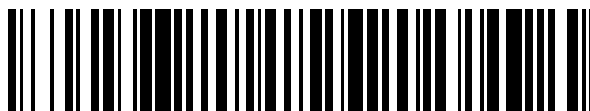


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 162**

51 Int. Cl.:

C04B 7/345 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2008 PCT/EP2008/005784**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009 WO09015769**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008 E 08784792 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2183193**

54 Título: **Ligante hidráulico monofásico, procedimiento de fabricación y material de construcción fabricado con este**

30 Prioridad:

27.07.2007 DE 102007035257

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.06.2017

73 Titular/es:

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(100.0%)
KAISERSTRASSE 12
76131 KARLSRUHE, DE**

72 Inventor/es:

**BEUCHLE, GÜNTER;
STEMMERMANN, PETER;
SCHWEIKE, UWE y
GARBEV, KRASSIMIR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 615 162 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Ligante hidráulico monofásico, procedimiento de fabricación y material de construcción fabricado con este

5 La invención se refiere a un ligante hidráulico monofásico, a una mezcla que contiene un ligante de este tipo, a un procedimiento para fabricar el ligante y la mezcla así como a un material de construcción fabricado con el ligante o la mezcla.

10 La reactividad hidráulica describe la reacción de un ligante con agua bajo la formación de un material sólido. La definición de este proceso se realiza sobre la base de los ligantes hidráulicos conocidos hasta ahora, como por ejemplo el cemento portland. Según Härig, Günther, en Klausen, "Technologie der Baustoffe", editorial C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996, pág. 53, los ligantes hidráulicos se endurecen después de la adición de agua tanto al aire como bajo agua. Según H.F.W. Taylor, "The chemistry of cements", Academic Press, Londres 1964, pág. 2 y siguientes, el cemento es un ligante hidráulico que mezclado con agua formando una pasta (aglutinante de cemento) se rigidiza automáticamente como consecuencia de reacciones químicas entre el agua y los compuestos presentes en el cemento y se endurece formando pasta de cemento endurecida. La rigidización y el endurecimiento no dependen ni de un secado ni de reacciones con CO₂ del aire. Por lo tanto, la reacción se desarrolla tanto al aire como bajo agua.

20 Además, se conocen ligantes hidráulicos latentes (llamados puzolánicos). Según Härig (véase arriba), estos se endurecen tras la adición de agua solo en presencia de un activador. Para iniciar la reacción de fraguado se añade por ejemplo hidrato de cal o cemento Portland; pero no se produce ninguna reacción automática. Un ejemplo típico de este tipo de ligantes hidráulicos son las escorias granuladas de horno alto con una proporción de masa (CaO + MgO):SiO₂ > 1 (EN197-1-2000, apartado 5.2.2).

25 Los ligantes hidráulicos conocidos hasta ahora a base de silicato no contienen agua molecular, sus componentes hidráulicos no contienen hidrógeno en su fórmula aditiva y los componentes hidráulicos se componen principalmente de silicatos alcalino(térreos) cristalinos. Los aniones de silicato de las fases hidráulicamente activas están presentes, según H.F.W. Taylor, "The chemistry of cements", Academic Press, Londres 1964, pág. 2 y siguientes, en forma de tetraedros de silicato individuales aislados o monoméricos (Q⁰). Una excepción es la fase rara belinita que es un ciclosilicato y contiene cloro. En la belinita, cada tetraedro de silicato está ligado a través de oxígenos comunes a otros dos tetraedros de silicato (Q²). Todos los ligantes hidráulicos a base de silicato conocidos hasta ahora tienen una relación molar CaO:SiO₂ de al menos dos.

35 Los ligantes hidráulicos de este tipo, en estado puro o mezclados con otras sustancias como cemento, se usan frecuentemente para la fabricación de materiales de construcción sólidos tales como hormigón, mortero, o en aglutinantes especiales. Además tienen importancia técnica otros dos tipos de ligantes silicáticos y amorfos (pero no hidráulicos) generalmente de condensación superior, a saber, por una parte vidrios solubles y por otra parte materiales hidráulicos latentes o materiales puzolánicos tales como escorias de alto horno, cenizas volantes etc.

40 1. El cemento se fabrica mediante la combustión conjunta de carbonato de calcio y un portador de silicato, a aprox. 1450 °C formando un producto que se denomina clínker (de cemento) y se compone sustancialmente de las fases de clínker hidráulicamente reactivas silicato tricálcico (alita, Ca₃SiO₅), silicato dicálcico (belita, sobre todo β-Ca₂SiO₄) y, de forma subordinada, aluminato tricálcico Ca³Al₂O₆ y ferrita de aluminato cálcico Ca⁴(Al,Fe)₄O₁₀. Mediante molienda y adición de sustancias adicionales, sobre todo yeso o anhidrita como retardador de reacción se obtiene un llamado cemento portland (CEM I). CEM I se muele frecuentemente con silicatos hidráulicos latentes formando los tipos de cemento CEM II a CEM V. Mediante la molienda se produce una superficie superior, lo que acelera la velocidad de la reacción hidráulica. Según DIN1164, el cemento portland se compone de 61% a 69% de óxido de calcio CaO, 18% a 24% de dióxido de silicio SiO₂, 4% a 8% de óxido de aluminio AL₂O₃ y 1% a 4% de óxido de hierro Fe₂O₃.

