), sa faible chaleur d'hydratation et sa cinétique de montée en résistance assez lente. Il présenterait également une moindre propension aux efflorescences.

Ainsi, le ciment sursulfaté trouve des applications pour les ouvrages de génie civil et de bâtiment tels que les stations d'épuration, les ouvrages de grande masse et fondations, bâtiments agricoles ou bâtiments de bureaux (figure 14).

Station d'épuration
(Slagstar 360 kg/m³, w/b = 0,45)



Usine de biogaz
(Slagstar 380 kg/m³, w/b = 0,42)



Bâtiment agricole
(Slagstar 340 kg/m³, w/b = 0,50)



Bâtiment tertiaire
(Slagstar 360 kg/m³, w/b = 0,47)



Figure 14 : Exemples d'applications actuelles du ciment sursulfaté

De récents travaux en laboratoire ont été menés sur l'accélération du durcissement du ciment sursulfaté (Annexe III). La combinaison de plusieurs facteurs permettrait d'obtenir des bétons de consistance S4 avec une résistance à 24 heures et 20 °C supérieure à 10 MPa :

- choix d'un sulfate de calcium spécifique et d'un activateur alcalin ;
- rapport E/C faible entre 0,35 et 0,4 ;
- finesse accrue du laitier.

Par ailleurs, l'hydratation du laitier étant fortement sensible à la température, il est hautement probable qu'une cure thermique permette d'accélérer encore les performances au jeune âge.

2.9.5. Disponibilité en France

Le lancement d'un ciment sursulfaté serait prévu actuellement dans l'optique des travaux pour le tunnel Lyon-Turin.

2.10. Conclusion

Cette synthèse bibliographique a permis d'identifier des ciments, liants et procédés présentant un intérêt pour la réalisation de bétons bas carbone dans l'Industrie du béton.

Ces nouveaux liants présentent certains avantages, spécialement sur le plan environnemental. Comme les liants traditionnels, ils comportent également des spécificités et limites d'utilisation.

Le tableau 6 ci-après présente un récapitulatif des données exposées dans la synthèse bibliographique. Une appréciation, basée sur les données disponibles lors de la rédaction du présent rapport, est donnée sur leur intérêt vis-à-vis des différents paramètres considérés.

	Disponi- bilité	Impact CO ₂	Application normative	Résistance court terme
Ciment CEM I	★★	☆☆	★★	☆☆
Ciment CEM II/C-M ou liant ternaire reconstitué	☆☆	☆☆	★★	☆☆
Ciment CEM III/B ou /C ou liant binaire reconstitué	★★	★★	★★	☆☆
Ciment CEM VI	☆☆	★★	★★	☆☆
Ciments ou liants binaires et ternaires à faible teneur en clinker activés chimiquement ou thermiquement	★★	★★	★★	☆☆
Ciment sulfoalumineux	☆☆	☆☆	☆☆	★★
Liants géopolymères (ciment colle géopolymère, ciment à base de laitier alcali-activé)	☆☆	★★	☆☆	☆☆
Géopolymère à base de laitier activé au carbonate de sodium et traité thermiquement	☆☆	★★	☆☆	☆☆
Liant à durcissement basé sur l'absorption de CO ₂ durant le process	☆☆	☆☆	☆☆	★★
Ciment sursulfaté	☆☆	★★	★★	☆☆
Liants à base d'oxyde de magnésium	☆☆	☆☆	☆☆	
Liant d'hydrosilicate de calcium	☆☆	☆☆		☆☆

Tableau 6 : Évaluation de l'intérêt de différents liants environnementaux

Légende

Disponibilité	Impact CO₂
☆☆ : faible ou très faible en France	☆☆ : proche CEM I
☆☆ : moyenne ou imminente en France	☆☆ : réduction de moins de 50 % comparé au CEM I
★★ : forte ou très forte en France	★★ : réduction de 50 % ou plus comparé au CEM I
Application normative	Résistance à court terme
☆☆ : improbable à court terme	☆☆ : inférieure au CEM I, même accélérée
☆☆ : possible à moyen terme ou ETA existant	☆☆ : potentiellement du même ordre que le CEM I (traitement thermique par exemple)
★★ : liant déjà normalisé ou probable à court terme	★★ : supérieure au CEM I

