

BETONS A ULTRA HAUTE PERFORMANCE A FAIBLE TENEUR EN CIMENT

L'invention concerne les liants hydrauliques qui permettent d'obtenir un béton à ultra haute performance et à faible teneur en ciment, ainsi et des mélanges comprenant ce liant.

5 Les développements technologiques des dernières années dans le domaine des bétons ont conduit à la mise au point de liants hydrauliques permettant d'obtenir des bétons à ultra haute performance en terme notamment de résistance à la compression. Ces liants impliquent généralement le recours à des matériaux supplémentaires en plus du ciment et des granulats, qui sont par exemple des fibres, des adjuvants organiques
10 ou des particules dites ultrafines.

Cependant ces bétons classiques à ultra haute performance ont une teneur relativement élevée en ciment, généralement de 700 kg de ciment /m³ de béton à 1000 kg de ciment /m³ de béton.

Or la fabrication du ciment, en particulier la fabrication du clinker est à l'origine de
15 fortes émissions de dioxyde de carbone. En effet, la production de clinker suppose :

- a) le préchauffage et la décarbonatation de la farine crue qui est obtenue par broyage des matières premières, que sont notamment le calcaire et l'argile ; et
- b) la cuisson de la farine décarbonatée à une température d'environ
20 1450°C, suivie par un brusque refroidissement.

Ces deux étapes sont productrices de CO₂, d'une part en tant que produit direct de la décarbonatation et d'autre part en tant que produit secondaire de la combustion qui est mise en œuvre à l'étape de cuisson pour fournir l'élévation en température.

Or les fortes émissions de dioxyde de carbone dans les procédés classiques de
25 production de compositions cimentaires et de béton constituent un problème environnemental majeur, et, dans le contexte actuel, sont amenées à être fortement pénalisées sur le plan économique.

Il existe donc un fort besoin d'un procédé permettant de produire du béton à ultra haute performance avec des émissions associées de dioxyde de carbone réduites.

30 Dans ce but, la présente invention propose un liant hydraulique comprenant en pourcentage en masse :

- de 17 à 55 % d'un ciment Portland dont les particules présentent un D50 compris de 2 µm à 11 µm ;
 - au moins 5% de fumée de silice ;
 - 35 - de 36 à 70% d'une addition minérale A1 dont les particules présentent un D50 compris de 15 à 150 µm ;
- la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100% ;

la somme des pourcentages de ciment et de fumée de silice étant supérieure à 28% ;

l'addition minérale A1 étant choisie parmi les laitiers, les additions pouzzolaniques ou les additions siliceuses tel que le quartz, les additions minérales silico-calcaire, les additions calcaire telles que le carbonate de calcium ou leurs mélanges.

La présente invention a également pour objet un mélange comprenant en pourcentage en volume, au moins 45 % du liant hydraulique selon l'invention et au moins 30 % de sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.

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

- de 155 à 205 litres d'eau;
- au moins 770 litres de mélange selon l'invention;

la somme des volumes de ces 2 composants étant comprise de 950 à 1000 litres.

L'invention propose également un objet mis en forme pour le domaine de la construction comprenant le liant hydraulique selon l'invention ou le mélange selon l'invention.

L'invention cherche à offrir au moins l'un des avantages déterminants décrits ci-après.

L'invention permet de répondre au besoin de réduction des émissions de CO₂. En effet la quantité de ciment (et en particulier de clinker) utilisée dans le cadre de la présente invention est inférieure à celle qui est traditionnellement nécessaire pour les bétons à ultra haute performance, jusqu'à 148 kg/m³ de ciment par m³ béton.

Avantageusement la composition hydraulique selon l'invention a une résistance mécanique élevée, généralement supérieure ou égal à 90 MPa à 28 jours.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront clairement à la lecture de la description et des exemples donnés à titre purement illustratifs et non limitatifs qui vont suivre.

L'invention a pour objet un liant hydraulique comprenant en pourcentage en masse :

- de 17 à 55 % d'un ciment Portland dont les particules présentent un D50 compris de 2 µm à 11 µm ;
- au moins 5% de fumée de silice ;
- de 36 à 70% d'une addition minérale A1 dont les particules présentent un D50 compris de 15 à 150 µm ;

la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100% ;

la somme des pourcentages de ciment et de fumée de silice étant supérieure à 28% ;

l'addition minérale A1 étant choisie parmi les laitiers, les additions pouzzolaniques ou les additions siliceuses tel que le quartz, les additions minérales silico-calcaire, les additions calcaire telles que le carbonate de calcium ou leurs mélanges.

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

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

Le durcissement est généralement l'acquisition des résistances mécaniques d'un liant hydraulique. Le durcissement a généralement lieu après la fin de la prise.