45 2. Además, se fabrican llamados vidrios solubles. Se trata de vidrios sólidos, pero hidrosolubles de óxidos alcalinos y SiO₂ que se funden a aprox. 1400°C. Los vidrios solubles se emplean como soluciones concentradas, fuertemente alcalinas o como polvo.

55 3. Además, sustancias de partida silicáticas se pueden transformar en un ligante mediante la reacción con una lejía, sirviendo de lejías hidróxidos alcalinos. El producto originado se denomina generalmente geopolímero, pero tiene solo una baja importancia económica.

60 Los tipos 2 y 3, vidrios solubles y geopolímeros, pueden considerarse solo limitadamente como ligantes hidráulicos en el sentido de la definición indicada al principio, ya que o bien están presentes ya como solución, es decir en estado no sólido, o a causa de su alta hidrosolubilidad no se endurecen bajo agua (silicatos alcalinos) o no son reactivos como sustancias sólidos y para impulsar la reacción hidráulica requieren aditivos como CEMI o lejía. Para su fabricación requieren tanto materiales de partida especiales como respectivamente varios pasos de procedimiento complicados, por lo que su fabricación resulta cara. Al mismo tiempo, a causa del valor pH muy alto, su compatibilidad con diversos aditivos es muy limitada y la velocidad de reacción generalmente muy lenta no puede

ser influenciada eficazmente, especialmente no puede ser acelerada. Por la elaborabilidad limitada (endurecimiento lento, reacción fuertemente alcalina) y la baja solidez, su espectro de aplicación por tanto está limitado.

5 El ligante hidráulico más conocido y más empleado es el cemento, especialmente el cemento portland. Según H.F.W.Taylor, "Cement chemistry", Academic Press, Londres 1990, pág. 64 y siguientes, el proceso de combustión necesario para la fabricación del producto previo clínker de cemento a temperaturas de hasta aprox. 1450°C, es especialmente intenso energéticamente con una entalpía de reacción teórica de + 1761 kJ por kg de clínker de cemento. La mayor parte de la necesidad de energía corresponde a la descarbonización de carbonato de calcio procedente de piedra caliza, marga caliza u otros materiales que contienen cal. La reacción que se desarrolla bajo la liberación de CO₂ contribuye de forma fuertemente endotérmica a la reacción total con una entalpía de reacción de +2138 kJ por kg de clínker de cemento.

15 Para la fabricación de 1 kg de cemento portland se necesitan aproximadamente 1,2 kg de cal. Adicionalmente, para la formación de las fases de clínker hidráulicamente activas alita, belita, aluminato tricálcico y ferrita de aluminato cálcico es necesaria la fusión parcial de los materiales de partida. Para el producto final cemento portland, como suma de la necesidad teórica de energía, de las pérdidas de calor, de la energía de molienda etc. resulta un consumo de energía total real de aprox. + 4300 kJ por kg.

20 Durante la fabricación de cemento portland, a partir de los materiales de partida que contienen carbonato de calcio se liberan considerables cantidades de CO₂ que en total ascienden a aproximadamente 850 g de CO₂ por kg de clínker.

25 La reacción de cemento portland con agua conduce a la solidificación (endurecimiento). Según H.F.W. Taylor, "Cement chemistry", Academic Press, Londres 1990, pág. 218, se producen geles C-S-H, es decir, hidratos de silicato cálcico de mala cristalinidad, así como hidratos de aluminato cálcico y portlandita Ca(OH)₂. Esta última es una consecuencia necesaria de la reacción de fraguado y está presente en una parte de aprox. 20% en peso en la pasta de cemento fraguada, es decir, endurecida.

30 El contenido total de calcio en el cemento portland en general y en especial en el producto previo clínker no se puede reducir sustancialmente, porque en caso contrario disminuye fuertemente la reactividad hidráulica. Expresado como relación molar Ca:Si que además es idéntica a la relación molar (CaO):(SiO₂), el contenido total de calcio asciende siempre a 3,0 +/- 0,2. La matriz de ligante de gel C-S-H, presente en la pasta de cemento endurecida de cemento portland, que procede sustancialmente de la reacción de silicato tricálcico Ca₃SiO₅, tiene una relación molar Ca:Si de 1,7 a 1,8. Después de la hidratación, el exceso de CaO está presente como portlandita Ca(OH)₂.

35 La portlandita contribuye solo de forma insignificativa a la estabilidad mecánica del material de construcción. Más bien, la portlandita determina en la fase de utilización del cemento el valor pH del material de construcción que asciende entonces a un pH de aproximadamente 12,5. Los ataques de ácido inicialmente son amortiguados por la portlandita; pero una vez que esta se ha gastado, por ejemplo por haber sido convertida por CO₂ en CaCO₃, baja el valor pH y la matriz de ligante de gel C-S-H es atacada y descompuesta.