Annexes

Annexe 1 – Fiche technique Alpenat R²



FICHE TECHNIQUE CIMENT (PROVISOIRE)

ALPENAT R²

CIMENT

 FTSE14.provisoire
 Mise à jour : 25/11//2016
 Page 1/1

Produit : Ciment sulfoalumineux bélitique
Usine : Saint Egrève (38)

Caractéristiques physiques et mécaniques

	Masse Volumique (g/cm ³)	Finesse Blaine (cm ² /g)	Clarté L* (1976)	Demande en eau (%) (EN 196-3)	Temps de début de prise (min) (EN 196-3)	Expansion (mm) (EN 196-3)	Chaleur d'hydratation à 41 heures (J/g) (EN 196-9)	Retrait sur mortier (µm/m) 28 jours (NF P 15-433)	Résistance en compression (MPa) (EN 196-1)				
									8 h	1 j	2 j	7 j	28 j
Méthode	EN 196-6	EN 196-6	CIE 1976	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-3	EN 196-9	NF P 15-433	EN 196-1				
Moyenne	2,97	4500	55.1	26	42	0	288	340	21	31	32	39	43
Ecart-type	0.01	210	*	0,5	8	*	12	60	3,0	1,5	1,7	2,4	2,6
Limites CE	2,8 – 3,2	4050 - 5050	*	*	≤ 120	≤ 10	*	≤ 750	≥ 8				≥ 30

Caractéristiques chimiques EN 196-2

(%)	Moyenne	Ecart-type	Limites CE
Alcalins eq. totaux	0,16	0,02	*
Perte au feu 950°C	3,8	0,3	*
SiO ₂	8,16	0,27	*
Al ₂ O ₃	18,22	0,55	*
Fe ₂ O ₃	7,64	0,20	*
CaO	43,60	0,30	*
SO ₃	15,24	0,46	10 - 20
Cl ⁻	0,05	0,03	≤ 0,10

Composition du ciment et caractéristiques du clinker par Diffraction X

Constituant	Teneur (%)	Caractéristiques minéralogiques du clinker par Diffraction X (%)					
		C4A3\$	C ₂ S	C ₃ MS ₂	C ₃ FT	C\$	Chaux libre
Clinker	77	54,3	29,1	4,5	9,3	0,4	0,2
Anhydrite	18	*	*	*	*	*	*
Filler calcaire	5	*	*	*	*	*	*

Certification CE

En cours (Evaluation Technique Européenne)

Les valeurs indiquées sont des valeurs moyennes, elles peuvent varier légèrement dans les limites autorisées par le document d'évaluation technique européenne N°150001-00-0301
 Le ciment a une teneur en chrome hexavalent inférieure à la limite fixée par la réglementation en vigueur
 Le succès des travaux entrepris avec ce ciment reste naturellement conditionné par le respect des règles de bonne pratique en matière de préparation, de mise en œuvre et de conservation des mortiers et bétons.

VICAT - DIRECTION COMMERCIALE CIMENT - 4, RUE ARISTIDE BERGÈS - BP 137 - LES TROIS VALLONS
 38081 L'ISLE D'ABEAU CEDEX TEL : +33 (0)4 74 18 40 10 - FAX : +33 (0)4 74 18 40 18

Annexe 2 – Poster Solidia Cement

Solidia Cement[®], a new low carbon binder

Solidia Technologies[™]: Start-up company in US, founded in 2008

Raised a total of 80 M\$ from investors (Kleiner Perkins Caufield & Byers, Bright Capital, BASF Venture Capital, BP Ventures, LafargeHolcim, Total, Air liquide)

A new binder dedicated to precast industry

A calcium-silicate cement based on mineral carbonation and offering 50 – 70% CO₂ savings compared to OPC

Partnership LafargeHolcim / Solidia



Technical solution: cement & concrete



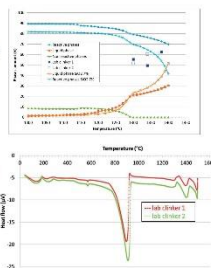
A 30% CO₂ emissions reduction solution for LafargeHolcim

