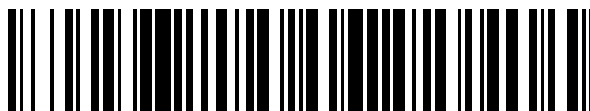


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 465**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2014 PCT/EP2014/052264**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO14122182**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2014 E 14702639 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2953914**

54 Título: **Aglomerante hidráulico**

30 Prioridad:

06.02.2013 FR 1351008

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

27.02.2018

73 Titular/es:

**LAFARGE (100.0%)
61, rue des Belles Feuilles
75116 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**CAPRA, CLAIRE;
SABIO, SERGE;
TERMKHAJORNKIT, PIPAT y
FERREINT, LILIAN**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 656 465 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

Aglomerante hidráulico.

5 La presente invención se refiere a un aglomerante hidráulico que comprende una cantidad reducida de clínker Pórtland y varias adiciones minerales diferentes, a una composición hidráulica que comprende dicho aglomerante hidráulico, a un objeto conformado que comprende dicha composición hidráulica y a un proceso para aumentar las resistencias mecánicas a la compresión de una composición hidráulica que comprende una cantidad reducida de clínker Pórtland.

10 El problema principal de las composiciones hidráulicas que comprenden una adición mineral que reemplaza parcialmente el clínker Pórtland es la reducción de las resistencias mecánicas a la compresión, por ejemplo 7 días o 28 días después del mezclado. Esta reducción se debe, en particular, a la reducción de la cantidad de clínker con respecto a la cantidad total de aglomerante, dado que el aglomerante comprende generalmente
15 clínker y adiciones minerales.

Existen diversas soluciones para mejorar las resistencias mecánicas a la compresión de composiciones hidráulicas que comprenden una cantidad reducida de clínker, pero generalmente estas soluciones solo mejoran las resistencias mecánicas a la compresión durante un periodo de tiempo, por ejemplo de 28 días después del
20 mezclado.

Existen otras soluciones, pero requieren añadir aditivos, es decir, materiales orgánicos en un material mineral.

25 Con el fin de cumplir con los requerimientos del usuario, es necesario encontrar un nuevo medio para mejorar las resistencias mecánicas a la compresión de composiciones hidráulicas que comprenden una cantidad reducida de clínker Pórtland en cualquier periodo de tiempo superior a 2 días después del mezclado, preferentemente a partir de 7 días después del mezclado.

30 Por lo tanto, el problema que la invención pretende resolver consiste en proporcionar un medio para mejorar las resistencias mecánicas a la compresión de composiciones hidráulicas que comprenden una cantidad reducida de clínker Pórtland, en cualquier periodo de tiempo superior a 2 días después del mezclado, preferentemente a partir de 7 días después del mezclado.

35 Inesperadamente, los inventores han demostrado que es posible combinar tres adiciones minerales diferentes para mejorar las resistencias mecánicas a la compresión de composiciones hidráulicas que comprenden una cantidad reducida de clínker Pórtland en cualquier periodo de tiempo superior a 2 días después del mezclado, preferentemente a partir de 7 días después del mezclado.

La presente invención se refiere a un aglomerante hidráulico que comprende:

- 40
- del 25 al 60% en masa de clínker Pórtland;
 - del 5 al 15% en masa de una primera adición mineral seleccionada de entre:
45 adiciones minerales que reaccionan con por lo menos 400 mg/g de CaO según el procedimiento a 90°C descrito en la norma NF P 18-513 del 30 de diciembre de 2011, en el apéndice A, y materiales hidráulicos latentes;
 - 50 - una segunda adición mineral que reacciona con menos de 400 mg/g de CaO según el procedimiento descrito anteriormente en la presente memoria; y
 - una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio o de sulfato de calcio, o de ambos;

55 comprendiendo el aglomerante hidráulico por lo menos el 1%, preferentemente del 1% al 10%, de forma más preferida del 1 al 8%, en masa de aluminio reactivo, es decir, que contribuye al desarrollo de resistencias mecánicas.

60 En la norma NF P 18-513 del 30 de diciembre de 2011, en el apéndice A, párrafo A.4.1, página 17, línea 19, se especifica que cuando el procedimiento se realiza a 90°C, la temperatura del medio de reacción se controla para que sea de 85±5°C.

65 El aluminio reactivo puede proporcionarse por medio del clínker Pórtland, por medio de la primera adición mineral y/o por medio de la segunda adición mineral. En el caso del clínker Pórtland, el aluminio reactivo se proporciona por medio de la fase mineral C3A.

Ventajosamente, la composición hidráulica según la presente invención posibilita obtener una resistencia mecánica a la compresión de por lo menos 35 MPa, preferentemente de por lo menos 45 MPa, 28 días después del mezclado. Determinadas fórmulas optimizadas según la presente invención posibilitan incluso obtener una resistencia mecánica a la compresión 28 días después del mezclado de por lo menos 55 MPa.

5

Ventajosamente, la composición hidráulica según la presente invención posibilita obtener una resistencia mecánica a la compresión de por lo menos 10 MPa, preferentemente de por lo menos 15 MPa, 2 días después del mezclado. Determinadas fórmulas optimizadas según la presente invención posibilitan incluso obtener una resistencia mecánica a la compresión de por lo menos 20 MPa 2 días después del mezclado.

10

Ventajosamente, la reología de la composición hidráulica según la presente invención es tal que esta puede utilizarse como una composición hidráulica ordinaria.

15

Ventajosamente, la adición de únicamente del 5 al 15% en masa de una primera adición mineral con respecto a la masa del aglomerante (el aglomerante que comprende el clínker Pórtland, las adiciones minerales y opcionalmente sulfato de calcio), por ejemplo escoria de altos hornos, humo de sílice, metacaolín, una diatomita o ceniza de biomasa, en combinación con una segunda adición mineral y una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio o de sulfato de calcio, o de ambas, posibilita mejorar la resistencia mecánica a la compresión de una composición hidráulica que comprende del 25 al 60% en masa de clínker Pórtland, con respecto a la masa del aglomerante.

20

25

Tal como se ilustra en los ejemplos expuestos a continuación en la presente memoria, se ha observado que la adición de más del 10%, preferentemente más del 5% en masa, de una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio, con respecto a la masa del aglomerante (el aglomerante que comprende el clínker Pórtland, adiciones minerales y opcionalmente sulfato de calcio) no posibilita aumentar sustancialmente la resistencia mecánica a la compresión. Por lo tanto, es posible añadir más del 10%, preferentemente más del 5% en masa, de la tercera adición mineral, pero no existe ninguna ventaja asociada con esta cantidad más elevada.

30

Un clínker Pórtland se obtiene mediante clinkerización a alta temperatura de una mezcla que comprende piedra caliza y, por ejemplo, arcilla. Por ejemplo, un clínker Pórtland es un clínker tal como se define en la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001.

35

Preferentemente, la cantidad de clínker Pórtland en el aglomerante hidráulico según la presente invención es del 45 al 55% en masa con respecto a la masa del aglomerante.

40

Preferentemente, la superficie específica Blaine del clínker Pórtland es de 3000 a 9000 cm²/g, de forma más preferida de 3200 a 6500 cm²/g.

45

Las adiciones minerales son, generalmente, por ejemplo, escorias (por ejemplo tal como se definen en la norma NF EN 197-1 "Cement" de febrero de 2001, párrafo 5.2.2), puzolanas naturales o artificiales (por ejemplo tal como se definen en la norma NF EN 197-1 "Cement" de febrero de 2001, párrafo 5.2.3), cenizas volantes (por ejemplo tal como se definen en la norma NF EN 197-1 "Cement" de febrero de 2001, párrafo 5.2.4), esquistos calcinados (por ejemplo tal como se definen en la norma NF EN 197-1 "Cement", párrafo 5.2.5), adiciones minerales con una base de carbonato de calcio, por ejemplo piedra caliza (por ejemplo tal como se define en la norma NF EN 197-1 "Cement", párrafo 5.2.6) humo de sílice (por ejemplo tal como se define en la norma NF EN 197-1 "Cement" de febrero de 2001, párrafo 5.2.7), metacaolines, ceniza obtenida a partir de biomasa (por ejemplo ceniza de cáscara de arroz) o mezclas de los mismos.