40 Una inhibición de la reacción se puede conseguir mediante una estructura lo más densa posible y por tanto mediante una menor velocidad de transporte de sustancia. Sin embargo, la solución de la portlandita misma genera nuevas posibilidades de ataque. La amortiguación del valor pH en el cemento por la portlandita constituye por tanto una protección limitada contra la corrosión para acero de construcción. La alta alcalinidad generada por la portlandita en cambio impide el uso de aditivos sensibles a las bases o los álcalis en materiales de construcción ligados con cemento, como por ejemplo fibras orgánicas. Para la protección contra la corrosión sería suficiente un valor pH superior a 9,5.

45 El cemento portland muestra durante el fraguado una alta entalpía de reacción que se debe sustancialmente a la formación de portlandita y que conduce a atascos de calor en componentes grandes, masivos o voluminosos. La producción de calor por unidad de tiempo puede reducirse mediante la ralentización de la transformación de reacción mediante aumento de granos, aditivos o dilución con cenizas volantes. Esto, sin embargo, frena también el desarrollo de la solidez.

50 La solidez de la pasta de cemento endurecida está determinada por el componente principal gel C-S-H que asciende solo al 50% en peso aproximadamente. Por lo tanto, el consumo de energía efectivo para la fabricación de componentes que determinan la solidez de pasta de cemento endurecida de cemento portland asciende a aprox. 8600 kJ por kg. La otra mitad de la pasta de cemento endurecida, sustancialmente hidratos de aluminato cálcico y portlandita, apenas contribuye a la solidez del material o del material de construcción y, en cuanto a la solidez, es un producto secundario no deseado. La cantidad de portlandita puede reducirse en sistemas técnicos posteriormente mediante la adición de microsílíce o sustancias hidráulicas latentes. Entonces, el exceso de portlandita sigue reaccionando lentamente bajo consumo de microsílíce formando hidratos de silicato cálcico adicionales. Sin embargo, este proceso es complicado y caro.

65 Los geles C-S-H pueden incorporar además calcio en cantidades variables. A medida que aumenta el contenido de

- 5 calcio disminuye el grado de reticulación de las unidades constitutivas de silicato pertenecientes y por tanto su contribución a la solidez del material de construcción así como su estabilidad química. En la pasta de cemento portland endurecida fraguada, los geles C-S-H están presentes con una relación molar Ca:Si de 1,7 a 1,8. Los hidratos de silicato cálcico en cambio existen en un intervalo de la relación molar Ca:Si de 0,5 a 3,0. Esto se demuestra por sustancias sólidas de origen natural o elaboradas de forma sintética.
- 10 Por lo tanto, por las razones mencionadas anteriormente, en un ligante hidráulico endurecido en general y en pasta de cemento endurecida de cemento portland en particular sería conveniente aspirar a geles C-S-H con un bajo contenido de calcio. Sin embargo, incluso una pequeña reducción del contenido de calcio durante la producción de clínker de cemento portland en horno de tambor conduce a silicatos de calcio de reacción inerte, especialmente a un aumento del contenido de belita. Otra reducción del contenido de calcio conduce a productos hidráulicamente inactivos como la wollastonita β -CaSiO₃, la pseudowollastonita α -CaSiO₃ o la rankinita Ca₃Si₂O₇. De esta manera, es decir, en una "ruta de clínker", no se pueden obtener ligantes hidráulicos pobres en calcio.
- 15 En G. Sun, A. R. Brough, J. F. Young, "29Si NMR Study of the Hydration of Ca₃SiO₅ and β -Ca₂SiO₄ in the Presence of Silica Fume", J. Am. Ceram. Soc., 82 (11), 3225-3230 (1999), se examina la hidratación de mezclas de Ca₃SiO₅ y β -Ca₂SiO₄ con diferentes partes de polvo de cuarzo ("silica fume"). Se mezclan las sustancias de partida. En las mezclas, por las diferentes partes de cuarzo, resultan distintas relaciones de los grados de reticulación Q₀ (C₂S y C₃S) y Q₄ (cuarzo). Las mezclas de partida están exentas de agua. Las mezclas se muelen bajo metano y, a continuación, se secan a 60°C. A continuación, la masa seca se pulveriza. Las mezclas resultantes se mezclan con agua desionizada y se observa la hidratación a 21°C. Para ello, se toman muestras con diferentes grados de hidratación, se muelen y se examinan mediante espectroscopia de ²⁹RMN. Se observa especialmente la aparición de una especie con un grado de reticulación de Q³ que se asigna a una cadena de tres de unidades de silicato en el hidrato de silicato cálcico (C-S-H) originado.
- 20 25 En K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharaova, "Structural Features of C-S-H(I) and its Carbonation in Air - A Raman Spectroscopic Study. Part I: Fresh Phases", J. Am. Ceram. Soc., 90 (3), 900 - 907 (2007) se examinan hidratos de silicato cálcico preparados de forma mecanoquímica del tipo C-S-H(I) se examinan mediante espectroscopia Raman. Para ello, fases de C-S-H(I) nanocristalinas se fabrican bajo nitrógeno de forma mecanoquímica a partir de mezclas estequiométricas de CaO y SiO₂ (Aerosil). Los óxidos se muelen durante 36 h en un molino de bolas bajo la adición de agua destilada. A continuación, las suspensiones se secan durante 120 h a 60°C. Se examinan muestras con diferentes proporciones de C/S. Las fases C-S-H(I) no son hidráulicamente activas.
- 30 35 Hasegawa y col. describen en "Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass", Powder Tech. 85 (1995), pág. 269, cambios que se producen durante la molienda de cuarzo, al comprobar puntos defectuosos en la superficie de cuarzo mediante procedimientos espectroscópicos. Durante ello, no se producen ligantes hidráulicos.
- 40 Carmody y col. demuestran en "Modification of kaolinite surfaces through mechano-chemical activation with quartz: a diffuse reflectance infrared fourier transform and chemometrics study", Appl. Spectroscopy 60 (2006), pág. 1414, los cambios de superficies de caolinita por la molienda conjunta con cuarzo. En este caso tampoco se produce una nueva fase hidráulicamente activa.
- 45 Justnes y col. describen en "Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement", Cem. Concr. Res. 35 (2005), pág. 315, la molienda conjunta de cemento con cuarzo y la reducción producida durante ello del tamaño de granos de las dos partes de mezcla. Aquí tampoco se produce una fase nueva. El cuarzo se designa expresamente como carga no reactiva.
- 50 El documento US3,066,031A da a conocer un ligante de cemento y un procedimiento para su fabricación basado en la molienda conjunta de CaO y materiales oxídicos tales como SiO₂ y/o Al₂O₃. El componente esencial CaO se usa en forma de cal cocida. Por la molienda, la parte de CaO se transforma al menos al 50 % en una forma que durante la reacción con agua libera menos calor que CaO puro. El ligante contiene además del activador CaO aluminosilicatos hidráulicos latentes molidos. En el documento US4,217,143A se describe una forma de realización especial de este procedimiento.
- 55 En el documento US4,605,443A se describe un ligante hidráulico amorfo que se compone de un vidrio reactivo molido, elaborado a partir de la fase fundida, con un alto contenido de Al₂O₃ y que presenta una relación molar Al:Si superior a 0,95. El comportamiento hidráulico se explica por el alto contenido en aluminio.
- 60 El documento DE102005018423A1 describe un procedimiento para la fabricación de piezas de construcción, siendo los ligantes empleados para ello compuestos totalmente hidratados, cuya solidificación no se realiza de forma hidráulica, sino por compresión. Durante ello, las unidades de silanol se condensan bajo disociación de agua.
- 65 Por el documento DE2222545B2 se dio a conocer un procedimiento para la elaboración de un silicato cálcico acuoso del tipo de xonolita, siendo la xonolita cristalina. El producto previo amorfo descrito en esta patente es a causa de la elaboración hidrotermal un hidrato que se endurece de forma no hidráulica.

