



HAL
open science

Laitier alcali-activé : du laboratoire aux applications industrielles

Martin Cyr, Patrick Azar, Gabriel Samson, Cédric Patapy, Artur Kiiashko, Mohend Chaouche, François Cussigh, Laurent Frouin, Virginie Benavent, Hugo Lahalle, et al.

► **To cite this version:**

Martin Cyr, Patrick Azar, Gabriel Samson, Cédric Patapy, Artur Kiiashko, et al.. Laitier alcali-activé : du laboratoire aux applications industrielles. NOMAD 2022 - 4e conférence internationale francophone Nouveaux Matériaux et Durabilité, IMT Mines Alès; LMGC; LIFAM, Nov 2022, Montpellier, France. hal-03879576

HAL Id: hal-03879576

<https://hal.science/hal-03879576>

Submitted on 30 Nov 2022

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

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

Laitier alcali-activé : du laboratoire aux applications industrielles

Martin Cyr¹, Patrick Azar¹, Gabriel Samson¹, Cédric Patapy¹, Artur Kiiashko², Mohend Chaouche³, François Cussigh⁴, Laurent Frouin², Virginie Benavent¹, Hugo Lahalle¹, Vincent Trincal¹, Bastien Balsamo¹, Rachida Idir⁵

¹ LMDC, Université de Toulouse, INSA-UPS Génie Civil

² Ecocem Materials

³ ENS Paris Saclay

⁴ Vinci Construction France

⁵ Cerema, Univ Gustave Eiffel, UMR MCD, F-77171 Sourdun, France

ABSTRACT Ce travail présente différentes étapes du développement d'un laitier alcali-activé au carbonate de sodium, de ses propriétés d'usage lorsqu'utilisé dans les bétons, à sa durabilité. Les résultats de ces essais ont permis de mettre en place une évaluation technique européenne (ETE), ce qui a mené par la suite à plusieurs applications industrielles. Cette démarche illustre le cheminement de la mise au point de nouveaux liants bas-carbone pour la construction.

Keywords laitier de haut fourneau, carbonate de sodium, liant alcali-activé, durabilité, applications structurelles

I. INTRODUCTION

Les matériaux alcali-activés sont une catégorie de liants se caractérisant par l'activation d'un précurseur (par exemple laitier de haut-fourneau, cendre volante, métakaolin) par un activant alcalin (par exemple hydroxyde, silicate, carbonate, sulfate de sodium/potassium), ce qui entraîne le durcissement du mélange selon des cinétiques plus ou moins rapides, selon plusieurs paramètres : réactivité du précurseur, alcalinité de l'activant, compatibilité entre le précurseur et l'activant, etc. (Provis & Bernal, 2014). Le laitier de haut-fourneau activé au carbonate de sodium est un exemple de liant alcali-activé, qui présente l'avantage d'être peu nocif d'un point de vue sanitaire car le carbonate est moins alcalin que les hydroxydes et silicates (Bernal, 2016). De ce fait, ce liant peut être plus facilement mis en œuvre en préfabrication ou sur des chantiers où le béton est coulé en place. En contrepartie, ce type de liants est un peu plus lent à développer ses performances mécaniques à jeune âge.

En vue de pouvoir utiliser le laitier de haut-fourneau activé au carbonate de sodium dans des bétons à l'échelle industrielle, il est nécessaire de maîtriser les propriétés d'usage et la durabilité du béton, de développer des exemples de réalisations et de faire un pas vers la normalisation. Cet article a pour but d'illustrer les différentes étapes du développement d'un laitier alcali-activé au

carbonate de sodium, comme liant dans les bétons afin d'en évaluer les propriétés pour plusieurs classes d'exposition (dans le cadre d'une procédure d'évaluation technique européenne - ETE) et d'illustrer différentes applications industrielles réalisées à partir de ce liant.

