(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 546 875**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **83 08980**

(51) Int Cl³ : C 04 B 13/24.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 31 mai 1983.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 49 du 7 décembre 1984.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED, institution d'Etat.* — CS.

(72) Inventeur(s) : František Skvára, Karel Kolář, Zdeněk Zadák, Zdeněk Friml et Jaroslav Novotný.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Bonnet-Thirion et G. Foldés.

(54) Liant de ciment de grande résistance, à prise rapide, et procédé pour sa fabrication.

(57) L'invention concerne un liant hydraulique à début de prise réglé, atteignant de grandes résistances dès le début de la prise.

On prépare le liant en partant de 85 à 99,89 % d'un clinker de ciment qui a été broyé à une surface spécifique de 150 à 3 000 m^2/kg et dont 5 à 95 %, en masse des particules, sont plus petites que 5 m, 0,01 à 10 % en masse d'un sel d'un produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé dont au maximum 70 % des groupes acides sont salifiés par des cations pouvant être le fer, l'aluminium et/ou le chrome, 0,1 à 5 % en masse d'un silicate, silicate acide, sulfate acide, sulfite acide et/ou oxalate de métal alcalin et au moins 20 % en masse d'eau de gâchage. On peut oxyder partiellement le produit de condensation.

Le liant hydraulique est destiné à servir à différents usages dans la construction.

FR 2 546 875 - A1

L'invention concerne un liant hydraulique à base de clinker de ciment, broyé sans addition de plâtre et résout le problème de la composition d'un liant ayant un début de prise réglé et qui acquiert de grandes valeurs de résistance dès le début de la prise. L'invention concerne en outre le mode de fabrication de liants de ce genre ou d'autres produits qui en sont tirés.

On fabrique le clinker de ciment en calcinant un mélange broyé de calcaire et d'argile à des températures d'environ 1400°C, le mélange se frittant. Le type le plus courant de ciment est le ciment portland que l'on obtient en broyant du clinker de ciment avec addition de plâtre comme régulateur de prise. Si l'on broie le clinker de ciment sans addition de plâtre, on obtient un liant qui prend pratiquement instantanément et qui est pratiquement inutilisable. Pour cette raison, les liants antérieurs à base de silicates, en particulier ceux qui sont tirés de clinkers de ciment finement broyés, contiennent toujours du plâtre en tant qu'additif ajouté le plus souvent lors du broyage du clinker. On considère le plâtre comme un additif courant pour le ciment portland. D'autres additifs, en particulier différents plastifiants, ne s'ajoutent au ciment portland qu'en association avec le plâtre.

Dans leur travail, P.A. Rebinder et d'autres, dans la revue Doklady Akademii Nauk SSSR, volume 117, 1956, pages 1034 à 1036, ont démontré qu'un mélange de ligninesulfonate de calcium et de K_2CO_3 cause un allongement des temps de prise des barbotines et par la suite une accélération notable du processus d'hydratation. Cet effet a été constaté pour les clinkers finement broyés ayant une surface spécifique de 450 m^2/kg, broyés sans plâtre, ainsi que pour le ciment portland contenant du plâtre. Le brevet US 3 689 294 décrit un liant qui atteint des résistances notablement plus grandes que les ciments portlands courants. Il arrive à la conclusion

que l'on peut donner de grandes résistances aux barbotines, mortiers et bétons, après la prise si l'on utilise le clinker de ciment broyé en l'absence de plâtre mais en présence d'autres régulateurs de prise. Par ledit brevet, on connaît un procédé de fabrication d'un liant de ciment dit gonflant, consistant plus précisément à broyer un clinker de ciment avec au moins 0,002 partie en masse d'un adjuvant de broyage du ciment ayant une surface spécifique de 600 à 900 m^2/kg et à mélanger le ciment broyé à au moins 0,0025 partie en masse d'un ligninesulfonate alcalin ou alcalino-terreux ou d'une lignine sulfonée et 0,20 à 0,28 parties en masse d'eau dans laquelle on a dissous au moins 0,0025 partie en masse d'un carbonate alcalin, le tout, pour une partie du ciment broyé.

Le brevet US 3 959 004 arrive à cette conclusion qu'au lieu de carbonate alcalin on peut utiliser un hydrogénocarbonate alcalin dans des ciments exempts de plâtre. Il décrit un procédé de fabrication d'une barbotine fluide exempte de plâtre, donnant des produits de faible porosité et que l'on fabrique en broyant un clinker hydraulique à une finesse de 350 à 900 m^2/kg avec 0,1 à 1% de ligninesulfonate alcalin ou alcalino-terreux ou de lignine sulfonée, en mélange avec 20 à 40% d'eau contenant 0,1 à 2% d'un hydrogénocarbonate alcalin, puis en mélangeant tous les constituants, les pourcentages étant relatifs au ciment sec.

Le brevet US 3 960 582 précise la composition du mélange lors de la fabrication de la barbotine en ce sens que l'on peut utiliser jusqu'à 1,5% de sel d'acide ligninesulfonique et que comme ciment, outre les clinkers, ont peut utliser un ciment portland, outre les clinkers, on peut aussi utiliser un ciment portland, et en outre, qu'à côté des sels d'acide sulfonique et de la lignine sulfonée, on peut aussi utiliser une lignine alcaline.

En outre, le brevet US 4 032 353 décrit la composition d'un mélange de faible porosité, formé d'un agrégat, d'un ciment hydraulique ayant une surface spécifique supérieure à 200 m^2/kg, sans addition de plâtre, d'un hydrogénocarbonate alcalin à raison d'au moins 0,1%, relativement au ciment sec, et d'un dérivé de lignine à raison d'au moins 1%, relativement au ciment sec. Le rapport eau/ciment se situe entre 0,4 et 0,15.

Par le brevet US 4 006 469, on connaît la composition d'un liant à prise très rapide, exempt de plâtre, à base de ciment que l'on broie à une surface spécifique de 300 à 700 m^2/kg et qui contient des sels acides tels que des hydrogénocarbonates, des sulfates acides, des sulfites acides de métal alcalin et en outre, des sels d'acides organiques exemptes de phosphore. les additifs sont présents dans le mélange à raison de 0,1 à 10% du poids du ciment broyé.

Le début de la prise des barbotines, mortiers et mélanges de ciment dépend habituellement de la composition du ciment, de la quantité d'eau utilisée et de la concentration de ciment dans le mélange, ainsi que de la température du mélange mis en oeuvre et de la température ambiante, en particulier de la température atmosphérique. Un facteur qui a une grande influence est le laps de temps dans lequel on peut obtenir la barbotine, le mortier ou le mélange de béton à un état apte à la suite du traitement, c'est-à-dire le laps de temps, à partir du début de la prise, pendant lequel on doit effectuer quelques processus techniques qui précèdent le serrage, par exemple d'un mélange de béton. De tels processus techniques sont en particulier le transport et le stockage du mélange. Si la manipulation du mélange de béton nécessite un temps relativement long ou si l'on travaille à une température élevée et défavorable, il faut ralentir le déroulement de l'hydratation initiale d'au moins 5% relativement à la durée totale.

On peut y parvenir en ajoutant des substances chimiques appropriées.

Lors de l'étude et de l'essai de différents additifs pour liants, on a trouvé que les additifs servant à retarder le début de la prise doivent remplir les conditions suivantes :

Ils doivent ralentir la prise des barbotines, mortiers et bétons sans influencer défavorablement leurs propriétés, par exemple la résistance à la compression, à la traction et à la flexion.

En outre, ils doivent influencer favorablement le module d'élasticité et de déformation, les variations de volume, la résistance à des températures trop basses et aux efflorescences.

En outre, ils doivent jouer le rôle d'un bon plastifiant du mélange. Les additifs connus jusqu'ici pour liants hydrauliques ne remplissent que quelques-unes des conditions indiquées ci-dessus et ainsi, la recherche de nouveaux additifs et de leurs nouvelles associations ayant des effets plus prononcés contribue à permettre la fabrication de liants hydrauliques ayant des possibilités d'utilisation plus larges.

