

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 052**

21 Número de solicitud: 201590039

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

16.12.2013

30 Prioridad:

18.12.2012 FR 1262227

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.09.2015

71 Solicitantes:

**CIMENTS FRANCAIS (100.0%)
Tour Ariane - Quartier Villon 5, Place de la
Pyramide
92800 Puteaux FR**

72 Inventor/es:

**GRELAUD, Jean-pierre;
LE ROLLAND, Bruno y
SOTH, Ratana**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **Acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos y composición de cemento que contiene dicho acelerador**

57 Resumen:

Acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos que comprende el siguiente contenido en peso:

-25 a 35% de al menos un clinker sulfo-aluminoso,
-45 a 55% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4g l^{-1} en agua a 20°C y
-10 a 20% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4g l^{-1} en agua a 20°C ,
conteniendo dicho clinker compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio. La composición de cemento que contiene dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento se puede usar a temperaturas de 5°C a 35°C y para obtener un hormigón proyectado o un mortero de sellado o de calado con mejor resistencia mecánica a la compresión.
SERS.

ES 2 546 052 A2

DESCRIPCIÓN

Acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos y composición de cemento que contiene dicho acelerador

5

La presente invención tiene por objeto un acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerante hidráulico, las composiciones de cementos que contienen dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerante hidráulico, así como sus utilidades, en particular, en hormigones proyectados o morteros de sellado y de calado.

10 El hormigón proyectado es un producto transportado a una gran velocidad por aire comprimido a través de un tubo y proyectado en una superficie o un soporte al cual debe adherir. Las composiciones de hormigón proyectado permiten aplicar una capa de aglomerante hidráulico sobre soportes que presentan una inclinación, bóvedas o voladizos. A título de ejemplo se puede citar, en particular, todas las paredes de galerías subterráneas
15 o de túneles. Estas composiciones deben ser suficientemente fluidas para ser bombeables, y también suficientemente firmes para adherirse a la pared sobre la cual se proyectan sin fluir a lo largo de ésta.

Además de estas dificultades, el experto en la técnica debe también tener en cuenta otros factores, tales como la temperatura del medio, que puede variar en función del lugar y el
20 momento de aplicación del hormigón proyectado. La temperatura del medio influye mucho sobre las resistencias del hormigón a corto y largo plazo. Si el medio es demasiado frío el hormigón no presentará resistencias mecánicas satisfactorias a corto plazo. Si el medio es demasiado caliente la resistencia mecánica a largo plazo será inferior a lo que se puede esperar normalmente.

25 Los morteros de sellado y de calado permiten fijar barras de anclaje en obras en hormigón muy solicitadas, gracias a unas resistencias al arrancamiento muy elevadas. Se pueden utilizar cualquiera que sea la configuración de la obra (techo, pared y suelo). Se presentan generalmente en forma de "premezcla" lista para el uso (mezcla de aglomerantes, arenas y adyuvantes) y se emplean después de amasado con agua bien sea manualmente o bien
30 mecánicamente (por bombeo). Al contrario que los morteros de sellado, los morteros de calado son fluidos, aseguran un relleno fácil de las cavidades, tal como para el calado de máquinas pesadas o de fuertes vibraciones (turbinas, máquinas herramientas, centrifugadoras...) creando un soporte homogéneo, uniforme y resistente.

En estas aplicaciones (sellado o calado), la resistencia a temprana edad es indispensable
35 para responder a los plazos cortos impuestos por este tipo de trabajos. Se pueden obtener utilizando como aglomerante un cemento Portland de clase R (de endurecimiento rápido);

pero a menudo se requieren resistencias mecánicas muy elevadas a corto plazo, y no se pueden obtener sino por la utilización de cementos especiales de tipo aluminoso o sulfo-aluminoso. Estos aglomerantes especiales ofrecen por otra parte la ventaja, cuando se formulan juiciosamente, de conducir a la obtención de retirada reducida o incluso compensada, propiedad buscada en este tipo de aplicación.

Además, la temperatura del medio circundante tiene también una influencia sobre las resistencias mecánicas a corto plazo y a largo plazo de las composiciones de mortero de sellado y de calado.

El experto en la técnica debe disponer de una composición que puede seguir siendo fluida y manipulable durante un período más o menos largo, pero que evoluciona hacia una consistencia más firme o hacer fraguar rápidamente a partir del momento en que se aplica. Esta última dificultad puede ser satisfecha por la adición de un acelerador de fraguado y de endurecimiento a la composición. A título de aceleradores de fraguado y de endurecimiento conocidos por el experto en la técnica citaremos, en particular, las sales de nitratos, las sales de cloro, los alcanolaminas, los formaldehídos, los tiocianatos, las suspensiones coloidales de sílice o los aluminatos alcalinos.

Sin embargo, estos aceleradores de fraguado o de endurecimiento pueden alterar las características mecánicas de resistencia a largo plazo, y sobre todo no permiten obtener a muy corto plazo (3 horas) tales resistencias mecánicas suficientemente elevadas, sobre todo a baja temperatura, tales como a temperaturas inferiores a 10°C, o incluso del orden de 5°C. El uso de los cementos o clinker aluminosos y sulfo-aluminosos como aceleradores de fraguado y de endurecimiento se conoce también por el experto en la técnica.

Sin embargo, el empleo de aceleradores de fraguado o de endurecimiento tales como los cementos o clinker aluminosos y sulfo-aluminosos es delicado. En efecto, cualquier modificación o error de dosificación en la combinación de este tipo de acelerador con un aglomerante hidráulico (cemento Portland) puede, en función de la temperatura del medio, inhibir o acelerar las reacciones de hidratación de este aglomerante, volviendo difícilmente controlables los resultados mecánicos del conjunto aglomerante hidráulico/acelerador.

Globalmente, estos aceleradores de fraguado y de endurecimiento se conocen por sus acciones a temperaturas corrientes (alrededor de 20°C), pero no se adaptan inevitablemente a un uso en condiciones de temperaturas más “extremas”.

Existe una necesidad, para el experto en la técnica que desea emplear composiciones de aglomerantes hidráulicos a temperaturas altas o bajas (de + 5°C a + 35°C), y que desea obtener resistencias satisfactorias a corto y largo plazo (superiores a 0,4 MPa, a las 3 horas; y superiores a 30 MPa, a 28 días), de disponer de un acelerador de fraguado y de endurecimiento que no pone en peligro la integridad de la estructura a largo plazo.

Un objetivo de la presente invención es por lo tanto proponer un acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos que atenúan los inconvenientes antes citados.

Otro objetivo de la presente invención es proponer un acelerador de fraguado y de endurecimiento para composiciones de cementos adaptadas para el empleo de morteros de sellado, de morteros de calado, o de hormigones proyectados, y más concretamente adaptadas para la aplicación a bajas o elevadas temperaturas, requiriendo una resistencia mecánica a la compresión (R_c) elevada a corto plazo conservando al mismo tiempo una buena resistencia mecánica a la compresión (R_c) a largo plazo.

La presente invención permite responder a estos distintos objetivos gracias a un acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos que incluyen las siguientes proporciones en masa:

25 a 35% de al menos un clinker sulfo-aluminoso,

de 45 a 55% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L⁻¹ en agua a 20°C, y

- de 10 a 20% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L⁻¹ en agua a 20°C,

Conteniendo dicho clinker compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio.

En la presente invención las solubilidades se consideran en el agua pura a una temperatura de 20°C.

Las fases mineralógicas se indican por su nombre usual seguido de su notación química del cemento. Los compuestos primarios están representados en la notación química del cemento por: C para CaO, S para SiO₂, A para Al₂O₃ y para SO₃, H para H₂O; esta notación se utiliza en el conjunto del presente texto.

