

Élève de l'ENS Paris-Saclay, Antoine Marlot, lors de sa première année en Sciences pour l'Ingénieur (année SAPHIRE) a suivi le parcours « Ingénierie civile ». Dans ce cadre les élèves ont, sur un thème imposé, à réaliser un état de l'art, un mémoire et à présenter une courte leçon. Cette ressource est issue de ce dossier.

La répartition de la consommation d'énergie et des émissions de gaz à effet de serre dans les bâtiments en béton a été évaluée à 30 % au cours de la phase de construction, 70 % en phase d'utilisation et de maintenance, et 1 % lors de l'étape de démolition [1].

Le béton est le matériau de construction le plus utilisé dans le monde. Actuellement, la consommation de béton est d'environ **1 tonne par an pour chaque être humain**. Les êtres humains ne consomment aucun autre matériau dans ces quantités à l'exception de l'eau. C'est pourquoi même de petites réductions d'émissions de gaz à effet de serre par tonne de béton produit peuvent avoir un impact mondial significatif.

Un des inconvénients majeurs des bétons à base de matériaux cimentaires supplémentaires est leur activation par l'intermédiaire de la portlandite, qui garantit un pH basique nécessaire à la réaction pouzzolanique. Cette caractéristique implique de continuer à utiliser du clinker. Ce problème est évoqué dans la section 2.2.3 de l'article « Introduction aux enjeux modernes de l'industrie du béton [2]. L'objectif de la recherche est maintenant d'obtenir de nouveaux bétons qui ne nécessitent pas de clinker pour former une pâte cimentaire. Pour cela, il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux aux propriétés hydrauliques.

Cet article présente l'activation alcaline puis le ciment géopolymère et conclue par une comparaison de la structure moléculaire des différents ciments. Un troisième article complète cette introduction aux bétons bas carbone [Substitution partielle des ciments Portland » [3].

Un glossaire et un récapitulatif des sigles utilisés se trouvent page 9.

1 – Activation alcaline

1.1 - Processus chimique

Les molécules du groupe hydroxyle (ROH), les sels non siliceux (R_2CO_3 , R_2S , RF), et les sels siliceux ($R_2O SiO_2$) servent par exemple à activer de nouveaux bétons à base de matériaux cimentaires supplémentaires tels que les cendres volantes siliceuses.

R indique un ion métallique alcalin tel que le sodium (Na), le potassium (K), ou le lithium (Li).

Ces bétons sont dits auto-activés par opposition aux bétons à base de matériaux aux propriétés pouzzolaniques qui sont activés par la portlandite.

Le développement de la résistance et de la durabilité est attribué à un gel N-A-S-H, ou K-A-S-H, qui possède une structure tridimensionnelle d'alumino-silicate alcalin très proche du gel C-S-H,

l'hydrate de silicate de calcium obtenu par hydratation dans les ciments Portland et qui confère sa résistance au béton.

Plus simplement, il est possible d'imaginer que l'activation alcaline consiste à simplement remplacer l'atome de carbone par un atome alcalin pour obtenir un nouveau matériau qui conserve des propriétés hydrauliques. Cette vision ne doit pas occulter les changements moléculaires réels qui induisent des propriétés forcément différentes pour ces nouveaux matériaux.

1.2 - Le composant activateur - enjeu majeur

L'activateur et le rapport défini par l'équation 1 ont tous les deux un rôle majeur dans les réactions déterminant les propriétés du béton.

$$r = \frac{\text{dosage des composants alcalins}}{\text{dosages des composants minéraux}} \quad (1)$$

Néanmoins, l'influence de chaque activateur et les proportions optimales n'ont pas encore été clairement définies par la communauté scientifique.

