

(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 2013/132163 A1

(43) Date de la publication internationale
12 septembre 2013 (12.09.2013) **WIPO | PCT**

- (51) Classification internationale des brevets :
C04B 2/10 (2006.01) *C04B 28/18* (2006.01)
C04B 22/00 (2006.01) *E04C 1/40* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2012/052886
- (22) Date de dépôt international :
12 décembre 2012 (12.12.2012)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1251990 5 mars 2012 (05.03.2012) FR
- (71) Déposant : **L'AIR LIQUIDE, SOCIÉTÉ ANONYME POUR L'ÉTUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCÉDES GEORGES CLAUDE** [FR/FR]; 75, Quai d'Orsay, F-75007 Paris (FR).
- (72) Inventeurs : **DEL-GALLO, Pascal**; 5, rue de la Chapelle St Laurent, F-91410 Dourdan (FR). **RICHET, Nicolas**; 21, rue Mozart, F-78330 Fontenay- Le- Fleury (FR). **GOU-DALLE, Sébastien**; 9 Rue Victor Guichard, F-89100 Sens (FR).
- (74) Mandataire : **BEROUD, Amandine**; L'AIR LIQUIDE S.A., Direction de la Propriété Intellectuelle, 75, Quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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), eurasiatique (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2013/132163 A1

(54) Title : BUILDING BRICK COMPRISING A POROUS MATERIAL, THE MICROSTRUCTURE OF WHICH IS CONTROLLED BY THE ADDITION OF A NUCLEATING AGENT DURING THE PROCESS OF PREPARING SAME

(54) Titre : BRIQUE DE CONSTRUCTION COMPRENANT UNE MATIÈRE POREUSE DONT LA MICROSTRUCTURE EST CONTRÔLÉE PAR L'AJOUT D'UN AGENT DE GERMINATION LORS DE SON PROCÉDÉ D'ÉLABORATION

(57) Abstract : A building brick having a honeycomb structure comprising a porous material, said porous material being obtained by a method comprising the following successive steps: a step a) of preparing quicklime; a step b) of mixing said quicklime, water and silica; a step c) of adding a nucleating agent; a step d) of hydrothermal synthesis to obtain a ceramic mass, and a step e) of drying said ceramic mass obtained in step d).

(57) Abrégé : Brique de construction à structure alvéolaire comprenant une matière poreuse, ladite matière poreuse étant obtenue par un procédé comprenant les étapes successives suivantes : une étape a) de synthèse de chaux vive; une étape b) de mélange de ladite chaux vive, d'eau et de silice; une étape c) d'introduction d'un agent de germination; une étape d) de synthèse hydrothermale pour obtenir une masse céramique, et une étape e) de séchage de ladite masse céramique obtenue à l'étape d).

Brique de construction comprenant une matière poreuse dont la microstructure est contrôlée par l'ajout d'un agent de germination lors de son procédé d'élaboration

5 La présente invention a pour objet une nouvelle brique de construction à haut pouvoir isolant.

Les briques en terre cuite, dites « monomur », ou en ciment, dites « parpaing », à structure alvéolaire, sont largement utilisées pour la construction de murs, de sols, de cloisons ou autres éléments de bâtiments.

10 Les alvéoles de ces briques qui sont habituellement vides, de tailles variables et de formes différentes, servent à augmenter l'isolation thermique. Les espaces libres de ces alvéoles doivent cependant être de taille suffisamment réduite pour limiter la convection thermique et leurs parois d'épaisseur suffisamment faibles pour limiter l'effet de conduction tout en gardant une tenue mécanique minimale. La résistance thermique induite
15 par l'espace vide de ces alvéoles est cependant limitée par l'effet de convection de l'air en son sein. On peut alors limiter cet effet en produisant des briques ayant un plus grand nombre d'alvéoles de taille réduite, toutefois, la production de telles briques dites « monomur » est plus complexe et l'avantage en résultant est souvent annulé par l'augmentation de l'effet de conduction du à la multiplication des parois desdites alvéoles.

20 La demande de brevet français publiée sous le numéro 2 521 197 A1, divulgue des briques en terre cuite avec des alvéoles remplies « d'un matériau cellulaire à haut pouvoir d'isolation thermique », comme « une mousse de polyuréthane, une mousse de polystyrène, ou tout autre matériaux fibreux (laine de verre ou de roche) ou divisé (agglomérat de liège) ». Cependant ces matériaux selon les cas :

- 25 (i) sont inflammables et/ou émettent des gaz toxiques en cas d'incendie,
(ii) sont des composés potentiellement dangereux car classifiables à terme dans la catégorie des FCR (Fibres Céramiques Réfractaires) nécessitant des conditions spécifiques de pose puis de gestion des déchets,
(iii) perdent des propriétés d'isolation au cours du temps (tassement du garnissage),
30 (iv) ou présentent plusieurs des inconvénients présentés ci-dessus.

De plus dans certains cas le garnissage des briques se fait sur place pendant le chantier, cela constitue une contrainte supplémentaire et nécessite de la main d'œuvre supplémentaire.

Le document FR 2 876 400 divulgue l'utilisation de briques creuses remplies « avec un matériau isolant à base de produit poreux en vrac ». La matière pour le garnissage est à base de perlite expansée ou de vermiculite expansée dans laquelle de l'amidon est utilisé comme épaississant. Cette demande de brevet fait également mention
5 de l'utilisation d'autres composants comme de la silice colloïdale utilisée comme agent adhésif, des agents hydrophobes, ou du plastique dispersé. L'inconvénient de cette solution réside dans la faible tenue mécanique des agglomérats, qui risquent de se détériorer pendant le transport et le montage des éléments. De plus la structure a un faible pouvoir cohésif qui induit notamment des risques de perte de matière lors du perçage et de la
10 découpe des murs. Le tassement des grains sur plusieurs années entraîne à terme la diminution non contrôlable du pouvoir isolant.