En el marco de la presente invención, el acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos está destinado a ser añadido a un aglomerante hidráulico para formar una composición de cemento.

Por "aglomerante hidráulico", se entiende un aglomerante hidráulico en el sentido de la norma EN 197-1, y, en particular, la definición del párrafo 4: de "material mineral finamente molido que, amasado con agua forma una pasta que hace fraguar y endurece a continuación de reacciones y de procesos de hidratación y que, después de endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad propia bajo el agua."

Por "finamente molido", se entiende una finura Blaine de aproximadamente 2500 a 5000 cm²/g.

Por "compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio", se designa a cualquier fase mineralógica que resulta de la combinación de alúmina (de fórmula química Al₂O₃, o "A" en notación química del cemento), y de óxido de calcio (de fórmula química CaO, o "C" en

notación química del cemento) con otras especies minerales tales como, por ejemplo, los sulfatos (de fórmula química SO_3 , o “\$” en notación química del cemento), el óxido de hierro (de fórmula química Fe_2O_3 , o “F” en notación química del cemento) o el flúor.

El clinker sulfo-aluminoso se puede mezclar con un clinker aluminoso, un clinker sulfobelítico, y/o un clinker fluoroaluminosos.

Por “sulfo-aluminoso”, se designa a cualquier material resultante de la cocción a una temperatura comprendida entre 900°C y 1350°C de mezclas que contienen al menos una fuente de cal, al menos una fuente de alúmina y al menos una fuente de sulfatos. El clinker sulfo-aluminoso que puede formar parte del acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos según la presente invención contiene un contenido en Yeelimita (de fórmula química $4\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ o C4A3\$ en notación química del cemento) superior a 30% en peso, preferentemente comprendido entre 50 y 70% en peso. El contenido en Belita (de fórmula química $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ o C2S en notación química del cemento) de dicho clinker sulfo-aluminoso es ventajosamente tal que la relación en masa entre la Yeelimita y la Belita es superior o igual a 1, 5.

Por “sulfobelíticos”, se designa a cualquier material resultante de la cocción a una temperatura comprendida entre 900°C y 1350°C de mezclas que contienen al menos una fuente de cal, al menos una fuente de alúmina y al menos una fuente de sulfatos. El clinker sulfobelítico que puede formar parte del acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos según la presente invención contiene un contenido en Yeelimita (de fórmula química $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ o C4A3\$ en notación química del cemento) superior a 30% en peso, preferentemente comprendido entre 50 y 60% en peso. El contenido en Belita de dicho clinker sulfobelítico es superior ventajosamente a 20% en peso, tal que la relación en masa entre la Yeelimita y la Belita es inferior a 1, 5.

Por “fluoroaluminoso”, se designa el producto resultante de la cocción a alta temperatura (generalmente a $1250\text{-}1350^\circ\text{C}$) de un crudo Portland que contiene fluorina CaF_2 en cantidad tal que el clinker resultante contiene al menos 15% de fluoroaluminato de calcio $\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2$. La finura Blaine de estos clinker sulfo-aluminosos, sulfobelíticos o fluoroaluminosos es de aproximadamente 2500 a $5000 \text{ cm}^2/\text{g}$.

Ventajosamente, dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio contenidos en dicho clinker, se seleccionan entre la Yeelimita (C4A3\$), la Mayenita (C12A7), el mono aluminato de calcio (CA), el aluminoferrita tetracálcico (C4AF), el aluminato tricálcico (C3A), o una combinación de varios de estos compuestos, preferentemente una combinación de Yeelimita y de uno o varios compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio.

Ventajosamente, la masa total de dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio contenidos en el clinker, representa más de 30% en masa de la masa total del clinker,

en particular, más de 50% en masa, es decir, que el clinker según la presente invención contiene fases mineralógicas de tipo aluminato y que la suma de estas fases representa, ventajosamente, al menos la mitad de la masa del clinker.

De manera preferida, un compuesto mineralógico de tipo aluminato de calcio está mayoritariamente presente en el conjunto de dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio contenidos en el clinker, y representa más de 30% en masa de la masa total de clinker, en particular, más de 50% en masa. Muy preferentemente, esta fase mineralógica de tipo aluminato mayoritario es la Yeelimita (C4A3\$).

Por “fuente de sulfatos”, se designa a una sustancia en el origen de la disolución de iones sulfatos. Las fuentes de sulfatos más evidentes son las sales de sulfatos, el yeso, el barro u otros subproductos industriales ricos en sulfatos (por ejemplo el yeso fosforado y el titanoyeso). Las fuentes de sulfatos se pueden utilizar en mezcla. Estos productos están raramente disponibles en cantidades industriales con una gran pureza, su coste sería prohibitivo. Conviene, por lo tanto, considerar mezclas de productos que pueden eventualmente contener impurezas. En este caso, el experto en la técnica adaptará las cantidades deseadas de las fuentes de sulfatos razonando sobre el número de moles de sulfato (expresada en SO_3 “\$” en notación química del cemento).

En la presente invención la solubilidad de una fuente de sulfatos se asimila a la solubilidad de los iones sulfatos que contiene. Es decir, para determinar la solubilidad de una fuente de sulfatos no pura, se considera la solubilidad de la principal especie de iones sulfatos que componen esta fuente.

Se constató de manera sorprendente que la presencia de estas dos fuentes de sulfato es indispensable para obtener los resultados de resistencias deseadas para las composiciones de cementos.

Más concretamente, se constató que cada uno de los dos tipos de fuentes de sulfato parece tener un papel importante en etapas diferentes de la formación de los hidratos.

La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4g.L^{-1} asegura la formación de la etringita que participa en el desarrollo de las resistencias del material a corto plazo. La etringita se forma a partir de las fases aluminatos procedentes a la vez del aglomerante hidráulico y del clinker.

La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4g.L^{-1} , permite asegurar que el agua de amasado contiene suficientemente iones sulfatos disponibles para formar todo la etringita posible en función de las fases en presencia.

El objetivo consiste en asegurar que no hay formación de monosulfoaluminato de calcio hidratado (AFm o C3AC\$H12 en notación química del cemento). En efecto, una carencia en sulfatos implica la formación de monosulfoaluminato de calcio hidratado por descomposición

de la etringita. Este monosulfoaluminato de calcio hidratado, muy inestable, no permite controlar la resistencia de la matriz de cemento. Además, una exposición a una fuente de sulfatos en solución en el agua después de la etapa de endurecimiento, causaría una reacción de formación de etringita denominada “diferida” a partir del monosulfoaluminato de calcio hidratado. La formación de etringita diferida se acompaña de un inflado y puede provocar la expansión, escamado, incluso explosiones de estructura.

La presencia de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4g.L^{-1} permite asegurar una liberación prolongada de sulfatos en el seno de la matriz de cemento a lo largo de la maduración. Permite, en particular, asegurar que las reacciones de hidratación que tienen lugar a largo plazo no vienen a modificar las especies formadas rápidamente al principio del fraguado (por ejemplo, una conversión de la etringita en monosulfoaluminato de calcio hidratado).

De manera clásica, se añaden sulfatos de calcio, en particular, yeso o anhidrita, al clinker tipo Portland durante su fabricación para constituir un aglomerante hidráulico. Por ejemplo, estas adiciones de yeso hasta un máximo de 3 a 8% (en porcentaje en masa, adición de yeso puro) se realizan con el fin de regular el fraguado y, en particular, evitar los fenómenos de fraguado tipo “flash” del cemento Portland.

Durante los ensayos, se constató que la fuente de sulfatos molidos con el clinker Portland no permite por sí sola responder a la problemática de obtención de resistencias mecánicas suficientes a corto y largo plazo en una amplia gama de temperaturas (véase más adelante los ejemplos comparativos).

