

Description**Titre : Liant hydraulique pour composition de mortier**

La présente invention porte sur un liant hydraulique
5 pour composition de mortier à base d'un sous-produit de
l'industrie, sur une composition de mortier comprenant ledit
liant, ainsi que sur des produits pour le sol ou des mortiers
techniques ou mortiers à prise rapide obtenus à partir d'une
telle composition.

10 De nombreuses compositions de mortier utilisées dans le
domaine de la construction mettent en œuvre des ciments de
type alumineux (ou encore connus sous l'abréviation CAC pour
« ciments d'aluminates de calcium ») ou sulfoalumineux (ou
encore connus sous l'abréviation CSA pour « ciments de
15 sulfoaluminates de calcium »). Ces types de ciments CAC sont
développés depuis de nombreuses années et leur utilisation
est aujourd'hui répandue. En effet, ces ciments permettent
notamment de raccourcir les temps de prise et donc
d'accélérer le durcissement de la composition mais également
20 de maîtriser les variations dimensionnelles lors du
durcissement ou également de renforcer la résistance
mécanique. Ainsi les ciments alumineux ou sulfoalumineux
sont utilisés en mélange avec des ciments Portland pour
atteindre des prises rapides. Le pouvoir accélérateur du
25 système binaire dépend du ratio CAC/OPC. Il est également
connu que les ciments alumineux ou sulfoalumineux sont
utilisés en mélange avec des sources de sulfate de calcium
et éventuellement du ciment Portland pour maîtriser les
variations dimensionnelles ou encore pour obtenir un
30 durcissement endogène rapide.

Une des préoccupations actuelles reste de réduire de
façon importante l'empreinte carbone des produits pour la

construction. Les procédés de fabrication de clinker nécessitent des opérations de décarbonatation, de calcination, de clinkérisation par chauffage, notamment à des températures très élevées de l'ordre de 1450°C. Les
5 ciments alumineux et Portland sont par exemple à l'origine d'émissions d'environ 800 kg de CO₂ par tonne de ciment produit. Ils sont également consommateurs de ressources énergétiques et naturelles.

Une solution alternative aux ciments alumineux ou
10 sulfoalumineux présenterait donc un intérêt potentiel pour les industriels. C'est dans ce cadre que s'inscrit la présente invention qui propose un liant hydraulique à base d'un sous-produit de l'industrie, considéré comme un sous-produit donc peu ou pas valorisé jusqu'à aujourd'hui. Le
15 procédé de préparation du sous-produit en vue de son utilisation dans des matériaux de construction génère une quantité moindre d'émissions de CO₂ et donc permet d'améliorer le bilan carbone.

La présente invention porte sur un liant hydraulique
20 pour composition de mortier, qui comprend au moins un laitier de poche ayant une distribution granulométrique en volume telle que le D50 est inférieur à 40 µm.

Un laitier est un sous-produit d'un procédé industriel mettant en œuvre la fusion d'une matière de départ, fusion
25 destinée à séparer des métaux d'une phase d'oxydes, cette dernière étant appelée « laitier ».

Les laitiers de poche sont des laitiers sidérurgiques, issus de la métallurgie secondaire de l'acier. Plus précisément, l'acier de conversion (issu d'une aciérie de
30 conversion de la fonte, notamment dans un convertisseur à oxygène) ou l'acier dit électrique (issu d'une aciérie électrique, notamment par la fusion de ferrailles dans un

four à arc) est coulé en poche et transféré dans une installation appelée « four poche ». Généralement équipé de trois électrodes de graphite, le four poche permet la mise à nuance désirée par des compléments d'addition et de
5 désoxydation et assure le maintien de la température. L'homogénéisation de l'acier liquide est assurée par un brassage gazeux à l'argon ou à l'azote. Le laitier de poche est le laitier issu du four poche.