El documento EP0500840B1 describe un cemento de tectoaluminosilicato así como un procedimiento de fabricación correspondiente, presentando el tectoaluminosilicato un grado de reticulación de Q^4 . Además, el endurecimiento hidráulico de compuestos correspondientes no se basa en la formación de fases C-S-H.

5 Según el documento DE19548645A1 que describe un procedimiento para la fabricación de materias primas secundarias a partir de un material de demolición, hormigón de demolición se activa mediante molienda. Sin embargo, se muele de tal manera que no se produce un producto hidráulico, sino un producto que se puede usar como componente de harina cruda de cemento. Por el uso de hormigón de demolición, en el componente de partida está contenido además un portador de sulfato que como producto de reacción impedirá la fabricación de un producto monofásico.

10
15 Partiendo de ello, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar un ligante hidráulico monofásico, una mezcla que contenga un ligante de este tipo, un procedimiento para la fabricación del material de construcción y de la mezcla, así como un material de construcción fabricado con el ligante o la mezcla, que no presente las desventajas y limitaciones mencionadas anteriormente.

20 En especial, se pretende proporcionar un ligante hidráulico monofásico a base de silicato y una mezcla que contenga dicho ligante y que en comparación con el cemento portland convencional o con ligantes hidráulicos o ligantes hidráulicos latentes

25 - reduzca el consumo de energía durante la fabricación del ligante, es decir, que se fabrique a bajas temperaturas,
- reduzca el nivel de emisiones de CO_2 ,
- muestre una liberación de calor total más baja o más homogénea durante la hidratación y
- consiga una mayor estabilidad y solidez de los materiales de construcción o materiales fabricados con este ligante.

30 Este objetivo se consigue con vistas al ligante hidráulico monofásico por las características de la reivindicación 1, con vistas a la mezcla mediante la característica de la reivindicación 4, con vistas al procedimiento de fabricación mediante las características de una de las reivindicaciones 6 a 8 y con vistas al material mediante las características de la reivindicación 11. Las reivindicaciones subordinadas describen respectivamente realizaciones ventajosas de la invención.