II. MATERIAUX ET METHODES

Le laitier alcali-activé a été fourni par Ecocem (composition chimique du laitier donnée au Tableau 1). Ce liant comprend majoritairement du laitier et un système d'activation dont le principal composant est le carbonate de sodium. Les ciments de référence sont un ciment CEM III/C 32,5 N-LH/SR CE PM NF (Eqiom) contenant 82% de laitier et un ciment CEM III/B 42,5 N - LH/SR CE PM NF (La Malle) contenant 71% de laitier. Leur composition chimique est fournie dans le Tableau 1. Les granulats utilisés pour les essais de durabilité proviennent du nord-ouest de la France, Sablières Palvadeau - Les Douêmes. Les granulats sont concassés (silice et quartz) et ont une taille comprise entre 0 et 20 mm.

Les proportions des mélanges de béton sont présentées dans le Tableau 2, le nom de chaque mélange de béton étant le type de ciment utilisé suivi du rapport eau/liant. Dans le cas du béton alcali-activé (AAS), le liant correspond à l'ensemble des poudres sèches mélangées. Le béton CEM III/C 0,4 a été utilisé comme référence pour la plupart des essais (même quantité de liant et même E/L que le béton AAS). Trois autres bétons (CEM III/B 0,55 ; CEM III/C 0,5 ; CEM III/B 0,5) ont été utilisés pour les essais de carbonatation, de façon à avoir des formules conformes à l'EN 206 qui encadrent le béton AAS. Les tests effectués, les procédures associées et les durées de cure sont donnés dans le Tableau 3.

TABLEAU 1. Composition chimique des matériaux

Masse (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃
GGBS	37,3	10,7	43,0	6,5	0,20	0,35	0,23	0,70	0,10
CEM III/C	31,2	10,2	47,0	6,0	0,90	0,63	0,51	0,54	2,6
CEM III/B	30,0	9,48	48,8	2,7	2,8	-	0,50	0,48	2,9

TABLEAU 2. Formulation des bétons pour les essais mécaniques et la durabilité (kg/m³)

	Liant	Granulats	Eau	Adjuvant	E/L
AAS	425	1725	170	1,1*	0,4
CEM III/C 0,4	425	1808	170	0,9	0,4
CEM III/B 0,55	425	1640	234	-	0,55
CEM III/C 0,5	375	1807	187,5	-	0,5
CEM III/B 0,5	375	1807	187,5	-	0,5

* Adjuvant inclus dans les 425 kg/m³ de liant

TABLEAU 3. Procédures des tests sur béton

Test	Procédure	Cure
Résistance en compression	EN 12390-3	Sacs étanches ou en conditions extérieures sous abri
Porosité accessible à l'eau	NF P18-459 (AFNOR 2010)	90 jours sacs étanches
Résistivité	XP P18-481	90 jours sacs étanches
Diffusion naturelle des chlorures (Dnss)	EN 12390-11 (AFNOR 2015)	90 jours sacs étanches
Migration accélérée des chlorures (Dnssm)	NT Build 492	90 jours sacs étanches
Carbonatation naturelle	EN12390-10 (AFNOR 2018)	4-5 jours sacs étanches, puis conservation extérieure sous abri
Attaque acide nitrique pH4	Perfdub Lixiviation à pH constant	90 jours sacs étanches
Attaque sulfate de sodium (50 g/L)	SIA 262/1	90 jours sacs étanches

III. PROPRIETES D'USAGE ET DURABILITE DE BETONS DE LAITIER ALCALI-ACTIVE

A. Impact CO₂

La Figure 1 illustre l'impact carbone des différents liants de l'étude, en comparaison avec un CEM I. L'allocation CO₂ équivalente du laitier a été prise à 17 kg/t (conformément aux DEP actuellement en vigueur).

Le laitier alcali-activé présente un dégagement de CO₂ significativement plus faible que les autres liants.