L'invention concerne encore le mode de fabrication d'un liant de ciment de grande résistance, à prise rapide, pour la fabrication de barbotines, mortiers et bétons, qui puisse prendre assez rapidement et de façon réglable et qui communique une grande résistance aux matériaux qui se solidifient, dès le début de la prise.

Par le brevet US 3 689 294, il est connu de fabriquer des pâtes de ciment fluides et gonflantes en broyant le clinker de ciment portland avec un adjuvant de broyage, à une surface spécifique de 600 à 900 m^2/kg, puis en mélangeant le clinker broyé à un sel alcalin ou alcalino-terreux de l'acide ligninesulfonique ou à de la lignine sulfonée. On mélange le ciment ainsi fabriqué à une eau de gâchage contenant un carbonate alcalin.

Par le brevet US 3 960 582, on connaît une autre modification du procédé de fabrication de pâtes de ciment qui consiste à broyer un clinker de ciment portland avec un hydrogénocarbonate alcalin sans addition de plâtre et éventuellement avec un sel alcalin ou alcalino-terreux d'acide ligninesulfonique ou avec de la lignine sulfonée, puis à un mélange le ciment ainsi fabriqué à de l'eau de gâchage.

Dans le brevet US 4 032 353, on décrit la fabrication de bétons fluides qui consiste à mélanger un clinker de ciment hydraulique broyé à une surface spécifique supérieure à 200 m^2/kg à un hydrogénocarbonate alcalin, puis à en former une barbotine en mélangeant le tout à de l'eau de gâchage dans laquelle on a dissous au préalable un dérivé de lignine.

Les constituants indiqués ci-dessus accélèrent bien la prise des bétons et mortiers qui en sont tirés, mais le développement initial de la résistance des bétons et mortiers en cours de prise est lent et la manipulation des produits obtenus n'est possible que lorsqu'une limite de résistance acceptable a été atteinte. Il en résulte un retard dans le procédé de fabrication de sorte que la cadence de production est moins bonne.

Un liant qui répond mieux aux conditions posées est le liant de ciment de grande résistance à prise rapide selon l'invention, à base de clinker de ciment portland, broyé sans addition de plâtre à une surface spécifique de 150 à 3000 m^2/kg, dans lequel 5 à 95% en masse des particules ont une grosseur inférieure à 5 m et contenant aussi au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates, silicates, silicates acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalino-terreux, ainsi qu'un produit de condensation phénol/formaldéhyde contenant des groupes sulfo et enfin de l'eau de gâchage, liant caractérisé par le fait que le mélange

contient 0,01 à 5%, relativement à la masse du ciment broyé, d'un sel d'un produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé dont au maximum 70% des groupes acides sont salifiés par un cation trivalent qui peut être le fer, l'aluminium ou le chrome.

L'invention concerne en outre un procédé de fabrication d'un liant de ciment de grande résistance à prise rapide, consistant à broyer un clinker de ciment portland à une surface spécifique de 150 à 3000 m^2/kg, la proportion de particules inférieures à 5 m étant de 5 à 95% en masse, à ajouter au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates, silicates, silicates acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalins, ainsi qu'un produit de condensation phénol/formaldéhyde contenant des groupes sulfo, procédé caractérisé par le fait que l'on dissout, dans au moins 20% en poids d'eau de gâchage (relativement à la masse du ciment broyé), 0,1 à 10% (relativement à la masse du ciment broyé), d'au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates, silicates, silicates acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalins et 0,1 à 5% (relativement à la masse du ciment broyé, d'un sel d'un produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé dont au maximum 70% des groupes acides sont salifiés par un cation trivalent qui peut être le fer, l'aluminium ou le chrome, après quoi on mélange l'eau de gâchage au ciment et éventuellement à du sable, à des cailloux ou à un autre agrégat.

Le liant de ciment hydraulique préparé selon l'invention présente un début de prise avantageusement réglable et convient donc à une large application. Un autre avantage réside dans le fait que dès le début de la prise, le liant atteint de grandes valeurs de résistance, ce qui contribue à accélérer la production.

Un autre avantage du liant est sa meilleure déformabilité qui permet une moindre addition d'eau de gâchage sans diminuer l'aptitude à la mise en oeuvre.

Pour l'obtention de l'effet de prise, l'absence de plâtre est importante car le plâtre entraîne une augmentation moins rapide de la résistance et de la déformabilité.

L'augmentation rapide de la résistance du liant de ciment selon l'invention se traduit en particulier par des résistances notablement plus grandes lors de la prise à des températures basses ou négatives et lorsqu'on accélère la prise par une température ambiante plus élevée, par exemple dans le cas du traitement à la vapeur.

L'avantage du procédé de fabrication d'un liant hydraulique silicaté selon l'invention réside dans le fait que les mortiers, barbotines et mélanges de béton qui en sont tirés prennent assez rapidement et en outre de façon réglable et présentent de grandes valeurs de résistance dès le début de la prise. Un autre avantage du liant selon l'invention réside dans le fait qu'il coule de lui-même et que les mortiers et bétons solidifiés ne présentent pas la porosité communicante désavantageuse, mais une porosité fermée.

Le liant fabriqué selon l'invention peut être mis en oeuvre avec addition d'autres additifs usuels tels que du sable, des agrégats grossiers, denses ou poreux. Les barbotines, mortiers et bétons préparés avec ce liant se distinguent :

A) Par une bonne aptitude à la mise en oeuvre, même avec une faible addition d'eau de gâchage, dont la quantité s'exprime par le coefficient d'eau $\underline{w}$, c'est-à-dire dans le cas de barbotines inférieures à 0,20 et pour les mortiers, même à $w = 0,25$. Le début de la prise, pour le béton aussi, est acceptable.

B) Par une faible porosité de la matière solidifiée dans laquelle le principal responsable de la

résistance est le liant homogène, principalement composé d'hydrogénosilicates qui ne contiennent pratiquement pas de structures cristallines typiques du ciment portland (par exemple cristaux de portlandite).

C) Par une grande résistance à court et à long terme qui caractérise ces liants comme des ciments à prise rapide et de grande résistance.

D) Par la possibilité d'accélérer de façon prononcée le développement de la résistance lorsqu'on chauffe pendant peu de temps, c'est-à-dire dans le cas d'un choc thermique ou d'une petite élévation de la température.

E) Par la propriété de prendre et de se solidifier à des températures inférieures à +8°C et allant jusqu'à -40°C.

F) Par une grande résistance à un milieu corrosif, par exemple en présence d'acide sulfurique, d'ions sulfate et chlorure.

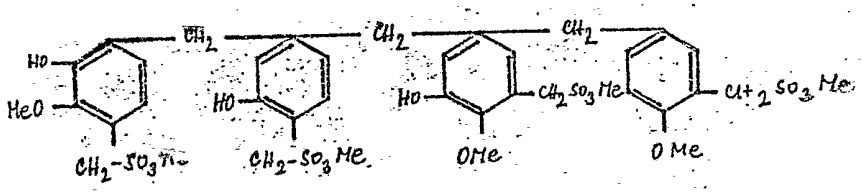
Ces propriétés du liant selon l'invention sont indépendantes, qualitativement, de la grandeur de la surface spécifique du clinker de ciment broyé. Par suite de la grandeur de la surface spécifique du clinker de ciment broyé, on peut simplement influencer les propriétés dans le sens quantitatif de sorte que les propriétés décrites du liant ne sont pas liées à la gamme des grandes surfaces spécifiques du clinker de ciment broyé.

Pour la formation de sels des produits de condensation sulfométhylés de formaldéhyde, on utilise des monophénols, diphénols et triphénols et leurs dérivés, tels quels ou en mélange. Comme matières premières les plus courantes, on utilise : le phénol, les crésols, les xylénols, le pyrocatéchol et ses homologues, le résorcinol et leurs mélanges techniques.

