

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/180926 A1

(43) Date de la publication internationale
13 novembre 2014 (13.11.2014) W I P O I P C T

- (51) Classification internationale des brevets :
C04B 28/10 (2006.01) C04B 18/14 (2006.01)
C04B 28/04 (2006.01) C04B 103/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2014/059385
- (22) Date de dépôt international :
7 mai 2014 (07.05.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
13 54203 7 mai 2013 (07.05.2013) FR
- (71) Déposant : SOCIETE LE NICKEL-SLN [FR/—]; 2, rue Desjardins BP E5, Noumea, 98800 (NC).
- (72) Inventeur; et
- (71) Déposant : GUBBAY, Donald [FR/—]; Chez Madame D.A.Pentecost, 9 Rue JB.Morault Anse Vata, Noumea, 98800 (NC).
- (72) Inventeur : PECHARMANT, Sylvain; 3 rue Chopin, Vallée des colons, Noumea, 98800 (NC).
- (74) Mandataires : BLOT, Philippe et al; Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne d'Orves, F-75009 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises (règle 48.2.h)

(54) Title : HYDRAULIC BINDER COMPOSITION COMPRISING SLAG AND ASH

(54) Titre : COMPOSITION DE LIANT HYDRAULIQUE COMPRENANT DES SCORIES ET DES CENDRES

(57) Abstract : The invention concerns a dry hydraulic binder composition characterised in that it comprises, or consists of, 70 to 90% in total of nickel slag and fly ash, and 10 to 30% of at least one hydraulic binder, the percentages being expressed by mass relative to the total mass of the hydraulic binder composition, and in which the slag comprises, relative to the total mass of slag: 10 to 60% magnesia (MgO), 30 to 70% silica (SiO₂), 5 to 20% of a compound comprising iron (Fe), and traces of nickel (Ni) and alumina (Al₂O₃). The invention also concerns the method for preparing same, and applications thereof.

(57) Abrégé : L'invention concerne une composition de liant hydraulique sèche caractérisée en ce qu'elle comprend, ou consiste de, 70 à 90 % au total de scories de nickel et de cendres volantes, et 10 à 30 % d'au moins un liant hydraulique, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique, et dans laquelle les scories comprennent par rapport à la masse totale de scories : de 10 à 60 % de magnésie (MgO), 30 à 70 % de silice (SiO₂), de 5 à 20 % d'un composé comprenant du fer (Fe), et des traces de nickel (Ni) et d'alumine (Al₂O₃). L'invention concerne également leur procédé de préparation, et leurs applications.



WO 2014/180926 A1

Composition de liant hydraulique comprenant des scories et des cendres

L'invention concerne des compositions de liants hydrauliques comprenant des scories et des cendres, ainsi que leur procédé de préparation, et leurs applications.

Les compositions de liants hydrauliques les plus classiquement utilisées sont les ciments. Les ciments usuels sont fabriqués à partir d'un mélange d'environ de 80 % de calcaire (CaCO_3) et de 20 % d'argile (SiO_2 - Al_2O_3). Les ciments sont classés notamment selon la norme EN-1 97-1 -2000. On peut citer les ciments suivants :

- 10 - Ciment Portland (noté CEM I)
- Ciment Portland composé (noté CEM II)
- Ciments de hauts fourneaux (noté CEM III)
- Ciments pouzzolaniques (noté CEM IV)
- Ciments au laitier et aux cendres ou ciment composé (noté CEM V)
- 15 - Ciment blanc (différent des précédents par sa composition chimique et la méthode de fabrication).

Il est déjà connu dans l'art antérieur de préparer des ciments à partir de scories. Cependant les scories n'ont pas toutes une composition identique. Les scories issues de la fusion ou de l'affinage de métaux peuvent être utilisées. Leur composition dépend notamment du métal qui est produit. Les scories issues de la production de nickel (ci-après « scories de nickel ») présentent une proportion élevée de magnésie (MgO). Or une proportion élevée de magnésie n'est pas désirée dans un ciment, voire proscrite pour un clinker de ciment pour la préparation des ciments de la norme EN-1 97-1 -2000. La magnésie est considérée comme présentant des inconvénients pour son utilisation dans des ciments. Par exemple, une teneur en magnésie trop élevée dans un clinker de ciment entraîne des gonflements importants plusieurs années après la mise en place du béton. Dans les ciments, la magnésie est néfaste car elle est libre dans le clinker et gonfle quand il s'hydrate.

La demande de brevet CN 2012/10266300 enseigne notamment pour les OPC (« Ordinary Portland Ciment ») qu'ils ne doivent pas contenir plus de 5% de MgO . Il n'est pas évident comment valoriser l'utilisation de scories de nickel pour la préparation de ciment. Cette demande tente de surmonter ce problème technique, et prévoit la fabrication du ciment à partir de scories de nickel en ajoutant des stabilisants à base de silicate, comme un silicate de sodium, du gypse (typiquement 5 à 8%) et une quantité d'au moins 40 % de clinkers de ciment en masse par rapport à la masse totale de ciment. Le gypse est connu comme activateur de la résistance à la compression de ciment ou béton.

Il est également connu indépendamment que la magnésie peut être utilisée pour la préparation de ciments magnésiens, notamment en mélange avec de la silice. On peut citer à cet égard la demande de brevet EP 0 378 010, qui décrit un ciment magnésien à prise accélérée constitué essentiellement d'un mélange de type ternaire comprenant comme composant actif au moins un sel de magnésium, et de la magnésie auxquels on ajoute de l'eau de prise.

La demande CN 1 258 653 est relative à une composition à base de ciment de Portland dont la teneur est élevée puisqu'elle est de 40 à 70% en masse de la composition. Cette demande suggère uniquement l'utilisation de scories mais ne dit rien sur la valorisation d'autres déchets industriels comme les cendres volantes.

Le brevet CN 1 01 423 342 est relatif à un ciment très particulier, ultra sulfaté, comprenant 5 à 25% d'agent activateur du type sulfate, des scories de nickel-chrome-fer spécifiques et au maximum 10% de liant hydraulique (clinker de ciment).

La demande KR 2013/0032142 décrit la préparation de briques à partir de scories, et concerne donc un produit différent des compositions de liant hydraulique adaptées pour la préparation de bétons. La demande KR 2013/0032142 ne décrit pas de propriétés hydrauliques, ni la valorisation de déchets industriels comme les cendres volantes.

Par ailleurs, il est également connu l'utilisation de cendres volantes (« fly ash ») pour la préparation de ciments, notamment de ciments du type géopolymères, appelés GPC, en contraste aux OPC.

De manière plus détaillée, selon la norme EN 197-1 :2000, les 27 produits référencés comme ciments comprennent soit des laitiers de hauts-fourneaux, soit des cendres volantes. Les ciments CEM II peuvent comprendre des cendres volantes. Ces ciments CEM II comprennent une proportion d'au moins 65 % de clinkers de ciment et ne comprennent pas de laitier de hauts-fourneaux. Les ciments CEM I, CEM III, et CEM V peuvent comprendre des laitiers de haut-fourneaux. Ces ciments CEM I comprennent une proportion d'au moins 95 % de clinkers de ciment et ne comprennent pas de laitier de hauts-fourneaux ni de cendres volantes.

Les ciments CEM III/A et CEM III/B comprennent au moins 20 % de clinker de ciment. Les ciments CEM III/O comprennent de 5 à 19 % de clinkers du ciment et 81 à 95 % de laitier de hauts-fourneaux, mais ne comprennent pas de cendres volantes.

Les ciments CEM IV comprennent au moins 45 % de clinker de ciment, n'est pas de laitier de hauts-fourneaux.

