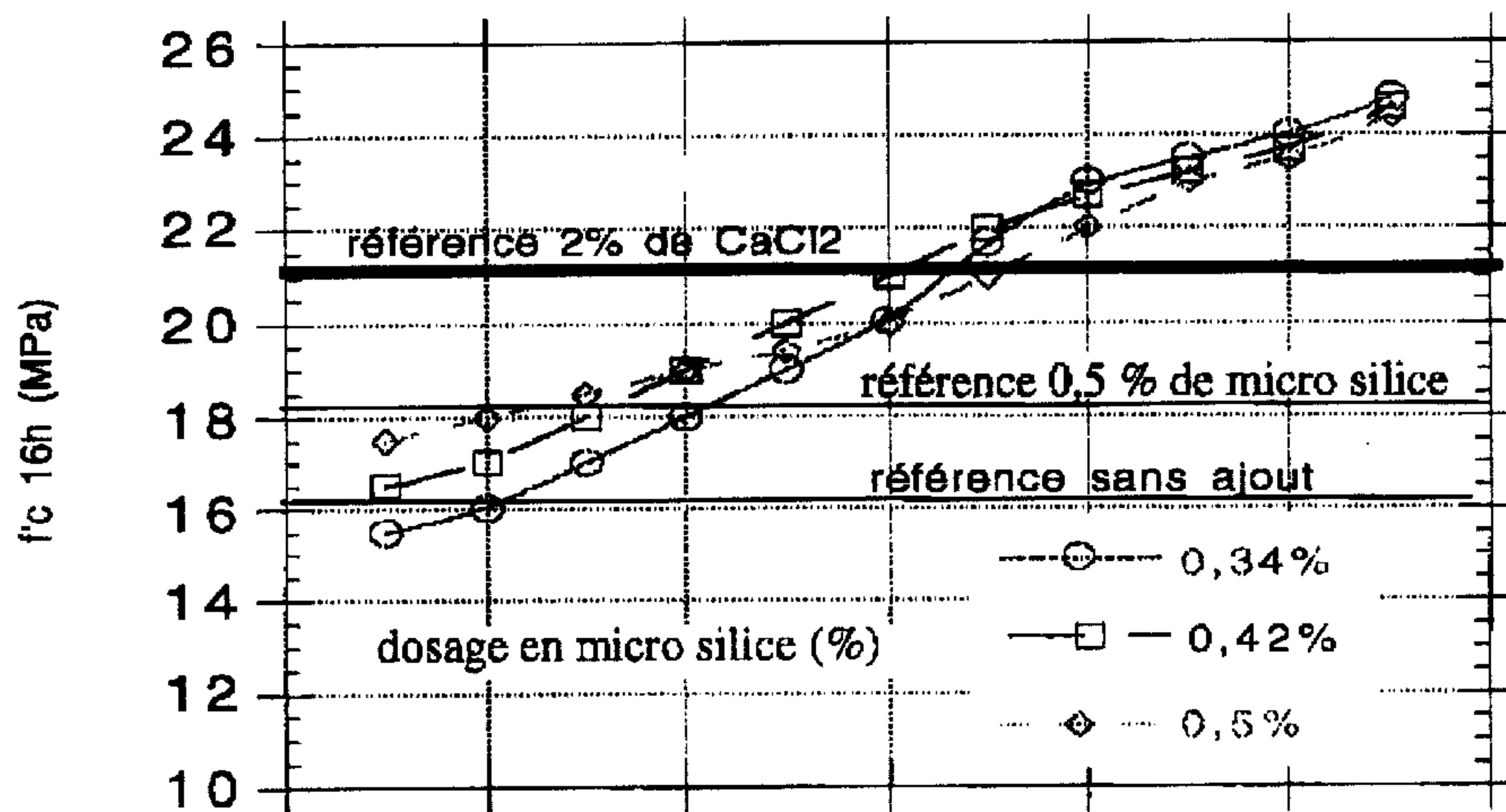




(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/07/31
(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1999/02/04
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/02/10
(30) Priorité/Priority: 1997/08/04 (2,208,275) CA

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C04B 24/04, C04B 22/06
(72) Inventeurs/Inventors:
ROUGERON, PASCAL, CA;
LAPLANTE, PIERRE, CA;
TAGNIT-HAMOU, AREZKI, CA;
VICHOT, ANGELIQUE, CA
(73) Propriétaire/Owner:
CIMENTS FRANCAIS, FR
(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : METHODE D'AMELIORATION DES RESISTANCES A COURT TERME DES BETONS
(54) Title: METHOD OF IMPROVING THE SHORT-TERM RESISTANCE OF CONCRETE



Analyse à affaissement constant de l'effet du formiate de sodium sur les résistances à la compression à 16h d'un mortier contenant de la microsilice

(57) Abrégé/Abstract:

De façon générale, l'invention porte sur un nouvel adjuvant, permettant l'augmentation des résistances à court terme des bétons. Cet adjuvant consiste en un mélange de proportions choisies de formiate de sodium et de microsilice. Cet adjuvant est introduit dans des dosages permettant l'augmentation des résistances à court terme (24 h) du béton. Le dosage de l'adjuvant comporte au moins 0,4% de microsilice et au moins 0,9% de formiate de sodium, pourcentages calculés sur le poids total du ciment. Il est noté des gains de résistance à 16 h variant de 25 à 40% en fonction du béton.

PRÉCIS DE LA DIVULGATION

De façon générale, l'invention porte sur un nouvel adjuvant, permettant l'augmentation des résistances à court terme des bétons. Cet adjuvant consiste en un mélange de proportions choisies de formiate de sodium et de microsilice. Cet adjuvant est introduit dans des dosages permettant l'augmentation des résistances à court terme (24 h) du béton. Le dosage de l'adjuvant comporte au moins 0,4% de microsilice et au moins 0,9% de formiate de sodium, pourcentages calculés sur le poids total du ciment. Il est noté des gains de résistance à 16 h variant de 25 à 40% en fonction du béton.

