

HYDRATATION DE LIANTS BAS CARBONE : IMPACT SUR LA MÉSO/MICRO-STRUCTURE

Présentée par : EL DAH Ranim

C2MA
Centre des Matériaux des Mines d'Alès



Pr. GARCIA-DIAZ Eric
Pr. BULTEEL David
Dr. ROUGEAU Patrick
Dr. MAI-NHU Jonathan
Pr. LE SAOUT Gwenn
Dr. MOSSER Lucas

Contexte et problématique

CONTEXTE ACTUEL



Stratégie nationale
bas-carbone



La transition écologique et solidaire vers la
neutralité carbone



MINISTÈRE
DE LA TRANSITION
ÉCOLOGIQUE

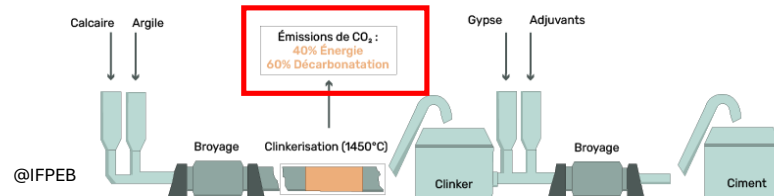
Liberté
Égalité
Fraternité

Pacte vert européen

- Réduction de **55% des émissions de gaz à effet de serre** d'ici **2030** par rapport aux niveaux de 1990
- Atteinte de la **neutralité carbone** d'ici **2050**

Stratégie National Bas Carbone en France

- Réglementation avec la **RE 2020** pour les constructions neuves



Manicore & Bribián et al., 2011

Une empreinte carbone présente tout au long du cycle de vie du béton

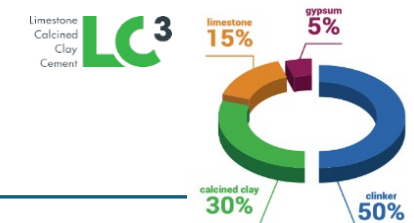


Quelques chiffres

- Construction : **10%** des émissions GES mondiales
- **Béton** : **52%** GES construction
- **Ciment** : **98%** GES béton

Liants et Bétons Bas-Carbone

- Réduire le **taux de clinker** dans les ciments



Scrivener et al. Maity, S. Calcined Clay Limestone Cements (LC3). Cem. Concr. Res. **2018**

Spécificité de l'étude

Conception de liants bas carbone avec un taux élevé de substitution du ciment Portland (70% de substitution en calcaire et métakaolin + 30% ciment CEM I)

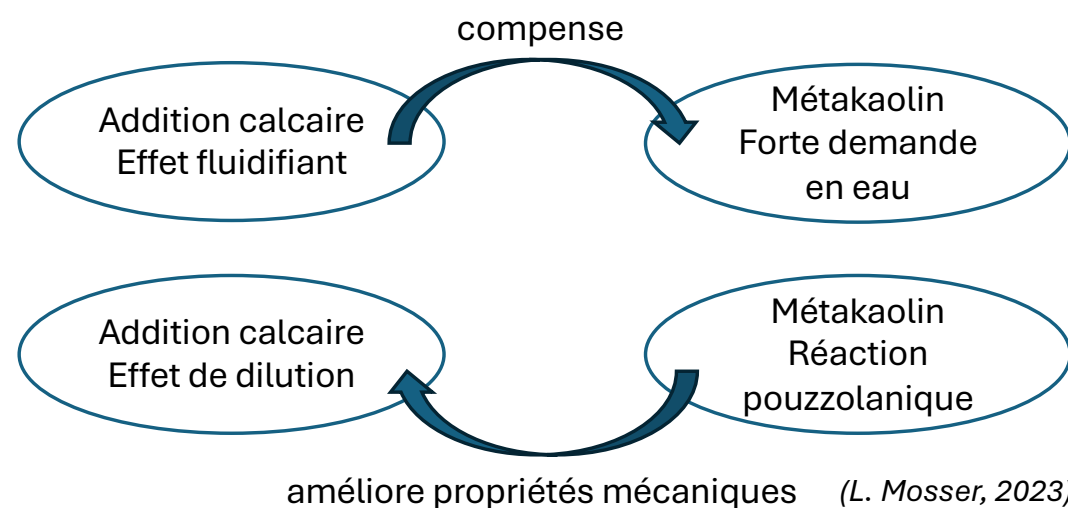
Faibles rapport E/L (0,4 et 0,35)

But : augmenter la compacité de la pâte pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques et de durabilité

Empreinte carbone des différents constituants du ciment bas carbone

Constituant	Empreinte carbone (kg.éq.CO2/t)
CEM I	748 [4]
Métakaolin	139 [5]
Calcaire Betoflow-D	56,4 [6]
Calcaire Betocarb-HP	43,9 [6]
Superplastifiant	1880 [7]
Eau	0,132 [8]

Synergies entre métakaolin et addition calcaire



[4] <https://www.infociments.fr/ciments/les-ciments-bas-carbone>

[5] Argeco Développement, «Fiche DIOGEN : Métakaolin Flash Rose (NF P 18 513),» 2018.

[6] CCA Europe, «Dry ground calcium carbonate (GCC-Dry) Fine - Sector EPD,» 2021.

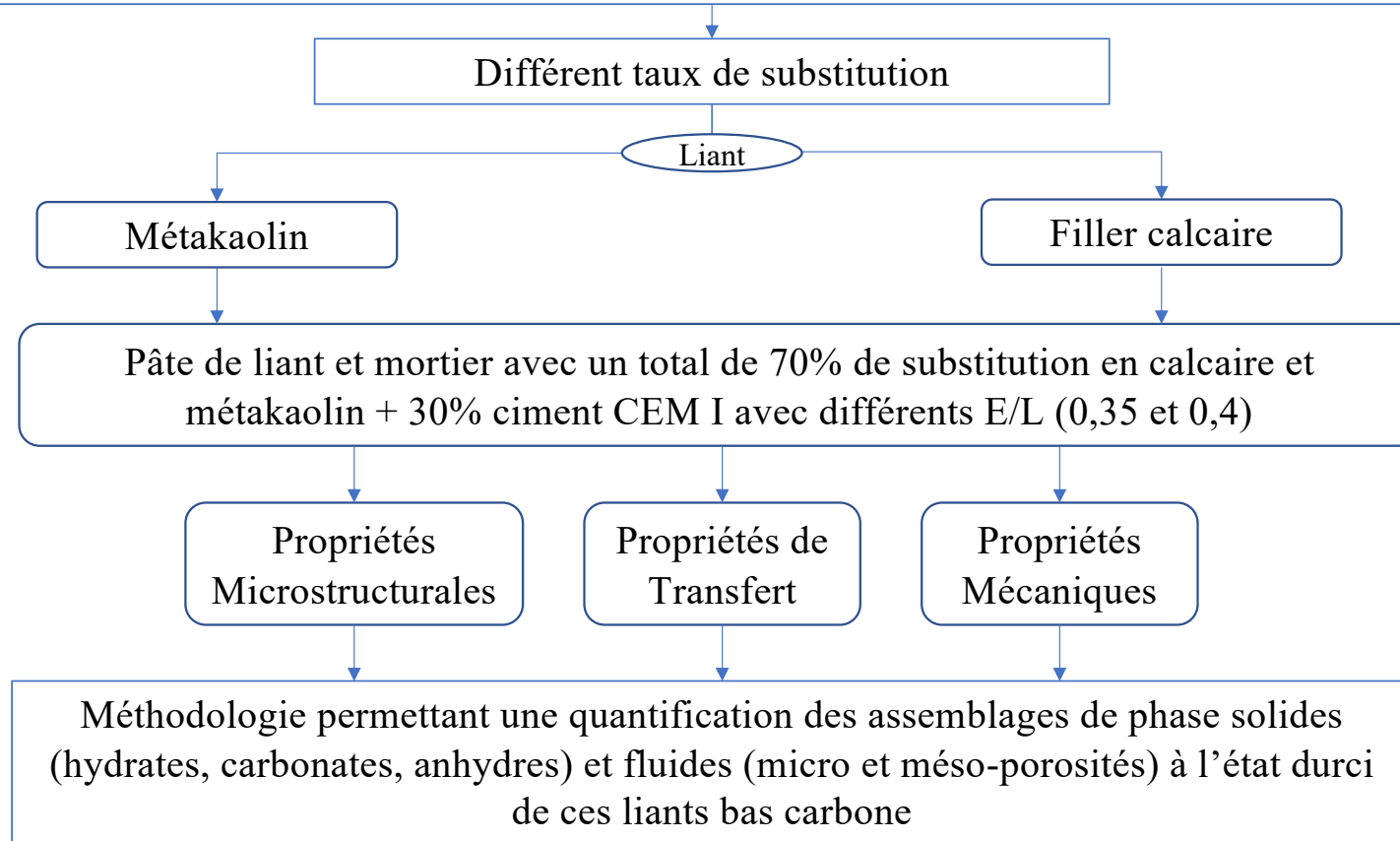
[7] European Federation of Concrete Admixtures Associations a.i.s.b.i., «Concrete admixtures: Plasticizers and Superplasticizers,» Institut Bauen und Umwelt E.V. (IBU), 2015.