Enfin, les ciments CEM V/A comprennent de 40 à 75 % de clinkers de ciment, 18 à 30 % de laitier de hauts-fourneaux, et de 18 à 30 % de composés pouzzolaniques ou de cendres volantes. Cette proportion de clinker de ciment reste élevée. Les ciments CEM V/B

comprennent de 20 à 38 % de clinkers de ciment, 31 à 50 % de laitier de hauts-fourneaux, et de 31 à 50 % de composés pouzzolaniques ou de cendres volantes.

Les laitiers de hauts-fourneaux sont définis dans cette norme comme étant fabriqué par refroidissement rapide de laitiers de fusion de composition telle que de minerai de fer dans des hauts-fourneaux et contiennent au moins deux tiers en masse de laitier vitreux et possède des propriétés hydrauliques lorsqu'ils sont activés. Ces laitiers de hauts-fourneaux broyés consistent de deux tiers en masse de chaux (CaO), magnésie (MgO) et silice (SiO₂). Mais le rapport en masse (chaux+ magnésie)/(silice) doit être supérieur à 1,0. Il y a donc une proportion importante de chaux et/ou de magnésie. L'utilisation des laitiers de hauts-fourneaux est acceptée du fait de leur réactivité donnée notamment par la présence de chaux et de silice.

L'ensemble de ces ciments est généralement utilisé pour la préparation de compositions hydrauliques comme les bétons, les bitumes, etc. Il faut donc que les compositions hydrauliques préparées présentent des propriétés satisfaisantes, notamment en termes de résistance à la compression, résistance à la flexion par traction, notamment pour ce qui est des bétons et éviter la lixiviation des composés mineurs qu'ils renferment.

Buts de l'invention

Un but de l'invention consiste à valoriser les scories issues de la production de nickel.

Un autre but de l'invention consiste à valoriser les cendres volantes issues d'une centrale thermique.

On entend par « valoriser » le fait d'éviter que le produit considéré soit traité comme déchet et qu'il subisse un traitement approprié aux déchets pour les éliminer ou les stocker. La valorisation du produit permet d'en retirer un bénéfice économique, d'éviter les coûts de traitement, et permet avantageusement de diminuer l'impact écologique négatif de ce produit.

Un but de l'invention consiste en la préparation de produits à prise hydraulique tel que des ciments ou bétons, ainsi que leurs applications.

L'invention a notamment pour but la préparation de produits à prise hydraulique tels que des ciments ou bétons, en limitant l'ajout d'additifs tels que des activateurs ou retardateurs de prise.

La présente invention a pour but de résoudre ces problèmes techniques en fournissant un produit à prise hydraulique satisfaisant du point de vue de la résistance à la compression et de la résistance à la flexion par traction.

Description de l'invention

Il a été découvert de manière surprenante que l'on peut préparer des compositions de liants hydrauliques à partir de scories de nickel et de cendres volantes. Ainsi, l'invention concerne une composition de liant hydraulique comprenant 70 à 90 % au total de scories de nickel et de cendres volantes, et 10 à 30 % d'au moins un liant hydraulique, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique, et dans laquelle les scories comprennent par rapport à la masse totale de scories : de 10 à 60 % de magnésie (MgO), 30 à 70 % de silice (SiO₂), de 5 à 20 % d'un composé comprenant du fer (Fe), et des traces de nickel (Ni) et d'alumine (Al₂O₃).

Selon l'invention, on entend par « composition comprend » ou des termes équivalents comme « composition comprenant » que la composition comprend les éléments énumérés mais peut comprendre également d'autres éléments non énumérés. On entend par « composition consiste de » ou de termes équivalents comme « composition consistant de » que la composition est réalisée uniquement à partir des éléments énumérés, à l'exclusion d'éléments non énumérés, outre des traces d'éléments inévitablement présents. Ces éléments inévitables peuvent être par exemple des impuretés, par exemple provenant des matières premières ou du procédé de fabrication utilisés.

Selon l'invention, par l'expression « composition de liant hydraulique », on entend un matériau pulvérulent qui, mélangé avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit, et qui après durcissement conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau, ce matériau comprenant un ou plusieurs liants hydrauliques ainsi que des scories et des cendres volantes.

Par l'expression « liant hydraulique », on entend selon l'invention un matériau pulvérulent qui, gâché avec de l'eau, forme une pâte qui fait prise et durcit par suite de réactions, et qui après durcissement, conserve sa résistance et sa stabilité même sous l'eau. Le liant hydraulique peut être un ciment selon la norme EN 197-1.

Par « prise », on entend selon l'invention le passage à l'état solide par réaction chimique d'hydratation d'une composition de liant hydraulique. La prise est généralement suivie par la période de durcissement.

Par « durcissement », on entend selon l'invention l'augmentation des résistances mécaniques d'une composition de liant hydraulique, après la fin de la prise.

On entend par « scories de nickel » des scories, de préférence essentiellement sous forme amorphe (ou vitreuse), obtenues lors de la production de nickel ou d'un ferronickel, en particulier lors de la fusion ou de l'affinage du nickel ou d'un ferronickel. De préférence les scories sont issues d'un ou plusieurs fours de réductions du minerai nickel. En particulier, ces scories correspondent aux déchets solides produits par un four électrique de fusion du

nickel ou d'un ferronickel. Ces scories présentent une teneur élevée en silice et en magnésie, et présentent de préférence une composition telle que définie dans l'invention. Typiquement les scories présentent une structure minéralogique avec des cristaux aciculaires de silicates de magnésium (forstérite (Mg_2SiO_4) et/ou enstatite ($MgSiO_3$)), noyés dans une matrice silicatée vitreuse (polyphasée). La matrice peut contenir de rares micro-globules de métal (par exemple ferro-nickel). Typiquement, les scories de nickel de l'invention comprennent une phase amorphe majoritaire en masse par rapport aux éventuelles autres phases présentes.

Avantageusement, les scories de nickel ne comprennent sensiblement pas de chaux (CaO). On entend par sensiblement pas de chaux une présence inférieure à 5 % dans les scories de nickel. Selon une variante, la présence de chaux n'est pas mesurable. Les scories de nickel se différencient notamment du laitier de hauts-fourneaux en ce que le rapport de la magnésie, et de chaux éventuellement présente, à la silice est inférieur à 1,0.

Par ailleurs les scories de nickel selon l'invention comprennent peu d'alumine (Al_2O_3), c'est-à-dire une proportion en masse inférieure à 5%.

Les scories de nickel sont avantageusement obtenues par un refroidissement rapide. On peut par exemple réaliser une trempe à l'eau, y compris à l'eau de mer. La différence de température entre la scorie et l'eau permet de garantir qu'il n'y a pas de présence de cristaux et notamment de silice cristalline dans la scorie. Une trempe à l'eau peut se faire par exemple par écoulement de la scorie liquide dans un flux d'eau, notamment un flux d'eau à haute pression dont le débit est supérieur à un ratio 8 volumes d'eau pour 1 volume de scorie. Dans ces conditions, la part de scorie sous forme vitreuse est d'au moins 2/3 de la totalité.

On entend par « X % au total de scories de nickel et de cendres volantes » que les scories de nickel et les cendres volantes sont présentes dans la composition avec une proportion en masse de X % par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique sèche, X étant la valeur du pourcentage.

Selon un mode de réalisation, les scories de nickel comprennent de 15 à 60 %, de préférence de 20 à 40 %, de magnésie, de 40 à 70 %, de préférence de 50 à 60 % de silice, de 5 à 15 % d'oxyde de fer (FeO), de 1 à 4 % d'alumine (Al_2O_3), et d'une valeur strictement supérieure à 0 (traces détectables) jusqu'à 1% de d'oxyde de nickel (NiO).