35 El ligante hidráulico según la invención es una unión silicática hidráulicamente activa que contiene calcio, silicio y oxígeno. Otros elementos también pueden ser parte integrante del ligante y se diferencian según el tipo de su incorporación: álcalis, especialmente sodio; tierras alcalinas, especialmente magnesio, u otros cationes bivalentes, especialmente $Fe[+II]$ y mangano; los cationes trivalentes, especialmente $Al[+III]$, se incorporan como $M[6]^{x+}$ hexacoordinado o de coordinación superior con oxígeno, sustituyendo los $M[6]^{x+}$ en parte el calcio. Los elementos coordinados de forma tetraédrica por oxígeno, especialmente fósforo, aluminio o Fe^{3+} , forman aniones de oxígeno y se incorporan como fosfato, aluminato o ferrato en posiciones tetraédricas como $M[4]^{y+}$, sustituyendo como máximo al 45 % atómico el silicio. El aluminio anfótero resulta adecuado, al igual que el magnesio, para ambas variantes. Los superíndices $x+$ e $y+$ indican respectivamente la carga del catión correspondiente.

40 La estequiometría del ligante hidráulico según la invención se define por el intervalo de la relación molar Ca:Si de 0,2 a 1,5., de forma especialmente preferible de 0,3 a menos de 1,5. Los componentes oxígeno o calcio y otros elementos se ocupan de la compensación de carga. En caso de que una parte de los átomos de calcio o de silicio está sustituida por los sustituyentes $M[6]^{x+}O_{x/2}$ o $M[4]^{y+}O_{y/2}$, en lugar de la relación molar simple Ca:Si que es idéntica a la relación molar $(CaO):(SiO_2)$, se indica la relación molar modificada $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$. El contenido en agua es inferior al 3,5 % en peso.

50 Después de exámenes de difracción de rayos X (difractometría de rayos X), el ligante resulta ser amorfo a los rayos X, es decir, que está muy fuertemente desordenado.

55 Los iones de silicato se componen de tetraedros de oxígeno, cuyo centro está ocupado por un silicio coordinado de forma tetraédrica. Los tetraedros de silicato estructurados de esta manera están asociados entre sí a través de átomos de oxígeno comunes. Los átomos de silicio pueden estar sustituidos en partes mayores por átomos de aluminio, en partes menores por átomos de boro, de germanio, de titanio, de hierro, de berilio o de fósforo. La estructura de los iones de silicato en el ligante hidráulico según la invención se caracteriza por una vinculación variable de los tetraedros.

60 Los exámenes con espectroscopia RMN de cuerpos sólidos de ^{29}Si muestran una amplia distribución del grado de reticulación de silicato: se produjeron señales RMN con las dislocaciones químicas típicas para Q^0 (tetraedros de silicato monoméricos), a través de Q^1 , Q^2 , Q^3 hasta Q^4 . El superíndice indica el número de vecinos de tetraedro vinculados con el tetraedro contemplado a través de oxígenos comunes: Q^1 describe un dímero de silicato o los tetraedros de silicato terminales en una disposición de cadena con eslabones de cadena Q^2 ; Q^3 y Q^4 corresponden a tetraedros de silicato con tres o cuatro tetraedros de silicato como vecinos. El ancho de distribución encontrado del ligante hidráulico monofásico presenta un grado de reticulación medio de al menos Q^1 y prueba no solo la presencia

de diferentes grados de reticulación Q^n , sino también un alto desorden de los distintos tipos de reticulación.

Es posible la sustitución parcial de átomos de silicio por átomos de otros formadores de red, especialmente de aluminio, boro, germanio, fósforo, hierro, berilio o titanio. Es especialmente relevante la sustitución de aluminio que puede llegar hasta una sustitución de 45% atómico del Si por Al.

Los átomos de calcio están presentes en forma de iones de Ca^{2+} como partes de enlace de las unidades de silicatos cargadas negativamente. Es posible una sustitución parcial por átomos de Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe[+II] o Al[+III].

La presente invención se refiere por tanto a un ligante hidráulico monofásico compuesto por silicato cálcico hidráulicamente activo. En comparación con el cemento portland, este ligante contiene menos calcio o menos elementos que sustituyen calcio, de modo que la relación molar $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ es menor. Este ligante hidráulico se fabrica mediante molienda a partir de materiales de partida que en promedio se producen a temperaturas más bajas que el clínker de cemento, de modo que se reducen el consumo de energía y las emisiones de dióxido de carbono.

Además, la presente invención se refiere a una mezcla que comprende una parte del ligante hidráulico monofásico según la invención. La parte asciende preferentemente a al menos 10% en peso, de forma especialmente preferible a al menos 25% en peso, especialmente a al menos 50% en peso.

Como se conoce por el cemento portland, el fraguado o el endurecimiento se realizan mediante la mezcla con agua y eventualmente bajo agua. Por la hidratación resulta un material mecánicamente sólido. Durante la reacción hidráulica del ligante hidráulico según la invención no se produce portlandita $Ca(OH)_2$, no se puede detectar radiográficamente en ningún momento. Además, la reacción de fraguado se desarrolla bajo una menor liberación de calor que durante la hidratación de cemento portland. Como ya se conoce para el cemento portland, la velocidad de fraguado puede ajustarse en un amplio rango mediante la sustitución de diversos elementos, la variación de la elaboración (por ejemplo, molienda) así como mediante aditivos tensioactivos como por ejemplo aditivos orgánicos. El valor máximo del calor de hidratación se consigue entonces al cabo de un período de tiempo de pocos minutos o solo al cabo de varios días.

