

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 13196

(54) Ciment Portland artificiel et le mortier et le béton prêts à l'emploi fabriqués à partir de ce ciment.

(51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 04 B 7/18.

(22) Date de dépôt..... 30 juin 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Pays-Bas, 1^{er} juillet 1980, n° 80 03818.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 1 du 8-1-1982.

(71) Déposant : INTRON B.V., société établie selon les lois néerlandaises, résidant aux Pays-Bas.

(72) Invention de : Jean Martinus Jozef Maria Bijen.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Charras,
3, place de l'Hôtel-de-Ville, 42000 Saint-Etienne.

L'invention a pour objet un ciment Portland artificiel et le mortier et béton prêts à l'emploi fabriqués à partir de ce ciment.

Pour la fabrication du ciment conventionnel, entre
5 autres du ciment Portland, on consomme de très grosses quantités de matières premières naturelles telles que : marne, calcaire et argile. On est de plus en plus conscient que continuer dans cette voie sans limitation conduirait finalement, tout au moins sur un plan régional, à l'épuisement des matières premières naturelles
10 et à une modification non désirable de la nature.

Il existe dans les pays industrialisés un besoin croissant d'arriver à une utilisation judicieuse des déchets industriels au lieu de faire des dépôts sur terre et dans la mer, nuisibles pour l'environnement. Souvent, l'utilisation de déchets industriels
15 ou de sous-produits, peut amener une diminution du prix de revient du ciment, par exemple, parce qu'il faut moins d'énergie.

C'est pourquoi, dans la fabrication du ciment, on utilise de plus en plus des sous-produits des autres industries, tels que le laitier basique granulé de haut-fourneau. Celui-ci ne
20 possède aucune propriété d'un ciment mais doit être activé avec une substance alcaline pour donner un ciment approprié pour une application pratique. C'est ainsi que le ciment de haut-fourneau connu doit être fabriqué ainsi, en utilisant du laitier basique granulé de haut-fourneau et du clinker Portland à broyer ensemble
25 ou séparément et à mélanger intimement. Mais dans la pratique, il faut pour cela beaucoup de clinker Portland, à savoir environ 20 à 75 pour cent (tous les pourcentages indiqués ici étant des pourcentages en masse).

Pour un autre type de ciment, le ciment Portland artificiel, il ne
30 faut par contre, que 1 à 6 pour cent de clinker Portland avec 78 à 85 pour cent de laitier basique de haut-fourneau et 10 à 18 pour cent de sulfate de calcium. Ce sulfate de calcium se présente sous la forme de gypse, mais il s'agit là d'un sous-produit ou de déchets de l'industrie chimique, comme c'est également le cas dans
35 la production d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique, ou dans la désulfuration des fumées dans les centrales électriques chauffées au charbon.

Les applications les plus importantes du ciment concernent le béton et le mortier. Le ciment Portland artificiel présente toutefois un grand nombre d'inconvénients importants, ce qui
40

fait que son application pratique a été jusqu'à maintenant très limitée. Un premier inconvénient est la formation de poussière ou l'apparition d'un aspect sablé de la peau du béton ou du mortier en cours de durcissement. Il se forme donc une couche superficielle tendre. Celle-ci est due à l'action bioxyde de carbone de l'air et au milieu alcalin formé par le clinker Portland, de sorte que le laitier finement broyé n'est plus activé et reste donc non hydraté. Il n'en résulte aucune prise ou seulement une prise insuffisante, avec pour résultat un aspect sablé de la peau. On peut éliminer cet aspect sablé pendant l'hydratation du ciment dans les constructions en béton, en mettant le béton à l'abri de l'air pendant quelque temps, par exemple en le maintenant sous l'eau tandis que les coffrages rendent plus difficile l'apport de bioxyde de carbone. Mais il n'est pas toujours possible de mettre le béton sous l'eau et de le laisser longtemps dans le coffrage car cela est peu économique. Ce dernier aspect est également en rapport avec un deuxième inconvénient du ciment Portland, à savoir que le durcissement s'opère lentement, surtout à basse température.