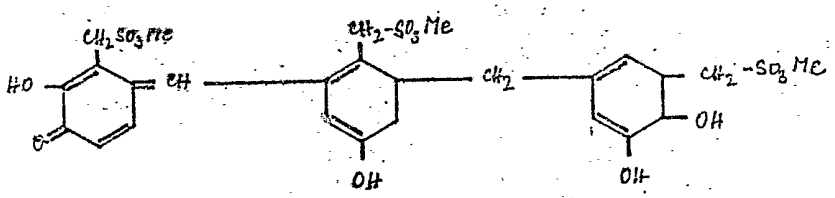
Pour la fabrication industrielle de produits de condensation, on peut avantageusement utiliser des mélanges techniques de diphénols, en particulier ceux

qui contiennent des o-dihydroxybenzènes et s'obtiennent comme sous-produits lors du traitement du lignite. Pour atteindre des propriétés optimales de dispersion et de retardement des produits de condensation, la teneur en diphénols et dérivés de ceux-ci, en particulier en o-dihydroxybenzènes, est importante.

Si l'on utilise le pyrocatéchol, la structure du produit de condensation sulfométhylé à groupes acides salifiés par des métaux Me peut être représentée, pour le produit de condensation à quatre noyaux, de la façon suivante :



En traitant ensuite le produit de condensation par oxydation modérée, on obtient dans la structure des groupes quinone et la structure, pour le pyrocatéchol et un produit de condensation à trois noyaux, peut être représentée comme suit :



Le métal Me est habituellement le cation sodium qui est remplacé jusqu'à concurrence de 70% par un cation trivalent Fe^{3+}, Al^{3+} ou Cr^{3+}; il se forme un composé complexe. Ces produits de condensation peuvent dans certains cas donner au liant fini une plus haute teneur en air. On peut éviter cela en ajoutant des agents antimousses commerciaux, par exemple de l'huile de silicone,

du phosphate de tributyle, du 2-éthylhexanol, à l'état de traces.

Lors de la fabrication du liant, on utilise du clinker de ciment broyé, en l'absence de plâtre, à une surface spécifique qui, dans certains cas, peut être supérieure à celle du ciment usuel. Dans de tels cas, il faut ajouter des intensificateurs de broyage pour éviter l'agglomération de particules. De tels intensificateurs que l'on peut utiliser sont des corps connus comme l'éhylèneglycol, les carbonates de dialkyle, etc. Il est apparu avantageux d'utiliser des additifs de broyage pulvérulents, par exemple des dérivés de lignine. Le produit de condensation phénolique selon l'invention joue aussi le rôle d'intensificateur de broyage et on peut obtenir de grandes surfaces spécifiques du ciment.

Dans les essais de liant de ciment selon l'invention qui sont mentionnés dans les exemples, on a utilisé des clinkers de ciment de provenance tchécoslovaque. La composition chimique des clinkers de ciment utilisés, en pourcentages en masse, était la suivante :

TABLEAU I

Origine du clinker	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	Na_2O $+K_2O$
	21,3	65,8	5,6	4,2	3,3	0,21	0,87
	20,0	62,2	5,8	3,7	2,9	0,17	0,81
	20,6	63,5	4,7	4,5	2,9	0,16	0,91
	21,9	67,3	6,3	2,8	1,3	0,30	0,95
	21,4	65,1	5,7	2,4	1,9	1,05	0,85

Du point de vue granulométrique, le clinker broyé a été appelé type A dans le cas où il présentait une courbe continue de distribution de particules.

On a appelé type B un clinker de ciment dont la courbe de distribution présentait une accumulation de particules inférieures à 20 m.

On effectue comme suit la préparation du produit de condensation de phénol :

Dans un autoclave, on place 500 parties en masse d'un mélange technique de phénols de la composition suivante :

Résine de vide	3,45%	en masse
Huiles neutres	3,20	"
Crésols	3,80	"
Xylénols	2,35	"
Pyrocatéchol	45,80	"
3-méthylpyrocatéchol	12,75	"
4-méthylpyrocatéchol	28,75	"

On ajoute 800 parties en masse d'eau. on chauffe à une température de 50 à 60°C et on ajoute, en agitant, 560 parties en masse de sulfite de sodium technique à 90%. En l'espace de 30 mn, on laisse arriver 583 parties en masse de formaldéhyde à 36%. On ferme l'autoclave et on chauffe sous pression à 130°C pendant 30 minutes. Puis on refroidit l'autoclave à 60°C et on ajoute lentement, en agitant constamment, 50 parties en masse d'une solution aqueuse de chlorure de fer (III) à 40%. On règle alors la teneur en substance sèche à 25% par addition d'eau, de sorte qu'il se forme un produit directement utilisable. Le produit obtenu est essentiellement un sel de sodium et de fer (III) du produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfoné. Ce produit est appelé ci-après NaSF.

On prépare un autre produit de façon analogue, avec cette différence que l'on oxyde pendant 30 minutes le produit non dilué préparé selon l'exemple 1 en introduisant de l'air à raison de 120 l/mn à 60°C. Après la fin de l'oxydation, on règle la teneur en substance sèche à 25% en masse, de sorte que le produit est prêt à l'usage. Ce produit est essentiellement un sel de fer (III) du produit de condensation phénol/formaldéhyde et il est appelé ci-après FeSF.

On a étudié des procédés de fabrication du liant hydraulique selon l'invention par une série d'essais dont quelques résultats sont indiqués dans les exemples ci-après. Tous les pourcentages indiqués dans les exemples sont relatifs à la quantité de clinker de ciment broyé. La quantité d'eau de gâchage utilisée est indiquée par le coefficient d'eau w qui est donné par le rapport entre la quantité d'eau et la quantité de clinker de ciment utilisé.

Exemple 1

Pour préparer un liant pour barbotines, on broie du clinker de ciment seul sans addition de plâtre. Le produit broyé, pour différents essais, à différentes grosseurs de particules et différentes surfaces spécifiques. La composition et l'origine des clinkers sont indiqués au Tableau 1.

Dans l'eau de gâchage, on dissout des sels alcalins du produit de condensation sulfométhylé, puis, après homogéinisation des clinkers broyés avec l'eau de gâchage, on prépare des barbotines.

Les propriétés des barbotines sont indiquées au Tableau II. Pour les additifs utilisés, on emploie les abréviations suivantes :

NaC	carbonate de sodium
NaHC	hydrogénocarbonate de sodium
KC	carbonate de potassium
NaSF	produit préparé par condensation d'huile de

pyrocatéchol et de formaldéhyde en présence de sulfite de sodium et traité après coup par addition de chlorure de fer (III) de telle sorte que la moitié des groupes acides sont salifiés par l'ion Fe (III).

FeSF produit de condensation NaSF, oxydé par l'air.

En partant des barbotines tirées des mélanges cités, on prépare, pour les essais de résistance, des corps mesurant 2 x 2 x 10 cm et 4 x 4 x 16 cm. on détermine la viscosité au moyen d'un viscosimètre rotatif à rouleaux coaxiaux avec un gradient de vitesse de 95 s^{-1}. On suit le temps de prise en enfonçant l'aiguille Vicat. On détermine selon Blaine la surface spécifique du clinker broyé. On détermine la distribution granulométrique en partant des courbes de sédimentation, au moyen d'une balance automatique de sédimentation.

Pour déterminer l'aptitude à la mise en oeuvre des barbotines, on adopte l'échelle de notation suivante, qui est utilisée au Tableau II :

0 Barbotine inapte à la mise en oeuvre, mélange sec.

1 Barbotine coulant seulement à une vibration de 50 Hz.

2 Barbotine coulant lorsqu'on tape sur la cuvette de mélange.

3 Barbotine coulant par gravité.

4 Barbotine très liquide.

5 Barbotine très liquide de basse viscosité.

Si l'on ajoute à l'eau de gâchage un dérivé de lignine, sa sorte est indiquée par les abréviations suivantes :

NaLig Ligninesulfonate de sodium

CaLig Ligninesulfonate de calcium.

Les temps de prise et les résistances sont indiquées au Tableau II. La résistance au bout de 360 jours est de 130 MPa pour l'essai 4, de 100 MPa pour

l'essai 7, de 140 MPa pour l'essai 12. la résistance au bout de 540 jours est de 97,5 MPa pour l'essai 2, de 102 MPa pour les essais 5 et 7.

Le Tableau II figure en annexe.

Exemple 2

La fabrication des liants pour les mortiers est analogue à la fabrication des barbotines selon l'exemple 1 avec cette différence que l'on mélange une partie des additifs au ciment broyé et que l'on utilise un sable de quartz ayant une granulométrie continue, le rapport ciment/sable étant de 1:3.