50

Una primera adición mineral es cualquiera de entre:

- una adición mineral que reacciona con por lo menos 400 mg/g de CaO según el ensayo de Chapelle modificado a 90°C, descrito en la norma NF P 18-513 del 30 de diciembre de 2011, en particular en el apéndice A. Esta adición mineral es un material puzolánico; o
- un material hidráulico latente, por ejemplo una escoria de altos hornos. Un material hidráulico latente es un material que, mediante el efecto de activación alcalina, puede desarrollar resistencias mecánicas por sí mismo en agua. Un material hidráulico latente no reacciona por sí mismo en agua sin activación alcalina.

60

Preferentemente, el material hidráulico latente utilizado según la presente invención es una escoria de altos hornos.

65

Preferentemente, la primera adición mineral se selecciona de entre escorias de altos hornos, humo de sílice, metacaolines, ceniza de biomasa (por ejemplo ceniza de cáscara de arroz, paja de arroz, caña de azúcar, maíz, trigo, sorgo o fruta de pan), puzolanas sedimentarias (por ejemplo diatomitas), puzolanas meteorizadas (por ejemplo zeolitas) y sus mezclas.

ES 2 656 465 T3

Preferentemente, la primera adición mineral se selecciona de entre escorias de altos hornos, humo de sílice, metacaolines, ceniza de biomasa y sus mezclas.

5 El humo de sílice comprende generalmente más del 80% de dióxido de silicio.

Preferentemente, si la primera adición mineral es silícea (por ejemplo un humo de sílice o ceniza de biomasa), su contenido en el aglomerante hidráulico según la presente invención es del 10 al 15% en masa.

10 Preferentemente, si la primera adición mineral es una escoria de altos hornos, esta comprende un contenido de fase amorfa superior al 70% en masa y/o posee una superficie específica Blaine superior a 4500 cm²/g, preferentemente superior a 6000 cm²/g. El contenido de la fase amorfa puede determinarse según el procedimiento descrito a continuación en la presente memoria antes de los ejemplos.

15 Preferentemente, si la primera adición mineral es un humo de sílice, este posee una superficie específica Blaine superior a 20.000 cm²/g.

Preferentemente, si la primera adición mineral es un metacaolín, este se obtiene a una temperatura de 500 a 700°C, de forma más preferida de 600 a 700°C.

20 Preferentemente, si la primera adición es un metacaolín, este comprende más del 15% en masa de aluminio reactivo.

25 En el caso de un material puzolánico, el aluminio reactivo es generalmente aluminio que reacciona con hidróxido de calcio durante la reacción puzolánica para formar hidratos y participar en el desarrollo de resistencias mecánicas de un aglomerante que comprende dicho material puzolánico. En este caso, el contenido de aluminio reactivo puede determinarse según el procedimiento descrito a continuación en la presente memoria antes de los ejemplos.

30 En el caso de un material hidráulico latente o clínker, el aluminio reactivo es el aluminio que participa en la formación de hidratos y en el desarrollo de resistencias mecánicas de un aglomerante que comprende dicho material hidráulico latente o dicho clínker. En el caso de un material hidráulico latente, el contenido de aluminio reactivo puede determinarse dosificando el contenido de Al₂O₃ en el material. En el caso de clínker, el contenido de aluminio reactivo puede determinarse mediante la suma de las fases C3A cúbica y ortorrómbica y mediante análisis de difracción de rayos X y de Rietveld. Las fases C3A son fases minerales de clínkeres conocidas por el experto en la materia.

35 Preferentemente, si la primera adición mineral es un metacaolín, comprende un contenido de aluminio inferior o igual al 50% en masa.

40 La ceniza de biomasa se obtiene generalmente a partir de desechos vegetales que comprenden sílice con un contenido de SiO₂ superior al 70% en masa. La biomasa que puede utilizarse según la presente invención posibilita obtener del 10 al 20% en masa de ceniza con respecto a la masa de desechos vegetales antes de la calcinación.

45 Preferentemente, si la primera adición mineral es ceniza de biomasa, esta se obtiene a una temperatura de 500 a 700°C, de forma más preferida de 600 a 700°C.

50 Una segunda adición mineral es una adición mineral que reacciona con por lo menos 400 mg/g de CaO según el ensayo de Chapelle modificado a 90°C, descrito en la norma NF P 18-513 del 30 de diciembre de 2011, en particular en el apéndice A.

55 Preferentemente, la segunda adición mineral utilizada según la presente invención comprende menos del 15% en masa de aluminio reactivo, determinada según el procedimiento descrito a continuación en la presente memoria antes de los ejemplos.

Preferentemente, la segunda adición mineral está presente en una cantidad que haga que se complete, hasta el 100%, la cantidad de los otros componentes del aglomerante.

60 Preferentemente, la cantidad de la segunda adición mineral es por lo menos el 23% en masa con respecto a la masa de aglomerante.

Preferentemente, la segunda adición mineral se selecciona de entre puzolanas de origen volcánico, cenizas volantes, cuarzo y sus mezclas.

65 Una puzolana se describe en Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4ª edición, publicado por Arnold, como un material inorgánico, natural o sintético, que se endurece en agua cuando se mezcla con hidróxido de calcio

- 5 (cal) o con un material que puede liberar hidróxido de calcio (tal como clínker de cemento Pórtland). Esta capacidad de endurecimiento se denomina actividad puzolánica. Una puzolana es generalmente un material silíceo o silíceo y aluminoso que, por sí solo, posee poco valor cementante o carece del mismo, pero que es capaz, en presencia de humedad, de reaccionar químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos que tienen propiedades cementantes.
- Las cenizas volantes son generalmente partículas en polvo contenidas en los humos de centrales térmicas alimentadas con carbón. Se obtienen generalmente mediante precipitación electrostática o mecánica.
- 10 La composición química de cenizas volantes depende principalmente de la composición química del carbón sin quemar y del proceso utilizado en la central térmica de las que provienen. Lo mismo puede decirse de su composición mineralógica.
- 15 Preferentemente la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio está presente en el aglomerante hidráulico según la presente invención.
- 20 Preferentemente, la cantidad de la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio es como máximo del 10%, preferentemente como máximo del 6%, de forma más preferida como máximo del 5% en masa con respecto a la masa del aglomerante. Según una forma de realización, la cantidad de la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio es del 2 al 10% en masa con respecto a la masa del aglomerante.
- 25 Preferentemente, la relación en masa de la primera adición mineral con respecto a la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio es de 1 a 15, de forma más preferida de 1 a 10, de la forma más preferida de 1 a 5, por ejemplo 1,5.
- 30 Generalmente un clínker Pórtland se tritura conjuntamente con sulfato de calcio para producir cemento. El sulfato de calcio incluye yeso (sulfato de calcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), anhidrita (sulfato de calcio anhidro, CaSO_4) o una mezcla de los mismos. El yeso y la anhidrita existen en estado natural. También es posible utilizar un sulfato de calcio que sea un subproducto de determinados procesos industriales.
- 35 Preferentemente, el contenido de sulfato de calcio es del 0 al 7% en masa con respecto a la masa de aglomerante.
- Preferentemente, la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio y/o sulfato de calcio está presente en el aglomerante hidráulico según la presente invención.
- Un aglomerante hidráulico es un material que se solidifica y se endurece por medio de hidratación, por ejemplo un cemento. Un cemento comprende generalmente un clínker y sulfato de calcio.
- 40 Por ejemplo, el cemento puede ser:
- un cemento Pórtland, que es generalmente un cemento de tipo CEM I según la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001 (véase la tabla 1, página 12, de la norma);
 - 45 - un cemento puzolánico, que es generalmente un cemento de tipo CEM IV según la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001 (véase la tabla 1, página 12, de la norma); o
 - un cemento mezclado, que es generalmente un cemento de tipo CEM II, CEM III o CEM IV según la norma NF EN 197-1 de febrero de 2001 (véase la tabla 1, página 12, de la norma).
- 50 Se entenderá que reemplazando parte del clínker por una adición mineral es posible reducir emisiones de dióxido de carbono (producidas durante la producción del clínker) al reducir el contenido de clínker, aunque obteniendo las mismas resistencias mecánicas.
- 55 La presente invención se refiere también a un proceso de producción del aglomerante hidráulico según la presente invención, que comprende una etapa de mezclado de diferentes constituyentes. Según una forma de realización de la presente invención, se trituran conjuntamente por lo menos dos de los diferentes constituyentes del aglomerante.
- 60 La presente invención también se refiere a una composición hidráulica que comprende el aglomerante hidráulico según la presente invención y agua.
- Una composición hidráulica comprende generalmente un aglomerante hidráulico y agua, opcionalmente áridos y opcionalmente aditivos. Las composiciones hidráulicas incluyen tanto composiciones frescas como composiciones endurecidas, por ejemplo, una suspensión de cemento, un mortero o un hormigón. La composición hidráulica puede utilizarse directamente en el lugar de trabajo en estado fresco y verterse en el
- 65

ES 2 656 465 T3

molde adaptado para una aplicación dada; puede utilizarse en una instalación de prefabricados o como recubrimiento sobre un soporte sólido.