On a maintenant trouvé que les inconvénients sus-mentionnés concernant le ciment Portland pouvaient être évités dans des proportions importantes si le laitier de haut-fourneau a la composition suivante : 30 à 45 pour cent de CaO , 10 à 20 pour cent de Al_2O_3 , 3 à 20 pour cent de MgO et 25-45 pour cent de SiO_2 , la composition du laitier étant convertie à $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 100$ pour cent, et si on a un rapport de cations coordonnés hexavalents / tétravalents de 0,30 - 0,50 et si la surface spécifique du laitier broyé est supérieure à 450 m^2/kg d'après Blaine et/ou si le refus du laitier broyé sur un tamis ayant un vide de maille de 15 microns, est inférieur à 60 pour cent.

D'après l'invention il convient de choisir de la façon indiquée la composition chimique macroscopique et le rapport des cations coordonnés hexavalents/tétravalents du laitier de haut fourneau et également de broyer le laitier relativement finement. En effet, des laitiers de haut-fourneau de même composition chimique macroscopique peuvent avoir une hydraulité très différente. C'est pourquoi il ne suffit pas de définir seulement la composition chimique macroscopique. On a trouvé que c'était seulement par une application combinée des mesures ci-dessus que l'on pouvait obtenir l'effet voulu, à savoir une hydratation accélérée du laitier, même à des températures relativement basses, de telle façon que le

bioxyde de carbone de l'air n'ait guère la possibilité de perturber le processus. On obtient ainsi au bout de peu de temps, une assez grande résistance, de sorte que l'effet négatif de la carbonisation reste limité.

5 Le laitier basique de haut-fourneau doit avoir la composition chimique indiquée plus haut et doit en outre avoir une structure de verre appropriée, de sorte que le rapport des cations hexavalents/tétravalents coordonnés soit de 0,3 - 0,5. Le laitier basique de haut-fourneau utilisé doit en outre pouvoir contenir de
10 petites quantités d'autres constituants se trouvant souvent dans le laitier, comme l'oxyde de fer, le bioxyde de titane et des oxydes de métaux alcalins, sans que l'effet recherché n'en soit notablement diminué.

On utilise comme source de sulfate de calcium, dans la
15 pratique, de préférence l'anhydrite, que l'on trouve dans la nature ou que l'on obtient lors de la fabrication de l'acide fluorhydrique à partir du spath fluor. De même, l'utilisation du gypse de provenance naturelle ou chimique est possible. Le sulfate de calcium utilisé ne doit contenir que de très faibles quantités de
20 phosphates et de fluorures très solubles car ceux-ci peuvent retarder fortement la réaction de l'eau avec le ciment Portland. De même, le sulfate de calcium ne doit pas avoir de réaction acide après broyage.

Pour la fabrication du ciment Portland en question, on
25 broye le laitier seul ou avec l'un ou les deux autres composants, dans un dispositif de broyage approprié, par exemple un broyeur à boulets, à la finesse voulue, de préférence à une finesse telle que la surface spécifique du laitier soit de 500 - 550 m²/kg. Si le laitier est broyé séparément, on mélange après le gypse et/ou
30 l'anhydrite et le clinker Portland broyé ou non avec le laitier broyé et l'on broye à nouveau éventuellement, le mélange obtenu. La surface spécifique du gypse et/ou de l'anhydrite et du clinker Portland a moins d'importance. Cette surface peut en général varier entre 200 et 800 m²/kg. Mais le clinker aura de préférence une
35 surface spécifique ne dépassant pas 400 m²/kg. La quantité optimale de clinker Portland est de 1 à 4 pour cent, car c'est dans ce cas que le développement de la résistance du mortier en cours de durcissement ou du béton en cours de durcissement, est le plus rapide et que la résistance finale à la compression est la plus
40 grande. Il faut déterminer la valeur optimale par l'expérience

pour chaque laitier. Outre le laitier de haut-fourneau, le sulfate de calcium et le clinker Portland, le ciment peut contenir des adjuvants habituels pour broyage, des cendres volantes et des pigments.

