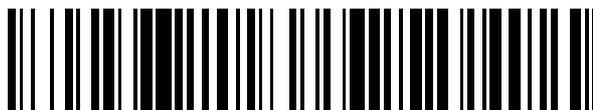


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 344**

51 Int. Cl.:

**C04B 22/08** (2006.01)  
**C01G 49/00** (2006.01)  
**C04B 28/02** (2006.01)  
**C04B 7/32** (2006.01)  
**C04B 111/26** (2006.01)  
**C04B 22/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2010 PCT/JP2010/070972**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11108159**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2010 E 10847055 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.02.2018 EP 2543648**

54 Título: **Uso de un compuesto de ferroaluminato de calcio, aditivo de cemento y composición de cemento**

30 Prioridad:  
**01.03.2010 WO PCT/JP2010/053270**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.05.2018**

73 Titular/es:  
**DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)  
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku  
Tokyo 103-8338, JP**

72 Inventor/es:  
**MORI TAIICHIRO;  
TABARA KAZUTO;  
YAMAMOTO KENJI;  
MORIOKA MINORU y  
HIGUCHI TAKAYUKI**

74 Agente/Representante:  
**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 666 344 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

Uso de un compuesto de ferroaluminato de calcio, aditivo de cemento y composición de cemento

**Antecedentes de la invención****Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere principalmente a un aditivo de cemento y a una composición de cemento usados en los campos de la construcción y la ingeniería civil.

**Descripción de la técnica anterior**

- 10 La aluminoferrita de calcio se conoce bien como compuesto basado en  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  usado para aditivos de cemento. La aluminoferrita de calcio que se conoce hasta la fecha en la técnica incluye  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_4\text{AF}$ ),  $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ) y  $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_6\text{AF}_2$ ).

- 15 Estas aluminoferritas de calcio tienen una estructura cristalina de tipo  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_2\text{F}$ ) que es una especie de ferrita de calcio. Brevemente, mantienen una estructura cristalina de tipo  $\text{C}_2\text{F}$  aunque puede estar solubilizada en estado sólido una gran cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en  $\text{C}_2\text{F}$ , y adoptar una variedad de razones molares  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  en cuanto a su composición. La estructura cristalina de tipo  $\text{C}_2\text{F}$  es un sistema ortorrómbico en el que  $a = 5,32 \text{ \AA}$ ,  $b = 14,48 \text{ \AA}$  y  $c = 5,51 \text{ \AA}$  con un volumen de red unitario de  $424,95 \text{ \AA}^3$ .

Por otra parte, se conoce  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CA}_2$ ) como una especie de aluminato de calcio. La estructura cristalina de tipo  $\text{CA}_2$  es un sistema monoclinico en el que  $a = 12,89 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,88 \text{ \AA}$  y  $c = 5,45 \text{ \AA}$  con un volumen de red unitario de  $596,41 \text{ \AA}^3$ .

- 20 Por tanto,  $\text{C}_2\text{F}$  y  $\text{CA}_2$  tienen estructuras cristalinas bastante diferentes, y no se ha conocido hasta ahora en la técnica ningún compuesto con un componente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solubilizado en estado sólido en  $\text{CA}_2$ .

A propósito, ha habido recientemente una demanda creciente de mejoras en la durabilidad de estructuras de hormigón en los campos de la construcción y la ingeniería civil.

- 25 Un factor de degradación de las estructuras de hormigón es el daño provocado por la sal cuando se corroen visiblemente barras de refuerzo (*rebars*) en presencia de iones cloruro, y para frenar ese daño, existe un método para conferir resistencia a la penetración de iones cloruro a las estructuras de hormigón.

- 30 Para impedir que penetren iones cloruro en una estructura de hormigón confiriendo de ese modo resistencia a la penetración de iones cloruro a la misma, existe un método de reducción de las razones agua/cemento conocido en la técnica (véase la publicación no de patentes 1). Sin embargo, el método de reducción de las razones agua/cemento no solo es perjudicial para la trabajabilidad sino que también puede no proporcionar medidas drásticas.