Les laitiers de poche se distinguent, par leur
10 composition chimique et minéralogique, des autres laitiers sidérurgiques, à savoir les laitiers de haut-fourneau et les autres laitiers d'aciérie que sont les laitiers d'aciérie de conversion (souvent appelés « laitiers LD ») et les laitiers d'aciérie électrique. Par exemple, les laitiers de haut-
15 fourneau utilisés dans les liants hydrauliques sont généralement amorphes (vitreux) car ils ont été « granulés », c'est-à-dire refroidis brutalement par arrosage. Les laitiers de poche sont en outre plus basiques que les laitiers d'aciérie électrique. On notera toutefois
20 que les laitiers de poche ont des compositions chimiques et minéralogiques différentes selon leur provenance, en fonction notamment des compléments d'addition et de désoxydation employés.

Afin de le rendre réactif, le laitier de poche est broyé
25 pour obtenir des particules très fines. Cette opération de broyage est à prendre en considération pour calculer l'empreinte carbone lors de la fabrication du liant. Toutefois si on la compare à l'empreinte carbone d'un procédé de fabrication d'un ciment alumineux ou sulfoalumineux,
30 l'opération de broyage permet de réduire très fortement les émissions de CO₂.

Le laitier de poche utilisé dans l'invention présente une distribution granulométrique en volume telle que le D50

est inférieur à 40 μm , de préférence inférieur à 20 μm , et notamment compris entre 8 et 15 μm . Le D50 est la taille telle que 50% en volume des particules ont une taille inférieure à cette valeur D50. La distribution
5 granulométrique en volume est de préférence déterminée par granulométrie laser (aussi appelée granulométrie par diffraction laser). Cette finesse des particules permet notamment de donner au laitier une bonne réactivité lui permettant d'être utilisé dans une composition de mortier et
10 d'obtenir les propriétés attendues en termes de temps de prise et de résistance mécanique. Le D90 est de préférence inférieur à 100 μm , notamment inférieur à 60 μm .

Les inventeurs ont pu mettre en évidence que de manière surprenante un tel laitier pouvait se substituer,
15 partiellement ou totalement, aux ciments alumineux, en conférant les mêmes propriétés d'accélération du durcissement de la composition, de maîtrise des variations dimensionnelles lors du durcissement et d'amélioration de la résistance mécanique. Ces propriétés rendent
20 particulièrement avantageux l'ajout d'un tel liant dans des compositions de mortier pour produits de sol, notamment des chapes et des enduits, et de mortier à prise rapide.

Du fait de l'ajout complémentaire de chaux ou de dolomie dans la poche, le laitier de poche est très riche en chaux.
25 Il est également riche en alumine.

Dans le présent document, les compositions chimiques élémentaires sont données en % massiques équivalents d'oxyde. Par exemple, dire qu'une substance contient X% d'alumine signifie que cette substance contient l'élément
30 Aluminium en quantité équivalente à celle apportée par X% d'alumine; cela ne signifie pas nécessairement que la substance contient de l'alumine en tant que composé chimique ou constituant minéralogique.

Le laitier de poche présente de préférence une composition chimique comprenant les constituants suivants, dans les limites ci-après exprimées en pourcentages pondéraux :

- 5 - SiO_2 : 2-20%, notamment 5-15%, particulièrement 7-12%,
 - CaO : 30-60%, notamment 40-55%
 - Al_2O_3 : 15-50%, notamment 20-48%, voire 25-45%,
 particulièrement 30-40%.

10 Le laitier de poche peut également comprendre de la magnésie (MgO), notamment en une teneur comprise entre 2 et 10%, voire entre 3 et 8%.

Afin de ne pas impacter négativement le temps de prise, la teneur en oxyde de fer dans le laitier de poche est de préférence inférieure à 5% en poids, notamment inférieure à
15 3% en poids, et même inférieure à 2% en poids.

Le laitier de poche est de préférence cristallisé à au moins 30%, notamment à au moins 50% ou 60%, voire à au moins 70% ou 75% en poids. Le taux de cristallisation peut être évalué par diffraction des rayons X par la méthode de
20 Rietveld. Le taux de cristallisation dépendra en particulier de la vitesse de refroidissement du laitier, un laitier refroidi plus lentement développant plus de phases cristallines.

De manière particulièrement avantageuse pour
25 l'application visée, le laitier de poche comprend au moins une phase cristalline de type aluminat de calcium (notamment de type de C_3A ou/et C_{12}A_7 , cette dernière phase étant appelée mayénite, ou/et C_4AF), notamment en une teneur pondérale d'au moins 10%, voire d'au moins 15% et même d'au moins 20%,
30 notamment comprise entre 10 et 60%, voire entre 30 et 55%.