Ventajosamente, dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4g.L^{-1} se elige entre el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (CaSO_4), o una mezcla de éstos. A título indicativo la solubilidad del yeso es de $2,4\text{g.L}^{-1}$, y la de la anhidrita es de $2,1\text{g.L}^{-1}$, en agua pura, a 20°C .

Es posible que el clinker contenga sulfatos de calcio que tiene una solubilidad inferior a 4g.L^{-1} (sulfatos residuales), estos sulfatos residuales en concentraciones siempre inferiores a 10%, y muy a menudo inferiores a 5% en masa, proceden de la cocción del crudo de cemento. Este contenido en sulfatos de calcio residual no es suficiente para el empleo de la presente invención. Cualquiera que sea el contenido en sulfato residual, es necesario añadir otra fuente de sulfato que tiene una solubilidad inferior a 4g/L .

Ventajosamente, dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4g.L^{-1} se elige entre el sulfato de aluminio dodeca a octadeca-hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12$ a $18\text{H}_2\text{O}$), de sulfato de hierro tetra a hepta-hidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4$ a $7\text{H}_2\text{O}$), de yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), o una mezcla de éstos. A título indicativo, la solubilidad del sulfato de hierro $7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de 300g.L^{-1} , la solubilidad del sulfato de aluminio $14\text{-}16 \cdot \text{H}_2\text{O}$ es de 364g.L^{-1} ,

y la del hemihidrato (yeso) es de $8,5 \text{ g.L}^{-1}$, en agua pura, a 20°C .

La característica que permite distinguir las dos fuentes de sulfatos es en realidad la cinética de disolución. Pero esta característica es difícil de determinar *a priori* ya que depende de múltiples parámetros. En realidad, se debe determinar experimentalmente para cada sulfato en cuestión en función de numerosas condiciones tales como: la temperatura, la salinidad del medio (naturaleza y concentración de los iones presentes), el pH, etc. Otras características tales como la finura de molienda de la fuente de sulfatos, y su grado de cristalización, influyen también de manera significativa sobre la cinética de disolución. En la práctica, es más fácil considerar la solubilidad de las especies en el agua a una temperatura dada. Estas características se conocen bien por el experto en la técnica (CRC Handbook of Chemistry and Physics (92nd edition), William M. Haynes, Editions: CRC Press/Taylor and Francis).

Se ha observado que la solubilidad permite estimar la cinética de disolución de una especie sin recurrir a largas experimentaciones. Errores de estimación son posibles pero este criterio tiene la ventaja de ser simple de emplear y de permitir una primera selección que podrá ser completada por ensayos de cinética de disolución precisa en caso necesario.

La presente invención se puede emplear con una combinación de varios clinker. No obstante, por razones de simplicidad de empleo, se prefiere realizar la presente invención con un único clinker (clinker sulfo-aluminoso) que contiene compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio. Muy preferentemente dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos sólo contiene, por lo tanto un único clinker.

Muy preferentemente dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos comprende una única fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} .

Muy preferentemente dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos incluye una única fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} .

Según un modo de realización preferido de la invención, dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos comprende un único clinker (clinker sulfo-aluminoso), una única fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} y una única fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} .

Es evidente para el experto en la técnica que el modo de realización de la presente invención más simple es la combinación de tres fuentes que corresponden cada una respectivamente al clinker y a los dos sulfatos con el fin de obtener la mezcla ternaria del acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos según la invención. Sin embargo modos de realización más complejos con uno, dos, o tres fuentes compuestas, es decir, constituidas por una mezcla, son también posibles para emplear la

presente invención.

La presente invención se distingue de las composiciones que pueden existir en el estado de la técnica anterior por un “sobre-sulfatado” de la composición de cemento. Cualquiera que sea la cantidad de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} contenue en el aglomerante hidráulico al cual se añade el acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos, la presente invención incluye una adición suplementaria de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} .

Así la composición de cemento objeto de la invención no puede nunca corresponder a la simple mezcla de un aglutinante hidráulico (por ejemplo del cemento Portland) con un clinker (un clinker sulfo-aluminoso) y una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} (por ejemplo de sulfato de aluminio), aunque el aglomerante hidráulico o el clinker contuviera cantidades importantes de fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} .

Más concretamente, el acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos es caracterizado por una proporción superior a 5% de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , dicha cantidad de 5% no tiene en cuenta la masa de la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} eventualmente ser contenida en dicho clinker, y pudiendo proceder de la cocción del crudo de cemento.

Los contenidos en sulfatos de calcio de los aglomerantes hidráulicos y de los clinkeres son informaciones propias de cada producto y se proporcionan por los productores. En caso de ausencia de tales datos o duda sobre el contenido exacto, estos valores pueden venir determinados por ejemplo por análisis por difracción de rayos X con cuantificación de las fases por el método de Rietveld.

Especialmente, dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos es caracterizado por una proporción superior a 5% de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , y esto cualquiera que sea la masa de la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} pudiendo ser contenida en dicho aglomerante hidráulico.

De manera ventajosa, en un acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos particular de la presente invención, la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 0,3 y 55, preferentemente entre 0,4 y 12.

De manera ventajosa también, en un acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos particular, la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} , y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 0,15 y 27, preferentemente entre 0,3 y 10.

Los ensayos realizados pusieron de manifiesto que las relaciones molares previamente mencionadas entre:

- por una parte, las fuentes de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , incluso las presentes en el clinker, y el contenido en compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio presentes en el clinker, y

- por otra parte, las fuentes de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} , y el contenido en compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio presentes en el clinker, permiten obtener elevadas resistencias mecánicas a corto y largo plazo en una amplia gama de temperatura que puede ir de $+5^{\circ}\text{C}$ a $+35^{\circ}\text{C}$ aproximadamente.

Es importante tener en cuenta que estas relaciones molares se refieren al acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos y no a la composición de cemento que contiene dicho acelerador. Presentado diferentemente, la cantidad de las fuentes de sulfatos que tiene una solubilidad inferior o superior a 4 g.L^{-1} , que están eventualmente presentes en el aglomerante hidráulico no tienen influencia sobre las relaciones molares previamente mencionadas.

Ventajosamente, la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 1, 5 y 12.

Preferentemente, la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 1, 8 y 8.

Muy preferentemente, el acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos según la presente invención se caracteriza porque

- dicho clinker, es un clinker sulfo-aluminoso que contiene más de un 30% en masa de Yeelimita, preferentemente de 50% a 70% en masa de Yeelimita, y

- dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} es de sulfato de aluminio, y

- dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} es de yeso o de anhidrita.

La presente invención tiene también por objeto una composición de cemento que contiene un aglomerante hidráulico, un acelerador de fraguado y de endurecimiento tal como se describe anterior, y eventualmente agua.

La composición de cemento, según la presente invención, puede también contener además del acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos, y de aglomerante hidráulico: rellenos, adiciones, adyuvantes, aditivos o una combinación de éstos. La presente invención utiliza el término "un" aglomerante hidráulico, pero es evidente

para el experto en la técnica que una combinación de distintos aglomerantes conocidos, por ejemplo de dos cementos de tipo Portland diferentes, pueden ejercer la misma función sin modificar sustancialmente las características de la presente invención.

Por “rellenos”, se designa a un material mineral finamente molido del cual 85% de sus elementos tienen un diámetro inferior a 80 μm . Los rellenos son utilizados para optimizar la compactibilidad por relleno de los huecos.

Por “aditivo”, se designa un material mineral finamente molido que tiene, o no, un efecto puzolánico. El término “efecto puzolánico” designa aquí una contribución al desarrollo de las resistencias mecánicas. Las adiciones en general se muelen finamente y tienen un diámetro inferior a 400 μm , en particular, inferiores a 150 μm . Las adiciones se pueden moler separadamente de los aglomerantes hidráulicos o molidos junto con éstos.