TITRE DE L'INVENTION

ADJUVANT AMÉLIORANT LA RÉSISTANCE À COURT TERME DES BÉTONS

5 **DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention a trait aux bétons de ciment Portland. Plus précisément, l'invention a trait aux adjuvants entrant dans la fabrication de bétons et en particulier aux adjuvants améliorant la résistance à court terme des bétons.

10 **ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE**

Le développement rapide des résistances en compression des bétons est recherché dans plusieurs applications du béton. Le facteur le plus important est l'accélération de la cadence de coffrage et décoffrage pour ainsi augmenter la rentabilité d'une production.

15

À cette fin, les adjuvants de béton les plus utilisés jusqu'à présent se basent sur des additifs minéraux ou chimiques.

Additifs minéraux

20 L'ouvrage de METHA, P.K. (1983), Concrete: Structure, Properties, and Materials, Prentice Hall, décrit l'existence de trois catégories d'additifs minéraux:

hydrauliques : réagissent avec l'eau pour former des hydrates;

pouzzolaniques : ajouts siliceux réagissant avec la chaux formée au cours de l'hydratation du ciment;

25

autres : classe regroupant entre autres les carbonates et les fines inertes.

L'effet des ajouts hydrauliques est en général très lent, i.e. de l'ordre de sept jours avant de déceler une résistance à la compression plus forte que pour un
30 béton de référence.

- 2 -

Tout comme les ajouts hydrauliques, l'action des ajouts pouzzolaniques sur l'hydratation du ciment est, en général, très lente. En effet, leur effet n'est sensible, en général, qu'à partir de sept jours d'hydratation (HJORTH, L. (1983), *Microsilica in Concrete* et BEEDLE (1989), *The Effect of Fine Pozzolanic and Other Particules on the Hydration of C₃S*, Advances in Cement Research, n°5, 3-8), voir aussi NELSON, J.A., YOUNG, F. (1977), *Additions of Colloidal Silicas and Silicas to Portland Cement*, Cement and Concrete Research, vol.7, pp. 277-282.

10 Cependant, parmi les ajouts pouzzolaniques, il est connu que les microsilices (diamètre inférieur à 0,1 μm) permettent une accélération de l'hydratation du ciment à court terme. Les taux de substitution utilisés pour la silice varient de 3% à 6,6%.

15 Quant aux autres ajouts, il est connu d'introduire dans le malaxage du béton des produits ultra-fins non réactifs ou de fines calcaires qui réagissent chimiquement. En particulier, les fines calcaires composées de carbonate de calcium à un taux de substitution de 20% réagissent avec le C₃A et en accélèrent l'hydratation.

20

Dans tous les cas, un trop grand surcroît d'ajouts solides cause une diminution de la maniabilité du béton à couler.

Additifs chimiques

25 Il est de même connu d'employer des agents chimiques en tant qu'accélérateurs de prise du béton:

- chlorures et nitrate de calcium,
- formiates de sodium et calcium,
- sels de lithium,
- 30 - triéthanolamine.

Un accélérateur classique et efficace est le chlorure de calcium. Il est un des accélérateurs les plus utilisés dans l'industrie du béton. Malheureusement, son utilisation pose des problèmes d'effets secondaires indésirables. En particulier, il accélère la corrosion des armatures. Ceci a nécessité l'établissement de normes d'utilisation qui restreignent le dosage en ions chlore (au plus, 2% de CaCl_2 en masse par rapport au poids de liant).

Le formiate de calcium, $\text{Ca}(\text{COOH})_2$ est également un accélérateur de prise efficace. Il est connu que l'addition de formiate de calcium ou sodium, permet de diminuer le temps nécessaire pour atteindre la prise finale de 2 à 3 heures. Le dosage optimal se situe généralement entre 2%-3%. Cependant, son effet dépend du type de ciment utilisé. En particulier les dosages en sulfates et C_3A conditionnent l'efficacité du formiate comme accélérateur. En fait, le rapport $\text{C}_3\text{A}/\text{SO}_3$ doit être supérieur à 4 pour que le formiate de calcium ait un effet accélérateur (GEBLER (1983), Evaluation of Calcium Formate and Sodium Formate as Accelerating Admixtures for Portland Cement Concrete, Journal of the American Concrete Institute, pp. 439-444).

La triéthanolamine est généralement efficace mais son prix est élevé. Les sels de lithium accélèrent la cinétique d'hydratation de certains ciments comme les ciments alumineux.

Mélanges d'additifs minéraux et chimiques

Il est connu, (*Alkali-Silicate Admixture for Cement Composites Incorporating Pozzolan or Blast Furnace Slag*, Cement and Concrete Research, vol.23, pp. 1215-1222. ZIVICA (1993)), de mélanger silicate, alcalis et pouzzolanes afin de réaliser un accélérateur. Il est aussi connu d'activer au silicate de sodium un laitier de haut fourneau afin d'obtenir un durcissement accéléré du béton.

Le brevet américain 4,373,956 présente un mélange d'additifs comprenant des composés alcalins ou alcalino-terreux ou sel d'ammonium d'acide thiocyanique

ainsi que alcanolamine, le tout dans des proportions choisies. Pour sa part, le brevet américain Reissue 35,194 présente aussi une combinaison semblable.

Cependant, aucun de ces additifs ou mélanges d'additifs ne permet d'obtenir une résistance à court terme souhaitée tout en maintenant un coût de fabrication raisonnable. Un besoin important demeure donc afin de répondre aux carences de l'art antérieur en présentant l'invention d'un nouvel additif ou mélange d'additifs permettant d'améliorer
10 sensiblement la résistance à court terme sans toutefois augmenter de façon déraisonnable les coûts de production du béton.

D'autres buts et objets de la présente invention deviendront apparents à la lecture de la description détaillée qui suit. Il importe de noter que cette description détaillée présente des incorporations et exemples préférentiels de l'invention et est fournie à titre d'illustration. Ceux spécialisés dans le domaine de l'invention pourront apporter plusieurs aménagements et
20 modifications à ces incorporations et exemples préférentiels sans toutefois dépasser le cadre de la présente invention.