5 Una composición hidráulica comprende generalmente diferentes tipos de agua, en particular el agua total y el agua eficaz. El agua total es el agua añadida durante el mezclado de la composición hidráulica.

10 El agua eficaz es el agua requerida para hidratar el aglomerante hidráulico y proporcionar fluidez a una composición hidráulica fresca. El agua total representa la totalidad del agua presente en la mezcla (en el momento del mezclado) y comprende el agua eficaz y el agua absorbida por los áridos. El agua eficaz y su cálculo se describen en la norma EN 206-1 de octubre de 2005, página 17, párrafo 3.1.30.

15 La cantidad de agua absorbible se deduce del coeficiente de absorción de los áridos medido según la norma NF EN 1097-6 de junio de 2001, página 6, párrafo 3.6 y el apéndice asociado B. El coeficiente de absorción de agua es la relación del aumento en masa de una muestra de áridos, con respecto a su masa seca, secándose la muestra inicialmente y sumergiéndola después durante 24 horas en agua. El aumento de masa es debido al agua que penetra en los poros de los áridos accesibles al agua.

20 La cantidad de agua es preferentemente tal que la relación agua eficaz/aglomerante sea de 0,2 a 0,7, de forma más preferida de 0,4 a 0,6, siendo el aglomerante el aglomerante hidráulico según la presente invención.

Los áridos incluyen arena (cuyas partículas tienen en general un tamaño máximo (D_{max}) inferior o igual a 4 mm) y grava (cuyas partículas tienen en general un tamaño mínimo (D_{min}) superior a 4 mm y preferentemente un D_{max} inferior o igual a 20 mm).

25 Los áridos incluyen materiales calcáreos, silíceos y silicocalcáreos. Incluyen materiales naturales, artificiales, de desecho y reciclados. Los áridos pueden comprender también, por ejemplo, madera.

30 La composición hidráulica también puede comprender una mezcla, por ejemplo una descrita en la norma EN 934-2 de septiembre de 2002, la norma EN 934-3 de noviembre de 2009 o la norma EN 934-4 de agosto de 2009. Preferentemente la composición hidráulica comprende también un aditivo para composiciones hidráulicas, por ejemplo un acelerador, un agente inclusor de aire, un agente modificador de la viscosidad, un retardador, un agente de inertización de arcilla, un plastificante y/o un superplastificante. En particular es útil incluir un superplastificante de policarboxilato, en particular del 0,05 al 1,5%, preferentemente del 0,1 al 0,8%, en masa con respecto a la masa del aglomerante.

35 Los agentes de inertización de arcilla son compuestos que permiten la reducción o la prevención del efecto perjudicial de arcillas sobre las propiedades de aglomerantes hidráulicos. Los agentes de inertización de arcilla incluyen los descritos en los documentos WO 2006/032785 y WO 2006/032786.

40 El término superplastificante, tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones adjuntas, debe entenderse que incluye tanto reductores de agua como superplastificantes tal como se describen en el manual Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

45 Un reductor de agua se define como un aditivo que reduce la cantidad de agua de mezclado del hormigón para una aplicabilidad dada en normalmente el 10-15%. Los reductores de agua incluyen, por ejemplo, lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, glúcidos y otros compuestos orgánicos especializados, por ejemplo glicerina, poli(alcohol vinílico), aluminio-metilsiliconato de sodio, ácido sulfanílico y caseína.

50 Los superplastificantes pertenecen a una nueva clase de reductores de agua, químicamente diferentes de los reductores de agua típicos y capaces de reducir contenidos de agua en aproximadamente el 30%. Los superplastificantes se han clasificado, en términos generales, en cuatro grupos: condensado de naftaleno-formaldehído sulfonado (SNF) (generalmente una sal de sodio); condensado de melamina-formaldehído sulfonado (SMF); lignosulfonatos modificados (MLS); y otros. Los superplastificantes más recientes incluyen compuestos policarboxílicos tales como policarboxilatos, por ejemplo poliacrilatos. El superplastificante es preferentemente un superplastificante de nueva generación, por ejemplo un polímero que contiene polietilenglicol como cadena de injerto y funciones carboxílicas en la cadena principal tales como un éter policarboxílico. También pueden utilizarse policarboxilato-polisulfonatos de sodio y poliacrilatos de sodio. También pueden utilizarse derivados de ácido fosfónico. La cantidad de superplastificante requerida depende generalmente de la reactividad del cemento. Cuanto menor sea la reactividad, menor será la cantidad de superplastificante requerida. Con el fin de reducir el contenido total de sal de metal alcalino, puede utilizarse el superplastificante como una sal de calcio en lugar de como una sal de sodio.

65 La presente invención se refiere también a un proceso de producción de la composición hidráulica según la presente invención que comprende una etapa de mezclado del aglomerante hidráulico según la presente invención y agua.

El mezclado de la composición hidráulica puede llevarse a cabo, por ejemplo, según procedimientos conocidos.

5 Según una forma de realización de la invención, el aglomerante se prepara durante una primera etapa y los áridos opcionales y el agua se añaden durante una segunda etapa.

10 La composición hidráulica de la presente invención puede conformarse para producir, después de hidratación y endurecimiento, un artículo conformado para el sector de la construcción. La invención también se refiere a dicho objeto conformado que comprende una composición hidráulica según la presente invención. Los artículos conformados para el sector de la construcción incluyen, por ejemplo, un suelo, un pavimento, un cimiento, una pared, un tabique, un techo, una viga, una encimera, un pilar, un pilar de puente, un bloque de mampostería de hormigón, un conducto, un poste, una escalera, un panel, una cornisa, un molde, un componente de un sistema de carreteras (por ejemplo, el borde de un pavimento), una teja, pavimentación (por ejemplo de una carretera o un muro) o un componente de aislamiento (acústico y/o térmico).

15 La presente invención también se refiere a la utilización de por lo menos tres adiciones minerales diferentes para mejorar la resistencia mecánica a la compresión de una composición hidráulica que comprende del 25 al 60% de clínker Pórtland en masa con respecto a la masa del aglomerante, en un periodo de tiempo cualquiera superior a 2 días después del mezclado, preferentemente a partir de 7 días después del mezclado, (el aglomerante que comprende el clínker Pórtland, las adiciones minerales y el sulfato de calcio opcional), siendo dichas, por lo menos tres, adiciones minerales diferentes:

- 25 - del 5 al 15% de una primera adición mineral tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria;
- una segunda adición mineral tal como se ha descrito anteriormente en la presente memoria; y
- una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio o de sulfato de calcio, o de ambas.

30 Preferentemente, la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio está presente en la utilización según la presente invención.

35 Preferentemente, la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio y el sulfato de calcio están ambos presentes en la utilización según la presente invención.

Las características de los diferentes constituyentes del aglomerante según la presente invención se aplican a todos los objetos según la presente invención.