5 Le ciment Portland en question est gâché avec de l'eau et avec les granulats habituels tels que le sable, le gravier etc, et mélangé avec ceux-ci pour donner un mortier prêt à l'emploi ou un béton prêt à l'emploi, ayant la consistance appropriée pour sa mise en oeuvre. Pendant le gâchage, pendant le transport ou immé-
10 diatement avant l'emploi, on peut y ajouter différents adjuvants, granulats, des fibres, notamment de la fibre de verre etc..., pour obtenir certains effets.

C'est ainsi que lors du gâchage, on peut ajouter des adjuvants réducteurs d'eau tels que des fondants, par exemple des
15 résines mélamine-formaldéhyde sulfonées, des résines naphtalène-formaldéhyde sulfonées et du sulfonate de lignine raffiné. Ces substances sont normalement ajoutées en solution aqueuse en une concentration de 0,1 à 5 pour cent de substance active, rapportée au ciment Portland. Par l'utilisation de telles substances, on
20 peut obtenir la même maniabilité du mortier ou du béton avec jusqu'à 40 pour cent moins d'eau, ce qui fait que le durcissement se fait plus vite et que l'on peut ainsi obtenir une résistance mécanique plus élevée. Le danger d'obtention d'un aspect sablé est de ce fait encore réduit.

25 De même, le mortier mis en oeuvre ou le béton mis en oeuvre peuvent être traités avec des produits de cure qui empêchent que l'eau s'évapore trop vite du mélange, en cours de durcissement, ce qui ferait que la résistance n'augmenterait pas et que le produit aurait une faible perméabilité au bioxyde de carbone. De
30 telles substances peuvent être par exemple, des résines époxy et sont appliquées de préférence en une quantité de 5 à 100 g/m². L'utilisation de telles substances permet d'obtenir une grande résistance finale et une dureté encore plus grande de la couche superficielle.

35 Une fois que le mortier ou le béton ont été mis en oeuvre et ont pris, on obtient une matière ayant une excellente dureté superficielle et une grande résistance mécanique, aussi bien à la compression qu'à la flexion.

Nous expliquons maintenant l'invention à l'aide des
40 exemples suivants :

Exemple 1

L'essai de résistance mécanique a été effectué conformément à la norme néerlandaise NEN 3072.

Du mortier de sable et de ciment (3:1) sous forme de prismes de 4 x 4 x 16 cm ont été maintenus pendant un jour à 20 degrés centigrades, recouverts de feuilles de matière plastique, démoulés puis stockés sous l'eau à 20 degrés centigrades. Pour étudier l'influence de la température lors du durcissement, on a en outre effectué des essais à 5 degrés centigrades.

Pour la détermination de l'épaisseur de la couche superficielle tendre, on a utilisé une méthode mise au point par T. TANALA, T. SAKAI et I. YAMANE, décrite dans la revue *Zement-Kalk-Gips* 2 (1958), pages 50-55, sous le titre Composition du laitier de haut-fourneau japonais pour ciments Portland. Les éprouvettes pour la détermination de la dureté superficielle ont été confectionnées comme cela est décrit pour l'essai de résistance mécanique. Pour imiter autant que possible les conditions rencontrées dans la pratique, les éprouvettes ont été démoulées au bout de 2 jours, puis exposées à l'air à 20 degrés centigrades et 5 degrés centigrades, respectivement.

Comme ciments de comparaison on a pris les très nombreux types de ciments utilisés aux Pays-Bas : ciment de haut-fourneau A et ciment Portland A. Ces ciments sont décrits dans la norme néerlandaise NEN 3550.

Les valeurs déterminées pour ces ciments sont indiquées au tableau A.

Tableau A

Résistance mécanique et profondeur de pénétration du ciment de haut-fourneau A et du ciment Portland A.

Type de ciment	Température (degré centigrade)	Humidité relative (pour cent)	Profondeur de pénétration (mm)	Résistance à la compression MPa		
			7 jours	3T	7T	28T
Haut-fourneau A	20	100	0,60	17	27	43
Portland A	20	100	0,25	21	31	45
Haut-fourneau A	5	100	0,95	2	14	31
Portland A	5	100	0,35	10	20	39

Les ciments Portland étudiés étaient tous composés de 83 pour cent de laitier basique de haut-fourneau, de 15 pour cent de sulfate de calcium et de 2 pour cent de clinker Portland. Comme laitier de haut-fourneau, on a utilisé les laitiers de la composition indiquée au tableau B.