Pour déterminer la résistance des mortiers, on confectionne des corps mesurant 4 x 4 x 16 cm. On fait séjourner les éprouvettes 24 heures dans la vapeur d'eau saturée (90 à 95% d'humidité relative), puis jusqu'au 28ème jour dans de l'eau du robinet à 20°C. Après le 28ème jour, on fait séjourner les corps à l'air à 20°C et à une humidité relative de 40 à 45%.

Pour évaluer l'aptitude à la mise en oeuvre des mortiers, on adopte l'échelle de notation suivante qui est utilisée au Tableau III.

1 Le mortier est sec, les éprouvettes peuvent être préparées avec serrage par vibration à 50 Hz.

2 Le mortier est plastique et de consistance analogue au caoutchouc.

3 Le mortier est liquide et s'écoule hors du récipient de mélange par gravité.

Pour la désignation des sortes d'additifs dans l'eau de gâchage, les abréviations indiquées à l'exemple 1 sont valables.

Le Tableau III figure en annexe.

Exemple 3

Pour préparer des barbotines, on utilise un clinker broyé provenant de l'usine de ciment de Stramberk, ayant une surface spécifique de 700 m^2/kg.

On prépare une barbotine ayant un coefficient d'eau w=0,25. La barbotine contient toujours 1% de carbonate de sodium et 0,75% du produit de condensation NaSF.

Lors de la préparation des barbotines, on utilise différents procédés :

a) On mélange du clinker de ciment broyé à du carbonate de sodium et à NaSF à sec, puis on ajoute l'eau de gâchage.

b) A sec, on mélange le clinker de ciment broyé à du carbonate de sodium, on ajoute le NaSF dans l'eau de gâchage et après dissolution, on forme une barbotine avec les constituants.

c) A sec, on mélange le clinker broyé à NaSF, on dissout du carbonate de sodium dans l'eau de gâchage puis on prépare une barbotine avec les constituants.

d) Dans l'eau de gâchage, on dissout d'abord du carbonate de sodium et après dissolution de celui-ci, le NaSF. Ensuite, on prépare une barbotine avec les constituants.

e) Dans l'eau de gâchage, on dissout d'abord le NaSF et dans la solution obtenue, on dissout du carbonate de sodium. Ensuite, on prépare une barbotine avec les constituants.

f) A sec, on mélange un clinker de ciment broyé à la moitié du NaSF et du carbonate de calcium. On dissout l'autre moitié des additifs dans l'eau de gâchage puis on convertit les deux constituants en une barbotine.

g) A sec, on mélange le clinker de ciment broyé à la moitié du carbonate de calcium et à la totalité du NaSF, on dissout l'autre moitié du carbonate de sodium dans l'eau de gâchage, puis on prépare une barbotine avec ses constituants.

h) A sec, on mélange le clinker broyé à la totalité du carbonate de sodium et à la moitié du NaSF, on dissout l'autre moitié du NaSF dans l'eau de gâchage, puis on prépare une barbotine avec les deux constituants.

Procédé de préparation	Début de la prise
a)	2 heures
b)	1,2 heure
c)	plus de 6 heures
d)	3,4 heures
e)	plus de 6 heures
f)	5 heures
g)	3 heures
h)	3 heures

Par les différents temps de début de la prise, on peut voir qu'en choisissant le procédé de préparation, on peut régler de façon appropriée le début de la prise du liant. Les résistances ne sont pratiquement pas influencées par le procédé de préparation.

Les exemples cités montrent que le procédé le moins avantageux est celui où l'on ajoute le carbonate de sodium à sec au clinker broyé. Par contre, le procédé optimal est celui où les constituants sont dissous dans l'eau de gâchage. Le réglage après coup du début de prise de barbotines tirées du liant, par exemple par broyage de la moitié du carbonate de sodium et du produit de condensation avec le clinker, est à nouveau optimal grâce à la proportion dissoute dans l'eau de gâchage, mais non grâce à la proportion ajoutée à sec.

Exemple 4

On broie du clinker provenant de l'usine de ciment de Hracine en présence de 0,25% de ligninesulfonate de sodium pour obtenir un ciment ayant une surface spécifique de 270 m^2/kg ; avec celui-ci et le sable, en un rapport de 1:3, on prépare un mortier contenant 1% de carbonate de sodium et 0,3% du produit de condensation FeSF. Le mortier est très apte à la mise en oeuvre avec w = 0,40 et commence à prendre au bout de 45 minutes. Après la prise, on laisse séjourner les éprouvettes 30 minutes dans un milieu saturé de vapeur d'eau, puis on

les place dans une enceinte chauffée à la vapeur d'eau. En l'espace de 30 minutes de plus, on élève la température à 100°C et on chauffe les éprouvettes pendant 60 minutes. Après la fin du traitement à la vapeur, on laisse refroidir les éprouvetes 30 minutes. La résistance à la compression au bout de 60 minutes de traitement à la vapeur, c'est-à-dire au bout de 2 1/2 heures en tout après la préparation de la barbotine, est de 15 MPa.

Exemple 5

On broie du clinker de ciment provenant de Hranice en présence de 1% de ligninesulfonate de sodium pour obtenir un ciment ayant une surface spécifique de 740 m^2/kg. Avec ce ciment, on prépare un ciment liquide 1:3, w = 0,33, contenant 0,5% du produit de condensation FeSF, 1,2% de carbonate de sodium et 0,05% d'agent antimousse. Le mortier commence à prendre au bout de 40 minutes et à 20°C, il atteint au bout de 24 heures une résistance à la compression de 68 MPa, au bout de 7 jours, 81 MPa et au bout de 28 jours, 100 MPa. Le même mortier, exposé pendant 15 minutes, après la prise, à l'influence de vapeur d'eau à 100°C, atteint une résistance à la compression de 40 MPa après avoir été refroidi ensuite pendant 30 minutes à 20°C.

Exemple 6

On broie du clinker de ciment provenant de Hranice, avec addition de 1% de ligninesulfonate de sodium, à une surface spécifique de 720 m^2/kg. On prépare un mortier (ciment/sable 1:3, w = 0,33) en ajoutant 1% de carbonate de sodium et 0,5% de NaSF. On prépare le mortier à 20°C. Au bout de 15 minutes après la préparation du mortier, on place les éprouvettes qui n'ont pas pris dans une enceinte à une température constante de -8 à -10°C et parallèlement, dans une autre enceinte à une température de -30°C. Avant de déterminer la résistance à la compression, on laisse reposer les corps de 4 x 4 x 16 cm à +20°C pendant 60 minutes.

Les résultats sont indiqués au Tableau IV ci-dessous :

TABLEAU IV

Séjour à :	Résistance à la compression, MPa, au bout de :		
	24 heures	7 jours	28 jours
-8 à -10°C	10	30,4	62,2
-30°C	4	-	15

Si l'on remplace le NaSF par la même quantité de lignine-sulfonate, les résistances atteintes, aux mêmes températures sont inférieures de 20 à 50%.

Exemple 7

Pour préparer le mortier au ciment, on utilise un clinker de ciment de l'usine de Hranice et on broie à une surface spécifique de 600 m^2/kg en présence de 0,5% de ligninesulfonate de sodium. On prépare un mortier avec un rapport ciment/sable de 1:3, w = 0,30, en ajoutant 0,25% de NaSF et 1% de carbonate de sodium. En outre, pour la comparaison, on prépare un mortier-témoin ayant la même consistance visuelle, un rapport ciment/-sable de 1:3, w = 0,50, en utilisant du ciment portland de fabrication tchécoslovaque, classe 400. Après la prise, on fait séjourner les éprouvettes pendant 24 heures dans de la vapeur d'eau saturée puis dans des solutions de sels agressifs. Les résultats de résistance obtenus au bout d'un an sont indiqués au Tableau V.