También ha habido un método de uso de un aditivo de cemento que se compone principalmente de  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  y yeso y que contiene además un cloruro inorgánico con el fin de conferir resistencia temprana al hormigón de cemento e impedir la corrosión de barras de refuerzo (véase la publicación de patentes 1).

- 35 Además, ha habido un método de uso de un aditivo de cemento que contiene aluminato de calcio que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,3 a 0,7 y un área superficial específica de Blaine de 2.000 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , asegurando de ese modo una buena resistencia a la penetración de iones cloruro e impidiendo el agrietamiento por temperatura del hormigón masivo (véase la publicación de patente 2). Sin embargo, un problema de este aditivo de cemento es que aparece una característica de endurecimiento rápido en entornos a alta temperatura perjudicial para la trabajabilidad del hormigón de cemento mezclado con el mismo. Por ejemplo, la característica de endurecimiento rápido no solo aparecerá en regiones en las que imperan altas temperaturas y están aceleradas la degradación ácida y por iones cloruro tales como Okinawa a nivel nacional y Singapur en el extranjero, sino que también ha surgido a través de numerosos estudios realizados por los inventores que la resistencia a la penetración de iones cloruro no se ejerce totalmente. Por tanto, todavía hay expectativas del desarrollo de una tecnología antiherrumbre que actúe más eficazmente en entornos a alta temperatura en los que la velocidad de difusión de componentes corrosivos es alta y las reacciones de corrosión están aceleradas.

- 40 Por otra parte, se conocen composiciones de cemento mezcladas con escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada y sustancias puzolánicas para producir mejoras en la resistencia a la penetración de iones cloruro. Inhiben la penetración de iones cloruro porque el componente de Al en la escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada contribuye a la fijación química, o absorción eléctrica, de iones cloruro. Haciendo referencia en este caso a reducciones de hidróxido de calcio en cemento endurecido, parecería que las sustancias puzolánicas reducen los vacíos de unas cuantas decenas a unas cuantas centenas de micrómetros que se forman por lo demás en el caso en el que lixivia hidróxido de calcio en agua de mar. Sin embargo, las reacciones de escoria

de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada y sustancias puzolánicas tienden a tener lugar a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, impidiendo el desarrollo de resistencia inicial, y dando lugar al problema de que cuando se sumergen en agua de mar a una edad temprana del material, se provoca que disminuya la resistencia a la penetración de iones cloruro, dando como resultado la degradación de hormigón. Para mejorar la durabilidad, es decir, la resistencia al agua de mar, se requiere por tanto acelerar las reacciones en cemento endurecido, reduciendo de ese modo la penetración de iones cloruro bajo la acción del agua de mar desde una edad temprana del material.

Por otra parte, también ha habido un método para añadir nitritos o similares propuesto con el fin de impedir la herrumbre de barras de refuerzo (véanse las publicaciones de patentes 3 y 4). Sin embargo, se ha hallado que los nitritos no tienen ningún efecto en absoluto sobre la resistencia a los ácidos.

#### Listado de documentos de la técnica anterior

Publicaciones de patentes

Publicación de patentes 1: documento JP(A) 47-035020

Publicación de patentes 2: documento JP(A) 2005-104828

15 Publicación de patentes 3: documento JP(A) 53-003423

Publicación de patentes 4: documento JP(A) 01-103970

Publicaciones no de patentes

Publicación no de patentes 1: "Durability Series for Concrete Structures, Chloride Attack (I)" editado por K. Kishitani, N. Nishizawa, etc., Gihodobook, págs. 34-37, mayo de 1986.

20 Csizmadia *et al.* ("Chloride Ion Binding Capacity of Tetracalcium Aluminoferrite", *Periodica Politechnica, Civil Engineering*, 1 de julio de 2000) describen la capacidad de unión a iones de la aluminoferrita de tetracalcio. Especialmente se han investigado  $C_4AF$ ,  $C_6AF_2$  y  $C_6A_2F$ . Estas fases son un componente constante en el cemento Portland. Sin embargo, no se menciona la razón  $CaO/Al_2O_3$  específica.

