

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 janvier 2018 (18.01.2018)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2018/011268 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C04B 28/08 (2006.01) C04B 7/52 (2006.01)
C04B 7/19 (2006.01)

SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2017/067555

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Date de dépôt international :
12 juillet 2017 (12.07.2017)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1656671 12 juillet 2016 (12.07.2016) FR

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(71) Déposant : HOLCIM TECHNOLOGY LTD [CH/CH] ;
Zürcherstrasse 156, CH-8645 JONA (CH).

(72) Inventeurs : DE LARRARD, François ; 9 rue Elie Métral,
69500 BRON (FR). MARTIN, Mylène ; 586 Route de la
Lombardière, 38200 LUZINAY (FR).

(74) Mandataire : REGIMBEAU ; 87 rue de Sèze, 69477
LYON CEDEX 06 (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,

(54) Title: CONCRETES FOR THE CONSTRUCTION OF SOLID STRUCTURES

(54) Titre : BETONS POUR LA CONSTRUCTION DE STRUCTURES MASSIVES

(57) Abstract: The present invention relates to a concrete for the construction of solid structures, based on aggregates and on a hydraulic composition comprising a hydraulic binder, characterized in that the hydraulic binder has a heat of hydration, measured according to the standard EN 196-9 of December 2010 on mortar, at 41 hours of less than 270 J/g, a compressive strength at 48 hours of greater than or equal to 10 MPa, measured according to the standard EN 196-1 of April 2006 on mortar, and in that the hydraulic binder comprises, as percentage by weight: - from 10 to 25% of a Portland cement having a Blaine specific surface area of greater than 5500 cm²/g, - from 40 to 90% of a slag having a Blaine specific surface area of greater than 5000 cm²/g, - optionally an addition of limestone, the sum of these percentages being from 80 to 100%, the C/K ratio, where C is the mass of total binder and K the amount by weight of Portland clinker, being greater than 4. The present invention also relates to the hydraulic composition and the hydraulic binder.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un béton pour la construction de structures massives, à base de granulats et d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique, caractérisé en ce que le liant hydraulique a une chaleur d'hydratation, mesurée selon la norme EN 196-9 de décembre 2010 sur mortier, à 41 heures inférieure à 270 J/g, une résistance à la compression à 48 heures supérieure ou égale à 10 MPa, mesurée selon la norme EN 196-1 d'avril 2006 sur mortier, et en ce que le liant hydraulique comprend en pourcentage en masse : - De 10 à 25% d'un ciment Portland ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5500 cm²/g - De 40 à 90% d'un laitier ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g - Eventuellement d'addition calcaire la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100% le rapport C/K, où C est la masse de liant total et K la quantité en masse de clinker Portland, étant supérieur à 4. La présente invention concerne également la composition hydraulique et le liant hydraulique.

WO 2018/011268 A1

BETONS POUR LA CONSTRUCTION DE STRUCTURES MASSIVES

DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention concerne des bétons pour la construction de structures massives.

5

ETAT DE LA TECHNIQUE

Lors de la fabrication de structures massives, encore appelées parties d'ouvrages massifs, telles que par exemple des piles d'ouvrages d'art, la chaleur dégagée par la réaction d'hydratation lors de la prise du béton crée un écart de température entre la surface de la structure et son cœur.

10

Lorsque cette structure est de taille courante, telle qu'un voile, cet écart de température est négligeable.

Par contre, lorsque cette structure est massive, la distance entre la surface de la structure et son cœur peut être telle que la différence de température devient importante.

15

On considère généralement que si cette différence de température, c'est-à-dire l'écart entre la température du béton lors de sa prise au cœur de la structure et à la surface de la structure, est supérieur à 20°C, le risque de fissuration est alors augmenté. Ces fissures résultent notamment des contraintes mécaniques subies par la dilatation thermique. Une température dépassant 65°C peut aussi être la cause de la formation différée d'ettringite, préjudiciable à la durabilité du matériau béton.

20

Pour la construction de structures massives, on utilise donc de manière usuelle des liants hydrauliques à faible chaleur d'hydratation. A titre d'exemple d'un tel liant, on peut citer le liant CEM III La Malle 42,5 N (répondant aux définitions de la norme EN 197-1, septembre 2011) comprenant à titre de liant hydraulique un mélange ciment Portland – laitier.

25

Toutefois, par rapport à un béton comprenant comme seul liant hydraulique un ciment Portland, les bétons utilisant des liants à faible chaleur d'hydratation développent également des propriétés de résistances mécaniques réduites, en particulier à jeune âge (16, 24 et 48 heures), tel que décrit par exemple dans Lea's Chemistry of Cement and Concrete.

30

Par ailleurs, les bétons autoplaçants, c'est-à-dire des bétons capables de s'écouler et de se mettre en place à l'état frais sous la seule action de la gravité, nécessitent un volume de pâte de ciment (ciment et eau) par mètre cube de béton relativement important. Lorsqu'un béton autoplaçant est utilisé pour la construction d'ouvrages massifs, l'utilisation de liants à faible

chaleur d'hydratation ne permet pas d'obtenir une différence de température inférieure à 20°C entre le cœur et la surface de l'ouvrage, ou une température inférieure 65°C dans le cœur de la structure.

Il subsiste donc un besoin de bétons fluides, voire autoplaçants, présentant un bon compromis entre la chaleur d'hydratation, les résistances mécaniques au jeune âge et les résistances mécaniques à 28 jours.

De manière surprenante, les inventeurs ont mis au point un nouveau liant hydraulique qui permet d'obtenir de tels bétons.

La demande FR 3 022 540 décrit des bétons à ultra haute performance à faible teneur en ciment. De tels bétons sont développés pour leurs propriétés ductiles et sont destinés à la construction de structures de taille courante, dans lesquelles l'écart de température entre la surface de la structure et son cœur est négligeable.

La demande US 2012/0234209 décrit un laitier broyé pouvant comprendre une faible quantité de clinker Portland. Cette demande ne suggère pas d'utilisation de ce liant hydraulique pour la construction de structures massives.

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention a pour premier objet un béton pour la construction de structures massives, à base de granulats et d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique, caractérisé en ce que le liant hydraulique a une chaleur d'hydratation, mesurée selon la norme EN 196-9 de décembre 2010 sur mortier, à 41 heures inférieure à 270 J/g, une résistance à la compression à 48 heures supérieure ou égale à 10 MPa, mesurée selon la norme EN 196-1 d'avril 2006 sur mortier, et en ce que le liant hydraulique comprend en pourcentage en masse :

- De 10 à 25% d'un ciment Portland ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5500 cm²/g,
 - De 40 à 90% d'un laitier de haut-fourneau ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g
 - Eventuellement d'addition calcaire
- la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100%
le rapport C/K, où C est la masse de liant total et K la quantité en masse de clinker Portland, étant supérieur à 4.

Avantageusement, le ciment Portland comprend, par rapport à son poids total, au moins 90% en masse de clinker Portland.