TABLEAU V

Solution de sel	Résistance à la flexion, Mpa		Résistance à compression, Mpa,	
	Invention	Témoin	Invention	Témoin
Sulfate d'ammonium, 130 g/l	9,8	Désagrégation	37,9	Désagrégation
Sulfate d'ammonium 0,68 g/l	15,5	6,1	108,6	82,3
Chlorure de sodium 164 g/l	13,9	7,5	100,2	72,8
Chlorure de sodium 0,82 g/l	16,8c	8,2	103,2	64,9

Exemple 8

Pour préparer le liant de ciment, on utilise d'autres sels des produits de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylés. SFK 1 est un produit de NaSF que l'on a en outre oxydé par l'air lors du séchage par pulvérisation.

SFK 2 est un produit de condensation de pyrocatéchol pur dont une moitié des groupes acides sont salifiés par l'ion chrome (III).

SFK 3 est un produit de condensation de pyrocatéchol dont une moitié des groupes acides sont salifiés par l'ion aluminium (III).

On utilise ces produits de condensation pour préparer des barbotines avec w = 0,20. A cet effet, on broie le clinker de ciment provenant de l'usine de Prachovice à une surface spécifique de 590 m^2/g, en l'absence de plâtre. La barbotine contient 0,6% du produit de condensation phénolique sulfométhylé et 0,8% de

carbonate de sodium. L'aptitude à la mise en oeuvre et le début de prise des barbotines ainsi obtenues sont indiqués au Tableau VI - ci-dessous.

TABLEAU VI

Produit de condensation phénolique sulfoné	Aptitude à la mise en oeuvre (échelle selon l'exemple 2)	Début de la prise (mn)
FeSF	5	90
SFK 1	5	70
SFK 2	4	40
SFK 3	4-5	50

Exemple 9

L'aptitude du sel de produits de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylés à régler la prise des ciments est confirmée par des essais avec d'autres produits de condensation tirés de différentes matières premières phénoliques ou leurs sels d'ions Fe (III). Le Tableau VII donne la récapitulation des types et des matières premières.

TABLEAU VII

Composition du mélange de matières premières.

Désignation	Matière première	Phénol Crésol	Xylénols	Pyrocatéchol	3méthylpyrocatéchol	4-méthylpyrocatéchol	Résorcinol et homologues	Diméthylpyrocatéchol	Phénols supérieurs
SFK 4	huile de pyrocatéchol	4,7	3,9	28,1	10,3	27,0	13,2	12,8	0
SFK 5	1ère fraction de l'huile	33,6	55,1	6,7	1,7	1,5	0	1,4	0
SFK6	2ème fraction de l'huile	10,4	8,1	38,9	23,0	10,0	2,3	7,3	0
SFK7	3ème fraction de l'huile	2,8	1,0	30,4	22,7	14,6	0	28,5	0
SFK8	5ème fraction de l'huile	0	2,1	9,8	8,9	4,9	16,4	13,5	44,6
SFK9	6ème fraction de l'huile	0	2,2	4,0	3,7	36,0	37,6	14,0	2,5
SFK10	Fraction de phénol	26,6	73,4	0	0	0	0	0	0
SFK11	Optol	2,2	6,6	50,8	25,5	8,2	0	6,7	0
SFK12	Fraction de résorcinol	0	1,8	1,9	0,8	9,0	58,6	5,8	22,7
SFK13	Pyrocatéchol	0	0	100	0	0	0	0	0
SFK14	Résorcinol	0	0	0	0	0	100	0	0

Pour préparer la barbotine w = 0,20, on utilise les produits de condensation indiqués. La barbotine a la composition suivante : un clinker de ciment broyé à 590 m^2/kg, eau de gâchage contenant 0,8% du produit de condensation et 1% de carbonate de sodium. On apprécie visuellement l'aptitude à la mise en oeuvre des barbotines selon l'échelle indiquée plus haut. La récapitulation des résultats est indiquée au Tableau VIII.

TABLEAU VIII

Produit de condensation phénolique sulfoné	Aptitude à la mise en oeuvre
SFK 4	4
SFK 5	3
SFK 6	3 à 4
SFK 7	4 à 5
SFK 8	4 à 5
SFK 9	5
SFK10	3
SFK11	5
SFK12	4 à 5
SFK13	4 à 5
SFK14	5

Exemple 10

En partant d'un clinker de ciment finement broyé de l'usine de Hranice, type granulométrique B, on prépare une barbotine dont on mesure la viscosité au viscosimètre rotatif à un gradient de vitesse de 95 s^{-1}, en fonction du temps. Outre le carbonate de sodium, la barbotine contient aussi un régulateur de prise FeSF et dans un cas, du plâtre. La comparaison des temps de prise est indiquée par le Tableau IX.

TABLEAU IX

Composition de la barbotine w = 0,35	Viscosité (Pa.s)	0,8	1	1,1	1,2	1,4	2,0
	Temps, mn	4	5	7	11	15	20
	au bout de 25 mn, barbotine consistante non mesurable						
0,3% FeSF 1,2% carbonate de sodium 5% plâtre							

Composition de la barbotine w = 0,30	Viscosité (Pa.s)	0,4	0,4	0,38	0,41	0,51	0,6 0,7
	Temps, mn	4	20	60	120	140	150 155
0,3% FeSF 1,2% Na_2CO_3	La barbotine commence à prendre au bout de 60 minutes						

Exemple 11

On broie du clinker de ciment de l'usine de Stramberk, ayant la composition chimique selon le Tableau I, à une surface spécifique de 600 m^2/kg et on en prépare une barbotine fluide (w = 0,25); on ajoute à celle-ci 1% en masse de ligninesulfonate de sodium, 1% en masse de carbonate de sodium et 0,3% en masse du régulateur de prise FeSF. Les résistances obtenues sont indiquées au Tableau X.

TABLEAU X

Nature du sel alcalin (1% en masse)	Début de la prise, mn		Résistance à la compression, MPa, au bout de :			
			1J	7J	28J	180J
Carbonate de sodium	125	74	110		119	180
Hydrogénocarbonate de sodium	180	19	112		130	176

Exemple 12

En partant d'un clinker de ciment de l'usine de Hranice, avec addition de 0,5% de ligninesulfonate de sodium, on broie un ciment exempt de plâtre. Sa surface spécifique est de 700 m^2/kg. En partant de ce ciment, on prépare une barbotine fluide (w = 0,25). L'eau de gâchage contient 1,25% en masse de carbonate de calcium et la même quantité du régulateur de prise FeSF, le tout relativement à la quantité de clinker primitif. La prise commence au bout de 40 minutes. La résistance à la compression est de 3 MPa au bout de 2 heures, de 15 MPa au bout de 6 heures, de 53 MPa au bout de 14 heures, de 54 MPa au bout de 24 heures, de 80 MPa au bout de 7 jours, de 100 MPa au bout de 28 jours. Lors d'un essai témoin avec le même ciment, mais dans lequel le régulateur de prise FeSF de l'exemple 1 est remplacé par 0,5% en masse de ligninesulfonate de sodium, la résistance atteinte au bout de 2 à 14 heures est inférieure de 50 à 100%.

Exemple 13

On broie du clinker de ciment de l'usine de Malomerice à une surface spécifique de 680 m^3/kg en présence de 1% en masse de ligninesulfonate de calcium.

En partant de ce ciment exempt de plâtre, on prépare une barbotine contenant 1% en masse de carbonate de sodium et 0,4% en masse de régulateur de prise NaSF, sur la masse du clinker primitif. La bouillie présente, à w = 0,20, une apparence fluide et commence à prendre au bout de 95 minutes. La résistance à la compression au bout de 24 heures est de 94,5 MPa.

Exemple 14

On broie un clinker de l'usine de Hranice, en présence de 0,25% en masse de ligninesulfonate de sodium, pour obtenir un ciment d'une surface spécifique de 270 m^2/kg; on en prépare un mortier avec du sable en un rapport de 1:3, le mortier contenant 1% en masse de carbonate de sodium et 0,3% en masse du régulateur de prise FeSF, sur la masse totale du clinker primitif. Le mortier est très apte à la mise en oeuvre à w = 0,4 et commence à prendre au bout de 45 minutes. Après la prise, on laisse séjourner les éprouvettes 30 minutes dans un environnement saturé de vapeur d'eau, puis on le transfère dans une enceinte chauffée à la vapeur d'eau. En 30 minutes de plus, on élève la température à 100°C et on chauffe les éprouvettes pendant 60 minutes. Après le traitement à la vapeur, on les laisse refroidir 30 minutes, puis on détermine la résistance à 20°C. Après le traitement à la vapeur de 60 mn, c'est-à-dire au bout de 2,5 heures en tout après la préparation du mortier, la résistance est de 15 MPa.

