

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-508256

(P2004-508256A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO4B 28/02	CO4B 28/02	4G012
CO4B 14/04	CO4B 14/04	Z
CO4B 14/20	CO4B 14/20	A
CO4B 14/38	CO4B 14/38	C
CO4B 14/48	CO4B 14/48	D
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-558381 (P2001-558381)	(71) 出願人	390023135
(86) (22) 出願日	平成13年2月8日 (2001.2.8)		ロディア・シミ
(85) 翻訳文提出日	平成14年8月12日 (2002.8.12)		RHONE-POULENC CHIMIE
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/000369		E
(87) 国際公開番号	W02001/058826		フランス国92512プーロニュビランク
(87) 国際公開日	平成13年8月16日 (2001.8.16)		ール・セデックス、ケ・アルフォンス・ル
(31) 優先権主張番号	00/01742		・ガロ26
(32) 優先日	平成12年2月11日 (2000.2.11)	(71) 出願人	500525553
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		ボイゲ
			フランス共和国 78190 サン カン
			タン アベニュー ウジェーヌ フレシネ
			1

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐火性超高性能コンクリート組成物

## (57) 【要約】

本発明は、コンクリートの耐火性を改善するために、超高性能コンクリートに、300より低い融点、1mmより大きい平均長さ1、及び200µm以下の直径を有する有機繊維の使用方法に関し、有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の0.1%から3%の範囲であり、コンクリートは少なくとも120MPaの固有の28日圧縮強度、20MPaの固有の曲げ強度、及び少なくとも150mmの未硬化状態の伸展値を有し、前記の値は20で保存されたコンクリートに対するものであり、前記コンクリートは、特に、金属繊維が分散された硬化セメント質マトリックスから成る。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

コンクリートの耐火性を改善するため、超高性能コンクリートにおける、300 未満の融点、1 mmより大きい平均長さ $l_1$ 、及び最大でも200  $\mu\text{m}$ の直径を有する有機繊維の使用方法であって、

前記有機繊維の量は、その体積が硬化後の前記コンクリートの体積の0.1%から3%の範囲となるようになっており、前記コンクリートは少なくとも120 MPaの固有の28日圧縮強度、1ヶ月で20 MPaの固有の曲げ強度、及び少なくとも150 mmの未硬化状態の伸展値を有し、これらの値は、20 で保管及び維持されたコンクリートに対して得られるものであり、

前記コンクリートは、金属繊維が分散された硬化セメント質マトリックスから成り、繊維とは別に、

(a) セメントと、

(b) 最大でも10 mmの粒径 $D_{90}$ を有する骨材粒子と、

(c) 0.1から100  $\mu\text{m}$ の範囲の基本サイズを有するポゾラン反応粒子と、

(d) 少なくとも1つの分散剤と、

を含む組成物を水と混合することにより得られ、

以下の条件、即ち、

(1) 前記セメント(a)及び前記粒子(c)の合計重量に対する水の重量パーセントは、8%から24%の範囲にあり、

(2) 前記金属繊維は、少なくとも2 mmの平均長さ $l_1$ 、及び少なくとも20の $l_1/l_2$ 比を有し、 $l_2$ は繊維の直径であり、

(3) 前記有機繊維の体積 $V_1$ に対する前記金属繊維の体積 $V_2$ の比 $V_2/V_1$ は1より大きく、且つ前記有機繊維の長さに対する前記金属繊維の長さの比 $l_2/l_1$ は1より大きく、

(4) 前記骨材粒子の前記サイズ $D_{90}$ に対する前記金属繊維の平均長さ $l_1$ の比 $R$ は少なくとも3であり、

(5) 前記金属繊維の量は、その体積が硬化後の前記コンクリートの体積の4%未満である、

ことを満たすことを特徴とする使用方法。

## 【請求項 2】

前記コンクリートは、マトリックスの靱性を改善できる補強粒子も含み、これらは、最大でも1 mmの平均サイズを有し、且つ骨材粒子(b)及びポゾラン反応粒子(c)を合わせた体積の35%未満の体積割合で存在することを特徴とする請求項1に記載の使用方法。

## 【請求項 3】

前記有機繊維の $l_1/l_2$ 比は、20から500の間であることを特徴とする請求項1又は2に記載の使用方法。

## 【請求項 4】

前記有機繊維は、1.5 mmより大きく、最大でも12 mmの長さ $l$ を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の使用方法。

## 【請求項 5】

前記有機繊維は、80  $\mu\text{m}$ 未満の直径を有することを特徴とする前記請求項のいずれか1項に記載の使用方法。

## 【請求項 6】

前記有機繊維に対する前記金属繊維の比 $V_2/V_1$ は、少なくとも2であることを特徴とする前記請求項のいずれか1項に記載の使用方法。

## 【請求項 7】

前記有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の2%未満であることを特徴とする前記請求項のいずれか1項に記載の使用方法。

## 【請求項 8】

前記有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の1%未満であることを特

10

20

30

40

50

徴とする請求項 7 に記載の使用方法。

【請求項 9】

前記有機繊維は、ポリアクリルアミド、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、及びポリビニルアルコール基から、単独又は混合物として選択されるホモポリマー又はコポリマーから成ることを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 10】

前記有機繊維は、ポリプロピレン繊維であることを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 11】

前記ポリプロピレン繊維は、6 mm の長さ及び 18  $\mu$ m の直径を有することを特徴とする請求項 10 に記載の使用方法。

10

【請求項 12】

前記金属繊維は、スチール繊維であることを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 13】

前記金属繊維は、5 から 30 mm 以内の範囲にある長さを有することを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 14】

骨材粒子 (b) の粒径  $D_{75}$  は、最大でも 6 mm であることを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

20

【請求項 15】

前記有機繊維は、200 未満又は 200 の融点を有することを特徴とする前記請求項のいずれか 1 項に記載の使用方法。

【請求項 16】

少なくとも 120 MPa の特性 28 日圧縮強度と、少なくとも 20 MPa の特性曲げ強度と、少なくとも 150 mm の未硬化状態の伸展値とを有する耐火性超高性能コンクリートであって、これらの値は 20 で保管され維持されたコンクリートに対して得られ、前記コンクリートは、金属繊維が分散されている硬化セメント質マトリックスから成り、前記コンクリートは、繊維とは別に、

30

(a) セメントと、

(b) 最大でも 10 mm の粒径  $D_{90}$  を有する骨材粒子と、

(c) 0.1 から 100  $\mu$ m の範囲の基本サイズを有するボゾラン反応粒子と、

(d) 少なくとも 1 つの分散剤と、

(e) 有機繊維と、

を含む組成物を水と混合することにより得られ、以下の条件、即ち、

(1) 前記セメント (a) 及び前記粒子 (c) の合計重量に対する水の重量パーセントは、8% から 24% の範囲にあり、

(2) 前記金属繊維は、少なくとも 2 mm の平均長さ  $l_1$  及び少なくとも 20 の  $l_1 / d_1$  比を有し、 $d_1$  は繊維の直径であり、

40

(3) 前記有機繊維は、200 未満の融点、1 mm より大きい平均長さ  $l$ 、及び最大でも 200  $\mu$ m の直径  $d$  を有し、

(4) 前記有機繊維の体積  $V$  に対する前記金属繊維の体積  $V_1$  の比  $V_1 / V$  は、1 より大きく、且つ前記有機繊維の長さ  $l$  に対する前記金属繊維の長さ  $l_1$  の比  $l_1 / l$  は 1 より大きく、

(5) 前記骨材の前記粒径  $D_{90}$  に対する前記金属繊維の平均長さ  $l_1$  の比  $R$  は、少なくとも 3 であり、

(6) 前記金属繊維の量は、その体積が硬化後の前記コンクリートの体積の 4% 未満であり、

(7) 前記有機繊維の量は、その体積が硬化後の前記コンクリートの体積の 0.1 から 3

50

%の範囲である、  
ことを満たすことを特徴とするコンクリート。

【請求項 17】

前記有機繊維は、80  $\mu\text{m}$ 未満の直径を有することを特徴とする請求項 16 に記載のコンクリート。

【請求項 18】

前記有機繊維の 1 / 比は、20 から 500 の間であることを特徴とする請求項 16 から 18 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 19】

前記有機繊維に対する前記金属繊維の体積比  $V_1 / V$  は、少なくとも 2 であることを特徴とする請求項 16 から 18 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。 10

【請求項 20】

前記有機繊維は、最大でも 12 mm の長さを有することを特徴とする請求項 16 から 19 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 21】

前記有機繊維の量は、その体積が硬化後の前記コンクリートの体積の 1 % 未満であることを特徴とする請求項 16 から 20 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 22】

前記有機繊維は、10 mm 未満の長さを有するポリプロピレン繊維であることを特徴とする請求項 16 から 21 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。 20

【請求項 23】

前記ポリプロピレン繊維は、約 6 mm の長さ及び 18  $\mu\text{m}$  の直径を有することを特徴とする請求項 22 に記載のコンクリート。

【請求項 24】

前記金属繊維は、スチール繊維であることを特徴とする請求項 16 から 23 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 25】

前記金属繊維は、5 から 30 mm 以内の範囲にある長さを有することを特徴とする請求項 16 から 24 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 26】

前記コンクリートは、マトリックスの靱性を改善できる補強粒子を更に含み、前記補強粒子は、最大でも 1 mm の平均サイズを有する針状粒子又はフレーク状粒子から選択され、且つ、前記骨材粒子 (b) 及び前記ボゾラン反応粒子 (c) の合計体積の 35 % 未満の体積割合で存在することを特徴とする請求項 16 から 25 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。 30

【請求項 27】

前記補強粒子は、最大でも 500  $\mu\text{m}$  の平均サイズを有し、前記骨材粒子 (b) 及び前記ボゾラン反応粒子 (c) の合計体積の 5 % から 25 % の範囲にある体積割合で存在することを特徴とする請求項 16 から 26 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 28】

前記補強粒子は、珪灰石繊維であることを特徴とする請求項 16 から 27 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。 40

【請求項 29】

前記補強粒子は、雲母フレークであることを特徴とする請求項 16 から 28 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 30】

前記骨材粒子 (b) の前記粒形  $D_{75}$  は、最大でも 6 mm であることを特徴とする請求項 16 から 29 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 31】

前記コンクリートは、プレテンション方式でプレストレスされていることを特徴とする請 50

求項 16 から 30 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 32】

前記コンクリートは、ポストテンション方式でプレストレスされていることを特徴とする請求項 16 から 30 のいずれか 1 項に記載のコンクリート。

【請求項 33】

セメントと、最大でも 10 mm の粒径  $D_{90}$  を有する骨材粒子と、0.1 から 100  $\mu\text{m}$  の間の基本粒径を有するポゾラン反応粒子と、少なくとも 1 種の分散剤と、有機繊維とを適切な量の水と混合する段階を含み、前記繊維は、水を加える前に混合物に入れられることを特徴とする請求項 16 から 32 のいずれか 1 項によって定義されるコンクリートの製造方法。

10

【請求項 34】

金属繊維を含有しない粉末形態の組成物であって、前記組成物は、金属繊維及び水を加えると、20 で保管及び維持されたコンクリートに対して、少なくとも 120 MPa の特性 28 日圧縮強度と、少なくとも 20 MPa の特性曲げ強度と、少なくとも 150 mm の未硬化状態の伸展値とを有する耐火性超高性能コンクリートが得られるような量で、請求項 16 から 32 のいずれか 1 項に定義される、有機繊維と、セメント、骨材粒子、ポゾラン反応粒子、分散剤、及び補強粒子から選択される少なくとも 1 つの要素を含むことを特徴とする組成物。

【請求項 35】

前記セメント、前記ポゾラン反応粒子、前記分散剤、及び前記有機繊維を含むことを特徴とする請求項 35 に記載の組成物。

20

【請求項 36】

有機繊維の融点は、200 未満であることを特徴とする請求項 35 又は 36 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、コンクリートの分野に関し、特に繊維コンクリートに関する。本発明の目的は、特に、ビル及び構造物の製造を目的とした特殊な構造要素を可能にする超高性能コンクリートに関して、制御可能な流動学的特性及び高い機械的特性と併せて高い耐火性を得ることである。また、本発明の目的は、従来技術の要素よりも優れた防火特性を有する改善されたコンクリートを得ることである。

30

【0002】

(背景技術)

「超高性能」コンクリートと呼ばれる延性を有するコンクリートは、優れた機械的特性、特に、高い圧縮強度を必要とするプレストレストコンクリート要素又は非プレストレストコンクリート要素の構造に使用される。これらのコンクリートは、通常少なくとも 20 MPa の高い曲げ強度、及び少なくとも 120 MPa の 28 日圧縮強度、及び 45 GPa より大きい 28 日弾性率を有するが、これらの値は 20 で保管及び維持されたコンクリートに対して得られるものである。