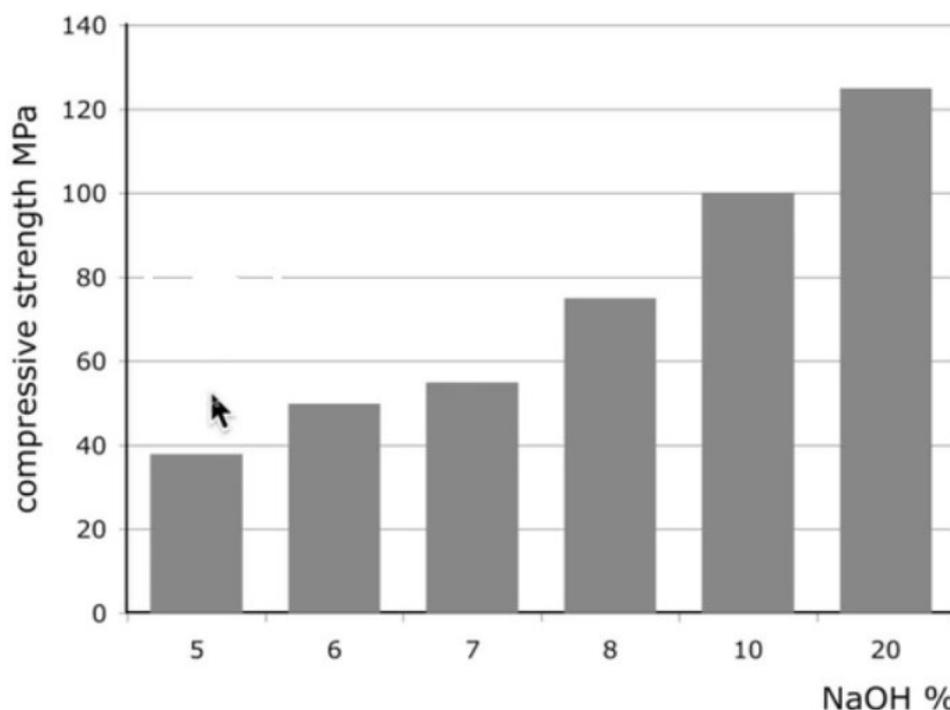


Figure 1 : Résistance en compression selon le dosage en composant alcalin, source [4]

La figure 1 illustre une propriété très similaire au dosage en ciments Portland, l'augmentation du dosage en éléments alcalins conduit à une augmentation de la résistance en compression.

1.3 - Quelques propriétés des bétons

Maniabilité

Certaines réactions alcalines conduisent à des bétons très fermes. Des adjuvants tels que les superplastifiants sont donc nécessaires.

Durcissement du béton

Le développement de la résistance du béton est parfois très lent. Ces bétons nécessitent donc l'utilisation d'un accélérateur de prise pour respecter les normes en vigueur. À terme, la question

se pose de modifier l'échéance à 28 jours, c'est à dire de classer les bétons selon une réglementation différente. Néanmoins, la cadence des chantiers impose un décoffrage rapide, une prise relativement rapide est donc nécessaire.

D'autres activations alcalines conduisent parfois à des bétons qui prennent trop vite et donc à l'utilisation de retardateur de prise. Les bétons peuvent donc atteindre les deux extrêmes, l'objectif de la recherche est de **comprendre les mécanismes réactionnels** qui expliquent la vitesse d'hydratation de ces nouveaux matériaux.

Aussi, les matériaux alumino-silicates tels que les cendres volantes siliceuses et le métakaolin **durcissent** (à vitesse de prise suffisante) à **haute température** ($\approx 100^\circ\text{C}$) lors d'une activation alcaline. L'addition de composés contenant du calcium tels que la chaux ou les scories de haut fourneau peuvent favoriser la prise à température ambiante.

Un durcissement à haute température est une contrainte majeure à éviter lors des opérations de mise en place du béton sur site. Lors de la fabrication d'éléments préfabriqués, il est par contre très simple d'effectuer un durcissement à haute température.

1.4 - Un consensus attendu

Actuellement, le coût des bétons à activation alcaline est en général équivalent ou un peu plus élevé que le coût d'un béton ordinaire. Néanmoins, le coût réel, c'est à dire qui prend en compte la durée de vie du bâtiment, n'est pas calculable dans la mesure où les études de durabilités ne font pas consensus.