[8] Groupe de travail Bilan GES de l'Astee, «Eau de réseau,» ADEME, [En ligne]. Available:

https://bilansges.ademe.fr/documentation/UPLOAD_DOC_FR/index.htm?eau_de_reseau.htm. [Accès le 2022].

Objectif

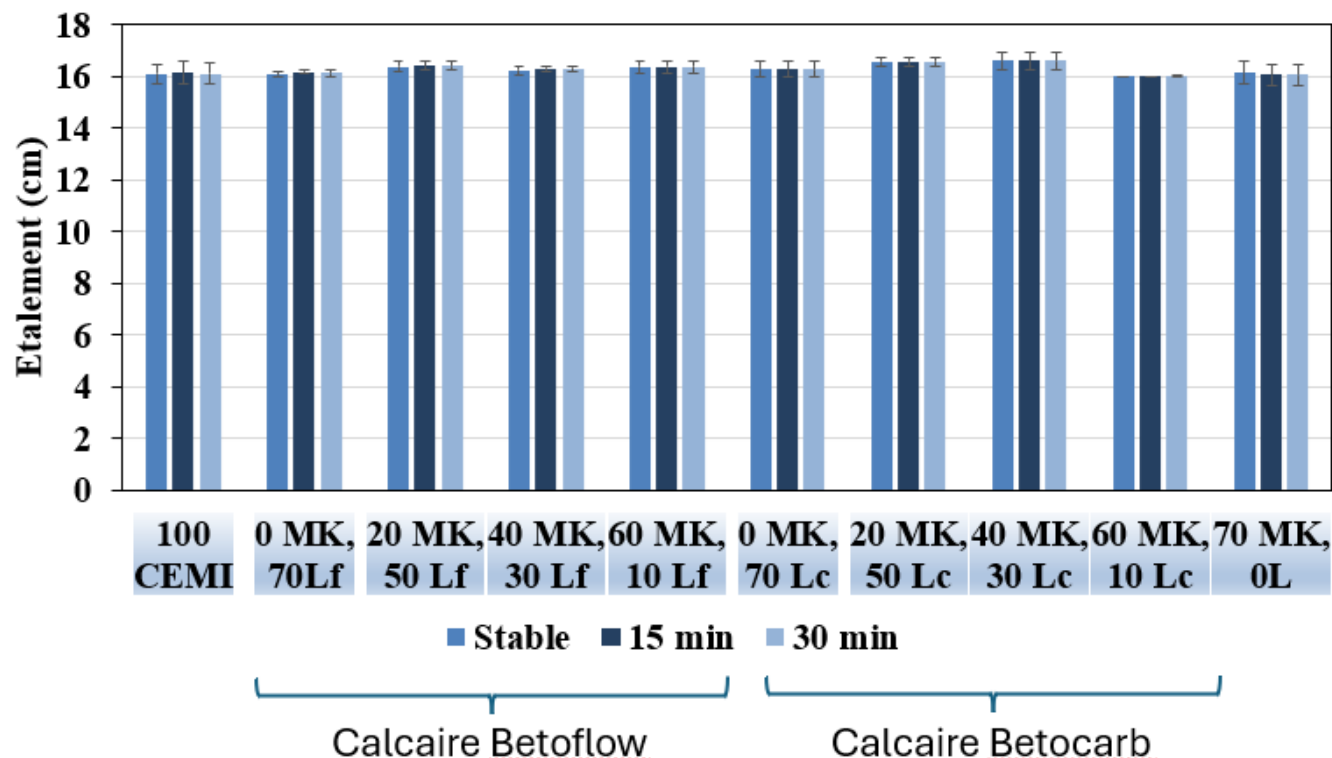
L'objectif de cette thèse est la réduction du bilan carbone des bétons destinés aux bâtiments et structures de Génie-Civil à travers l'utilisation de liants bas carbone constitués d'une plus faible proportion de clinker et d'additions minérales.



Etalement et temps de stabilisation

Mélanges		% Adjuvant
Référence	100 CEMI	0,4
Binaire (MK sans calcaire)	70 MK, 0 L	0,67
Ternaire (avec calcaire fin Betoflow)	0 MK, 70 Lf	0
	20 MK, 50 Lf	0,15
	40 MK, 30 Lf	0,31
	60 MK, 10 Lf	0,62
Ternaire (avec calcaire plus grossier Betocarb)	0 MK, 70 Lc	0,08
	20 MK, 50 Lc	0,17
	40 MK, 30 Lc	0,31
	60 MK, 10 Lc	0,64

Etalement des pâtes au cours du temps (essai mini-cône)