De préférence, le laitier de poche comprend à la fois une phase C_3A et une phase C_{12}A_7 , en une teneur pondérale

totale d'au moins 20%, notamment d'au moins 30%, en particulier comprise entre 35 et 60%.

La réactivité du laitier de poche est en outre améliorée s'il comprend en outre des phases cristallines de type silicate de calcium (notamment de type C_2S et/ou C_3S). De préférence, la teneur totale en phases cristallines de type aluminat de calcium est toutefois supérieure à la teneur totale en phases cristallines de type silicate de calcium.

Le liant comprend de préférence le laitier de poche et au moins un des constituants suivants :

- un ou plusieurs ciments choisis parmi les ciments Portland, les ciments bélitiques, les ciments alumineux ou sulfoalumineux, les ciments de mélanges pouzzolaniques comprenant éventuellement des cendres volantes, des fumées de silice, du calcaire, du schiste calciné et/ou des pouzzolanes naturelles ou calcinées, et/ou
- une source de sulfate de calcium choisie parmi le plâtre, l'hémihydrate, le gypse et /ou l'anhydrite, seuls ou en mélange.

Le liant selon la présente invention peut être un liant binaire, dans le sens où il est le mélange de deux constituants, ou un liant ternaire s'il s'agit d'un mélange de trois constituants. Le liant peut également être plus complexe dans sa composition et comprendre plus de trois constituants différents, notamment quatre.

Dans un système binaire comprenant le laitier de poche et un ciment, de façon avantageuse, le liant est constitué de laitier de poche et de ciment Portland. Préférentiellement dans un système binaire de ce type, la teneur en laitier de poche est inférieure à 40% en poids, le reste étant le ciment Portland. Encore plus préférentiellement, la teneur en laitier de poche est inférieure à 20% en poids. Cette

quantité limitée de laitier de poche permet de maintenir des résistances mécaniques compatibles avec les applications souhaitées.

5 Dans un système binaire constitué de laitier de poche et d'une source de sulfate de calcium, la teneur en laitier de poche peut être plus élevée. Un tel système peut comprendre jusqu'à 90% en poids de laitier de poche, notamment de 50 à 80%, voire de 60 à 75% en poids, de laitier de poche, le reste étant du sulfate de calcium.

10 Le liant peut également être avantageusement un liant ternaire et être constitué de laitier de poche, de ciment Portland et de sulfate de calcium. Les proportions relatives de chacun des constituants peuvent varier en fonction de l'application recherchée pour le mortier. Par exemple, le
15 liant peut comprendre entre 10 et 50% en poids de ciment Portland, entre 30 et 70% en poids de laitier de poche, et entre 10 et 50% en poids de sulfate de calcium.

Le liant selon la présente invention peut éventuellement comprendre du ciment alumineux ou sulfoalumineux. Le liant
20 est alors un liant quaternaire constitué de laitier de poche, de ciment Portland, de ciment alumineux et de sulfate de calcium. Dans ce type de liant, le laitier de poche vient en substitution partielle du ciment alumineux.

De manière particulièrement préférée, le liant selon
25 l'invention comprend (voire est constitué), en poids:
- de 5 à 80%, notamment de 10 à 70%, voire de 30 à 60% de laitier de poche,
- de 0 à 50%, notamment de 2 à 35%, voire de 5 à 30% de ciment Portland,
30 - de 1 à 50%, notamment de 5 à 45%, voire de 15 à 35% de sulfate de calcium, et
- de 0 à 60%, notamment de 2 à 35%, voire de 5 à 20% de

ciment alumineux. Un tel liant est en particulier adapté pour des produits de sol.

Ainsi, de manière très avantageuse le liant comprend ou est constitué, en poids, de 5 à 80% de laitier de poche, de 0 à 50% de ciment Portland, de 1 à 50% de sulfate de calcium et de 0 à 60% de ciment alumineux. De manière encore plus avantageuse, le liant comprend ou est constitué, en poids, de 10 à 70% de laitier de poche, de 2 à 35% de ciment Portland, de 5 à 45% de sulfate de calcium et de 2 à 35% de ciment alumineux.