Entre los rellenos y adiciones que tienen un efecto puzolánico, se pueden citar: las escorias de alto horno, las cenizas volantes y los humos de sílice. Entre los rellenos y adiciones que no tienen efecto puzolánico, se pueden citar: los rellenos calcáreos y los rellenos silíceos.

Por “adyuvante”, se designa una sustancia en el sentido de la norma EN 206.1, y, en particular, la definición del párrafo 3.1.22: un producto añadido al hormigón durante el proceso de mezcla, en pequeñas cantidades con respecto a la masa de cemento, para modificar las propiedades del hormigón fresco o endurecido.

Por “adición”, se designan sustancias o materiales que se pueden añadir a la composición de cemento, pero que no son adiciones, rellenos o adyuvantes tales como se describen en el presente texto. Como ejemplo de adición se pueden citar: las fibras que sirven para reforzar a estructura (metálicas, orgánicas, minerales), los óxidos que confieren propiedades foto-catalíticas (TiO_2), las partículas pesadas que permiten aislar radiaciones (partículas de minerales, en particular, de Hierro), las partículas conductoras de la electricidad que permiten blindar construcciones contra las radiaciones electromagnéticas ofreciendo jaulas de Faraday (tal como el grafito), partículas conductoras térmicas (metales), partículas de cambios de fase (PCM: “fase cambio materiales”) para almacenar la energía calorífica en una estructura, o las partículas ligeras que mejoran el aislamiento térmico y acústico (partículas orgánicas tal como el poliestireno o minerales tales como la vermiculita, la perlita, los silico-aluminatos o vidrios fundidos y soplados).

Preferentemente, dicho aglomerante hidráulico es un aglomerante de tipo Portland, elegido entre los CEM I, II, III, IV o V, preferentemente un CEM I, más concretamente CEM I PM ES. Por “PM ES” designa un aglomerante que tiene un bajo contenido en aluminato tricálcico (C_3A), en particular, a lo sumo 5%, de acuerdo con las normas NF P 15-317 y NF P 15-319.

Preferentemente, la cantidad total de SO_3 , que procede de dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , contenida en dicha composición de cemento, es

estrictamente superior a 5% de la masa total de dicha composición de cemento.

En este modo preferido la composición de cemento según la presente invención contiene más fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , que lo que es posible obtener por la utilización de un aglomerante hidráulico sulfatado al máximo de las posibilidades de la norma. La norma EN 197-1 (párrafo 9.2.3) impone una cantidad máxima de SO_3 que varía de 4 a 5% (en masa) en función del tipo de cemento.

En un modo de realización particular de la presente invención, la relación en masa entre dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento y dicho aglomerante hidráulico es de 0,1 a 0,2; preferentemente de 0,14 a 0,18, preferentemente aún de 0,15 a 0,17.

Si esta relación en masa es inferior a 0,1, es probable que las resistencias desarrolladas a corto plazo, y en condiciones de temperaturas bajas, no sean suficientes.

Si esta relación en masa es superior a 0,2, es probable que las resistencias desarrolladas a largo plazo, y en elevadas condiciones de temperaturas, no sean suficientes.

Preferentemente, la relación en masa entre dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos y dicho aglomerante hidráulico es de aproximadamente 0,16.

Ventajosamente, se emplea la composición de cemento definida anteriormente en una gama de temperatura comprendida entre 5°C y 35°C aproximadamente.

En un modo de realización particular, dicha composición de cemento según la invención contiene, además de dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos y de dicho aglomerante hidráulico, uno o varios adyuvantes, en particular, superplastificantes, retardadores de fraguado; también, en particular, uno o varios adyuvantes elegidos entre los plastificantes, otros aceleradores de fraguado que los de la presente invención (por ejemplo los nitratos, los tiocianatos y/o los cloruros), otros aceleradores de endurecimiento que los de la presente invención (en particular, los carbonatos alcalinos), aireantes (en particular, los laurilsulfatos de sodio), agentes anticontracción, los agentes antiburbujeo o antiespuma, impermeabilizantes (por ejemplo el estearato de calcio), los agentes antisedimentación (en particular, las bentonitas, los atapulgitas), los pigmentos coloreados minerales u orgánicos, los látex (en particular, los copolímeros estireno-butadieno o el vinilo acetato-vinilo versatato o el vinilo acetato monómero de acrílico), y los modificadores de reología (en particular, los polisacáridos modificados o no modificados, preferentemente las gomas diutanos, las gomas xantana, las gomas gelanas, las gomas welan; y, en particular, retenedores de agua, preferentemente los éteres de almidón, los éteres de celulosa).

Ventajosamente, dicha composición de cemento contiene, además de dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento y de dicho aglomerante hidráulico un adyuvante

superplastificante, en particular, un policarboxilato.

Ventajosamente, dicha composición de cemento contiene, además de dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento y de dicho aglomerante hidráulico, un adyuvante retardador de fraguado, en particular, un ácido policarboxílico, preferentemente el ácido tartárico o el ácido cítrico. Paradójicamente los adyuvantes retardadores de fraguado pueden presentar un interés en el marco de la presente invención, en particular, en el marco de la aplicación de hormigones proyectados por vía húmeda. En efecto, este tipo de aplicación demanda un control preciso del plazo de fraguado con el fin de evitar cualquier fraguado de la mezcla de aglomerante en los dispositivos de bombeo y de proyección.

La presente invención se refiere también a la utilización de composiciones de cementos citadas más arriba que contienen dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos en un hormigón, en particular, de un hormigón proyectado, un mortero, en particular, un mortero de sellado o de calado, un revestimiento, una lechada o una pasta de cemento.

Por “lechada” o “pasta de cemento”, se designa la adición de agua a la composición de cemento según la presente invención. La distinción entre estas dos denominaciones está vinculada a la relación en masa entre el agua y el cemento, si la relación es inferior a 0,35 la mezcla se denomina pasta de cemento, si la relación es superior a 0,35 la mezcla se denomina lechada.

Por “revestimiento”, se designan una lechada o una pasta de cemento, al cual se añaden algunos áridos muy finos, es decir, con un diámetro comprendido entre 150 μ m y 1 mm (por ejemplo de rellenos).

Por “mortero”, se designan una lechada o una pasta de cemento, al cual se añaden áridos finos es decir, algunos áridos cuyo diámetro está comprendida entre 150 μ m y 4 mm (por ejemplo arena), y eventualmente áridos muy finos.

Por “hormigón”, se designa un mortero al cual se añaden áridos de mayor tamaño, es decir, áridos cuyo diámetro es superior a 4 mm.

De manera usual los hormigones, morteros, revestimientos, lechada y pastas de cemento son adyuvantes.

El hormigón proyectado y sus aplicaciones son el objeto de la norma NF P 95-102.

Los morteros de sellado se definen por la norma NF en 1504-6.

Los morteros de calado se definen por la norma NF P 18-821.

Ventajosamente, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de cemento tal como de define anteriormente, en mezcla con áridos finos, áridos gruesos de un diámetro máximo inferior a 12 mm, eventualmente áridos muy finos, agua, y eventualmente adyuvantes, para obtener un hormigón proyectado.

Por "arena", se designa una mezcla de áridos constituida de áridos muy finos, o de áridos finos, o de una combinación de áridos finos y muy finos.

Se hace una distinción entre los aceleradores de fraguado y los aceleradores de endurecimiento. Los aceleradores de fraguado actúan sobre un plazo (plazo de 'rigidización' del material), mientras que los aceleradores de endurecimiento actúan sobre las resistencias mecánicas. En consecuencia, los aceleradores de fraguado no permiten por fuerza obtener elevadas resistencias a corto plazo. En el marco de la presente invención conviene disponer de las dos características (fraguado y endurecimiento) para llegar a tal efecto.