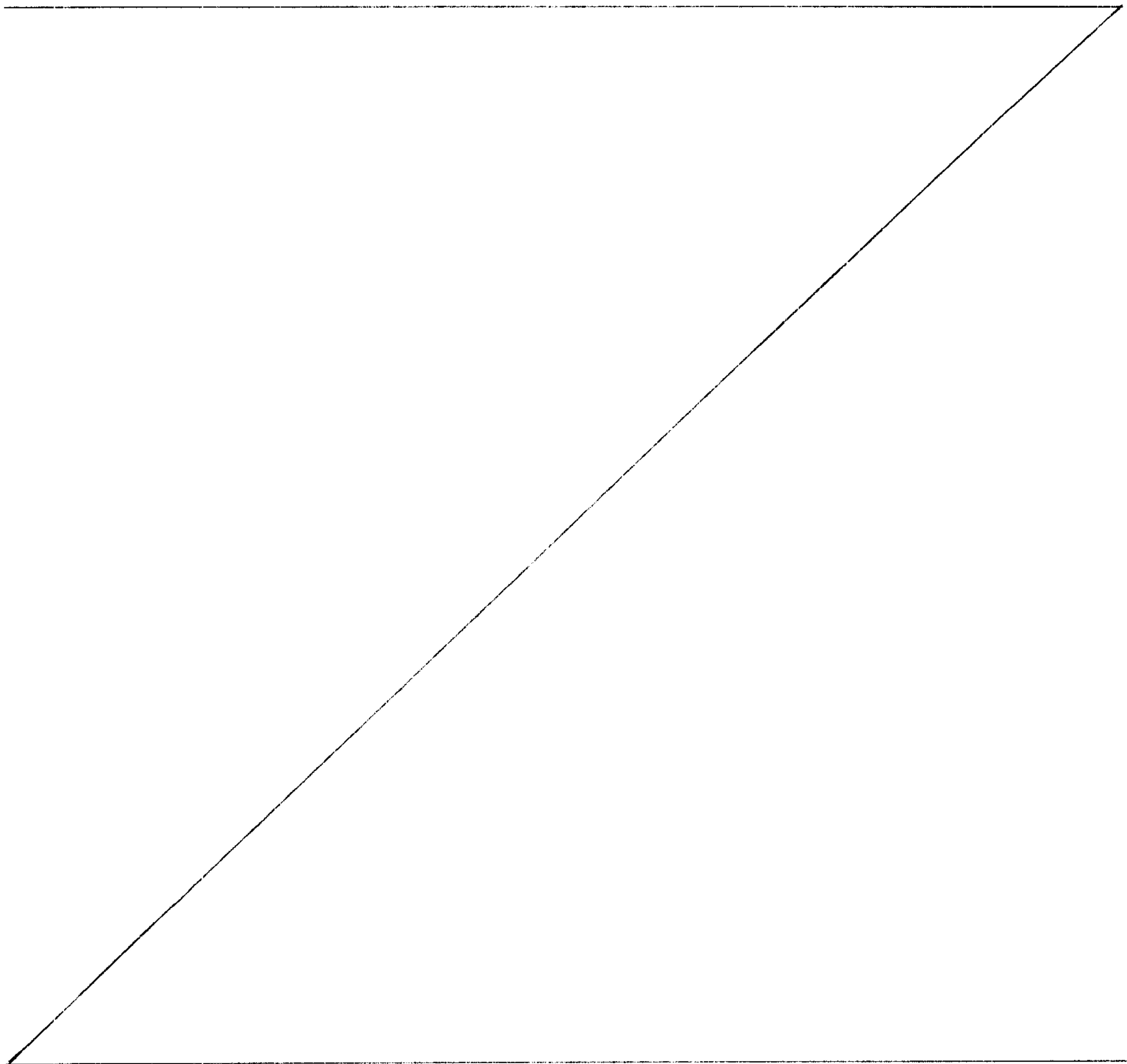
SOMMAIRE DE L'INVENTION

De façon générale, l'invention porte sur un nouvel adjuvant, permettant l'augmentation des résistances à court terme des bétons. Cet adjuvant consiste en un mélange de proportions choisies de formiate de sodium et de microsilice conférant un effet couplé et synergique

4a

supérieur aux caractéristiques de ces adjuvants lorsque utilisés seuls. Cet adjuvant combiné est introduit dans des dosages permettant l'augmentation des résistances à court terme (16 h à 24 h) du béton. Le dosage de l'adjuvant comporte au moins 0,4% de microsilice et d'au moins 0,9% de formiate de sodium, pourcentages calculés sur le poids total du ciment contenu dans le béton. Il est noté des gains de résistance à 16 h variant de 25 à 40% en fonction du béton.

10



Il est préférable selon la présente invention d'ajouter un superplastifiant dans le mélange de béton de façon à maintenir l'affaissement du béton frais au niveau de celui du béton non adjuvanté.

5 **BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES**

Figure 1. Analyse à affaissement constant de l'effet du formiate de sodium sur les résistances à la compression à 16 h d'un mortier contenant de la microsilice.

10 *Figure 2. Évolution, sur mortier de béton, de la demande en superplastifiant nécessaire pour atteindre un affaissement égal à celui de la référence sans ajout. Analyse faite avec 1% de formiate de sodium.*

Figure 3. Corrélation de l'évolution dans le temps de la rhéologie d'un béton et de son mortier associé.

15

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

La présente invention divulgue l'invention d'une combinaison d'adjuvants qui, lorsqu'ajoutée au béton lors du malaxage de ce dernier, permet d'améliorer ses résistances à jeune âge (24 h).

20

Le principe de l'invention est basé sur l'effet couplé et synergique de la microsilice et du formiate de sodium sur la cinétique d'hydratation du ciment. Cet effet synergique est plus élevé que l'effet de la microsilice et du formiate de sodium pris séparément.

25

Afin de valider la présente invention, plusieurs données expérimentales ont été recueillies. Ces données expérimentales confirment l'effet du dosage en formiate de sodium sur des mortiers de béton contenant divers dosages de silice pour une maniabilité constante et égale à celle de la référence sans ajout. Il est
30 constaté que l'ajout d'un superplastifiant lors du malaxage du béton évite la

perte d'affaissement de ce dernier, telle qu'elle est provoquée par la présence de silice.