#### Sumario de la invención

25 Proporcionando una solución a tales problemas descritos anteriormente, la presente invención tiene como fin la provisión de un aditivo de cemento que puede conferir buena capacidad antiherrumbre a barras de refuerzo en hormigón de cemento endurecido incluso en entornos a alta temperatura, tiene resistencia a la penetración de iones cloruro que entran desde el exterior al hormigón de cemento endurecido, impedir que se vuelva poroso el hormigón de cemento endurecido debido a una menor lixiviación de iones de Ca hacia fuera del hormigón de cemento endurecido, y tiene una capacidad de autorrecuperación que permite que se recuperen las grietas por sí mismas, su método de fabricación, y una composición de cemento que contiene ese aditivo de cemento.

30

Para lograr el objeto mencionado anteriormente, la presente invención se realiza de la siguiente manera.

(1) Uso de un compuesto de ferroaluminato de calcio, que comprende un sistema de  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ , y que tiene un contenido de  $Fe_2O_3$  del 0,5 al 15% en masa y una estructura de tipo  $CaO \cdot 2Al_2O_3$ . La razón molar  $CaO/Al_2O_3$  oscila entre 0,15 y 0,7.

35

(2) Un aditivo de cemento que comprende el compuesto de ferroaluminato de calcio según se cita en (1) y una sustancia potencialmente hidráulica y/o una sustancia puzolánica.

(3) Un aditivo de cemento según se cita en (2) que tiene una fineza de 2.000 a 7.000  $cm^2/g$  tal como se representa en cuanto al valor de área superficial específica de Blaine.

40 (4) Un aditivo de cemento según se cita en (2), en el que dicha sustancia potencialmente hidráulica y/o dicha sustancia puzolánica contienen uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada, cenizas volantes, humo de sílice, metacaolín, cenizas de lodos de pasta de papel incinerados, cenizas de lodos de depuradora incinerados y polvo de vidrio de desecho.

45 (5) Un aditivo de cemento según se cita en (2), en el que dicho ferroaluminato de calcio y dicha sustancia potencialmente hidráulica y/o dicha sustancia puzolánica se combinan entre sí en una proporción de combinación de 10/1 a 1/10 en masa.

(6) Una composición de cemento, que contiene cemento y un aditivo de cemento según se cita en uno cualquiera de (2) a (5).

#### Ventajas de la invención

El aditivo de cemento de la invención tiene algunas ventajas considerables: asegura tiempos de trabajo suficientes incluso en entornos a alta temperatura, garantiza una buena característica antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) combinada con resistencia a la penetración de iones cloruro que entran desde el exterior, e impide que el hormigón de cemento endurecido se vuelva poroso debido a una menor lixiviación de iones de Ca del mismo.

## 5 Breve descripción del dibujo

La figura 1 es un diagrama de XRD para ferrita de calcio y aluminoferrita de calcio.

La figura 2 es un diagrama de XRD para ferroaluminato de calcio y aluminato de calcio.

## Mejor modo de llevar a cabo la invención

La presente invención se describirá ahora con mayor detalle.

10 Ha de observarse que a menos que se especifique de otro modo, la(s) "parte(s)" y "%" se facilitan en masa.

También ha de observarse que el "hormigón de cemento" al que se hace referencia en el presente documento es un término genérico para pastas de cemento, morteros de cemento y hormigones.

15 A través de numerosos experimentos, los inventores han hallado que el componente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  puede solubilizarse en estado sólido en  $\text{CA}_2$ , y revelaron que esta disolución sólida todavía mantiene intacta la estructura de  $\text{CA}_2$ , proporcionando un compuesto bastante diferente de las aluminoferritas de calcio tales como  $\text{C}_4\text{AF}$ ,  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  y  $\text{C}_6\text{AF}_2$  en cuanto a composición y estructura cristalina. El compuesto que tiene  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  solubilizado en estado sólido en  $\text{CA}_2$  mientras mantiene intacta la estructura cristalina de  $\text{CA}_2$  se denomina ferroaluminato de calcio.