Le liant hydraulique selon l'invention comprend un ciment Portland. Le ciment Portland au sens de l'invention incorpore un clinker Portland. Il peut également être envisagé d'utiliser un clinker Portland broyé à titre de ciment Portland, à condition d'ajouter en outre du sulfate de calcium.

Les ciments Portland préférés sont ceux tels que définis dans la norme européenne NF EN 197-1 d'avril 2012 et ceux décrits dans la norme ASTM C150-12, plus préférentiellement ce sont les ciments CEM I.

De préférence, le liant hydraulique selon l'invention comprend de 17 à 50% de ciment Portland, plus préférentiellement de 18 à 45%, exprimé en pourcentage en masse par rapport au liant.

Les ciments convenant pour être utilisés selon la présente invention sont généralement les ciments Portland dont la surface BET est comprise de 1,20 à 3 m²/g, de préférence de comprise de 1,20 à 2,5 m²/g.

La surface spécifique BET est une mesure de la surface réelle totale des particules, qui tient compte de la présence de reliefs, d'irrégularités, de cavités superficielles ou internes, de porosité.

Les ciments convenant pour être utilisés selon la présente invention sont de préférence les ciments dont les particules présentent un D10 compris de 1 µm à 4 µm, plus préférentiellement de 1 µm à 3 µm, encore plus préférentiellement de 1 µm à 2,5 µm.

Les ciments convenant pour être utilisés selon la présente invention sont de préférence les ciments dont les particules présentent un D50 compris de 3 µm à 10 µm, plus préférentiellement de 4 µm à 9 µm.

Les ciments convenant pour être utilisés selon la présente invention sont de préférence les ciments dont les particules présentent un D90 compris de 8 μm à 25 μm , plus préférentiellement 9 μm à 24 μm .

5 Le D90, également noté D_{V90} , correspond au 90^{ème} centile de la distribution en volume de taille des particules, c'est-à-dire que 90 % du volume est constitué de particules dont la taille est inférieure au D90 et 10 % de taille supérieure au D90.

De même, le D50, également noté D_{V50} , correspond au 50^{ème} centile de la distribution en volume de taille des particules, c'est-à-dire que 50 % du volume est constitué de particules dont la taille est inférieure au D50 et 50 % de taille supérieure au D50.

De même, le D10, également noté D_{V10} , correspond au 10^{ème} centile de la distribution en volume de taille des particules, c'est-à-dire que 10 % du volume est constitué de particules dont la taille est inférieure au D10 et 90 % de taille supérieure au D10.

15 Le D10 ou le D90 d'un ensemble de particules peut être généralement déterminé par granulométrie laser pour les particules de taille inférieure à 800 μm , ou par tamisage pour les particules de taille supérieure à 63 μm .

De préférence, le ciment Portland convenant pour être utilisé selon la présente invention a une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à 5000 cm^2/g , plus

20 préférentiellement supérieure ou égale à 6500 cm^2/g . Le ciment Portland pouvant être utilisé selon la présente invention peut être broyé et/ou séparé (par un séparateur dynamique) afin d'obtenir un ciment ayant une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à 5000 cm^2/g . Ce ciment peut être qualifié d'ultrafin. Le ciment peut par exemple être broyé selon 2 méthodes.

25 Selon une première méthode, le ciment ou le clinker peut être broyé jusqu'à une surface spécifique Blaine de 5000 à 9000 cm^2/g . Un séparateur de haute efficacité, de deuxième génération ou de troisième génération, ou un séparateur de très haute efficacité, peut être utilisé dans cette première étape pour séparer le ciment ayant la finesse désirée et écarter le ciment n'ayant pas la finesse désirée. Ce ciment est alors

30 renvoyé dans le broyeur. Selon une deuxième méthode, un ciment Portland peut passer dans un séparateur de très haute efficacité, dit THF (très haute finesse), afin de séparer les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à la finesse cible (la finesse cible étant supérieure à 5000 cm^2/g) et les particules de ciment

35 ayant une surface spécifique Blaine inférieure à la finesse cible. Les particules de ciment ayant une surface spécifique Blaine supérieure ou égale à la finesse cible peuvent être utilisées telles quelles. Les particules de ciment ayant une surface

spécifique Blaine inférieure à la finesse cible peuvent être écartées ou broyées séparément jusqu'à l'obtention de la surface spécifique Blaine souhaitée. Les broyeurs qui peuvent être utilisés dans les deux méthodes sont par exemple un broyeur à boulets, un broyeur vertical, une presse à rouleaux, un broyeur horizontal (par exemple
5 de type Horomill©) ou un broyeur vertical agité (par exemple de type Tower Mill).

Le liant hydraulique selon l'invention comprend de la fumée de silice.