Le document FR 2 927 623 divulgue des éléments de construction de type brique en terre cuite, garnies d'une mousse de chaux. Cette matière poreuse est constituée d'un mélange chaux-ciment 65% à 90% en masse par rapport à la masse de matière sèche totale,
15 de fibres, de charges minérales, d'un durcisseur et d'un agent moussant. Le principe est de faire prendre de la chaux avec un agent moussant pour créer des bulles d'air, de les emprisonner lors de la réaction et avoir ainsi une structure poreuse. L'inconvénient de cette solution réside dans la nécessité d'utiliser des produits chimiques de synthèse pour aider la chaux à durcir sous forme d'une matière poreuse. Parmi ces produits on peut citer les
20 agents moussants, les gélifiants, les accélérateurs de prise, les durcisseurs. Il est difficile par ce procédé de contrôler la microstructure d'un tel matériau après synthèse, en particulier la taille et la distribution des pores, la porosité totale et le type d'empilements. Une telle structure a une tenue mécanique faible, ce qui limite la réduction potentielle du nombre ou de l'épaisseur des parois de la brique de terre cuite et entraîne des risques de
25 dégradation de la matière poreuse pendant la pose des éléments de construction. Il est à noter aussi la présence de composés organiques (durcisseur, agent moussant, ..) dans le procédé qui peuvent accroître le risque de tenue au feu et la toxicité des fumées émises.

Dès lors, un problème qui se pose est de fournir une brique de construction qui ne présente pas les inconvénients mentionnés ci-dessus ; en particulier une brique présentant
30 une bonne résistance mécanique, c'est-à-dire supérieure à 10kg/cm^2 , et un caractère isolant très fort, c'est-à-dire inférieur à $0,100\text{ W/mK}$, préférentiellement à $0,05\text{ W/mK}$.

Une solution de l'invention est une brique de construction à structure alvéolaire comprenant une matière poreuse, ladite matière poreuse étant obtenue par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :

- une étape a) de synthèse de chaux vive, par calcination à une température supérieure ou égale à 800°C de pavés de calcaire de taille moyenne comprise entre 1 mm et 15 mm ayant une pureté d'au moins 90% en poids et une porosité ouverte supérieure à 0% à inférieure ou égale à 25%, pour obtenir des particules de chaux vive ;
- 5 - une étape b) de mélange de ladite chaux vive obtenue à l'étape a), d'eau et de silice, dans un rapport molaire CaO/SiO₂ compris entre 0,5 et 3 pour obtenir une crème desdits constituants ;
- une étape c) d'introduction d'un agent de germination dans la crème préparée à l'étape b) ;
- 10 - une étape d) de synthèse hydrothermale par chauffage de ladite crème issue de l'étape c) sous une pression de vapeur d'eau saturante comprise entre 2.10⁵ Pa et 20.10⁵ Pa et à une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée comprise entre 15 heures et 30 heures, pour obtenir une masse céramique, et
- une étape e) de séchage de ladite masse céramique obtenue à l'étape d) à une
15 température comprise entre 100°C et 400°C pendant une durée comprise entre 5 et 24 heures.

La synthèse hydrothermale de matériau en milieu homogène est en générale réalisée par nucléation homogène (formation d'agent de germination) et croissance (grossissement des agents de germination). C'est-à-dire que des espèces diffusent, en
20 général en phase liquide pour former des nucléi (agglomérat de plusieurs centaines d'atomes) qui vont ensuite croître pour former les grains du matériau final.

Pour croître, les nucléi doivent atteindre un diamètre critique qui dépend du matériau et des conditions de synthèse. Si non, ils sont dissouts et fournissent de la matière pour former de nouveau nucléi. L'étape de nucléation est donc un équilibre entre les nucléi
25 qui atteignent la taille critique et croissent et ceux qui sont dissouts.

La synthèse hydrothermale en milieu hétérogène permet de contrôler l'étape de nucléation en introduisant dans la solution des agents de germination solides ayant déjà la taille critique. Ceci permet de se concentrer sur l'étape de croissance de ces agents de germination et d'accélérer la cinétique de synthèse. Les agent de germination sont en
30 général des grains du matériau à obtenir mais peuvent également être des impuretés ou la surface du réacteur. La nature des agents de germination introduits peut favoriser une forme cristalline du matériau synthétisé et avoir un impact sur la microstructure du matériau ou des grains.

L'introduction d'agent de germination permet le contrôle et la synthèse de microstructures silico-calcaire poreuses isolantes particulières. L'introduction d'agent de germination peut avoir plusieurs actions simultanées ou non : accélérer la cinétique de cristallisation, améliorer l'homogénéité des microstructures, favoriser la croissance d'une
5 microstructure particulière.

En effet, la brique de construction, selon l'invention, permet l'obtention d'une microstructure résistante mécaniquement entre 10 et 40 kg/cm² tout en ayant une porosité dont la répartition du diamètre poreux est centrée entre 0,01 et 0,5 µm.

La matière poreuse utilisée dans les briques selon l'invention est totalement minérale et
10 réalisée sans ajout de produits chimiques organiques en ce sens elle s'inscrit dans une démarche de développement durable. Ces propriétés ne s'altéreront pas dans le temps par des phénomènes de tassement conséquence de l'empilement de plusieurs briques lors de la construction de paroi.

D'un point de vue économique, la synthèse hydrothermale nécessite des
15 installations dont le coût est proportionnel à la température (donc à la pression) de travail visée. Notre invention permet à travers l'utilisation d'agent de germination d'obtenir une microstructure à une température et/ou pression de travail inférieure à la pression ou température qu'il aurait été nécessaire d'atteindre sans l'utilisation d'agent de germination, soit de diminuer de façon considérable le temps de synthèse hydrothermale à une
20 température et pression donnée (par exemple à 150°C et sous 4 bar l'ajout d'agents de germination va permettre de réduire le temps de synthèse d'un facteur 2, soit 20-24h en lieu et place de 40h). Ainsi le coût opératoire global du procédé est obligatoirement abaissé tout en assurant l'obtention d'un produit aux propriétés requises et homogènes.