Solidia clinker mineralogy & thermodynamic simulations

- No Hydration → Carbonation → Carbonatable phases targeted
- XRD Rietveld phases quantification

Wollastonite, CS (CaSiO ₃)	Reactive phases 40 to 60%
Rankinite, C ₂ S (Ca ₂ Si ₂ O ₇)	
Belite, C ₂ S (Ca ₂ SiO ₄)	Semi reactive phases
Melilite (Ca ₄ Al ₂ Mg ₅ Si ₃ O ₁₄)	
Akermanite (Ca ₄ Mg ₅ Si ₄ O ₁₄)	
Gehlenite (Ca ₄ Al ₂ Si ₂ O ₁₄)	
Amorphous	

- Thermodynamic simulations: a good quality indicator
- HT DSC, a good lab indicator for industrial productivity



Cement production in Whitehall plant (USA)

- Raw materials used available in the quarry:
 - Quarry rock: limestone containing some silica and minor elements (Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, SO₃)
 - Sand: mainly SiO₂
 - Fuels used: Petroleum / Coal / Plastics
- 4 stages preheater kiln

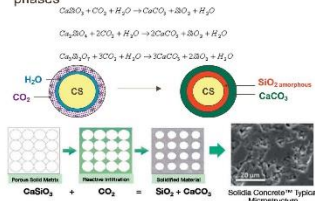
	PC clinker	Solidia clinker
Period	Q1/Q4	Stable production
Specific heat consumption (MJ/kg)	3.50	3.9
Slack CO ₂ %	34.4	14.7
CO ₂ emissions	474	334

- Raw mix containing less calcite
- Lower clinkering temperatures (1250 – 1350°C)
→ 30% CO₂ emissions reduction verified

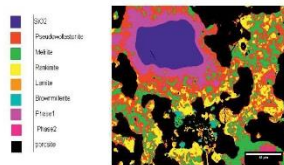
Additional 30 to 40% CO₂ emissions reduction at precasters site

Mineral carbonation

- Carbonation reaction with clinker reactive phases

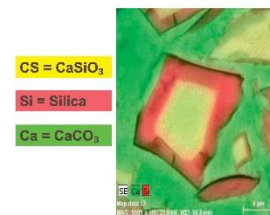


From clinker phases...



to ...

carbonated cement



Two applications examples



Concrete Product	Mass Gain (CO ₂ uptake), %	CO ₂ Sequestered/t of Cement	CO ₂ Savings/t of Cement	Total CO ₂ Savings/t of Cement	Total CO ₂ Savings, % (vs. 810kg for OPC)
Solidia Paver	3.4	236 kg	245 kg	481 kg	59.4
Solidia Hollow Core	3.3	220 kg	245 kg	465 kg	57.4

CO₂ captured in the concrete
 CO₂ saved during clinker production



LafargeHolcim, Solidia Technologies[®] and BRE acknowledge the European Union for its funding in the framework of LIFE Program under grant agreement N° LIFE15 CCM/FR/000116.

www.solidlife.eu



Annexe 3 – Poster Ciment sursulfaté

Development of a supersulfated cement with improved early strength

Mailys RUAU, Martin CYR*: **LMDC** (Université de Toulouse INSA/UPS Génie Civil) 135 avenue de Rangueil, 31077 Toulouse CEDEX 04, France
 Ludovic ANDRE, Laurent FROUIN: **ECOCEM Materials**, 4 place Louis Armand, 75012 Paris, France

*For more information: cyr@insa-toulouse.fr

About supersulfated cements (SSC)

- A binder developed during the 19th century
- Standardized composition (NF EN 15743)
- Authorized by NF EN 206
- Eco-friendly cement
- Low hydration heat
- High tolerance to external sulfates
- Low carbon footprint

GGBS	Calcium sulfate	Portland clinker
> 75%	5 to 20%	< 5%

- Carbonation
- Freeze/thaw behaviour

↳ Can be improved by enhancing early strength and closing skin porosity

Palais de Chaillot, Paris

Compressive strength (concrete cubes)