Dans le liant hydraulique, le rapport C/K est avantageusement supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 6,5.

5 Dans le liant hydraulique, le rapport C/K est avantageusement compris entre 4 et 8, avantageusement entre 6 et 8

Dans le liant hydraulique, le ciment est avantageusement un ciment CEM I.

Dans le liant hydraulique, le ciment comprend avantageusement en outre du sulfate de calcium.

10 Le liant hydraulique comprend avantageusement de 13 à 20% en masse de ciment Portland.

Dans le liant hydraulique, le ciment Portland a avantageusement une surface spécifique Blaine supérieure à 6500 cm²/g.

Le liant hydraulique comprend avantageusement de 45 à 85% en masse de laitier.

15 Le liant hydraulique comprend avantageusement de 0% à 40% en masse d'addition calcaire.

Le liant hydraulique comprend avantageusement en outre un accélérateur, tel qu'un sel de calcium.

20 Le béton selon l'invention utilise avantageusement un liant qui a une chaleur d'hydratation inférieure à 190 J/g à 41 heures lorsque mesuré selon les essais de chaleur d'hydratation tels que définis dans la norme ciment EN 196-9. Le béton est avantageusement auto-plaçant.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un béton selon l'invention dans la construction de structures massives, telles que des ouvrages d'art.

25 L'invention a également pour objet un pré-mélange comprenant en pourcentage en masse, de 40% à 85% du liant hydraulique selon l'invention et de 15% à 60% de sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.

L'invention a également pour objet une composition hydraulique comprenant dans un volume de 1 m³ hors air occlus et hors fibres :

- 30
- de 150 à 180 litres d'eau;
 - au moins 300 kg de liant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 9;
 - au moins 700 kg de sable ;

- au moins 1 000 kg de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm
- la somme des volumes de ces 4 composants étant comprise de 950 à 1000 litres.

L'invention a également pour objet un liant hydraulique comprenant, en pourcentage en

5 masse :

- De 10 à 25% d'un ciment Portland ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5500 cm²/g,
- De 40 à 90% d'un laitier ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g
- Eventuellement du calcaire,

10 la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100%,
le rapport C/K, où C est la masse de liant total et K la quantité en masse de clinker Portland, étant supérieur à 4.

Ce liant hydraulique a une chaleur d'hydratation, mesurée selon la norme EN 196-9 de décembre 2010 sur mortier, à 41 heures inférieure à 270 J/g.

15 Ce liant hydraulique a une résistance à la compression à 48 heures, mesurée selon la norme EN 196-1 d'avril 2006, sur mortier supérieure ou égale à 10 MPa.

Avantageusement, le ciment Portland comprend, par rapport à son poids total, au moins 90% en masse de clinker Portland.

20 DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

Un liant hydraulique est un matériau qui prend et durcit par hydratation.

La prise est généralement le passage à l'état solide d'un liant hydraulique par réaction d'hydratation. La prise est généralement suivie par une période de durcissement.

Le durcissement est généralement l'acquisition des résistances mécaniques d'un liant

25 hydraulique. Le durcissement a généralement lieu après la fin de la prise.

Le liant hydraulique selon l'invention comprend un ciment Portland. Le ciment Portland au sens de l'invention incorpore un clinker Portland, en particulier au moins 90% en masse par rapport au poids de ciment Portland. Il peut également être envisagé d'utiliser un clinker Portland broyé à titre de ciment Portland, à condition d'ajouter en outre du sulfate de calcium, tel que du

30 gypse ou de l'anhydrite.

Les ciments Portland préférés sont ceux tels que définis dans la norme européenne NF EN 197-1 d'avril 2016 et ceux décrits dans la norme ASTM C150-12, plus préférentiellement ce sont les ciments CEM I.

5 De préférence, le ciment Portland convenant pour être utilisé selon la présente invention a une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à 5500 cm²/g, plus préférentiellement supérieure ou égale à 6500 cm²/g.

Le ciment Portland pouvant être utilisé selon la présente invention peut être broyé et/ou séparé (par un séparateur dynamique) afin d'obtenir un ciment ayant une surface spécifique
10 Blaine supérieure ou égale à 5500 cm²/g. Ce ciment peut être qualifié d'ultrafin. Le ciment peut par exemple être broyé selon 2 méthodes.

Selon une première méthode, le ciment ou le clinker peut être broyé jusqu'à une surface spécifique Blaine de 5500 à 9500 cm²/g. Un séparateur de haute efficacité, de deuxième génération ou de troisième génération, ou un séparateur de très haute efficacité, peut être utilisé
15 dans cette première étape pour séparer le ciment ayant la finesse désirée et écarter le ciment n'ayant pas la finesse désirée. Ce ciment est alors renvoyé dans le broyeur.

Selon une deuxième méthode, un ciment Portland peut passer dans un séparateur de très haute efficacité, dit THF (très haute finesse), afin de séparer les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à la finesse cible (la finesse cible étant supérieure
20 à 5500 cm²/g) et les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine inférieure à la finesse cible. Les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à la finesse cible peuvent être utilisées telles quelles. Les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine inférieure à la finesse cible peuvent être écartées ou broyées séparément jusqu'à l'obtention de la surface spécifique Blaine souhaitée. Les broyeurs qui peuvent être
25 utilisés dans les deux méthodes sont par exemple un broyeur à boulets, un broyeur vertical, une presse à rouleaux, un broyeur horizontal (par exemple de type Horomill®) ou un broyeur vertical agité (par exemple de type Tower Mill).

Le liant hydraulique comprend avantageusement de 10 à 25% en masse, par rapport à la masse totale du liant, dudit ciment Portland, plus avantageusement de 13 à 20% en masse.

30

Le liant hydraulique selon l'invention comprend un laitier.

Toutes les qualités de laitier de haut fourneau sont utilisables pour composer un ciment au laitier.

Typiquement, ces laitiers de haut fourneau sont constitués d'au moins 80% en masse par rapport à la masse totale du laitier d'une phase vitreuse.

- 5 Les constituants chimiques principaux de ces laitiers ainsi que leurs proportions en pourcent en masse par rapport à la masse totale du laitier sont indiqués ci-après :

	SiO ₂	28 à 40%
	CaO	31 à 47%
	Al ₂ O ₃	9 à 17%
10	MgO	0 à 16%
	TiO ₂	0 à 12%

Les teneurs des différents constituants peuvent être ajustées en mélangeant plusieurs laitiers de haut fourneau.

- 15 Les laitiers de haut fourneau peuvent être plus ou moins réactifs. Cette réactivité est caractérisée par l'indice d'hydraulicité HI (Hydraulic Index) défini par la formule :

$$HI = (CaO + MgO + Al_2O_3) / (SiO_2)$$

qui permet un classement selon le degré de réactivité.

- 20 L'Indice d'hydraulicité a été présenté, au même titre que plusieurs autres indices de réactivité des laitiers dans les publications de H. G. Smolczyk au Congrès International de la Chimie des ciments à Paris 1980, Vol 1. Thème 3.