Selon le cas, la brique selon l'invention présente une ou plusieurs des
25 caractéristiques suivantes :

- le procédé d'obtention comprend une étape c1) au cours de laquelle tout ou partie des alvéoles d'au moins une brique de construction à structure alvéolaire est partiellement ou complètement remplie avec ladite crème préparée à l'étape c), et en ce que ladite brique de construction à structure alvéolaire ayant subie ladite étape c1), est ensuite soumise aux
30 étapes d) et e) ;
- ladite brique de construction est préalablement mouillée à l'eau avant la mise en œuvre de l'étape c1), cette étape permet l'obturation de la porosité ouverte et évite ainsi lors de l'introduction de la crème que l'eau contenu dans cette dernière ne soit absorbée par capillarité ;

- toutes les alvéoles de ladite brique de construction à structure alvéolaire, sont remplies à au moins 50% de leur volume interne avec ladite crème préparée à l'étape c) ;
 - à l'étape c) on introduit 0,01 à 10% massique d'agent de germination dans la crème préparée à l'étape b), de préférence entre 1% à 5% massique. Les agents de germination sont mis soit en plus des masses respectives des deux constituants (chaux, silice), soit en substituant partiellement l'équivalent massique d'un ou des deux constituants de base, soit en substituant totalement l'équivalent massique d'un ou des deux constituants de base (chaux, silice).
 - l'agent de germination est choisi parmi la chaux et/ou la silice sous forme nanométrique, de préférence sous forme de suspension colloïdale, ou sous forme d'une poudre de granulométrie comprise entre 10 nm et 100µm, préférentiellement entre 50 nm et 5µm ; dans ce cas la dissolution des espèces et leur recombinaison en germe est cinétiquement favorisée par un effet granulométrique ;
 - l'agent de germination est une poudre de granulométrie à base silico-calcaire ($\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$) comprise entre 10 nm et 100µm, préférentiellement entre 50 nm et 5µm ou une suspension colloïdale de l'une des phases cristallines suivantes : Gyrolite, Tobermorite, Xonotlite, Foshagite, Jennite, Afwillite, Hillebrandite, wolastonite ou un mélange d'une ou plusieurs de ces phases cristallines ; dans ce cas les germes sont de même composition chimique que les cristaux qui croissent sur eux : on parle de germination homogène ;
 - l'agent de germination est une poudre ou une suspension d'oxyde de magnésium, d'aluminium, de baryum, de fer, de sodium, de titane ou d'une zéolithe ; dans ce cas la germination est initiée par l'ajout d'un composant de nature chimique autre que celle synthétisée ; on parle de germination hétérogène, la structure cristalline résultant de la croissance à partir de germes hétérogènes peut être modifiée par la structure cristalline du germe ;
 - ladite brique de construction à structure alvéolaire est une brique en terre cuite ;
 - l'étape de séchage est de préférence réalisée à une température comprise entre 150°C et 400°C, pendant une durée comprise entre 5 heures et 40 heures, préférentiellement entre 10 et 24 heures.
- Dans le procédé d'obtention de la matière poreuse tel que défini ci-dessus, les pavés de calcaire mis en œuvre à l'étape a) sont de taille moyenne comprise entre 0,1 mm et 15 mm, de préférence comprise entre 1 mm et 12 mm. Il a été déterminé que ces valeurs leur permettraient d'être calcinés à cœur dans des conditions relativement simples et d'obtenir, après calcination, une chaux vive de granulométrie comprise entre 0,1 mm et

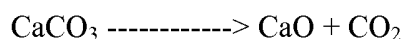
15 mm, garantissant à celle-ci une bonne réactivité lors de l'ajout d'eau dans la mise en œuvre de la seconde étape du procédé (réactivité mesurée conformément à la norme NF EN 459-2), sans risque excessif d'hydratation et/ou carbonatation qui pourrait résulter du mode de stockage de la chaux après calcination et qui, in fine, pourrait affecter la qualité
5 de la structure poreuse silico-calcaire.

Les pavés de calcaire mis en œuvre à l'étape a) du procédé tel que défini ci-dessus peuvent être obtenus par concassage de blocs de calcaire de plus grandes dimensions et tamisage subséquent.

Ils ont une pureté (teneur en CaCO_3 par rapport au poids total de calcaire) d'au
10 moins 90% en poids et de préférence d'au moins 95% en poids, voire d'au moins 97% en poids, qui limite la présence d'impuretés susceptibles d'affecter la synthèse hydrothermale à partir des précurseurs des structures cristallines décrites précédemment.

Le calcaire utilisé selon le procédé d'obtention de la matière poreuse tel que défini
15 ci-dessus renferme ainsi de préférence moins de 6% en poids de carbonate de magnésium et de silice et moins de 1% en poids d'alumine, d'oxyde de fer, d'oxyde de manganèse, d'autres oxydes, notamment de potassium, sodium, titane et d'impuretés telles que le soufre ou le phosphore.

Enfin, la porosité ouverte du calcaire, mesurée par porosimétrie au mercure, est
20 supérieure à 0% à inférieure ou égale à 25% et de préférence comprise entre 5 et 25%, de façon à ce que le dioxyde de carbone puisse s'échapper aisément lors de la formation de la chaux pendant le déroulement de la réaction chimique :



et que la chaux vive formée ne soit pas densifiée durant cette réaction ; et puisse aisément
25 absorber l'eau pour former le lait de chaux très rapidement à savoir en moins de dix minutes, préférentiellement en moins de 5 minutes lors de la mise en œuvre de l'étape b) du procédé tel que défini ci-dessus.

Lors de la mise en œuvre de l'étape a) du procédé d'obtention de la matière poreuse
tel que défini ci-dessus, il a notamment été observé que, pour un temps de palier fixé à deux heures, la température ne devait pas être inférieure à 800°C ni supérieure à 1100°C.
30 En outre, dans le cas où la température de calcination est fixée à 1100°C, le temps de palier ne devra pas être substantiellement supérieur à une heure. On comprend donc que l'homme du métier pourra ajuster la température et la durée de cuisson du calcaire dans une certaine mesure, pour autant que la température soit supérieure à 850°C pendant au moins une heure. Un ajustement pourra en effet être rendu nécessaire en fonction du type particulier

de four, de la quantité de calcaire traitée et de la disposition (telle que l'épaisseur de couches) du produit dans le four. Une température d'environ 900°C pendant environ trois heures est préférée. A cette température, en effet, il a été observé que la cinétique de frittage était relativement lente et que le temps de palier n'avait qu'un faible impact sur la réactivité. La cuisson à cette température permet donc d'ajuster la durée de calcination aux contraintes industrielles.