40 El Dv90 es el percentil 90 de la distribución de tamaño de las partículas, en volumen; es decir, el 90% de las partículas tienen un tamaño que es inferior o igual a Dv90 y el 10% de las partículas tiene un tamaño que es superior a Dv90. El Dv50 se define de una forma similar.

45 Las distribuciones del tamaño de partículas y los tamaños de partículas inferiores a aproximadamente 200 µm se miden utilizando un granulómetro láser Malvern MS2000. La medición se lleva a cabo en etanol. La fuente de luz consiste en un láser de He-Ne rojo (632 nm) y un diodo azul (466 nm). El modelo óptico es el de Mie y la matriz de cálculo es del tipo polidisperso.

50 El aparato se calibra antes de cada sesión de trabajo utilizando una muestra patrón (sílice Sifracó C10) para la que se conoce la distribución del tamaño de partículas.

55 La medición se lleva a cabo con los parámetros siguientes: velocidad de bomba: 2300 rpm y velocidad del agitador: 800 rpm La muestra se introduce con el fin de establecer un oscurecimiento del 10 al 20%. La medición se lleva a cabo después de la estabilización del oscurecimiento. Se aplican ultrasonidos al 80% durante 1 minuto para asegurar la desaglomeración de la muestra. Después de aproximadamente 30 segundos (para eliminar posibles burbujas de aire), se lleva a cabo una medición durante 15 segundos (15.000 imágenes analizadas). La medición se repite por lo menos dos veces sin vaciar la celda para verificar la estabilidad del resultado y la eliminación de posibles burbujas.

60 Todos los valores dados en la descripción y los intervalos específicos corresponden a valores promedio obtenidos con ultrasonidos.

Los tamaños de partícula superiores a 200 µm se determinan generalmente mediante cribado.

65 La superficie específica de Blaine se mide a 20°C con una humedad relativa que no supere el 65% utilizando un aparato Blaine Euromatest Sintco según la norma europea EN 196-6 de agosto de 1990. Antes de la medición de la superficie específica, las muestras húmedas se secan en una estufa de secado hasta obtener una masa

constante a una temperatura de 50 a 150°C (el producto seco se muele a continuación para producir un polvo, que tiene en su totalidad un tamaño de partícula máximo inferior o igual a 80 µm).

5 En la presente descripción que incluyen las reivindicaciones adjuntas, los porcentajes, a menos que se especifique lo contrario, son en masa.

Determinación del contenido de aluminio reactivo para adiciones minerales tal como se definen anteriormente en la presente memoria

10 La cantidad de aluminio reactivo puede determinarse según el protocolo siguiente:

- se introduce 1 gramo del material que se va a analizar en un tubo de ensayo;
- 15 - se añaden 10 ml de ácido nítrico concentrado (solución al 69,5% de extracto seco);
- se tapa el tubo de ensayo y se agita manualmente;
- se dispone el tubo de ensayo en un baño de agua hirviendo suavemente durante 4 horas;
- 20 - se deja enfriar a temperatura ambiente;
- se transfiere el contenido del tubo de ensayo a un matraz de 100 ml;
- se añaden 2 ml de cloruro de potasio (solución al 5% de extracto seco);
- 25 - se añade una cantidad suficiente de agua destilada hasta alcanzar los 100 ml;
- se agita manualmente y se filtra (filtro: 45 µm);
- 30 - se analiza el filtrado utilizando un procedimiento de análisis apropiado, por ejemplo utilizando un espectrómetro de plasma inducido (ICP);
- se determina el porcentaje en masa de aluminio reactivo.

35 Determinación del contenido de sílice reactiva

La cantidad de sílice reactiva (en forma de dióxido de silicio según la norma EN 197-1 de febrero de 2001) puede determinarse según el protocolo descrito en la norma EN 196-2 de abril de 2006, párrafo 10.

40 La sílice reactiva puede asimilarse a la proporción de dióxido de silicio que se disuelve después de un ataque con ácido clorhídrico (dilución a 1/10 de una solución de HCl al 37% de extracto seco), o cuando se hierve en una solución de hidróxido de potasio (solución de KOH al 25% de extracto seco). La dosificación de la sílice reactiva puede determinarse mediante la diferencia entre la sílice total del material que se va a analizar, determinada mediante fluorescencia de rayos X, y la sílice del residuo insoluble obtenido después del ataque con ácido clorhídrico, seguido de potasa, también determinada mediante fluorescencia de rayos X.

Determinación del nivel de fase amorfa en un material

50 Se produce una mezcla (generalmente 50/50 en masa) con el material que se va a analizar y un compuesto de referencia completamente cristalizado del que se conoce la composición (por ejemplo, rutilo, alúmina o circón). La mezcla deberá homogeneizarse completamente y las proporciones relativas del material que se va a analizar y el compuesto de referencia deberán conocerse con precisión. El compuesto de referencia seleccionado es preferentemente diferente a los cristales que pueden encontrarse en el material que se va a analizar. En todos los casos, con el fin de no tergiversar la medición cuantitativa, se selecciona un compuesto de referencia que sea parecido a los cristales presentes en el material que se va a analizar en términos de intensidad de respuesta, tal como se sabe en el ámbito de la difracción de rayos X.

55 Se lleva a cabo una medición cuantitativa de la mezcla, por ejemplo utilizando el procedimiento de difracción de rayos X cuantitativo (remítase a la publicación Quantitative X-Ray Diffraction Analysis, L.E. Copeland y R.H. Bragg, Analytical Chemistry, p. 196).

60 Se obtiene la naturaleza y la cantidad de cristales presentes en la mezcla. La fase amorfa no difracta los rayos X y, por lo tanto, no aparece en los resultados de la medición cuantitativa. El nivel de fase amorfa (AP) en porcentaje en masa con respecto a la masa del material que se va a analizar puede determinarse según la fórmula (I):

65

$$AP = 100 \times [100 (100 - X_0)] \times [1 - (X_0 X_m)]$$

Fórmula (I)

5 en la que X_0 representa el porcentaje en masa del compuesto de referencia en la mezcla (material que se va a analizar + compuesto de referencia);

X_m representa el porcentaje en masa del compuesto de referencia determinado por medio de la medición cuantitativa.

10 En el caso en que el material de referencia sea una fase cristalina también presente en el material que se va a analizar, la medición cuantitativa se aplica en primer lugar por separado al material que se va a analizar y al material de referencia, a fin de determinar la cantidad de dicha fase cristalina en el material que se va a analizar. De esta forma, conociendo la cantidad de la fase cristalina en el material que se va a analizar y la proporción relativa del material que se va a analizar y el material de referencia, es posible determinar X_m . Entonces es posible aplicar la fórmula (I).

Los ejemplos no limitativos siguientes ilustran formas de realización de la invención.

20 Ejemplos

La composición hidráulica analizada en los Ejemplos 1 a 6 era un mortero, cuya formulación se describe en las tablas siguientes.

25 La arena normalizada era una arena silíceas según la norma EN 196-1 de abril de 2006, siendo el proveedor la empresa Société Nouvelle du Littoral.

30 El cemento era un cemento CEM I 52.5 N de la planta de cemento Lafarge Saint Pierre La Cour, que tiene una superficie específica Blaine de aproximadamente 3000 cm²/g. El cemento está constituido por el 95,2% en masa de clínker Portland, el 2,8% de hemihidrato, el 1,1% de yeso y el 0,9% de calcita.