La présente invention porte également sur une composition sèche de mortier comprenant un liant selon l'invention et des granulats.

La composition est désignée comme sèche puisque la majorité, voire la totalité, de ces constituants sont sous forme pulvérulente. Les pourcentages de chacun des constituants sont donnés en pourcentages massiques par rapport à la totalité des composants de ladite composition.

Les granulats utilisés généralement dans les compositions de mortier ont un diamètre inférieur à 8 mm, de préférence inférieur à 4 mm, voire inférieur à 3 mm, ce qui distingue les compositions de mortier des compositions de béton, qui elles contiennent des granulats grossiers. Les granulats sont des grains minéraux, notamment des grains de pierre, graviers, gravillons, cailloux et/ou sables. Les granulats peuvent comprendre des fillers, qui sont des matières minérales inertes finement broyées, généralement de type calcaires ou siliceuses. De préférence, les granulats comprennent des sables et/ou des fillers, mais pas de graves ni de gravillons. La teneur totale en granulats est de préférence comprise entre 40 et 90% en poids par rapport à la composition sèche de mortier.

Selon un exemple, la composition de mortier selon la présente invention comprend un liant hydraulique binaire qui est un mélange du laitier de poche et de ciment Portland.

Elle peut également comprendre un liant hydraulique
5 ternaire qui est le mélange de laitier de poche et de deux autres liants choisis parmi :

- un ciment choisi parmi les ciments Portland, les ciments béliques, les ciments alumineux ou sulfoalumineux, les ciments de mélanges pouzzolaniques comprenant éventuellement
10 des cendres volantes, des fumées de silice, du calcaire, du schiste calciné et/ou des pouzzolanes naturelles ou calcinées, et/ou
- une source de sulfate de calcium choisie parmi le plâtre, l'hémihydrate, le gypse et /ou l'anhydrite, seuls ou en
15 mélange.

De façon préférée, la composition de mortier selon la présente invention comprend un liant hydraulique ternaire qui est le mélange de laitier de poche, de ciment Portland et d'une source de sulfate de calcium, notamment choisie
20 parmi le plâtre, l'hémihydrate, le gypse et /ou l'anhydrite, seuls ou en mélange.

La composition de mortier peut en outre comprendre du ciment alumineux ou sulfoalumineux. La composition de mortier peut ainsi comprendre un liant hydraulique
25 quaternaire qui est le mélange de laitier de poche, de ciment Portland, de ciment alumineux et d'une source de sulfate de calcium.

Le liant selon l'invention représente de préférence entre 10 et 60% en poids de la composition sèche de mortier
30 (donc du mélange sec total des différents constituants pulvérulents), en fonction de l'utilisation choisie pour la composition.

De manière particulièrement préférée, la composition de mortier comprend (en poids) de 0 à 7%, notamment de 3 à 6%, de ciment Portland, de 1 à 35%, notamment de 8 à 15%, de laitier de poche, de 1 à 15%, notamment de 5 à 10% de sulfate
5 de calcium, de 0 à 5%, notamment de 1 à 4% de ciment alumineux, et de 40 à 90% de granulats. De telles compositions de mortier sont particulièrement avantageuses pour des produits de sol.

La composition de mortier selon la présente invention
10 peut comprendre un activateur choisi parmi les activateurs connus pour leur utilisation dans les compositions pour mortiers à base de liants ternaires ou de ciments.

La composition peut également comprendre un ou plusieurs additifs, choisis parmi des agents rhéologiques, des agents
15 rétenteurs d'eau, des agents entraîneurs d'air, des agents épaississants, des agents de protection biocides, des agents dispersants, des pigments, des accélérateurs et/ou des retardateurs, des résines polymériques, les agents anti-mousses. La teneur totale en additifs et adjuvants varie de
20 préférence entre 0,001 et 5% en poids par rapport au poids total de la composition sèche.

La présence de ces différents additifs permet, notamment mais pas uniquement, d'adapter le temps de prise ou la rhéologie de la composition de mortier humide, c'est-à-dire
25 après gâchage avec de l'eau, de façon à répondre aux attentes en fonction du produit souhaité.