Exemple 15

On broie un clinker de l'usine de Hranice, en présence de 1% en masse de ligninesulfonate de sodium, pour obtenir un ciment d'une surface spécifique de 740 m^2/kg. Avec ce ciment, on prépare un mortier fluide au sable (1:3), w = 0,33, qui contient 0,5% en masse du régulateur de prise FeSF, plus 1,2% en masse de carbonate de sodium et 0,05% d'agent antimousse.

Le mortier commence à prendre au bout de 40 minutes et à 20°C, il atteint au bout de 24 heures la résistance à la compression de 68 MPa, au bout de 7 jours 81 MPa, au bout de 28 jours, 100 MPa. Le même mortier, exposé pendant 15 minutes à l'action de la vapeur d'eau à 100°C, après la prise, atteint une résistance à la compression de 40 MPa.

Exemple 16

On broie un clinker de ciment de l'usine de Hranice, en ajoutant 0,20% en masse de ligninesulfonate de sodium, à une surface spécifique de 300 m^2/kg. Avec ce ciment, on prépare un mortier (ciment/sable = 1:3), w = 0,43, qui contient 0,5% de ligninesulfonate de sodium, 1% de carbonate de sodium et 1,1% du régulateur NaSF, le tout sur la masse du clinker. Avant la préparation du mortier, on mélange le ciment à 20% en masse d'une cendre volante provenant d'une centrale électrique. Après la prise du mortier, on fait séjourner les éprouvettes dans une enceinte chauffée à la vapeur d'eau, dans laquelle on élève la température à 100°C en l'espace de 30 minutes. On maintient cette température de 60 minutes. On détermine la résistance à la compression des corps de 4 x 4 x 16 cm 30 minutes après les avoir retirés de l'enceinte de chauffage et elle est de 10,4 MPa. On fait séjourner les corps restants 28 jours dans une enceinte à 95% d'humidité relative et ils atteignent alors une résistance à la compression de 23 MPa. Ensuite, on fait séjourner les éprouvettes restantes pendant 1 an à l'air à une humidité relative de 40 à 45%. La résistance à la compression est de 32 MPa.

Exemple 17

Pour fabriquer du béton, on utilise un clinker finement broyé de l'usine de Prachovice, d'une surface spécifique de 600 m^2/kg. On broie le clinker avec addition de 1,5% d'un suractif contenant principalement du ligninesulfonate de sodium.

On ajoute au ciment, à sec, 1,2% du régulateur FeSF et on dissout dans l'eau de gâchage 1% de carbonate de sodium. Toutes les additions sont relatives à la masse du clinker. La composition du mélange de béton est ciment/sable/agrégat 1:2:3, w = 0,31. Avec le mélange de béton, on confectionne des cuves de 15 x 15 x 15 cm. Après la prise du mélange de béton, on expose les cuves à l'action de la vapeur d'eau à 60°C pendant 2 heures. Au bout de 30 minutes de refroidissement continuel, la résistance à la compression atteint 40 MPa.

Exemple 18

On broie du clinker de l'usine de Hranice, avec addition de 1% du régulateur NaSF, à une surface spécifique de 570 m^2/kg. On en tire une barbotine fluide, w = 0,25, en ajoutant 1% de carbonate de sodium relativement à la masse du clinker. On prépare la barbotine à 20°C. Au bout de 15 minutes, on fait séjourner la barbotine fluide, qui n'a pas encore pris, dans des moules placés dans une enceinte à une température de -1 à -2°C et dans laquelle, au bout de 4 heures, on abaisse la température à un niveau constant de -8 à -10°C. A cette température, on laisse séjourner les éprouvettes de 2 x 2 x 2 cm jusqu'à détermination de la résistance à la compression. Avant la détermination proprement dite, on laisse les éprouvettes à +20°C pendant 45 minutes. Au bout de 24 heures depuis la préparation de la barbotine, la résistance à la compression atteint 18,2 MPa, au bout de 7 jours, 50 MPa et au bout de 28 jours, 62 MPa.

Si l'on remplace le régulteur NaSF par la même quantité de ligninesulfonate de sodium, ou par de la lignine sulfonée, et le carbonate de sodium par l'hydrogénocarbonate de sodium, les résistances sont inférieures de 50 à 100%.

Exemple 19

On broie du clinker de l'usine de Hranice en ajoutant 1% de ligninesulfonate de sodium, à une surface spécifique de 720 m^2/kg.

On prépare un mortier (ciment/sable = 1:3, w = 0,33) en ajoutant 1% de carbonate de sodium et 0,5% du régulateur NaSF, relativement à la masse du clinker. On prépare le mortier à 20°C. Au bout de 15 minutes depuis la préparation, on place le mortier qui n'a pas encore pris dans des moules, dans une enceinte à une température constante de -8 à -10°C et parallèlement, dans une enceinte à une température de -30°C. Avant la détermination de la résistance à la compression, on laisse les éprouvettes 4 x 4 x 16 à 20°C pendant 60 minutes.

Les résultats sont indiqués au Tableau XI.

TABLEAU XI

Température de séjour :	Résistance à la compression (MPa) au bout de :		
	24 H	7 Jours	28 Jours
-8 à 10°C	10,1	30,4	62,2
-30°C	4	-	15

Si l'on remplace le régulateur NaSF par la même quantité de ligninesulfonate de sodium, les résistances atteintes, aux mêmes températures, sont inférieures de 20 à 50%.

Exemple 20

On broie un clinker de l'usine de Hranice, avec addition de 0,5% de ligninesulfonate de potassium, pour obtenir un ciment d'une surface spécifique de 520 m^2/kg. En outre, en partant du même clinker, on broie un ciment à une surface spécifique de 560 m^2/kg en ajoutant 0,5% du régulateur FeSF. Avec ces deux ciments, en ajoutant d'autres additifs, on prépare des mélanges de remplissage (ciment/sable = 1:10), le sable ayant une grosseur maximale de grain de 2 mm. Les résultats de résistance figurent au Tableau XII.

TABLEAU XII

Composition du mélange	Surface spécifique du ciment	Début de prise	Résistance à la compression			
			2h	24h	7jours	28jours
1% Na_2CO_3 1% NaLig 0,1% FeST	520	2h	-	1,6	6,3	6,8
1% Na_2CO_3 0,5% FeST	560	10mn	0,35	3,9	7,2	8,7
1% Na_2CO_3 0,5% NaLig 0,1% FeSF	380	10mn	0,30	3,2	6,4	8,0

Exemple 21

En partant de clinker finement broyé de l'usine de Hranice (600 m^2/kg), on prépare un mortier (ciment/-sable = 1:3, w = 0,33), contenant 1% de carbonate de sodium, 0,5% de ligninesulfonate de sodium et 0,5% du régulateur NaSF. Après la prise, on place le mortier pendant 24 heures dans une enceinte à 95% d'humidité relative. Ensuite, on transfère les éprouvettes de 4 x 4 x 16 cm dans une solution à 5% d'acide sulfurique. Au bout de 180 jours de séjour ininterrompu dans la solution, on constate que le corps a perdu 2,5 mm à sa surface. Par une analyse de la surface de rupture du corps au microscope électronique à balayage YEOL 50A, avec l'appareil EDAX, on n'observe déjà plus d'augmentation de la teneur en soufre à une distance de moins de 0,3 mm de la surface.

Exemple 22

Pour préparer un mortier au ciment, on utilise un clinker de ciment de l'usine de Hranice, broyé à une

surface spécifique de 600 m^2/kg, en présence de 0,5% en masse de ligninesulfonate de sodium. On prépare un mortier (ciment/sable = 1:3, w = 0,30) en ajoutant 0,25% de NaSF et 1% de carbonate de sodium, tous les additifs étant calculés relativement à la masse du clinker. En outre, on prépare comme témoin un mortier de même consistance visuelle (ciment/sable = 1:3, w=0,50), en utilisant le ciment portland de classe 400 de provenance tchécoslovaque. Après la prise, on maintient les éprouvettes pendant 24 heures dans la vapeur d'eau saturée, puis on les fait séjourner dans les solutions de sels agressifs. Les résultats de résistance au bout d'un an de séjour ininterrompu figurent au Tableau XIII ci-après.