20 El compuesto de ferroaluminato de calcio (denominado a continuación en el presente documento compuesto de tipo CFA) usado en el presente documento es un término genérico para compuestos que se componen principalmente de  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y obtenidos mezclando entre sí materias primas que contienen calcia, alúmina, ferrita, etc. y quemando la mezcla resultante en un horno de calcinación, fusionándola en un horno eléctrico o tratándola térmicamente de otro modo.

25 Haciendo referencia en este caso a la composición del compuesto de tipo CFA, tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,15 a 0,7 y un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0,5 al 15%. Más preferiblemente, la razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  debe ser de 0,4 a 0,6. A menos de 0,15, no puede obtenerse a menudo suficiente resistencia a la penetración de iones cloruro, y a más de 0,7, al contrario, puede aparecer a menudo la característica de endurecimiento rápido, no pudiendo asegurar el tiempo de empleo útil. El contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del compuesto de tipo CFA debe ser preferiblemente del 0,5 al 15%, más preferiblemente del 1 al 12%, y lo más preferiblemente del 3 al 10%. A menos del 0,5%, a menudo puede haber una gran cantidad de óxido de aluminio sin reaccionar que queda tras el tratamiento térmico, que no solo hace que sea poco probable que siga adelante la reacción de formación de ferroaluminato de calcio sino que también da lugar a características de endurecimiento rápido en entornos a alta temperatura, terminando con una disminución de la trabajabilidad y un empeoramiento de la resistencia a la penetración de iones cloruro. A más del 15%, al contrario, se nivela el efecto de que siga adelante la reacción eficazmente, y también tiende a empeorar la resistencia a la penetración de iones cloruro.

35 La fineza del compuesto de tipo CFA debe ser preferiblemente de 2.000 a 7.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , más preferiblemente de 3.000 a 6.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , y lo más preferiblemente de 4.000 a 5.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  tal como se representa en cuanto al valor de área específica de Blaine (denominado a continuación en el presente documento el valor de Blaine). Si el compuesto de tipo CFA está en forma de partículas gruesas, no puede obtenerse a menudo suficiente resistencia a la penetración de iones cloruro, y si el compuesto de tipo CFA está en forma de polvo más fino que 7.000  $\text{cm}^2/\text{g}$ , a menudo puede aparecer la característica de endurecimiento rápido, dando como resultado que no pueda asegurarse el tiempo de empleo útil.

Ahora se explicarán las materias primas usadas para preparar el compuesto de tipo CFA.

A modo de ejemplo pero no a modo de limitación, la materia prima que contiene  $\text{CaO}$  incluye cal viva ( $\text{CaO}$ ), cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), todas disponibles comercialmente como materiales industriales.

45 A modo de ejemplo pero no a modo de limitación, la materia prima que contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incluye  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , hidróxido de aluminio y bauxita, todos disponibles comercialmente como materiales industriales, entre los que se desea más la bauxita porque contiene tanto  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

50 A modo de ejemplo pero no a modo de limitación, la materia prima que contiene hierro incluye  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenido a partir de la pulverización, el procesamiento y refinamiento de mena de hierro, y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  obtenido a través de la recuperación y el refinamiento de ácido clorhídrico de desecho tras limpieza de acero, todos disponibles comercialmente como materiales industriales. También pueden usarse  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e incluso hierro puro, si se trata térmicamente en una atmósfera oxidante.

Estas materias primas que contienen hierro pueden usarse en combinación con, por ejemplo,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{R}_2\text{O}$  (R es un

metal alcalino) sin ser perjudiciales para el objeto de la invención.

El compuesto de tipo CFA puede obtenerse mezclando entre sí la materia prima que contiene CaO, la materia prima que contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la materia prima que contiene hierro, etc., y quemando la mezcla resultante en un horno de calcinación, fusionándola en un horno eléctrico o tratándola térmicamente de otro modo. Aunque dependiendo de la combinación de las materias primas, la temperatura de tratamiento térmico debe ser preferiblemente de 1.400 a 1.600°C inclusive, y más preferiblemente de 1.450 a 1.550°C inclusive. A menos de 1.400°C, es menos probable que la reacción implicada siga adelante eficazmente, dejando parte del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sin reaccionar y haciendo que sea imposible obtener ferroaluminato de calcio. A más de 1.600°C, al contrario, es probable a menudo que las materias primas se adhieran, haciendo que sea difícil el funcionamiento y dando lugar a un empeoramiento de la eficiencia energética.