L'étape a) du procédé d'obtention de la matière poreuse tel que défini ci-dessus permet ainsi d'obtenir une chaux vive ayant une réactivité satisfaisante et apte à former, après synthèse hydrothermale, la phase cristalline recherchée. De préférence, la chaux vive obtenue présente une teneur totale en eau et dioxyde de carbone inférieure à 2% en poids.

Dans l'étape b) du procédé d'obtention de la matière poreuse tel que défini ci-dessus, la chaux vive obtenue à l'issue de l'étape a) est mélangée à de la silice. Celle-ci peut être amorphe ou cristalline ; elle comprend au moins 90% massique de SiO₂ ; elle renferme de préférence au moins 90% massique de particules de taille moyenne inférieures à 100 µm, de façon à ce que sa réactivité avec la chaux soit la plus grande possible. Des silices de ce type sont couramment disponibles dans le commerce.

La chaux et la silice sont plus particulièrement mélangées l'une à l'autre dans un rapport molaire CaO:SiO₂ compris entre 0,5 et 1,5. Elle peut comprendre aussi, à l'état de traces, des phases issues du binaire CaO-SiO₂ principalement des phases silico-calcaires de type Si_xCa_yO_z(OH)_w, i(H₂O.). En outre, le rapport massique eau/précurseurs solides (chaux + silice) est plus particulièrement supérieur ou égal à 3 et inférieur ou égal à 10.

Dans cette approche aucun composé organique (tensio-actif, dispersant, anti-moussant, épaississant, ...) n'est ajouté dans la formulation.

Lors de l'étape d) du procédé d'obtention de la matière poreuse tel que défini ci-dessus, la crème issue de l'étape c) est chauffée pendant une durée comprise généralement entre 1h à 40h. Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, en son étape d), la température de réaction est supérieure ou égale à 130°C et plus particulièrement inférieure ou égale à 160°C. Selon un autre aspect particulier, l'étape d) du procédé tel que défini précédemment est mise en œuvre à une pression de vapeur saturante inférieure ou égale à 10x10⁵Pa (10 bars) préférentiellement inférieure ou égale à 5x10⁵ Pa (5 bars).

Lors de l'étape e) du procédé tel que défini précédemment, la durée du séchage est généralement comprise entre 1 heure et 48 heures préférentiellement entre 5 heures et 24 heures et elle est généralement réalisée à la pression atmosphérique. Cette étape a plus

particulièrement pour fonction non seulement d'évacuer l'eau résiduelle, mais aussi éventuellement de conférer à la masse traitée une structure cristalline. La mise en œuvre de cette étape est réalisée dans un four traditionnel électrique ou à gaz ; il peut ou non être le même que celui utilisé pour l'étape d). Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, en son étape e), la température de séchage est supérieure ou égale à 100°C et inférieure ou égale à 250°C.

La présente invention va à présent être décrite de façon plus détaillée à l'aide des exemples ci-dessous.

10 EXEMPLES

Démonstration de l'impact d'un agent de germination dit homogène sur la microstructure après synthèse hydrothermale et séchage

15 Deux mélanges ont été réalisés, le premier appelé formulation 1 a été réalisé dans les proportions massiques suivantes :

Eau (% massique)	78%
Chaux (% massique)	10,7%
Silice (% massique)	11,3%

Tableau 1 : composition de la formulation 1

20 Le deuxième mélange appelé formulation 2 a été fait en substituant une partie de la silice précédemment utilisée sous forme de poudre par de la silice colloïdale (Sigma Aldrich ludox® SM30). La silice colloïdale étant dans ce cas l'agent de germination (cf. tableau 2).

Eau (% massique)	78%
Chaux (% massique)	10,7%
Silice (% massique)	10,6%
Agent de germination (% massique)	0,7%

25 Tableau 2 : composition de la formulation 2

Ces deux mélanges sont malaxés pendant 40 min à 600 tr/min puis placés dans un autoclave à 196°C pendant 30 heures. Après ce cycle dit de synthèse hydrothermale, l'eau encore présente dans le système est éliminée dans une enceinte à pression atmosphérique sous air sec à 200°C. Au vu du diagramme de phases présenté Figure 1 et en tenant compte de notre ratio atomique Ca/Si nous devons synthétiser selon notre protocole de la Tobermorite et de la Xonotlite.

Afin de connaître la nature des phases cristallines, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée. La superposition des diffractogrammes est présentée Figure 2. Il apparaît clairement que la phase cristalline majoritaire n'est pas la même dans la masse poreuse résultant de la formulation 1 que celle résultant de la formulation 2. Ce résultat est confirmé par une analyse semi-quantitative des phases en présence (cf. Tableau 3).

	Tobermorite (% volumique)	Xonotlite (% volumique)	Autres phases $\text{Ca}_x\text{Si}_y\text{O}_z$
Mélange 1	80%	10%	10%
Mélange 2	2%	94%	4%

Tableau 3 : valeurs quantitatives des phases cristallines synthétisées

Il est connu et admis que la Tobermorite est une phase cristalline qui évoluera thermodynamiquement vers une transformation en Xonotlite si les conditions de synthèse le permettent (P, T, temps). Ainsi l'introduction de silice colloïdale joue le rôle d'agent de germination en abaissant la barrière énergétique de la formation de germes de taille critique à travers la réduction du rayon d'un des constituants du mélange. La vitesse de dissolution de la silice est donc fortement accélérée et le système cristallise dans la phase Xonotlite la plus stable thermodynamiquement.