Durante el fraguado, el ligante hidráulico según la invención reacciona formando un hidrato de silicato cálcico fase C-S-H. A nivel molecular, durante ello cambia la reticulación de las unidades constitutivas de silicato, a nivel macroscópico se produce una solidificación. Según la composición del material de partida, el producto de hidratación contiene eventualmente además álcalis, tierras alcalinas u otros elementos adicionales, de manera que resulta un hidrato de silicato cálcico con una relación molar Ca:Si o con una relación molar modificada $[CaO + (x/2) \cdot (M[6]^{x+}O_{x/2})] : [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ inferior a 1,5. El cemento portland fraguado, en cambio, se compone de un gel C-S-H (gel de cemento) con una relación molar Ca:Si de 1,7 a 1,8 y contiene adicionalmente portlandita $Ca(OH)_2$.

El material de construcción que según la invención resulta de la reacción de fraguado es a causa de la presencia de portlandita, a causa de la relación molar Ca:Si menor en comparación con pasta de cemento endurecida de cemento portland y a causa de la mayor vinculación de las unidades constitutivas de silicato, más estable químicamente que la pasta de cemento portland endurecida. La resistencia a la presión medida al cabo de 28 días supera 20 N/mm². Este valor se sitúa en el orden de la norma europea EN197 para cementos que indica 3 clases distintas para la resistencia de 32,5, 42,5 y 52,5 N/mm².

Si el ligante según la invención contiene menos de 1% de Na_2O , puede hacerse reaccionar junto con sustancias aditivas sensibles a los álcalis, como por ejemplo fibras inorgánicas u orgánicas con una baja estabilidad a los álcalis, formando un material de construcción según la invención.

La fabricación del ligante hidráulico monofásico según la invención o de una mezcla que contiene el ligante hidráulico monofásico según la invención se realiza mediante la co-molienda (molienda reactiva) de un producto previo que contiene calcio, silicio y oxígeno con unidades constitutivas de silicato monoméricas y diméricas (es decir, un silicato cálcico) con una materia prima silicática sólida con un alto grado de reticulación como por ejemplo cuarzo o arena de cuarzo.

La primera sustancia de partida se caracteriza por los elementos químicos calcio, silicio y oxígeno que están presentes en forma de unidades de silicato monoméricos o diméricos.

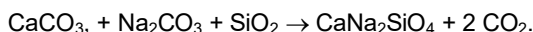
La segunda sustancia de partida es una sustancia sólida silicática que se caracteriza por un alto grado de reticulación de los tetraedros de silicato de Q^3 a Q^4 . Además, pueden añadirse pequeñas cantidades de agua.

El ligante hidráulico monofásico según la invención se produce mediante la molienda de las sustancias de partida en un molino, preferentemente, bajo un efecto elevado de cizallamiento y de presión, por ejemplo, en un molino vibratorio de discos, un molino de bolas o un molino triturador de rodillos. Durante ello, los dos reactivos forman una nueva sustancia con un grado de reticulación medio. La segunda sustancia de partida se despolimeriza durante la

co-molienda. El ligante monofásico originado de esta manera contiene unidades constitutivas de silicato que por una parte se mantienen en un estado almacenable y, por otra parte, durante la preparación del ligante con agua reaccionan hidráulicamente conduciendo a un fraguado, a una solidificación.

5 La primera sustancia de partida generalmente se fabrica a través de uno de los procedimientos que se describen a continuación:

- durante la fabricación térmica a temperaturas de hasta 700°C, en primer lugar, se fabrican silicatos alcalinos / alcalinotérreos mediante la sinterización conjunta de compuestos alcalinos, compuestos alcalinotérreos y silicatos. Sirve de ejemplo la fabricación de $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4$ a partir de CaCO_3 , Na_2CO_3 y SiO_2 :



- Durante la fabricación hidrotermal en una autoclave de presión a 140 °C a 300 °C, materias primas cálcicas tales como CaO , CaCO_3 o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y materias primas silíceas tales como cuarzo, sílice, mica, feldespatos, hormigones viejos, vidrios o escorias se transforman por reacción directa con agua o vapor de agua en la autoclave de presión. Es posible la adición de una lejía, preferentemente NaOH o KOH . Ajusta el valor pH entre 11 y 13, aumenta la velocidad de reacción y permite el uso de compuestos de silicio de reacción lenta. A continuación, los productos de deshidratan térmicamente.

De segunda sustancia de partida (portador de silicato) sirven cuarzo, arena de cuarzo u otra materia prima, materia prima secundaria o un producto sintético. Ejemplos de ellos son los vidrios silicáticos, los feldespatos o las escorias.

Además, es posible una formación conjunta o una presencia ya mezclada de las dos sustancias de partida:

- a) Formación in situ: La primera sustancia de partida se forma solo durante la molienda y entonces reacciona con la segunda sustancia de partida macropolímera excesiva o adicional.
- b) Sustancias de partida mezcladas: Las dos sustancias de partida ya están presentes juntas en una mezcla y se someten juntas a una molienda reactiva.