En effet, les propriétés de durabilité des bétons à activation alcaline sont très débattues dans la communauté scientifique. Les résultats des expériences ne sont pas contestés. **Le questionnement porte sur l'explication physico-chimique qui se cache derrière chacun des résultats et donc sur l'optimisation et la robustesse d'une formulation.**

Ces bétons ont néanmoins commencé à être mis en œuvre avec des produits proposés par exemple par Hoffmann Green Cement Technologies [5].

La section suivante analyse deux problèmes de durabilité, à savoir : les efflorescences et la corrosion des armatures en acier.

Efflorescence

Les éléments alcalins ajoutés ne peuvent pas être totalement consommés lors de la réaction chimique. Ainsi, **certaines molécules alcalines se fixent dans la porosité.**

De plus, lors d'un durcissement à température ambiante, **la réaction alcaline n'est pas toujours stable**¹, d'autres molécules sont facilement lixiviées².

Finalement, ces différentes molécules, plus libres, réagissent avec le dioxyde de carbone et forment par exemple du bicarbonate (figure 2). Ces molécules réagissent aussi avec les molécules d'eau.

L'efflorescence est un phénomène propre aux bétons activés par un composant alcalin.

¹ En raison de sa lenteur

² Séparées du produit de réaction

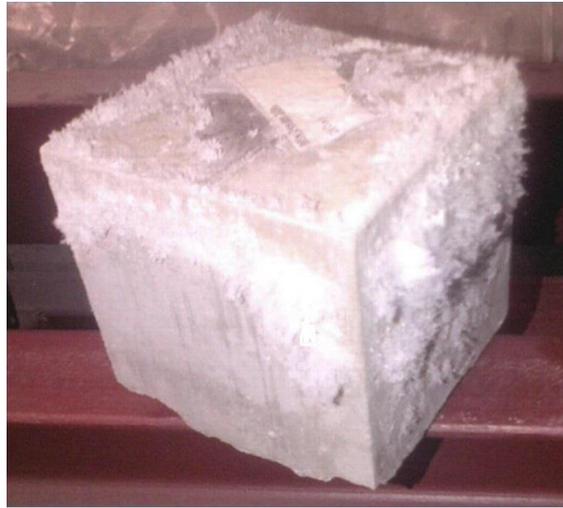


Figure 2 : Efflorescence d'un béton à activation alcaline, source [4]

L'utilisation de calcium permet de limiter le phénomène d'efflorescence car le calcium est un activateur de la réaction chimique. Néanmoins, l'utilisation de mélanges à base de calcium réduit la résistance de ces bétons aux attaques sulfatiques et favorise l'apparition de réactions alcali-granulaires. En outre, l'utilisation de calcium réduit la diminution des émissions de dioxyde de carbone par rapport aux ciments Portland.

Corrosion des aciers

La porosité globale des bétons à activation alcaline est en général proche de celle des bétons à base de ciments Portland. Néanmoins, la **porosité fine est plus volumineuse** ce qui engendre une pression interne plus élevée. La quantité d'eau contenue est alors plus importante que celle des bétons ordinaires.

Le retrait de dessiccation³ est alors plus élevé. Il entraîne des déformations importantes en raison de taux d'humidité des bétons à activation alcaline. Le phénomène de fissuration devient non négligeable.

De plus, la **carbonatation est plus rapide** pour ces bétons, le pH diminue alors et l'acier n'est plus dans sa zone de passivation.

Le couplage de ces deux phénomènes induit donc un risque plus élevé de corroder les aciers rapidement.

1.5 - Empreinte carbone

Le processus de calcination est donc parfois utilisé (section 1.3), mais à une température bien moins importante. Ainsi, non seulement le dégagement de dioxyde de carbone de la réaction chimique de décarbonation est moins important mais l'utilisation d'énergie est elle aussi diminuée.