Après avoir démontré l'impact de l'agent de germination sur la nature des phases cristallines synthétisée les échantillons résultant des formulations 1 et 2 ont été observées au Microscope électronique à Balayage (MEB) (Figure 3 et Figure 4). L'intérêt d'utiliser un agent de germination homogène pour réduire/accélérer les cinétiques de réaction apparaît clairement sur l'observation des microstructures. Sachant que les propriétés macroscopiques d'un matériau sont le reflet de la morphologie des cristaux le constituant, les propriétés résultantes des 2 formulations testées seront différentes. C'est pourquoi un test de dureté brinell a été réalisé sur ces deux microstructures. Il apparaît que la dureté Brinell de la formulation 1 est de 0,04 Hb avec un écart type de 0,02 alors que celle du

mélange 2 est de 0,43 avec un écart type de 0,02. L'introduction de silice colloïdale en modifiant la microstructure a abouti à la formation d'une microstructure homogène et 10 fois plus dur que le même mélange ne contenant pas de silice colloïdale.

5 **Démonstration de l'impact d'un agent de germination dit hétérogène sur la microstructure après synthèse hydrothermale et séchage**

Afin de démontrer l'impact de la nature de l'ajout de germination sur la forme des cristaux et donc sur la microstructure après synthèse hydrothermale (120-160°C, 2-5 bar) et séchage à basse température (<200°C), six formulations ont été mises au point (cf. Tableau 4). Effectivement deux paramètres déterminent la cristallisation : la granulométrie de l'ajout de germination (à travers le diamètre moyen) et la mouillabilité que ce dernier possède vis-à-vis du système dans lequel il est introduit. En tout état de cause le ratio atomique Ca/Si est toujours conservé et ceci dans les 6 formulations présentées. Ce ratio stœchiométrique ne doit pas varier pour pouvoir comparer les microstructures obtenues.

% Massique	Eau	Chaux (CaO)	Silice (SiO ₂)	Agent de germination
Formulation 3 (Sans agent de germination)	78%	10,7%	11,3%	0%
Formulation 4 (Zéolithe attritée)	78%	10%	10,6%	1,4%
Formulation 5 (Silice colloïdale)	78%	10,7%	10,6%	0,7%
Formulation 6 (Phosphate de calcium)	78%	10%	11,3%	0,7%
Formulation 7 (Magnésie attritée)	78%	10%	10,6%	1,4%
Formulation 8 (Alumine γ attritée)	78%	10%	10,6%	1,4%

Tableau 4 : Composition des 6 formulations

Ces 6 mélanges sont malaxés pendant 40 min à 600 tr/min puis placés dans un autoclave à 150°C pendant 24 heures. Après ce cycle dit de synthèse hydrothermale, l'eau encore présente dans le système est éliminée dans une enceinte à pression atmosphérique sous air sec à 100°C.

5 Les échantillons résultant des formulations 3 à 8 ont été observés au Microscope électronique à Balayage (MEB). L'intérêt d'utiliser un agent de germination hétérogène apparaît clairement sur l'observation des microstructures notamment sur la forme des cristaux (Figure 5).

Ainsi l'introduction de germes hétérogènes en modifiant l'énergie libre du système
10 permet de modifier la forme des cristaux synthétisés. Ce phénomène modifie les microstructures formées et donne le moyen de contrôler les propriétés macroscopiques (résistances thermique et mécanique).

Pour le vérifier un test de dureté brinell a été réalisé sur chacun de ces 6 échantillons. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 5.

15

	Dureté Brinell	Ecart-Type
Formulation 3 (Sans agent de germination)	0,23 Hb	0,03
Formulation 4 (Zéolithe attritée)	0,43 Hb	0,03
Formulation 5 (Silice colloïdale)	0,54 Hb	0,03
Formulation 6 (Phosphate de calcium)	0,43 Hb	0,03
Formulation 7 (Magnésie attritée)	0,59 Hb	0,02
Formulation 8 (Alumine γ attritée)	0,36 Hb	0,02

Tableau 5 : dureté Brinell pour les 6 formulations

Il apparaît dans le Tableau 5 que l'ajout de germes de différentes natures chimiques permet de modifier la microstructure à l'échelle nanométrique et améliore par conséquence
20 les propriétés mécaniques. Ce faisant et dans l'application visée à savoir le remplissage des

alvéoles d'une brique en terre cuite par une masse poreuse isolante l'amélioration des propriétés mécaniques du contenu peut être un paramètre important.

Dans le cas de l'essai sans ajout de germe à 150°C/4 bar on constate que les propriétés mécaniques sont moins élevées (dureté Brinell) que celles obtenues sur les échantillons
5 avec germe. Pour obtenir un résultat similaire il aurait fallu augmenter le temps de synthèse hydrothermale d'un facteur 2.

L'invention permet un réglage fin du procédé d'élaboration à travers le contrôle de la nanostructure des propriétés macroscopiques constatées.

Revendications

1. Brique de construction à structure alvéolaire comprenant une matière poreuse, ladite matière poreuse étant obtenue par un procédé comprenant les étapes successives suivantes :
- 5 - une étape a) de synthèse de chaux vive, par calcination à une température supérieure ou égale à 800°C de pavés de calcaire de taille moyenne comprise entre 1 mm et 15 mm ayant une pureté d'au moins 90% en poids et une porosité ouverte supérieure à 0% à inférieure ou égale à 25%, pour obtenir des particules de chaux vive ;
- une étape b) de mélange de ladite chaux vive obtenue à l'étape a), d'eau et de silice, dans un rapport molaire CaO/SiO₂ compris entre 0,5 et 3 pour obtenir une crème desdits constituants ;
- 10 - une étape c) d'introduction d'un agent de germination dans la crème préparée à l'étape b) ;
- une étape d) de synthèse hydrothermale par chauffage de ladite crème issue de l'étape c) sous une pression de vapeur d'eau saturante comprise entre 2.10⁵ Pa et 20.10⁵ Pa et à une température comprise entre 130°C et 200°C pendant une durée comprise entre 15 heures et 30 heures, pour obtenir une masse céramique, et
- 15 - une étape e) de séchage de ladite masse céramique obtenue à l'étape d) à une température comprise entre 100°C et 400°C pendant une durée comprise entre 5 et 20 24 heures.
2. Brique de construction selon la revendication 1, caractérisée en ce que le procédé d'obtention comprend une étape c1) au cours de laquelle tout ou partie des alvéoles d'au moins une brique de construction à structure alvéolaire est partiellement ou complètement remplie avec ladite crème préparée à l'étape c), et en ce que ladite brique de construction à structure alvéolaire ayant subi ladite étape c1), est ensuite soumise aux étapes d) et e).
- 25
3. Brique de construction selon la revendication 2, caractérisée en ce que ladite brique de construction est préalablement mouillée à l'eau avant la mise en œuvre de l'étape c1).
- 30
4. Brique de construction selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisée en ce que toutes les alvéoles de ladite brique de construction à structure alvéolaire, sont remplies à au moins 50% de leur volume interne avec ladite crème préparée à l'étape c).