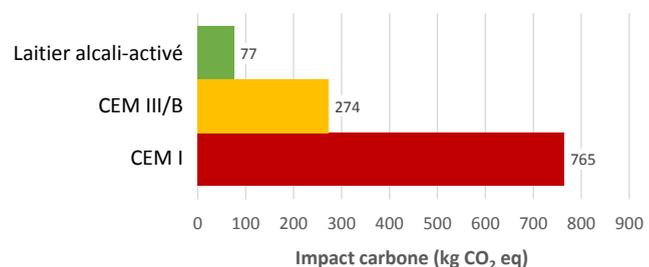


FIGURE 1. Impact carbone par tonne de liant.

B. Propriétés d'usage des bétons

Les bétons AAS, CEM III/C 0,4, CEM III/C 0,5 et CEM III/B 0,5 ont eu des affaissements de 20, 16, 17 et 15 cm, respectivement. Pour le CEM III/B 0,55, le mélange de béton était très fluide et avait un affaissement supérieur à 20 cm.

La Figure 2 présente la résistance en compression des différents bétons, mesurée sur des cubes de 10 cm, durcis dans des conditions scellées en sac étanche (Figure 2a) ou conservés dans des conditions naturelles de séchage en extérieur (Figure 2b). L'humidité relative moyenne mensuelle en conditions extérieures a varié entre 60% et 85% au cours de l'année.

Les résultats ont montré que :

- Au même rapport eau/liant (0,4) le béton AAS avait une résistance plus faible que le CEM III/C. Elle atteint quand même plus de 40 MPa à 28 jours et continue à augmenter dans le temps, pour atteindre plus de 60 MPa à 1 an.

- A jeune âge (4-5 jours), la résistance de l'AAS est restée assez élevée par rapport aux autres liants, probablement en raison du faible rapport eau/liant du mélange.
- À des âges plus avancés (comme à 1 an en conservation extérieure sous abri – Figure 2b), l'AAS est "équivalent" à un CEM III/B à un rapport eau/liant de 0,525 ou à un CEM III/C à un rapport eau/liant de 0,43.

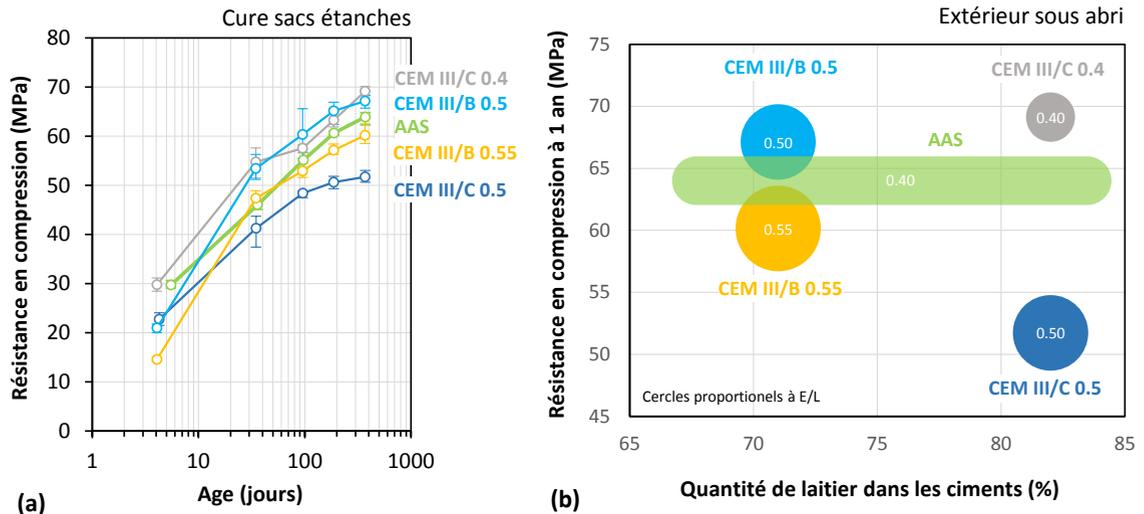


FIGURE 2. (a) Résistance en compression jusqu'à 1 an des bétons conservés en sac étanches. (b) Résistance en compression à 1 an des bétons conservés en cure (sacs étanches) 4 ou 5 jours (selon la formule), suivie d'une conservation en condition extérieure sous abri.