Cependant, il faut ajouter les émissions de dioxyde de carbone dues à l'utilisation d'un composant alcalin. Un exemple est donné dans la section 2.4.

Il y a finalement un gain important sur les émissions de dioxyde de carbone. **Ce gain est la plupart du temps estimé entre 40 % et 70 % selon le composant alcalin utilisé**, les composants minéraux utilisés, les proportions, et l'objectif de résistance en compression fixé [1].

³ Retrait de séchage

2 – Ciment géopolymère

Les géopolymères sont des polymères inorganiques. La chaîne carbonée des polymères organiques, est remplacée par une chaîne composée de matière minérale, par exemple de silice et d'alumine Si-O-Al-O.

Ils peuvent être **synthétisés à partir d'éléments alcalins** ou d'acides.

La géopolymérisation consiste à combiner des molécules nanoscopiques pour obtenir un bloc dont les propriétés sont celles attendues. Il s'agit ici d'étudier en particulier les ciments géopolymères.



Figure 3 : Université de Queensland, Australie, bâtiment en géopolymère, source [6]

La figure 3 est une photo du premier bâtiment construit en géopolymère dans le monde. En Australie, où plusieurs entreprises se sont spécialisées dans les géopolymères, il a été décidé de construire l'université de Queensland, puis l'aéroport principal de Melbourne en géopolymère. Certaines formulations sont donc suffisamment connues pour effectuer des ouvrages volumineux et accueillants du public. Ils sont donc soumis à des normes très strictes.

2.1 - Débat sémantique

Joseph Davidovits est un scientifique français inventeur du concept de géopolymère et de la chimie de la géopolymérisation. Selon lui, le ciment géopolymère est un **liant qui durcit à la température ambiante, à l'instar du ciment Portland**. De plus, un géopolymère est caractérisé par un **cycle composé d'éléments minéraux**.

Fort de cette distinction, les bétons à activation alcaline, qui ne possèdent pas de cycle dans leur composition, et les bétons constitués de géopolymères appartiennent selon lui à deux chimies très différentes.

Outre le débat sémantique, il s'agit d'expliquer par la suite les différences entre ces deux solutions.

2.2 - Processus

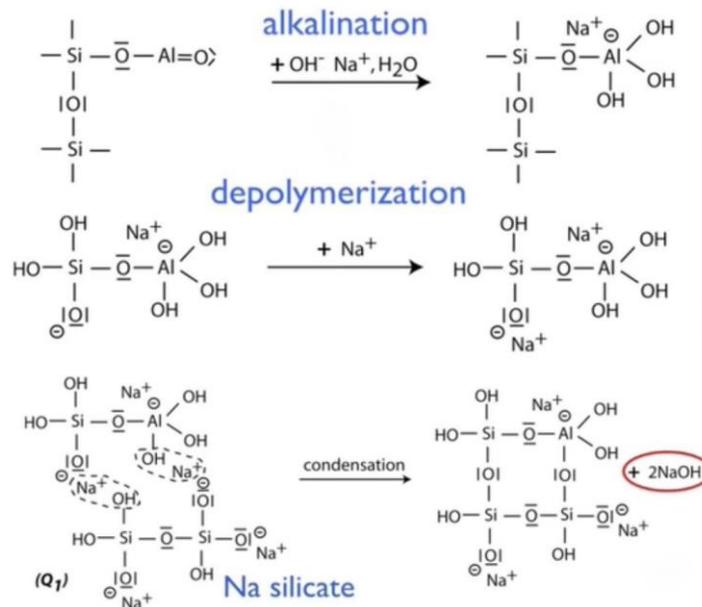


Figure 4 : Exemple de réaction de géopolymérisation du métakaolin, source [4]

La géopolymérisation s'inscrit du point de vue du mécanisme réactionnel dans la continuité des activations alcalines. Après avoir provoqué la réaction entre un élément alcalin et le métakaolin par exemple, il s'agit d'effectuer une dé-polymérisation puis une condensation du produit.