Selon une variante préférée, les scories de nickel comprennent 52 à 56 % en masse de silice (SiO_2), 30 à 35 % en masse de magnésie (MgO), 9 à 13 % en masse d'oxyde de fer (FeO), 1,8 à 2,8 % en masse d'alumine (Al_2O_3), et 0,05 à 0,2 %, et de préférence environ 0,1 % en masse d'oxyde de nickel (NiO), par rapport à la masse totale de scories de nickel.

Avantageusement, la magnésie est présente sous forme de silicate de magnésium.

Les scories de nickel brutes présentent généralement une granulométrie comprise entre 0 et 6 mm. Pour la réalisation de la composition de liant hydraulique selon l'invention, les scories de nickel brutes sont broyées. Ainsi les scories de nickel présentent de préférence une granulométrie où D90 est inférieur ou égal à 120 μm avec un D10 inférieur à 30 μm et un D50 inférieur à 70 μm .

Les tailles moyennes et les distributions de particules peuvent être déterminées par granulomètre laser.

La « taille moyenne » correspond au D50.

« Dx » correspond au x^{ième} centile de la distribution en volume de taille des particules, où x est un nombre entier inférieur ou égal à 100. Par exemple « D90 » correspond au 90^{ième} centile de la distribution en masse de taille des particules. Autrement dit, 90 % en masse des particules ont une taille inférieure au D90 et 10 % ont une taille supérieure au D90. Le D10 correspond au 10^{ième} centile de la distribution en volume de taille des particules. 10 % en volume des particules ont une taille inférieure au D10 et 90 % ont une taille supérieure au D10.

Par « taille de particules » on entend le diamètre moyen en volume mesuré par un granulomètre laser (par exemple en utilisant un granulomètre laser (Malvern MASTERSIZER 200S) mettant en œuvre selon la norme ISO13320).

Pour le broyage des scories de nickel, on peut utiliser toute méthode broyage. De préférence on choisira d'utiliser un broyage physique à boulet ou à disque.

Au sens de l'invention, les scories font référence aux scories présentes dans la composition et comprennent les scories de nickel mais pas exclusivement. Selon une variante préférée, les scories contenues dans la composition de liant hydraulique sont exclusivement des scories de nickel.

Avantageusement, les scories de nickel présentent une densité apparente comprise entre 1 et 2 T/m³ (tonne par mètre cube). On entend par densité apparente une densité mesurée par densité à l'eau : pour cela on pèse une quantité de scorie, que l'on immerge ensuite dans un volume d'eau au préalable. La hausse du volume d'eau consécutive à l'introduction de la scorie correspond au volume de la scorie. Le rapport de ce volume par la masse détermine la densité apparente.

Selon un mode de réalisation particulier, les scories représentent de 15 à 65 %, de préférence de 20 à 50 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique.

Selon un mode de réalisation particulier, les cendres volantes représentent de 25 à 65 %, de préférence de 30 à 60 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique.

Selon une variante, les scories représentent de 15 à 65 %, de préférence de 20 à 50 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique et les cendres volantes représentent de 25 à 65 %, de préférence de 30 à 60 %, en masse par rapport à la masse totale de la composition de liant hydraulique.

5 Au sens de l'invention, les scories de nickel peuvent représenter un mélange de différentes de scories de nickel, les cendres volantes peuvent représenter un mélange de différentes cendres volantes, et le liant hydraulique peut représenter un mélange de différent liant hydraulique

10 Selon une variante, la composition de l'invention comprend de 15 à 25% d'un liant hydraulique comprenant ou constitué de ciment et de chaux.

15 La composition de liant hydraulique, lorsqu'elle est constituée uniquement des éléments tels que définis dans l'invention, peut comprendre de 0 à 10 % en masse d'autres constituants qui vont permettre modifier la prise hydraulique. Selon une variante on préfère accélérer la prise hydraulique de la composition hydraulique de l'invention. La composition hydraulique de l'invention peut donc comprendre un ou plusieurs accélérateurs de prise hydraulique.

20 Avantageusement, le liant hydraulique utilisé pour la composition de liant hydraulique comprend, ou consiste de, un ou plusieurs ciments Portland, et de chaux éteinte (Ca(OH)_2). Le liant hydraulique comprend un ciment Portland. Des ciments qui conviennent sont les ciments Portland décrits dans l'ouvrage "Lea's Chemistry of Cernent and Concrète ". Les ciments Portland incluent les ciments de laitier, de pouzzolane, de cendres volantes, de schistes brûlés, de calcaire et les ciments composites.

25 Par l'expression « ciment Portland », on entend selon l'invention un ciment de type CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV ou CEM V selon la norme EN 197-1 :2000.

L'invention concerne plus particulièrement des ciments Portland de type CEM II, et plus spécialement des ciments de type CEM II/B (CPJ), encore plus précisément un ciment CEM II/B de classe 32,5 MPa.

30 Selon un mode de réalisation particulier, invention concerne un ciment défini selon la norme EN 197-1 :2000. Ces ciments sont constitués principalement de clinker de ciment de Portland, et de 6 à 55 % d'au moins un élément choisi parmi un laitier de hauts-fourneaux (« blast furnace slag »), une silice fumée (« fumed silica »), une pouzzolane (« pozzolana »), de cendre volante (« fly ash ») de schiste calciné (« burnt shale »), et de calcaire (« limestone »). On peut notamment citer les ciments normés suivants (EN-1 97-1 -2000), selon le tableau 1 :

35

Tableau 1

	Cim. Portland	Ciment Portland composé		Ciment de haut fourneau			Ciment pozzolanique		Ciment au laitier et aux cendres	
	CPA-CEM I	CPJ-CEM II/A	CPJ-CEM II/B	CHF-CEM III/A	CHF-CEM III/B	CLK-CEM III/C	CPZ-CEM IV/A	CPZ-CEM IV/B	CLC-CEM V/A	CLC-CEM V/B
Clinker (K)	/95%	/80% ≤94%	/65% ≤79%	/35% ≤64%	/20% ≤34%	/5% ≤19%	/65% ≤90%	/45% ≤64%	/40% ≤64%	/20% ≤39%
Laitier (S)	*	6%≤ total ≤20% (fumée de silice ≤10%)	21%≤ total ≤35% (fumée de silice ≤10%)	/36% ≤65%	/66% ≤80%	/81% ≤95%	*	*	/18% ≤30%	/31% ≤50%
Pouzzolanes (Z)	*			*	*	*	10% ≤ total ≤35% (fumée ≤10%)	36% ≤ total ≤55% (fumée ≤10%)	18%≤ total ≤30%	31%≤ total ≤50%
Cendre siliceuses (V)	*			*	*	*	*	*	*	*
Fumée de silice (D)	*			*	*	*	*	*	*	*
Cendres calciques (W)	*			*	*	*	*	*	*	*
Schistes (T)	*			*	*	*	*	*	*	*
Calcaires (L)	*			*	*	*	*	*	*	*
Fillers (F)	*			*	*	*	*	*	*	*

Par « clinker » on entend selon l'invention en particulier les clinkers défini selon la norme EN 197-1 :2000, réalisés en cuisant un mélange spécifique précis matières premières contenant les éléments CaO , SiO_2 , Al_2O_3 et de Fe_2O_3 , et de petites quantités d'autres matériaux. Ce matériau est finement divisé, intimement mélangé et donc homogène. Un clinker de ciment de Portland est un matériau hydraulique qui consiste en au moins deux tiers en masse de silicate de calcium ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ et $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), le reste consistant d'aluminium et de fer contenant des phases de clinker et d'autres composés. Le ratio en masse $(\text{CaO})/(\text{SiO}_2)$ ne doit pas excéder 2,0. La teneur en oxyde de magnésium (MgO) ne doit pas excéder 5,0 % en masse. La composition minéralogique du clinker obtenu après cuisson des matières crues est fonction de la composition du mélange, de la température, du combustible utilisé, du temps de cuisson et des conditions de refroidissement (trempe à l'air).