C. Durabilité des bétons

L'étude de durabilité a été effectuée sur la base d'une approche performantielle, en prenant le béton de CEM III/C 0,4 comme référence. Seule la carbonatation a utilisé plusieurs références. Le Tableau 4 donne un résumé de l'ensemble des tests de durabilité effectués sur le laitier alcali activé et le CEM III/C 0,4.

On constate que certaines propriétés sont pratiquement équivalentes entre les deux bétons : les porosités accessibles à l'eau, l'attaque à l'acide nitrique et l'attaque sulfatique externe. Les résistances sur cubes à 90 jours sont légèrement inférieures pour AAS, mais ce dernier permet quand même d'être considéré comme un béton C35/45 (résistance moyenne – 8 MPa > 45 MPa), comme le CEM III/C 0,4.

Les propriétés en lien avec la diffusion et la migration sont améliorées pour le béton AAS. La résistivité du béton AAS est 63% plus élevée que celle du CEM III/C 0,40, et les coefficients de diffusion naturelle et de migration accélérée aux chlorures sont plus faibles.

Seule la carbonatation naturelle a mené à des résultats significativement plus élevés pour le béton AAS. L'absence de portlandite est probablement l'une des causes de ce résultat, puisque le béton AAS n'en a pas pour jouer le rôle de tampon à la pénétration du CO₂.

TABLEAU 4. Bilan des résultats des essais de durabilité

		Cure (jours)	AAS	CEM III/C 0,4
f_{c90}	MPa	90	55,1	57,5
f_{c90} (in situ)	MPa	5 (AAS), 4	53,7	57,3
Porosité	%	90	14,1	14,6
Résistivité	$\Omega \cdot m$	90	645	396
Diffusion naturelle Cl	$\times 10^{-12} m^2/s$	90	0,25	0,48
Migration accélérée Cl	$\times 10^{-12} m^2/s$	90	1,01	1,16
Carbonatation naturelle	mm/t ^{0.5}	5 (AAS), 4	8,5	5,6
Acide nitrique pH=4	mm	90	0,28	0,26
Sulfates (Na ₂ SO ₄)	%	90	0,03-0,07	0,05

La Figure 3 présente les vitesses de carbonatation de l'ensemble des bétons de l'étude, en fonction des résistances en compression en condition de conservation en extérieur sous abri (à 1 et 12 mois). Ce mode de conservation est celui de la mesure de l'essai de carbonatation naturelle. Notons que la vitesse est la même pour les deux échéances, car elle a été déduite à partir de l'ensemble des mesures de profondeurs de carbonatation entre 1 et 12 mois.

On observe une tendance linéaire assez nette des vitesses de carbonatation en fonction de la résistance à 1 mois, ce qui est moins le cas à 12 mois. Cette tendance montre que l'augmentation de la résistance s'accompagne d'une baisse significative de la vitesse de carbonatation. La résistance n'explique néanmoins pas à elle seule cette baisse, car d'autres facteurs sont à considérer, telle que la réserve en chaux du système.

Le béton AAS se situe entre les bétons de CEM III/B et CEM III/C, avec un effet important du E/C. Ainsi, du point de vue de la carbonatation : le béton AAS à E/C=0,40 serait semblable à un béton de CEM III/B ayant un E/C entre 0,50 et 0,55 ; ou semblable à un béton de CEM III/C ayant un E/C entre 0,40 et 0,50. C'est donc dire que pour le laitier alcali-activé, on doit viser des E/C faibles, encore plus que pour les ciments Portland au laitier. La limitation du rapport E/C à 0,4 permet d'obtenir des bétons dont la résistance à la carbonatation est comparable à celle de bétons composés de CEM III/B et présentant un rapport E/C inférieur à 0,55, qui sont considérés conformes à la classe d'exposition XC4 (dans la version 2022 de la norme NF EN 206/CN) pour une durée d'utilisation de projet de 50 ans avec les enrobages usuels spécifiés dans l'Eurocode 2. Il est aussi possible d'augmenter les épaisseurs d'enrobage.