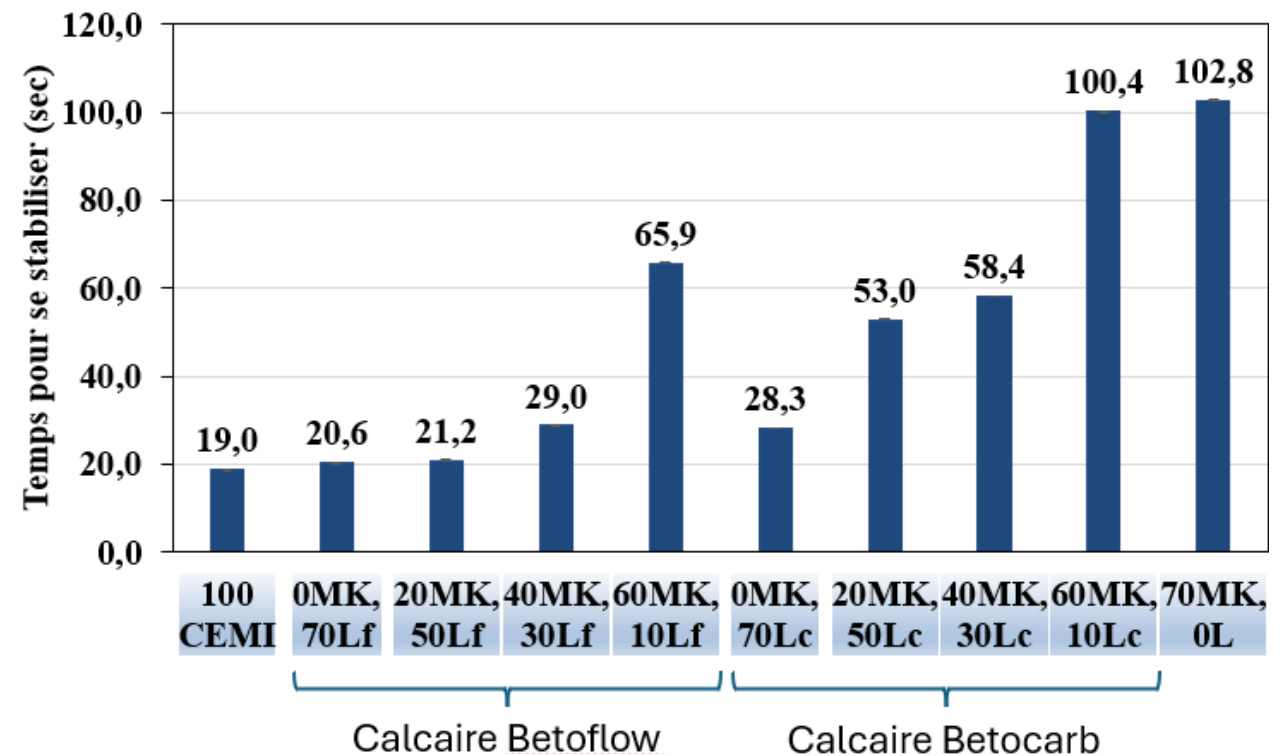


% de substitution de MK augmente, temps de stabilisation de la pâte **augmente** :
pâte plus visqueuse

Pâte **plus fluide** quand Betoflow (calcaire plus fin) est utilisé

% masse MK	53%
% masse Quartz	42%
% masse Fe ₂ O ₃	2%
% masse TiO ₂	1%
% masse LOI	2%
Total	99%

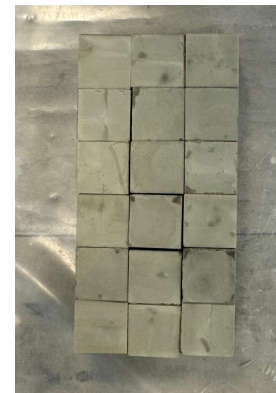
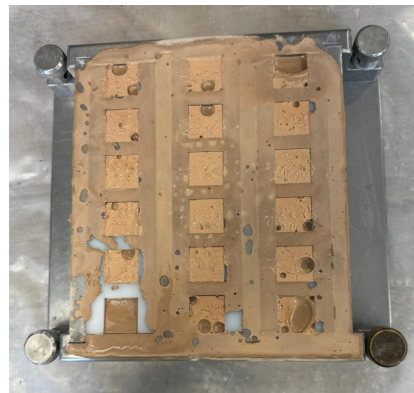
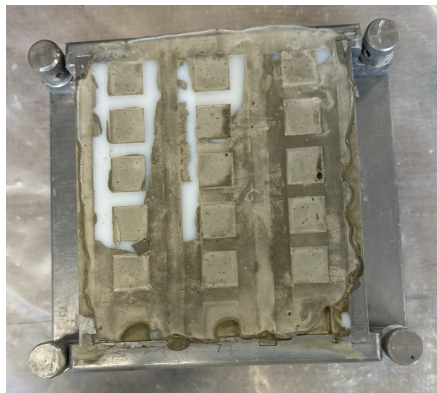
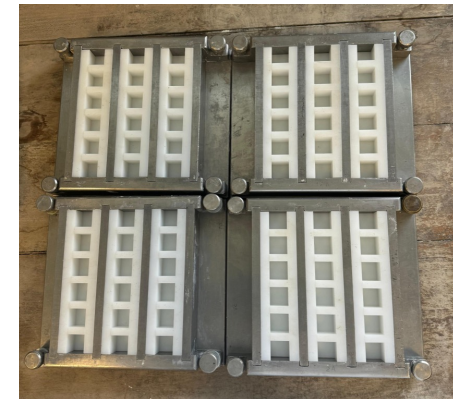
Temps pris par les pâtes à se stabiliser (essai mini-cône)



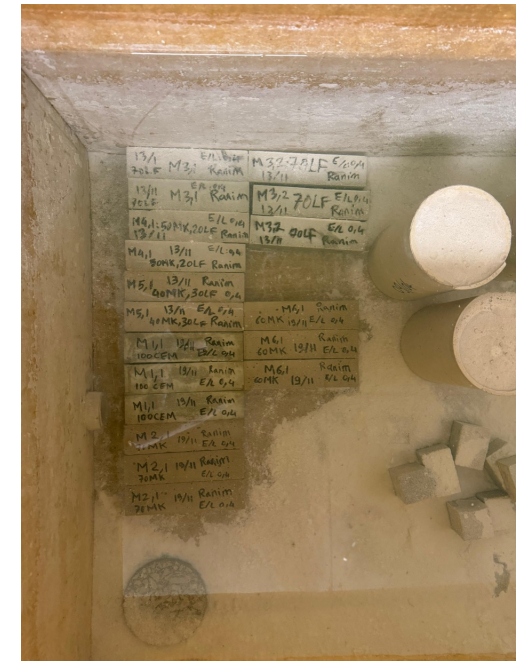
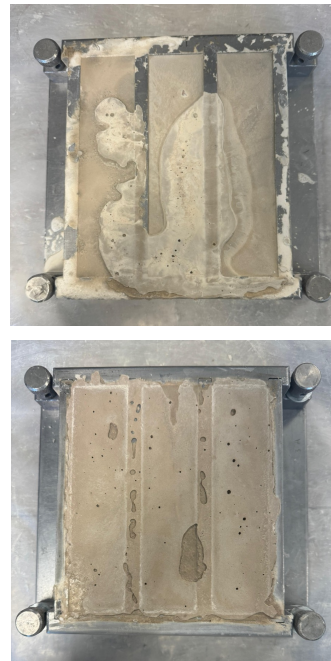
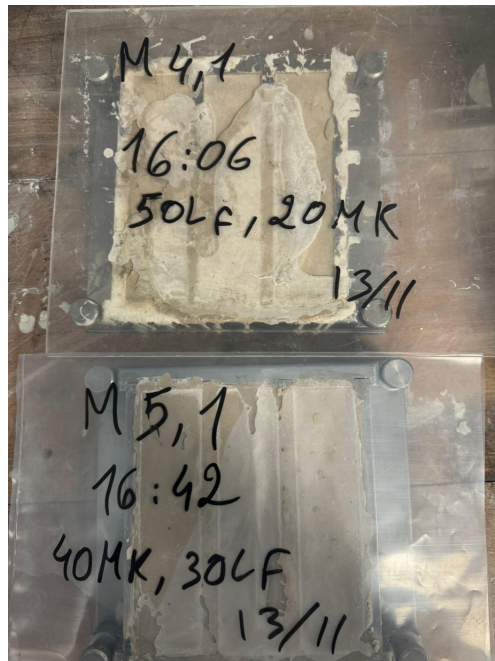
$$\% \text{ masse MK} = \frac{\% \text{ masse Al}_2\text{O}_3 \text{ (d'après XRF)}}{\text{Masse molaire Al}_2\text{O}_3 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} \times \text{Masse Molaire MK (g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\% \text{ masse Quartz} = \% \text{ Masse SiO}_2 \text{ (XRF)} - \frac{\% \text{ masse MK}}{\text{Masse molaire MK}} \times 2 \times \text{Masse Molaire SiO}_2$$