La primera adición mineral es cualquiera de entre:

- 35 - una escoria de altos hornos de Dunkerque, en Francia, que tiene aproximadamente el 98% en masa de fase amorfa, una superficie específica Blaine de aproximadamente 8000 cm²/g, una D_{v50} de aproximadamente 5 µm y una D_{v90} de aproximadamente 9 µm;
- 40 - o un metacaolín que tiene del 40 al 60% en masa de fase amorfa, una superficie específica Blaine de aproximadamente 7000 cm²/g, una D_{v50} de aproximadamente 41 µm y una D_{v90} de aproximadamente 135 µm, que se comercializa con la denominación comercial Argicem por Mallet (MC1), o un metacaolín que tiene del 60 al 80% en masa de fase amorfa, una superficie específica Blaine de aproximadamente 35.000 cm²/g, una D_{v50} de aproximadamente 6 µm y una D_{v90} de aproximadamente 17 µm, que se comercializa con la denominación comercial Argical M 1200S por AGS (MC2);
- 45 - o humo de sílice que tiene del 80 al 100% en masa de fase amorfa, una superficie específica Blaine de aproximadamente 28.000 cm²/g, una D_{v50} de aproximadamente 3 µm y una D_{v90} de aproximadamente 16 µm, que se comercializa con la denominación comercial Deng Feng por Saint-Gobain Ceramic Materials;
- 50 - o ceniza de cáscara de arroz que tiene del 80 al 100% en masa de fase amorfa, una superficie específica Blaine de aproximadamente 10.400 cm²/g, una D_{v50} de aproximadamente 20 µm y una D_{v90} de aproximadamente 51 µm, que se comercializa con la denominación comercial Silpozz por NK Enterprises;

La segunda adición mineral es cualquiera de:

- 55 - cuarzo que tiene una superficie específica Blaine de aproximadamente 6500 cm²/g y una D_{v50} de aproximadamente 12 µm, que se comercializa con la denominación comercial C400 (Cuarzo C400 - proveedor: Sibelco);
- 60 - o puzolanas de Voutré, en Francia, que tienen una superficie específica Blaine de aproximadamente 6800 cm²/g y una D_{v50} de aproximadamente 14 µm (Puz. Voutré), puzolanas de Theyts, en Francia, que tienen una superficie específica Blaine de aproximadamente 5500 cm²/g y una D_{v50} de aproximadamente 10 µm (Puz. Thueyts) o puzolanas de Villaluenga, en España, que tienen una superficie específica Blaine de aproximadamente 7400 cm²/g y una D_{v50} de aproximadamente 8 µm (Puz. Villaluenga).

65 En los materiales brutos anteriores, las cantidades de aluminio reactivo y sílice reactiva, y los resultados del

ensayo de Chapelle modificado descrito en la presente memoria se registran en la tabla 1 de la presente memoria, a continuación:

Tabla1:

	Aluminio reactivo (% en masa)	Sílice reactiva (% en masa)	Ensayo de Chapelle (mg de CaO / g de adición mineral)
Cemento	2,5	-	-
Escoria	11,3	35,5	-
MC1	19,3	34,0	523
MC2	37,5	46,0	853
Humo de sílice	0,5	91,4	>400
Ceniza de cáscara de arroz	0,2	90,1	>400
Cuarzo C400	0	0	0
Puz. Voutré	2,7	13,0	155
Puz. Thueyts	7,2	30,0	210
Puz. Villaluenga	7,6	34,0	250

5 La tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio era una piedra caliza comercializada con la denominación comercial BL200 (proveedor: Omya).

El sulfato de calcio era anhidrita procedente del este de Francia, que comprende aproximadamente el 53% en masa de SO₃, añadido con el fin de obtener el 3,5% de SO₃ en el aglomerante.

10 El mortero se produjo según el protocolo descrito en la norma EN 196-1 de abril de 2006, párrafo 6.

La medición de las resistencias mecánicas a la compresión se llevó a cabo en muestras de mortero endurecido con forma de ladrillos con unas dimensiones de 40 mm x 40 mm x 160 mm.

15 Las muestras de mortero se moldearon inmediatamente después de la preparación del mortero. El molde se fijó a una tabla de choques. El mortero se introdujo en el molde en dos capas (cada capa de mortero pesaba aproximadamente 300 g). Se vertió la primera capa de mortero, después la segunda capa de mortero, después se sometieron a 60 choques en la tabla de choques. El molde se retiró de la tabla de choques y se allanó para eliminar el exceso de mortero. Se dispuso una placa de vidrio: 210 mm x 185 mm y espesor de 6 mm sobre el molde. El molde cubierto con la placa de vidrio se dispuso en un recinto húmedo. El molde se retiró del recinto y la muestra de mortero endurecido se desmoldeó 24 horas después del mezclado, después se sumergió en agua a 20°C ± 1°C. La muestra de mortero endurecido se retiró del agua 15 minutos como máximo antes de la medición de la resistencia mecánica a la compresión. La muestra de mortero endurecido se secó, después se cubrió con un paño húmedo hasta la medición de la resistencia mecánica a la compresión.

25 Para la medición de la resistencia mecánica a la compresión se aplicó una carga creciente sobre las caras laterales de la muestra de mortero endurecido a una velocidad de 2400 N/s ± 200 N/s, hasta la rotura de la muestra.

30 Cada una de las formulaciones analizadas en los Ejemplos 1 a 6, a continuación en la presente memoria, comprendía una parte en masa de aglomerante y 3 partes en masa de arena estandarizada y tenía una relación agua/aglomerante de 0,5. Se utilizaron 450 gramos de aglomerante, dado que el aglomerante comprendía:

- 35 - el 55% en masa de cemento (52,4% de clínker, 1,5% de hemihidrato, 0,6% de yeso y 0,5% de calcita); y
- el 45% de una adición (una primera adición mineral, una segunda adición mineral, una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio y/o de sulfato de calcio).

40 **Ejemplo 1: Composiciones hidráulicas que comprenden ceniza de cáscara de arroz como primera adición mineral**

Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían una ceniza de cáscara de arroz como primera adición mineral para determinar sus resistencias mecánicas a la compresión en diferentes periodos de tiempo. La tabla 2 siguiente presenta los resultados obtenidos.

Tabla 2: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 1

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)				
							1 día	2 días	7 días	28 días	90 días
Control C400	Ninguna	Cuarzo C400	45	1,4	0	0	9,1	-	21,8	29,9	33,1
Control 1	Ceniza de cáscara de arroz	Cuarzo C400	30	1,4	0	0	9,0	-	23,0	36,2	47,6
Mortero 1	Ceniza de cáscara de arroz	Cuarzo C400	20	1,4	10	0	9,4	-	28,5	42,3	52,1
Control 2	Ceniza de cáscara de arroz D90=27µm	Cuarzo C400	30	1,4	0	0	8,6	-	24,5	42,4	54,4
Mortero 2	Ceniza de cáscara de arroz D90=27µm	Cuarzo C400	20	1,4	10	0	-	15,5	-	46,6	-
Control Voutré		Puz. Voutré	45	2,6	0	0	-	13,0	18,9	-	-
Control 3	Ninguna	Puz. Voutré	30	2,2	0	0	-	14,2	22,6	34,0	-
Mortero 3	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Voutré	25	2,1	5	0	-	15,3	26,0	40,6	-
Control Villa.	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Villaluenga	45	4,8	0	0	8,5	-	25,4	34,5	42,5
Control 4	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Villaluenga	30	3,7	0	0	9,7	-	25,9	41,2	54,7
Mortero 4	Ninguna	Puz. Villaluenga	30	3,6	0	3,11	9,1	-	27,3	45,9	57,6
Mortero 5	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Villaluenga	31	3,6	0	4,44	-	23,3	34,1	48,3	-
Mortero 6	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Villaluenga	20	2,9	10	0	-	16,4	28,9	46,3	-
Mortero 7	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Villaluenga	20	2,9	10	0	-	17,4	31,5	51,9	-
Control Thueyts	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Thueyts	45	4,6	0	0	-	15,0	22,9	-	-
Control 5	Ceniza de cáscara de arroz D90=27µm	Puz. Thueyts	30	3,6	0	0	-	16,1	25,2	39,7	-
Mortero 8		Puz. Thueyts	25,6	3,2	0	4,4	-	13,9	27,6	41,7	-
Mortero 9	Ninguna	Puz. Thueyts	25	3,2	5	0	-	16,3	27,1	42,6	-
Mortero 10	Ceniza de cáscara de arroz	Puz. Thueyts	20,6	2,9	5,0	4,4	-	14,0	25,8	42,6	-

Los porcentajes son porcentajes en masa

AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa

MA2: segunda adición mineral

MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

Según la tabla 2 anterior de la presente memoria, los morteros según la presente invención (Morteros 1 a 10) tenían mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 7 días, 28 días y 90 días después del mezclado) que los controles, incluso los que tenían una primera adición mineral (Controles 1 a 5).