40

これらのコンクリートの機械的特性を改善するため、様々な解決方法が提言されてきた。例えば、WO95/01316 には、コンクリートのマトリックスを構成する骨材粒子の量に対して、制御された量で、且つ定義された割合以内で選択された寸法を有する金属繊維を混入することが提案されている。

【0003】

また、WO99/28267 の主題は、金属繊維を含有する超高性能コンクリートに関する。コンクリートの機械的強度、特にマイクロクラックの開始及びマクロクラックの伝搬に関するそれらの挙動を改善するため、その明細書ではセメント質のマトリックスに靱性を改善する粒子を混入することを提案しているが、これらは、平均サイズが最大でも 1 mm である針状又はフレーク状の粒子から選択される。

50

前述の針状粒子は、珪灰石、ボーキサイト、ムライト、チタン酸カリウム、炭化ケイ素、炭酸カルシウム、及びハイドロキシアパタイト繊維などの鉱物繊維、又はセルロース由来の有機繊維であり、これらの繊維は、随意的にポリマー有機化合物の表面コーティングを有することができる。

【0004】

W099/58468の主題は、これらのコンクリートの延性を改善するように補強繊維等の有機繊維を含有する超高性能コンクリートに関する。そのような用途では、有機繊維の幾つかが金属繊維で置換される超高性能コンクリートも考えられている。また、有機繊維がコンクリートの燃焼挙動を変えることも記載されている。

しかし、前述の非常に高性能のコンクリートは、その機械的特性がもとで十分な耐火性を有しておらず、このことは、よくても火炎に曝された構造物の破碎、及びおそらく水の蒸気圧によるこれらの構造物の破裂によって明らかにされるが、この水は熱の効果によってマトリックス成分に物理的又は化学的に結合される。

10

【0005】

米国特許第5,749,961号には、約90から105MPaの圧縮強度を有する高性能で繊維を含有しないコンクリート用組成物の耐火特性を、沈降性シリカ、及び溶解、軟化、分解、収縮、又は溶融によって少なくとも10µmの直径及び少なくとも5mmの長さを有する毛管状細孔の網を形成できる繊維を組み合わせたものを、これらの組成物に添加することにより改善することが提案されている。しかし、その特許に記載され且つ耐火性コンクリートの分野で広く実行される方法の1つは、有機繊維をコンクリートに導入することであるが、第1に、繊維はマトリックスよりも小さい体積弾性率をもたらすため、硬化したコンクリートの機械的強度を非常に低下させる作用がある。第2に、初期状態のコンクリートの流動学的特性は、組成物中の有機繊維の存在により非常に低下し、伸展性が低いという特徴がある。

20

【0006】

従って、このような解決法を、約2%の繊維体積を提案している国際特許公開番号W099/28267及びW099/58468に記載されている超高性能延性コンクリートに適用することを想到するのは困難になる。

塑性挙動から流体挙動へ移行できるレオロジー範囲を有する超高性能コンクリート用組成物を有することができるのは重要である。このようなコンクリートは、従来は少なくとも150mmの伸展値を有するが、伸展値は一般にモルタルに使用される標準化技術である、ショックテーブル技術により測定されている。

30

それにもかかわらず、現在までこのようなコンクリート組成物は、並の耐火性を示すという欠点がある。

【0007】

現在まで、超高性能コンクリートの機械的特性を改善する試みは、耐火性には悪影響を及ぼしてきた。逆に、コンクリートの燃焼挙動を改善するために提案された解決法は、未硬化状態のこれらのコンクリートの機械的及び/又は流動学的特性を一般に低減する作用がある。

従って、繊維を含有する超高性能コンクリートの耐火性の問題に対して、これらのコンクリートの所望の特性、即ち高い引張り/曲げ強度、高い圧縮強度、及び塑性挙動から流体挙動にわたることができる未硬化状態のコンクリートの流動学的特性を両立できる満足のいく解決法は存在しない。

40

【0008】

(発明の開示)

本発明は、金属補強繊維を含有し、従来技術における類似のコンクリートの特性と少なくとも同等の特性を有し、未硬化状態のコンクリートの流動学的特性が可塑性挙動から流体挙動までの範囲にわたることができる、コンクリートが良好な耐火性を示す超高性能コンクリートを対象とする。

【0009】

50

この目的は、コンクリートの耐火性を改善するため、超高性能コンクリートに、300未満の融点、1mmより大きい平均長さ $l$ 、及び最大で200 $\mu$ mの直径を有する有機繊維を使用する、本発明により達成することができるが、有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の0.1%から3%の範囲であり、コンクリートは少なくとも120MPaの固有の28日圧縮強度、1ヶ月で20MPaの固有の曲げ強度、及び少なくとも150mmの未硬化状態の伸展値を有し、これらの値は、20で保管及び維持されたコンクリートに対して得られるものであり、前記コンクリートは、金属繊維が分散された硬化セメント質マトリックスから成り、繊維とは別に、

(a)セメントと、

(b)最大で10mmの粒径 $D_{90}$ を有する骨材粒子と、

10

(c)0.1から100 $\mu$ mの範囲の基本サイズを有するポゾラン反応粒子と、

(d)少なくとも1つの分散剤と、

を含む組成物を水と混合することにより得られ、且つ以下の条件、即ち

(1)セメント(a)及び粒子(c)の合計重量に対する水の重量パーセントは、8%から24%の範囲内にあり、

(2)金属繊維は、少なくとも2mmの平均長さ $l_1$ 及び少なくとも20の $l_1/l_1$ 比を有するが、 $l_1$ は繊維の直径であり、

(3)有機繊維の体積 $V$ に対する金属繊維の体積 $V_1$ の比 $V_1/V$ は1より大きく、且つ有機繊維の長さ $l$ に対する金属繊維の長さの比 $l_1/l$ は1より大きく、

(4)骨材粒子のサイズ $D_{90}$ に対する金属繊維の平均長さ $l_1$ の比 $R$ は少なくとも3で

20

あり、好ましくは少なくとも5であり、  
(5)金属繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の4%未満である、  
ことを満たす。

【0010】

また、本発明は、耐火性超高性能コンクリートを対象とし、少なくとも120MPaの固有の28日圧縮強度、少なくとも20MPaの固有の曲げ強度、及び少なくとも150mmの未硬化状態の伸展値を有する耐火性超高性能コンクリートであり、これらの値は20で保管及び維持されたコンクリートに対して得られるものであり、このコンクリートは、金属繊維が分散された硬化セメント質マトリックスから成り、繊維とは別に、

(a)セメントと、

30

(b)最大で10mmの粒径 $D_{90}$ を有する骨材粒子と、

(c)0.1から100 $\mu$ mの範囲の基本サイズを有するポゾラン反応粒子と、

(d)少なくとも1つの分散剤と、

(e)有機繊維と、

を含む組成物を水と混合することにより得られ、且つ以下の条件、即ち

(1)セメント(a)及び粒子(c)の合計重量に対する水の重量パーセントは、8%から24%の範囲内にあり、

(2)金属繊維は、少なくとも2mmの平均長さ $l_1$ 及び少なくとも20の $l_1/l_1$ 比を有するが、 $l_1$ は繊維の直径であり、

(3)有機繊維は200未満の融点、1mmより大きい平均長さ $l$ 、及び最大で200 $\mu$ mの直径を有し、

40

(4)有機繊維の体積 $V$ に対する金属繊維の体積 $V_1$ の比 $V_1/V$ は1より大きく、且つ有機繊維の長さ $l$ に対する金属繊維の長さの比 $l_2/l$ は1より大きく、

(5)骨材の粒径 $D_{90}$ に対する金属繊維の平均長さ $l_1$ の比 $R$ は少なくとも3であり、好ましくは少なくとも5であり、

(6)金属繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の4%未満であり、

(7)有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の0.1から3%の範囲である、

ことを満たす。

【0011】

50

( 発明を実施するための最良の形態 )

このように、セメント質マトリックスに関する、及びその補強繊維との関係に関する新規な概念により、本解決法は、機械的 / 流動学的 / 耐火性特性のこのような妥協に関して引き起こされる問題を解決する。

「セメント質マトリックス」という用語は、金属繊維を含まない硬化セメント質組成物を意味する。

D<sub>90</sub> は、骨材粒子の 90 重量パーセントが 10 mm 未満又は 10 mm の粒径を有することを意味するが、その粒径は、その網下が粒子の総重量の 90 % となるメッシュサイズのスクリーンで測定される。

D<sub>75</sub> は、骨材粒子の 75 重量パーセントが 10 mm 未満又は 10 mm の粒径を有することを意味するが、その粒径は、その網下が粒子の総重量の 75 % となるメッシュサイズのスクリーンで測定される。

10

【0012】

「有機繊維」という用語は、前記の条件を満たす全てのポリマー繊維を意味するものと理解される。

本発明の範囲において、「繊維の直径」の表現は、繊維が非円形の断面を有する場合、等価直径を意味するものと理解される。

「曲げ強度」という用語は、7 × 7 × 28 cm の寸法を有する試験試料で測定される 4 点曲げ強度を意味するものと理解される。

有機繊維は、1.5 mm より大きく、最大でも 12 mm の長さ l を有することが有利である。

20

l / 比は、20 から 500 の間であることが有利である。

本発明の 1 つの実施形態によれば、有機繊維の直径は 2 から 100 μm の間であり、好ましくは 80 μm 未満である。

比 V<sub>1</sub> / V は、少なくとも 2 であることが好ましい。

【0013】

別の実施形態によれば、有機繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の 2 % 未満、好ましくは 1 % 未満となるようにすることが好ましい。

有機繊維は、最大で 300 の融点、好ましくは最大で 275 の融点を有する任意のホモポリマー又はコポリマーから成ることができる。1 つの好適な実施形態によれば、繊維の融点は 200 未満又は 200 である。

30

ポリアクリルアミド、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、及びポリビニルアルコールから単独で又は混合物として選択されるホモポリマー又はコポリマーから成る有機繊維を特に挙げることができる。1 つの特定の実施形態によれば、有機繊維は 6 mm の長さ及び 18 μm の直径を有するポリプロピレン繊維である。

【0014】

金属繊維に関して、これらは、高強度スチール繊維、アモルファススチール繊維、又はステンレススチール繊維等のスチール繊維の中から選択される金属繊維であってもよい。随意的に、スチール繊維は、銅、亜鉛、ニッケル (又はそれらの合金) などの非鉄金属で被覆してもよい。

40

金属繊維の平均長さは、5 ~ 30 mm の範囲内にあることが好ましい。l<sub>1</sub> / 比は最大で 200 であることが好ましい。

【0015】

種々の幾何学的形状の金属繊維を使用することができる。それらは、端部が鋸歯状、波形、又は鉤形であってもよい。繊維の粗さを変えること及び / 又は様々な断面の繊維を使用することも可能である。繊維は、捻られた集合体を形成する幾つかの金属ワイヤの編組又は撚り合わせを含む、任意の適切な技術によって得ることができる。

金属繊維の量は、その体積が硬化後のコンクリートの体積の 3.5 % 未満であることが好ましい。

50

硬化したセメント質マトリックス中の金属繊維の平均結合応力は、少なくとも10MPaである必要があり、少なくとも15MPaであることが好ましい。この応力は、コンクリートのブロックに埋め込まれた一本の繊維を抽出することを含む試験で測定される。

【0016】

このような繊維結合応力及び高いマトリックス靱性（好ましくは、少なくとも15J/m<sup>2</sup>）を更に備える本発明のコンクリートは、これら2つの特性の相乗効果によって機械的性能が向上する。

繊維/マトリックス結合のレベルは、幾つかの方法で制御することができ、それらは個別に又は同時に利用できる。

第1の方法によれば、セメント質マトリックス中の繊維の結合は、繊維の表面を処理することにより達成できる。この繊維処理法は、以下の工程、即ち、

繊維エッチング段階と、

特に金属リン酸塩を析出させることによる繊維上への鉱物化合物の析出段階と、の少なくとも一方により行われてもよい。

【0017】

エッチング段階は、例えば繊維を酸と接触させ、次いで中和させることによって行うことができる。

一般に、金属リン酸塩は、リン酸化工程を使用して析出させるが、リン酸化工程は、予め酸洗いした金属繊維を金属リン酸塩、好ましくはリン酸マンガン又はリン酸亜鉛を含む水溶液中に入れた後に、繊維を回収するため溶液をろ過することから成る。次に、繊維は洗浄、中和、次いで再び洗浄される。通常のリン酸化工程と異なり、得られた繊維は油脂仕上げを行う必要がない。しかし、それらは、抗腐蝕の保護をするために、又はセメント質媒体とともに加工することが容易になるように、随意的に添加剤に含浸させてもよい。リン酸化処理は、金属リン酸塩溶液を繊維に被覆又は塗布することによって行なってもよい。