Un géopolymère et du silicate de potasse sont obtenus. Le géopolymère est caractérisé par un cycle Si-O-Al qui n'existe pas dans le produit d'une activation alcaline. Une deuxième différence est le rejet de molécules alcalines, le silicate de potasse, lors de la réaction. Il est possible alors de les réutiliser pour une autre géopolymérisation.

Les cycles caractéristiques du géopolymères inter-réagissent ensuite entre eux pour former un bloc géopolymère stable. Il s'agit alors de déshydrater le géopolymère à 200°C . La forme stable finale est ainsi obtenue.

2.3 - Choix du composant alcalin

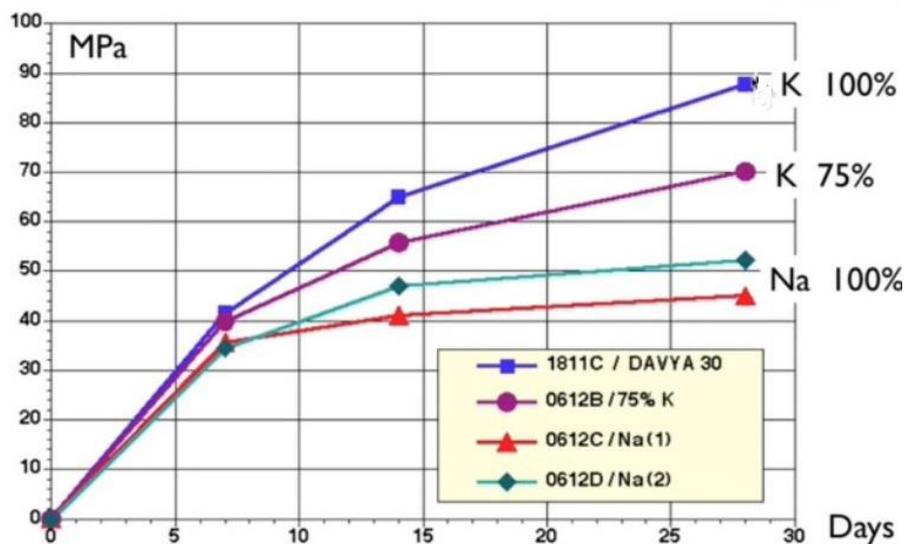


Figure 5 : Résistance en compression selon le composant alcalin, source [4]

Le choix d'un composant alcalin induit par exemple une résistance en compression différente.

Le potassium permet d'obtenir une résistance en compression jusqu'à 80 % plus élevée que celle obtenue avec le sodium. Cela s'explique par les propriétés de viscosité de ces deux éléments chimiques. Le sodium étant très visqueux, il est nécessaire d'augmenter la quantité d'eau pour obtenir une maniabilité suffisante. La résistance est ainsi diminuée.

Alors que le potassium est plus cher que le sodium, il devient donc un composant intéressant financièrement lorsque la structure nécessite des résistances en compression élevée.

2.4 - Réduction des émissions de gaz à effet de serre

Source de pollution	Émissions de GES en t eqCO ₂ .t ⁻¹	Émissions de GES en %
Broyage	1,2 × 10 ⁻²	9 %
K-silicate	5 × 10 ⁻²	24 %
Calcination	1,4 × 10 ⁻¹	67 %
Réduction des GES	6,9 × 10⁻¹	77 %

Tableau 1 : Émissions de GES pour un géopolymère à base de V et de métakaolin, source [4]

La calcination évoquée ci-dessus est celle des cendres volantes siliceuses et des métakaolins. Celle-ci n'est pas forcément obligatoire pour les cendres volantes siliceuses selon la provenance du matériau. **Sans calcination, le gain est de 81 %.**

Les résultats du tableau 1 ont été établis par plusieurs entreprises utilisant ces bétons. Ils sont donc à relativiser. De plus, le coût carbone de la matière première est considéré nul car elle provient de déchets industriels.