La fumée de silice convenant selon l'invention peut être un sous-produit de la métallurgie et de la production de silicium. La fumée de silice est généralement formée de particules sphériques comprenant au moins 85% en masse de silice amorphe.

10 De préférence, la fumée de silice utilisée selon la présente invention peut être choisie parmi les fumées de silice selon la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.7.

De préférence, le liant hydraulique selon l'invention comprend de 5 à 45% de fumée de silice, plus préférentiellement de 5 à 40%, encore plus préférentiellement de
15 6 à 30%, exprimé en pourcentage en masse par rapport au liant.

Le liant hydraulique selon l'invention comprend une addition minérale A1 choisie parmi les laitiers, les additions pouzzolaniques ou les additions siliceuses tel que le quartz, les additions minérales silico-calcaire, les additions calcaire telles que le carbonate de calcium ou leurs mélanges.

20 Les additions minérales A1 convenant également selon l'invention peuvent être choisies parmi des laitiers, éventuellement broyés, des schistes calcinés, des matériaux contenant du carbonate de calcium, des cendres volantes, des zéolithes, les cendres issues de la combustion de végétaux, les argiles calcinées et leurs mélanges.

De préférence, les additions minérales A1 convenant selon l'invention peuvent
25 être des fines de silices et/ou de carbonate de calcium.

Les additions minérales A1 sont, par exemple des schistes calcinés (par exemple tels que définis dans la norme NF EN 197-1, paragraphe 5.2.5), des additions minérales comprenant du carbonate de calcium, par exemple du calcaire (par exemple tel que défini dans la norme NF EN 197-1, paragraphe 5.2.6), des additions minérales
30 comprenant de la silice, par exemple des fines siliceuses ou leurs mélanges.

De préférence, le liant hydraulique selon l'invention comprend de 36 à 68%, de l'addition A1, plus préférentiellement de 36 à 66%, exprimé en pourcentage en masse par rapport au liant.

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

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

Le sulfate de calcium existe à l'état naturel. Il est également possible d'utiliser un sulfate de calcium qui est un sous-produit de certains procédés industriels. Le sulfate de calcium peut être anhydre ou pas.

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

Le liant hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre de 0 à 20 %,
10 exprimé en pourcentage en masse par rapport au liant, de matériaux pouzzolaniques (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.3), de laitiers (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.2), de schistes calcinés (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.5),
15 de matériaux contenant du carbonate de calcium, par exemple du calcaire (par exemple tel que défini dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001 paragraphe 5.2.6), de additions siliceuses (par exemple telles que définies dans la norme française NF P 18-509 de décembre 1998 paragraphe 5), de cendres volantes (par exemple tels que définis dans la norme Européenne NF EN 197-1 de février 2001
20 paragraphe 5.2.4) ou leurs mélanges.

L'invention a également pour autre objet un mélange comprenant en pourcentage en volume, au moins 45 % du liant hydraulique selon l'invention et au moins 30 % de sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.

Le mélange selon l'invention comprend un sable.

25 De préférence, le sable du mélange selon l'invention est un sable siliceux, un sable de bauxite calcinée, un sable silico-calcaire, un sable calcaire ou leurs mélanges.

La granulométrie des sables est généralement déterminée par tamisage.

De préférence, le mélange selon l'invention comprend un sable dont les particules présentent un D10 compris de 100 μm à 1 mm.

30 De préférence, le mélange selon l'invention comprend un sable dont les particules présentent un D50 compris de 200 à 3 mm, plus préférentiellement compris de 250 à 1 000 μm .

De préférence, le mélange selon l'invention comprend un sable dont les particules présentent un D90 inférieur ou égal à 5 mm, plus préférentiellement un D90 compris de
35 300 μm à 5 mm, encore plus préférentiellement un D90 compris de 350 μm à 1 000 μm .

De préférence, le mélange selon l'invention comprend un sable dont les particules présentent un D10 compris de 100 μm à 1 mm et un D50 compris de 200 μm à 3 mm et un D90 de 300 μm à 5 mm.

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

- de 155 à 205 litres d'eau;
- au moins 770 litres de mélange selon l'invention;

la somme des volumes de ces 2 composants étant comprise de 950 à 1000 litres.

10 En générale, l'eau comprend l'eau ajoutée pour le gâchage et l'eau des adjuvants, appelée aussi eau totale.

La composition hydraulique selon l'invention inclut à la fois les compositions à l'état frais et à l'état durci, par exemple un coulis de ciment, un mortier ou un béton.

La composition hydraulique selon l'invention peut également comprendre un
15 adjuvant, par exemple un de ceux décrits dans les normes EN 934-2 de septembre 2002, EN 934-3 de novembre 2009 ou EN 934-4 d'août 2009, et éventuellement des additions minérales.