Par ailleurs, on peut notamment décrire selon le tableau 2 les types de chaux classiquement utilisées :

Tableau 2

Type de chaux					
Type de chaux	pourcentage de chaux libre	pourcentage d'argile	indice d'hydraulicité	Temps de prise en jours	Résistance à la compression à 28 jours (kg/cm ²)
CL 90	90	~0	0 - 0,1	> 30	
DL 85	85 (CaOMgO)	~0	0 - 0,1	> 30	
CL 80	80	~0	0 - 0,1	> 30	
DL 80	80 (CaOMgO)	~0	0 - 0,1	> 30	
CL 70	70	~0	0 - 0,1	> 30	
DL 70	80 (CaOMgO)	~0	0 - 0,1	> 30	
NHL 2	50	5 - 8	0,1 - 0,16	10 - 25	20 - 70
NHL 3,5		8 - 14	0,16 - 0,3	10 - 15	35 - 100
NHL 5	15	14 - 20	0,3 - 0,4	2 - 4	50 - 150
chaux éminemment hydraulique, clinker	< 2	20 - 30	0,4 - 0,5	<2	>150

Par le terme « argiles », on entend selon l'invention des silicates d'aluminium et/ou de magnésium, notamment les phyllosilicates. Des argiles rencontrées fréquemment dans les sables peuvent être notamment la montmorillonite, l'illite, la kaolinite, la muscovite et les chlorites.

On utilise de préférence dans l'invention une chaux éteinte (Ca(OH)₂). La chaux éteinte est une chaux hydraulique éteinte avec une teneur en Ca(OH)₂ supérieure à 90% en masse. Une telle chaux éteinte est disponible commercialement sous le nom SUPERCALC095. Sa granulométrie présente de préférence un D90 inférieur à 200μm, et encorde de préférence inférieur à 100μm. Typiquement, au moins 90% des particules passe

dans un tamis présentant des tailles de maille de $90\mu\text{m}$. La surface BET est souvent inférieure à $100\text{m}^2/\text{g}$, et par exemple inférieure à $20\text{m}^2/\text{g}$.

Par exemple, la chaux est en quasi-totalité du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sous forme disponible (ASTM C25-94).

5 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 40 à 60 % de scories de nickel, 20 à 40 % de cendres volantes, 10 à 30 % de ciment.

10 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 40 à 60 % de scories de nickel, 30 à 50 % de cendres volantes, et 5 à 15 % de ciment.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 30 à 50 % de scories de nickel, 30 à 50 % de cendres volantes, et 10 à 30 % de ciment.

15 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 20 à 40 % de scories de nickel, 40 à 60 % de cendres volantes, 5 à 15 % de ciment, et 5 à 15 % de chaux.

Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 10 à 30 % de scories de nickel, 50 à 70 % de cendres volantes, 5 à 15 % de ciment, et 5 à 15 % de chaux.

20 Selon un mode de réalisation particulier, la composition de liant hydraulique selon l'invention comprend, ou consiste de, 40 à 60 % de scories de nickel, 20 à 40 % de cendres volantes, 5 à 15 % de ciment, et 5 à 15 % de chaux.

Selon une variante, la composition de liant hydraulique ne comprend pas de chaux.

25 Selon une autre variante, la composition de liant hydraulique comprend de la chaux dans un rapport en masse ciment/chaux de 1/10 à 10/1, par exemple de 1/5 à 5/1.

30 Selon une variante préférée, les cendres volantes (« fly ashes ») sont définies comme une poudre fine de particules principalement sphériques et vitreuses, obtenue par combustion de charbon pulvérisé, avec ou sans autres matériaux de co-combustion, qui présente des propriétés pouzzolanique et consiste essentiellement de silice réactive (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3), et éventuellement de l'oxyde de calcium un réactif (CaO). Le reste des cendres volantes est constitué d'oxyde de fer (Fe_2O_3) et d'autres composés. Notamment on peut faire référence à la norme EN 450-1 pour la définition des compositions et caractéristiques des cendres volantes. La température de combustion est généralement comprise entre 1300 et 1500 °C.

35 Selon un mode de réalisation, la composition de liant hydraulique comprend des cendres comprenant au minimum 50% en masse de silice (SiO_2), d'aluminium (Al_2O_3) et

d'oxyde de fer (Fe_2O_3), au maximum 5% de dioxyde de soufre, moins de 3% d'eau (humidité), et moins de 10% de perte à l'ignition.

Selon l'invention, on préfère utiliser des cendres volantes siliceuses qui sont composées essentiellement de silice réactive et d'alumine. La cendre volante siliceuse est constituée principalement de particules sphériques vitrifiées ayant des propriétés pouzzolaniques. Elle est composée essentiellement de silice réactive (teneur supérieure à 25 % en masse - définition selon EN 197-1) et d'alumine. Le restant contient de l'oxyde de fer et d'autres oxydes. La proportion de chaux réactive doit être inférieure à 5 % en masse. La proportion d'oxyde de calcium réactif doit être inférieure à 10,0 % en masse et la teneur en monoxyde de calcium libre ne doit pas excéder 1,0 % en masse, selon les méthodes déterminées par la norme EN 451-1. Les cendres volantes comprenant plus de 1,0% mais moins de 2,5% en masse sont acceptables sous réserve que l'expansion n'excède pas 10 mm lorsqu'elle est testée selon la norme EN 196-3 en utilisant un mélange de 30 % en masse de cendres volantes siliceuses et 70 % en masse de ciment CEM I conformément à la norme EN 197-1.

La cendre volante classique est une poudre fine présentant des propriétés pouzzolaniques et/ou hydrauliques. Elle consiste essentiellement d'oxyde de calcium réactif (CaO), de dioxyde de silicium réactif (SiO_2) et d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

On parle de silice réactive pour le dioxyde de silicium réactif. On parle également de chaux réactive pour l'oxyde de calcium réactif. La cendre volante calcique est composée d'au moins 10,0 % en masse de chaux réactive. Les cendres volantes calciques contenant entre 10,0 et 15,0 % en masse de chaux réactive ne doivent pas contenir moins de 25,0 % en masse de silice réactive.

Les cendres volantes siliceuses (identifiées V dans la norme-ciment NF EN 197-1) et/ou calciques (identifiées W dans la norme-ciment NF EN 197-1) entrent donc dans la composition de certains ciments comme les CEMII/A-V, CEMII/B-V, CEMII/A-W, CEMII/B-W, CEMV/A, CEMV/B et les CEM IV. Cependant dans ces ciments, elles ne sont pas combinées à des scories et, en particulier à des scories et de nickel.

Pour être plus précis on peut citer pour les cendres volantes les exigences chimiques selon le tableau 3, telles que définies selon la norme ASTM 618.

Tableau 3

	Classe		
	N	F	C
Dioxyde de silicium (SiO ₂) plus oxydes d'aluminium (Al ₂ O ₃) plus oxydes de fer (Fe ₂ O ₃), min, %	70.0	70.0	50.0
Trioxyde de soufre (SO ₃), max, %	4.0	5.0	5.0
Teneur en eau, max, %	3.0	3.0	3.0
Perte à l'ignition, max, %	10.0	6.0 ^A	6.0

^A : L'utilisation de la Classe F pouzzolanique présentant jusqu'à 12,0 % de perte à l'ignition peut être approuvée par les utilisateurs si les performances enregistrées sont acceptables ou si des résultats de tests laboratoire sont disponibles.

5

Les cendres volantes selon l'invention sont des produits amorphes riches en silice et en alumine ont naturellement une granulométrie inférieure à 200 micromètres, typiquement comprise entre 1 et 200 micromètres.