5 **Ejemplo 2: Composiciones hidráulicas que comprenden humo de sílice como primera adición mineral**

Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían humo de sílice como primera adición mineral para determinar sus resistencias mecánicas a la compresión en diferentes periodos de tiempo. La tabla 3 siguiente presenta los resultados obtenidos.

Tabla 3: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 2

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)				
							1 día	2 días	7 días	28 días	90días
Control C400	Ninguna	Cuarzo C400	45	1,4	0	0	9,1	-	21,8	29,9	33,1
Control 6	Humo de sílice	Cuarzo C400	30	1,4	0	0	9,0	-	22,3	38,9	53,5
Mortero 11	Humo de sílice	Cuarzo C400	20	1,4	10	0	7,5	-	26,0	45,3	58,7
Control Voutré		Puz. Voutré	45	2,6	0	0	-	13,0	18,9		
Control 7	Ninguna	Puz. Voutré	30	2,2	0	0	-	13,5	21,5	35,0	
Mortero 12	Humo de sílice	Puz. Voutré	25	2,1	5	0	-	14,7	25,9	43,1	
Mortero 13	Humo de sílice	Puz. Voutré	21	2,0	5	4,44	-	13,2	25,8	43,5	
Control Villa.	Humo de sílice	Puz. Villaluenga	45	4,8	0	0	8,5	-	25,4	34,5	42,5
Control 8		Puz. Villaluenga	30	3,7	0	0	9,7	-	25,5	41,9	57,6
Mortero 14	Ninguna	Puz. Villaluenga	30	3,7	0	3,11	9,5	-	29,0	49,1	64,8
Control Thueyts	Humo de sílice	Puz. Thueyts	45	4,6	0	0	-	15,0	22,9		
Control 9	Humo de sílice	Puz. Thueyts	30	3,6	0,0	0,0	-	13,5	21,6	37,1	
Mortero 15		Puz. Thueyts	25,6	3,2	0,0	4,4	-	12,2	25,8	42,6	
Mortero 16	Ninguna	Puz. Thueyts	25	3,2	5	0	-	15,2	27,8	46,1	
Mortero 17	Humo de sílice	Puz. Thueyts	20,6	2,9	5	4,4	-	11,8	25,8	43,6	

Los porcentajes son porcentajes en masa
 AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa
 MA2: segunda adición mineral
 MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

Según la tabla 3 anterior de la presente memoria, los morteros según la presente invención (Morteros 11 a 17) tenían mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 7 días, 28 días y 90 días después del mezclado) que los controles, incluso los que tenían una primera adición mineral (Controles 6 a 9).

5 Ejemplo 3: Composiciones hidráulicas que comprenden un metacaolín como primera adición mineral

Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían humo de sílice como primera adición mineral para determinar sus resistencias mecánicas a la compresión en diferentes periodos de tiempo. La tabla 4 siguiente presenta los resultados obtenidos.

Tabla 4: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 3

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)				
							1 día	2 días	7 días	28 días	90 días
Control C400	Ninguna	Cuarzo C400	45	1,4	0	0	9,1	-	21,8	29,9	33,1
Control 10	MC1	Cuarzo C400	30	4,3	0	0	8,1	-	22,6	33,0	37,3
Mortero 18	MC1	Cuarzo C400	30	4,3	0	3,11	7,9	-	27,42	36,61	42,39
Mortero 19	MC1	Cuarzo C400	20	4,3	10	0	8,0	-	30,4	40,7	46,9
Control 11	MC2	Cuarzo C400	30	7,0	0	0	9,4	-	29,6	40,5	45,3
Mortero 20	MC2	Cuarzo C400	30	7,0	0	3,11	13,2	-	38,2	47,1	51,9
Mortero 21	MC2	Cuarzo C400	20	4,3	10	0	9,4	-	37,9	50,0	53,1
Control Voutré		Puz. Voutré	45	2,6	0	0	-	13,0	18,9		
Control 12	Ninguna	Puz. Voutré	30	7,8	0	0	-	15,4	29,7	38,3	
Mortero 22	MC2	Puz. Voutré	25	7,7	5	0	-	19,5	40,9	48,7	
Mortero 23	MC2	Puz. Voutré	21	7,6	5	4,44	-	24,7	45,3	53,2	
Control Villa.	MC2	Puz. Villaluenga	45	4,8	0	0	8,5	-	25,4	34,5	42,5
Control 13		Puz. Villaluenga	30	6,5	0	0	7,9	-	25,9	35,9	45,5
Mortero 24	Ninguna	Puz. Villaluenga	30	6,5	0	3,11	9,2	-	28,8	42,4	49,7
Control 14	MC1	Puz. Villaluenga	30	9,3	0	0	11,3	-	32,4	43,5	49,7
Mortero 25	MC1	Puz. Villaluenga	30	9,3	0	3,11	14,5	-	39,4	49,1	55,3
Control Thueyts	MC2	Puz. Thueyts	45	4,6	0	0	-	15,0	22,9		
Control 15	MC2	Puz. Thueyts	30	9,2	0	0	-	15,5	28,8	38,9	
Mortero 26		Puz. Thueyts	25,6	8,8	0	4,4	-	23,9	39,0	47,2	
Mortero 27	Ninguna	Puz. Thueyts	25	8,8	5	0	-	18,0	39,7	49,3	
Mortero 28	MC2	Puz. Thueyts	20,6	8,5	5	4,4	-	21,6	42,5	50,3	

Los porcentajes son porcentajes en masa

AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa

MA2: segunda adición mineral

MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

Según la tabla 4 anterior de la presente memoria, los morteros según la presente invención (Morteros 18 a 28) tenían mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 7 días, 28 días y 90 días después del mezclado) que los controles, incluso los que tenían una primera adición mineral (Controles 10 a 15).

- 5 Ventajosamente, los morteros según la presente invención que comprendía MC2 (Morteros 22, 23 y 26 a 28) también tenían una mejor resistencia mecánica a la compresión 2 días después del mezclado que los controles correspondientes (controles Voutré, 12, Thueyts y 15).

10 **Ejemplo 4: Composiciones hidráulicas que comprenden diferentes cantidades de metacaolín como primera adición mineral**

15 Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían un metacaolín como primera adición mineral en diferentes cantidades para determinar sus resistencias mecánicas a la compresión en diferentes periodos de tiempo. El objetivo era verificar si las composiciones según la presente invención satisfacían los criterios de la norma EN 197-1 de febrero de 2001 en la tabla 2, en términos de resistencia mecánica a la compresión, y determinar en que categorías podrían clasificarse según esta norma. Las clases definidas según la norma dada en la presente memoria anteriormente son, en particular, las siguientes:

- 20 - 32.5 R: resistencia mecánica a la compresión superior o igual a 10 MPa 2 días después del mezclado y superior o igual a 32,5 MPa 28 días después del mezclado;
- 42.5 N: resistencia mecánica a la compresión superior o igual a 10 MPa 2 días después del mezclado y superior o igual a 42,5 MPa 28 días después del mezclado;
- 25 - 52.5 N: resistencia mecánica a la compresión superior o igual a 20 MPa días después del mezclado y superior o igual a 52,5 MPa 28 días después del mezclado.

La tabla 5 siguiente presenta los resultados obtenidos.

Tabla 5: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 4

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	AM2/AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)				
								1 día	2 días	7 días	28 días	Diana
Control C400	-	Cuarzo C400	45	1,4	0		0	9,1	-	21,8	29,9	
Control 11	MC2 15%	Cuarzo C400	30	7,0	0		0	9,37	-	29,6	40,5	
Mortero 29	MC2 5%	Cuarzo C400	32	3,2	4	1,25	4,35	-	14,3	30,7	39,2	32,5 R
Mortero 30	MC2 10%	Cuarzo C400	24	5,1	4	2,5	6,80	-	16,7	41,1	48,0	42,5 N
Mortero 31	MC2 15%	Cuarzo C400	20	7,0	4	3,75	5,6	-	24,5	45,5	54,4	52,5 N

Los porcentajes son porcentajes en masa
 AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa
 MA2: segunda adición mineral
 MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

Según la tabla 5 anterior de la presente memoria, los morteros según la presente invención (Morteros 29 a 31) tenían una resistencia mecánica a la compresión suficiente como para satisfacer los criterios de la norma EN 197-1 de febrero de 2001, Tabla 2.