5. Brique de construction selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisée en ce qu'à l'étape c) on introduit 0,01 à 10% massique d'agent de germination dans la crème préparée à l'étape b), de préférence de 1% à 5%.
- 5 6. Brique de construction selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent de germination est choisi parmi la chaux et/ou la silice sous forme nanométrique, de préférence sous forme de suspension colloïdale, ou sous forme d'une poudre de granulométrie comprise entre 50 nm et 2 μ m.
- 10 7. Brique de construction selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent de germination est une poudre de granulométrie comprise entre 50nm et 5 μ m ou une suspension colloïdale de l'une des phases cristallines suivantes : Gyrolite, Tobermorite, Xonotlite, Foshagite, Jennite, Afwillite, Hillebrandite ou un mélange d'une ou plusieurs de ces phases cristallines.
- 15 8. Brique de construction selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'agent de germination est une poudre ou une suspension d'oxyde de magnésium, d'aluminium, de baryum, de fer, de sodium, de titane ou d'une zéolithe.
- 20 9. Brique de construction selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ladite brique de construction à structure alvéolaire est une brique en terre cuite.

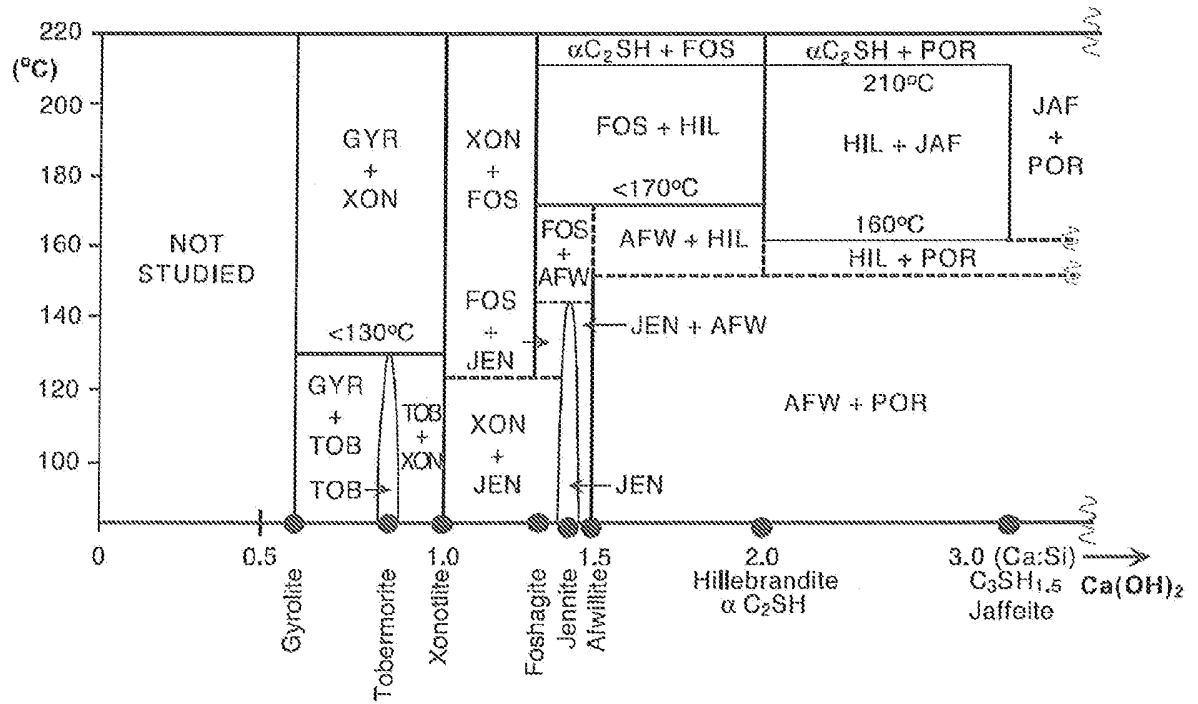


Figure 1