Typiquement, les laitiers de haut fourneau ont un Indice d'hydraulicité HI de 1,22 à 2.

Selon l'invention, les laitiers sont broyés selon les procédés connus de l'homme de l'art.

- 25 Les laitiers ont avantageusement une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g, plus avantageusement comprise entre 5000 cm²/g et 8000 cm²/g.

Le liant hydraulique comprend avantageusement de 40 à 90% en masse, par rapport à la masse totale du liant, dudit laitier, plus avantageusement de 45 à 85% en masse.

Le liant hydraulique peut également comprendre d'autres additions minérales.

- 30 Les additions minérales sont, par exemple, des pouzzolanes (par exemple telles que définies dans la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.3), des cendres volantes (par exemple telles que définies dans la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.4),

des schistes calcinés (par exemple tels que définis dans la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.5), des matériaux à base de carbonate de calcium, par exemple du calcaire (par exemple tel que défini dans la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.6), des fumées de silice (par exemple telles que définies dans la norme NF EN 197-1 de février 2001, paragraphe 5.2.7), des métakaolins ou leurs mélanges.

Il est entendu que remplacer une partie du clinker par une addition minérale permet de réduire les émissions de dioxyde de carbone (produites lors de la fabrication du clinker) par diminution de la quantité de clinker.

Dans une variante avantageuse, le liant selon l'invention comprend une addition minérale à base de carbonate de calcium, de laitier de haut fourneau, de pouzzolanes naturelles, de schiste calciné, ou de leurs mélanges.

Dans une variante encore plus avantageuse, les additions minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium, le laitier de haut fourneau, ou leur mélange.

Dans cette variante, le liant peut comprendre jusqu'à 40% en masse, par rapport à la masse totale du liant, d'additions minérales à base de carbonate de calcium.

Le liant comprend avantageusement de 0 à 40% en masse d'additions minérales à base de carbonate de calcium, plus avantageusement de 0 à 30% en masse, encore plus avantageusement de 0 à 20% en masse.

Le liant comprend avantageusement de 40 à 85% en masse d'additions minérales plus avantageusement de 40 à 85% en masse, encore plus avantageusement de 60 à 85% en masse. Ces additions minérales comprennent au moins un laitier et éventuellement une addition minérale à base de carbonate de calcium, de pouzzolanes naturelles, de schiste calciné, ou de leurs mélanges. Ces additions minérales comprennent avantageusement au moins un laitier et éventuellement une addition minérale à base de carbonate de calcium.

Le matériau à base de carbonate de calcium est avantageusement du calcaire tel que défini dans la norme EN 197-1, septembre 2011.

Le rapport C/K où C est la quantité en masse de liant total et K est la quantité en masse de clinker, est supérieur à 4.

C est la quantité de liant total, c'est-à-dire la quantité de clinker Portland, de sulfate de calcium, et des additions minérales tels que définis précédemment.

K est la quantité en masse de clinker Portland.

Le rapport C/K est supérieur ou égal à 4, avantageusement supérieur ou égal à 6, plus avantageusement supérieur ou égal à 6,5. Le rapport C/K est avantageusement compris entre 4 et 8, avantageusement entre 6 et 8, plus avantageusement entre 6,5 et 7,5.

5 Le liant hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre du sulfate de calcium.

De préférence, le liant hydraulique selon l'invention comprend en outre de 0,01 à 8% de sulfate de calcium, exprimé en pourcentage en masse par rapport au liant.

Le sulfate de calcium utilisé selon la présente invention inclut le gypse (sulfate de calcium dihydraté, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), le semi-hydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), l'anhydrite (sulfate de calcium anhydre, CaSO_4) ou un de leurs mélanges. Le gypse et l'anhydrite existent à l'état naturel. Il est également possible d'utiliser un sulfate de calcium qui est un sous-produit de certains procédés industriels.

Le sulfate de calcium est avantageusement l'anhydrite.

De préférence, lorsque la finesse du ciment augmente, il est possible d'adapter également la quantité de sulfate de calcium pour obtenir des résistances mécaniques optimales. L'homme du métier saura de par ses connaissances optimiser la quantité de sulfate de calcium en utilisant des méthodes connues.

De préférence, le liant selon la présente invention comprend un accélérateur de prise.

20 Selon une variante, l'accélérateur peut être choisi parmi les accélérateurs connus, par exemple les sels de calcium ou de sodium, et en particulier le chlorure de calcium ou de sodium, le nitrate de calcium ou de sodium, le nitrite de calcium ou de sodium, le thiocyanate de calcium ou de sodium. De préférence, la quantité de sel de calcium, en particulier le chlorure de sodium ou de calcium, est inférieure ou égale à 1% en masse par rapport à la masse totale du liant.

25

La somme des pourcentages massiques ciment Portland, laitier, éventuellement matériau à base de carbonate de calcium et éventuellement sulfate de calcium est comprise de 80 à 100%, avantageusement de 90 à 100%, plus avantageusement de 95 à 100%, encore plus avantageusement de 99% à 100%.

30

L'invention a également pour objet un pré-mélange qui comprend en pourcentage en masse, au de 40% à 85% du liant hydraulique tel que décrit précédemment et de 15% à 60% de sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.

5 L'invention a également pour objet des compositions hydrauliques obtenues par mélange d'un liant tel que décrit précédemment et de l'eau.

Les compositions hydrauliques selon l'invention incluent à la fois les compositions à l'état frais et à l'état durci, par exemple un coulis de ciment, un mortier ou un béton.

10 La composition peut également comprendre un adjuvant, par exemple un de ceux décrits dans les normes EN 934-2 de septembre 2002, EN 934-3 de novembre 2009 ou EN 934-4 d'août 2009.

15 L'invention a également pour objet un mélange qui comprend en pourcentage en masse, au de 10% à 25% du liant hydraulique tel que décrit précédemment, de 15% à 45% de sable, de 15% à 45% de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.

La composition hydraulique à l'état frais comprend avantageusement dans un volume de 1 m³ hors air occlus et hors fibres :

- de 150 à 180 litres d'eau;
- au moins 300 kg de liants tel que décrit précédemment ;
- 20 - au moins 700 kg de sable ;
- au moins 1 000 kg de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm ;

la somme des volumes de ces 4 composants étant comprise de 950 à 1000 litres.

25 De préférence, les compositions hydrauliques selon l'invention comprennent également un adjuvant pour composition hydraulique, par exemple un accélérateur, un agent entraîneur d'air, un agent viscosant, un retardateur, un inertant des argiles, un plastifiant et/ou un superplastifiant.

30 L'invention a également pour objet des bétons pour la construction de structures massives, selon l'invention ou obtenus à partir d'un liant selon l'invention, qui est caractérisé par une chaleur d'hydratation à 41 heures sur mortier inférieure à 270 J/g. Le liant a une résistance à la compression à 48 heures sur mortier supérieure ou égale à 10 MPa mesurés.

La chaleur d'hydratation, sur mortier est mesurée sur mortier selon la norme EN 196-9 de décembre 2010.