5 Ejemplo 5: Composiciones hidráulicas que comprenden un metacaolín como primera adición mineral y diferentes cantidades de piedra caliza

Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían un metacaolín como primera adición mineral y diferentes cantidades de piedra caliza para determinar su resistencia mecánica a la compresión en diferentes periodos de tiempo. La tabla 6 siguiente de la presente memoria presenta los resultados obtenidos.

Tabla 6: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 5

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)			
							1 día	2 días	7 días	28 días
Control C400	Ninguna	Cuarzo C400	45	1,4	0	0	9,1	-	21,8	29,9
Control 16	MC2	Cuarzo C400	30	7,0	0	0	-	15,8	31,0	41,1
Mortero 32	MC2	Cuarzo C400	25	7,0	5	0	-	18,9	41,7	50,2
Mortero 33	MC2	Cuarzo C400	20	7,0	10	0	-	18,7	41,8	51,9
Mortero 34	MC2	Cuarzo C400	10	7,0	20	0	-	19,0	43,0	52,6
Mortero 35		Cuarzo C400	25	7,0	0	4,96	-	24,7	41,5	49,4
Mortero 36	MC2	Cuarzo C400	20	7,0	5	4,96	-	24,4	45,1	54,2
Mortero 37	MC2	Cuarzo C400	15	7,0	10	4,96	-	24,0	46,1	55,2
Mortero 38	MC2	Cuarzo C400	5	7,0	20	4,96	-	23,4	46,0	53,5

Los porcentajes son porcentajes en masa
 AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa
 MA2: segunda adición mineral
 MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

15 Según la Tabla 6 anterior, la adición del 5% de piedra caliza fue suficiente para obtener mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 7 días y 28 días después del mezclado) en comparación con los controles (Controles C400 y 16). Una adición complementaria de piedra caliza no mejoró significativamente las resistencias mecánicas a la compresión (Morteros 33, 34, 37 y 38) en comparación con los Morteros 32 y 35.

20 Ventajosamente, se obtuvieron mejores resistencias mecánicas a la compresión para los morteros que comprendían tanto anhidrita como piedra caliza (Morteros 36 a 38).

Ejemplo 6: Composiciones hidráulicas que comprenden una escoria de altos hornos como primera adición mineral

25 Se analizaron diferentes fórmulas que comprendían una escoria de altos hornos como primera adición mineral para determinar sus resistencias mecánicas a la compresión en diferentes periodos de tiempo. La **tabla 7** siguiente presenta los resultados obtenidos.

Tabla 7: Composiciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 6

	AM1	AM2	% de AM2	% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante	% de AM3	% de CaSO ₄	Resistencia mecánica a la compresión (MPa)				
							1 día	2 días	7 días	28 días	90 días
Control C400	Ninguna	Cuarzo C400	45	1,4	0	0	9,1	-	21,8	29,9	33,1
Control 17	Escoria	Cuarzo C400	30	3,1	0	0	10,0	-	27,5	46,5	50,6
Mortero 39	Escoria	Cuarzo C400	30	3,1	0	3,11	9,3	-	31,4	47,2	52,6
Mortero 40	Escoria	Cuarzo C400	20	3,1	10	0	9,9	-	35,8	53,1	57,5
Control Voutré		Puz. Voutré	45	2,6	0	0	-	13,2	18,9		
Control 18	Ninguna	Puz. Voutré	30	3,9	0	0	-	14,7	25,9	41,8	
Mortero 41	Escoria	Puz. Voutré	25	3,7	5	0	-	16,9	33,0	50,3	
Mortero 42	Escoria	Puz. Voutré	21	3,6	5	4,44	-	18,9	35,8	48,0	
Control Villa.	Escoria	Puz. Villaluenga	45	4,8	0	0	8,5	-	25,4	34,5	42,5
Control 19		Puz. Villaluenga	30	5,3	0	0	9,9	-	29,8	50,3	57,0
Mortero 43	Ninguna	Puz. Villaluenga	30	5,3	0	3,11	10,3	-	33,4	54,7	61,6
Control Thueyts	Escoria	Puz. Thueyts		4,6	0	0	-	15,0	22,9		
Control 20	Escoria	Puz. Thueyts	30	5,2	0	0	-	16,8	27,6	45,6	
Mortero 44		Puz. Thueyts	25,6	4,9	0	4,4	-	22,8	41,0	53,7	
Mortero 45	Ninguna	Puz. Thueyts	25	4,9	5	0	-	17,0	34,9	53,6	
Mortero 46	Escoria	Puz. Thueyts	20,6	4,5	5	4,4	-	19,8	39,2		

Los porcentajes son porcentajes en masa
 AM1: Primera adición mineral; cuando estaba presente en las fórmulas, la cantidad era de aproximadamente el 15% en masa
 MA2: segunda adición mineral
 MA3: tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio

Según la tabla 7 anterior de la presente memoria, los morteros según la presente invención (Morteros 39 a 46) tenían mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 7 días, 28 días y 90 días después del mezclado) que los controles, incluso los que tenían una primera adición mineral (Controles 17 a 20).

5 Ejemplo 7: Producción de hormigones

Los hormigones se produjeron a partir de aglomerantes hidráulicos según la presente invención. El objetivo era verificar que se obtuvieran, de hecho, por lo menos 25/30 MPa 28 días después del mezclado. También fue posible compararlos con un hormigón que comprendía el 100% de cemento Pórtland CEM I 52,5 N.

Además, de los materiales brutos descritos para los ejemplos anteriores, se utilizaron los materiales brutos siguientes:

Áridos: cada árido se caracterizaba mediante dos números: el primero corresponde a « d » tal como se define en la norma XPP 18-545 y el segundo corresponde a « D » tal como se define en la norma XPP 18-545 de febrero de 2004:

- la Arena 1 era una arena sílico-calcárea de río 0/1 de la cantera Lafarge de St Bonnet;
- la Arena 2 era una arena sílico-calcárea de río 1/5 de la cantera Lafarge de St Bonnet;
- la Arena 3 era una arena sílico-calcárea de río 5/10 de la cantera Lafarge de St Bonnet;
- la grava gruesa era una grava gruesa sílico-calcárea de río 10/20 de la cantera Lafarge de St Bonnet.

Los superplastificantes eran los siguientes:

- SP: superplastificante de policarboxilato en solución (20% de extracto seco) (Proveedor: CHRYSO; denominación de la marca comercial: Optima 203);

El hormigón se produjo según el procedimiento descrito a continuación:

- 1) se introducen las arenas y los áridos en el recipiente de un mezclador Perrier;
- 2) de 0 a 30 segundos: se inicia el mezclado a baja velocidad (140 rpm) y se introduce el agua de prehumectación en 30 segundos;
- 3) de 30 segundos a 1 minuto: se mezclan los áridos y el agua de prehumectación durante 30 segundos;
- 4) de 1 minuto a 5 minutos: se deja reposar durante 4 minutos;
- 5) de 5 minutos a 6 minutos: se introduce el clínker, las adiciones minerales, la piedra caliza y la anhidrita; este es T0 para el mezclado, a partir de este momento se determinan los periodos de tiempo para la medición de las resistencias mecánicas;
- 6) de 6 minutos a 7 minutos: se mezcla durante 1 minuto a baja velocidad;
- 7) de 7 minutos a 7 minutos y 30 segundos: se introduce el agua de mezclado y el SP mientras se realiza un mezclado a baja velocidad;
- 8) de 7 minutos y 30 segundos a 9 minutos y 30 segundos: se mezcla durante 2 minutos a alta velocidad (280 rpm).

Los hormigones estudiados en el presente ejemplo se sometieron a mediciones de la expansión 10 minutos después del mezclado. El procedimiento de medición de la expansión se proporciona en la presente memoria a continuación.