- 5
- i. La description des compositions du béton et du mortier de référence telle qu'elle apparaît dans le tableau 1;
- ii. La corrélation entre l'affaissement du béton et celui du mortier qui est illustré par la figure 3;
- 10 iii. La composition du ciment utilisé lors des essais relatifs au tableau1 (en particulier la teneur C₃A qui est égale à 8%), qui est donnée dans le tableau 2

Tableau 1

COMPOSITIONS DU BÉTON ET DU MORTIER DE RÉFÉRENCE

15

	Beton (kg/m ³)	Mortier de béton (kg)
Ciment CPA-CEM I 52,5	350	350
Sable 0/1 (sec)	490	537
20 Sable ¼ (sec)	245	268
Gravillon 4/10 (sec)	375	0
Gravillon 10/20 (sec)	700	0
Eau Totale	185	160

Tableau 2

COMPOSITIONS DE BOGUE ET CHIMIQUE DU CIMENT UTILISÉ

5	Composition de Bogue	
	C ₃ A	8
	C ₃ S	67
	C ₂ S	8
10	C ₄ AF	11
	Composition chimique	
	SiO ₂	20,4
15	Al ₂ O ₃	5,3
	Fe ₂ O ₃	3,6
	TiO ₂	0,24
	CaO	64,5
	MgO	0,68
20	SO ₃	3,10
	K ₂ O	0,19
	Na ₂ O	0,01
	Perte au feu	1,9
25		
30		

Les variables étudiées étaient :

- i. élargir le domaine de variation du dosage en microsilice jusqu'à 1% de façon à ce qu'il y ait une bonne correspondance avec les données du tableau 3;
- 5 ii. exprimer le dosage en superplastifiant en %, à savoir 0,2 à 1%; et
- iii. préciser que les pourcentages sont relatifs à la masse de ciment.

Les bornes de variation des variables étudiées ont été fixées suite à quelques essais préliminaires. Les réponses enregistrées sont : (1) la résistance en
10 compression à 16 h (MPa) et (2) l'affaissement au cône modifié sur mortier (mm). La température de mûrissement est de 20°C.

Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.

15

Tableau 3

Résultats du plan d'expérience concernant l'étude de l'effet du formiate de sodium sur un mortier de béton contenant de la microsilice.

<i>N° essai</i>	<i>Microsilice (%)</i>	<i>Formiate (%)</i>	<i>Superplastifiant (g)</i>	<i>Affaissement (mm)</i>	<i>f'c* 16h (MPa)</i>
1	0,5	1	1	50	22,3
2	0,5	1	4	80	21,1
3	0,42	0,9	3,25	85	19,8
4	0,42	1,1	3,25	80	21,6
5	0,58	0,9	3,25	60	21,1
6	0,58	1,1	3,25	60	21,4
7	0,5	0,5	1,75	50	19,3
8	0,5	1,5	1,75	60	21,7
9	0,1	1	1,75	95	18,6
10	0,9	1	1,75	25	23,8
11	0,5	1	2,5	60	21,9
Réf.	0	0	0	80	16,1

f'c* : Résistance en compression
% en poids du ciment

20

L'analyse de ce plan d'expériences avec la contrainte d'affaissement constant compris entre 75 mm et 85 mm (affaissement de référence : 80 mm) est illustrée par la figure 1.

5

Cette étude confirme donc l'effet synergique du formiate de sodium et de la microsilice. En effet, l'ajout combiné de formiate et de microsilice engendre des gains de résistances supérieurs à ceux produits par l'ajout de silice seule. Les données révèlent que l'effet couplé et synergique est décelé lors d'une
10 combinaison de 0,9% ou plus de formiate de sodium et de 0,4% ou plus de microsilice. Préférentiellement, la combinaison d'adjuvants selon la présente invention sera d'environ 0,9% à 3% en formiate de sodium, préférentiellement 1% à 1,5%, et d'environ 0,4% à 6,6% en microsilice, préférentiellement 0,4% à 3% et plus préférentiellement de 0,4% à 1%, le tout préférentiellement accompagné d'un
15 superplastifiant en proportion d'environ 0,5% à 2% pour atteindre l'affaissement voulu.

En ce qui concerne les dosages en superplastifiant, on constate que l'utilisation de microsilice implique l'emploi de superplastifiant afin de respecter les normes
20 maximales d'affaissement (figure 2).

En conclusion, les mélanges étudiés permettent de dépasser les performances accélératrices de 2% de CaCl_2 à 16 h de mûrissement à 20°C.

25 Exemples

La présente invention est aussi illustrée à l'aide des exemples suivants:

Exemple 1

Étude du phénomène de couplage sur deux ciments contenant respectivement
30 5% et 11% de C_3A .

Tableau 4

Résistance à la compression sur mortier à 16 h (en MPa):
Étude de l'ajout de microsilice et de formiate de sodium
pour deux ciments contenant respectivement 5% et 11% de C₃A