Preferentemente, la utilización de la composición de cemento tal como se define anteriormente se caracteriza porque dicho hormigón proyectado presenta un tiempo de fraguado inferior a 5 minutos, en particular, inferior a 1 minuto, preferentemente un tiempo de fraguado casi instantáneo.

El tiempo de fraguado del hormigón proyectado realizado gracias a la composición de cemento según la presente invención es casi instantáneo después de la adición de agua, por eso la aplicación de hormigón proyectado según la presente invención se hace preferentemente por vía seca. Es también posible emplear la invención en el marco de hormigón proyectado por vía húmeda, pero eso implica la adición de un retardador de fraguado (por ejemplo el ácido cítrico o el ácido tartárico).

La vía seca y la vía húmeda difieren esencialmente por el momento en que se añade el agua. La proyección por vía seca se distingue también por la ausencia de amasado propiamente dicho. La mezcla seca previamente homogenizada se suministra a través de un tubo (por aire comprimido), hacia una lanza al cabo de la cual se añade el agua. El caudal de agua es ajustable con el fin de ajustar el contenido en agua del material proyecto. Una prehumidificación del orden de 5% (en masa) se puede añadir aguas arriba para evitar los inconvenientes debidos a las emisiones de polvo durante la proyección.

Ventajosamente, la presente invención se refiere a la utilización de una composición de cemento tal como se define anteriormente, en mezcla con áridos finos, agua, eventualmente con áridos muy finos, y eventualmente con adyuvantes, para obtener un mortero de sellado o de calado.

La distinción entre mortero de sellado y mortero de calado es mantenida y se sitúa en la consistencia del material obtenido. El mortero de calado es caracterizado por una consistencia mucho más fluida que la del mortero de sellado; esta fluidez más elevada se puede obtener aumentando la relación agua/polvo. La consistencia de los morteros se determina según la norma NF en 1015-3. Si la expansión a la mesa de sacudidas es superior a 200 mm, entonces el mortero se califica de fluido (Norma NF en 1015-6 tabla 1). Un mortero de calado tiene una expansión superior a 200 mm. Por el contrario, un mortero

de sellado tiene una expansión inferior o igual a 200 mm.

A título de ejemplo, un mortero de calado que presenta un tiempo de fraguado comprendido entre 1 y 4 horas aproximadamente, se puede preparar a partir de una composición de cemento que contiene de 0,1 a 1% en peso de un adyuvante retardador de fraguado según la invención.

A título de ejemplo también, un mortero de sellado que presenta un tiempo de fraguado comprendido entre 1 y 2 horas aproximadamente, se puede preparar a partir de una composición de cemento que contiene de 0,1 a 1% en peso de un adyuvante retardador de fraguado según la invención.

Entre las múltiples aplicaciones de los morteros de sellado, se puede citar:

- el sellado de postes, vigas, acroteras
- el sellado de puertas, ventanas y de elementos de obra menor
- el sellado de mobiliario urbano, de elementos de señalización
- el sellado de arquetas de registros en carreteras con mucho tráfico con restablecimiento de circulación casi inmediata.

La utilización de un retardador de fraguado es necesaria en este tipo de aplicaciones (calado y sellado) con el fin de poder establecer la composición de cemento antes de su fraguado.

De manera ventajosa, se emplea la utilización de la composición de cemento según la invención en una gama de temperatura comprendida entre 5°C y 35°C aproximadamente.

La presente invención se refiere también a un hormigón o a un mortero que contiene la composición de cemento definida anteriormente, y empleada a temperaturas que van de + 5°C a + 35°C, caracterizado porque presenta una resistencia mecánica a la compresión a 3 horas superior a 0,4 MPa, en particular, 1 MPa, preferentemente 2 MPa, y una resistencia mecánica a la compresión a 28 días superior a 30 MPa.

El valor ventajoso de 0,4 MPa se retiene en el marco de la presente invención para significar que el producto ya superó el final de fraguado y que alcanzó un nivel de endurecimiento suficiente o una estructuración suficiente evitando así que no fluye en el suelo. El producto no es entonces ya "trabajable" sobre su soporte.

I - Materiales y métodos

Normas

La definición del clinker Portland es enseñada por la norma Europea EN 197-1.

Los controles de las características mecánicas de los cementos se realizaron según la norma Europea EN 196 párrafos 1 a 7.

1 – Materiales utilizados

1.1 Áridos

Se utilizaron dos mezclas de áridos 0/8mm de la sociedad SOCLI; ambos se criban y

presentan cuatro fracciones o tramos granulométricos mencionados en la tabla 1 (en % en masa):

	Wasselonne	Cormeilles
Arena 0/0,5	28,88	26,15
Arena 0,5/2,5	16,41	-
Arena 0,5/1,25	-	20,51
Arena 2,5/4	21,88	-
Arena 1,25/3,15	-	19,15
Gravilla 4/8	32,82	34,19

Tabla 1

5 1.2 Cemento/Clinker

Cemento Portland

Se utilizaron cementos tipo CEM I 52,5 N PM ES HRC (bajo contenido en C3A; normas NF P 15.317 y NF P 15.319) procedente de las fábricas de Beaucaire (Calcia), de Gaurain (Calcia), o de St Vigor (Lafarge). Su composición se presenta en la tabla 2 (en % en masa).

10

Fábricas	C3S	C2S	C3A	C4AF	SO3
Beaucaire	75	10	2	14	2,3
Gaurain	55	28	2	12	2,7
St Vigor	55	26	0,5	14,5	2,5

Tabla 2

Clinker sulfo-aluminoso

Se utilizó un clinker sulfo-aluminosos comercializado bajo la denominación Alipre (Italcementi, Guardiaregia, Italia) en todos los siguientes ejemplos, excepto en el ejemplo 9.

15 Este clinker contiene aproximadamente 60% en peso de Yeelimita (sulfoaluminato de calcio: C4A3\$).

Se utilizó también un clinker sulfo-aluminoso experimental que contiene aproximadamente 30% de Yeelimita solamente en el ejemplo 9. Este clinker fue preparado en laboratorio por cocción a alta temperatura de un crudo compuesto, en particular, de caliza, arcilla, bauxita y yeso que son mezclas de distintos óxidos, en particular, CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₃O₂ y SO₃. La técnica de componer un crudo en función de la mineralogía del clinker deseado es muy conocida por el experto en la técnica (Special Inorganic Cement, Ivan Older, 2000, CRC Press). Las principales fases mineralógicas de estos dos clinkers sulfo-aluminosos se presentan en la tabla 3 (en % en masa).

20

	C4A3S	C2S	C\$	C12A7
Alipre	64,2	10,4	2,9	2,4
Clinker experimental	31,6	29	3,2	9,8

Tabla 3

1.3 Adyuvante

Acelerador de fraguado y de endurecimiento según la presente invención.

La formulación del acelerador de fraguado y de endurecimiento comprende sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{ a } 16 \text{ H}_2\text{O}$) (Metausel), anhidrita natural micronizada (sulfato de calcio, Société Mosellanne d'anhydrite), y clinker sulfo-aluminoso de Alipre.

Acelerador de fraguado según el estado de la técnica anterior.

Se utilizó un acelerador de fraguado en polvo, para hormigones proyectados en seco comercializado por la sociedad SIKA (Sigunit 49AF).

10 Superplastificante

El superplastificante utilizado es el Melflux 2651 F (BASF). Se trata de un superplastificante de la familia de los policarboxilatos que se presenta en forma de polvo.

2 - Método

2.1 Proporciones de los constituyentes

15 Áridos

Se ensayaron varias dosificaciones y arenas y áridos: 698, 713, 722 ó 726 kg de arenas y áridos por tonelada de formulación seca.

Cemento Portland: Se utilizaron varias dosificaciones de cemento: 240, 250 ó 260 kg de cemento por tonelada de formulación seca.