Norme NF EN 196-3



Norme NF EN 196-1



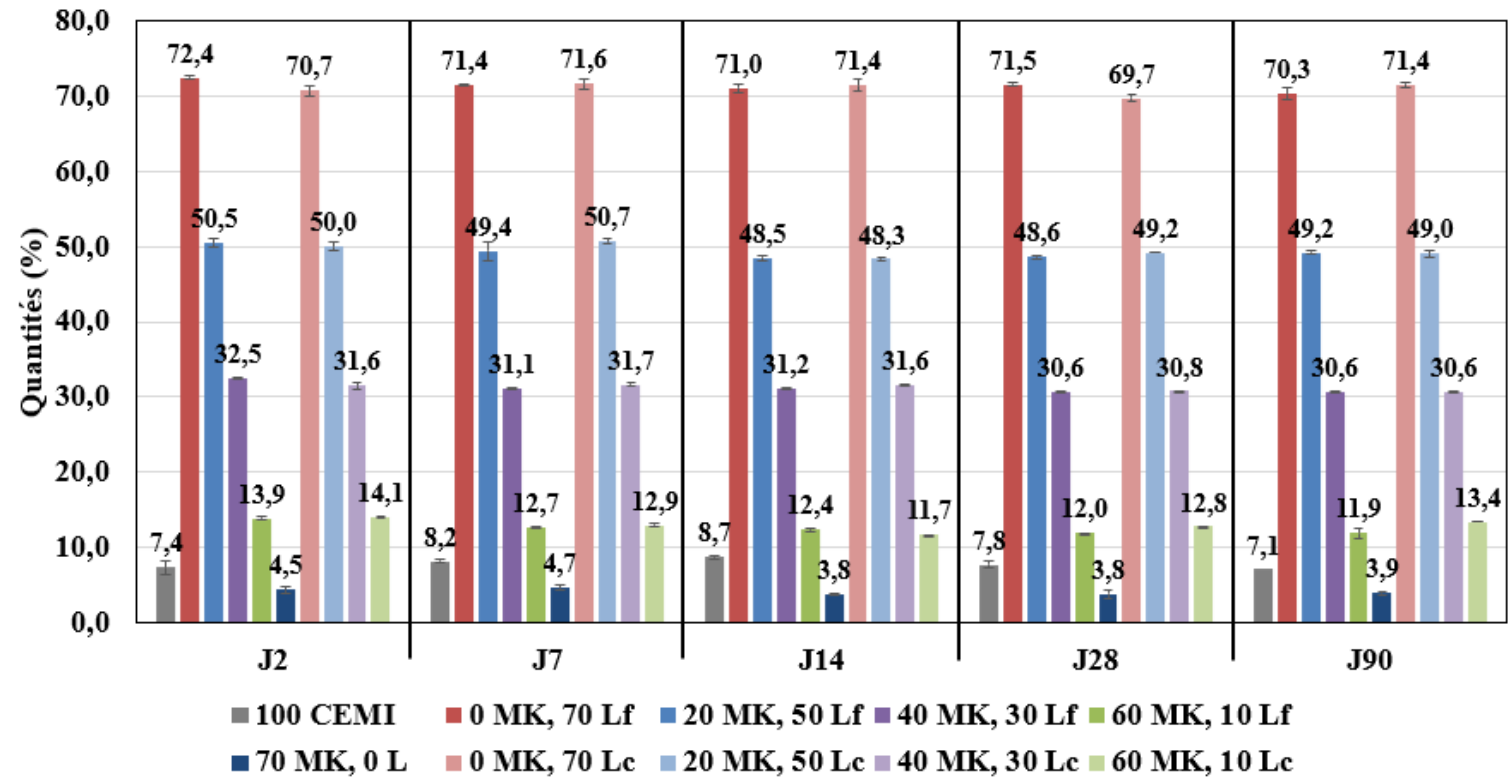
Pourcentages de Calcite CC des pâtes aux jours 2, 7, 14, 28 et 90

Légère baisse de Calcite dans les formulations avec calcaire au fil du temps

Hypothèse : Formation de phases carboaluminates

Pas de carbonatation

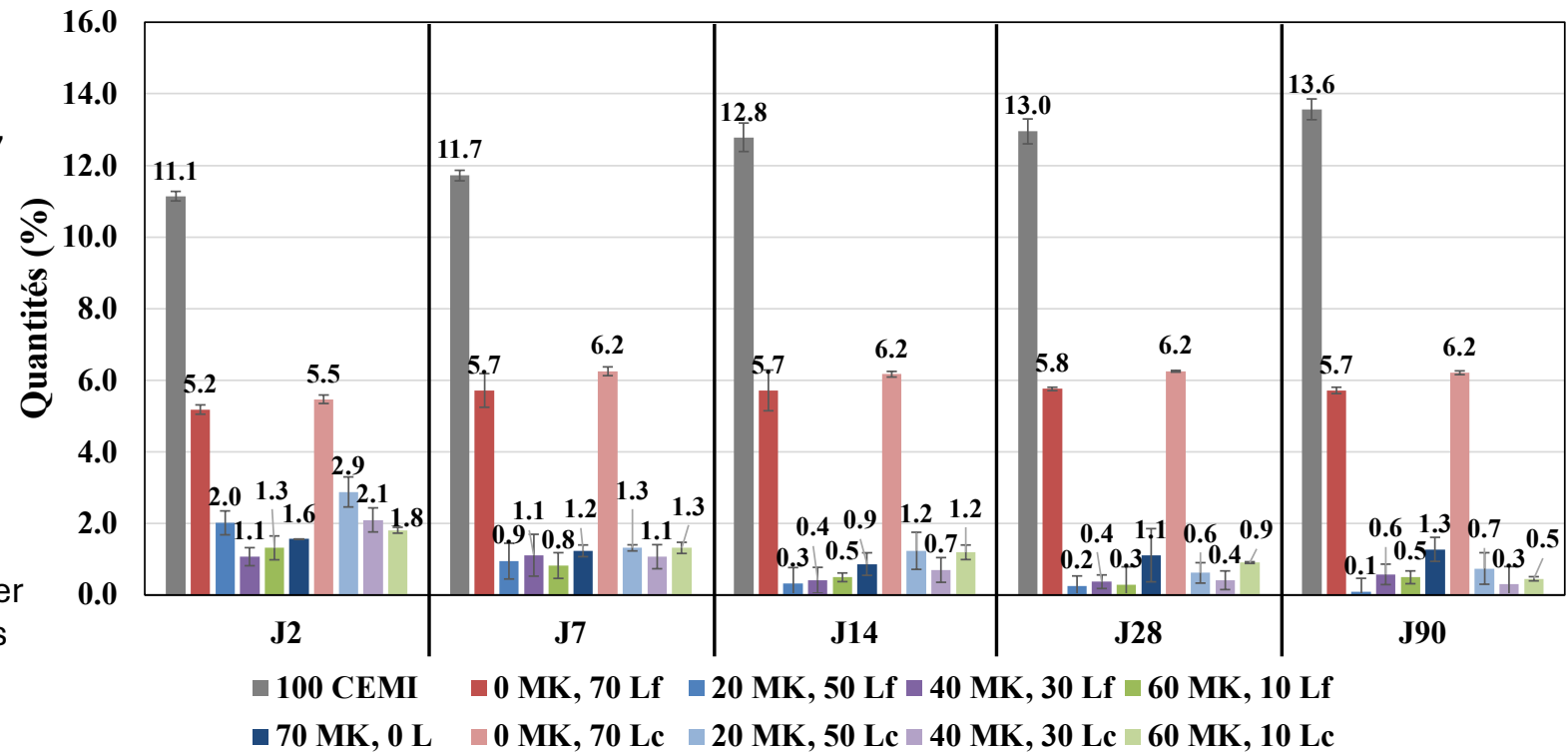
Mêmes valeurs que la quantité de calcaire dans le mélange anhydre