F = GGBS fineness: F1 < F2 < F3
 CS = Calcium Sulfate type, 3 CS tested: CS1, CS2 and CS3
 W = Water/Binder ratio

- F1 CS1 W0.40: old generation SSC → no strength after 24h
- SSC strength highly impacted by GGBS fineness, CS type and W/B ratio
- Possible to get more than 30 MPa at 24h with F3 CS2 W0.35

Hardening kinetics

- Development of a GGBS-rich concrete with a similar hardening kinetics as a Portland cement concrete

Preconditioning of samples for durability testing

Effect of temperature on mineralogical composition

X-ray diffraction of a SSC paste cured 1 year at 20°C, then heated 24h at 40°C and 105°C

- Only ettringite, gypsum and amorphous phases at 20°C
- Stable phases at 40°C
- Decomposition of ettringite at 105°C
- Transformation of gypsum to hemihydrate and anhydrite at 105°C

Durability

Relative results compared to F1 CS1 W0.40 (old generation SSC)

Durability trials	F1 CS1 W0.4	F1 CS2 W0.4	F3 CS2 W0.4	CEM I
Relative carbonation depth after 7 days in a 4% CO ₂ atmosphere	1.0 (10mm)	0.7	0.3	0.2 (w/c=0.50)
Relative capillary absorption after 48h	1.0 (4.6 kg/m ²)	0.5	0.2	-
Relative chloride diffusion coefficient	1.0 (0.6x10 ⁻¹² m ² /s)	0.5	0.4	21 (w/c=0.45)
Relative gas permeability	1.00 (890x10 ⁻¹⁸ m ²)	0.08	0.01	0.20 (w/c=0.45)

- Use of a finer GGBS and an adapted calcium sulfate → Enhancement of the durability performances

Adaptation of the protocols for durability testing

- Preconditioning at 105°C not recommended due to the destruction of ettringite
- Drying of samples at 40°C until constant mass

Preconditioning	40°C	105°C
Porosity	≈5%	≈15%
Durability class according to AFGC	Very high	Low

Water still present in small pores? Increase in porosity due to ettringite destruction?

RAPPORT

ÉTUDES ET RECHERCHES

DÉVELOPPEMENT
DURABLE
BÉTONS VERTS

FRANÇOIS JACQUEMOT
PATRICK ROUGEAU



/ Cerib - CS 10010
28233 Épernon cedex

/ 02 37 18 48 00
cerib@cerib.com

BÉTONS BAS CARBONE FOCUS SUR LES NOUVEAUX LIANTS

Le contexte actuel du réchauffement climatique et de ses effets génère une prise de conscience croissante de nos sociétés. La COP 21 a fixé un objectif de maintenir le réchauffement mondial en deçà de 2 °C. Toutes les activités humaines sont concernées par cet objectif, et notamment le domaine de la construction, bâtiment et travaux publics impliquant le matériau béton.

Cette synthèse bibliographique a pour objectif de donner de la visibilité aux nouveaux liants environnementaux et d'identifier dans quelle mesure ils sont une opportunité pour l'Industrie du Béton. L'intérêt de ces liants est évalué sur la base de différents critères : disponibilité, impact CO2, facilité d'application normative et résistance à court terme. Certains liants sont particulièrement pertinents dans la mesure où leurs performances à jeune âge peuvent être significativement améliorées par les process propres à l'Industrie du Béton.

Ainsi, l'Industrie du Béton dispose de solutions pour s'adapter et répondre aux enjeux environnementaux actuels.

LOW CARBON CONCRETE FOCUS ON NEW BINDERS

The present situation of global warming and its effects gives rise to growing awareness of our societies. COP 21 gave the objective to keep global warming to below 2 °C. Every human activities are concerned by this objective, including the domain of construction and public works involving the concrete material.

This review aims to highlight new environmental binders and to identify to what extent they represent an opportunity for the concrete industry. The interest of these binders is evaluated on the basis of various criteria: availability, CO2 impact, ease of normative application and short term strength. Some binders are particularly relevant inasmuch as their short term performances can be significantly improved by the processes of the concrete industry.

Thus, the concrete industry has solutions available to adapt and answer to the present environmental situation.