20 Acelerador: Las relaciones acelerador/cemento indicadas en las formulaciones son relaciones en masa.

Superplastificante: Algunas formulaciones contienen uno superplastificante. Excepto indicación específica estas formulaciones se dosifican a 0,9% en masa de superplastificante con respecto al cemento.

25 Agua: Se utilizaron dos dosificaciones de agua: $A/C = 0,45$ y $0,385$ (relación en masa Agua/Cemento Portland). Estas dosificaciones corresponden respectivamente a relaciones Agua/Total polvo = $0,12$ y $0,10$. Por total polvo, se designa el conjunto de los constituyentes sólidos de la composición de cemento, es decir, el cemento de tipo Portland, el clinker sulfo-aluminoso, las fuentes de sulfatos y los áridos (arena y gravillas).

30 2.2 Empleo

Se aplicaron los ensayos según el siguiente protocolo:

Preparar 1,8 kg de una mezcla que incluye todos los constituyentes del acelerador de

endurecimiento, el cemento Portland y los áridos y/o arenas.

Introducir esta mezcla en una cuba de amasado de 3 litros, mezclar durante 1 minuto a pequeña velocidad (140 rpm con tren epicicloidal (o planetario) que acciona la pala de mezcla a 1 vuelta/segundo) para asegurar una buena homogeneidad de la mezcla.

- 5 Cubrir la cuba de amasado con una tapa en plástico estanca, luego conservar este conjunto durante 24 horas en un ambiente climático deseado (temperatura, humedad).

Amasar exactamente 1,8 kg de la mezcla con agua a la temperatura deseada, mezclar durante 20 segundos a 280 rpm con tren epicicloidal de 2 vueltas/segundo (Gran Velocidad).

- 10 Se deben a continuación realizar los ensayos de resistencia mecánica sin demora ya que el fraguado se efectúa muy rápidamente.

2.3 Análisis químicos y mineralógicos

Los análisis de las distintas composiciones químicas, en particular, las distintas determinaciones del valor en SO_3 de las fuentes de sulfatos, fueron realizados por espectrometría de fluorescencia de rayos X (Espectrómetro Magix, Panalytical).

- 15 Los análisis mineralógicos referentes a las distintas fases de los clinkerres que constituyen esta aglomerante hidráulico o cemento fueron realizados por difracción de rayos X (DRX), con una cuantificación de las fases mineralógicas por el método de Rietveld (XPERT PRO, Panalytical, programas informáticos EVA y TOPAS).

2.4 Caracterizaciones mecánicas

- 20 Los ensayos de resistencia mecánica a la flexión y a la compresión según la norma EN 196-1, y de densidad en el estado endurecido se han realizado sobre probetas de mortero (dimensiones: 4 cm x 4 cm x 16 cm), a distintas temperaturas:

- se realizan algunas probetas a 5°C y se conservan al aire a 5°C, bajo 90% de H.R. (humedad relativa).

- 25
 - se realizan algunas probetas a 20°C y se conservan al aire a 20°C, bajo 75% de H.R.
 - se realizan algunas probetas a 35°C y se conservan al aire a 35°C, bajo 90% de H.R.

II. Resultados

La composición del acelerador de endurecimiento según la presente invención se expresa en porcentaje en masa de los tres constituyentes: clinker sulfo-aluminoso, fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} (sulfato de aluminio), y fuente de sulfatos que

- 30 tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} (anhidrita natural micronizada).

Las cantidades de cementos Portland y de áridos son expresadas en kg por tonelada de hormigón fresco.

La temperatura indicada es aquella a la cual las muestras se prepararon y las medidas se

- 35 efectúen.

Las resistencias a la compresión (R_c) se expresan en MPa, a 3 horas, 7 días y 28 días,

después del inicio del amasado. El inicio del amasado corresponde al momento del contacto entre el agua y el polvo previamente mezclado en seco.

Ejemplos

Las formulaciones presentadas en los ejemplos 1 a 9 (tablas 2 a 10) dieron muestras “funcionales” (probetas 4 x 4 x 16), es decir, que presentan resistencias a la compresión superiores a 0,4 MPa, a 3 horas, y superiores a 30 MPa, a 28 días, para temperaturas de empleo que va de + 5°C a + 35°C.

Sin embargo, las muestras que contiene un porcentaje en masa en clinker sulfo-aluminoso comprendido entre 25 y 35% del acelerador de fraguado y de endurecimiento según la invención presentan resistencias mecánicas a la compresión (Rc) a 3 horas a 5°C de al menos 1,46 MPa.

El clinker sulfo-aluminosos contiene aproximadamente 60% de Yeelimita C₄A₃\$ y aproximadamente 3% de C\$ (% en masa).

Ejemplo 1: Distintas proporciones de clinker sulfo-aluminoso/Sulfato de aluminio

Formulación nº	1 (comp.)	2	3	11 (comp.)
Cemento CEM I 52,5 N PM ES “HRC” (Gaurin)	260	260	260	260
Arena Wasselone	698	698	698	698
Agua/Cemento:	0,45	0,45	0,45	0,45
Relación Acelerador/Cemento:	0,16	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-aluminoso (%)	55	25	35	65
Sulfato de aluminio (%)	25	55	45	15
Anhidrita (%)	20	20	20	20
C\$/C₄A₃\$ (molar)	2,36	5,18	3,70	1,99
A\$/C₄A₃\$ (molar)	0,76	3,66	2,14	0,38
Temperatura 5°C				
Rc (MPa) 3 horas:	0,87	2,09	1,46	0,72
Rc (MPa) 7 días	33,90	28,66	35,58	31,57
Rc (MPa) 28 días	40,69	32,30	45,20	42,64
Temperatura 35°C				
Rc (MPa) 3 horas:	8,41	5,42	7,19	11,06
Rc (MPa) 7 días	44,68	52,12	50,30	58,09
Rc (MPa) 28 días	55,84		50,58	

Tabla 4

Las composiciones de acelerador utilizadas en las formulaciones 1 (comparativo), 2, 3 y 11 (comparativo) (tabla 4) incluyen un contenido constante de anhidrita micronizada (20%), pero varía en contenido de clinker sulfo-aluminoso (entre 25 y 65%) y en consecuencia en sulfato de aluminio (entre 15 y 55%).

Estas cuatro fórmulas permiten ver que a baja temperatura (5°C) un aumento de la proporción en clinker sulfo-aluminoso en la composición del acelerador es desfavorable para la resistencia mecánica a las 3 horas. Por el contrario, la resistencia mecánica a 3 horas y a 5°C se mejora con un aumento del contenido en sulfato de aluminio en la composición del acelerador.

Ejemplo 2: Distintas fuentes de Áridos y cemento Portland

Formulación nº	3	4	5
Cemento CEM I 52,5 N PM ES "HRC" (Gaurin)	260	260	
Cemento CEM I 52,5 N PM ES "HRC" (St Vigor)			260
Arena Wasselone	698		
Arena Cormeilles		698	698
Agua/Cemento:	0,45	0,45	0,45
Relación Acelerador/Cemento:	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-aluminoso (%)	35	35	35
Sulfato de aluminio (%)	45	45	45
Anhidrita (%)	20	20	20
C₃A/C₄A₃S (molar)	3,70	3,70	3,70
A₃S/C₄A₃S (molar)	2,14	2,14	2,14
Temperatura 5°C			
Rc (MPa) 3 horas:	1,46	1,79	2,35
Rc (MPa) 7 días	35,58	31,83	33,58
Rc (MPa) 28 días	45,20		
Temperatura 20°C			
Rc (MPa) 3 horas:		2,45	3,12
Rc (MPa) 7 días		34,19	34,48
Rc (MPa) 28 días			

Temperatura 35°C			
Rc (MPa) 3 horas:	7,19	7,57	8,73
Rc (MPa) 7 días	50,30	47,88	35,76
Rc (MPa) 28 días	50,58		

Tabla 5

El acelerador utilizado en las formulaciones 3, 4 y 5 (tabla 5) tiene una composición constante; comprende 35% de clinker sulfo-aluminoso, 45% de sulfato de aluminio, y 20% de anhidrita micronizada (porcentajes en masa).