En otra forma de realización existe la posibilidad de la fabricación de ligantes compuestos usando escoria de alto horno, ceniza volante, puzolanas naturales o cemento (Portland) convencional. Esto último es interesante especialmente si el cemento según la invención reacciona muy rápidamente (control de reacción) o si la mezcla de los materiales de partida contiene más calcio del necesario.

Los productos de hidratación formados a partir de un ligante hidráulico según la invención contienen hidratos de silicato cálcico con una baja relación molar Ca:Si y por ello son más estables químicamente que los geles C-S-H en la pasta de cemento portland endurecida, ya que no se forma portlandita y las unidades constitutivas de silicato presentan un mayor grado de reticulación en comparación con la pasta de cemento portland endurecida. Además, en los puntos de contacto del ligante al árido en morteros u hormigones no existe portlandita sensible a la intemperie, de manera que no se forman puntos de rotura controlada en el conjunto de morteros y hormigones.

Si el ligante según la invención contiene menos de 1% de Na_2O , la estructura de ligante formada a partir de ello es más susceptible a reacciones de álcali y ácido silícico de aparición secundaria, de manera que se pueden emplear áridos sensibles a los álcalis.

A continuación, la invención se describe en detalle con la ayuda de un ejemplo de realización.

De sustancias de partida servían belita $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ y cuarzo, de granos finos, lavados y recocidos.

Como alternativa, se fabricó belita según el documento DE102005037771A1 a partir de una mezcla de CaCO_3 y SiO_2 en la proporción 2:1 mediante sinterización múltiple a 1250°C e homogeneización intermedia o mediante la deshidratación a 800 °C de $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de fabricación hidrotermal.

A continuación, la belita se molió junto con el cuarzo en la proporción de masa 1:1 (respectivamente 1,1 g) en un molino vibratorio de disco, durante 180 seg. El procedimiento de molienda provocó, además de un cambio de los tamaños de grano, sobre todo una reacción entre las sustancias de partida por la que resultó un ligante hidráulico.

Las superficies BET de las sustancias de partida medían en promedio para la belita 0,5 m²/g y para el cuarzo 2 m²/g, mientras que el producto de molienda presentaba un valor de 1,7 m²/g. Moliendo las sustancias de partida separadamente con el mismo peso y la misma duración de molienda, resultaba una superficie específica media de 5,2 m²/g. La molienda conjunta conducía por tanto bajo reacción a la formación del ligante según la invención, reduciéndose la superficie específica aproximadamente en el factor 3.

En la espectroscopia infrarroja se observó que por la molienda disminuyen fuertemente las vibraciones de estiramiento de Si-O de la belita a 884 cm⁻¹ y las vibraciones de estiramiento (de Si-O) de cuarzo a 1078 cm⁻¹. En su

lugar aparecen bandas anchas con centro de gravedad a 936 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} ; la banda a 936 cm^{-1} demuestra la formación de un silicato cálcico poco polimerizado.

5 Este hallazgo se confirmó mediante análisis por RMN de cuerpos sólidos de ^{29}Si . La belita posee solamente especies de silicato Q^0 . Después de la molienda existían una señal Q^3 y una señal Q^2 anchas nuevas. La señal Q^4 del cuarzo y la señal Q^0 de la belita disminuyeron claramente.

10 También los resultados de la difracción de rayos X prueban la reacción y muestran en el ligante hidráulico tan solo un fondo ancho elevado en el intervalo de 25° a $35^\circ 2\theta$ (radicación $\text{Cu-K}\alpha$).

15 La hidratación del ligante hidráulico se siguió por medio de un calorímetro de conductividad térmica. Durante ello se produjo una liberación de calor máxima como consecuencia del calor de humectación pocos segundos después de la adición dosificada del agua de preparación. A continuación, la liberación de calor remitió casi completamente para aumentar finalmente después de un valor mínimo aprox. a los 25 min a un segundo valor máximo al cabo de aprox. 10 horas. En el transcurso de las 100 horas siguientes, la liberación de calor remite lentamente. Aunque la reacción conlleva una menor liberación de calor que la reacción de cementos portland, no obstante se alcanza una considerable solidez ya al cabo de unas horas. Con una proporción entre agua y ligante de 0,3 y la adición de tres partes de arena a una parte de ligante, al cabo de 28 días se superó una resistencia a la presión de 20 N/mm^2 .

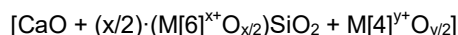
20 La señal de RMN Q^2 que prueba la aparición de la fase C-S-H dominaba el espectro del material de construcción fraguado. Se podía observar una clara intensidad de los reflejos en el difractograma de polvo a $0,305\text{ nm}$ y $0,28\text{ nm}$ así como la aparición de un reflejo amplio entre $1,7\text{ nm}$ y $1,15\text{ nm}$. Esto demuestra que en el material de construcción fraguado se origina un hidrato de silicato cálcico. La posición de los reflejos muestra que el hidrato de silicato cálcico tiene una menor relación molar Ca:Si que un gel C-S-H de cemento portland.