La présente invention porte également sur des produits pour sols tels que des enduits ou chapes et également sur des mortiers techniques (notamment les mortiers de
30 réparation) susceptibles d'être obtenus par gâchage avec de l'eau de la composition de mortier sèche. Le liant selon l'invention est également particulièrement intéressant dans

le cas des mortiers à prise rapide, notamment mortiers de jointoiement ou mortiers-colles. Ces produits de sol seront traditionnellement obtenus par durcissement à l'air et à température ambiante du mortier obtenu après gâchage. Par
5 exemple, les chapes ou enduits de sol sont obtenue par gâchage de la composition sèche de mortier avec de l'eau, puis par coulage sur un substrat du liquide obtenu de manière à obtenir une couche qu'on laisse ensuite durcir à l'air et à température ambiante.

10 A titre d'exemple, pour un enduit de sol auto lissant, le début de prise est généralement inférieur à 2 heures. Les valeurs d'étalement de la composition humide doivent être généralement supérieures à 200 mm lorsqu'elles sont mesurées à 2 minutes. La valeur d'étalement est déterminée en
15 utilisant un anneau ayant une hauteur de 35 mm et un diamètre de 68 mm.

Le produit obtenu après séchage et durcissement de la composition de mortier humide qui peut être un enduit de sol ou une chape doit répondre à certaines caractéristiques
20 mécaniques. Par exemple, en ce qui concerne la France, la résistance en flexion de ces produits doit notamment être supérieure à 4 MPa après 28 jours, et la résistance en compression doit être supérieure à 18 MPa après 28 jours pour une classe P3.

25 Pour des applications pour sols, il est également important que le retrait lors du séchage de la composition humide soit contrôlé. Ce retrait est généralement inférieur à 1 mm/m.

Les exemples ci-après illustrent l'invention sans en
30 limiter la portée.

Le tableau 1 ci-après indique la composition de mortiers pour produits de sol testés (en % massiques) ainsi que les propriétés obtenues.

Dans ce tableau, OPC désigne du ciment Portland de type CEM I, CAC 1 et CAC 2 sont deux types de ciment alumineux (respectivement désignés commercialement HiPerCem et Ciment Fondu), et le sulfate de calcium est un mélange d'anhydrite et d'hémihydrate.

Le laitier de poche avait la composition pondérale suivante : 8,8% SiO_2 , 31,5% Al_2O_3 , 49,4% CaO , 6,4% MgO , 1,1% TiO_2 , 1,1% Fe_2O_3 et 1,7% d'impuretés. Le laitier était très majoritairement cristallisé, et contenait 30% de phase C_{12}A_7 (mayénite), 16% de phase C_3A et 16% de phases C_2S . Son D50, déterminé par granulométrie laser, était de 9,8 μm et le D90 d'environ 42 μm .

L'exemple comparatif C1 utilise du ciment alumineux, mais pas de laitier de poche.

Le tableau indique l'étalement à 2 minutes, mesuré selon la méthode mesurée précédemment, le début et la fin de prise, déterminées par le test Vicat, les résistances en flexion et compression à 1, 7 et 28 jours, mesurées selon la norme EN 13892-2 et le retrait à 28 jours, mesurée selon la norme EN13872.

[Table 1]

	C1	1	2	3	4
OPC	5,5	5,5	3,5	5,5	1
CAC 1	13	2	2	–	–
CAC 2	–	–	–	1	1
Laitier de poche	–	10	10	10	8
Sulfate Ca	6,9	6,9	6,9	6,9	6,9
Granulats	72	73	75	74	80,5
Additifs	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Eau	20%	20%	20%	20%	20%
Étalement (2min) – mm	221	200	200	212	–
Début de prise – min	60	90	85	90	53
Fin de prise – min	70	95	90	95	–
Flexion 1j – MPa	3,9	3,6	3,4	3,1	2,8
Flexion 7j – MPa	7,7	6,6	6,4	5,4	4,9
Flexion 28j – MPa	10,0	8,5	8,1	7,7	5,8
Compression 1j – MPa	16,2	14,9	13,0	13,8	12,2
Compression 7j – MPa	27,1	27,8	28,1	25,7	25,6
Compression 28j – MPa	37,1	31,4	34,1	34,4	28,9
Retrait 28j – mm/m	–0,5	–0,3	–0,3	–0,4	–0,2

Ces résultats montrent que la substitution de ciment alumineux par du laitier de poche permet d'obtenir des produits de sol particulièrement performants.