Medición de la expansión

La expansión de los hormigones se midió utilizando un minicono de Abrams, cuyo volumen era de 800 ml. Las dimensiones del cono eran las siguientes:

- diámetro superior: 50 +/- 0,5 mm;
- diámetro inferior: 100 +/- 0,5 mm;

- altura: 150 +/- 0,5 mm.

El cono se dispuso sobre una placa de vidrio secado y se rellenó con hormigón fresco o mortero fresco. A continuación se allanó. Cuando se elevó el cono se produjo un asentamiento del hormigón o el mortero sobre la placa de vidrio. El diámetro del disco obtenido de hormigón o mortero se midió en milímetros +/- 5 mm. Este diámetro corresponde a la expansión del hormigón o el mortero.

Los hormigones también se sometieron a mediciones de la resistencia mecánica a la compresión. El procedimiento de medición se proporciona a continuación.

Medición de la resistencia mecánica a la compresión

La medición de la resistencia mecánica a la compresión se llevó a cabo en muestras cilíndricas de hormigón endurecido con las dimensiones siguientes: diámetro: 110 mm y altura: 220 mm.

Las muestras de hormigón endurecido se moldearon inmediatamente después de preparar el hormigón. El hormigón se introdujo en el molde en dos capas iguales. Cada capa de hormigón se vertió en el molde por separado. Se introdujo una barra apisonadora (diámetro: 20 mm y altura: 500 mm) en cada una de las capas de hormigón fresco y se apisonó manualmente la capa de hormigón 30 veces. El molde relleno se allanó para eliminar el exceso de hormigón. Los moldes rellenos se cubrieron con una cubierta de plástico. Después, el molde cubierto con la cubierta se dispuso en una cámara húmeda a 20°C. El molde se retiró de la cámara y el espécimen de hormigón endurecido se desmoldeó en el periodo de tiempo seleccionado para el ensayo de la resistencia mecánica a la compresión, hasta 24 horas después del mezclado.

Para periodos de tiempo superiores a 24 horas después del mezclado, los especímenes se desmoldearon 24 horas después del mezclado, y después se sumergieron en agua a 20°C ± 1°C. Los especímenes de hormigón endurecido se retiraron del agua 15 minutos como máximo antes de la medición de la resistencia mecánica a la compresión. Después se pasó un trapo por los especímenes de hormigón endurecido y, a continuación, se cubrieron con un paño húmedo hasta la medición de las resistencias mecánicas a la compresión.

Se aplicó una carga creciente sobre las caras planas del espécimen de hormigón endurecido para medir la resistencia mecánica a la compresión, a una velocidad de 2400 N/s ± 200 N/s, hasta la rotura del espécimen.

La tabla 8 siguiente presenta las formulaciones y los resultados obtenidos. Las figuras se expresan en kilogramos por cada 22 litros, a menos que se especifique lo contrario. En general, los hormigones producidos comprendían: 280 kg/m³ de aglomerante (clínker + adiciones minerales); 549 kg/m³ de Arena 1; 279 kg/m³ de Arena 2; 298 kg/m³ de Arena 3; 737 kg/m³ de áridos gruesos; 185.4 kg/m³ de agua total (incluidos 168 kg/m³ de agua eficaz) y 1.288 kg/m³ de superplastificante.

Tabla 8: Formulaciones y resultados obtenidos para el Ejemplo 7

		Cemento de control	Cemento de control + C400	Cemento de control + Puz.	Hormigón 1	Hormigón 2	Hormigón 3
Aglomerante	Cemento	6,19	3,38	3,38	3,38	3,38	3,37*
	Cuarzo C400		2,77	0,92			
	Piedra caliza			0,25	0,25	0,25	0,25
	Puz. Villaluenga			1,41	1,41	1,41	1,40
	Anhidrita			0,19	0,19	0,19	0,19
	Ceniza de cáscara de arroz				0,92		
	MC1					0,92	
	MC2						0,92
Arena	Arena 1	12,1	12,1	12,1	12,0	12,1	12,0
	Arena 2	6,2	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
	Arena 3	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Grava	Grava gruesa	16,3	16,2	16,2	16,2	16,2	16,1
Agua	Agua total	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
	Agua eficaz	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7
	A. eficaz /Aglomerante	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

ES 2 656 465 T3

		Cemento de control	Cemento de control + C400	Cemento de control + Puz.	Hormigón 1	Hormigón 2	Hormigón 3
Aditivo	SP	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,12
% en masa de Al ₂ O ₃ /aglomerante		2,5	1,4	3,1	3,3	6,1	8,9
Rendimientos	Expansión (mm)	195	210	185	195	150	200
	Cs 1 día (MPa)	14,3	0	4,8	6,7	6,5	10,4
	Cs 28 días (MPa)	37,5	17	21,7	29,8	27,7	38,6
*: hormigón producido utilizando el mismo cemento que los otros hormigones del ejemplo, pero que tenía una superficie específica Blaine de 5880 cm ² /g							

5 Según la Tabla 8 de la presente memoria anterior, los hormigones según la presente invención (Hormigones 1 a 3) tenían una mejor expansión y mejores resistencias mecánicas a la compresión (a 1 día y a 28 días después del mezclado) que las de los controles (cemento + C400) y (cemento + Puz.), y se encontraban aproximadamente dentro del mismo orden de magnitud que las del cemento de control, en particular el Hormigón 3.

REIVINDICACIONES

1. Aglomerante hidráulico que comprende:

- 5 - 25 a 60% en masa de clínker Pórtland;
- 5 a 15% en masa de una primera adición mineral seleccionada de entre:
 - 10 o unas adiciones minerales que reaccionan con por lo menos 400 mg/g de CaO según el procedimiento a 90°C descrito en la norma NF P 18-513 del 30 de diciembre de 2011, en el apéndice A, y
 - o unos materiales hidráulicos latentes;
- 15 - una segunda adición mineral que reacciona con menos de 400 mg/g de CaO según el procedimiento descrito en la presente memoria anteriormente; y
- o una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio o de sulfato de calcio, o ambas;

20 comprendiendo el aglomerante hidráulico por lo menos 1% en masa de aluminio reactivo, es decir, que contribuye al desarrollo de resistencias mecánicas.

25 2. Aglomerante hidráulico según la reivindicación 1, en el que la primera adición mineral se selecciona de entre escorias de altos hornos, humo de sílice, metacaolines, ceniza de biomasa, puzolanas sedimentarias, puzolanas alteradas por los agentes atmosféricos y sus mezclas.

30 3. Aglomerante hidráulico según la reivindicación 1 o 2, en el que el contenido de la segunda adición mineral es por lo menos 23% en masa con respecto a la masa del aglomerante.

35 4. Aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la segunda adición mineral se selecciona de entre puzolanas de origen volcánico, cenizas volantes, cuarzo y mezclas de los mismos.

40 5. Aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de la tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio es a lo sumo 10% en masa con respecto a la masa del aglomerante.

45 6. Aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido de sulfato de calcio es de 0 a 7% en masa con respecto a la masa de aglomerante.

50 7. Procedimiento para la producción de un aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una etapa de mezclar los diferentes constituyentes.

55 8. Composición hidráulica que comprende el aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y agua.

60 9. Procedimiento para la producción de la composición hidráulica según la reivindicación 8, que comprende una etapa de mezclar el aglomerante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 con agua.

65 10. Objeto conformado para el campo de la construcción que comprende una composición hidráulica según la reivindicación 8.

70 11. Utilización de por lo menos tres adiciones minerales diferentes para mejorar la resistencia mecánica a la compresión de una composición hidráulica, cualquiera que sea el periodo de tiempo más allá 2 días tras mezclar, comprendiendo dicha composición hidráulica, en masa con respecto a la masa del aglomerante, de 25 a 60% de clínker Pórtland, siendo dichas por lo menos tres adiciones minerales diferentes:

- 75 - de 5 a 15% de una primera adición mineral como se describe en la presente memoria anteriormente;
- una segunda adición mineral como se describe en la reivindicación 1; y
- 80 - o una tercera adición mineral con una base de carbonato de calcio o de sulfato de calcio, o ambas.