Diffractogramme sans agent de germination

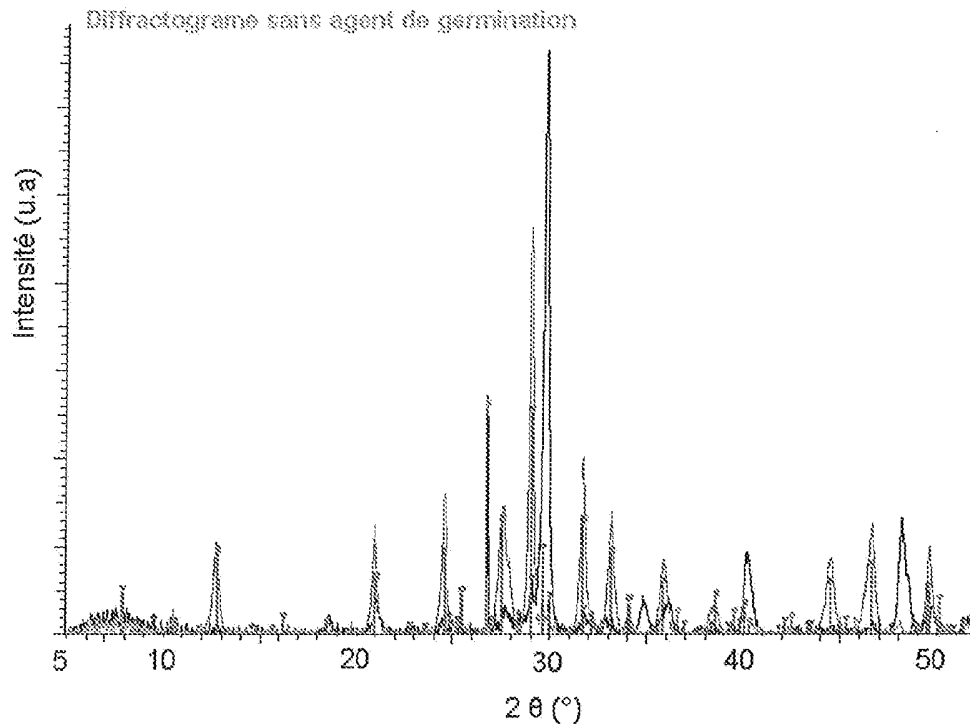


Figure 2

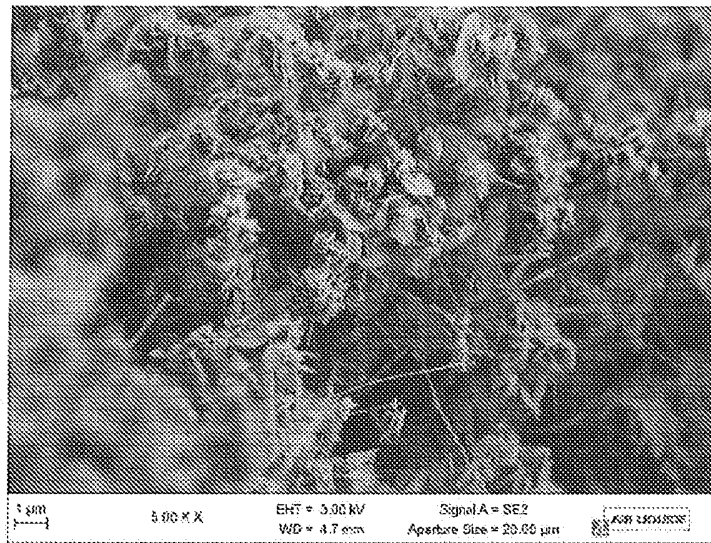


Figure 3

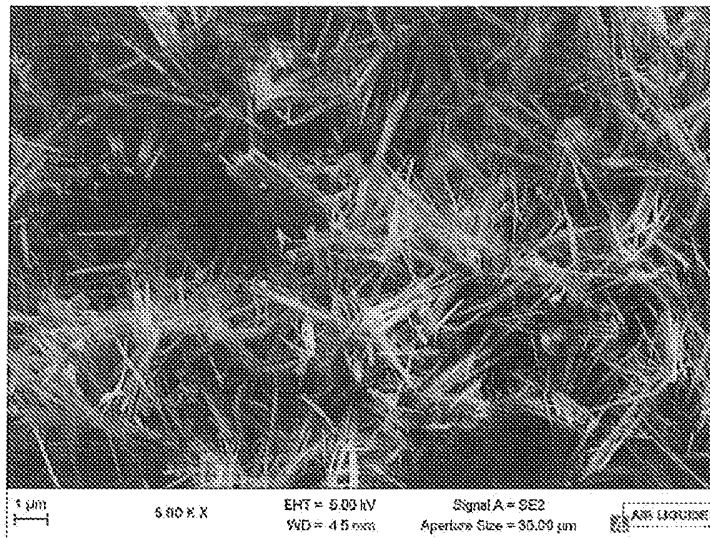


Figure 4

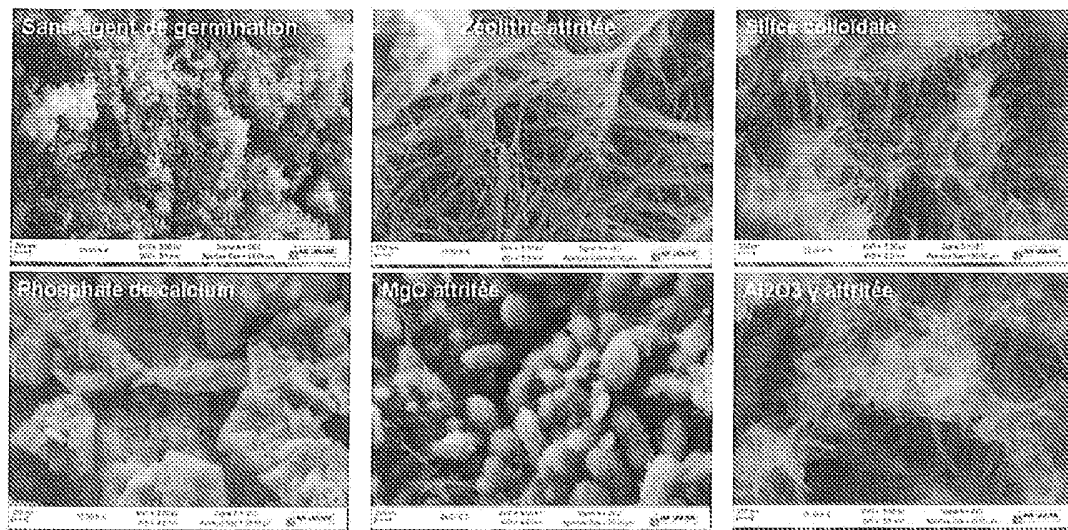


Figure 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2012/052886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B2/10 C04B22/00 C04B28/18 E04C1/40 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 E04C		
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) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2007 027653 A1 (PUCKELWALDT HORST [DE]) 18 December 2008 (2008-12-18) paragraphs [0004] - [0017] -----	1-9
Y	JP 2003 160371 A (MITSUBISHI SHOJI CONSTRUCTION) 3 June 2003 (2003-06-03) paragraphs [0001], [0006] - [0011]; claim 21 -----	1-9
Y	FR 2 927 623 A1 (IMERYS TC SOC PAR ACTIONS SIMP [FR] IMERYS TC [FR]) 21 August 2009 (2009-08-21) cited in the application abstract -----	1-9
A	JP 7 025681 A (ASAHI CHEMICAL IND) 27 January 1995 (1995-01-27) the whole document -----	1-9
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"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 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 13 March 2013		Date of mailing of the international search report 26/03/2013
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 Bonneau, Sébastien