任意の形式のリン酸化工程を使用できるが、これに関しては、1973年のG. Lorinによる論文「金属のリン酸化」に記載の処理法を参照できる。

【0018】

第2の方法によれば、セメント質マトリックス中の繊維の結合応力は、組成物中に以下の化合物、即ち、主としてシリカを含むシリカ化合物、沈降性炭酸カルシウム、ポリビニルアルコール水溶液、ラテックス、又は前記化合物の混合物のうちの少なくとも1つを入れることによって得ることができる。

「主としてシリカを含むシリカ化合物」という語句は、本明細書では、沈降性シリカ、シリカゾル、（エアロジルタイプの）発熱性シリカ、Rhône-Poulencにより販売されているTixosil 28等のアルミノ珪酸塩、又はスメクタイト、珪酸マグネシウム、海泡石、及びモンモリロナイト等の（天然又は天然由来のいずれかの）粘土タイプの製品、の中から選択される合成製品を意味するものと理解されたい。

【0019】

少なくとも1つの沈降性シリカを使用することが好ましい。

沈降性シリカは、本明細書では、適切なpH、特に塩基性、中性、又はわずかに酸性のpHの沈殿媒体を用いて、アルカリ金属の珪酸塩と、一般には無機酸である酸との反応から沈殿によって得られたシリカを意味するものと理解されるべきであり、任意の方法を用いてシリカを調製してもよく（シリカ沈殿物への酸の添加、水又は珪酸溶液沈殿物への全体的又は部分的な酸又は珪酸の同時添加等）、本方法は、得ようとするシリカの種類に応じて選択され、沈殿段階の後に、一般に、加圧ろ過器又は真空ろ過器等の任意の公知の手段を用いてシリカを反応混合物から分離する段階が続く、ろ過ケーキはこのように収集され、必要に応じて洗浄され、このケーキは破碎の後に、随意的に任意の公知の手段、特に噴霧乾燥法で乾燥され、次いで随意的に粉碎及び/又は凝集されてもよい。

【0020】

一般に、導入される沈降性シリカの量は、乾燥物として表わすと、コンクリートの総重量

に対して、0.1重量%から5重量%の間である。一般に、5%を上回ると、モルタルの調製間の流動学的問題が通常生じる。

沈降性シリカは、組成物中に水溶液の形態で導入されることが好ましい。これは特に、

- 10重量パーセントから40重量パーセントの間の固体含有量と、
  - $50\text{ s}^{-1}$ の剪断率に対し $4 \times 10^{-2}\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満の粘性と、
  - 懸濁液中に含有されるシリカの重量の50%より多い、7500rpmで30分間遠心分離した後の懸濁液の上澄みに含有されるシリカの量と、
- を有する水性シリカ懸濁液であってもよい。

#### 【0021】

この懸濁液は、国際特許公開番号WO96/01787に更に詳細に説明されている。Rhone Poulencにより販売されているRhoximat CS 60 SLシリカ懸濁液は、この種のコンクリートに特に適している。

本発明のコンクリートのセメントは、ポルトランドセメントCPA PMS、HP、HPR、CEM I PMS、52.5、又は52.5R、又はHTS（高シリカ含有量）等のポルトランドセメントが有利である。

骨材粒子（b）は、実質的に、ふるいにかけた又は粉碎された石粉、又は石粉の混合物であり、珪質砂、特に石英粉末を含むことが有利である。

#### 【0022】

これらの骨材粒子の粒径 $D_{75}$ は、最大でも6mmであることが好ましい。

これらの骨材粒子は、一般にセメント質のマトリックスの20重量%から60重量%の量で存在し、前記マトリックスの25重量%から50重量%の量であることが好ましい。

微細ボゾラン反応粒子は、好ましくは少なくとも $0.1\text{ }\mu\text{m}$ で最大でも $1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは最大でも $0.5\text{ }\mu\text{m}$ の基本サイズを有する。それらは、シリカ化合物、フライアッシュ、高炉スラグ、及びカオリン等の粘土誘導体の中から選択できる。シリカは、シリコン産業によってもたらされるシリカフュームではなく、ジルコニア産業からもたらされるシリカフュームであってもよい。

#### 【0023】

本発明の範囲では、前述のコンクリートは、随意的に補強粒子を含む。これらの補強粒子は、韌性を高めるようマトリックスを形成する組成物に添加される。

韌性は、線形破壊力学の数学的形式を使用して、応力（応力拡大係数： $Kc$ ）に関して、又はエネルギー（臨界歪エネルギー解放率： $Cc$ ）に関して表わされる。セメント質マトリックスの韌性は、少なくとも $15\text{ J}/\text{m}^2$ であることが好ましく、少なくとも $20\text{ J}/\text{m}^2$ であることが有利である。韌性の測定方法は、国際特許公開番号WO99/28267に説明されている。

#### 【0024】

セメント質マトリックスの韌性は、セメント質組成物に最大でも1mm、好ましくは最大でも $500\text{ }\mu\text{m}$ の平均サイズを有し、針状又はフレーク状形状である補強粒子を添加することにより有利に得られる。それらは一般に骨材粒子（b）及びボゾラン反応粒子（c）を合せた体積の35%未満、詳細には、5%から25%の範囲の体積割合で存在する。

補強粒子の「サイズ」という用語は、その最大寸法（特に、針状形状の最大寸法の場合は長さ）の平均のサイズを意味するものと理解されたい。

#### 【0025】

これらは、天然製品又は合成製品とすることができる。

針状形状の補強粒子は、例えば、珪灰石繊維、ボーキサイト繊維、ムライト繊維、チタン酸カリウム繊維、炭化ケイ素繊維、酢酸セルロース等のセルロース繊維又はセルロース誘導体繊維、カーボン繊維、炭酸カルシウム繊維、ハイドロキシアパタイト繊維及び他のリン酸カルシウム、又は前記繊維を粉碎することにより得られた派生製品、及び前記繊維の混合物等の、長さが1mm未満の繊維の中から選択することが有利である。

長さ/直径比で表わした針状度が少なくとも3であり、好ましくは少なくとも5である補強粒子を使用することが好ましい。

## 【0026】

珪灰石繊維は、良好な結果を示した。フレーク状の補強粒子は、雲母フレーク、滑石フレーク、混合珪酸（粘度）フレーク、バーミキュライトフレーク、アルミナフレーク、及び混合アルミナ又は珪酸フレーク、及び前記フレークの混合物の中から選択することができる。

雲母フレークは、結果が良好であった。本発明のコンクリートの組成物中の補強粒子のこのような様々な形状又は種類の組合せを使用することが可能である。これらの補強粒子は有機被覆を有してもよい。この種の処理法は、天然製品である補強粒子に対して特に推薦される。このような補強粒子は、国際特許公開番号W O 9 9 / 2 8 2 6 7 及び欧州特許公開番号E P 3 7 2 8 0 4 に詳細に説明されている。

10

## 【0027】

コンクリート技術では一般的である水 - セメント重量比は、セメント代替物、特にボゾラン反応粒子を使用する場合には様々であってもよい。本発明の必要性に応じて、セメント及びボゾラン反応粒子の合計重量に対する水の量（E）の重量比は定められている。このようにして定められたこの比は、約8%から24%の間であり、好ましくは約13%から20%の間である。しかし、実施例の記載では、水対セメントの比、W/Cを使用する。

## 【0028】

また、本発明の組成物は、少なくとも1つの分散剤（d）を含む。この分散剤は一般に可塑剤である。可塑剤は、リグノスルホン酸塩、カゼイン、ポリナフタレン、特にアルカリ金属のポリナフタレンスルホン酸塩、ホルムアルデヒド誘導体、アルカリ金属のポリアクリル酸塩、アルカリ金属のポリカルボン酸塩、及びグラフト化ポリエチレン酸化物の中から選択できる。一般に、本発明の組成物はセメント100重量部当り、可塑剤を0.5から2.5重量部含む。

20

本発明の組成物に、消泡剤等の他の添加剤を加えることができる。例示的に、プロピレングリコールベース、又はポリジメチルシロキサンベースの消泡剤を使用することができる。

## 【0029】

この種の試剤では、特に、溶液の形態の、又は固体の形態の、又は好ましくは樹脂、油脂、又は乳濁液の形態の、好ましくは水中にあるシリコーンを挙げることができる。M繰返し単位（ $RSiO_{0.5}$ ）及びD繰返し単位（ $R_2SiO$ ）を実質的に含むシリコーンは、特に最適である。これらの式で、ラジカルRは同一であっても異なってもよいが、更に詳細には、水素ラジカル、及び炭素原子を1から8含むアルカリラジカルの中から選択され、メチルラジカルが好ましい。繰返し単位の数は、30から120の範囲が好ましい。

30

組成物中のこのような試剤の量は、一般にセメント100重量部当り最大でも5重量部である。

## 【0030】

別途指示しない限り、粒子サイズは、TEM（透過型電子顕微鏡）又はSEM（走査型電子顕微鏡）によって測定される。

また、マトリックスは、コンクリートの期待性能を損なわない限り他の成分を含むことができる。

40

コンクリートは、当業者に公知の任意の工程に従って、特に固体構成成分を水と混合し、成形（型込み成形、鑄込み成形、射出成形、ポンピング成形、押出し成形、カレンダー成形）した後に、硬化させることで得ることができる。

例えば、コンクリートを調製するために、セメント質マトリックスの構成成分及び金属繊維は、適切な量の水と混合される。

## 【0031】

次の混合順序、即ち、

- マトリックスの微粉構成成分を混合すること（例えば、2分間）、
- 水、及び混和材料の画分、例えば半分を入れること、

50

- 混合すること（例えば、1分間）、
  - 混和材料の残りの画分を入れること、
  - 混合すること（例えば、3分間）、
  - 繊維を入れること、
  - 混合すること（例えば、2分間）、
- を守ることが有利である、

**【0032】**

別の好適な実施形態によれば、有機繊維は、水を添加する前に入れる。

次いでコンクリートは、所望の機械的特性を得るのに必要な時間だけ、20 から100の間で成熟させる。

周囲の温度に近い温度で成熟させることにより良好な機械的特性が得られるが、このことは、セメント質マトリックス中の構成成分の選択による場合である。この場合、コンクリートは、例えば20 に近い温度に置かれて成熟される。

また、成熟には、60 から100 の間で常圧の硬化コンクリートの熱処理を伴ってもよい。

得られたコンクリートは、特に、6時間から4日間、60 から100 の間の熱処理を受けてもよいが、最適時間は約2日間であり、処理は混合物の硬化段階の終了後、又は硬化開始の少なくとも1日後に開始する。一般に6時間から72時間の処理時間は、前述の温度範囲内で十分である。

**【0033】**

熱処理は、乾燥又は湿潤環境で行われるか、又は、例えば湿潤環境で24時間の後に乾燥環境で24時間と言った2つの環境の間を交替するサイクルに従って行われる。

この熱処理は、硬化段階を完了したコンクリートで行われ、これらは好ましくは少なくとも1日間成熟され、より好ましくは少なくとも約7日間成熟される。

石英粉末の添加は、コンクリートが前述の熱処理を受ける場合に有用であろう。

コンクリートは、固定ワイヤ又は固定緊張材によりプレテンションを掛けられるか、又は、単一の非固定緊張材、又はケーブル、又は被覆棒によってポストテンションを掛けてもよく、このケーブルはワイヤの集合体から成るか又は緊張材から成る。

**【0034】**

プレストレス法は、プレテンション方式又はポストテンション方式のいずれでも、本発明のコンクリートで作られた製品に特によく適合する。

これは、金属製プレストレス用ケーブルが常に非常に高い引張り強度を有するためであるが、それらを包含するマトリックスの弱さによりコンクリート構造要素の寸法を最適化できないので、金属製プレストレス用ケーブルは十分に利用されていない。

本発明によって得られたコンクリートは、一般に少なくとも8MPaの直接引張り強度を有する。好適な実施形態によれば、本発明に有用なコンクリートは、少なくとも150MPaの圧縮強度特性、及び少なくとも25MPaの4点曲げ強度Rf特性を有する。

**【0035】**

本発明により得られたコンクリートは、以下の実施例に示すように良好な耐火特性を示すと同時に、未硬化状態及び硬化状態で共に良好な物理的特性を維持する。

また、本発明は、有機繊維と、セメント、骨材粒子、ポゾラン反応粒子、分散剤、及び補強粒子から選択される少なくとも1つの要素とを含み、金属繊維を含有しない粉末の形態の組成物に関するが、これらの粒子は、前記に定めたように、この組成物に金属及び水を添加すると本発明のコンクリートが得られる量で含まれる。