De préférence, les compositions hydrauliques selon l'invention comprennent également un adjuvant pour composition hydraulique, par exemple un accélérateur, un
20 agent viscosant, un agent antimousse, un retardateur, un inertant des argiles, un agent réducteur de retrait, un plastifiant et/ou un superplastifiant. En particulier, il est utile d'inclure un superplastifiant de type polycarboxylate, en particulier de 0,01 à 5 %, de préférence de 0,1 à 3 %, pourcentage exprimé en masse d'extrait sec, par rapport à la masse de ciment.

25 Il est à noter que ces adjuvants peuvent être ajoutés au liant ou au mélange selon l'invention.

La composition hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre un agent fluidifiant ou un superplastifiant.

Le terme "superplastifiant" tel qu'utilisé dans la présente description et les
30 revendications qui l'accompagnent est à comprendre comme incluant à la fois les réducteurs d'eau et les superplastifiants tels que décrits dans le livre intitulé « *Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology* », V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

Un réducteur d'eau est défini comme un adjuvant qui réduit de typiquement 10 à
35 15 % la quantité d'eau de gâchage d'un béton pour une ouvrabilité donnée. Les réducteurs d'eau incluent, par exemple les lignosulfonates, les acides hydroxycarboxyliques, les glucides et d'autres composés organiques spécialisés, par

exemple le glycérol, l'alcool polyvinylique, l'alumino-méthyl-siliconate de sodium, l'acide sulfanilique et la caséine.

Les superplastifiants appartiennent à une nouvelle classe de réducteurs d'eau, chimiquement différents des réducteurs d'eau normaux et capables de réduire les quantités d'eau d'environ 30 %. Les superplastifiants ont été globalement classés en quatre groupes : les condensats sulfonés de naphtalène formaldéhyde (SNF) (généralement un sel de sodium) ; les condensats sulfonés de mélamine formaldéhyde (SMF) ; les lignosulfonates modifiés (MLS) ; et les autres. Des superplastifiants plus récents incluent des composés polycarboxyliques comme les polycarboxylates, par exemple les polyacrylates. Un superplastifiant est de préférence un superplastifiant nouvelle génération, par exemple un copolymère contenant un polyéthylène glycol comme chaîne greffée et des fonctions carboxyliques dans la chaîne principale comme un éther polycarboxylique. Les polycarboxylates-polysulfonates de sodium et les polyacrylates de sodium peuvent aussi être utilisés. Les dérivés d'acide phosphonique peuvent aussi être utilisés. La quantité nécessaire de superplastifiant dépend généralement de la réactivité du ciment. Plus la réactivité est faible, plus la quantité nécessaire de superplastifiant est faible. Pour réduire la quantité totale de sels alcalins, le superplastifiant peut être utilisé sous forme de sel de calcium plutôt que sous forme de sel de sodium.

Des dérivés d'acides phosphoniques peuvent également être utilisés. Des polycarboxylate-polysulfonates de sodium et des polyacrylates de sodium peuvent également être utilisés. La quantité de superplastifiant requise dépend en général de la réactivité du ciment. Plus la réactivité est faible, plus la quantité de superplastifiant nécessaire est faible. Afin de réduire la teneur totale en sels alcalins, le superplastifiant peut être utilisé sous forme de sel de calcium plutôt que de sel de sodium.

La composition hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre un agent anti-mousse, par exemple polydiméthylsiloxane. Les agents anti-mousses comprennent également les silicones sous forme de solution, de solide ou de préférence sous forme de résine, d'huile ou d'émulsion, de préférence dans l'eau. Plus particulièrement adaptés sont les silicones comprenant des groupements ($\text{RSiO}_{0,5}$) et (R_2SiO). Dans ces formules, les radicaux R, qui peuvent être identiques ou différents, sont de préférence un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle de 1 à 8 atomes de carbone, le groupe méthyle étant préféré. Le nombre de motifs est de préférence de 30 à 120.

La composition hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre un agent viscosant et/ou un agent de modification de la limite d'écoulement (généralement pour accroître la viscosité et/ou la limite d'écoulement). De tels agents comprennent : les dérivés de cellulose, par exemple des éthers de cellulose solubles dans l'eau, tels que

les éthers de carboxyméthyl, méthyl, éthyl, hydroxyéthyl et hydroxypropyl de sodium ; les alginates ; et le xanthane, la carraghénine ou la gomme de guar. Un mélange de ces agents peut être utilisé.

5 La composition hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre un accélérateur et/ou un retardateur.

La composition hydraulique selon l'invention peut comprendre en outre des fibres, par exemple des fibres minérales (par exemple verre, basalte), des fibres organiques (par exemple plastique type APV), des fibres métalliques (par exemple acier) ou un mélange de celles-ci.