Tableau B

Composition des laitiers de haut-fourneau basiques :

$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 100$ pour cent.

Laitier	CaO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	$\frac{* \text{EMe}^{6+}}{\text{EMe}^{4+}}$
10 Laitier de haut-fourneau 1	38	15	14	35	0,38
Laitier de haut-fourneau 2	45	14	4	37	0,25
Laitier de haut-fourneau 3	42	8	9	41	0,52
Laitier de haut-fourneau 4	38	14	13	35	0,60

$* \text{EMe}^{6+} / \text{EMe}^{4+}$: Rapport entre les cations coordonnés hexavalents et tétravalents.

Le laitier 1 répond aux exigences imposées concernant la composition chimique et la coordination.

Le laitier 2 répond aux exigences imposées concernant la composition chimique mais pas la coordination.

20 Le laitier 3 ne répond à aucune des exigences imposées.

Le laitier 4 est chimiquement presque identique au laitier 1, mais ne répond pas aux exigences de coordination imposées.

Les valeurs déterminées pour ces ciments Portland sont indiquées au tableau C.

25 Tableau C

Résistance mécanique et profondeur de pénétration du Portland artificiel avec une surface spécifique du laitier moulu de 530 m²/Kg et un refus de tamisage du laitier moulu sur un tamis d'une largeur de maille de 15 μm moins de 60 pour cent.

30

Tableau C

	Laitier	Tempé- rature (degré)	Humidité relative %	Profondeur de pénétration mm 7 jours	Résistance à la compression MPa		
					3T	* 7T	28T
5	Laitier 1	20	100	0,20	31	46	52
	Laitier 2	20	100	0,55	18	31	41
	Laitier 3	20	100	1,05	11	15	20
	Laitier 4	20	100	1,20	7	14	20
10	Laitier 1	5	100	0,80	3	16	59
	Laitier 2	5	100	1,45	1	8	35
	Laitier 3	5	100	2,10	0	4	35
	Laitier 4	5	100	2,40	0	4	12

D'après les valeurs des tableaux A et C, on peut déduire que le Portland artificiel de laitier de haut-fourneau 1 a une plus grande résistance à la compression et une plus grande dureté superficielle que le Portland artificiel de laitier de haut-fourneau 2 - 4 et que le ciment de haut-fourneau A, et qu'il a aussi une plus grande résistance finale que le ciment Portland A.

Exemple 2

Les essais décrits dans l'exemple 1 ont été répétés avec du Portland artificiel fabriqué à partir de ciment de haut-fourneau 1 qui a été moulu jusqu'aux différentes valeurs de la surface spécifique. Les valeurs déterminées pour ces ciments sont indiquées au tableau D.

Tableau D.

	Valeur Blaine m2/kg	Température (degré)	Humidité relative %	Profondeur de pénétration mm 7 jours	Résistance à la compression MPa		
					3T	7T	28T
5	250	20	100	1,00	15	16	33
	400	20	100	0,85	15	30	45
	530	20	100	0,20	31	46	52
10	250	5	100	2,10	0	8	30
	400	5	100	1,50	0	12	40
	530	5	100	0,80	3	16	59

Les valeurs indiquées dans le tableau D montrent que la résistance à la compression et que la dureté superficielle sont sensiblement plus faibles lorsque la surface spécifique est en dessous de la limite minimum fixée.

15 Exemple 3

Les essais décrits dans l'exemple 1 ont été répétés avec du Portland artificiel fabriqué à partir de ciment de haut-fourneau 1 qui a été moulu jusqu'à la surface spécifique de 530 m2/kg, ainsi qu'avec un ciment témoin, mais le durcissement a été réalisé à une faible humidité relative.

20 Les valeurs déterminées sont indiquées au tableau E.

Tableau E

	Ciment	Température (degré)	Humidité relative %	Profondeur de pénétration mm 7 jours	Résistance à la compression MPa		
					3T	7T	28T
25	Portland artificiel	20	60	0,25	33	48	55
	Haut-fourneau A	20	60	0,75	12	20	36
30	Portland A	20	60	0,30	18	24	40

Les valeurs indiquées dans le tableau E montrent que les qualités les plus avantageuses du Portland artificiel présent, en ce qui concerne les ciments témoins, se détachent de manière plus forte lorsque le durcissement a été effectué à une humidité relative

5 faible.