Les cendres présentent typiquement une granulométrie avec un D90 de 120 µm, un D10 de 20 µm et un D50 de 60 µm. Les tailles moyennes et les distributions de particules peuvent être déterminées par granulométrie laser (notamment en utilisant un granulomètre laser Malvern MASTERSIZER 200S), ou par tamisage. On utilise notamment le protocole QAS 30002 qui fait référence à la norme ISO13320. Néanmoins, lorsque les particules individuelles ont une tendance à l'agrégation, il est préférable de déterminer leur taille par granulomètre laser avec un module ultrason.

15

L'invention concerne, selon un autre aspect, un procédé de préparation de la composition de liant hydraulique sèche décrite selon l'invention comprenant :

20

* le broyage de scories de nickel brutes pour obtenir des particules de scories de nickel de granulométrie avec un D90 égal à 120 µm (90 % des particules en masse étant inférieure à 120 µm) ;

* le mélange à sec des différentes matières premières, dont 30 à 50 % de scories de nickel broyées, 20 à 60 % de cendres volantes, et 5 à 15 % d'au moins un liant hydraulique pour préparer une composition de liant hydraulique sèche ;

25

La composition selon l'invention est avantageusement utilisée sous forme pulvérulente. Selon une variante les scories de nickel sont broyées avant mélanges avec les

5 cendres volantes et le liant hydraulique. Les scories sont broyées par un broyeur à boulet ou à disque par exemple.

Selon un autre aspect, l'invention concerne une composition de liant hydraulique humide (ou fraîche), notamment par ajout d'une solution aqueuse, en particulier d'eau, à la composition de liant hydraulique sèche décrite selon l'invention. Ainsi l'invention concerne également une composition de liant humide comprenant, ou consistant de, une composition de liant hydraulique sèche (S) définie dans l'invention et un solvant aqueux (E), typiquement de l'eau. Avantageusement, le rapport E/S en masse est de 0,1 à 0,5, et de préférence de 0,25 à 0,45, et encore de préférence de 0,3 à 0,4.

10 L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition de liant hydraulique humide comprenant :

- * l'ajout et le mélange d'une solution aqueuse, typiquement d'eau, à une composition de liant hydraulique sèche définie selon l'invention ;

- * le remplissage d'un moule du mélange résultant ;

- * le vibro-tassage du mélange présent dans le moule.

15 L'invention concerne également une composition hydraulique comprenant une composition de liant hydraulique selon l'invention, ainsi que des granulats, éventuellement un ou plusieurs adjuvants, éventuellement un ou plusieurs composés minéraux, et de l'eau.

Par l'expression « composition hydraulique », on entend selon l'invention un mélange d'une composition de liant hydraulique définie selon l'invention, avec de l'eau, des granulats, éventuellement un ou plusieurs adjuvants, et éventuellement un ou plusieurs composés minéraux. Une composition hydraulique peut par exemple être un béton. Par le terme « béton », on entend par exemple les bétons ayant subi une opération de finition telle que le béton bouchardé, le béton désactivé ou lavé, ou le béton poli. Cette définition comprend également le béton précontraint. Le terme « béton » comprend les mortiers ; dans ce cas précis le béton comprend un mélange d'une composition de liant hydraulique définie selon l'invention, de sable, d'eau, éventuellement de un ou plusieurs adjuvants et éventuellement un ou plusieurs composés minéraux. Le terme « béton » selon l'invention désigne indistinctement le béton frais ou le béton durci. Généralement, le béton frais selon l'invention comprend un mélange des constituants du béton (B) avec un solvant aqueux (E), typiquement de l'eau. Avantageusement, le rapport E/B en masse est de 0,1 à 0,5, et de préférence de 0,25 à 0,45, et encore de préférence de 0,3 à 0,4.

35 La composition hydraulique selon l'invention peut être utilisée directement sur chantier à l'état frais et coulée dans un coffrage adapté à l'application considérée, ou elle peut être utilisée en préfabrication, ou en tant qu'enduit de jointement sur un support solide.

Le béton frais (humide ou non durcit) associé à de l'acier permet d'obtenir le « béton armé », un matériau de construction courant. Le béton frais associé à des fibres permet d'obtenir des « bétons fibrés ».

5 Selon l'invention, par « produit à prise hydraulique » on désigne indifféremment une « composition de liant hydraulique » ou une « composition hydraulique ».

10 Par le terme « granulats » on entend selon l'invention des graviers, des gravillons et/ou du sable. Par « sable » on entend un granulats ayant une granulométrie inférieure à environ 4 mm. Le sable présente généralement un D₁₀ supérieur à 0,1 mm et un D₉₀ inférieur à 4 mm. Le sable peut être de toute nature minérale, calcaire, siliceuse ou silico-calcaire ou autre. Le sable peut correspondre à un mélange de sables.

La composition peut, en outre, comprendre d'autres granulats, par exemple des gravillons qui correspondent, par exemple, à des granulats ayant une granulométrie de 4 à 20 mm ou des graviers qui correspondent, par exemple, à des granulats ayant une granulométrie strictement supérieure à 20 mm.

15 Le terme « particule » doit être compris dans un sens large. Les particules comprennent des particules compactes ayant plus ou moins une forme sphérique, anguleuses, aplaties, en forme de flocon, en forme de fibres, ou d'autres formes. On entend par particules d'un matériau les particules prises individuellement (c'est-à-dire les éléments unitaires du matériau) sachant que le matériau peut se présenter sous la forme
20 d'agglomérats de particules. Un exemple de matériau particulaire correspond aux scories, aux cendres, aux laitiers, notamment aux laitiers granulés de haut fourneau.

Par l'expression « composé minéral » (au pluriel « composés minéraux ») on entend selon l'invention un matériau minéral finement divisé utilisé dans le béton afin d'améliorer certaines propriétés ou pour lui apporter des propriétés particulières. Il s'agit, par exemple,
25 de cendres volantes (telles que définies dans la norme EN 450), de fumées de silice (telles que définies dans la norme EN 13263-1 (mai 2009) ou NF P 18-502), de laitiers (tels que définis dans la norme NF P 18-506), d'additions calcaires (telles que définies dans la norme NF P 18-508) et les additions siliceuses (telles que définies dans la norme NF P 18-509).

30 Les scories sont des particules de préférence amorphes ou vitreuses (non cristallines) riches en silice et magnésie de granulométrie de quelques millimètres. Typiquement de 0,1 à 6 mm. Pour la réalisation des bétons, il peut être ajouté scories autres que les scories de nickel utilisées pour la préparation de la composition de liant hydraulique sèche selon l'invention. Il peut être également ajouté des scories de nickel pour la préparation du béton en plus de la composition de liant de l'invention.

35 On peut également ajouter des matériaux pouzzolaniques pour fabriquer un béton. Des matériaux pouzzolaniques adaptés comprennent les fumées de silice (ou micro-silice),

qui sont composées essentiellement de dioxyde de silicium amorphe. Les particules individuelles ont généralement un diamètre d'environ 5 à 10 nm. Les particules individuelles peuvent s'agglomérer. D'autres matériaux pouzzolaniques comprennent les cendres volantes qui ont généralement un D10 supérieur à 10 micromètres et un D90 inférieur à 120 micromètres et ont, par exemple, un D50 de 30 à 50 micromètres. D'autres matériaux pouzzolaniques comprennent des matériaux riches en aluminosilicate tels que le métakaolin et les pouzzolanes naturelles ayant des origines volcaniques, sédimentaires, ou diagéniques.

Par « adjuvants » on entend en particulier les composés définis selon la norme EN 934-2. On peut notamment distinguer différentes catégories d'adjuvants. Ceux permettant de modifier l'ouvrabilité du béton : plastifiants-réducteurs d'eau, et superplastifiants. Ceux permettant de modifier la prise de durcissement : accélérateurs de prise, accélérateurs de durcissement, retardateurs de prise. Ceux modifiant certaines propriétés particulières : entraîneurs d'air, générateurs de gaz, hydrofuges de masse, colorants. On peut également citer les produits de cure dont la fonction est de protéger le béton pendant son durcissement.