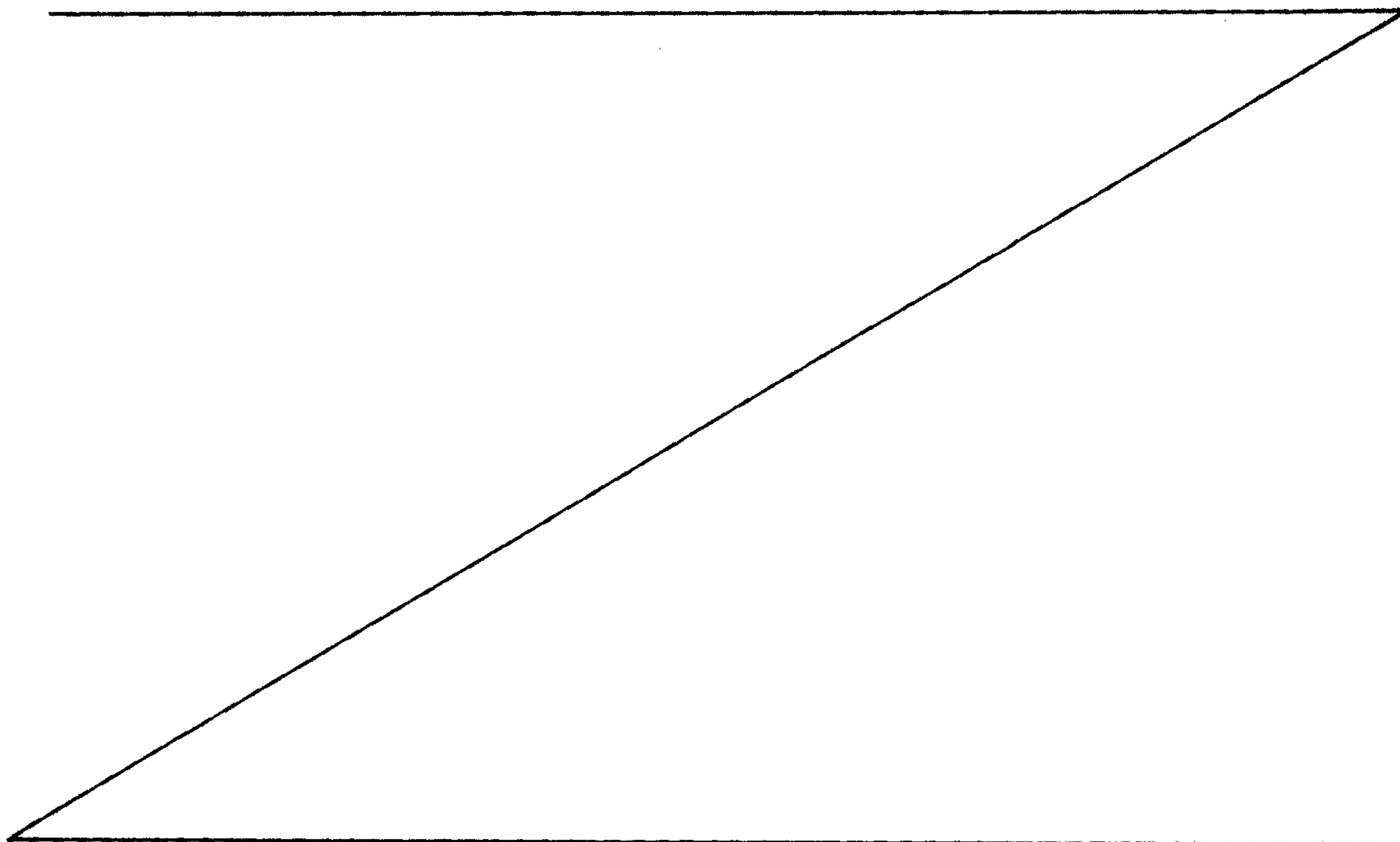
		Dosage en microsilice					
		0%			1%		
Dosage en formiate de sodium	0%	17,5	(11%*)	(0,4%)**	21,4	(11%*)	(1,75%**)
		9,1	(5%*)	(0%**)	11,6	(5%*)	(1,15%**)
	1%	18,1	(11%*)	(0,4%)**	22,5	(11%*)	(1,75%**)
		8,2	(5%*)	(0%**)	13,2	(5%*)	(1,15%**)

(* Teneur en C₃A du ciment utilisé)

(** Dosage en superplastifiant nécessaire pour atteindre un affaissement sur mortier de béton égal à 80 mm)

10

20



Étude du phénomène de couplage sur trois ciments contenant respectivement 5%, 11% et 8% de C₃A

Tableau 5

Résistance à la compression sur mortier à 16 h (en MPa):
Étude de l'effet synergique de l'ajout de microsilice et de formiate de sodium pour trois ciments contenant respectivement 5, 11 et 8% C₃A

% C ₃ A	% formiate	% silice	f'c (16 h)	Δ
5	0	0	9,1	0,0,
5	1	0	8,2	-0,9 } 1,6
5	0	1	11,6	2,5
5	1	1	13,2	4,1

10

soit 27% de synergie (19,1) ← synergie = 2,5

% C ₃ A	% formiate	% silice	f'c (16 h)	Δ
11	0	0	17,5	0,0,
11	1	0	18,1	-0,6 } 4,5
11	0	1	21,4	2,5
11	1	1	22,1	4,6

synergie = 0,1

11a

% C ₃ A	% formiate	% silice	f'c (16 h)	Δ
8	0	0,0	16,1	0,0,
8	1	0,0	16,7	0,6 } 2,6
8	0	1,5	18,1	2,0
8	1	1,5	20,0	3,9

synergie = 1,3

Commentaires sur les exemples

L'effet synergique est constaté qu'elle que soit la teneur en C₃A. Cependant, l'effet est plus marqué pour les faibles teneurs en C₃A. Il est constaté que l'ajout couplé de formiate de sodium et de silice permet des gains de résistance à la compression de l'ordre de 25% à 40% à 16 h de mûrissement.

Il est aussi constaté que la teneur plus élevée en C₃A du ciment utilisé nécessite un emploi plus élevé du superplastifiant pour atteindre un affaissement maximal de 80 mm.

Il va de soi que la présente demande peut recevoir aménagements et variantes sans pour autant sortir du cadre de la présente invention telle que décrite.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué, sont définies comme il suit:

1. Un adjuvant pour du béton contenant du ciment, ledit adjuvant comprenant du formiate de sodium et de la microsilice dans des proportions d'au moins 0,9% par poids total du ciment en ce qui concerne le formiate de sodium et d'au moins 0,4% par poids total du ciment en ce qui concerne la microsilice.
- 10 2. L'adjuvant pour béton de la revendication 1, comprenant également un superplastifiant présent dans une proportion d'au moins 0,5% par poids total du ciment.
3. L'adjuvant pour béton de l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, dans lequel les proportions de formiate de sodium sont entre 0,9% et 3% par poids total du ciment.
4. L'adjuvant pour béton de la revendication 3, dans lequel les proportions de formiate de sodium sont entre 0,9% et 1,5% par poids total du ciment.
- 20 5. L'adjuvant pour béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel les proportions de microsilice sont entre 0,4% et 6,6% par poids total du ciment.
6. L'adjuvant pour béton de la revendication 5, dans lequel les proportions de microsilice sont entre 0,4% et 3% par poids total du ciment.