25 Finalmente, en el espectro infrarrojo, la vibración de estiramiento de (Si-O) de la fase C-S-H se encontró a 970 cm^{-1} , es decir, desplazada hacia números de onda más altos, lo que corresponde a un mayor grado de reticulación. Además, se podía observar una nueva banda a 668 cm^{-1} . Esta corresponde a una vibración de flexión de Si-O-Si que es otra prueba de la aparición de una fase C-S-H macropolímera.

30

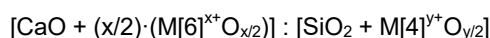
REIVINDICACIONES

1. Ligante hidráulico monofásico amorfo que contiene átomos de silicio, de calcio y de oxígeno en una disposición que comprende unidades constitutivas de silicato con un grado de reticulación medio de al menos Q^1 , no estando sustituido ningún átomo de calcio o estando sustituida una parte de los átomos de calcio por un átomo $M[6]^{x+}$ hexacoordinado o de coordinación superior con oxígeno, seleccionado de entre los átomos de Na, de K, de Li, de Mg, de Sr, de Ba, de Mn, de Fe[+II] o de Al[+III], y/o no estando sustituido ningún átomo de silicio o estando sustituido como máximo el 45 % atómico de los átomos de silicio por un átomo $M[4]^{y+}$ coordinado de forma tetraédrica con oxígeno, seleccionado de entre los átomos de Al, de Ge, de B, de P, de Fe, de Be o de Ti, presentando la relación molar



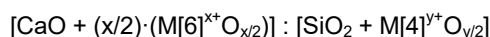
un valor de 0,2 a 1,5 y presentando el ligante menos del 3,5 % en peso de agua.

2. Ligante hidráulico monofásico según la reivindicación 1, en el que la relación molar



presenta un valor de 0,3 a menos de 1,5.

3. Ligante hidráulico monofásico según la reivindicación 1 o 2, que después de la adición de agua reacciona formando hidratos, siendo más del 50 % en peso de los hidratos hidratos de silicato cálcico con una relación molar



inferior a 1,5.

4. Mezcla que contiene un ligante hidráulico monofásico según una de las reivindicaciones 1 a 3.

5. Mezcla según la reivindicación 4, que contiene al menos el 10 % en peso del ligante hidráulico monofásico.

6. Procedimiento para la fabricación de un ligante hidráulico monofásico según una de las reivindicaciones 1 a 3 mediante

- la molienda reactiva de una primera sustancia de partida que contiene átomos de calcio, de silicio y de oxígeno presentes en forma de unidades constitutivas de silicato con un grado de reticulación de Q^0 a Q^2 , con una segunda sustancia de partida en forma de una materia prima silicática sólida que presenta un grado de reticulación de las unidades constitutivas de silicato de Q^3 a Q^4 , y
- mientras el contenido de agua es del 3,5 % en peso o superior, el secado del ligante hidráulico monofásico hasta un contenido de agua inferior al 3,5 % en peso.

7. Procedimiento para la fabricación de un ligante hidráulico monofásico según una de las reivindicaciones 1 a 3 mediante

- la molienda reactiva de una sustancia que durante la molienda reactiva forma una primera sustancia de partida que contiene átomos de calcio, de silicio y de oxígeno presentes en forma de unidades constitutivas de silicato con un grado de reticulación de Q^0 a Q^2 , con una segunda sustancia de partida en forma de una materia prima silicática sólida que presenta un grado de reticulación de las unidades constitutivas de silicato de Q^3 a Q^4 , y
- mientras el contenido de agua es del 3,5 % en peso o superior, el secado del ligante hidráulico monofásico hasta un contenido de agua inferior al 3,5 % en peso.

8. Procedimiento para la fabricación de una mezcla según la reivindicación 4 o 5 mediante

- la molienda reactiva de materias primas que contienen otros materiales adicionalmente a la primera sustancia de partida que contiene átomos de calcio, de silicio y de oxígeno presentes en forma de unidades constitutivas de silicato con un grado de reticulación de Q^0 a Q^2 , o adicionalmente a la sustancia que durante la molienda reactiva forma la primera sustancia de partida que contiene átomos de calcio, de silicio y de oxígeno presentes en forma de unidades constitutivas de silicato con un grado de reticulación de Q^0 a Q^2 , o adicionalmente a la segunda sustancia de partida en forma de una materia prima silicática sólida que presenta un grado de reticulación de las unidades constitutivas de silicato de Q^3 a Q^4 , y
- mientras el contenido de agua del ligante hidráulico monofásico es del 3,5 % en peso o superior, el secado de la mezcla hasta que el ligante hidráulico monofásico contenido en esta presenta un contenido de agua inferior al 3,5 % en peso.

ES 2 615 162 T3

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, en el que como segunda sustancia de partida se usa cuarzo o arena de cuarzo.
- 5 10. Procedimiento según la reivindicación 6, 8 o 9, en el que la primera y la segunda sustancia de partida están presentes juntas en un material.
11. Material de construcción, fabricado mediante el fraguado del ligante hidráulico monofásico según una de las reivindicaciones 1 a 3 o de la mezcla según la reivindicación 4 o 5 con agua y el endurecimiento subsiguiente.
- 10 12. Material de construcción según la reivindicación 11, que contiene aditivos sensibles a los álcalis.