- 5 Estas formulaciones se ensayaron para evaluar por una parte la influencia del origen de la procedencia de los áridos (formulaciones 3 y 4), y por otra parte la influencia del origen de la procedencia del cemento (formulaciones 4 y 5) sobre los resultados mecánicos. Se puede observar que el efecto del acelerador utilizado en estas tres formulaciones no se modificó por el cambio de la procedencia del cemento o de los áridos.
- 10 Ejemplo 3: Variación del contenido en sulfato de aluminio

Formulación nº	7 (Comp.)	10
Cemento CEM I 52,5 N PM ES “HRC”	260	
Cemento CEM I 52,5 N PM ES “HRC” (Gaurin)		260
Arena Wasselone	698	698
Agua/Cemento:	0,45	0,45
Relación Acelerador/Cemento:	0,16	0,16
Clinker sulfo-aluminoso (%)	55	35
Sulfato de aluminio (%)	25	53
Anhidrita (%)	20	12
C\$/C₄A₃\$ (molar)	2,36	2,22
A\$₃/C₄A₃\$ (molar)	0,76	2,52
Temperatura 5°C		
Rc (MPa) 3 horas:	0,49	2,00
Rc (MPa) 7 días	41,90	34,32
Rc (MPa) 28 días	46,21	35,82
Temperatura 35°C		
Rc (MPa) 3 horas:	2,74	8,19

Rc (MPa) 7 días	45,06	29,02
Rc (MPa) 28 días	52,15	33,80

Tabla 6

Las formulaciones 7 (comparativo) y 10 (tabla 6) tienen un relación en masa de clinker sulfo-aluminoso con respecto a la suma clinker sulfo-aluminoso y anhidrita constante (0,73). Estas dos formulaciones difieren por su contenido en sulfato de aluminio en la composición del acelerador.

Se constata que un aumento en cantidad de sulfato de aluminio mejora la resistencia mecánica a 3 horas pero es desfavorable a los resultados a más largo plazo (7 días y 28 días).

Ejemplo 4: Distintas proporciones Clinker sulfo-aluminoso/sulfato de aluminio

Formulación nº	8 (Comp.)	10
Cemento CEM I 52,5 N PM ES "HRC" (Gaurin)	260	260
Arena Wasselone	698	698
Agua/Cemento:	0,45	0,45
Relación Acelerador/Cemento:	0,16	0,16
Clinker sulfo-aluminoso (%)	45	35
Sulfato de aluminio (%)	38	53
Anhidrita (%)	17	12
C\$/C₄A₃\$ (molar)	2,45	2,22
A\$/C₄A₃\$ (molar)	1,40	2,52
Temperatura 5°C		
Rc (MPa) 3 horas:	0,75	2,00
Rc (MPa) 7 días	38,36	34,32
Rc (MPa) 28 días	38,12	35,82
Temperatura 35°C		
Rc (MPa) 3 horas:	5,62	8,19
Rc (MPa) 7 días	41,21	29,02
Rc (MPa) 28 días	42,20	33,80

Tabla 7

Las composiciones de aceleradores utilizados en las formulaciones 8 (comparativo) y 10 (tabla 7) tienen una relación C\$/C₄A₃\$ próximo (alrededor de 2,3), pero se distinguen por su

relación A_3/C_4A_3 muy diferentes.

Se constata que una relación A_3/C_4A_3 elevada favorece las resistencias mecánicas a corto plazo y desfavorece las resistencias mecánicas a largo plazo (en particular, a temperatura elevada). Estas observaciones corresponden a las extraídas del ejemplo 1.

5 Ejemplo 5: Presencia de un superplastificante (Melflux 2651 F)

Formulación nº	12 (comp.)	13	14
Cemento CEM I 52,5 N PM ES "HRC"	260	260	260
Arena Corneilles	698	698	698
Agua/Cemento:	0,385	0,385	0,385
Relación Acelerador/Cemento:	0,16	0,16	0,16
Clinker sulfo-aluminoso (%)	55	25	35
Sulfato de aluminio (%)	25	55	45
Anhidrita (%)	20	20	20
C_3/C_4A_3 (molar)	2,36	5,18	3,70
A_3/C_4A_3 (molar)	0,76	3,66	2,14
Temperatura 5°C			
Rc (MPa) 3 horas:	1,14	3,65	4,41
Rc (MPa) 7 días	69,8	33,66	42,06
Rc (MPa) 28 días	81,64		58,23
Temperatura 20°C			
Rc (MPa) 3 horas:	7,73	6,11	9,2
Rc (MPa) 7 días	81,08	43,52	73,35
Rc (MPa) 28 días	82,38		86,92
Temperatura 35°C			
Rc (MPa) 3 horas:	18,89	8,19	10,92
Rc (MPa) 7 días	78,24	69,01	35,74
Rc (MPa) 28 días	85,3		36,02

Tabla 8

Todas estas formulaciones dieron muestras funcionales (probetas 4 x 4 x 16), es decir, que presentan resistencias a la compresión superiores a 0,4 MPa, a las 3 horas; y superior a 30 MPa, a 28 días, para temperaturas de empleo que van de + 5°C a + 35°C.

Las formulaciones 12 (comparativo), 13 y 14 (tabla 8) son respectivamente de la misma composición que las formulaciones 1 (comparativo), 2 y 3 (tabla 2), con además un

superplastificante dosificado a 0,9% en masa con respecto al cemento.

Se observa globalmente que la presencia de superplastificante mejora los resultados mecánicos de los hormigones, en particular aquellas medidas a 7 días y a 28 días.

Ejemplo 6: Hormigón proyectado realización in situ en una galería

5

Formulación nº	17	18
Relación (acelerador + superplastificante)/Cemento	0,165	0,165
Clinker sulfo-aluminoso (%)	35	35
Sulfato de aluminio (%)	45	45
Anhidrita (%)	20	20
Temperatura 14°C		
Rc (MPa) 3 horas:	7,3	13,4
Rc (MPa) 24 horas:	39,6	22,3
Rc (MPa) 7 días	53,5	34,6
Rc (MPa) 28 días	63,4	43,1

Tabla 9

La tabla 9 presenta las características de hormigones proyectados, según la presente invención, realizados sobre muestras de 3 toneladas de hormigón empleado con áridos de Corneilles (formulación 17) y Wasselonne (formulación 18). Se ha utilizado en las dos formulaciones del cemento de Gaurain (CEM I 52.5 N PM ES "HRC"). Los ensayos tuvieron lugar en una galería a 14°C y 95% de humedad relativa.

El superplastificante (Melflux 2651 F) se dosifica a 0,5% con respecto al cemento (relación en masa). La relación A/C es de 0,38. La suma de la masa del acelerador según la presente invención y de la masa de superplastificante, representa un 4,3% de la masa total del hormigón obtenido (en seco).

Las medidas de resistencias se realizaron sobre probetas cúbicas (10 x 10 x 10 cm). La medición a 24 horas para la formulación 18 es una media de dos resultados.

Ejemplo 7 (comparativo)

Las formulaciones presentadas en la tabla 10 son formulaciones denominadas "no funcionales", es decir que no permiten obtener las resistencias deseadas (resistencias a la compresión superiores a 0,4 MPa, a las 3 horas; y superior a 30 MPa, a 28 días, para temperaturas de empleo que van de + 5°C a + 35°C) en el marco de la presente invención.