**【0036】**

1つの特定の実施形態によれば、金属繊維を含まない粉末形態の組成物は、この組成物に金属繊維及び水を加えると本発明のコンクリートが得られる量でもって、セメント、ポゾラン反応粒子、分散剤、及び前記に定めた有機繊維を含む。

以下に、本発明のコンクリートの例示的な実施例、及びこれらのコンクリートで得られた耐火性の結果を示す。

10

20

30

40

50

## 【0037】

## 試料の調製

以下の実施例で使用される超高性能コンクリートは、以下の成分、即ち、

i) ポルトランドセメント：L a f a r g e (フランス)製のHTS (高シリカ含有量)タイプ、

ii) 砂：350 μmのD<sub>75</sub>を有する、S i f r a c o (フランス)製のBE31石英砂、

iii) 石英粉末：S i f r a c o (フランス)製の、粒子の50%が10ミクロンより小さいC400グレード、

iv) ヒュームドシリカ：S B P R (フランス)製の、12 m<sup>2</sup> / gのBET比表面積を有するMSTタイプで、ジルコニア製造から生じるガラス質マイクロシリカ、

v) 混和材料：C h r y s o (フランス)製の、液体OPTIMA 100可塑剤、

vi) 金属繊維：金属繊維は、B e k a e r t (ベルギー)製の、13 mmの長さ、200ミクロンの直径、2800 MPaの引張り強度を有するスチール繊維であった。使用量は、以下の表に示されている。

vii) 有機繊維：有機繊維は、ポリプロピレン又はポリビニルアルコール繊維であり、それらの使用される幾何学的形状及び量は、以下の表に示されている。

## 【0038】

以下に記載されるコンクリートは、微粉構成成分を混合し、水及び混和材料の所定の画分を入れ、混合し、混和材料の残りの画分を入れ、混合し、金属繊維を入れ、混合することにより得られたが、有機繊維は、水を加える前に混合物に入れた。これらの試験では、高乱流及び高回転の容器を備えるE I R I C H R V 0 2型ミキサを使用した。

この組成物を型枠に充填した後に、標準的な手順を使用して振動させた。試験試料は、鑄込みの48時間後に型枠から外した。次に、それらに、90のオーブンで48時間100%の湿度で保管する熱処理を施した。

## 【0039】

コンクリートの配合を以下に示す。

HTSセメント	MST ヒュームドシリカ	C400 石英粉末	BE31 砂	スチール繊維	有機繊維	OPTIMA 100可塑剤	W/C 水
1	0.325	0.3	1.43	X	Y	0.054	0.22

X及びYは、表1に示される金属繊維及び有機繊維の含有量である。

## 【0040】

## 第1の試験シリーズ

コンクリートは、以下の分析方法を使用して分析した。

・圧縮強度R<sub>c</sub>：以下の式を用いて、20で、円柱状試験試料(直径70 mm、及び高さ140 mm)への直接圧縮で得られた。

$$R_c = 4F / d^2$$

Fは、Nでの破壊における力であり、dは、試料の直径である。

・4点曲げ強度：N F P 1 8 - 4 1 1、N F P 1 8 - 4 0 9、及びA S T M C 1 0 1 8標準に従い、以下の式を用いて、ローラー支持体に乗せた70 × 70 × 280 mm試験試料で測定した。

$$R_f = 3F_{max} (1 - l) / 2dw^2$$

F<sub>max</sub>は、Nにおける最大の力(ピークの力)、l = 210 mm、l = l / 3、及びd = w = 70 mmである。

・伸展値：A S T M C 3 2 0、I S O 2 7 6 8 - 1及びE N 4 5 9 - 2標準に従い、ショックテーブル技術(ブロー20回)を使用して測定した。

・耐火性：以下の測定により決定した。(1) 70 × 70 × 250 mmのプリズムの形態

であるコンクリート試験試料を高熱に曝した後の残留特性 4 点曲げ強度。試験試料は、2 面を断熱して、非断熱の 2 面は、予備加熱した炉 ( 4 0 0 から 5 0 0 ) で火炎に曝した後に、炉の温度を 2 0 分以上 8 0 0 に上昇させ、その後 1 時間 8 0 0 に保持した。( 2 ) 一辺を 7 0 mm にカットした立方体の試験試料を高熱に曝した後の残留特性圧縮強度。( 3 ) 各試料について、爆発的なスポーリングの発生がないかを調べた。

## 【 0 0 4 1 】

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6	7
W/C	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
金属繊維(体積%) X	1.8	2	2	2	2	0	0
有機繊維(体積%) Y	1.4	2	0.7	0.5	1	2.8	4.4
有機繊維の種類	PP	PP	PVA	PP	PP	PVA	PVA
有機繊維 長さ(mm)	19	19	6	6	6	12	12
横方向寸法(μm) 又は直径(μm)	50×500	50× 500	15	20	20	200	200
伸展、ブロー 2 0 回(mm)	160	140	160	200	160	225	190
火炎に曝す前の圧 縮強度(MPa)	165	175.5	204.5	181.3	173.3	165.9	148.4
火炎に曝す前の曲 げ強度(MPa)	32.5	25.8	30.9	26.9	23.9	15.5	22.5
火炎に曝した後の 残留曲げ強度(M Pa)	9.3	11.5	9.4	11.4	8.7	0.2	0.3
火炎に曝した後の 試験試料の外見	大きいク ラック及 び破裂	クラッ ク	クラッ ク	クラッ ク	クラッ ク	クラッ ク及び 破碎	クラッ ク及び 破碎
火炎に曝した後の 圧縮強度(MPa)	82.3	99.5	106.4	117.4	89.5	34.1	27.9

10

20

30

## 【 0 0 4 2 】

実施例 1 及び 2 において、ポリプロピレン ( P P ) 繊維は、 F I B E R M E S H 6 1 3 0 繊維であったが、これらの繊維の融点は 1 7 0 である。

実施例 3 において、ポリビニルアルコール ( P V A ) 繊維は、融点が 2 2 0 である、 K U R A R A Y R M S 1 8 2 繊維であった。

実施例 4 及び 5 において、ポリプロピレン繊維は、 C h r y s o S A からフランスで流通されている、 F I B R I N 6 2 3 繊維であった。

実施例 6 及び 7 において、繊維は K U R A R A Y R F 3 5 0 繊維であった。

得られた結果は、実施例 1 (ポリプロピレン : l = 1 9 mm) の繊維は、 2 % の用量で適正な耐火性が可能であることを示している。しかし、流動学的特性は非常に悪い (伸展 / ブロー 2 0 回 : 1 4 0 mm)。用量を減らした場合 ( 1 . 4 % ) は、流動学的特性はかなり改善される (伸展 : 1 6 0 mm) が、大きなクラックと破裂の存在により耐火性は非常に悪くなる。

40

## 【 0 0 4 3 】

実施例 3 の有機繊維 (ポリビニルアルコール : l = 6 mm) で、 0 . 7 % の用量では、流動学的特性は適正なままであり (伸展 : 1 6 0 mm)、耐火性は許容できる (破裂なし)。

実施例 4 及び 5 の繊維 (ポリプロピレン : 長さ = 6 mm) では、最良の結果が得られた。用量を減らした場合 ( 0 . 5 % )、流動学的特性は優れており (伸展 : 2 0 0 mm)、耐

50

火性は良好である。機械的強度値（圧縮及び曲げ）は高い。

有機繊維のみを含有する実施例 6 及び 7 のコンクリートに関しては、良好なコンクリート伸展値が得られるが、これらのコンクリートは、火炎に曝される間には破裂しないが、火炎に曝した後に機械的特性が非常に劣化する。

【0044】

#### 第 2 の試験シリーズ

・実施例 4 によって調製されたコンクリートを種々の未充填 (non charges) の要素として鑄込んだ。これらの要素は以下のものであった。

- 寸法  $400 \times 300 \times 25 \text{ mm}^3$  のスラブ、
- 寸法  $300 \times 300 \times 700 \text{ mm}^3$  又は  $200 \times 200 \times 900 \text{ mm}^3$  のカラム、
- 厚さ  $50 \text{ mm}$  のウェブを有する寸法  $2100 \times 150 \times 240 \text{ mm}^3$  の I 型ビーム。

10

【0045】

要素の幾つかは、第 1 の試験シリーズの熱処理（ $90^\circ\text{C}$  及び湿度  $100\%$  で 48 時間）と同一の熱処理を施した。次いで、全ての要素は、処理済のものも未処理のものも、1999 年 2 月 18 日の EN 1365 - 2 標準に従い、2 時間（即ち、約  $1050^\circ\text{C}$  に達する火炎温度）だけ火炎に曝された。

【0046】

試験の結果は以下の通りであった、即ち、

- 下側のみを加熱し、長さの中央で横方向に  $42 \text{ daN}$  の荷重を加えたスラブは、熱処理を行ったものも、行わなかったものも劣化を受けなかった。
- 均一に加熱したカラムは、火炎試験後に破砕を示さなかった。
- 均一な加熱の熱処理を受けたビームは、試験後に破砕を示さなかった。

20

【0047】

・また、実施例 4 のコンクリートは、 $20 \times 20 \text{ cm}$  の断面及び  $90 \text{ cm}$  の高さを有するカラムとして鑄込み成形した。

熱処理（ $90^\circ\text{C}$  及び湿度  $100\%$  で 48 時間）後、2 本のカラムは、 $14 \text{ mm}$  の偏心距離で  $2000 \text{ kN}$  の圧縮荷重（即ち、要素が耐えることができる荷重の  $43.6\%$ ）を受けた。

これらの試料は、1999 年 2 月 18 日の EN 1365 - 2 標準に従い、火炎に曝された。カラムの 1 本は、89 分間、別の 1 本は 82 分間荷重に耐えることができた（これは、約  $1000^\circ\text{C}$  の火炎温度を表わす）。それらは、破損前に軽度の破砕を示した。

30

## 【国際公開パンフレット】

(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  
16 août 2001 (16.08.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 01/58826 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C04B 28/02, 16/06 // (C04B 28/02, 14/06, 14/20,  
14/46, 14/48, 16/06, 18/14), 11/1:28
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/00369
- (22) Date de dépôt international : 8 février 2001 (08.02.2001)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
00/01742 11 février 2000 (11.02.2000) FR
- (71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, Quai Alphonse Le Gallo,  
F-92512 Boulogne Billancourt Cedex (FR). BOUYGUES  
TRAVAUX PUBLICS [FR/FR]; 1, Avenue Eugène  
Freyssinet, F-78190 Saint Quentin Yvelines (FR). LA-  
FARGE [FR/FR]; 61, rue des Belles Feuilles, F-75116  
Paris (FR).
- (72) Inventeurs; et  
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ORANGE,  
Gilles [FR/FR]; 7, Villa du Bois Joli, F-95230 Soisy sous  
Montmorency (FR). PRAT, Evelyne [FR/FR]; 20bis, rue  
Jules Aulfrey, F-93500 Pantin (FR). CASANOVA, André  
[FR/FR]; 5bis, rue de Montbrillant, F-69003 Lyon (FR).
- BEHLOUL, Mouloud [DZ/FR]; 3, rue Ernest Renan,  
F-75015 Paris (FR).
- (74) Mandataire : DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, Di-  
rection de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Cog,  
F-93306 Aubervilliers Cedex (FR).
- (81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, NO,  
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues
- En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: FIRE-RESISTANT HIGH PERFORMANCE CONCRETE COMPOSITION

(54) Titre : COMPOSITION DE BETON ULTRA HAUTE PERFORMANCE RESISTANT AU FEU

(57) Abstract: The invention concerns the use of organic fibres having a melting point lower than 300 °C, an average length  $l$  more than 1 mm and a diameter  $\phi$  not more than 200  $\mu$ m, in ultra high performance concrete for improving the concrete fire resistance, the amount of organic fibres being such that their volume ranges between 0.1 and 3 % of the concrete volume after setting and the concrete having a compressive strength at 28 days of at least 120 Mpa, a bending strength of at least 20 Mpa, and a spread value in non-hardened state of at least 150 mm, said values being for a concrete preserved at 20 °C, said concrete consisting of a particularly hardened cement matrix wherein metal fibres are dispersed.

(57) Abrégé : Utilisation de fibres organiques présentant une température de fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne  $l$  supérieure à 1 mm et un diamètre  $\phi$  au plus 200  $\mu$ m, dans un béton ultra haute performance pour améliorer la résistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques étant telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise et le béton présentant une résistance à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C, ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire particulière durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques.