La résistance à la compression est mesurée sur mortier selon la norme EN 196-1 d'avril 2006.

Les mortiers sont des compositions cimentaires dans lesquelles le diamètre du plus gros granulat est au maximum de 4 mm. Pour ces compositions, le rapport poids/poids, liant
5 hydraulique / granulat, est généralement compris entre 1/4 et 1/2.

Par le terme « béton », on englobera les bétons et les mortiers.

Avantageusement, le liant de l'invention a une chaleur d'hydratation mesurée sur mortier inférieure à 240 J/g à 41h, plus avantageusement inférieure à 210 J/g à 41 heures, encore plus avantageusement inférieure à 190 J/g à 41 heures.

10 Pour qu'un liant soit considéré à faible chaleur d'hydratation, il ne doit pas dépasser 270 J/g à 41 heures, qui sont déterminés selon la norme EN 196-9 (Mesure de la chaleur d'hydratation du ciment – Méthode semi-adiabatique) et l'amendement A1 de la norme NF EN 197-1 (Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants). La répétabilité donnée par la norme est de 14 J/g.

15 Les valeurs données ici peuvent donc être modulées de +/- 14 J/g.

Avantageusement, le liant présente une résistance à la compression à 48 heures d'au moins 10 MPa, plus avantageusement d'au moins 12 MPa.

Avantageusement, le liant présente une résistance à la compression à 28 jours d'au moins 42,5 MPa.

20 Avantageusement, le liant présente une résistance à la compression à 7 jours d'au moins 35 MPa.

La résistance à la compression est mesurée sur mortier selon la norme EN 196-1 d'avril 2006.

25 Les bétons selon l'invention peuvent comporter en outre tout adjuvant classique tel que des plastifiants-réducteurs d'eau, des superplastifiants, des entraîneurs d'air, des hydrofuges de masse, ...tels que définis par la norme NF - EN 934-2, septembre 2002.

Le béton selon l'invention comprend des granulats.

Pour réaliser les bétons selon l'invention on peut utiliser tout type de granulat
30 classiquement utilisé pour la fabrication des bétons.

A titre d'exemple, on peut citer les granulats de roches (roches éruptives, métamorphiques ou sédimentaires) et les granulats artificiels légers.

Les granulats utilisés dans les compositions selon l'invention incluent du sable (dont les particules ont généralement une taille maximale D_{max} inférieure ou égale à 4 mm), et des gravillons (dont les particules ont généralement une taille minimale D_{min} supérieure à 4 mm et de préférence une D_{max} inférieure ou égale à 32 mm).

5 Les granulats incluent des matériaux calcaires, siliceux et silico-calcaires. Ils incluent des matériaux naturels, artificiels, des déchets et des matériaux recyclés. Les granulats peuvent aussi comprendre, par exemple, du bois.

Le béton selon l'invention est avantageusement à base du liant hydraulique tel que décrit précédemment, de sable, de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm. En particulier, le
10 béton selon l'invention est à base d'un mélange qui comprend en pourcentage en masse, au de 10% à 25% du liant hydraulique tel que décrit précédemment, de 15% à 45% de sable, de 15% à 45% de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%. Le béton selon l'invention est avantageusement obtenu par mélange de ce mélange liant – granulats avec de l'eau.

15 Le béton selon l'invention est avantageusement obtenu par gâchage du liant, des granulats et de l'eau. Le gâchage peut être effectué, par exemple, selon des méthodes connues.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le liant hydraulique est préparé pendant une première étape, et les granulats et l'eau sont ajoutés pendant une deuxième étape.

20 Le béton selon l'invention est avantageusement obtenu par durcissement de la composition hydraulique décrite précédemment.

Comme indiqué, le liant hydraulique selon l'invention permet, en mélange avec des granulats appropriés, d'obtenir des bétons, en particulier à des températures de 5°C à 30°C, de
25 préférence de 5°C à 20°C. Les liants répondent avantageusement aux classes 42,5N, 42,5L, 42,5R et 52,5L de la norme EN 197-1 lorsqu'il s'agit d'essais réalisés à 20°C selon EN 196-1.

Le béton est avantageusement au moins de classe de consistance S3, telle que définie dans la norme EN 206-1, octobre 2005. Ainsi, ce béton est avantageusement fluide. Le béton peut également être un béton auto-plaçant, tel que défini dans la norme EN 206-9, juin 2010.

30

Typiquement, les bétons réalisés selon l'invention seront conformes aux exigences de la norme béton européenne EN 206-1.

La composition hydraulique selon la présente invention peut être mise en forme pour produire, après hydratation et durcissement, un objet mis en forme pour le domaine de la construction. L'invention se rapporte également à un tel objet mis en forme, qui comprend la composition hydraulique selon la présente invention ou le liant hydraulique selon la présente invention.

Cet objet est avantageusement une structure massive, telle qu'un ouvrage d'art.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un béton selon l'invention dans la construction de structures massives, telles que des ouvrages d'art.

En effet, de par leur faible chaleur d'hydratation et leur bonne résistance à la compression, ces bétons sont particulièrement adaptés à la fabrication de structures massives.

Le béton peut avantageusement être autoplaçant.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en masse.

EXEMPLES

Les protocoles expérimentaux suivants ont été suivis pour la réalisation des tests dont les résultats sont donnés par la suite.

Figure 1 : Elévation de température mesurée par calorimétrie QAB du béton 1 de référence (température en °C en fonction du temps en heure)

Figure 2 : Elévation de température mesurée par calorimétrie QAB du béton 2 suivant l'invention (température en °C en fonction du temps en heure)

1. Surface spécifique Blaine

La surface spécifique Blaine est déterminée conformément à la norme EN196-6 d'août 1990, paragraphe 4. La surface spécifique Blaine d'un matériau particulière est déterminée en utilisant un appareil de mesure qui comprend : une cellule de mesure cylindrique ayant un diamètre intérieur de $12,7 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$; un disque métallique perforé dont les dimensions sont ajustées pour qu'il soit placé au fond de la cellule de mesure ; un piston qui glisse dans la cellule de mesure et qui est stoppé à une distance de $15 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ entre le bord supérieur du disque

perforé et la base du piston lorsque la butée du piston repose sur le bord supérieur de la cellule ; le piston est pourvu d'un système permettant le passage de l'air ; un manomètre qui comprend un tube en verre en forme de U, dont une branche est attachée à la partie inférieure de la cellule de mesure, la même branche comprend une ligne gravée puis trois autres lignes gravées
5 généralement espacées de 15, 70 et 110 mm au-dessus de la première ligne et un tube en forme de T qui est connecté au-dessus de la ligne gravée la plus haute et qui est relié à un robinet étanche, qui est lui-même relié à un moyen d'aspiration (par exemple un tube en caoutchouc et une poire).

La surface intérieure du manomètre est mouillée avec un liquide manométrique (par
10 exemple le dibutyl phtalate). Le manomètre est ensuite rempli avec du liquide manométrique jusqu'au niveau de la ligne gravée la plus basse.