D. Un pas vers la normalisation : évaluation technique européenne

Ces essais ont permis d'alimenter une procédure d'évaluation technique européenne (ETE), qui peut être considérée comme une étape vers une normalisation de ce type de liant. L'ETE (Cerema, 2022) s'applique à un produit particulier du domaine de la construction qui est partiellement ou pas couvert par une norme (harmonisée) européenne. Elle atteste que le produit répond à des critères suffisants pour pouvoir obtenir le marquage CE, notamment selon les documents d'évaluation européens (DEE – issus du Règlement des Produits de construction). Pour s'assurer de la constance des performances du produit, l'ETE définit aussi les dispositions du système d'évaluation et de vérification de la constance des performances. Le laitier alcali-activé étudié ici a fait l'objet du développement d'un DEE spécifique couvrant les caractéristiques du ciment et la

durabilité de bétons. L'ETE obtenu, délivrée en septembre 2021 (Figure 4) a déclaré l'ensemble des performances du produit relatives aux essais de durabilité listés dans le DEE. De ce fait, il a été montré que des bétons conformes à l'EN 206/CN pouvaient être réalisés avec ce liant.

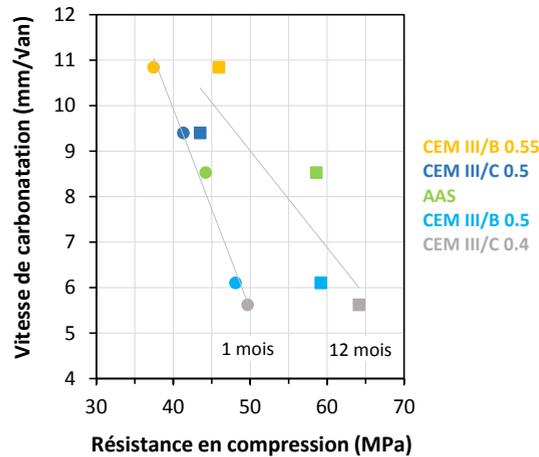


FIGURE 3. Vitesse de carbonatation de bétons en fonction des résistances en compression à 1 mois et 12 mois. Bétons conservés en condition extérieure sous abri après 4 ou 5 jours de cure (selon la formule).

European Technical Assessment		ETA-21/0746	
General Part		of 10-09-2021	
Technical Assessment Body issuing the European Technical Assessment: Cerema			
Trade name of the construction product	Ecocem Ultra		
Product family to which the construction product belongs	Inorganic binder based on sodium carbonate activated granulated blast furnace slag		

FIGURE 4. Evaluation Technique Européenne du laitier activé au carbonate de sodium.

IV. APPLICATIONS INDUSTRIELLES

La procédure d'ETE permet d'obtenir un marquage CE du liant et de justifier de la conformité à la norme béton (NF EN 206/CN) pour ce qui concerne la durabilité des structures réalisées avec les bétons correspondants, mais ne montre pas l'utilisation possible dans le béton armé structural. Il est donc nécessaire d'effectuer des essais supplémentaires afin d'étudier le comportement dans des applications structurales à plus grande échelle. Ces données permettent donc de fournir des retours d'expériences qui sont essentiels pour les nouveaux liants.

A. Éléments de structures coulés et analysés en laboratoire

Des poutres en béton armé ont été coulées en laboratoire avec trois formulations données au Tableau 5. Les trois bétons contenaient 450 kg/m^3 de liant, seul le rapport E/L a été modifié afin de viser une classe rhéologique S4 et avec des résistances en compression comprises en 40 et 50 MPa à 28 jours sur éprouvettes $11 \times 22 \text{ cm}$. Cet objectif avait été atteint sur des gâchées d'essais, mais des écarts ont été observés lors du coulage des poutres.