7. L'adjuvant pour béton de la revendication 6, dans lequel les proportions de microsilice sont entre 0,4% et 1% par poids total du ciment.
8. L'adjuvant pour béton selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel les proportions de superplastifiant sont entre 0,5% et 2% par poids total du ciment.
9. Dans un procédé de fabrication d'un mélange de béton contenant du ciment, l'ajout en tant qu'adjuvant d'un
10 mélange de formiate de sodium et de microsilice dans des proportions d'au moins 0,9% par poids total du ciment en ce qui concerne le formiate de sodium et d'au moins 0,4% par poids total du ciment en ce qui concerne la microsilice.
10. Dans le procédé de fabrication de la revendication 9, l'ajout en tant qu'adjuvant d'un mélange de formiate de sodium et de microsilice dans des proportions de 0,9% à 1,5% par poids total du ciment en ce qui concerne le formiate de sodium et de 0,4% à 3% par poids total du ciment en ce qui concerne la microsilice.
- 20 11. Un mélange pour béton hydraulique comprenant du béton hydraulique contenant du ciment et des agrégats, dans lequel ledit mélange comprend en outre un adjuvant comprenant du formiate de sodium et de la microsilice dans des proportions d'au moins 0,9% par poids total du ciment en ce qui concerne le formiate de sodium et d'au moins 0,4% par poids total du ciment en ce qui concerne la microsilice.

12. Le mélange pour béton hydraulique de la revendication 11, comprenant également un superplastifiant présent dans une proportion d'au moins 0,5% par poids total du ciment.

13. Le mélange pour béton hydraulique selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, dans lequel les proportions de formiate de sodium sont entre 0,9% et les proportions de microsilice sont de 0,4% à 6,6% par poids total du ciment.

10 14. Un mélange pour béton comprenant du ciment, un agrégat et de l'eau ainsi qu'un adjuvant comprenant du formiate de sodium et de la microsilice dans des proportions d'au moins 0,9% par poids total du ciment en ce qui concerne le formiate de sodium et d'au moins 0,4% par poids total du ciment en ce qui concerne la microsilice.

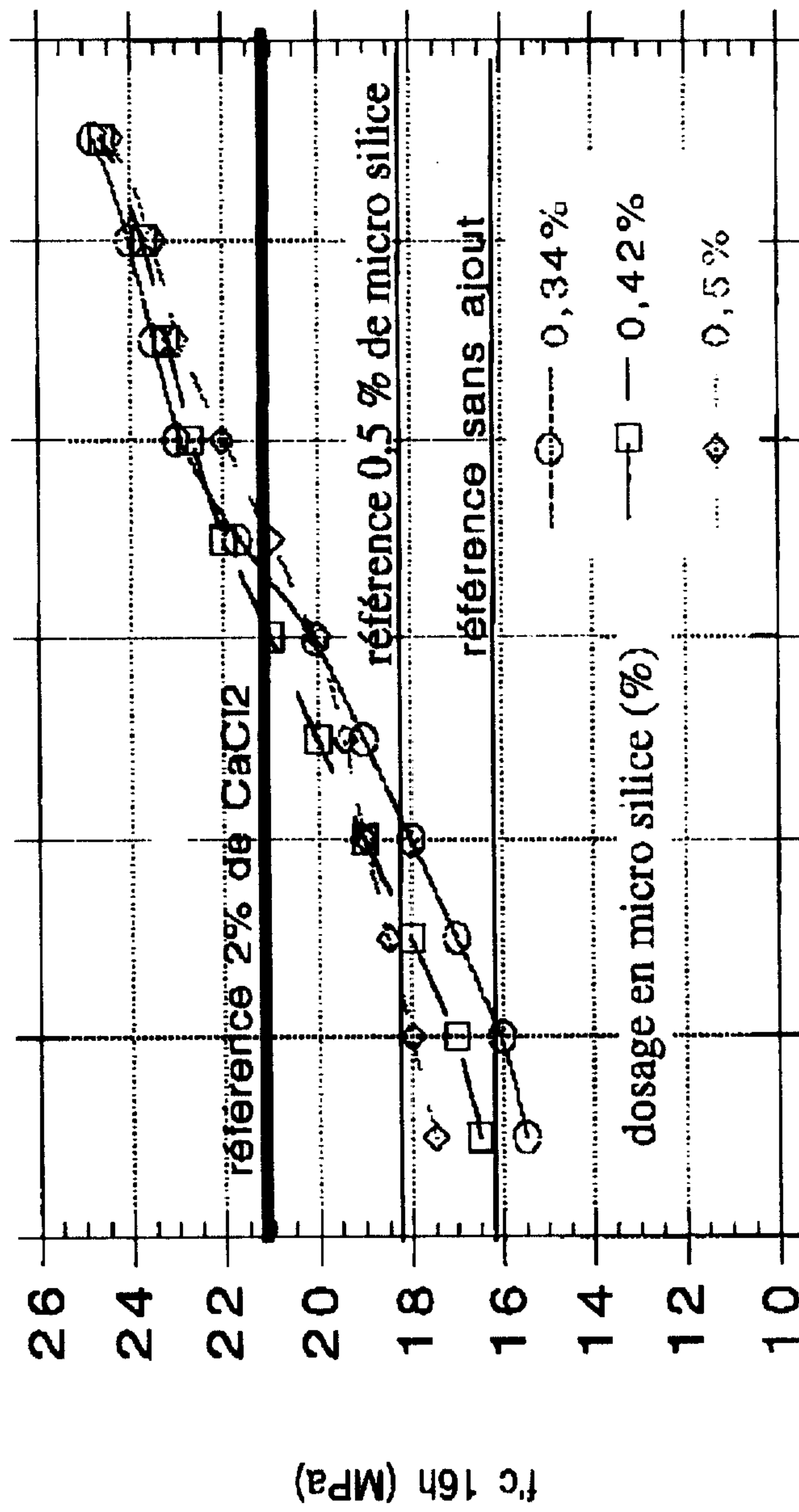


Figure 1. Analyse à affaissement constant de l'effet du formiate de sodium sur les résistances à la compression à 16h d'un mortier contenant de la microsilice