10 Les fibres organiques peuvent notamment être choisies parmi les fibres d'alcool polyvinylique (APV), les fibres de poly-acrylonitrile (PAN), les fibres de polyéthylène haute densité (PEHD), les fibres de polyamide ou polyimide, des fibres de polypropylène, les fibres d'aramide ou les fibres de carbone. Des mélanges de ces fibres peuvent également être utilisés.

15 Ces fibres organiques peuvent se présenter sous forme d'objet constitué soit de monobrin, soit de multibrin, le diamètre de l'objet allant de 25 microns à 800 microns. La longueur individuelle des fibres organiques est de préférence comprise entre 10 et 50 mm.

Pour ce qui est des fibres métalliques, il peut s'agir de fibres métalliques choisies
20 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 individuelle des fibres métalliques est de préférence d'au moins 2 mm
25 et est, encore plus préférentiellement, comprise dans la gamme 10-30 mm.

On peut utiliser des fibres crénelées, ondulées ou crochetées aux extrémités.

De préférence, la quantité de fibres est comprise de 0,1 à 6 %, encore plus préférentiellement de 1 à 5 % du volume de la composition hydraulique.

Le recours à des mélanges de fibres de caractéristiques différentes permet
30 d'adapter les propriétés du béton par rapport aux caractéristiques recherchées.

Il est à noter que les fibres peuvent être ajoutées au liant ou au mélange selon l'invention.

La composition hydraulique selon l'invention peut être préparée en gâchant le mélange selon l'invention ou le liant hydraulique selon l'invention avec de l'eau.

35 Selon un mode de réalisation avantageux du procédé de préparation d'une composition hydraulique selon l'invention, la quantité d'eau utilisée est de 160 à 195 l/m³ et de préférence de 160 à 185 l/m³.

La composition hydraulique peut être renforcée, par exemple par des armatures métalliques.

La composition hydraulique peut être précontrainte, par des câbles ou des tendons adhérents, ou post-tendu, par des câbles ou des tendons ou des gaines ou des barres non adhérents. La précontrainte, sous la forme de pré-tension ou post-tension, est particulièrement adaptée aux compositions fabriquées selon la présente invention.

Avantageusement, les compositions hydrauliques obtenues selon l'invention présentent une résistance à la compression supérieure ou égale à 90 MPa à 28 jours après le gâchage et/ou supérieure ou égale à 120 MPa après traitement thermique, par exemple après un traitement thermique de 2 jours à 90°C, réalisé après 2 jours à 20°C.

La composition hydraulique selon l'invention peut être préparée selon des procédés connus de l'homme du métier, comprenant le mélange des composants solides et de l'eau, la mise en forme (par exemple, coulage, projection, pulvérisation ou calandrage) et durcissement.

La composition hydraulique selon l'invention peut être soumise à un traitement thermique après la prise pour améliorer ses propriétés mécaniques. Le traitement après prise, appelé également la cure thermique du béton, est de façon générale réalisé à une température de 60°C à 90°C. La température du traitement thermique doit être inférieure à la température d'ébullition de l'eau à la pression ambiante. La température du traitement thermique après prise est généralement inférieure à 100°C.

La durée du traitement thermique après prise peut être, par exemple, de 6 heures à 4 jours, de préférence d'environ 2 jours. Le traitement thermique peut commencer, de façon générale au moins un jour après le début de la prise et de préférence sur du béton âgé de 1 à 12 jours à 20°C.

Le traitement thermique peut être réalisé dans des environnements secs ou humides ou selon des cycles qui alternent les deux environnements, par exemple, un traitement de 24 heures dans un environnement humide suivi d'un traitement de 24 heures dans un environnement sec.

L'invention se rapporte également à un objet mis en forme pour le domaine de la construction comprenant le liant hydraulique selon l'invention ou le mélange selon l'invention.

Les méthodes de mesures suivantes ont été utilisées :

Méthode de granulométrie laser

Les courbes granulométriques des différentes poudres sont obtenues à partir d'un granulomètre laser Malvern MS2000. La mesure s'effectue dans un milieu approprié

(par exemple, en milieu aqueux) ; la taille des particules doit être comprise de 0,02 μm à 2 mm. La source lumineuse est constituée par un laser rouge He-Ne (632 nm) et une diode bleue (466 nm). Le modèle optique est celui de Fraunhofer, la matrice de calcul est de type polydisperse.

5 Une mesure de bruit de fond est d'abord effectuée avec une vitesse de pompe de 2000 tr/min, une vitesse d'agitateur de 800 tr/min et une mesure du bruit sur 10 s, en l'absence d'ultrasons. On vérifie alors que l'intensité lumineuse du laser est au moins égale à 80%, et que l'on obtient une courbe exponentielle décroissante pour le bruit de fond. Si ce n'est pas le cas, les lentilles de la cellule doivent être nettoyées.