2.5 - Des défauts éliminés

Propriété	Performance comparée aux K
Résistance en compression	Équivalents
Résistance en traction	30 % supérieure
Résistance à 2 jours	Correcte
Retrait	Faible
Résistance chimique	Élevée
Température de réaction	Faible
Résistance au feu	Élevée

Tableau 2 : Propriétés des géopolymères, source [4]

Les résultats du tableau 2 ont été établis par plusieurs entreprises utilisant ces bétons. Ils sont donc encore une fois à relativiser. Néanmoins, si ceux-ci sont vérifiés dans les années à venir, les géopolymères constitueraient une excellente solution pour effectuer la transition écologique de l'industrie cimentière tout en garantissant sa compétitivité.

3 – Comparaison de la structure moléculaire des différents ciments

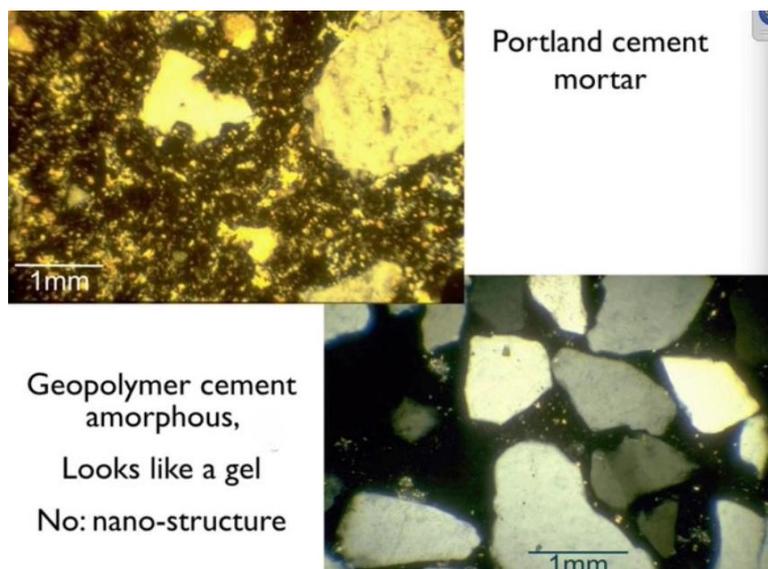


Figure 6 : Exemple de structure moléculaire produite par géopolymérisation du métakaolin, source [4]

Sur la figure 6, à l'échelle mésoscopique, il y a des ressemblances entre les ciments Portland et les géopolymères. L'objectif commun d'obtenir une pâte cimentaire explique cette méso-structure identique.

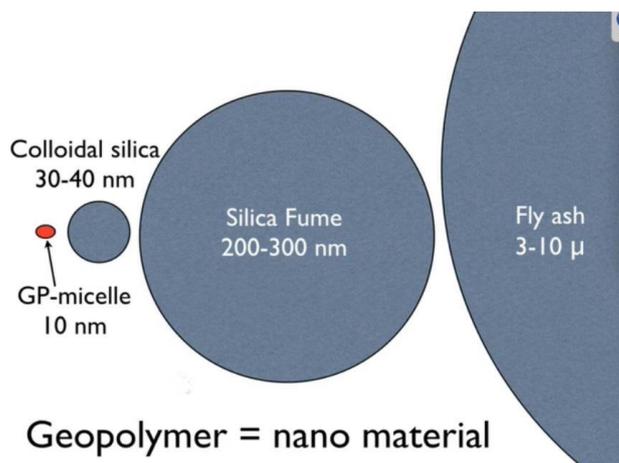


Figure 7 : - Comparaison des différentes molécules étudiées, source [4]
Silica fume : Fumées de silice ; Fly ash : Cendres volantes

À l'échelle nanoscopique (figure 7), les structures sont par contre très différentes dans la mesure où les molécules de géopolymères sont de l'ordre du nanomètre et cycliques (GP-micelle en est un exemple), alors que celles des ciments traditionnels sont de l'ordre du micromètre et sans structure cristalline particulière.