Un disque de papier filtre est placé sur le disque perforé dans la cellule de mesure ; l'échantillon est placé dans la cellule ; un second disque de papier filtre est placé au-dessus de l'échantillon qui est alors compacté en utilisant le piston.

15 La porosité du lit de matériau (e) dans la cellule de mesure est dérivée de la masse de matériau (m en g), la masse volumique du matériau (ρ en g/cm³) et le volume total du lit compacté de matériau (V en cm³) en utilisant la formule : $m = \rho \times V \times (1-e)$.

La masse volumique du matériau est déterminée en utilisant un picnomètre.

Le volume du lit de matériau est déterminé en mesurant la différence entre la quantité de
20 mercure requise pour remplir la cellule vide, et la quantité de mercure requise pour remplir l'espace au-dessus de l'échantillon à tester.

La mesure de perméabilité à l'air est réalisée en utilisant une quantité de matériau suffisante pour obtenir une porosité du lit de matériau $e = 0,500$. Après avoir placé un bouchon au sommet de la cellule de mesure, le niveau du liquide manométrique est ajusté pour
25 correspondre à celui de la ligne gravée la plus haute en utilisant le moyen d'aspiration et le robinet. Le bouchon est alors retiré pour permettre à l'air de passer à travers le lit de matériau à tester. Comme l'air circule à travers le lit, le niveau du liquide manométrique descend. Le temps (t) pour que le liquide descende de la troisième ligne gravée jusqu'à la deuxième est mesuré. La mesure est réalisée à une température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative d'au plus 65%. La
30 température de chaque mesure est notée et une moyenne en est faite.

La méthode est faite sur deux échantillons différents, deux fois pour chaque échantillon. La méthode est également faite sur trois échantillons d'un matériau de référence de surface spécifique Blaine connue.

La surface spécifique Blaine (S) du matériau est calculée par la formule suivante :

$$S = \frac{\rho_o}{\rho} \times \frac{(1 - e_o)}{(1 - e)} \times \frac{\sqrt{e^3}}{\sqrt{e_o^3}} \times \frac{\sqrt{0,1\eta_o}}{\sqrt{0,1\eta}} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{t_o}} \times S_o$$

5

dans laquelle :

S_o = surface massique du matériau de référence (cm^2/g),

e = porosité du matériau testé,

e_o = porosité du matériau de référence,

10

t = temps mesuré pour le matériau testé (s),

t_o = moyenne des trois temps mesurés pour le matériau de référence (s),

ρ = masse volumique du matériau testé (g/cm^3),

ρ_o = masse volumique du matériau de référence (g/cm^3),

η = viscosité de l'air à la température de l'essai pour le matériau testé (Pa.s),

15

η_o = viscosité de l'air de la moyenne des trois températures pour le matériau de référence (Pa.s).

2. Performances mécaniques sur mortiers normalisés

Les performances mécaniques à 2, 7 et 28 jours des différents liants à haut C/K testés sont déterminées sur mortier normalisé. Les mortiers sont réalisés selon la norme NF EN196-1 d'avril 2006.

2.1 Protocole de malaxage

25

- Peser le mélange liant dans un récipient et l'homogénéiser à l'aide d'une cuillère.
- Peser l'eau tempérée à 20°C et l'introduire dans le bol du Perrier.
- Introduire un sac de sable normalisé dans le sablier du Perrier.
- Introduire le liant dans l'eau et lancer le programme de malaxage normalisé. C'est le temps T_o de la gâchée.

2.2 Préparation et remplissage du moule 4x4x16

- Huiler le moule avec de l'huile de démoulage.
- Peser le moule huilé vide. Noter la masse m1.
- Placer le moule sur la table à choc, installer la réhausse dessus et fixer l'ensemble.
- 5 - Remplir le moule à moitié avec le mortier, enlever le surplus avec le plus long côté de la spatule et mettre la table à choc en route.
- Finir de remplir le moule avec le mortier, enlever le surplus avec le plus court côté de la spatule et mettre la table à choc en route.
- 10 - Araser le dessus du moule avec une règle métallique et peser le moule plein. Noter la masse m2.
- Déposer un joint et une vitre sur le moule et le placer dans une armoire à 100% d'hygrométrie jusqu'au démoulage.
- Les masses m1 et m2 permettent de calculer la densité du mortier frais en cas de besoin.

2.3 Conservation et casse des éprouvettes 4x4x16

- A To+24h, démouler les éprouvettes et les peser.
- Introduire et conserver les éprouvettes dans un bac contenant de l'eau à 20°C
- 20 jusqu'à l'échéance de casse.
- A l'échéance choisie, les éprouvettes 4x4x16 sont cassées à la presse mortier.

3. Essais de calorimétrie semi-adiabatique sur mortier normalisé

25 Les essais de calorimétrie semi-adiabatique sont réalisés selon le protocole expérimental décrit dans la norme EN 196-9 de décembre 2010.

Matières premières:

Ciment Le Teil HTS	Lafarge France
30 Ciment La Malle	Lafarge France
Ciment Le Havre	Lafarge France
Ciment Oujda	Lafarge Maroc

Laitier Dunkerque	Dunkerque, France
BL200	Lafarge France
Anhydrite II	Lafarge France

5 On utilise un ciment Portland (CEM I) comprenant 95% en masse de clinker Portland.

Le ciment a été préparé par broyage et séparation du ciment Portland CEM I. Ce broyage a été réalisé en utilisant un broyeur à jet d'air associé à un séparateur à très haute efficacité. Le ciment broyé obtenu avait une surface Blaine indiquée dans le tableau suivant.

10 Le laitier broyé obtenu avait une surface Blaine de 5960 cm²/g ou 7890 cm²/g. Le laitier qui n'a pas subi une étape supplémentaire de broyage a une surface Blaine de 3910 cm²/g.

Le BL200 est un filler calcaire.

L'anhydrite II est un sulfate de calcium anhydre.

15 Pour les CEM I surbroyés avec ajouts d'anhydrite, la quantité d'anhydrite est celle correspondant à l'optimum de sulfatage calculé selon la formule suivante :

Optimum SO₃ = 1,2 x %Na₂O_{éq} ciment + 0,2 x %Al₂O₃ ciment + 0,0062 SSB ciment (m²/g) - 0,7

La quantité de Na₂O-équivalent du liant en grammes est déterminée selon la formule suivante :

20 Na₂O_{éq} = Na₂O + (0,658 x K₂O) + (2,08 x Li₂O)

dans laquelle Na₂O, K₂O et Li₂O représentent respectivement la masse de Na₂O, de K₂O et de Li₂O en grammes.

25 Le tableau suivant donne la composition des liants de référence (Ref), selon l'invention (INV) ou hors invention (HINV).