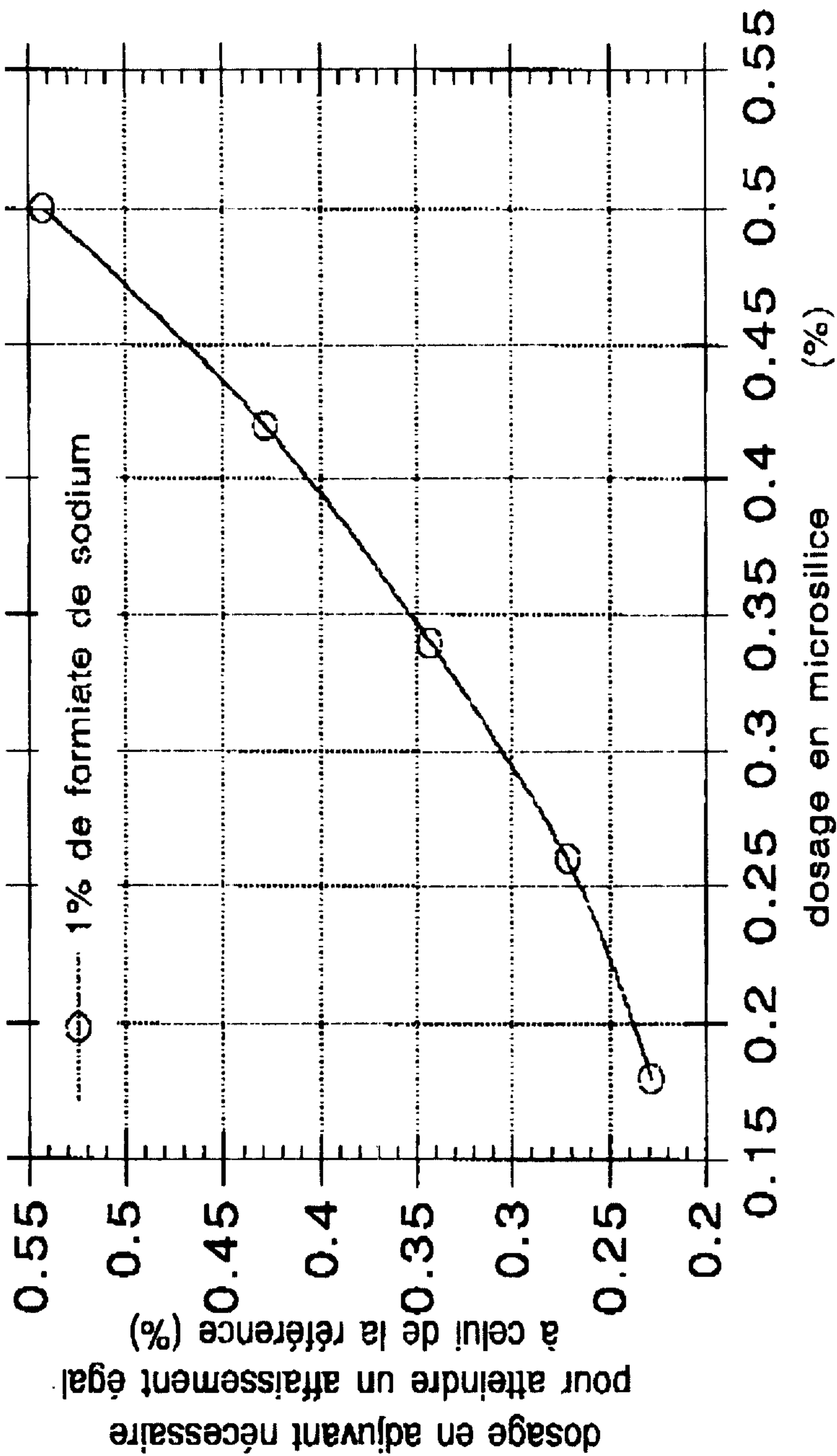


Figure 2.