La composition hydraulique selon l'invention peut donc comprendre également un ou plusieurs plastifiants et/ou réducteurs d'eau.

Par l'expression « plastifiant/réducteur d'eau », on entend selon l'invention un adjuvant qui, sans modifier la consistance, permet de réduire la teneur en eau d'un béton donné, ou qui, sans modifier la teneur en eau, augmente l'affaissement/l'étalement du béton, ou produit les deux effets en même temps. La norme EN 934-2 prévoit que la réduction d'eau doit être supérieure à 5 %. Les réducteurs d'eau peuvent, par exemple, être à base d'acides lignosulfoniques, d'acides carboxyliques ou d'hydrates de carbone traités.

Un superplastifiant est défini comme un produit chimique ayant pour fonction principale de provoquer un fort accroissement de l'ouvrabilité du mélange pour un béton, un mortier ou un coulis. Il est ajouté généralement peu avant la mise en œuvre.

Les adjuvants modifiant la prise et/ou le durcissement sont des produits chimiques qui modifient les solubilités des différents constituants des ciments, et surtout leur vitesse de dissolution. Un accélérateur de prise pour fonction principale de diminuer les temps de début et de fin de prise du ciment dans les bétons, mortier ou coulis.

Les accélérateurs de durcissement ont pour fonction principale d'accélérer le développement des résistances initiales des bétons, mortier coulis. Ils sont généralement constitués de dérivés de soude, de potasse ou d'ammoniaque.

Les retardateurs de prise ont pour fonction principale d'augmenter le temps de début de prise et le temps de fin de prise du ciment dans le béton, le mortier ou le coulis.

Un agent retardateur satisfait avantagement à la définition du retardateur de prise mentionné dans la norme NF EN 934-2. Selon un exemple de réalisation de l'invention, l'agent retardateur comprend un composé choisi parmi les acides carboxyliques ou leurs sels, les acides phosphoniques et leurs sels, et l'un quelconque de leurs mélanges. Parmi
5 les sels, on peut citer les sels d'ammonium, de métal alcalin (sodium et potassium, notamment), de métal alcalino-terreux (calcium et magnésium, notamment). D'autres sels peuvent être utilisés. Un agent retardateur peut être un acide hydroxycarboxylique ou l'un de ses sels.

L'invention concerne donc l'utilisation d'une composition de liant hydraulique selon
10 l'invention pour la préparation d'un béton.

L'invention concerne également un procédé de préparation d'une composition hydraulique définie selon l'invention. En particulier l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition hydraulique, notamment d'un béton, ledit procédé comprenant :

15 * le mélange humide d'une composition de liant hydraulique sèche telle que définie selon l'invention avec des granulats, éventuellement un ou plusieurs adjuvants, et éventuellement un ou plusieurs composés minéraux, et une solution aqueuse, typiquement de l'eau,

* l'obtention d'une composition hydraulique humide, notamment d'un béton frais,

20 * éventuellement le séchage de la composition hydraulique humide, notamment d'un béton frais, en une composition hydraulique sèche, notamment respectivement en béton durci.

L'invention a pour avantage de pouvoir être mise en œuvre dans l'une des industries telles que l'industrie du bâtiment et/ou l'industrie cimentière. Les compositions de liants
25 hydrauliques selon l'invention peuvent être employées pour des réalisations routières, en terrassement, notamment pour la création de remblais, de couches de formes ou de couches de chaussées (fondations et bases), ou comme coulis d'injection destinés à la stabilisation des sols.

La composition de liant hydraulique selon l'invention permet de satisfaire aux
30 propriétés requises pour un ciment ou un béton. Ces propriétés sont surprenantes puisque les scories de nickel l'invention comprennent peu d'alumine et ne comprennent sensiblement pas de chaux. Or ces constituants sont présents dans les laitiers de hauts-fourneaux pour apporter leur réactivité dans la préparation de liants hydrauliques.

On peut utiliser les produits hydrauliques selon l'invention pour la fabrication des
35 bétons fabriqués sur chantier, des bétons prêts à l'emploi (bétons auto-plaçants y compris), des bétons pour la préfabrication, des bétons de chaussée ou encore, des bétons d'injection.

En particulier, il a été découvert de manière surprenante après étude des propriétés mécaniques des compositions de liants hydrauliques selon l'invention qu'elles présentent une résistance à la traction par flexion satisfaisante, mesurée selon la norme NF P 18-407. Par ailleurs les études montrent également une résistance à la compression satisfaisante, mesurée selon la norme NF P 18-406. Les compositions de liants hydrauliques selon l'invention présentent une résistance à la compression qui augmente avec le temps.

De plus, les compositions de liants hydrauliques selon l'invention présentent des résultats d'essais de lixiviation satisfaisants, et conformes aux spécifications

La figure 1 représente l'évolution (augmentation) des rapports R compression/R compression. Les abscisses représentent les formulations testées avec pour les histogrammes : R28/R7 à gauche et R90/R28 à droite. Les taux d'un ciment purs sont mentionnés en ordonnée.

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. Dans les exemples, les pourcentages sont exprimés en masse sèche par rapport à la masse totale sèche considérée.

Exemples

Exemple 1 - Préparation de compositions de liants hydrauliques

Dans l'exemple suivant, des scories présentant la composition suivante peuvent être utilisées. Il s'agit de scories issues de fours de réductions du minerai nickel.

Tableau 4- Composition chimique de scories :

Référence	Ni total % m/m	Co % m/m	FeO % m/m	MgO % m/m	SiO ₂ % m/m	Cr ₂ O ₃ % m/m	Al ₂ O ₃ % m/m	Mn % m/m	CaO % m/m	Ni métal % m/m
Scorie DMag 1	0,092	0,011	9,14	32,89	53,52	0,870	2,09	0,323	0,157	0,058
Scorie Dmag 2	0,085	0,011	9,63	32,59	53,38	0,877	2,20	0,321	0,161	0,061

Un exemple de protocole de préparation des scories et de la composition de liant hydraulique est le suivant :

- broyage de la scorie par broyeur à disque ou équivalent à une granulométrie D90 de 120micron (90% inférieur à 120 micron)

- Broyeur :

- Marque : LABTECH ESSA (maintenant FLDSMITH)

- Modèle : LM1
- Type : Vibro-broyeur à anneaux (bol avec 1 anneau + 1 pallet au milieu)

- Paramètres de marche :

- 5
- Broyage pendant 1 minute par lot à 120µηι
 - 1 200 tours/minute
 - 100 g de scorie par série de broyage

Selon ce protocole la granulométrie obtenue présente un D95 de 125 µηι.

10

- Mélange à sec des différentes matières premières (scorie broyée, cendres volantes siliceuses, additif chaux (chaux hydratée SUPERCALCO 95) ou ciment ;

15

- Ajout d'eau selon la proportion définie pour le mélange ;

- Mélange, remplissage du moule et vibrotassage par une aiguille vibrante ou outil équivalent.

Exemple 2- Préparation de compositions de liants hydrauliques et propriétés

20

Sept formulations de liant sont préparées comme décrit ci-dessous. La proportion, en masse de cendres volantes siliceuses dans la formulation est supérieure à 20% de la masse totale de matériau solide. Le tableau ci-dessous donne les formules de liant étudiées.

25

Tableau 5: Différentes formulations de composition de liant

N° formule	Dosage en % des constituants				Rapport Eau/Solide
	Scorie Dmag	Cendre Volante	Ciment OPC	Chaux	
F0	50	50	0	0	0,32
F1	50	30	20	0	0,32
F2	50	40	10	0	0,32
F3	40	40	20	0	0,32
F4	30	50	10	10	0,35
F5	20	60	10	10	0,35
F6	50	30	10	10	0,35

La scorie Dmag selon cet exemple est la scorie Dmag 1 selon le tableau 4, mais on peut utiliser la scorie Dmag 2 ou d'autres scories définies selon l'invention.