Les interactions moléculaires ne peuvent donc pas être étudiées par les mêmes méthodes. **Les géopolymères nécessitent une analyse minéralogique précise avant d'effectuer la réaction.** Celle-ci permet d'obtenir la structure moléculaire attendue.

Les spectres RMN⁴ de la figure 8 démontrent la différence entre l'activation alcaline, dont le produit est Si(Q2), et la géopolymérisation, dont le produit final est Si(Q4). Selon Joseph Davidovits, cette différence est à l'origine des propriétés différentes entre les deux produits.

⁴ RMN : résonance magnétique nucléaire

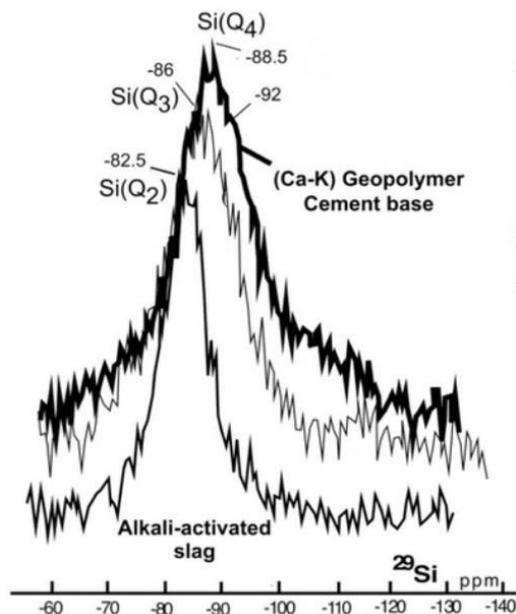


Figure 8 : - Spectres RMN obtenus par activation alcaline et géopolymérisation, source [4]

Si l'activation alcaline entraîne une résistance en compression plus élevée (de 30 % en ordre de grandeur pour le même réactif alcalin et des cendres volantes siliceuses de même origine), la structure du géopolymère est la plus stable.

4 – Un défaut intrinsèque à l'utilisation de la famille alcaline

Les composants alcalins sont nocifs pour l'environnement. Ils constituent des bases fortes. La nocivité de ces composants dépend évidemment du dosage en éléments alcalins. Ces matériaux sont parfois classés irritants, parfois corrosifs. Dans ce second cas, leur nocivité est donc plus importante que celle des ciments Portland.

De plus, la stabilité des éléments alcalins dans les produits des réactions d'activation alcaline est faible. Ces éléments sont donc susceptibles de se diffuser dans l'environnement.

5 – Conclusion

La recherche tente de trouver des solutions alternatives au ciment traditionnel. L'utilisation des matériaux cimentaires supplémentaires est fiable (voir article « Béton bas Carbone : Substitution partielle des ciments Portland » [3]) tandis que l'utilisation des bétons à activation alcaline l'est moins. Elle permettrait néanmoins de complètement s'affranchir de l'utilisation du clinker dont l'impact environnemental est conséquent. Pour ces deux solutions, il existe néanmoins un **réel besoin d'investigation pour s'assurer d'une durabilité** suffisante pour les structures les utilisant.

6 – Glossaire

Addition minérale poudre d'origine minérale ajoutée au béton pour modifier certaines de ses propriétés. Les additions sont classées en deux types : les additions quasiment inertes (I) ; les additions à caractère pouzzolanique ou hydraulique lentes (II). [7]. 10

Ciments Portland liants hydrauliques contenant 95% de clinker, composé notamment de silicates de calcium responsables de sa prise et de son durcissement. Sa réaction avec de l'eau (hydratation) produit de la portlandite qui donne son pH basique à la solution interstitielle contenue dans les pores de la pâte de ciment hydratée. 1,2,4,8,9,10