10 On effectue ensuite une première mesure sur l'échantillon avec les paramètres suivants : vitesse de pompe de 2000 tr/min, vitesse d'agitateur de 800 tr/min, absence d'ultrasons, limite d'obscurisation entre 10 et 20 %. L'échantillon est introduit pour avoir une obscurisation légèrement supérieure à 10 %. Après stabilisation de l'obscurisation, la mesure est effectuée avec une durée entre l'immersion et la mesure fixée à 10 s. La
15 durée de mesure est de 30 s (30000 images de diffraction analysées). Dans le granulogramme obtenu, il faut tenir compte du fait qu'une partie de la population de la poudre peut être agglomérée.

On effectue ensuite une seconde mesure (sans vidanger la cuve) avec des ultrasons. La vitesse de pompe est portée à 2500 tr/min, l'agitation à 1000 tr/min, les
20 ultrasons sont émis à 100 % (30 watts). Ce régime est maintenu pendant 3 minutes, puis on revient aux paramètres initiaux : vitesse de pompe de 2000 tr/min, vitesse d'agitateur de 800 tr/min, absence d'ultrasons. Au bout de 10 s (pour évacuer les bulles d'air éventuelles), on effectue une mesure de 30 s (30000 images analysées). Cette seconde mesure correspond à une poudre désagglomérée par dispersion ultrasonique.

25 Chaque mesure est répétée au moins deux fois pour vérifier la stabilité du résultat. L'appareil est étalonné avant chaque séance de travail au moyen d'un échantillon standard (silice C10 Sifrac) dont la courbe granulométrique est connue. Toutes les mesures présentées dans la description et les gammes annoncées correspondent aux valeurs obtenues avec ultrasons.

30 Méthode de mesure de la surface spécifique BET

La surface spécifique des différentes poudres est mesurée comme suit. On prélève un échantillon de poudre de masse suivante : 0,1 à 0,2 g pour une surface spécifique estimée à plus de 30 m^2/g ; 0,3 g pour une surface spécifique estimée à 10-30 m^2/g ; 1 g pour une surface spécifique estimée à 3-10 m^2/g ; 1,5 g pour une surface
35 spécifique estimée à 2-3 m^2/g ; 2 g pour une surface spécifique estimée à 1.5-2 m^2/g ; 3 g pour une surface spécifique estimée à 1-1,5 m^2/g .

On utilise une cellule de 3 cm³ ou de 9 cm³ selon le volume de l'échantillon. On pèse l'ensemble de la cellule de mesure (cellule + tige en verre). Puis on ajoute l'échantillon dans la cellule : le produit ne doit pas être à moins d'un millimètre du haut de l'étranglement de la cellule. On pèse l'ensemble (cellule + tige en verre +
5 échantillon). On met en place la cellule de mesure sur un poste de dégazage et on dégaze l'échantillon. Les paramètres de dégazage sont de 30 min / 45°C pour le ciment Portland, le gypse, les pouzzolanes ; de 3 h / 200°C pour les laitiers, cendres volantes, ciment alumineux, calcaire ; et de 4 h / 300°C pour l'alumine de contrôle. La cellule est
10 rapidement bouchée avec un bouchon après le dégazage. On pèse l'ensemble et on note le résultat. Toutes les pesées sont effectuées sans le bouchon, celui-ci étant temporairement retiré pour faire la mesure. La masse de l'échantillon est obtenue par soustraction de la masse de la cellule à la somme des masses de la cellule et de l'échantillon dégazé.

On effectue ensuite l'analyse de l'échantillon après l'avoir mis en place sur le
15 poste de mesure. L'analyseur est le SA 3100 de Beckman Coulter. La mesure repose sur l'adsorption d'azote par l'échantillon à une température donnée, ici la température de l'azote liquide soit environ -196°C. L'appareil mesure la pression de la cellule de référence dans laquelle l'adsorbat est à sa pression de vapeur saturante et celle de la cellule de l'échantillon dans laquelle des volumes connus d'adsorbat sont injectés. La
20 courbe résultant de ces mesures est l'isotherme d'adsorption. Dans le processus de mesure, la connaissance du volume mort de la cellule est nécessaire : une mesure de ce volume est donc réalisée avec de l'hélium avant l'analyse.