Le rapport Eau/solide (E/S) est indiqué en masse (m/m) par rapport au mélange sec.

30

La teneur en eau est déterminée, de manière à avoir, pour toutes les formules, une consistance équivalente. La consistance de la pâte de liant étant définie pour une valeur de la pénétration au cône de pénétration, selon par la norme NF P 94-052-1, comprise entre

15mm et 18mm. Cette valeur est définie de manière à obtenir une texture du liant permettant une meilleure mise en place dans le moule.

5 Les propriétés physiques et mécaniques des liants sont déterminées sur des échantillons prismatiques de forme $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ou cylindriques $\phi = 5 \text{ cm}$ et $H = 5 \text{ cm}$.

La fabrication des échantillons, par formule, consiste à :

- peser les quantités de matériau nécessaire pour la fabrication de 3 échantillons prismatiques et 3 échantillons cylindriques du liant,
- 10 - malaxer par pétrissage le mélange en intégrant progressivement la quantité d'eau définie à partir de la relation E/S,
- remplir en deux couches les moules. Le moule est soumis à une vibration de 30s, à l'aiguille vibrante, à la fin de chaque couche.

15 Les propriétés physiques des compositions de liant sont mesurées sur les échantillons cylindriques il s'agit principalement de :

- La masse volumique apparente par pesée hydrostatique (MVapp),
- La masse volumique réelle au pycnomètre (MVr)
- 20 • Le coefficient d'absorption d'eau sous pression atmosphérique (Abs),
- Le pouvoir de percolation

25 La masse volumique réelle est déterminée par la mesure au pycnomètre selon la norme en vigueur. Le tableau ci-dessous donne par formule, les propriétés physiques du liant.

Tableau 6: Masse volumique apparente et réelle des liants

N° formule	MVapp g/cm ³	MVr g/cm ³	Abs %
F0			
F1	1,51	1,63	26,12
F2	1,46	1,70	27,20
F3	1,48	1,67	28,16
F4	1,32	1,71	34,01
F5	1,21	1,79	39,71
F6	1,41	1,69	28,34

Exemple 3 - Propriété mécanique des compositions préparées

5 Les tests sont réalisés sur des échantillons prismatiques 4 × 4 × 8 cm³ selon la norme NF P 18-406.

En terme de résistance à la flexion (voir tableau 4), les résultats obtenus montrent une bonne résistance des 7 jours des formulations hormis pour les formulations F4 & F5. Ces résistances atteignent toutes des valeurs acceptables au bout de 28 jours.

10 La poursuite de la hausse de ces valeurs à 90 jours montrent que le potentiel de prise est plus lent qu'un ciment Portland classique ce qui a des avantages pour des applications type routières.

Tableau 7

	scorie	cendres	ciment	Chaux	E/Liant	COMP (MPa)			FLEXION (MPa)		
						7 jours	28 jours	90 jours	7 jours	28 jours	90 jours
F1	50	30	20	0	0,32	2,6	6,0	11,9	2,6	3,5	3,1
F2	50	40	10	0	0,32	1,8	3,1	5,4	1,3	1,9	2,1
F3	40	40	20	0	0,32	2,2	8,6	17,0	1,6	2,0	2,8
F4	30	50	10	10	0,35	1,9	5,6	11,7	0	1,0	1,5
F5	20	60	10	10	0,35	0,6	5	15,7	0	1,2	1,8
15 F6	50	30	10	10	0,35	1,1	7,5	10,8	1,1	1,2	2,3

En termes de résistance à la compression, on retrouve des résultats intéressants dès les 7 premiers jours qui permettent une application de type routier (tableau 4).

20 A plus long terme (voir figure 1), de façon générale, par rapport à une pate pure de ciment, le mélange Scorie /Cendre volante conduit à un accroissement du gain de résistance mécanique entre 7j, 28 j et 90 jours de conservation.

L'ajout de chaux à un effet catalyseur sur l'accroissement de la résistance entre 7 et 28 j (Formule F2 et F6).

5 Entre 28j et 90 j de conservation on constate que le gain de résistance évolue dans le même sens que le dosage en cendre.

En conclusion de ce chapitre on peut noter que le choix de la formule sera fonction du domaine d'utilisation de la matrice de ciment.

10 Pour la fabrication des ciments et bétons on devra privilégier une formule donnant de bonnes résistances mécaniques entre 7 et 28 jours donc à faible dosage en centre volante (F3, F6).

15 Pour les sous couches de chaussée on pourra privilégier une formule ne nécessitant de résistances mécaniques élevées à jeune âge mais donnant un meilleurs gain de résistance mécanique entre 28j et 90j soit (F4 et F5).

Exemple 4 - Absence de lixiviation

Les formulations déterminées ont également un rôle de passivation des cendres, produit connu pour ne pas être chimiquement inerte.

20 Comme on peut le voir dans le tableau 5 ci-dessous, les seuils obtenus sur les formulations fabriquées selon le protocole de la Norme XP X31-21 1 : Lixiviation sur monolithe sont respectés selon la réglementation européenne.

Et ce même en utilisant une cendre volante qui par nature ne respecte pas les normes environnementales.

25

Tableau 8

mg/l	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Se	Zn	Cl
100% CV	0.009	0.181	0.019	<0.002	<0.002	0.005	0.638	<0.007	0.017	3.750	<0.005
F1	0.005	0.014	<0.001	0.025	<0.002	0.010	0.002	<0.007	<0.006	<0.001	14
F2	0.004	0.034	<0.001	0.041	<0.002	0.039	<0.001	<0.007	0.013	<0.001	25
F3	<0.003	0.024	<0.001	0.055	<0.002	0.031	<0.001	<0.007	0.008	<0.001	15
F4	0.009	0.082	<0.001	0.051	<0.002	0.069	<0.001	<0.007	0.043	<0.001	90
F5	0.011	0.023	<0.001	0.038	<0.002	0.055	<0.001	<0.007	0.031	<0.001	5
F6	0.007	0.045	<0.001	0.056	<0.002	0.039	0.002	<0.007	0.022	<0.001	21
Valeurs limites	0.06	4	0.02	0.1	0.6	0.2	0.12	0.15	0.04	1.2	460

REVENDEICATIONS

1.- Composition de liant hydraulique sèche caractérisée en ce qu'elle comprend, ou
consiste de, 70 à 90 % au total de scories de nickel et de cendres volantes, et 10 à 30 %
5 d'au moins un liant hydraulique, les pourcentages étant exprimés en masse par rapport à la
masse totale de la composition de liant hydraulique, et dans laquelle les scories
comprennent par rapport à la masse totale de scories : de 10 à 60 % de magnésie (MgO), 30
à 70 % de silice (SiO₂), de 5 à 20 % d'un composé comprenant du fer (Fe), et des traces de
nickel (Ni) et d'alumine (Al₂O₃).

10 2.- Composition, selon la revendication 1, caractérisée qu'elle comprend des scories
de nickel comprenant de 15 à 60 %, de préférence de 20 à 40 %, de magnésie, de 40 à 70
%, de préférence de 50 à 60 % de silice, de 5 à 15 % d'oxyde de fer (FeO), de 1 à 4 %
d'alumine (Al₂O₃), et d'une valeur strictement supérieure à 0 (traces détectables) jusqu'à 1%
15 de d'oxyde de nickel (NiO).

20 3.- Composition, selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce qu'elle comprend de 15 à 25% d'un liant hydraulique comprenant ou
constitué de ciment et de chaux.

25 4.- Composition, selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce le liant hydraulique comprend au moins un ciment CEM I, CEM II, CEM
III, CEM IV ou CEM V.