Exemple 4

Les essais décrits dans l'exemple 1 ont été répétés avec du Portland artificiel fabriqué à partir de laitier de haut-fourneau 1 qui a été moulu jusqu'à la surface spécifique de

10 530 m²/kg et où on a examiné l'effet de l'adjonction d'une matière réductrice d'eau. On a utilisé comme matière réductrice d'eau du Melment L 10 (une solution à 20 pour cent de résine mélamine-formaldéhyde de la firme S.K.W., B.R.D.) dans une quantité de

0,6 pour cent de matière active rapportée au ciment. Par cette

15 adjonction on utilisa moins d'eau pour obtenir cependant la même consistance. Les valeurs déterminées sont indiquées dans le tableau F.

Tableau F

20	Ciment	Température (degré)	Humidité relative %	Profondeur de pénétration mm 7 jours	Résistance à la compression MPa		
					3T	7T	28T
	Laitier 1 avec Melment L 10	20	100	0,15	41	55	71
25	Laitier 1 sans Melment L 10	20	100	0,20	31	46	52

Il résulte nettement des valeurs du tableau F que l'addition d'une substance réductrice de l'eau améliore encore la résistance à la compression et la dureté superficielle.

L'invention ne se limite aucunement à celui de ces

30 modes d'application, non plus qu'à ceux des modes de réalisation de ces diverses parties ayant plus spécialement été indiqués ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes.

RE V E N D I C A T I O N S

-1- Ciment Portland composé d'un mélange finement broyé de 78 - 85 pour cent de laitier basique de haut-fourneau, 10 - 18 pour cent de sulfate de calcium sous forme d'anhydrite et de 1 - 6 pour cent de clinker Portland, caractérisé en ce que le laitier
5 de haut-fourneau a pour composition 30 - 45 pour cent de CaO , 10 - 20 pour cent d' Al_2O_3 , 3 - 20 pour cent de MgO et 25 - 45 pour cent de SiO_2 , la composition du laitier étant rapportée à : $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2 = 100$ pour cent, ce qui est suffisant, et présentant un rapport des cations hexavalents/tétravalents de
10 0,30 - 0,50, tandis que la surface spécifique du laitier broyé est supérieure à 450 m^2/kg suivant Blaine et/ou que le refus de laitier broyé sur un tamis ayant un vide de maille de 15 microns, est inférieur à 60 pour cent.

-2- Ciment Portland suivant la revendication 1, caractérisé par le fait que le ciment contient 1 - 4 pour cent de clinker Portland.
15

-3- Ciment Portland suivant les revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que la surface spécifique du laitier broyé est de 500 - 550 m^2/kg .

20 -4- Mortier prêt à l'emploi ou béton prêt à l'emploi, caractérisé par le fait qu'un ciment Portland suivant les revendications 1, 2 et 3, est gâché avec de l'eau et avec les autres granulats habituels pour former une barbotine de consistance voulue.

-5- Mortier prêt à l'emploi ou béton prêt à l'emploi
25 suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on y ajoute en outre, des substances réductrices de l'eau.

-6- Mortier prêt à l'emploi ou béton prêt à l'emploi
30 suivant la revendication 5, caractérisé en ce que les substances réductrices de l'eau sont ajoutées à une concentration de 0,1 à 5 pour cent de substance active rapportée au ciment Portland.

-7- Procédé de fabrication pour la mise en oeuvre du mortier ou du béton, suivant les revendications 4, 5 et 6,

caractérisé en ce qu'après l'apport de mortier ou de béton sous la forme voulue, on procède à un traitement complémentaire avec une substance ayant une faible perméabilité au bioxyde de carbone.

- 8- Procédé de fabrication suivant la revendication 7,
5 caractérisé en ce que la substance qui a une faible perméabilité au bioxyde de carbone est appliquée en une quantité de 5 à 100 g/m².