WO 01/58826 A1

WO 01/58826

PCT/FR01/00369

1

**COMPOSITION DE BETON ULTRA HAUTE PERFORMANCE RESISTANT AU FEU**

La présente invention appartient au domaine des bétons, plus particulièrement des bétons de fibres. En particulier, la présente invention vise à obtenir, pour un béton ultra haute performance permettant notamment de fabriquer des éléments de structures destinés à la réalisation de bâtiments et d'ouvrages d'art, une tenue élevée au feu associée à une rhéologie contrôlable et des performances mécaniques élevées. Elle a aussi pour objet un béton amélioré et ayant des propriétés anti-feu supérieures à celles des éléments de la techniques antérieure.

Les bétons ductiles dits "ultra hautes performances" sont utilisés notamment pour la construction d'éléments en béton précontraints ou non nécessitant des propriétés mécaniques supérieures, notamment une résistance élevée à la compression. Ces bétons présentent une résistance élevée en flexion typiquement d'au moins 20 MPa, et une résistance à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, un module d'élasticité à 28 jours supérieur à 45 GPa, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C.

Pour améliorer les caractéristiques mécaniques de ces bétons, différentes solutions ont été préconisées.

Ainsi, WO 95/01 316 propose d'incorporer des fibres métalliques en une quantité contrôlée et ayant des dimensions choisies dans des proportions déterminées par rapport à celle des éléments granulaires constituant la matrice du béton.

WO 99/28267 a également pour objet des bétons ultra hautes performances comportant des fibres métalliques. Pour améliorer la tenue mécanique des bétons, notamment leur comportement à la fois vis à vis de l'apparition de microfissures et de la propagation de macrofissures, ce document propose d'incorporer à la matrice cimentaire des éléments améliorant la ténacité choisis parmi les éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm.

Les éléments aciculaires mentionnés sont des fibres minérales, telles que wollastonite, bauxite, mullite, titanate de potassium, carbure de silicium, carbonate de calcium, hydroxyapatite, ou des fibres organiques dérivées de la cellulose, ces fibres pouvant éventuellement présenter un revêtement de surface en un composé organique polymère.

WO 99/58468 a pour objet des bétons ultra hautes performances comprenant des fibres organiques comme fibres renforts afin d'améliorer la ductibilité de ces bétons. Dans cette demande, on envisage aussi des bétons ultra hautes performances dans lesquels une partie des fibres organiques est

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

remplacée par des fibres métalliques. Il est aussi décrit que les fibres organiques modifient le comportement au feu du béton.

Les bétons décrits ci dessus très performants par leurs propriétés mécaniques présentent cependant une résistance au feu insuffisante qui se traduit au mieux par un écaillage des structures exposées au feu et pouvant aller jusqu'à l'explosion de ces structures dues à la pression de la vapeur de l'eau fixée physiquement et chimiquement par les constituants de la matrice sous l'action de la chaleur.

Le brevet US 5 749 961 propose d'améliorer la propriété de résistance au feu de compositions pour bétons hautes performances sans fibre ayant des résistances à la compression de l'ordre de 90 à 105 MPa par addition dans ces compositions d'une combinaison de silice précipitée et de fibres capables de former par dissolution, ramollissement, décomposition, rétrécissement ou fusion, un réseau de pores capillaires d'un diamètre d'au moins 10  $\mu\text{m}$  et d'une longueur d'au moins 5 mm. Cependant, un des moyens invoqué dans ce brevet et largement pratiqué dans les bétons réfractaires qui consiste à introduire des fibres organiques dans le béton font sérieusement chuter d'une part les résistances mécaniques du béton durci car les fibres introduisent un volume d'élasticité plus faible que celui de la matrice. D'autre part, les propriétés rhéologiques du béton à l'état frais se trouvent sérieusement détériorées par la présence des fibres organiques dans la composition, et se caractérisent par un étalement faible.

Il devient alors difficilement envisageable d'appliquer de telles solutions à des bétons ductiles ultra hautes performances tels que décrits dans les demandes de brevets WO 99/28267 et WO 99/58468 qui préconisent déjà des volumes de fibres de l'ordre de 2 %.

Il est important de pouvoir disposer de compositions pour bétons ultra hautes performances ayant une gamme de rhéologie pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide. De tels bétons présentent de façon conventionnelle une valeur d'étalement d'au moins 150 mm, la valeur d'étalement étant mesurée par la technique de la table à choc, technique normalisée utilisée généralement pour les mortiers.

Jusqu'à ce jour pourtant, de telles compositions de béton présentent le défaut d'une résistance médiocre au feu

Jusqu'à ce jour, les tentatives pour améliorer les propriétés mécaniques des bétons ultra hautes performances ont eu des effets néfastes sur la résistance au feu. Inversement, les solutions proposées pour améliorer la

WO 01/58826

PCT/FR01/00369

3

tenue au feu des bétons en général ont pour effet de diminuer les propriétés mécaniques et/ou rhéologiques de ces bétons à l'état non durci.

Il n'existe donc pas de solution satisfaisante au problème de la tenue au feu des bétons ultra hautes performances comprenant des fibres, compatibles avec les propriétés recherchées pour ces bétons, à savoir une résistance élevée en traction/flexion, une résistance élevée en compression et une rhéologie du béton à l'état non durci pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide.

La présente invention a pour objet un béton ultra haute performance contenant des fibres métalliques de renfort, possédant des propriétés au moins équivalentes à celles des bétons similaires de la technique antérieure, présentant une rhéologie du béton à l'état non durci pouvant aller d'un comportement plastique à un comportement fluide et une bonne tenue au feu.

Ce but est atteint avec la présente invention qui consiste en l'utilisation de fibres organiques présentant une température de fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne  $l$  supérieure à 1 mm, et un diamètre  $\varnothing$  d'au plus 200  $\mu\text{m}$ , dans un béton ultra haute performance pour améliorer la résistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques étant telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise et le béton présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C, ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

- (a) du ciment ;
  - (b) des éléments granulaires ayant une taille de grain  $D_{90}$  d'au plus 10 mm ;
  - (c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ ,
  - (d) au moins un agent dispersant ;
- et répondant aux conditions suivantes :
- (1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

(2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne  $l_1$  d'au moins 2 mm, et un rapport  $l_1/\varnothing_1$ ,  $\varnothing_1$  étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

5 (3) le rapport  $V_1/V$  du volume  $V_1$  des fibres métalliques au volume  $V$  des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport  $l_1/l$  de la longueur des fibres métalliques à la longueur des fibres organiques est supérieur à 1.

(4) le rapport  $R$  entre la longueur moyenne  $l_1$  des fibres métalliques et la taille  $D_{90}$  des éléments granulaires est d'au moins 3, de préférence d'au moins 5.

10 (5) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise.

L'invention a également pour objet un béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C ;

15 ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

(a) du ciment ;

(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain  $D_{90}$  d'au plus 10 mm ;

25 (c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ ,

(d) au moins un agent dispersant ;

(e) des fibres organiques ;

et répondant aux conditions suivantes :

30 (1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

(2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne  $l_1$  d'au moins 2 mm, et un rapport  $l_1/\varnothing_1$ ,  $\varnothing_1$  étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

35 (3) les fibres organiques présentent un point de fusion inférieur à 200°C, une longueur moyenne  $l$  supérieure à 1 mm et un diamètre  $\varnothing$  d'au plus 200  $\mu\text{m}$  ;

(4) le rapport  $V_1/V$  du volume  $V_1$  des fibres métalliques au volume  $V$  des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport  $l_1/l$  de la longueur  $l_1$  des fibres métalliques à la longueur  $l$  des fibres organiques est supérieur à 1 ;

5 (5) le rapport  $R$  entre la longueur moyenne  $l_1$  des fibres métalliques et la taille  $D_{90}$  des éléments granulaires est d'au moins 3, de préférence au moins 5 ;

(6) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise ;

10 (7) la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise.

Ainsi, grâce à une conception nouvelle de la matrice cimentaire et de sa relation avec les fibres de renfort, cette solution répond au problème posé avec ce compromis propriétés mécaniques/rhéologie/tenue au feu.

15 Par "matrice cimentaire", on désigne la composition cimentaire durcie hors fibres métalliques.

$D_{90}$  signifie que 90 % en poids des éléments granulaires ont une taille de grains inférieure ou égale à 10 mm, la taille de grains étant mesurée par les tailles des mailles des tamis dont le passant constitue 90 % du poids total des grains.

20  $D_{75}$  signifie que 75 % en poids des éléments granulaires ont une taille de grains inférieure ou égale à 10 mm, la taille de grains étant mesurée par les tailles des mailles des tamis dont le passant constitue 75 % du poids total des grains.

25 Par "fibres organiques", on entend toutes fibres polymères répondant aux conditions ci dessus.

Dans le cadre de l'invention, on entend aussi par diamètre des fibres, le diamètre équivalent lorsque les fibres sont de section non circulaire.

Par "résistance à la flexion", on entend la résistance à la flexion 4 points mesurée sur des éprouvettes de dimensions 7x7x28 cm.

30 Avantagemement, les fibres organiques ont une longueur  $l$  supérieure à 1,5 mm et égale au plus à 12 mm.

Le rapport  $l/\varnothing$  est avantagemement compris entre 20 et 500.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le diamètre des fibres organiques est compris entre 2 et 100  $\mu\text{m}$ , de préférence inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .

35 Le rapport  $V_1/V$  est de préférence d'au moins 2.

Selon une variante, la quantité de fibres organiques est de préférence telle que leur volume est inférieur à 2 % du volume du béton après la prise, de préférence inférieur à 1 %.

Les fibres organiques peuvent consister en un homopolymère ou copolymère quelconque ayant une température de fusion d'au plus 300°C, de préférence une température de fusion d'au plus 275°C. Selon un mode de réalisation préféré, la température de fusion des fibres est inférieure ou égale à 200°C.

On peut citer notamment les fibres organiques qui consistent en un homopolymère ou copolymère choisis parmi des polyacrylamide, polyéthersulfone, chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polyamide et polyvinylalcool, seul ou en mélange. Selon un mode de réalisation particulier, les fibres organiques sont des fibres polypropylène de longueur 6 mm et de diamètre de 18 µm.

Pour ce qui est des fibres métalliques, il peut s'agir de fibres métalliques choisies parmi les fibres d'acier telles que les fibres d'acier à haute tenue mécanique, les fibres d'acier amorphe, ou encore les fibres d'acier inoxydable. Eventuellement, les fibres d'acier peuvent être revêtues d'un métal non ferreux tel que le cuivre, le zinc, le nickel (ou leurs alliages).

La longueur moyenne des fibres métalliques est de préférence comprise dans la gamme 5-30 mm. Le rapport  $l_1/\varnothing_1$  est de préférence d'au plus 200.

On peut utiliser des fibres métalliques à géométrie variable. Elles peuvent être crénelées, ondulées ou crochetées aux extrémités. On peut également jouer sur la rugosité des fibres et/ou utiliser des fibres à section transversale variable. Les fibres peuvent être obtenues par toute technique appropriée, y compris par tressage ou câblage de plusieurs fils métalliques formant une torsade.

La quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est de préférence inférieur à 3,5 % du volume du béton après la prise.

Avantageusement, la contrainte d'adhérence moyenne des fibres métalliques dans la matrice cimentaire durcie doit être d'au moins 10 MPa, de préférence d'au moins 15 MPa. Cette contrainte est déterminée par essai d'extraction d'une monofibre encastrée dans un bloc de béton.

Il a été observé que les bétons selon l'invention présentant de plus à la fois une telle contrainte d'adhérence des fibres et une ténacité de matrice élevée (de préférence d'au moins 15 J/m<sup>2</sup>) conduisent à de meilleures performances mécaniques, par synergie entre ces deux propriétés.

Le niveau d'adhérence fibre/matrice peut être contrôlé par plusieurs moyens que l'on peut utiliser individuellement ou simultanément.

Selon un premier moyen, l'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par traitement de surface des fibres. Ce traitement des fibres peut être effectué par au moins l'un des procédés suivants :

- 5 - attaque chimique des fibres ;
- dépôt d'un composé minéral sur les fibres, notamment par dépôt d'un phosphate métallique.

L'attaque chimique peut être réalisée, par exemple, par mise en contact des fibres avec un acide, puis neutralisation.