Revendications

1. Liant hydraulique pour composition de mortier
comprenant au moins un laitier de poche ayant une
5 distribution granulométrique en volume telle que le D50 est
inférieur à 40 μm .
2. Liant selon la revendication 1, tel que le
laitier de poche présente une composition chimique
comprenant les constituants suivants, dans les limites ci-
10 après exprimées en pourcentages pondéraux :
 - SiO_2 : 2-20%, notamment 5-15%, particulièrement 7-12%,
 - CaO : 30-60%, notamment 40-55%
 - Al_2O_3 : 15-50%, notamment 20-48%, particulièrement 25-45%.
3. Liant selon l'une des revendications
15 précédentes, tel que le laitier de poche comprend au moins
une phase cristalline de type aluminat de calcium en une
teneur pondérale comprise entre 10 et 60%.
4. Liant selon la revendication précédente, dans
lequel la au moins une phase cristalline de type aluminat
20 de calcium est de type de C3A ou C12A7.
5. Liant selon la revendication précédente, tel que
le D50 du laitier de poche est inférieur à 20 μm , notamment
compris entre 8 et 15 μm .
6. Liant selon l'une des revendications précédentes
25 comprenant ledit laitier de poche et au moins un des
constituants suivants :
 - un ou plusieurs ciments choisis parmi les ciments Portland,
les ciments béliques, les ciments alumineux ou
sulfoalumineux, les ciments de mélanges pouzzolaniques
30 comprenant éventuellement des cendres volantes, des fumées
de silice, du calcaire, du schiste calciné et/ou des
pouzzolanes naturelles ou calcinées, et/ou
 - une source de sulfate de calcium choisie parmi le plâtre,

l'hémihydrate, le gypse et /ou l'anhydrite, seuls ou en mélange.

7. Liant selon l'une des revendications précédentes, qui comprend ou est constitué, en poids, de 5 à 80% de laitier de poche, de 0 à 50% de ciment Portland, de 1 à 50% de sulfate de calcium et de 0 à 60% de ciment alumineux.

8. Liant selon la revendication précédente, qui comprend ou est constitué, en poids, de 10 à 70% de laitier de poche, de 2 à 35% de ciment Portland, de 5 à 45% de sulfate de calcium et de 2 à 35% de ciment alumineux.

9. Composition sèche de mortier comprenant un liant selon l'une des revendications précédentes, notamment en une teneur comprise entre 10 et 60% en poids, et des granulats.

10. Composition sèche de mortier selon la revendication précédente, dans laquelle les granulats ont un diamètre inférieur à 8 mm, de préférence inférieur à 4 mm.

11. Composition sèche de mortier selon l'une des revendications 9 ou 10, comprenant en poids de 0 à 7% de ciment Portland, de 1 à 35% de laitier de poche, de 1 à 15% de sulfate de calcium, de 0 à 5% de ciment alumineux et de 40 à 90% de granulats.

12. Composition sèche de mortier selon la revendication précédente, comprenant en poids de 3 à 6% de ciment Portland, de 8 à 15% de laitier de poche, de 5 à 10% de sulfate de calcium, de 1 à 4% de ciment alumineux et de 40 à 90% de granulats.

13. Composition selon l'une des revendications 9 à 12, comprenant un ou plusieurs additifs, choisi parmi des agents rhéologiques, des agents rétenteurs d'eau, des agents entraîneurs d'air, des agents épaississants, des agents de protection biocides, des agents dispersants, des pigments, des accélérateurs et/ou des retardateurs, des résines polymériques.

14. Produits pour sol tels que des enduits ou chapes, ou mortiers techniques, susceptibles d'être obtenus par gâchage avec de l'eau de la composition sèche de mortier selon l'une des revendications 9 à 13.
- 5 15. Produit pour sol selon la revendication précédente, qui est une chape ou un enduit de sol.