La masse de l'échantillon calculée précédemment est entrée en tant que paramètre. La surface BET est déterminée par le logiciel par régression linéaire à partir
25 de la courbe expérimentale. L'écart-type de reproductibilité obtenu à partir de 10 mesures sur une silice de surface spécifique 21,4 m²/g est de 0,07. L'écart-type de reproductibilité obtenu à partir de 10 mesures sur un ciment de surface spécifique 0,9 m²/g est de 0,02. Une fois toutes les deux semaines un contrôle est effectué sur un produit de référence. Deux fois par an, un contrôle est réalisé avec l'alumine de
30 référence fournie par le constructeur.

Méthode de mesure de la résistance de compression

Quelle que soit l'échéance, la résistance de compression est mesurée sur un échantillon cylindrique ayant un diamètre de 7 cm et une hauteur de 14 cm, les surfaces sur lesquelles la force de compression est appliquée à l'échantillon sont
35 aplanies.

La force de compression appliquée est augmentée à un taux de 3,85 kN/sec durant le test de compression.

Exemples

La présente invention est décrite par les exemples A,B,C,D,E,F,G,H qui suivent, non limitatifs.

5 • Matières premières:

✓	Ciment 52,5N PMES Le Teil	Lafarge France
✓	Millisil C6	Sibelco, France
✓	Fumée de silice MST02 Le Pontet	SEPR, France
✓	Anhydrite Micro A	Maxit, France
10	✓ Sable BE01	Sibelco, France
	✓ Superplastifiant F2	Chryso, France

Le ciment a été préparé par broyage et séparation du ciment Portland CEM I 52.5N PMES, provenant de la cimenterie Lafarge Le Teil. Ce broyage a été réalisé en
15 utilisant un broyeur à jet d'air associé à un séparateur à très haute efficacité. Le ciment broyé obtenu avait un D10 de 1,7 μm , un D50 de 5,3 μm , et un D90 de 10,6 μm . Sa surface Blaine est de 6950cm²/g et sa surface BET est de 1,65m²/g.

Le Millisil C6 est un filler siliceux (quartz) provenant de la société Sibelco. Il correspond à l'addition A1. Il a un D10 de 2,9 μm , un D50 de 28,9 μm , et un D90 de
20 95,6 μm .

La fumée de silice MST 02 provenant de la société SEPR se caractérise par une surface BET de 12 m²/g.

L'anhydrite Micro A est un sulfate de calcium anhydre micronisé provenant de la société Maxit. Elle a un D10 de 1,6 μm , un D50 de 12,3 μm , et un D90 de 17,0 μm .

25 Le sable BE01 est un sable siliceux provenant de la société Sibelco. Il a un D10 d'environ 210 μm et un D50 d'environ 310 μm , un D90 d'environ 400 μm .

Le superplastifiant F2 est un superplastifiant de nouvelle génération à base de polycarboxylate modifié.

30 Matériels :

- un malaxeur pétrin RAYNERI R601, qui a été fourni par la société VMI avec une cuve de 10 litres. Ce malaxeur exerce un mouvement de rotation planétaire ;

- des moules cylindriques en carton de diamètre 7 cm et de hauteur 14 cm ;

- une enceinte climatique à 95-100% d'hygrométrie relative et 90°C +/-1 °C

35 fournie par la société Verre Labo Mula ;

- une chambre humide à 95-100% d'hygrométrie relative et 20 +/-1 °C

Protocole de préparation de la composition hydraulique selon l'invention:

Le béton (composition hydraulique) a été fabriqué selon le protocole décrit ci-après :

- 5 1) introduction des matières sèches (sable, A1, ciment, sulfate de calcium et fumée de silice) dans le bol du malaxeur Rayneri ;
- 2) malaxage pendant 3 minutes à la vitesse de 15 tours par minute, pour homogénéiser les matières sèches ;
- 3) introduction de l'eau de gâchage et de la moitié du superplastifiant pendant 30 secondes, à la vitesse de rotation de 35 tours par minute;
- 10 4) malaxage pendant 4 minutes et 30 secondes à la vitesse de 35 tours par minute;
- 5) introduction de l'autre moitié du superplastifiant pendant 30 secondes, à la vitesse de rotation de 50 tours par minute;
- 6) malaxage pendant 2 minutes et 30 secondes à la vitesse de 50 tours par
- 15 minute ;
- 7) arrêt du malaxeur.

Un béton frais a été obtenu. Le béton a été coulé dans les moules cylindriques. Les éprouvettes moulées obtenues sont fermées hermétiquement et mises en attente pendant 24 heures à 20°C. Ensuite, les éprouvettes sont démoulées et sont placées

20 soit :

- en chambre humide pendant 28 jours à 20°C et 100% d'humidité relative ; soit
- en chambre humide pendant 7 jours à 20°C et 100% d'humidité relative, puis en enceinte climatique pendant 48h à 90° C et 100% d'humidité relative
- 25 (traitement thermique).