10 Le dépôt de phosphate métallique est généralement obtenu par un procédé de phosphatation, lequel consiste à introduire les fibres métalliques préalablement décapées dans une solution aqueuse comprenant un phosphate métallique, de préférence du phosphate de manganèse ou de zinc, puis à filtrer la solution pour récupérer les fibres. Les fibres sont ensuite rincées, 15 neutralisées, puis rincées à nouveau. Contrairement au procédé habituel de phosphatation, les fibres obtenues ne doivent pas subir de finition de type grasse. On peut par contre les imprégner éventuellement d'un additif soit pour apporter une protection anticorrosion, soit pour faciliter leur mise en œuvre avec le milieu cimentaire. Le traitement de phosphatation peut également être 20 obtenu en enduisant ou pulvérisant la solution de phosphate métallique sur les fibres.

Tout type de procédé de phosphatation peut être utilisé, on peut se reporter à ce sujet aux traitements décrits dans l'article de G. Lorin, "La phosphatation des métaux", 1973.

25 Selon un deuxième moyen, la contrainte d'adhérence des fibres dans la matrice cimentaire peut être obtenue par introduction dans la composition d'au moins un des composés suivants : les composés de la silice comprenant majoritairement de la silice, du carbonate de calcium précipité, de l'alcool polyvinylique en solution aqueuse, un latex ou un mélange desdits 30 composés.

Par composé de la silice comprenant majoritairement de la silice, on entend ici les produits de synthèse choisis parmi les silices de précipitation, les sols de silice, les silices de pyrogénéation (type Aérosil), les silico-aluminates, par exemple le Tixosil 28 commercialisé par Rhône-Poulenc, ou 35 les produits type argile (naturels ou dérivés) : par exemple les smectites, les silicates de magnésium, les sépiolites, les montmorillonites.

On utilise de manière préférée au moins une silice de précipitation.

Par silice de précipitation, on entend ici une silice obtenue par précipitation à partir de la réaction d'un silicate de métal alcalin avec un acide, en général inorganique, à un pH adéquat du milieu de précipitation, en particulier un pH basique, neutre ou peu acide ; le mode de préparation de la silice peut être quelconque (addition d'acide sur un pied de cuve de silicate, addition simultanée totale ou partielle d'acide ou de silicate sur un pied de cuve d'eau ou de solution de silicate, etc...) et est choisi en fonction du type de silice que l'on souhaite obtenir ; à l'issue de l'étape de précipitation, on procède en général à une étape de séparation de la silice du milieu réactionnel selon tout moyen connu, filtre presse ou filtre sous vide par exemple ; on recueille ainsi un gâteau de filtration, lequel est lavé si nécessaire ; ce gâteau peut, éventuellement après délitage, être séché par tout moyen connu, notamment par atomisation, puis éventuellement broyé et/ou aggloméré.

En général, la quantité de silice de précipitation introduite est comprise entre 0,1% et 5% en poids, exprimé en sec, par rapport au poids total du béton. Au delà de 5%, on observe habituellement des problèmes de rhéologie lors de la préparation du mortier.

De préférence, la silice de précipitation est introduite dans la composition sous forme d'une suspension aqueuse. Il peut notamment s'agir d'une suspension aqueuse de silice présentant :

- une teneur en matière sèche de 10 à 40% en poids ;
- une viscosité inférieure à  $4.10^{-2}$  Pa.s pour un cisaillement de  $50 \text{ s}^{-1}$ ,
- une quantité de silice contenue dans le surnageant de ladite suspension, à 7500 trs/min pendant 30 min, de plus de 50% du poids de la silice contenue dans la suspension.

Cette suspension est plus particulièrement décrite dans la demande de brevet WO-A-96/01787. La suspension de silice Rhoximat CS 60 SL commercialisée par Rhône-Poulenc convient particulièrement pour ce type de béton.

Le ciment (a) du béton selon l'invention est avantageusement un ciment Portland tel que les ciments Portland CPA PMES, HP, HPR, CEM I PMES, 52,5 ou 52,5 R ou HTS (haute teneur en silice).

Les éléments granulaires (b) sont essentiellement des sables ou des mélanges de sable, tamisés ou broyés, pouvant avantageusement comprendre des sables silicieux, en particulier de la farine de quartz.

La taille de grain  $D_{75}$  de ces éléments est de préférence d'au plus 6 mm.

Ces éléments granulaires sont en général présents à raison de 20 à 60 % en poids de la matrice cimentaire, de préférence de 25 à 50 % en poids de ladite matrice.

Les éléments fins à réaction pouzzolanique (c) présentent une taille de particules élémentaires de préférence au moins 0,1  $\mu\text{m}$  et d'au plus 20  $\mu\text{m}$ , de préférence d'au plus 5  $\mu\text{m}$ . Ils peuvent être choisis parmi les composés de silice, les cendres volantes, les laitiers de hauts-fourneaux, les dérivés d'argiles tels que le kaolin. La silice peut être une fumée de silice provenant de l'industrie du zirconium plutôt qu'une fumée de silice provenant de l'industrie du silicium.

Dans le cadre de l'invention, les bétons décrits précédemment comprennent de façon optionnelle des éléments de renfort. Ces éléments de renfort sont ajoutés à la composition formant la matrice afin d'en augmenter la ténacité.

La ténacité est exprimée soit en termes de contrainte (facteur d'intensité de contrainte : Kc), soit en termes d'énergie (taux critique d'énergie : Gc), en utilisant le formalisme de la Mécanique Linéaire de la Rupture. De préférence, la ténacité de la matrice cimentaire est d'au moins 15  $\text{J/m}^2$ , avantageusement d'au moins 20  $\text{J/m}^2$ . La méthode de mesure de la ténacité a été décrite dans la demande de brevet PCT WO 99/28267.

La ténacité de la matrice cimentaire est avantageusement obtenue par ajout à la composition cimentaire d'éléments de renfort de taille moyenne d'au plus 1 mm, de préférence d'au plus 500  $\mu\text{m}$ , se présentant sous une forme aciculaire ou sous forme de plaquettes. Ils sont en général présents dans une proportion volumique inférieure à 35 %, en particulier dans la gamme 5-25 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

Par "taille" des éléments renforts, on entend la taille de leur dimension la plus grande (notamment la longueur pour les formes aciculaires).

Il peut s'agir de produits naturels ou de synthèse.

Les éléments renforts de forme aciculaire sont avantageusement choisis parmi des fibres de longueur inférieure à 1 mm par exemple les fibres de wollastonite, les fibres de bauxite, les fibres de mullite, les fibres de titanate de potassium, les fibres de carbure de silicium, les fibres de cellulose ou de dérivés de cellulose, tels que l'acétate de cellulose, les fibres de carbone, les fibres de carbonate de calcium, les fibres d'hydroxapatite et autres phosphates de calcium, ou les produits dérivés obtenus par broyage desdites fibres et les mélanges desdites fibres.

De préférence, on utilise des éléments renforts dont l'acicularité, exprimée par le rapport longueur/diamètre, est au minimum de 3 et de préférence au minimum de 5.

Les fibres de wollastonite ont donné de bons résultats. Les éléments renforts sous forme de plaquette peuvent être choisis parmi les plaquettes de mica, les plaquettes de talc, les plaquettes de silicate mixtes (argiles), les plaquettes de vermiculite, les plaquettes d'alumine et aluminates ou silicates mixtes et les mélanges desdites plaquettes.

Les plaquettes de mica ont donné de bons résultats.

Il est possible d'utiliser des combinaisons de ces différentes formes ou natures d'éléments renforts dans la composition du béton selon l'invention. Ces éléments de renfort peuvent présenter un revêtement organiques. Ce type de traitement est particulièrement recommandé pour les éléments renforts qui sont des produits naturels. De tels éléments renforts sont décrits en détails dans les demandes de brevet WO 99/28267 et EP-A-372804.

Le rapport en poids eau/ciment, traditionnel dans la technique du béton, peut varier lorsqu'on utilise des substituts du ciment, qui sont notamment les éléments à réaction pouzzolanique. Pour les besoins de la présente invention, on a donc défini le rapport pondéral de la quantité d'eau (E) vis-à-vis du poids cumulé du ciment et des éléments à réaction pouzzolanique. Ainsi défini, ce rapport est compris entre 8 et 24 % environ, de préférence entre 13 et 20 % environ. Dans la description des exemples, on a néanmoins utilisé le rapport E/C de l'eau au ciment.

La composition selon l'invention comprend également au moins un agent dispersant (d). Cet agent dispersant est en général un agent fluidifiant. L'agent fluidifiant peut être choisi parmi les lignosulfonates, la caséine, les polynaphtalènes, en particulier les polynaphtalènesulfonates de métaux alcalins, les dérivés du formaldéhyde, les polyacrylates de métaux alcalins, les polycarboxylates de métaux alcalins et les polyoxydes d'éthylène greffés. En général, la composition selon l'invention comprend de 0,5 à 2,5 parties en poids d'agent fluidifiant pour 100 parties en poids de ciment.

D'autres additifs peuvent être ajoutés dans la composition selon l'invention, par exemple un agent anti-mousse. A titre d'exemple, on peut utiliser les antimousses à base de polydiméthyl-siloxanes ou de propylène glycol.

Parmi ce type d'agents, on peut citer notamment les silicones sous la forme d'une solution, d'un solide, et de préférence sous la forme d'une résine, d'une huile ou d'une émulsion, de préférence dans l'eau. Conviennent

5 tout particulièrement les silicones comprenant essentiellement des motifs M (RSiO<sub>0,5</sub>) et D (R<sub>2</sub>SiC). Dans ces formules, les radicaux R, identiques ou différents, sont plus particulièrement choisis parmi l'hydrogène et les radicaux alkyles comprenant 1 à 8 atomes de carbone, le radical méthyle étant préféré.

Le nombre de motifs est de préférence compris dans la gamme 30 à 120.

La quantité d'un tel agent dans la composition est généralement d'au plus 5 parties en poids pour 100 parties de ciment.

10 Sauf indication contraire, les tailles de particules sont mesurées par MET (microscopie électronique en transmission) ou MEB (microscopie électronique par balayage).

La matrice peut contenir encore d'autres ingrédients à conditions que ceux-ci ne perturbent pas les performances attendues du béton.

15 Le béton peut être obtenu selon tout procédé connu de l'homme du métier, notamment par gâchage des constituants solides et de l'eau, mise en forme (moulage, coulage, injection, pompage, extrusion, calandrage) puis durcissement.

Par exemple, pour préparer le béton, on malaxe les constituants de la matrice cimentaire et les fibres métalliques avec la quantité d'eau adéquate.

20 Avantageusement, on respecte l'ordre de malaxage suivant :

- malaxage des constituants pulvérulents de la matrice (par exemple 2 minutes) ;

- introduction de l'eau et d'une fraction, par exemple la moitié des adjuvants ;

25 - malaxage (par exemple 1 minute) ;

- introduction de la fraction restante des adjuvants ;

- malaxage (par exemple 3 minutes) ;

- introduction des fibres ,

- malaxage (par exemple 2 minutes),

30 Selon une variante préférée, les fibres organiques sont introduites avant l'ajout d'eau.

Le béton est soumis à une maturation entre 20°C et 100°C pendant la durée nécessaire à l'obtention des caractéristiques mécaniques désirées.

35 Une maturation à une température proche de l'ambiante fournit de bonnes propriétés mécaniques, et ce, grâce à la sélection des constituants de la matrice cimentaire. Dans ce cas, on laisse mûrir le béton, par exemple à une température voisine de 20°C.

La maturation peut également faire intervenir un traitement thermique entre 60 et 100°C à pression normale sur le béton durci.

Le béton obtenu peut être notamment soumis à un traitement thermique entre 60 et 100°C pendant 6 heures à 4 jours avec une durée optimale de l'ordre de 2 jours, le traitement commençant après la fin de la prise du mélange ou au moins un jour après le début de la prise. En général, des durées de traitement de 6 heures à 72 heures suffisent, dans la gamme de températures précitée.

Le traitement thermique est réalisé en ambiance sèche ou humide ou suivant des cycles faisant alterner les deux ambiances, par exemple 24 heures en ambiance humide suivies de 24 heures en ambiance sèche.

On met en oeuvre ce traitement thermique sur des bétons ayant terminé leur prise, de préférence âgés d'au moins un jour, et encore mieux âgés d'au moins 7 jours environ.

L'addition de poudre de quartz peut être utile lorsque le béton est soumis au traitement thermique précité.

Le béton peut être précontraint en pré-tension par fil adhérent ou par toron adhérent, ou précontraint en post-tension par monotorons gainés graissés ou par câble ou barre sous gaine, le câble étant constitué d'un assemblage de fils ou étant constitué de torons.

La précontrainte, qu'elle soit sous forme de pré-tension, ou sous forme de post-tension, est particulièrement bien adaptée à des produits en béton selon l'invention.