TABLEAU XIII

Solution de sel	Résistance à la traction en flexion, MPa		Résistance à la compression MPa	
	invention	témoin	invention	témoin
sulfate d'ammonium 135 g/l	9,8	désagrégation	37,9	désagrégation
sulfate d'ammonium 0,68 g/l	15,5	6,1	108,6	82,3
sulfate d'ammonium 164 g/l	13,9	7,5	100,2	72,8
sulfate d'ammonium 0,82 g/l	16,8	8,2	103,2	64,9

Exemple 23

On broie un clinker de l'usine de Hranice, en présence de 1% en masse de ligninesulfonate, pour obtenir un ciment d'une surface spécifique de 710 m^2/kg.

Avec ce ciment, en ajoutant 1% en masse du régulateur de prise FeSF en 1% en masse de carbonate de sodium (relativement à la masse totale du clinker), on prépare un béton avec un rapport ciment/sable/agrégat de 1:3:3, w = 0,33. Le béton commence à prendre au bout de 30 minutes. Il est notablement aéré, car il contient 12 à 15% de pores fermés, d'une grosseur de 0,5 à 1 mm. Au bout de 24 heures, le béton atteint une résistance à la compression de 40 MPa.

Exemple 24

De façon analogue à l'exemple 23, on prépare un béton de la même composition, à même coefficient d'eau, en modifiant seulement la concentration d'additifs. Lorsqu'on utilise 1,5% de Na_2CO_3 et 2% de FeSF, le début de la prise est porté à une heure.

Exemple 25

Pour fabriquer le béton, on broie à une surface spécifique de 700 m^2/kg un clinker de l'usine de Prachovice. La composition est ciment/sable/agrégat = 1:3:3. Lorsqu'on utilise 1% de carbonate de potassium, 1% de NaSF et 1,5% de CaLig et avec un coefficient d'eau de 0,26, le mélange a un caractère humide terreux et la prise commence au bout de 20 minutes. En portant la concentration de NaSF à 2,5% et le coefficient d'eau à 0,29, on obtient un mélange de béton liquide dont la prise commence au bout de 40 minutes.

Exemple 26

Outre les produits de condensation sulfonés mentionnés, appelés NaSF et FeSF, on prépare d'autres dérivés par oxydation. On oxyde NaSF par l'air lors du séchage par pulvérisation dans la chambre du séchoir, à une température de 70 à 90°C et après séchage, on le refroidit immédiatement par un courant d'air froid. On introduit la composition dans des sacs qui sont munis d'un doublage étanche à l'eau. Ce dérivé est appelé SFK1. On prépare comme suit le dérivé appelé SFK2 :

Dans un réacteur, on place 1000 parties en masse d'eau, 500 parties en masse de pyrocatéchol et 10 parties d'acide sulfurique à 96%. On règle la température entre 55 et 60°C et à cette température, on ajoute en l'espace de 30 minutes 284 parties en masse de formaldéhyde (à 36%). Puis on ajoute 636 parties en masse de sulfure acide de sodium (à 90%) et on ajoute graduellement 397 parties en masse de formaldéhyde. On élève peu à peu la température à 95°C et on maintient le mélange à cette température pendant 90 minutes.La réaction s'achève lorsqu'un échantillon est soluble dans l'acide sulfurique à 2%. On ajoute alors 65 parties de sulfate de chrome (III) cristallin dans 100 parties d'eau et 50 parties d'acide sulfurique à 96%. Finalement, on règle la substance sèche à 30%, de sorte que l'on obtient le produit SFK2.

Pour préparer le dérivé SFK3, on applique le procédé suivant : dans un réacteur de sulfonation, à une température de 110°C, on sulfone 290 parties en masse de -naphtol au moyen de 240 parties en masse d'acide sulfurique à 96%. On place le mélange de sulfonation formé dans un réacteur de condensation dans lequel on a placé au préalable 500 parties en masse de mélange technique de phénol de la composition indiquée ci-après et 500 parties en masse d'eau :

Eau	11,6%	en masse
Huiles neutres	3,6%	"
Résine de vide	2,9%	"
Phénol	0,3%	"
Crésol	3,4%	"
Xylénols	3,3%	"
Pyrocatéchol	31,2%	"
3-Méthylpyrocatéchol	15,2%	"
4-Méthylpyrocatéchol	28,5%	"

On règle la température entre 45 et 55°C et à cette température, en l'espace de 60 minutes, on ajoute graduellement 375 parties en masse de formaldéhyde. Après la fin de l'addition, on agite encore 60 minutes, puis on ajoute 40 parties en masse de sulfate d'aluminium cristallin dissous dans 80 parties d'eau et 200 parties en masse de lessive de soude à 40%. Après neutralisation, on oxyde le mélange par séchage dans un séchoir à pulvérisation.

On utilise les produits de condensation phénol/formaldéhyde sulfonés pour préparer des barbotines à w = 0,20. Pour préparer la barbotine, on broie un clinker de l'usine de Prachovice à une surface spécifique de 590 m^2/kg, en l'absence de plâtre. La barbotine contient 0,6% en masse du produit de condensation phénolique sulfoné et 0,8% en masse de carbonate de sodium, calculés sur la masse du clinker. L'aptitude à la mise en oeuvre et le début de prise des barbotines obtenues sont indiqués au Tableau XIV ci-après.

TABLEAU XIV

Produit de condensation phénolique sulfoné	Aptitude à la mise en oeuvre (échelle selon l'exemple 1	Début de la prise, mn
FeSK	5	90
SFK1	5	70
SFK2	4	40
SFK3	4-5	50

Exemple 27

En partant d'un clinker de l'usine de Hranice, broyé à une surface spécifique de 400 m^2/kg, on prépare des barbotines à w = 0,25. Les barbotines contiennent 1% de carbonate de sodium et 0,7% du sel de sodium d'un

produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfoné d'une part et du régulateur NaSF d'autre part.

Dans le cas où l'on utilise FeSF, l'aptitude à la mise en oeuvre de la barbotine est 5 et le début de la prise de 300 minutes. Lorsqu'on utilise un dérivé sulfoné, l'aptitude à la mise en oeuvre est 3 et le début de la prise, de 10 minutes.

Exemple 28

En partant d'un clinker de l'usine de Malomerice, on broie un ciment d'une surface spécifique de 700 m^2/kg, en ajoutant 0,1% de carbonate de diéthyle comme additif de broyage et en l'absence de plâtre. Avec ce ciment, on prépare une barbotine fluide, en ajoutant 27% d'eau de gâchage, 0,9% du produit de condensation FeSF et 0,8% d'oxalate de sodium. Le début de prise de la barbotine est de 30 minutes.

Exemple 29

En partant d'un clinker de l'usine de Hranice, on broie un ciment en ajoutant 0,1% de ligninesulfonate comme adjuvant de broyage, à une surface spécifique de 460 m^2/kg. Pour préparer un mortier au sable (1:3), on utilise 0,7% de silicate de sodium et 0,8% du produit de condensation FeSF avec 32% d'eau de gâchage. Le début de prise du mortier est de 45 minutes, la résistance à la compression au bout de 28 jours atteint 60 MPa.

Exemple 30

Pour préparer des barbotines, on utilise du ciment portland commercial de classe 400 broyé, avec addition de plâtre, et du clinker de l'usine de Stamberk, broyé à une surface spécifique de 620 m^3/kg en présence de 0,1% en masse de ligninesulfonate de sodium comme additif de broyage (intensificateur de broyage). En utilisant différents additifs selon l'invention qui sont décrits et leurs associations, on prépare des barbotines ayant un coefficient d'eau de 0,24. Leurs propriétés sont indiquées au tableau ci-après. Les pourcentages sont relatifs à la masse du ciment.