Entre 600 et 900°C : Décomposition de la Calcite CaCO_3 (K. Scrivener et al., 2016)

$$\text{CaCO}_3, \text{mesurée} = \% \text{CO}_2 \text{ CaCO}_3 \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}; \text{ avec } M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g.mol}^{-1}$$

Pourcentages de Portlandite CH des pâtes aux jours 2, 7, 14, 28 et 90



$$\frac{11,7}{13,6} \times 100 = 86\%$$

Hydratation quasi-totale dans les 7 premiers jours

Au jour 2 : $11,1 \times 30\% = 3,33$

Au jour 90 : $13,6 \times 30\% = 4,08$

Effet d'accélération dû au calcaire
Hydratation quasi-totale

A partir de 7 jours difficile d'analyser les résultats de Portlandite (valeurs très petites entre 0,1 et 1%)

Action pouzzolanique précoce du MK

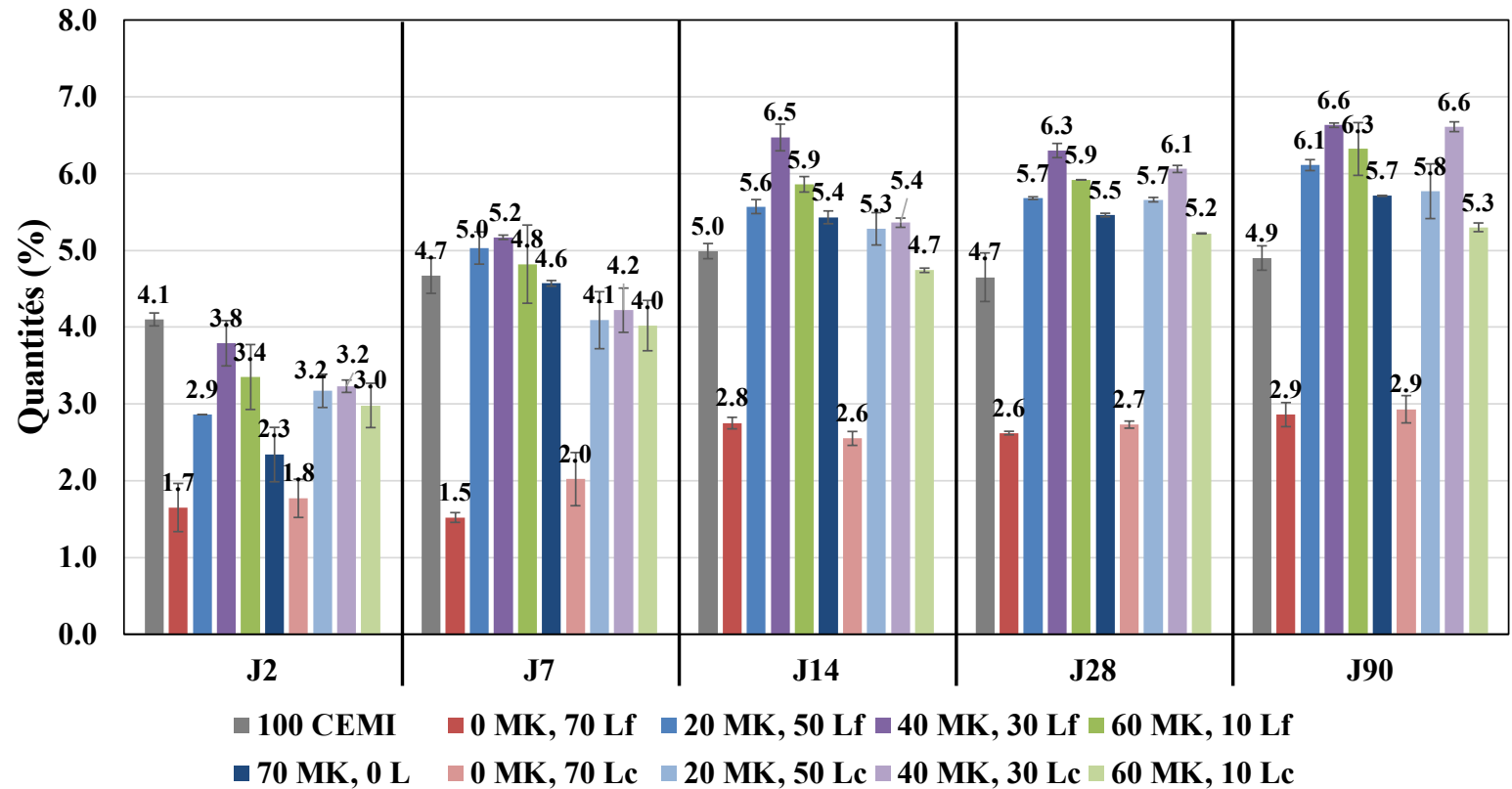
Jours	2	7	14
0 MK, 70 Lf	5,2	5,7	5,7
70 MK, 0 Lf	1,6	1,2	0,9
% Portlandite consommé	69,2	78,9	84,2

Entre 400 et 550°C : Décomposition de la Portlandite Ca(OH)_2

$$\text{Ca(OH)}_{2, \text{ mesurée}} = \% \text{eau}_{\text{Ca(OH)}_2} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}};$$

avec $M_{\text{Ca(OH)}_2} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ (K. Scrivener et al., 2016)

Pourcentages de l'eau liée des pâtes aux jours 2, 7, 14, 28 et 90



Effet de dilution dans les mélanges avec calcaire

Réaction pouzzolanique fabrique plus d'eau liée

Progression de l'hydratation et de la réaction pouzzolanique avec les additions de MK (jusqu'à 40%)

Portlandite se stabilise dans les mélanges ternaires à partir de 14 jours, les hydrates continuent à se former

Hypothèse : le MK prend le calcium des inter feuillettes des nouveaux CSH fabriqués (F. Zunino et al., 2022)

Entre 40 et 400°C : eau liée (I. Khaldi, 2023)