Clinker constituant du ciment Portland résultat de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et de 20 % d'aluminosilicates (notamment des argiles apportant silicium, l'aluminium et fer). 1,9

Efflorescence Transformation de sels qui perdent une partie de leur eau au contact de l'air et deviennent pulvérulents. 3,4

Métakaolin addition minérale ultra-fine inorganique aux propriétés pouzzolaniques, issue de la calcination d'une argile kaolinique. [7]. 3,6,7,8

Réaction hydraulique durcissement en présence d'eau. Cette réaction est à l'origine de la prise du béton et du durcissement. Réaction : $C_3S + H \Rightarrow CSH + CH$ (notation cimentière) [7].

Réaction pouzzolanique durcissement en présence de chaux et d'eau. Des hydrates de nature analogue à ceux obtenus par la réaction hydraulique sont produits. Réaction : $x CH + y S + z H \Rightarrow C_x S_y H_{(x+z)}$ (notation cimentière) [7]. 1

7 – Sigles

K ciments Portland. 1,2,4,8,9,10

V cendres volantes siliceuses. 1,3,7,9

Références :

[1]: Handbook of Low Carbon Concrete, Ali Nazari et Jay G. Sanjayan, Butterworth-Heinemann, septembre 2016.

[2]: Béton bas Carbone : Introduction aux enjeux modernes de l'industrie du béton, A. Marlot, X. Jourdain, H. Horsin Molinaro, https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-paris-saclay/ressources_pedagogiques/beton-bas-carbone-introdcution-aux-enjeux-modernes-de-lindustrie-du-beton

[3]: Béton bas Carbone : Substitution partielle des ciments Portland, A. Marlot, X. Jourdain, H. Horsin Molinaro, https://eduscol.education.fr/sti/si-ens-paris-saclay/ressources_pedagogiques/beton-bas-carbone-substitution-partielle-des-ciments-portland

[4]: Webinars Videos Collection - Geopolymer Institute, <https://www.geopolymer.org/conference/webinar/webinars-videos-collection/>

[5]: Comment est fabriqué le ciment traditionnel Portland ? Hoffmann Green cement Technologies, consulté en décembre 2021, <https://www.ciments-hoffmann.fr/process-industriel/processus-de-fabrication/>

[6]: World's first public building with structural Geopolymer Concrete, Geopolymer Institute, <https://www.geopolymer.org/news/worlds-first-public-building-with-structural-geopolymer-concrete/>

[7]: La base documentaire de référence sur les ciments et bétons, Infociments, <https://www.infociments.fr/>

[a]: Variation in hybrid cements over time. Alkaline activation of fly ash-portland cement blends, I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez et A. Palomo, Cement and Concrete Research, 52:112-122, octobre 2013, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613001221>

- [b]: Vidéos en ligne Geopolymer Institute - YouTube, 2014,
<https://www.youtube.com/channel/UCinYd7hvT5lAsZPVX8jN5w>
- [c]: Les matériaux à activation alcaline ne sont pas des Géopolymères ?, 2017, Geopolymer Institute, <https://www.geopolymer.org/fr/faq/les-materiaux-activation-alcaline-pas-geopolymeres/>
- [d]: Alkali-activated fly ashes A cement for the future, A Palomo, M W Grutzeck et M T Blanco, Cement and Concrete Research, page 7, 1999,
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698002439>
- [e]: A review on alkaline activation: new analytical perspectives, A. Palomo, P. Krivenko, I. Garcia-Lodeiro, E. Kavalerova, O. Maltseva et A. Fernández-Jiménez, Materiales de Construcción, 64(315):e022, septembre 2014
- [f]: Geopolymer concrete for environmental protection, B. Vijaya Rangan, page 18, 2014,
https://www.researchgate.net/publication/286116300_Geopolymer_concrete_for_environmental_protection
- [g]: Ciment géopolymère, Wikipédia, novembre 2019, Page Version ID : 164774077,
https://fr.wikipedia.org/wiki/Ciment_g%C3%A9opolym%C3%A8re