30 5.- Composition, selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce que le liant hydraulique comprend un ciment CEM II.

35 6.- Composition, selon l'une quelconque des revendications précédentes,
caractérisée en ce qu'elle comprend des cendres comprenant au minimum 50 % en masse
de silice (SiO₂), d'alumine (Al₂O₃) et d'oxyde de fer (Fe₂O₃), au maximum 5% de dioxyde de
soufre, moins de 3 % d'eau (humidité), et moins de 10 % de perte à l'ignition.

7.- Composition hydraulique, caractérisée en ce qu'elle comprend une composition
de liant hydraulique telle que définie selon l'une quelconque des revendications précédentes,
35 ainsi que des granulats, éventuellement un ou plusieurs adjuvants, éventuellement un ou
plusieurs composés minéraux, et de l'eau.

8.- Utilisation d'une composition de liant hydraulique telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 pour la préparation d'un béton.

5 9.- Procédé de préparation d'une composition de liant hydraulique sèche selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend :

* le broyage de scories de nickel brutes pour obtenir des particules de scories de nickel de granulométrie avec un D90 égal à 120 μm (90 % des particules en masse étant inférieure à 120 μm) ;

10 * le mélange à sec des différentes matières premières, dont 30 à 50 % de scories de nickel broyées, 20 à 60 % de cendres volantes, et 5 à 15 % d'au moins un liant hydraulique pour préparer une composition de liant hydraulique sèche ;

15 10.- Procédé de préparation d'une composition de liant hydraulique humide, caractérisé en ce qu'il comprend :

* l'ajout et le mélange d'une solution aqueuse, typiquement d'eau, à une composition de liant hydraulique sèche définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, de préférence préparée selon la revendication 9 ;

* le remplissage d'un moule du mélange résultant ;

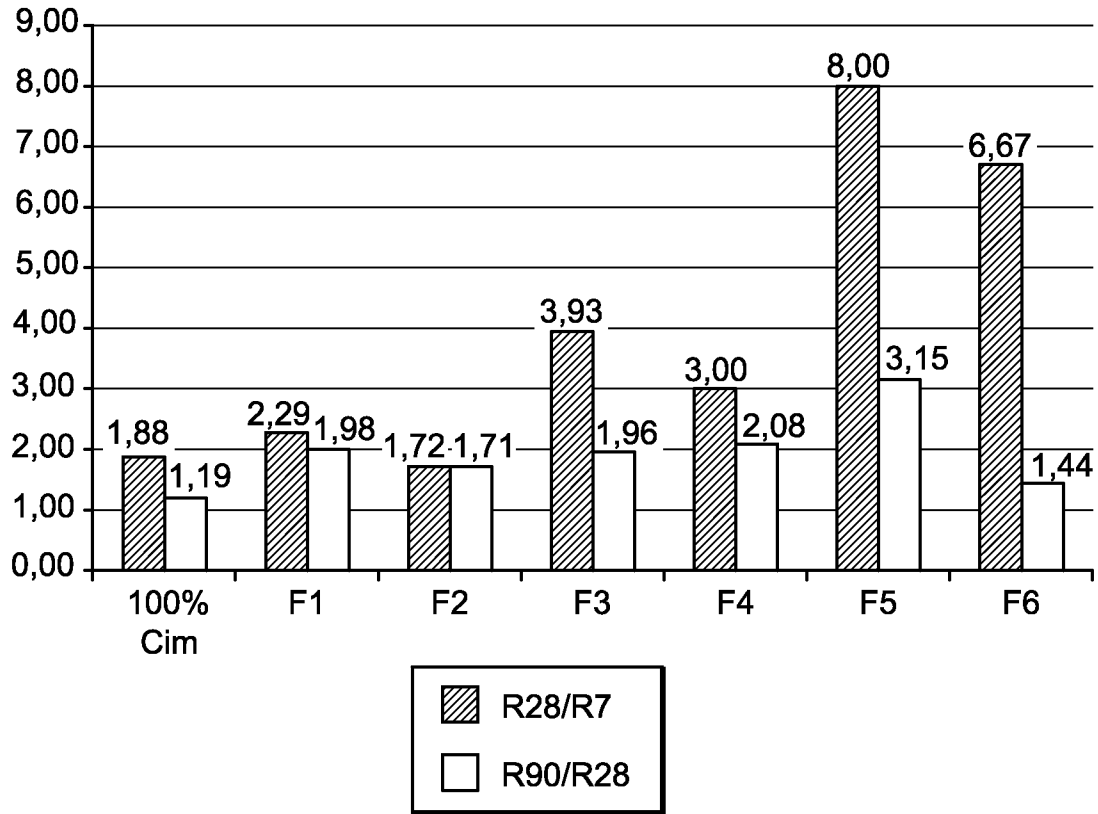
20 * le vibro-tassage du mélange présent dans le moule.

11.- Procédé de préparation d'une composition hydraulique, notamment d'un béton, caractérisé en ce qu'il comprend :

25 * le mélange humide d'une composition de liant hydraulique sèche telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 avec des granulats, éventuellement un ou plusieurs adjuvants, et éventuellement un ou plusieurs composés minéraux, et une solution aqueuse, typiquement de l'eau,

l'obtention d'une composition hydraulique humide, notamment d'un béton frais,

30 * éventuellement le séchage de la composition hydraulique humide, notamment d'un béton frais, en une composition hydraulique sèche, notamment respectivement en béton durci.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/059385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C04B28/10 C04B28/04 C04B18/14 C04B103/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification System followed by classification symbols)
 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 practicable, search terms used)
 EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 2013 0032142 A (WONJIN CERATEC CO LTD [KR]) 1 April 2013 (2013-04-01) paragraphs [0015] , [0016] , [0024] , [0026] , [0027] , [30.33] , [0064] , [0066] , [0067] , [0068] -----	1-11
X	CN 1 258 653 A (WANG SHAOHUA [CN]) 5 July 2000 (2000-07-05) the whole document -----	8-11
X	CN 101 423 342 B (UNIV WUHAN TECH [CN]) UNIV WUHAN TECH) 19 October 2011 (2011-10-19) the whole document -----	8-11
A	the whole document -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Spécial catégories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" 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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 22 August 2014	Date of mailing of the international search report 29/08/2014
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Roesky, Rai ner
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/059385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 20130032142	A	01-04-2013	NONE

CN 1258653	A	05-07-2000	NONE

CN 101423342	B	19-10-2011	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059385

<p>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B28/10 C04B28/04 C04B18/14 C04B103/00 ADD..</p>		
<p>Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB</p>		
<p>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</p>		
<p>Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B</p>		
<p>Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche</p>		
<p>Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal , WPI Data</p>		
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</p>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	KR 2013 0032142 A (WONJIN CERATEC CO LTD [KR]) 1 avril 2013 (2013-04-01) alinéas [0015], [0016], [0024], [0026], [0027], [30.33], [0064], [0066], [0067], [0068] -----	1-11
X	CN 1 258 653 A (WANG SHAOHUA [CN]) 5 juillet 2000 (2000-07-05) le document en entier -----	8-11
X	CN 101 423 342 B (UNIV WUHAN TECH [CN]) UNIV WUHAN TECH) 19 octobre 2011 (2011-10-19) le document en entier -----	8-11
A	-----	1-7
<p><input 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</p>		
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p>		
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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 (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>	
<p>Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée</p> <p>22 août 2014</p>	<p>Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale</p> <p>29/08/2014</p>	
<p>Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale</p> <p>Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016</p>	<p>Fonctionnaire autorisé</p> <p>Roesky, Rainer</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2014/059385

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
KR 20 130032 142 A	01-04 -20 13	AUCUN	

CN 1258653 A	05-07 -2000	AUCUN	

CN 10 1423342 B	19-10-20 11	AUCUN	