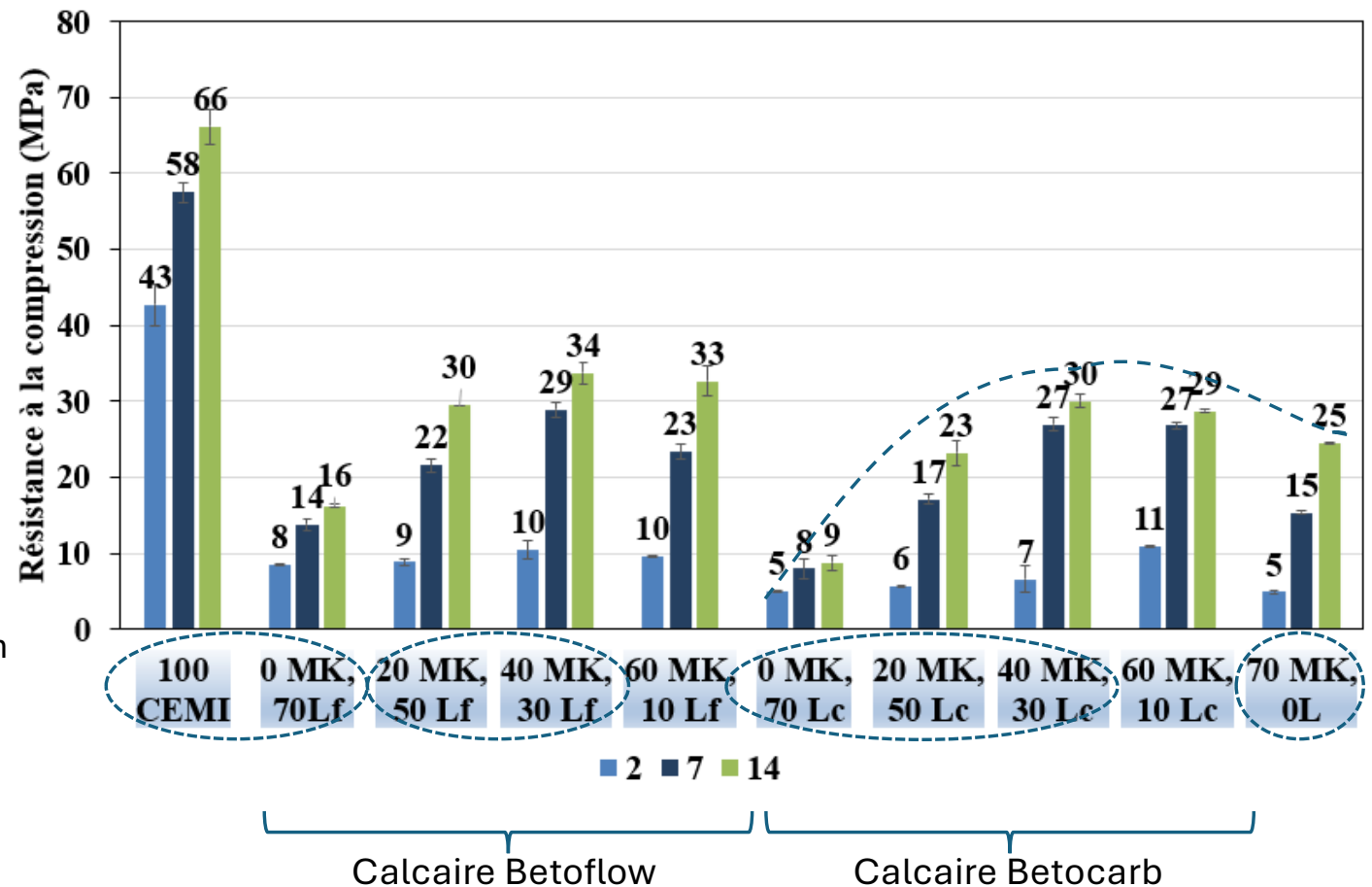
Résistance à la compression aux jours 2, 7 et 14

Mélanges ternaires fabriquent **plus d'eau liée** que la référence

mais leurs **résistances à la compression** restent **inférieures** à la référence

Explication possible : différentes natures de CSH et d'hydrates, formation de phases AFm, cortège anhydre, il reste une grande quantité de carbonates, quartz et clinker résiduel

Effet pessimum quand le % de substitution de MK augmente plus que 40%



Conclusions

- Action pouzzolanique **précoce** du MK
- Portlandite se stabilise dans les mélanges ternaires à partir de 14 jours, les hydrates continuent à se former : le MK prend le calcium des inter feuillettes des nouveaux CSH fabriqués (**hypothèse**)
- **Progression de l'hydratation et de la réaction pouzzolanique** des formulations avec les additions de MK jusqu'à 40% d'addition MK au-delà de laquelle la quantité de MK sera un obstacle

Analyse quantitative de la microstructure

- Formulations sélectionnées

100 CEM I	0 MK, 70 Lf	20 MK, 50 Lf	40 MK, 30 Lf
70 MK, 0 L	0 MK, 70 Lc	20 MK, 50 Lc	40 MK, 30 Lc



C2MA

Centre des Matériaux des Mines d'Alès

Merci pour votre attention



IMT Mines Alès
École Mines-Télécom



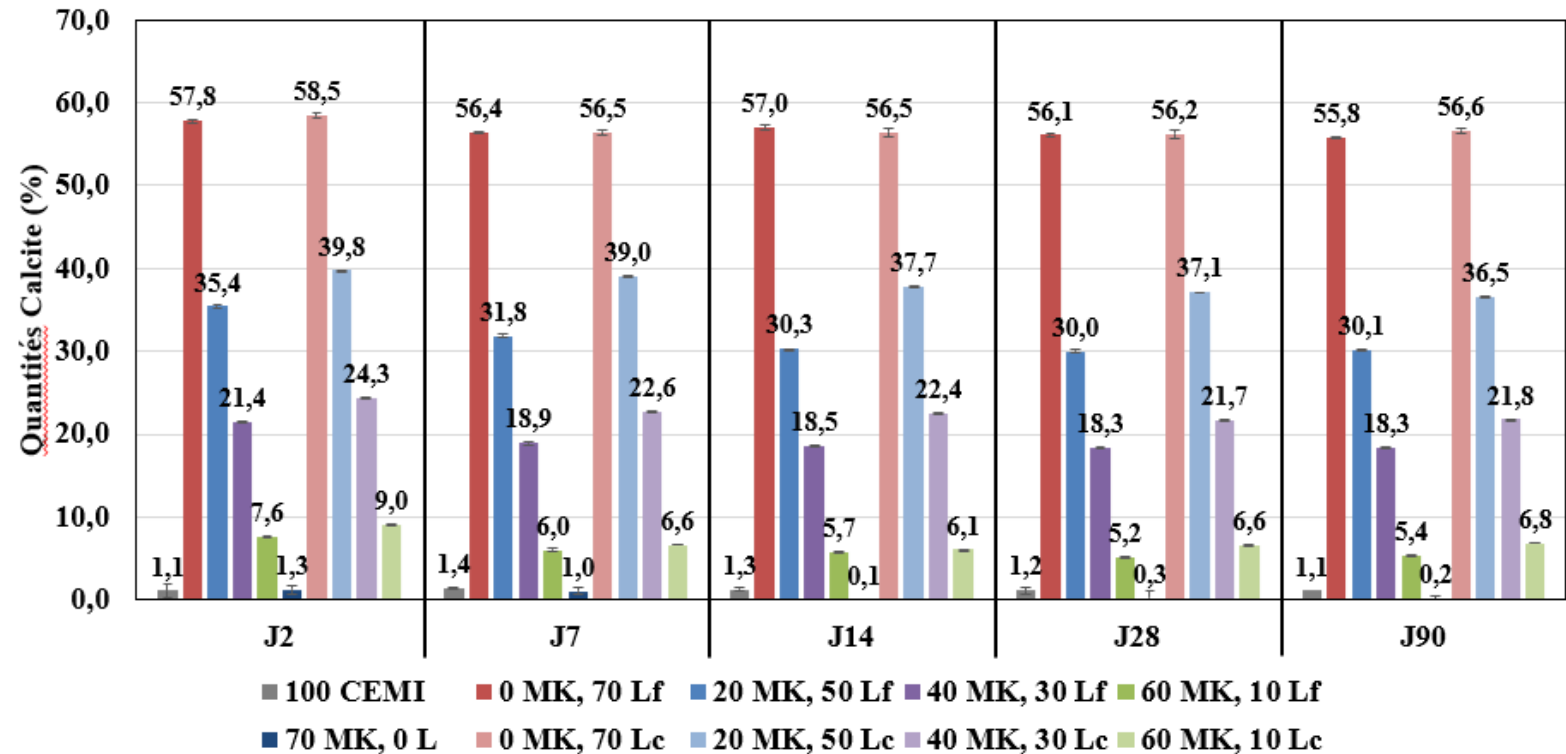
IMT Nord Europe
École Mines-Télécom
IMT-Université de Lille

Légère baisse de Calcite dans les formulations avec calcaire au fil du temps

Hypothèse : Formation de phases carboaluminates

Meilleure réactivité du calcaire Betoflow dans les mélanges ternaires comparé à Betocarb.