l'Eurocode 2 (101 kN). Le mode de rupture visé par plastification des aciers s'est bien produit, jusqu'à la rupture des aciers dans la partie tendue. L'apparition de la première fissure centrale est apparue pour un chargement compris entre 15 et 18 kN, quelle que soit la formule de béton, ce qui correspondait aux prédictions de l'Eurocode 2 (à partir de 14 kN). Le comportement post-pic du béton de laitier alcali-activé a semblé plus court que celui des deux autres bétons, ce qui est conforme au comportement mécanique observé sur éprouvette en compression mais pourrait peut-être être lié à un moindre glissement des armatures dû à l'adhérence supérieure entre le béton de laitier activé et l'acier. Le béton de laitier alcali-activé semble donc avoir un comportement plus fragile que ceux à base de ciment Portland, tout en restant conforme vis-à-vis de la loi de comportement réglementaire de l'Eurocode 2 (section 3.1.5).

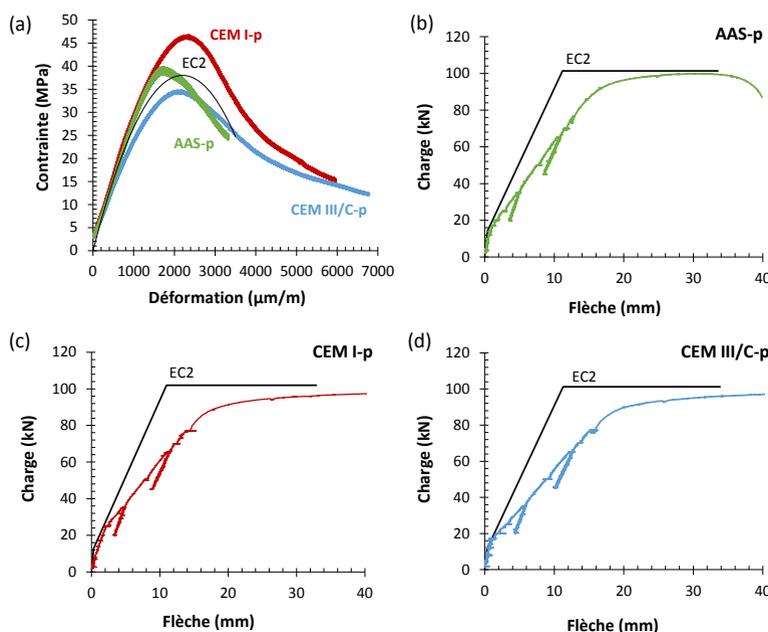


FIGURE 6. (a) Essais de compression pilotés en déplacement sur éprouvettes 11×22 cm. (b,c,d) Comportement charge-flèche des poutres, incluant comparaison avec les données de l'Eurocode 2.

B. Réalisations industrielles

Plusieurs essais industriels ont été réalisés dans des conditions réelles de chantier et ce, pour plusieurs types d'applications : poteaux (siège de Vinci), fondations et parois moulées (Soletanche Bachy), planchers/poutres du village olympique de Paris 2024, etc. On compte, parmi ces applications, les essais industriels effectués pour la fabrication de voussoirs destinés à recouvrir les parois de tunnels creusés dans le cadre de l'expansion du métro du Grand Paris. La Figure 7 détaille la formulation de ce béton dosé à 450 kg de liant par m^3 , avec un E/L de 0,32 et la présence de fibres métalliques. La consistance visée était S1, avec un affaissement inférieur à 2 cm. Cette même figure présente également l'évolution des résistances en compression de ce béton, ayant subi une cure thermique d'environ 6h à 55-60°C, suivi d'une conservation à 20°C.

Jeune âge

Les essais effectués sur des cubes de 15 cm de côté montrent que la résistance peut atteindre 25 MPa à 6h, bien au-delà de la cible de 15 MPa. Il serait alors possible de réduire le temps ou la

température de cure thermique pour arriver à la cible, ce qui représenterait un gain de CO₂ et une économie supplémentaire, sans compter la diminution du potentiel risque de baisse de performance à plus long terme causé par un développement trop rapide des performances.