En effet, les câbles de pré-contrainte métalliques ont toujours des résistances à la traction très élevées, mal utilisées, parce que la fragilité de la matrice qui les contient ne permet pas d'optimiser les dimensions des éléments structurels en béton.

Les bétons obtenus selon la présente invention présentent en général une résistance en traction directe  $R_t$  d'au moins 8 Mpa. Selon un mode de réalisation préféré, les bétons utiles pour la présente invention présentent une résistance caractéristique à la compression d'au moins 150 MPa et une résistance caractéristique en flexion 4 points  $R_f$  d'au moins 25 MPa.

Les bétons obtenus selon l'invention présentent une bonne tenue au feu tel qu'illustrée dans les exemples suivants tout en conservant de bonnes propriétés physiques à l'état non durci et durci.

L'invention concerne aussi une composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques qui comprend les fibres organiques et au moins un des éléments choisis parmi le ciment, les éléments granulaires, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les éléments renforcés, ces éléments étant tels que définis précédemment, en quantité telle que lors de l'addition des fibres métalliques et de l'eau à cette composition, on obtient le béton de l'invention.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques comprend le ciment, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les fibres organiques tels que définis précédemment, en quantité telle que lors de l'addition des fibres métalliques et de l'eau à cette composition, on obtient le béton de l'invention.

On donnera ci-après des exemples de réalisation de bétons selon l'invention ainsi que des résultats de tenue au feu obtenus avec ces bétons.

#### Préparation des échantillons

Le béton ultra haute performance utilisé dans les exemples suivants est obtenu à partir des composés suivants :

- (i) Ciment Portland: à haute teneur en silice, type HTS, provenant de la société LAFARGE (FRANCE).
- (ii) Sable : sable de quartz BE31 de la Société SIFRACO (FRANCE) ayant un  $D_{75}$  de 350  $\mu\text{m}$ .
- (iii) Farine de Quartz: Qualité C400 avec 50% de grains inférieurs à 10 microns provenant de la Société SIFRACO (FRANCE)
- (iv) Fumées de silice :microsilice vitreuse issue de la fabrication du zirconium, type " MST ", avec une surface " BET " de 12  $\text{m}^2/\text{g}$  provenant de la Société S.E.P.R. (FRANCE),
- (v) Adjuvant : fluidifiant OPTIMA 100 liquide provenant de la société CHRYSO (France)
- (vi) Fibres métalliques : Les fibres métalliques sont des fibres d'acier ayant une longueur de 13 mm, un diamètre de 200 microns et une résistance de rupture en traction de 2800 MPa, fournies par la Société BEKAERT (Belgique). Les quantités mises en œuvre sont indiquées dans le tableau ci-dessous
- (vii) Fibres organiques : Les fibres organiques sont des fibres de polypropylène ou d'alcool polyvinylique dont la géométrie et les quantités mises en œuvre sont définies dans le tableau ci-dessous.

Le béton décrit ci-après est obtenu par malaxage des constituants pulvérulents, introduction de l'eau et d'une partie de l'adjuvant, malaxage, introduction de la fraction restante de l'adjuvant, malaxage, introduction des fibres métalliques, malaxage, les fibres organiques étant introduites dans le mélange avant l'addition de l'eau. Dans ces essais, on a utilisé un malaxeur à haute turbulence avec rotation de la cuve, type EIRICH RV02.

Les moules sont remplis avec cette composition, puis vibrés selon les procédures usuelles. Les éprouvettes sont démoulées 48 heures après le coulage. Elles subissent ensuite un traitement thermique consistant à les stocker en étuve à 90°C pendant 48 heures à 100 % d'humidité.

La formule du béton est donnée ci dessous :

Ciment HTS	Fumée de silice MST	Farine de Quartz C400	Sable BE31	Fibres acier	Fibres Organiques	Fuidifiant OPTIMA 100	Eau E/C
1	0,325	0,3	1,43	X	Y	0,054	0,22

X et Y sont les teneurs en fibres métalliques et organiques indiquées dans le tableau 1.

#### 1ere série de Tests :

Les bétons sont analysés selon les méthodes d'analyse suivantes.

- La résistance à la compression  $R_c$  est la valeur obtenue en compression directe sur une éprouvette cylindrique (diamètre 70 mm/hauteur 140 mm) à 20°C.

$$R_c = 4 F / \pi d^2$$

F représentant la force à rupture en N, et d le diamètre des échantillons.

- La résistance en flexion 4 points est mesurée sur une éprouvette 70x70x280 mm montée sur appuis rotulés, suivant les normes NFP 18-411 et NFP 18-409 et ASTM C 1018 selon la formule :

$$R_f = 3F_{max}(l-l')/2dw^2$$

où  $F_{max}$  représente la force maximale en N (force au pic),  $l = 210$  mm et  $l' = l/3$  et  $d = w = 70$  mm.

WO 01/58826

PCT/FR01/00369

15

- La valeur d'étalement est mesurée par la technique de la table à choc (20 coups) selon les normes ASTM C320, ISO 2768-1, EN 459-2.
- 5 • La tenue au feu est déterminée en mesurant  
(1) la résistance caractéristique à la flexion 4 points résiduelle après la mise en température d'éprouvettes de béton, sous  
forme de prismes 70x70x250 mm. Les éprouvettes sont  
isolées sur 2 faces et les 2 faces non isolées sont exposées  
10 au feu dans un four pré-chauffé (400 à 500°C) et monté à  
800°C en 20 minutes, puis maintenues 1h à 800°C,  
(2) la résistance caractéristique à la compression résiduelle  
après la mise en température d'éprouvettes cubiques  
retailées de 70 mm d'arête.  
15 (3) on observe aussi pour chaque échantillon la présence  
d'écaillage explosif.

Tableau 1.

	1	2	3	4	5	6	7
<b>Exemples</b>							
E/C	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22
Fibres métal. (% vol.) X	1,8	2	2	2	2	0	0
Fibres org. (% vol.) Y	1,4	2	0,7	0,5	1	2,8	4,4
Nature des fibres org.	PP	PP	APV	PP	PP	APV	APV
Fibres org							
Longueur (mm)	19	19	6	6	6	12	12
Dim. transversale (µm) ou Diamètre (µm).	50x500	50x500	15	20	20	200	200
Etalement 20 coups (mm)	160	140	160	200	160	225	190
Résistance à la compression avant exposition au feu. (MPa)	165	175,5	204,5	181,3	173,3	165,9	148,4
Résistance à la flexion avant exposition au feu (MPa)	32,5	25,8	30,9	26,9	23,9	15,5	22,5
Résistance à la flexion résiduelle après exposition au feu (Mpa)	9,3	11,5	9,4	11,4	8,7	0,2	0,3
Aspect des éprouvettes après exposition au feu	Fissures importantes et éclatements	Fissures	Fissures	Fissures	Fissures	Fissures et écaillages	Fissures et écaillages
Résistance à la compression après exposition au feu (MPa)	82,3	99,5	106,4	117,4	89,5	34,1	27,9

Dans les exemples 1 et 2, les fibres de polypropylène (PP) sont des fibres FIBERMESH 6130, la température de fusion de ces fibres est de 170°C.

5 Dans l'exemple 3, les fibres d'alcool polyvinylique (APV) sont des fibres KURARAY RMS 182 dont la température de fusion est de 220°C.

Dans les exemples 4 et 5, les fibres de polypropylène sont des fibres FIBRIN 623 distribuées en France par la société CHRYSO SA.

Dans les exemples 6 et 7, les fibres sont des fibres KURARAY RF 350.

10 Les résultats obtenus montrent que les fibres de l'exemple 1 (polypropylène l = 19 mm) permettent une tenue au feu correcte pour un dosage de : 2%. Par contre, la rhéologie est très mauvaise (étalement /20 coups : 140 mm). Pour un dosage réduit (1,4%), la rhéologie est sensiblement améliorée (étalement : 160 mm), mais la tenue au feu devient très mauvaise : présence de fissures importantes et d'éclatements.

15 Avec les fibres organiques de l'exemple 3 (alcool polyvinylique l = 6 mm) et pour un dosage de 0,7%, la rhéologie reste correcte (étalement 160 mm) et une tenue au feu acceptable (pas d'éclatement).

20 Les meilleurs résultats sont obtenus avec les fibres des exemples 4 et 5 (polypropylène long. 6 mm). Pour un dosage réduit (0,5%), la rhéologie est excellente (étalement : 200 mm) et la tenue au feu est bonne. Les valeurs de tenue mécanique (compression, flexion) sont élevées.

25 Avec les bétons des exemples 6 et 7 qui ne contiennent que des fibres organiques, on obtient une bonne valeur d'étalement du béton, cependant ces bétons bien que n'explosant pas lors de l'exposition au feu, présentent des propriétés mécaniques fortement détériorées après exposition au feu.

#### 2ème série de Tests.

- Le béton préparé selon l'exemple 4 est coulé en divers éléments non chargés. Ces éléments sont les suivants :
  - dalles de dimensions : 400 x 300 x 25 mm<sup>3</sup>
  - 30 - colonnes de dimensions: 300 x 300 x 700 mm<sup>3</sup> ou 200 x 200 x 900 mm<sup>3</sup>

- et poutres en "I" de dimension 2100x150x240 mm<sup>3</sup>, ayant une âme de 50 mm d'épaisseur.

Certains des éléments subissent un traitement thermique identique à celui de la première série de tests (48h à 90°C et 100% d'humidité). Puis, l'ensemble des éléments traités ou non est soumis au feu selon la norme EN 1365-2 du 18/2/99 pendant 2 heures (soit une température de feu atteinte de 1050°C environ).

Les résultats des essais sont les suivants :

- les dalles, avec ou sans traitement thermique, chauffées uniquement sur la face inférieure et chargées à 42 daN transversalement à mi-longueur n'ont subi aucune détérioration,
- les colonnes, chauffées uniformément, ne présentent pas d'écaillage après l'essai au feu,
- la poutre, ayant subi un traitement thermique, est chauffée uniformément, et ne présente pas d'écaillage après l'essai,

- Le béton de l'exemple 4 a également été coulé en colonne de section 20 x 20 cm et de hauteur 90 cm.

Après traitement thermique (48h à 90°C et 100% d'humidité), deux colonnes ont été soumises à une charge de compression d'intensité 2000kN (soit 43,6% de ce qu'aurait supporté l'élément), avec une excentricité de 14mm.

Ces échantillons ont été soumis au feu selon la norme EN1365-2 du 18/2/99. L'une des colonnes a été capable de supporter la charge pendant 89 minutes et l'autre pendant 82 minutes (ce qui représente une température du feu d'environ 1000°C). Elles ont présenté un écaillage mineur avant la rupture.

**REVENDICATIONS**

5 1. Utilisation de fibres organiques présentant une température de  
fusion inférieure à 300°C, une longueur moyenne  $l$  supérieure à 1 mm et un  
diamètre  $\varnothing$  d'au plus 200  $\mu\text{m}$ , dans un béton ultra haute performance pour  
améliorer la résistance au feu du béton, la quantité de fibres organiques étant  
telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la  
prise et le béton présentant une résistance caractéristique à la compression à  
10 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au  
mois 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm,  
ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C, ledit  
béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont  
dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une  
15 composition comprenant outre les fibres :

(a) du ciment ;

(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain  $D_{90}$  d'au  
plus 10 mm ;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de  
20 particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ ,

(d) au moins un agent dispersant ;

et répondant aux conditions suivantes :

(1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé  
du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

25 (2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne  $l_1$   
d'au moins 2 mm, et un rapport  $l_1/\varnothing_1$ ,  $\varnothing_1$  étant le diamètre des fibres, d'au  
moins 20 ;

(3) le rapport  $V_1/V$  du volume  $V_1$  des fibres métalliques au volume  
V des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport  $l_1/l$  de la longueur des  
30 fibres métalliques à la longueur des fibres organiques est supérieure à 1.

(4) le rapport R entre la longueur moyenne  $l_1$  des fibres  
métalliques et la taille  $D_{90}$  des éléments granulaires est d'au moins 3.

(5) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est  
inférieur à 4 % du volume du béton après la prise.

35

2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le  
béton comprend de plus des éléments renforts capables d'améliorer la ténacité  
de la matrice choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une

taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique inférieure à 35 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments de réaction pouzzolanique (c).

5                   3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le rapport  $l/\varnothing$  des fibres organiques est compris entre 20 et 500.

                    4. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les fibres organiques ont une longueur  $l$  supérieure à 1,5 mm et au plus égale à 10   12 mm.

                    5. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que les fibres organiques ont un diamètre inférieur à 80  $\mu\text{m}$ .