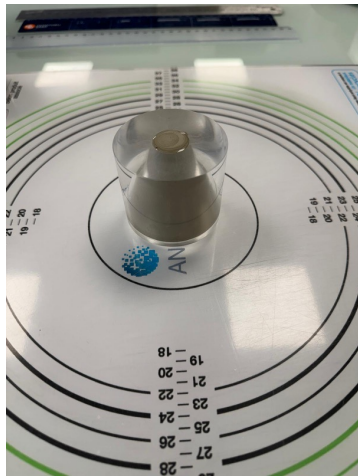
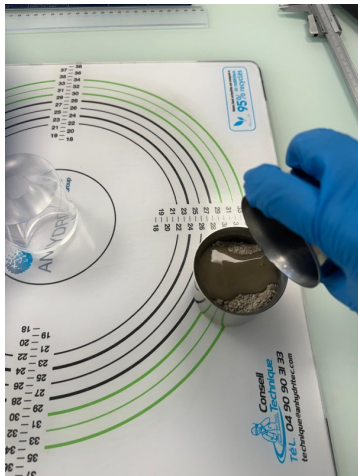
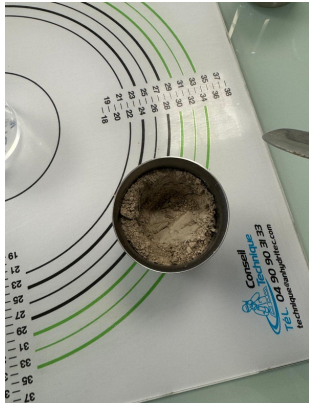
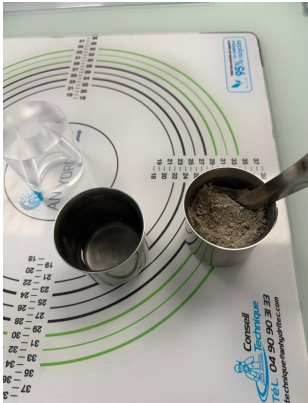
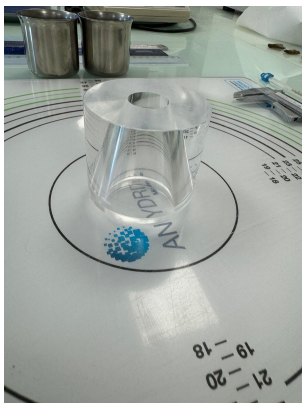
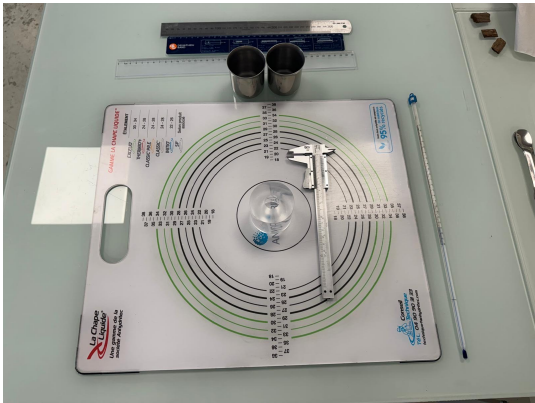
Pourcentages de Calcite CC des pâtes aux jours 2, 7, 14, 28 et 90

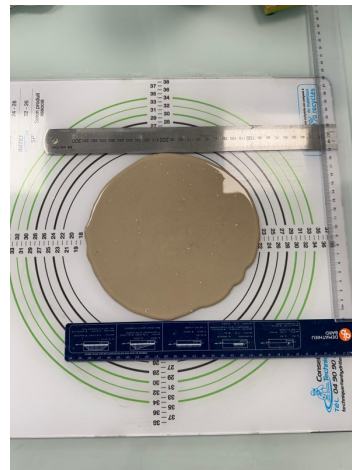
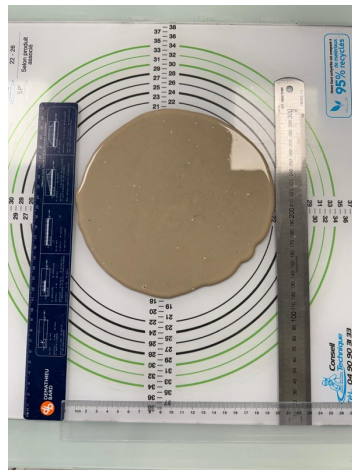
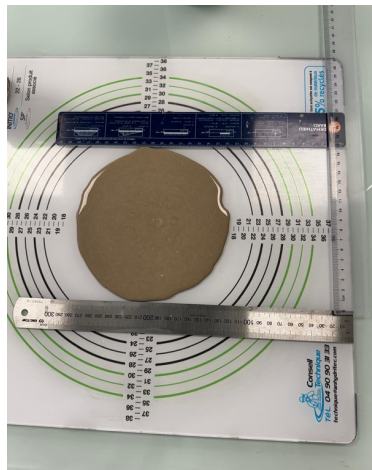
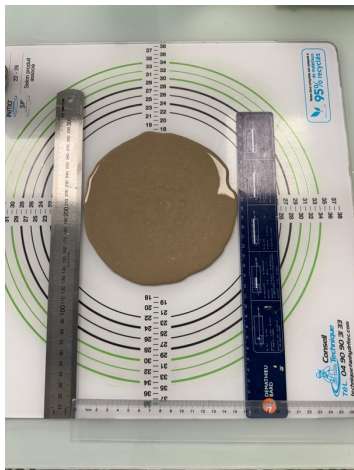
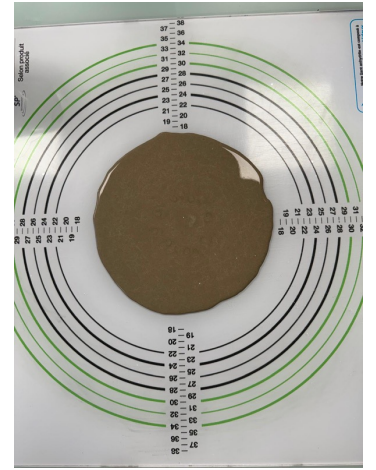
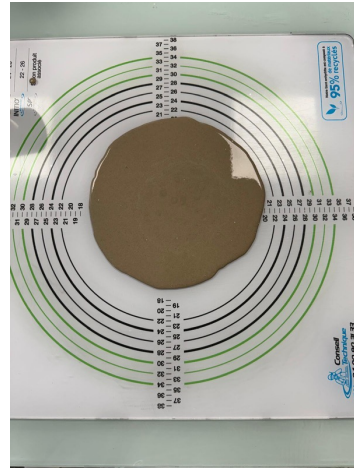
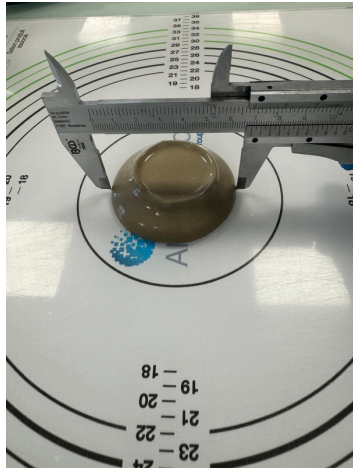
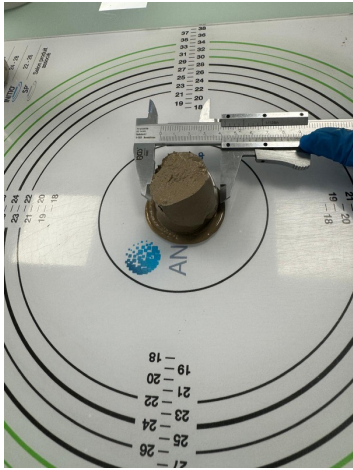