Moyen et long terme

Le béton a atteint 40 MPa à 28 jours, une valeur inférieure à la cible initialement fixée (C40/50 ou C50/60, donc une résistance moyenne sur cylindre de 48 à 58 MPa). On remarque toutefois que la résistance continue à augmenter au cours du temps, grâce à la réaction du laitier, ce qui permet d'atteindre la cible fixée à 90 jours. La Figure 8 illustre la réalisation des tests en usine pour la fabrication d'une campagne de voussoirs.

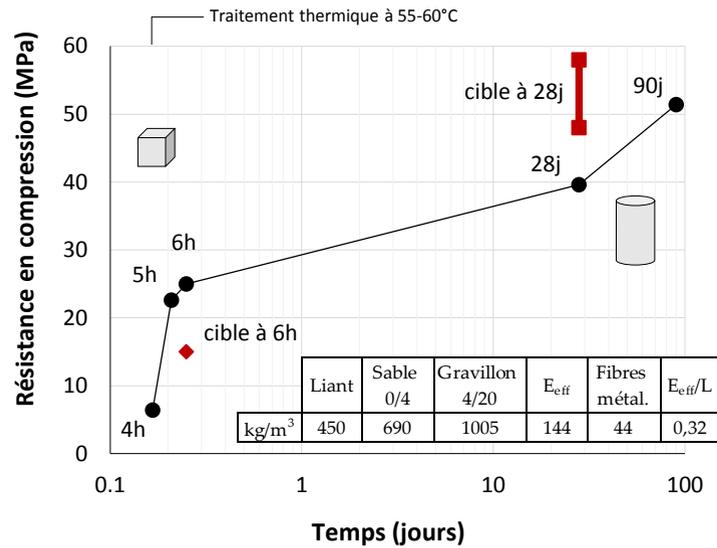


FIGURE 7. Formulation et évolution des résistances en compression d'un béton à base de laitier alcali-activé destiné à la fabrication de voussoirs

V. CONCLUSION

Ce travail avait pour but d'illustrer la démarche d'étude d'un béton de laitier alcali-activé au carbonate de sodium, du laboratoire aux chantiers d'essais, en évaluant ses propriétés d'usage et sa durabilité, ainsi qu'en développant plusieurs applications industrielles. Les résultats ont montré que :

- Ce liant répond aux exigences physiques, chimiques et mécaniques des ciments tels que définis dans des normes comme l'EN 197-1, malgré une composition différente de celle des ciments Portland,
- Des bétons fluides peuvent être réalisés, avec un maintien de rhéologie et une prise normale, mais leur durcissement est initialement plus lent sauf en présence de traitement thermique. Ces bétons présentent une durabilité accrue dans plusieurs cas par rapport au CEM I ou au CEM III (Cl, SO₃) et comparable à des ciments commerciaux de type CEM III dans d'autres cas (carbonatation), moyennant la prise en compte de leur spécificité en termes de besoin de réduction du rapport E/C.

- Des applications structurelles sont possibles avec ces bétons, de consistance sèche ou fluide, afin de réaliser des éléments de structures coulés en place ou des voussoirs de tunnel.



FIGURE 8. Illustrations d’une campagne de fabrication en usine de voussoirs destinés à recouvrir les parois de tunnels creusés dans le cadre de l’expansion du métro du Grand Paris.

REFERENCES

Bernal, S. A. (2016). Advances in Near-Neutral Salts Activation of Blast Furnace Slags. *RILEM Tech Lett*, 1, 39-44. <https://doi.org/10.21809/rilemtechlett.2016.8>

Cerema. <https://www.cerema.fr/fr/cerema/directions/cerema-infrastructures-transport-materiaux/evaluations-techniques-europeennes-ete>

Provis, J. L., & Bernal, S. A. (2014). Geopolymers and Related Alkali-Activated Materials. *Annual Review of Materials Research*, 44, 299-327. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>