Se realizaron tres formulaciones con el fin de demostrar que la fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L⁻¹ presente en el cemento de tipo Portland (tabla nº 2) no es suficiente para permitir obtener una aceleración del endurecimiento y del fraguado

(formulaciones sin adición de anhidrita).

Una última formulación (22) permite comparar el acelerador según la presente invención con un acelerador del estado de la técnica anterior, Sigunit 49 AF (Sika).

Formulación nº	19 (comp.)	20 (comp.)	21 (comp.)	22 (comp.)
Cemento CEM I 52.5 N PM ES "HRC" (Beaucaire)	240			
Cemento CEM I 52,5 N PM ES "HRC" (Gaurain)		240	240	240
Arena Wasselone	722	726	722	726
Agua/Cemento	0,45	0,45	0,45	0,45
Relación Acelerador/Cemento	0,16	0,14	0,16	0,14
Clinker sulfo-aluminoso (%)	30	30	30	
Sulfato de aluminio (%)	70	70	70	
Anhidrita (%)	0	0	0	
C₃A/C₄A₃S (moles)	0	0	0	
A₃S/C₄A₃S (moles)	3,88	3,88	3,88	-
Sigunit 49 AF	-	-	-	100
Temperatura 5°C				
Rc (MPa) 3 horas	0,60	1,81	-	1,02
Rc (MPa) 7 días	11,69	-	-	15,01
Rc (MPa) 28 días	15,61	37,70	-	19,54
Temperatura 20°C				
Rc (MPa) 3 horas	-	-	4,11	-
Rc (MPa) 7 días	-	-	12,45	-
Rc (MPa) 28 días	-	-	12,62	-
Temperatura 35°C				
Rc (MPa) 3 horas	1,72	3,49	-	3,18
Rc (MPa) 7 días	13,46	-	-	4,02
Rc (MPa) 28 días	14,09	8,12	-	5,62

El acelerador utilizado en la formulación 19 comprende 30% de clinker sulfo-aluminoso, 70% de sulfato de aluminio, y nada de anhidrita micronizada (porcentajes en masa).

La formulación 19 utiliza un cemento Portland procedente de Beaucaire.

Se observa que los valores de resistencias a 28 días son la mitad de las que se esperaban.

- 5 Esta formulación se considera como “no funcional” ya que las resistencias mecánicas obtenidas a 5°C o 35°C son inferiores a 30 MPa.

Formulación 20 (comparativo)

El acelerador utilizado en la formulación 20 comprende 30% de clinker sulfo-aluminoso, 70% de sulfato de aluminio, y nada de anhidrita micronizada (porcentajes en masa).

- 10 La formulación 20 utiliza un cemento Portland procedente de Gaurain y una proporción de acelerador con respecto al cemento Portland de 0,14.

Se observa que las resistencias a 28 días son aceptables a baja temperatura, pero demasiado bajas a 35°C. Son inferiores al valor de 30 MPa requerido.

Formulación 21 (comparativo)

- 15 El acelerador utilizado en la formulación 21 comprende 30% de clinker sulfo-aluminoso, 70% de sulfato de aluminio, y nada de anhidrita micronizada (porcentajes en masa).

La formulación 21 es comparable a la formulación 19, a excepción del cemento utilizado cuya naturaleza varía. La formulación 21 utiliza un cemento Portland procedente de Gaurain.

- 20 Se observa que las resistencias a 28 días son demasiado bajas a 20°C e inferiores al valor de 30 MPa requerido. El cambio de la naturaleza del CEM I no permite obtener los resultados requeridos de 30 MPa en resistencia a la compresión a 28 días.

Formulación 22 (comparativo)

- 25 La formulación 22 comprende un acelerador de endurecimiento comercializado bajo el nombre de Sigunit 49 AF por la sociedad SIKA, en lugar del acelerador según la presenta invención.

La formulación 22 utiliza una proporción de acelerador con respecto al cemento Portland de 0,14.

- 30 Se observa que las resistencias a 28 días son bajas a baja temperatura. Las resistencias son también mucho más bajas a 28 días a alta temperatura. A 35°C, se estabilizan muy rápidamente en valores muy bajos: del orden de 5 MPa a partir de 7 días.

REIVINDICACIONES

1.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento de aglomerantes hidráulicos que incluyen las siguientes proporciones en masa:

25 a 35% de al menos un clinker sulfo-aluminoso,

5 - de 45 a 55% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} en agua a 20°C , y

de 10 a 20% de al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} en agua a 20°C ,

Conteniendo dicho clinker compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio.

10 2.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio contenidos en dicho clinker, se seleccionan entre la Yeelimita ($\text{C4A3\$}$), la Mayenita (C12A7), el mono-aluminato de calcio (CA), la alumino-ferrita tetracálcica (C4AF), el aluminato tricálcico (C3A), o una combinación de varios de estos compuestos; preferentemente una combinación de Yeelimita y de uno o varios compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio.

3.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} se elige entre el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la anhidrita (CaSO_4), o una mezcla de éstos.

20 4.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque dicha al menos una fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} se elige entre el sulfato de aluminio dodeca- a octadeca-hidratado ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12 \text{ a } 18 \text{ H}_2\text{O}$), el sulfato de hierro tetra a hepta-hidratado ($\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 4 \text{ a } 7 \text{ H}_2\text{O}$), el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$) o una mezcla de éstos.

25 5.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} , y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 0,3 y 55, preferentemente entre 0,4 y 12.

30 6.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la relación molar entre dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} y dichos compuestos mineralógicos de tipo aluminatos de calcio, está comprendida entre 0,15 y 27, preferentemente entre 0,3 y 10.

35 7.- Acelerador de fraguado y de endurecimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el clinker es un clinker sulfo-aluminoso que contiene más de 30% en masa de Yeelimita ($\text{C4A3\$}$), preferentemente entre 50 y 70% en masa de Yeelimita, y

dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad superior a 4 g.L^{-1} es de sulfato de aluminio,

y

dicha fuente de sulfatos que tiene una solubilidad inferior a 4 g.L^{-1} es de yeso o de anhidrita.

8.- Composición de cemento que contiene un aglomerante hidráulico, un acelerador de fraguado y de endurecimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, y eventualmente agua.

9.- Composición de cemento según la reivindicación 8, caracterizada porque dicho aglomerante hidráulico es un aglomerante de tipo Cemento Portland, elegido entre los CEM I, II, III, IV o V, preferentemente un CEM I, más concretamente CEM I PMES.

10.- Composición de cemento según las reivindicaciones 8 y 9, caracterizada porque la relación en masa entre dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento y dicho aglomerante hidráulico es de 0,1 a 0,2; preferentemente de 0,14 a 0,18, preferentemente aún 0,15 a 0,17.

11.- Composición de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizada porque dicha composición de cemento contiene, además de dicho acelerador de fraguado y de endurecimiento y de dicho aglomerante hidráulico, uno o varios adyuvantes, elegido entre los superplastificantes, y/o los retardadores de fraguado.

12.- Utilización de una composición de cemento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en mezcla con áridos finos, áridos gruesos de un diámetro máximo inferior a 12 mm, eventualmente áridos muy finos, agua, y eventualmente adyuvantes, para obtener un hormigón proyectado.

13.- Utilización de una composición de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en mezcla con áridos finos, agua, eventualmente áridos muy finos, y eventualmente adyuvantes, para obtener un mortero de sellado o de calado.

14.- Utilización de una composición de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizada porque se emplea en una gama de temperatura comprendida entre 5°C y 35°C aproximadamente.

15.- Hormigón o mortero que contiene una composición de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 y empleado a temperaturas comprendidas entre 5 y 35°C , caracterizado porque presenta una resistencia mecánica a la compresión a 3 horas superior a 0,4 MPA, en particular, 1 MPa, preferentemente 2 MPa, y una resistencia mecánica a la compresión a 28 días superior a 30 MPa.