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052886

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101 597 935 A (ZHENJIANG SHENGHUA FLYASH EXPL [CN] ZHENJIANG SHENGHUA FLYASH EXPLOIT) 9 December 2009 (2009-12-09) the whole document -----	1-9
A	DE 10 2005 005258 A1 (XELLA DAEMMSYSTEME GMBH [DE]) 17 August 2006 (2006-08-17) the whole document -----	1-9
A	EP 2 354 109 A2 (VEIT DENNERT KG BAUSTOFFBETR E [DE]) 10 August 2011 (2011-08-10) the whole document -----	1-9
A	WO 2011/015751 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; DEL-GALLO PASCAL [FR]; BERTAIL CAROLINE [FR]; CANTON) 10 February 2011 (2011-02-10) the whole document -----	1-9
A	WO 98/02391 A1 (CHEMICAL LIME LTD [US]) 22 January 1998 (1998-01-22) page 2, lines 4-14 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052886

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102007027653 A1	18-12-2008	AU 2008261269 A1 CN 101772471 A DE 102007027653 A1 EA 201000026 A1 EP 2164818 A2 US 2010180797 A1 WO 2008151825 A2	18-12-2008 07-07-2010 18-12-2008 30-08-2010 24-03-2010 22-07-2010 18-12-2008

JP 2003160371 A	03-06-2003	JP 4001478 B2 JP 2003160371 A	31-10-2007 03-06-2003

FR 2927623 A1	21-08-2009	EP 2093201 A2 FR 2927623 A1	26-08-2009 21-08-2009

JP 7025681 A	27-01-1995	JP 3359699 B2 JP 7025681 A	24-12-2002 27-01-1995

CN 101597935 A	09-12-2009	NONE	

DE 102005005258 A1	17-08-2006	NONE	

EP 2354109 A2	10-08-2011	DE 102010005361 A1 EP 2354109 A2	28-07-2011 10-08-2011

WO 2011015751 A1	10-02-2011	CA 2767774 A1 CN 102471158 A EP 2462077 A1 FR 2948884 A1 WO 2011015751 A1	10-02-2011 23-05-2012 13-06-2012 11-02-2011 10-02-2011

WO 9802391 A1	22-01-1998	EP 0912456 A1 US 6395205 B1 WO 9802391 A1	06-05-1999 28-05-2002 22-01-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052886

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C04B2/10 C04B22/00 C04B28/18 E04C1/40 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C04B E04C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 10 2007 027653 A1 (PUCKELWALDT HORST [DE]) 18 décembre 2008 (2008-12-18) alinéas [0004] - [0017]	1-9
Y	JP 2003 160371 A (MITSUBISHI SHOJI CONSTRUCTION) 3 juin 2003 (2003-06-03) alinéas [0001], [0006] - [0011]; revendication 21	1-9
Y	FR 2 927 623 A1 (IMERYS TC SOC PAR ACTIONS SIMP [FR] IMERYS TC [FR]) 21 août 2009 (2009-08-21) cité dans la demande abrégé	1-9
A	JP 7 025681 A (ASAHI CHEMICAL IND) 27 janvier 1995 (1995-01-27) le document en entier	1-9
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 mars 2013		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/03/2013
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Bonneau, Sébastien

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2012/052886

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CN 101 597 935 A (ZHENJIANG SHENGHUA FLYASH EXPL [CN] ZHENJIANG SHENGHUA FLYASH EXPLOIT) 9 décembre 2009 (2009-12-09) le document en entier -----	1-9
A	DE 10 2005 005258 A1 (XELLA DAEMMSYSTEME GMBH [DE]) 17 août 2006 (2006-08-17) le document en entier -----	1-9
A	EP 2 354 109 A2 (VEIT DENNERT KG BAUSTOFFBETR E [DE]) 10 août 2011 (2011-08-10) le document en entier -----	1-9
A	WO 2011/015751 A1 (AIR LIQUIDE [FR]; DEL-GALLO PASCAL [FR]; BERTAIL CAROLINE [FR]; CANTON) 10 février 2011 (2011-02-10) le document en entier -----	1-9
A	WO 98/02391 A1 (CHEMICAL LIME LTD [US]) 22 janvier 1998 (1998-01-22) page 2, ligne 4-14 -----	1-9

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052886

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 102007027653 A1	18-12-2008	AU 2008261269 A1 CN 101772471 A DE 102007027653 A1 EA 201000026 A1 EP 2164818 A2 US 2010180797 A1 WO 2008151825 A2	18-12-2008 07-07-2010 18-12-2008 30-08-2010 24-03-2010 22-07-2010 18-12-2008
-----	-----	-----	-----
JP 2003160371 A	03-06-2003	JP 4001478 B2 JP 2003160371 A	31-10-2007 03-06-2003
-----	-----	-----	-----
FR 2927623 A1	21-08-2009	EP 2093201 A2 FR 2927623 A1	26-08-2009 21-08-2009
-----	-----	-----	-----
JP 7025681 A	27-01-1995	JP 3359699 B2 JP 7025681 A	24-12-2002 27-01-1995
-----	-----	-----	-----
CN 101597935 A	09-12-2009	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
DE 102005005258 A1	17-08-2006	AUCUN	
-----	-----	-----	-----
EP 2354109 A2	10-08-2011	DE 102010005361 A1 EP 2354109 A2	28-07-2011 10-08-2011
-----	-----	-----	-----
WO 2011015751 A1	10-02-2011	CA 2767774 A1 CN 102471158 A EP 2462077 A1 FR 2948884 A1 WO 2011015751 A1	10-02-2011 23-05-2012 13-06-2012 11-02-2011 10-02-2011
-----	-----	-----	-----
WO 9802391 A1	22-01-1998	EP 0912456 A1 US 6395205 B1 WO 9802391 A1	06-05-1999 28-05-2002 22-01-1998
-----	-----	-----	-----