Entre 600 et 900°C : Décomposition de la Calcite CaCO_3 (K. Scrivener et al., 2016)

$$\text{CaCO}_3, \text{ mesurée} = \% \text{CO}_2 \text{ CaCO}_3 \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}}; \text{ avec } M_{\text{CaCO}_3} = 100 \text{ g.mol}^{-1} \text{ et } M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g.mol}^{-1}$$

Etalement au mini cône





Stockage Campagne 1

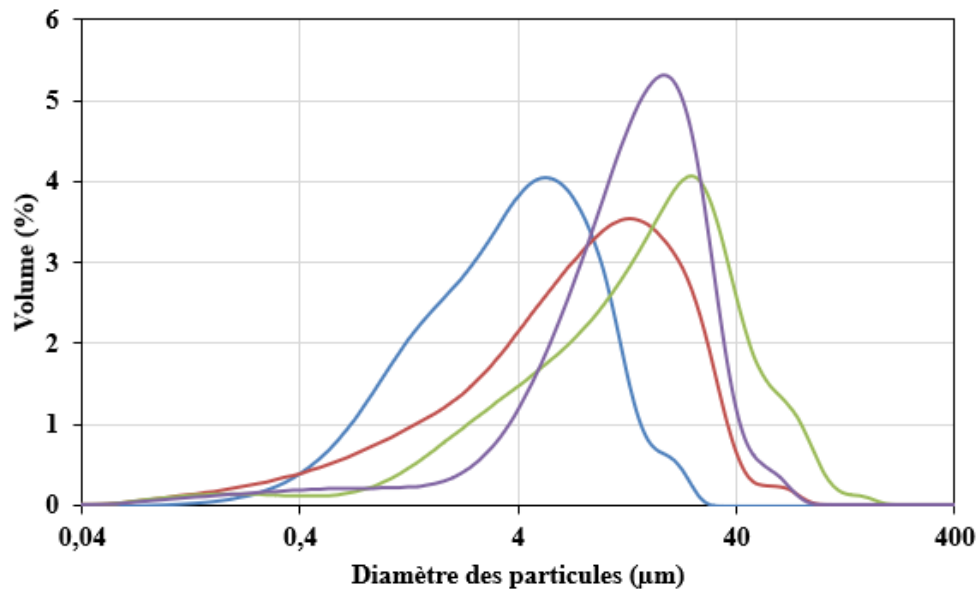


Stockage Campagne 2



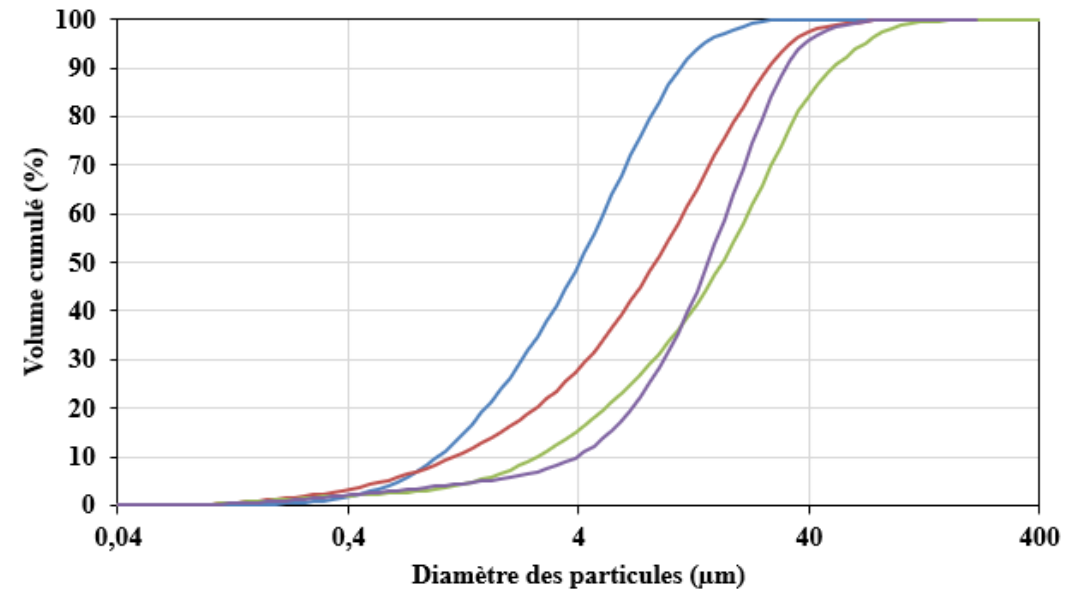
Granulométrie laser des poudres

Granulométrie Laser pour les calcaires, métakaolin et ciment



— Betoflow — Betocarb — MK — CEM I

Granulométrie Laser pour les calcaires, métakaolin et ciment (Volume cumulé)



— Betoflow — Betocarb — Métakaolin — CEM I

	Betoflow	Betocarb	MK	CEM I
d50	4,038	8,64	16,85	14,62

XRF des poudres

Parameter	Unit	Betoflow	Betocarb	MK	CEM I
SiO ₂	MA-%	< 0,11	< 0,11	70,08	20,14
Al ₂ O ₃	MA-%	< 0,11	< 0,11	24,17	4,31
Fe ₂ O ₃	MA-%	0,06	0,04	1,63	3,50
Cr ₂ O ₃	MA-%	< 0,003	< 0,003	0,011	0,015
MnO	MA-%	0,004	0,004	0,008	0,108
TiO ₂	MA-%	< 0,019	< 0,019	1,10	0,174
P ₂ O ₅	MA-%	< 0,017	< 0,017	0,038	0,209
CaO	MA-%	52,23	55,46	0,99	63,19
MgO	MA-%	2,90	0,49	0,14	1,65
K ₂ O	MA-%	< 0,03	< 0,03	0,16	1,05
Na ₂ O	MA-%	0,13	0,13	< 0,06	0,31
SO ₃	MA-%	0,07	0,04	< 0,04	3,50
LOI	MA-%	44,31	43,73	1,53	1,57
Sum	MA-%	99,81	99,90	99,86	99,72

% masse MK	53%
% masse Quartz	42%
% masse Fe ₂ O ₃	2%
% masse TiO ₂	1%
% masse LOI	2%
Total	99%

$$\% \text{ masse MK} = \frac{\% \text{ masse Al}_2\text{O}_3 \text{ (d'après XRF)}}{\text{Masse molaire Al}_2\text{O}_3 \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}} \times \text{Masse Molaire MK (g.mol}^{-1}\text{)}$$

$$\% \text{ masse Quartz} = \% \text{ Masse SiO}_2 \text{ (XRF)} - \frac{\% \text{ masse MK}}{\text{Masse molaire MK}} \times 2 \times \text{Masse Molaire SiO}_2$$