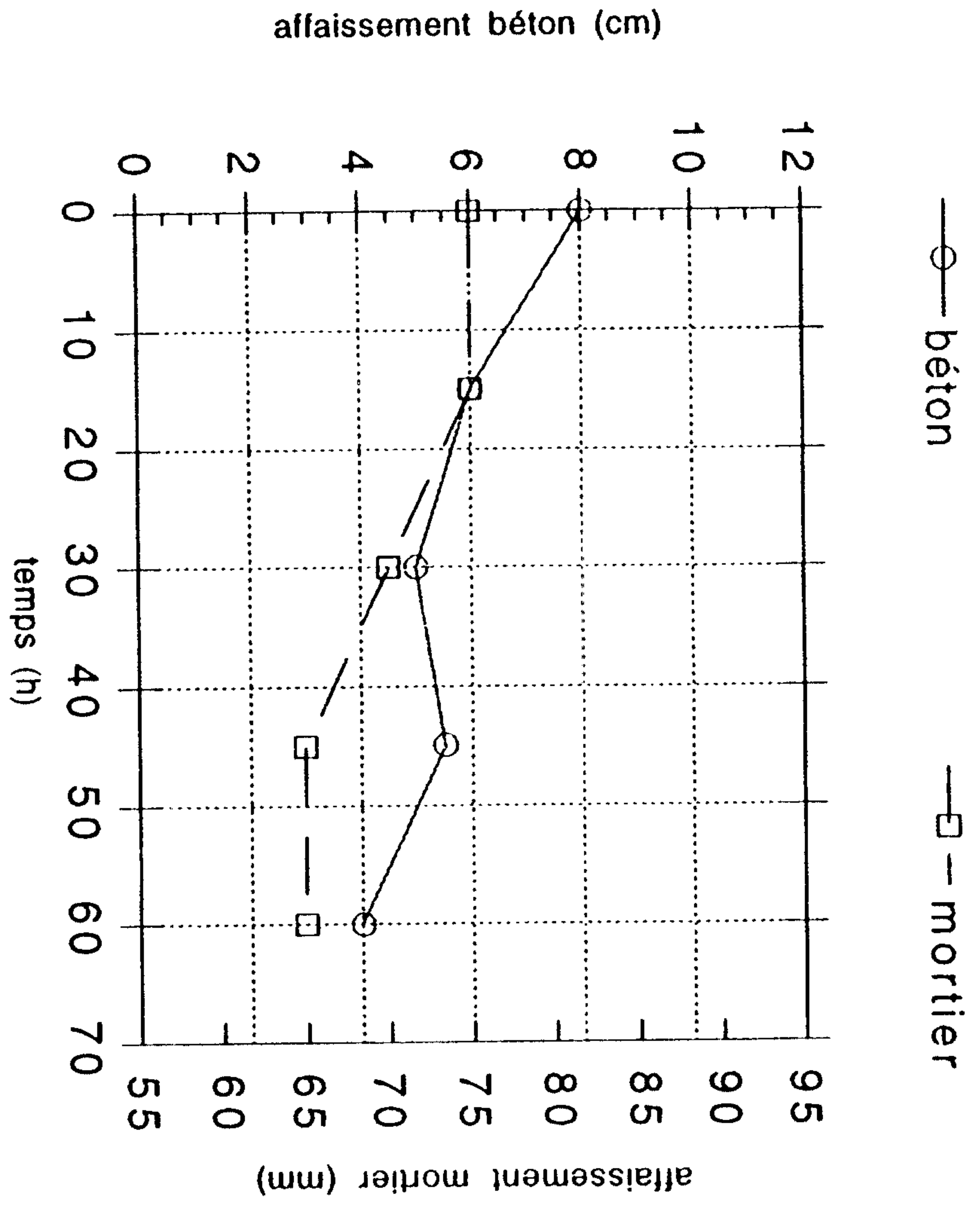
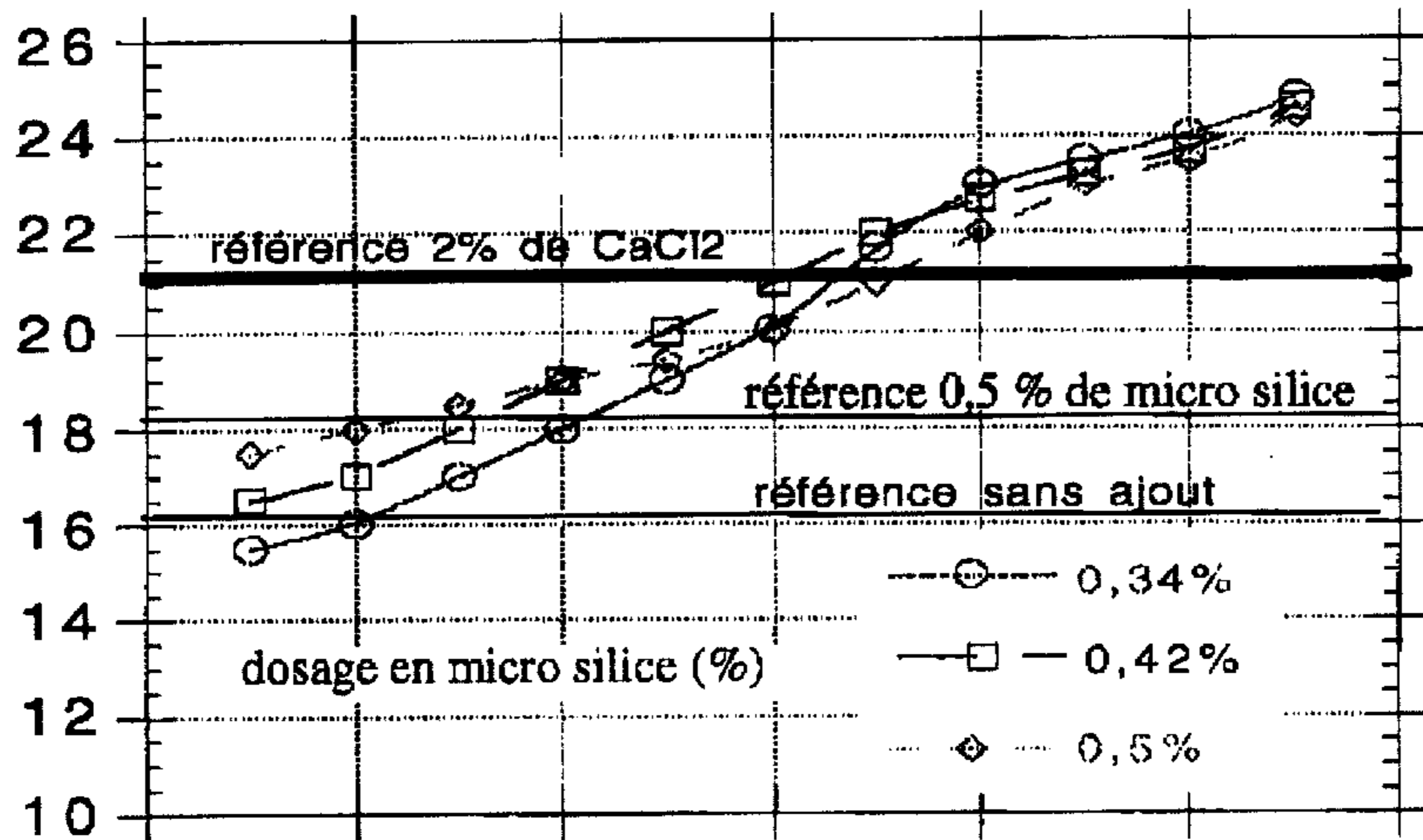


Figure 3. Corrélation de l'évolution dans le temps de la rhéologie d'un béton et de son mortier associé

f'c 16h (MPa)



Analyse à affaissement constant de l'effet du formiate de sodium sur les résistances à la compression à 16h d'un mortier contenant de la microsilice