15                  6. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le rapport  $V_f/V$  des fibres métalliques aux fibres organiques est d'au moins 2.

                    7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la quantité de fibres organiques est telle que leur 20   volume est inférieur à 2 % du volume du béton après la prise.

                    8. Utilisation selon la revendication 7 caractérisée en ce que la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est inférieur à 1% du 25   volume du béton après la prise.

                    9. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres organiques consistent en un homopolymère ou copolymère choisis parmi les groupes des polyacrylamide, polyéthersulfone, 30   chlorure de polyvinyle, polyéthylène, polypropylène, polystyrène polyamide et polyvinylalcool, seul ou en mélange.

                    10. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres organiques sont des fibres en polypropylène. 35

                    11. Utilisation selon la revendication 10 dans laquelle les fibres de polypropylène ont une longueur de 6 mm et un diamètre de 18  $\mu\text{m}$ .

12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que les fibres métalliques sont des fibres d'acier.

5 13. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les fibres métalliques ont une longueur comprise dans la gamme de 5 à 30 mm.

10 14. Utilisation selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la taille de grains  $D_{75}$  des éléments granulaires (b) est d'au plus 6 mm.

15 15. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les fibres organiques ont une température de fusion inférieure ou égale à 200°C.

20 16. Béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm, ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C ; ledit béton étant constitué d'une matrice cimentaire durcie dans laquelle sont dispersées des fibres métalliques, provenant du mélange avec de l'eau d'une composition comprenant outre les fibres :

25 (a) du ciment ;  
(b) des éléments granulaires ayant une taille de grain  $D_{90}$  d'au plus 10 mm ;

(c) des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ ,

30 (d) au moins un agent dispersant ;

(e) des fibres organiques ;

et répondant aux conditions suivantes :

(1) le pourcentage en poids de l'eau par rapport au poids cumulé du ciment (a) et des éléments (c) est compris dans la gamme 8-24 % ;

35 (2) les fibres métalliques présentent une longueur moyenne  $l_f$  d'au moins 2 mm, et un rapport  $l_f/\varnothing_f$ ,  $\varnothing_f$  étant le diamètre des fibres, d'au moins 20 ;

(3) les fibres organiques présentent une température de fusion inférieure à 200°C, une longueur moyenne  $l$  supérieure à 1 mm et un diamètre  $\varnothing$  d'au plus 200 $\mu$ m,

5 (4) le rapport  $V_1/V$  du volume  $V_1$  des fibres métalliques au volume  $V$  des fibres organiques est supérieur à 1, et le rapport  $l_1/l$  de la longueur  $l_1$  des fibres métalliques à la longueur  $l$  des fibres organiques est supérieure à 1.

(5) le rapport  $R$  entre la longueur moyenne  $l_1$  des fibres métalliques et la taille  $D_{90}$  des éléments granulaires est d'au moins 3 ;

10 (6) la quantité de fibres métalliques est telle que leur volume est inférieur à 4 % du volume du béton après la prise ;

(7) la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est compris entre 0,1 et 3 % du volume du béton après la prise.

15 17. Béton selon l'une des revendications 16, caractérisé en ce que les fibres organiques ont un diamètre inférieur à 80  $\mu$ m.

18. Béton selon l'une des revendications 16 à 18 dans lequel le rapport  $l/\varnothing$  des fibres organiques est compris entre 20 et 500.

20 19. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 18 dans lequel le rapport volumique  $V_1/V$  des fibres métalliques aux fibres organiques est d'au moins 2.

25 20. Béton selon l'une des revendications 16 à 19 dans lequel les fibres organiques ont une longueur au plus égale à 12 mm.

30 21. Béton selon des revendications précédentes 16 à 20 dans lequel la quantité de fibres organiques est telle que leur volume est inférieur à 1 % du volume du béton après la prise.

22. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 21, caractérisé en ce que les fibres organiques sont des fibres en polypropylène ayant une longueur inférieure à 10 mm.

35 23. Béton selon la revendication 22 dans lequel les fibres de polypropylène ont une longueur de l'ordre de 6 mm et un diamètre de 18  $\mu$ m.

24. Béton, selon l'une des revendications précédentes 16 à 23 caractérisé en ce que les fibres métalliques sont des fibres d'acier.

5 25. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 24 caractérisé en ce que les fibres métalliques ont une longueur comprise dans la gamme de 5 à 30 mm.

10 26. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend de plus des éléments renforts capables d'améliorer la ténacité de la matrice choisis parmi des éléments aciculaires ou plaquettaires ayant une taille moyenne d'au plus 1 mm, et présents dans une proportion volumique inférieure à 35 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments de réaction pouzzolanique (c).

15 27. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes 16 à 26 caractérisé en ce que les éléments renforts ont une taille moyenne d'au plus 500 µm et sont présents dans une proportion volumique comprise dans la gamme de 5 % à 25 % du volume cumulé des éléments granulaires (b) et des éléments à réaction pouzzolanique (c).

20 28. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 27 caractérisé en ce que les éléments renforts sont des fibres de wollastonite.

25 29. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 28 caractérisé en ce que les éléments renforts sont des plaquettes de mica.

30 30. Béton selon l'une des revendications précédentes 16 à 29 caractérisé en ce que la taille de grains  $D_{75}$  des éléments granulaires (b) est d'au plus 6 mm.

31. Béton selon l'une quelconque des revendications précédentes 16 à 30 caractérisé en ce qu'il est précontraint en pré-tension.

35 32. Béton selon l'une quelconque des revendications 16 à 30 précédentes caractérisé en ce qu'il est précontraint en post-tension.

33. Procédé de préparation d'un béton défini selon l'une quelconque des revendications 16 à 32 qui comprend le malaxage du ciment ;

des éléments granulaires ayant une taille de grain  $D_{90}$  d'au plus 10 mm ; des éléments à réaction pouzzolanique ayant une taille de particules élémentaires comprise entre 0,1 et 100  $\mu\text{m}$ , au moins un agent dispersant ; et des fibres organiques, avec la quantité d'eau adéquate, procédé dans lequel les fibres sont introduites dans le mélange avant l'addition d'eau.

5  
10  
15  
34. Composition sous forme de poudre ne contenant pas de fibres métalliques qui comprend des fibres organiques et au moins un des éléments choisi parmi le ciment, les éléments granulaires, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les éléments renforts, ces éléments et les fibres organiques étant tels que définis dans l'une quelconque des revendications 16 à 32, en quantité telle que lors de l'addition de fibres métalliques et d'eau à cette composition, on obtient un béton ultra haute performance résistant au feu et présentant une résistance caractéristique à la compression à 28 jours d'au moins 120 MPa, une résistance caractéristique à la flexion d'au moins 20 MPa, et une valeur d'étalement à l'état non durci d'au moins 150 mm , ces valeurs étant données pour un béton conservé et maintenu à 20°C.

20  
35. Composition selon la revendication 35 qui comprend le ciment, les éléments à réaction pouzzolanique, l'agent dispersant et les fibres organiques.

36. Composition selon la revendication 35 ou 36 dans laquelle la température de fusion des fibres organiques est inférieure à 200°C.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/FR 01/00369
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 7 C04B28/02 C04B16/06 //(C04B28/02,14:06,14:20,14:46,14:48,16:06,18:14),C04B111:28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 778 654 A (BOUYGUES SA; LAFARGE; RHODIA CHIMIE) 19 November 1999 (1999-11-19)  page 7, line 15 - line 20; claims & WO 99 58468 A 18 November 1999 (1999-11-18) cited in the application ---	1-4,9, 12,16, 18,20, 24,26, 28,29, 31-35
A	DE 196 54 502 A (HOLZMANN PHILIPP AG) 25 June 1998 (1998-06-25) the whole document --- -/--	1,9,10, 12,16,24
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in 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 document 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 relating 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 ** 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 July 2001		Date of making of the international search report 24/07/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5610 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl; Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Theodoridou, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 01/00369

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198908 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1989-059523 XP002149582 &amp; SE 8 701 395 A (AB INST INNOVATIONS), 4 October 1988 (1988-10-04) abstract</p> <p>---</p>	1,9,10, 12,16,24
A	<p>EP 0 934 915 A (QUILLERY &amp; CIE ENTREPRISE ;GEN IND ENTREPRISE (FR)) 11 August 1999 (1999-08-11)  paragraph '0017' - paragraph '0018'; claims</p> <p>-----</p>	1,3,9, 10,12, 16,18, 24,34,35

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1999)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 01/00369

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2778654 A	19-11-1999	AU 3611899 A	29-11-1999
		BR 9910471 A	09-01-2001
		EP 1080049 A	07-03-2001
		WO 9958468 A	18-11-1999
DE 19654502 A	25-06-1998	AU 5651698 A	15-07-1998
		WO 9827022 A	25-06-1998
		DE 29623766 U	11-11-1999
		EP 0946452 A	06-10-1999
SE 8701395 A	04-10-1988	SE 460118 B	11-09-1989
EP 0934915 A	11-08-1999	FR 2774683 A	13-08-1999
		NO 990510 A	09-08-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE		mande Internationale No
		PCT/FR 01/00369
<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7 C04B28/02 C04B16/06 //(C04B28/02, 14:06, 14:20, 14:46, 14:48, 16:06, 18:14), C04B111:28		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 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 réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 778 654 A (BOUYGUES SA; LAFARGE; RHODIA CHIMIE) 19 novembre 1999 (1999-11-19)  page 7, ligne 15 - ligne 20; revendications & WO 99 58468 A 18 novembre 1999 (1999-11-18) cité dans la demande ---	1-4, 9, 12, 16, 18, 20, 24, 26, 28, 29, 31-35
A	DE 196 54 502 A (HOLZMANN PHILIPP AG) 25 juin 1998 (1998-06-25) le document en entier --- ---/---	1, 9, 10, 12, 16, 24
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> 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 (elle est 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 *S* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
12 juillet 2001		24/07/2001
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, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Theodoridou, E

Formulaire PCT/ISA/210 (dernière édition) (juillet 1999)

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No PCT/FR 01/00369
--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>DATABASE WPI Section Ch. Week 198908 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L02, AN 1989-059523 XP002149582 &amp; SE 8 701 395 A (AB INST INNOVATIONS), 4 octobre 1988 (1988-10-04) abrégé</p> <p>---</p>	1,9,10, 12,16,24
A	<p>EP 0 934 915 A (QUILLERY &amp; CIE ENTREPRISE ;GEN IND ENTREPRISE (FR)) 11 août 1999 (1999-08-11)</p> <p>alinéa '0017! - alinéa '0018!; revendications</p> <p>-----</p>	1,3,9, 10,12, 16,18, 24,34,35

3

Formulaire PCTISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande internationale No  
PCT/FR 01/00369

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2778654 A	19-11-1999	AU 3611899 A	29-11-1999
		BR 9910471 A	09-01-2001
		EP 1080049 A	07-03-2001
		WO 9958468 A	18-11-1999
DE 19654502 A	25-06-1998	AU 5651698 A	15-07-1998
		WO 9827022 A	25-06-1998
		DE 29623766 U	11-11-1999
		EP 0946452 A	06-10-1999
SE 8701395 A	04-10-1988	SE 460118 B	11-09-1989
EP 0934915 A	11-08-1999	FR 2774683 A	13-08-1999
		NO 990510 A	09-08-1999

## フロントページの続き

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
C 0 4 B 16/06	C 0 4 B 16/06	A
C 0 4 B 20/00	C 0 4 B 16/06	E
	C 0 4 B 16/06	G
	C 0 4 B 20/00	B

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, S G, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW

(71) 出願人 599002870

ラファルジュ

フランス共和国, 7 5 1 1 6 パリ, リュ デ ベル フユイーユ, 6 1

(74) 代理人 100075085

弁理士 武田 正彦

(74) 代理人 100089303

弁理士 滝口 昌司

(74) 代理人 100074734

弁理士 中里 浩一

(74) 代理人 100086265

弁理士 川崎 仁

(72) 発明者 オランジュ ジル

フランス共和国 エフ - 9 5 2 3 0 スワシ ス モンモレンシ ヴィラ ドゥ ボワ ジョリ  
7

(72) 発明者 ブラ エヴァリン

フランス共和国 エフ - 9 3 5 0 0 パンタン リュ ジュール オフレ 2 0 ビス

(72) 発明者 カサノヴァ アンドレ パスカル

フランス共和国 エフ - 6 9 0 0 3 リヨン リュ ドゥ モンブリヤン 5 ビス

(72) 発明者 ベルルール ムール

フランス共和国 エフ - 7 5 0 1 5 パリ リュ エルネス ルナン 3

F ターム(参考) 4G012 PA19 PA24 PC15