		Composition (% massique)						
	cimenterie	CEM I	LL	S	NaCl	SSB CEM I (cm ² /g)	SSB laitier (cm ² /g)	C/K
Ref 1.	Le Teil HTS	100	0	0	0	3590	-	1,05
Ref. 2	La Malle	28,4	0,5	70,9	0,2	4570	Non mesuré	3,7
Ref 3	Oujda CLC	60	20,0	20,0	0	5010	Non mesuré	1,8

	cimenterie	Composition (% massique)				SSB CEM I (cm ² /g)	SSB laitier (cm ² /g)	C/K
		CEM I	LL	S	NaCl			
INV 1	Le Teil HTS	15,0	39,8	45,0	0,2	8200	7890	7,0
INV 2	Le Teil HTS	15,0	0	84,8	0,2	8200	5960	7,0
INV 3	Le Havre	25,0	0	74,8	0,2	5700	5960	4,2
HINV	Le Teil HTS	15,0	0	84,8	0,2	8200	3910	7,0

Tableau 1 : composition des liants

LL = calcaire BL200

S = Laitier Dunkerque

5 SSB = surface spécifique Blaine

Le liant Ref. 2 est également appelé : CEM III 42,5N La Malle

Le tableau 2 qui suit donne les résultats de chaleur d'hydratation et les performances mécaniques des mortiers obtenus en mélangeant :

- 10
- Liants du tableau 1: 360 g
 - Sable normalisé : 1080 g
 - Eau déminéralisée : 180 g

	Chaleur d'hydratation à 41 heures (J/g)	Résistance à la compression (MPa)		
		24 heures	7 jours	28 jours
Ref 1	Non mesuré	31,2	46,6	61,8
Ref 2	195	10,9	36,9	46,9
Ref 3	246	Non mesuré	28,6	Non mesuré
INV1	189	17,6	37,1	46,7
INV2	166	12,6	42,5	57,4
INV3	Non mesuré	Non mesuré	Non mesuré	60,7
HINV	Non mesuré	7,0	26,3	39,7

Tableau 2 : résultats de chaleur d'hydratation et les performances mécaniques

On constate que les liants selon l'invention, qui ont un rapport C/K élevé, un ciment et un laitier surbroyés, permettent la fabrication de bétons :

- à faible chaleur d'hydratation, qui est même inférieure aux références,
- à résistance à la compression, à 48h ou à 28j, améliorée.

5 Par ailleurs, il est envisageable de substituer une partie du laitier ultra-fin avec du filler calcaire en conservant ce compromis chaleur d'hydratation / résistance à la compression.

Le tableau 3 qui suit donne la composition des bétons auto-plaçant pour les mesures des performances mécaniques.

10

	Béton 1 de référence	Béton 2 suivant l'invention
Matière première	kg/m ³	kg/m ³
CEM I Le Havre SSB5700	0	80
CEM CLC Oujda	335	0
Laitier Dunkerque SSB5960	0	240
Anhydrite	0	2,14
Sable 0/5 St Bonnet	894	797
Gravillons 6/10 Cassis	182	342
Gravillons 11/22 Cassis	285	84
Gravillons 20/31,5 Cassis	562	680
Eau totale	166,6	167,7
Adjuvant 1 - CHRYSO®Fluid Optima 203 (% ES = 22)	0,75	0,96
Adjuvant 2 - NaCl poudre	0	0,63
Résistance en compression à 16h (MPa)	15,5	5,8
Résistance en compression à 24h (MPa)	Non disponible	9,0
Résistance en compression à 7 jours (MPa)	Non disponible	48,3
Résistance en compression à 28 jours (MPa)	Non disponible	65,8

Tableau 3 : composition d'un béton de référence et d'un béton selon l'invention

Les bétons 1 de référence et 2 suivant l'invention comprennent le même volume de liant hydraulique.

4. Essai de calorimétrie semi-adiabatique bétons

Deux bétons fluides de consistance S3-S4 avec un volume de pâte de 288 L/m³ ont été gâchés en utilisant les matériaux décrits précédemment (tableau 3). Un essai de calorimétrie semi-adiabatique dit QAB a été réalisé sur ces bétons. La méthode d'essais utilisée est celle du LCPC – BLPC Standard, n°278 "Quasi-adiabatic calorimetry for concretes: influential factors" qui se fonde sur la norme NF EN 196-9 Standard ("Cement test methods – Part 9: Hydration heat – The semi-adiabatic method"). Cette prédiction est basée sur la mesure des dégagements de chaleur en condition quasi-adiabatique d'un échantillon de béton en cours d'hydratation.

Le premier béton dit de référence répond au cahier des charges typique d'un béton pour blocs de digue massif pouvant aller de 1 m³ à plus de 10 m³. Le deuxième béton est suivant l'invention avec une même fluidité et un même volume de pâte de 288 L que le béton de référence. Le béton suivant l'invention permet de développer une résistance à la compression élevée à 28 jours de 65,8 MPa tout en s'échauffant moins que le béton de référence et que des bétons beaucoup moins résistants. Il est par conséquent très adapté pour les pièces massives d'infrastructures.

Les courbes d'élévation de température des deux bétons mesurés par calorimétrie QAB sont données dans les figures 1 et 2. Le béton 2 à très faible chaleur d'hydratation permet de limiter l'augmentation de température en conditions adiabatiques à 47.9°C au lieu de 54°C, soit 6°C de moins que le béton 1 de référence.

REVENDICATIONS

1. Béton pour la construction de structures massives, à base de granulats et d'une composition hydraulique comprenant un liant hydraulique, caractérisé en ce que le liant hydraulique a une chaleur d'hydratation, mesurée selon la norme EN 196-9 de décembre 2010 sur mortier, à 41 heures inférieure à 270 J/g, une résistance à la compression à 48 heures supérieure ou égale à 10 MPa, mesurée selon la norme EN 196-1 d'avril 2006 sur mortier, et en ce que le liant hydraulique comprend en pourcentage en masse :
 - De 10 à 25% d'un ciment Portland ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5500 cm²/g, le ciment Portland comprend, par rapport à son poids total, au moins 90% en masse de clinker Portland
 - De 40 à 90% d'un laitier ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g
 - Eventuellement d'addition calcairela somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100%
le rapport C/K, où C est la masse de liant total et K la quantité en masse de clinker Portland, étant supérieur à 4.
2. Béton selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans le liant hydraulique, le rapport C/K est supérieur ou égal à 6, avantageusement supérieur ou égal à 6,5.
3. Béton selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport C/K est compris entre 4 et 8, avantageusement entre 6 et 8.
4. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans le liant hydraulique, le ciment est un ciment CEM I.
5. Béton selon la revendication 1 selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans le liant hydraulique, le ciment comprend en outre du sulfate de calcium.

6. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant hydraulique comprend de 13 à 27% en masse de ciment Portland.
- 5 7. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, dans le liant hydraulique, le ciment Portland a une surface spécifique Blaine supérieure à 6500 cm²/g.
8. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant hydraulique comprend de 45 à 85% en masse de laitier.
- 10 9. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant hydraulique comprend de 0% à 40% en masse d'addition calcaire.
- 15 10. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le liant hydraulique comprend en outre un accélérateur, tel qu'un sel de calcium.
- 20 11. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, ayant un liant caractérisé par une chaleur d'hydratation mesurée selon la norme EN 196-9 sur mortier inférieure à 190 J/g à 41 heures.
- 25 12. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est auto-plaçant.
- 30 13. Utilisation d'un béton selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans la construction de structures massives, telles que des ouvrages d'art.
14. Pré-mélange comprenant en pourcentage en masse, au de 40% à 85% du liant hydraulique tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11 et de 15% à 60% de sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.
15. Composition hydraulique comprenant dans un volume de 1 m³ hors air occlus et hors fibres.
 - de 150 à 180 litres d'eau;

- au moins 300 kg de liant tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 11;
 - au moins 700 kg de sable ;
 - au moins 1 000 kg de granulats ayant un diamètre supérieur à 4 mm
- la somme des volumes de ces 4 composants étant comprise de 950 à 1000 litres.

5

16. Liant hydraulique comprenant, en pourcentage en masse :

- De 10 à 25% d'un ciment Portland ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5500 cm²/g, le ciment Portland comprend, par rapport à son poids total, au moins 90% en masse de clinker Portland
- De 40 à 90% d'un laitier ayant une surface spécifique Blaine supérieure à 5000 cm²/g
- Eventuellement du calcaire,

10

la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100%,
le rapport C/K, où C est la masse de liant total et K la quantité en masse de clinker Portland, étant supérieur à 4 ;

15

ce liant hydraulique a une chaleur d'hydratation, mesurée selon la norme EN 196-9 de décembre 2010 sur mortier, à 41 heures inférieure à 270 J/g ;
ce liant hydraulique a une résistance à la compression à 48 heures, mesurée selon la norme EN 196-1 d'avril 2006 sur mortier, supérieure ou égale à 10 MPa.

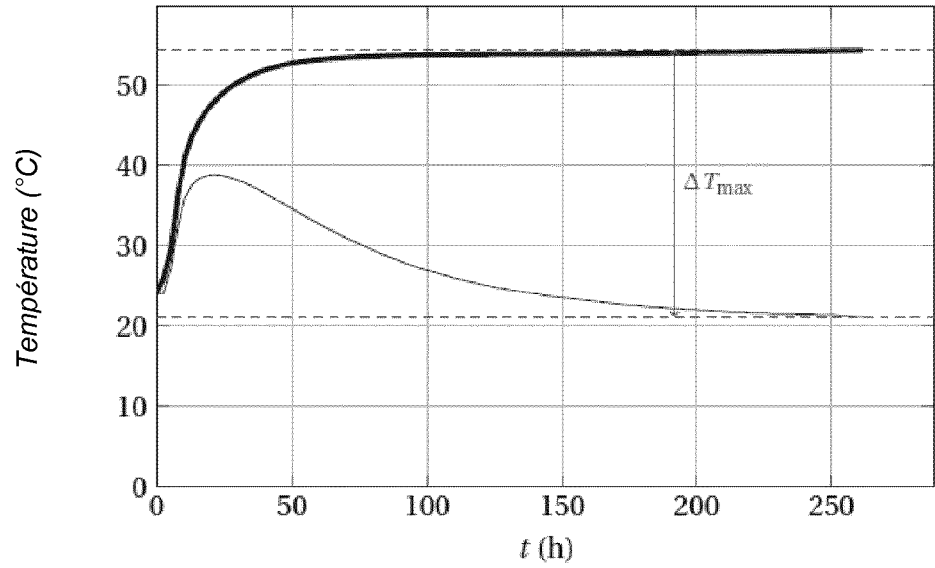


Fig. 1

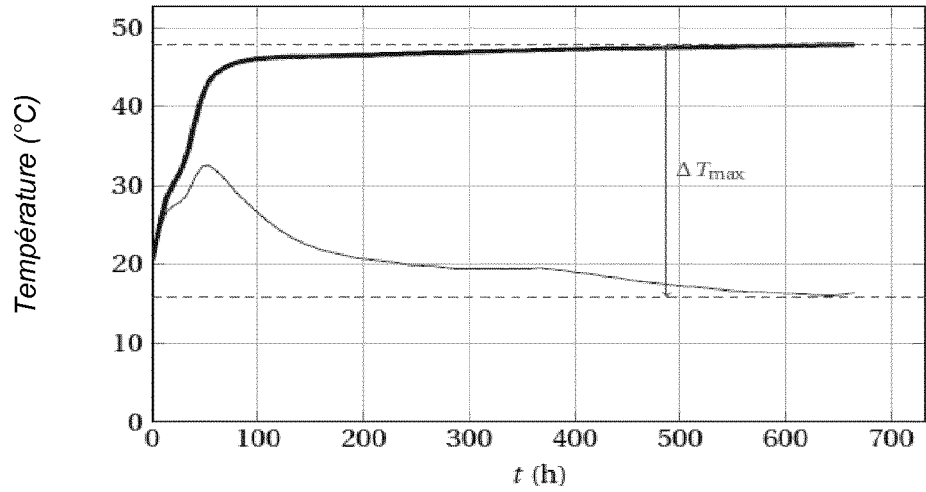


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/067555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B28/08 C04B7/19 C04B7/52
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	FR 3 022 540 A1 (LAFARGE SA [FR]) 25 December 2015 (2015-12-25) page 1, lines 30-36 page 4, lines 12-24 page 5, lines 15-18;29-35; examples page 3, lines 7-13 page 6, lines 21-29 page 9, lines 6,7	1-16
Y	EP 0 534 857 A1 (SARET FRANCE [FR]) 31 March 1993 (1993-03-31) column 4, lines 28-35 column 6, lines 16-33 column 7, lines 37-43 column 11, line 1 - column 12, line 55 ----- -/-	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 September 2017

Date of mailing of the international search report

21/09/2017

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Theodoridou, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/067555

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2012/234209 A1 (CANGIANO STEFANO [IT] ET AL) 20 September 2012 (2012-09-20) paragraphs [0014], [0038], [0063] - [0074]; example 3 -----	1,14-16
Y	"LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, PASSAGE ED - Hewlett P C; Lea Frederick", 1 January 1998 (1998-01-01), LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, ARNOLD, LONDON [U.A.], PAGE(S) A,647 - 658, XP001157783, ISBN: 978-0-340-56589-6 tables 11.8,11.14 -----	1,11, 14-16
A	Geert De Schutter: "Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement", Cement and Concrete Research, 1 January 1999 (1999-01-01), pages 143-149, XP055406253, DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00229-4 Retrieved from the Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/a rticle/pii/S0008884698002294/pdf?md5=334 bc8872854e05a28c13057ab5c7ca9&pid=1-s2.0-S 0008884698002294-main.pdf the whole document -----	1-16
A	WO 01/60758 A1 (STROUP WILLIE W [US]; STROUP RANDY D [US]; FALLIN JAMES H [US]) 23 August 2001 (2001-08-23) claims -----	1-15
A	JP H05 319889 A (NIPPON STEEL CORP; TOKAI ONODA REMIKON KK; TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 3 December 1993 (1993-12-03) paragraph [0002]; claims -----	1-15
A	EP 1 195 361 A1 (WOPFINGER STEIN KALKWERKE [AT]; NOVAK DENES DIPL ING [AT]) 10 April 2002 (2002-04-10) paragraphs [0001], [0006], [0019]; claims -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/067555