Puis les résistances mécaniques ont été mesurées.

- Liants hydrauliques selon l'invention, en % massiques :

	% Ciment	% A1	% Fumée de Silice	% sulfate de calcium
A	18,2%	40,7%	40,3%	0,8%
B	42,0%	37,5%	18,6%	1,9%
C	17,7%	61,9%	19,6%	0,8%
D	48,7%	43,1%	6,0%	2,2%
E	25,6%	66,9%	6,3%	1,2%
F	26,3%	46,6%	25,9%	1,2%
G	33,9%	52,1%	12,5%	1,5%
H	34,0%	48,0%	16,5%	1,5%

- Composition des mélanges selon l'invention, en % volumiques :

	% Liant Hydraulique	% Sable
A	50,8%	49,2%
B	51,0%	49,0%
C	50,8%	49,2%
D	51,1%	48,9%
E	50,8%	49,2%
F	50,8%	49,2%
G	50,9%	49,1%
H	50,9%	49,1%

5

- Compositions hydrauliques selon l'invention, en litres pour 1 m³ de béton :

Les compositions hydrauliques selon l'invention sont décrites ci-après en litres /m³ de Béton, hors air occlus et hors fibres.

	Mélange	Adjuvant	Eau Ajoutée	Eau Totale
A	828,9	18,7	152,4	166,8
B	821,6	12,2	166,2	175,5
C	833,0	12,2	154,8	164,2
D	804,1	10,3	185,6	193,5
E	808,2	9,4	182,4	189,6
F	832,0	13,1	154,9	165,0
G	832,0	11,2	156,8	165,5
H	829,8	11,7	158,5	167,5

- Performances des compositions hydrauliques :

Les résistances mécaniques en compression sont mesurées sur cylindre de diamètre 70mm et de hauteur 140mm. Les résultats sont exprimés en MPa.

	Rc 28jours / 20°C	Rc Traitement thermique
A	135,6	199,4
B	187,2	239,1
C	134,8	196,2
D	164,9	202,4
E	128,9	169,1
F	154,9	219
G	181,4	225,2
H	176	235,7

REVENDICATIONS

- 1- Liant hydraulique comprenant en pourcentage en masse :
- de 17 à 55 % d'un ciment Portland dont les particules présentent un D50
5 compris de 2 μm à 11 μm ;
- au moins 5% de fumée de silice ;
- de 36 à 70% d'une addition minérale A1 dont les particules présentent un D50
compris de 15 à 150 μm ;
la somme de ces pourcentages étant comprise de 80 à 100% ;
10 la somme des pourcentages de ciment et de fumée de silice étant supérieure à
28% ;
l'addition minérale A1 étant choisie parmi les laitiers, les additions pouzzolaniques
ou les additions siliceuses tel que le quartz, les additions minérales silico-calcaire,
les additions calcaire telles que le carbonate de calcium ou leurs mélanges.
- 15 2- Liant hydraulique selon la revendication 1 caractérisé en ce que le ciment est un
ciment CEM I.
- 3- Liant hydraulique selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il comprend
en outre du sulfate de calcium.
- 4- Liant hydraulique selon l'une quelconque des revendications précédentes
20 caractérisé en ce que les particules du ciment présentent un D90 compris de
8 μm à 25 μm .
- 5- Mélange comprenant en pourcentage en volume, au moins 45 % du liant
hydraulique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 et au moins 30 % de
sable, la somme de ces pourcentages étant comprise de 95 à 100%.
- 25 6- Mélange selon la revendication 5 caractérisé en ce qu'il comprend en outre un
sable dont les particules présentent un D10 compris de 100 μm à 1 mm et un
D50 compris de 200 μm à 3 mm et un D90 de 300 μm à 5 mm.
- 7- Mélange selon la revendication 5 ou 6 caractérisé en ce que le sable est un sable
siliceux, un sable de bauxite calcinée, un sable silico-calcaire, un sable calcaire
30 ou leurs mélanges.
- 8- Composition hydraulique comprenant dans un volume de 1 m³ hors air occlus et
hors fibres
- de 155 à 205 litres d'eau;
- au moins 770 litres de mélange selon l'une des revendications 5 à 7;
35 la somme des volumes de ces 2 composants étant comprise de 950 à 1000
litres.

- 9- Composition hydraulique selon la revendication 8 comprenant un agent anti-mousse.
- 5 10- Composition hydraulique selon l'une quelconque des revendications 8 à 9 caractérisé en ce qu'elle comprend en outre des fibres minérales, organiques ou métalliques ou un mélange de celles-ci.
- 10 11- Objet mis en forme pour le domaine de la construction comprenant le liant hydraulique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou le mélange selon l'une quelconque des revendications 5 à 7.