N°	Ciment	Additifs	Aptitude à la mise en oeuvre
1	PC 400	Silicate de sodium (1% en masse)	0
2	PC 400	$KHSO_4$ (1%)	0
3	PC 400	Oxalate de sodium (0,8%)	0 à 1
4	PC 400	NaSF (0,5%)	1
5	Stamberk 620	Silicate de sodium (1%)	0 à 1
6	"	$KHSO_4$ (1%)	0
7	"	Oxalate de sodium (0,8%)	0 à 1
8	"	NaSF (0,8%)	1
9	"	NaSF (0,8%)+Silicate de sodium (1%)	4 à 5
10	"	NaSF (0,8%)+Oxalate de sodium (0,8%)	3 à 4
11	"	NaSF (0,8%)+$KHSO_4$ (1%)	3

Dans l'appréciation des propriétés rhéologiques des barbotines, on utilise l'échelle empirique de notation de l'aptitude à la mise en oeuvre, indiquée à l'exemple 1.

Les expériences comparatives indiquées montrent que c'est seulement la présence d'un sel alcalin d'un produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé (voir expériences 9 à 11) qui permet l'obtention de barbotines à bas coefficient d'eau. Les constituants individuellement ne donnent pas ce résultat, avec le ciment portland (expériences 1 à 4 ainsi qu'avec le ciment exempt de plâtre (expériences 5 à 8). Cet effet

synergique, constaté expérimentalement, n'a pas encore été décrit et il est supérieur à ce que donne la technique antérieure.

Les exemples ci-dessus montrent que le début de prise des barbotines dépend de la surface spécifique du ciment et qu'à mesure que la surface spécifique augmente, le début de prise est régulièrement plus précoce. Le début de la prise dépend aussi du sel utilisé et à concentration égale, on obtient les temps les plus courts avec le mélange contenant du sulfate acide. Le mélange contenant l'oxalate a un début de prise plus tardif, le plus tardif est celui du mélange contenant le silicate. Cela permet de régler la durée de prise.

Exemple 31

Pour préparer une barbotine, on utilise un clinker broyé à une surface spécifique de 2700 m^2/kg avec addition de 3% de NaSF et 2,9% de silicate de sodium. La barbotine présente, à un coefficient d'eau de 0,37, un caractère fluide. Sans les additifs indiqués, on ne pourrait utiliser ce ciment qu'à w = 0,8.

TABLEAU II

Propriétés des barbotines préparées

N°	Origine du clinker	Surface spécifique m^2/kg	Type granulométrique	Additifs dans l'eau de gâchage, % sur le clinker	w	aptitude à la mise en oeuvre	Début de la prise	Résistance à la compression, MPa, au bout de : 24h	11J	28J	180J
1.	Pr	260	A	1%NaC+0,5%NaLig+0,15%NaSF	0,25	2	60 mn	3	33	89	92
2.		290	A	1,2%NaC+0,25%NaSF	0,27	3	68 h	41	61	72	80
3.		260	A	1%NaHC+0,3%NaLig+0,12%NaSF	0,25	3	50 mn	14	60	100	117
4.		330	A	0,9%NaC+0,5%NaLig+0,25%NaSF	0,23	5	230 mn	60	62	100	125
5.		550	A	1,2%NaC+1%NaSF	0,25	4	60 h	50	76	-	102
6.		1000	B	2,3%NaC+1,5%FeSF	0,25	4	60 mn	112	-	-	-
7.	Hr	360	B	1%NaC+0,5%NaLig+0,5%NaSF	0,27	4	350 mn	6	90	92	96
8.		400	B	1,5%KC+0,3%FeSF	0,27	3	160 mn	26	70	103	-
9.		400	B	0,8%FeSF	0,25	2	2 mn	-	-	-	-
10.		560	B	1,1%NaHC+0,5%NaSF	0,25	4	60 mn	58	97	99	138
11.		560	B	1%NaOH+0,5%NaSF	0,25	4-5	3 mn	-	-	100	-
12.		560	A	1%NaC+0,5%NaSF	0,25	5	30 mn	66	99	111	132
13.		630	A	1,4%NaC+1%NaLig+0,1%NaSF	0,25	5	20 mn	50	66	102	150
14.	La	360	A	1%NaC+0,5%FeSF	0,25	5	6 jours	17	64	84	-
15.		360	A	1%NaC+0,3%FeSF	0,25	5	2 jours	7	48	80	-
16.		760	A	1%NaC+0,9%FeSF	0,25	4-5	120 mn	81	103	111	-

TABLEAU III

Propriétés des mortiers préparés (1:3)

N°	Origine du clinker	Surface spécifique m^2/kg	Type granulométrique	Additifs dans l'eau de gâchage, % sur le clinker	W	aptitude à la mise en oeuvre	Début de la prise	Résistance à la compression, MPa, au bout de : 24h	11J	28J	180J
1.	Pr	340	A	1%NaHC+0,3%Lig+0,25%NaSF	0,33	3	65 mn	46	60,1	64,8	70,1
2.		400	A	1%NaC+0,3%Lig+0,25%NaSF	0,30	3	65 mn	55,7	72,1	76	-
3.		230	A	1%NaC+0,3%Lig+0,25%NaSF	0,38	2	140 mn	2,2	6	52	72
4.	Hr	380	B	0,8%NaC+0,5%Lig+0,2%NaSF	0,27	2-3	120 mn	29,6	52,1	67	68,3
5.		380	B	1%NaC+0,3%Lig+0,45%FeSF	0,38	3	75 mn	1,4	-	76,2	-
6.		520	B	1,5%NaHC+0,5%Lig+0,8%NaSF	0,34	2-3	75 mn	22,6	78,8	86	100
7.		720	B	1%NaC+1%CaLig+1%NaSF	0,31	3	30 mn	77,1	86,2	100	-
8.		790	B	1,25%NaC+1%Lig+0,7%NaSF	0,33	3	35 mn	63,1	90,5	105,6	-
9.	Ma	690	A	1%NaHC+1,3%Lig+0,8%NaSF	0,29	3	55 mn	46,8	90,6	102	112

REVENDICATIONS

1) Liant de ciment de grande résistance à prise rapide, à base de clinker de ciment portland, broyé sans addition de plâtre à une surface spécifique de 150 à 3000 m^2/kg, dans lequel 5 à 95% en masse des particules ont une grosseur inférieure à 5 m et contenant aussi au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogéno-carbonates, silicates, silicates acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalino-terreux, ainsi qu'un produit de condensation phénol/formaldéhyde contenant des groupes sulfo et enfin de l'eau de gâchage, liant caractérisé par le fait que le mélange contient 0,01 à 5%, relativement à la masse du ciment broyé, d'un sel d'un produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé dont au maximum 70% des groupes acides sont salifiés par un cation trivalent qui peut être le fer, l'aluminium ou le chrome.

2) Liant selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le sel du produit de condensation phénol/formaldéhyde sulfométhylé a été au moins partiellement converti en forme quinoïde par l'action d'au moins 0,5 partie en masse d'oxygène par partie en masse du phénol.

3) Liant selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le phénol est un diphénol.

4) Liant selon l'une des revendications 3, caractérisé par le fait que le diphénol est le pyrocatéchol ou un homologue de celui-ci.

5) Procédé de fabrication d'un liant de ciment de grande résistance à prise rapide, consistant à broyer un clinker de ciment portland à une surface spécifique de 150 à 3000 m^2/kg, la proportion de particules inférieures à 5 m étant de 5 à 95% en masse, à ajouter au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates, silicates, silicates

acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalins, ainsi q'un produit de condensation phénol/formaldéhyde contenant des groupes sulfo, procédé caractérisé par le fait que l'on dissout, dans au moins 20% en poids d'eau de gâchage (relativement à la masse du ciment broyé), 0,1 à 10% (relativement à la masse du ciment broyé), d'au moins un composé du groupe qui comprend les hydroxydes, carbonates, hydrogénocarbonates, silicates, silicates acides, sulfites acides et oxalates de métaux alcalins et 0,1 à 5% (relativement à la masse du ciment broyé), d'un sel d'un produit de condensation phénol/-formaldéhyde sulfométhylé dont au maximum 70% des groupes acides sont salifiés par un cation trivalent qui peut être le fer, l'aluminium ou le chrome, après quoi on mélange l'eau de gâchage au ciment et éventuellement à du sable, à des cailloux ou à un autre agrégat.