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 3022540	A1	25-12-2015	AU 2015276145 A1 12-01-2017 CA 2952106 A1 23-12-2015 CN 106470956 A 01-03-2017 EP 3157886 A1 26-04-2017 FR 3022540 A1 25-12-2015 PH 12017500021 A1 15-05-2017 SG 11201610642T A 27-02-2017 US 2017152183 A1 01-06-2017 WO 2015193420 A1 23-12-2015
EP 0534857	A1	31-03-1993	EP 0534857 A1 31-03-1993 FR 2681592 A1 26-03-1993
US 2012234209	A1	20-09-2012	CA 2782232 A1 03-06-2011 CN 102666426 A 12-09-2012 CY 1116114 T1 08-02-2017 DK 2507188 T3 02-03-2015 EG 27037 A 14-04-2015 EP 2507188 A1 10-10-2012 ES 2530576 T3 03-03-2015 IT 1397187 B1 04-01-2013 MA 33852 B1 03-12-2012 PT 2507188 E 27-02-2015 SM T201500046 B 05-05-2015 US 2012234209 A1 20-09-2012 WO 2011064378 A1 03-06-2011
WO 0160758	A1	23-08-2001	BR 0108483 A 22-04-2003 CA 2403111 A1 23-08-2001 JP 2004500301 A 08-01-2004 KR 20020092959 A 12-12-2002 MX PA02008041 A 06-09-2004 US 2002038617 A1 04-04-2002 US 2003131762 A1 17-07-2003 US 2004231569 A1 25-11-2004 WO 0160758 A1 23-08-2001
JP H05319889	A	03-12-1993	NONE
EP 1195361	A1	10-04-2002	AT 277876 T 15-10-2004 DE 50008015 D1 04-11-2004 DK 1195361 T3 31-01-2005 EP 1195361 A1 10-04-2002 ES 2232413 T3 01-06-2005 PT 1195361 E 28-02-2005 SI EP1195361 T1 30-04-2005

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2017/067555

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B28/08 C04B7/19 C04B7/52 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	FR 3 022 540 A1 (LAFARGE SA [FR]) 25 décembre 2015 (2015-12-25) page 1, lignes 30-36 page 4, lignes 12-24 page 5, lignes 15-18;29-35; exemples page 3, lignes 7-13 page 6, lignes 21-29 page 9, lignes 6,7 -----	1-16
Y	EP 0 534 857 A1 (SARET FRANCE [FR]) 31 mars 1993 (1993-03-31) colonne 4, lignes 28-35 colonne 6, lignes 16-33 colonne 7, lignes 37-43 colonne 11, ligne 1 - colonne 12, ligne 55 ----- -/--	1-16
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 septembre 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 21/09/2017
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Theodoridou, K

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 2012/234209 A1 (CANGIANO STEFANO [IT] ET AL) 20 septembre 2012 (2012-09-20) alinéas [0014], [0038], [0063] - [0074]; exemple 3 -----	1,14-16
Y	"LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, PASSAGE ED - Hewlett P C; Lea Frederick", 1 janvier 1998 (1998-01-01), LEA'S CHEMISTRY OF CEMENT AND CONCRETE, ARNOLD, LONDON [U.A.], PAGE(S) A,647 - 658, XP001157783, ISBN: 978-0-340-56589-6 tableaux 11.8,11.14 -----	1,11, 14-16
A	Geert De Schutter: "Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement", Cement and Concrete Research, 1 janvier 1999 (1999-01-01), pages 143-149, XP055406253, DOI: 10.1016/S0008-8846(98)00229-4 Extrait de l'Internet: URL: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884698002294/pdf?md5=334bc8872854e05a28c13057ab5c7ca9&pid=1-s2.0-S0008884698002294/pdf?md5=334bc8872854e05a28c13057ab5c7ca9&pid=1-s2.0-S0008884698002294-main.pdf le document en entier -----	1-16
A	WO 01/60758 A1 (STROUP WILLIE W [US]; STROUP RANDY D [US]; FALLIN JAMES H [US]) 23 août 2001 (2001-08-23) revendications -----	1-15
A	JP H05 319889 A (NIPPON STEEL CORP; TOKAI ONODA REMIKON KK; TAKEMOTO OIL & FAT CO LTD) 3 décembre 1993 (1993-12-03) alinéa [0002]; revendications -----	1-15
A	EP 1 195 361 A1 (WOPFINGER STEIN KALKWERKE [AT]; NOVAK DENES DIPL ING [AT]) 10 avril 2002 (2002-04-10) alinéas [0001], [0006], [0019]; revendications -----	1-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2017/067555

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 3022540	A1	25-12-2015	AU 2015276145 A1	12-01-2017
			CA 2952106 A1	23-12-2015
			CN 106470956 A	01-03-2017
			EP 3157886 A1	26-04-2017
			FR 3022540 A1	25-12-2015
			PH 12017500021 A1	15-05-2017
			SG 11201610642T A	27-02-2017
			US 2017152183 A1	01-06-2017
			WO 2015193420 A1	23-12-2015

EP 0534857	A1	31-03-1993	EP 0534857 A1	31-03-1993
			FR 2681592 A1	26-03-1993

US 2012234209	A1	20-09-2012	CA 2782232 A1	03-06-2011
			CN 102666426 A	12-09-2012
			CY 1116114 T1	08-02-2017
			DK 2507188 T3	02-03-2015
			EG 27037 A	14-04-2015
			EP 2507188 A1	10-10-2012
			ES 2530576 T3	03-03-2015
			IT 1397187 B1	04-01-2013
			MA 33852 B1	03-12-2012
			PT 2507188 E	27-02-2015
			SM T201500046 B	05-05-2015
			US 2012234209 A1	20-09-2012
			WO 2011064378 A1	03-06-2011

WO 0160758	A1	23-08-2001	BR 0108483 A	22-04-2003
			CA 2403111 A1	23-08-2001
			JP 2004500301 A	08-01-2004
			KR 20020092959 A	12-12-2002
			MX PA02008041 A	06-09-2004
			US 2002038617 A1	04-04-2002
			US 2003131762 A1	17-07-2003
			US 2004231569 A1	25-11-2004
			WO 0160758 A1	23-08-2001

JP H05319889	A	03-12-1993	AUCUN	

EP 1195361	A1	10-04-2002	AT 277876 T	15-10-2004
			DE 50008015 D1	04-11-2004
			DK 1195361 T3	31-01-2005
			EP 1195361 A1	10-04-2002
			ES 2232413 T3	01-06-2005
			PT 1195361 E	28-02-2005
			SI EP1195361 T1	30-04-2005