En la presente invención, el compuesto de tipo CFA que tiene una razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,15 a 0,7 y un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,5 al 20% puede usarse en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica con el fin de mantener una suficiente capacidad antiherrumbre, resistencia a la penetración de iones cloruro y efecto de impedir la lixiviación de iones de Ca, potenciando la resistencia inicial y mejorando la capacidad de autorrecuperación.

De manera específica pero no exclusiva, la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica usadas en el presente documento incluyen escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada, cenizas volantes, humo de sílice, metacaolín, cenizas de lodos de pasta de papel incinerados, cenizas de lodos de depuradora incinerados y polvo de vidrio de desecho. Para realizar una potenciación adicional de los efectos mencionados anteriormente, se prefieren la escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada, cenizas volantes, humo de sílice y metacaolín.

De manera específica pero no exclusiva, la proporción del compuesto de tipo CFA combinada con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica debe ser preferiblemente de 10/1 a 1/10 en masa, y más preferiblemente de 5/1 a 1/5 en masa.

Si la proporción de combinación del compuesto de tipo CFA con respecto a la sustancia puzolánica (sustancia potencialmente hidráulica) se fija en el intervalo mencionado anteriormente, se mejoran mucho más la suficiente capacidad antiherrumbre, la resistencia a la penetración de iones cloruro, el efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la capacidad de autorrecuperación que cuando se usa solo el compuesto de tipo CFA.

El cemento usado en el presente documento incluye una variedad de cementos Portland tales como cemento Portland normal, cemento Portland de alta resistencia temprana, cemento Portland de súper resistencia temprana, cemento Portland de bajo calor de hidratación y cemento Portland de calor de hidratación moderado; una variedad de cementos mezclados de esos cementos Portland con escoria de alto horno, cenizas volantes o sílice; cementos con relleno (*filler*) mezclados con polvos de caliza, escoria de alto horno enfriada y finamente pulverizada; y cementos Portland tales como cementos respetuosos con el medio ambiente (cementos ecológicos) producidos usando cenizas de residuos urbanos incinerados y cenizas de lodos de depuradora incinerados como materia prima, que pueden usarse solos o dos o más.

De manera específica pero no exclusiva, cuando solo se usa el compuesto de ferroaluminato de calcio como aditivo de cemento, la cantidad del aditivo de cemento es preferiblemente de 1 a 15 partes, y más preferiblemente de 2 a 12 partes por 100 partes de la composición de cemento que se compone del cemento y el aditivo de cemento. Cuando la cantidad del aditivo de cemento usado es más pequeña, puede no proporcionar a menudo ninguna de la suficiente capacidad antiherrumbre, la resistencia a la penetración de iones cloruro y el efecto sobre impedir la lixiviación de los iones de Ca, y el uso excesivo puede producir a menudo que aparezca la característica de endurecimiento rápido, no pudiendo asegurar un tiempo de empleo útil suficiente. Cuando se usan el compuesto de ferroaluminato de calcio y la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica como aditivo de cemento, se usa el aditivo de cemento en una cantidad preferiblemente de 1 a 50 partes, y más preferiblemente de 5 a 30 partes por 100 partes de la composición de cemento compuesta por el cemento y el aditivo de cemento. Cuando la cantidad del aditivo de cemento usado es más pequeña, puede no proporcionar a menudo ninguna de la suficiente capacidad antiherrumbre, la resistencia a la penetración de iones cloruro y el efecto de impedir la lixiviación de iones de Ca, y el uso excesivo puede producir a menudo que aparezca la característica de endurecimiento rápido, no pudiendo asegurar un tiempo de empleo útil suficiente.

En la presente invención, se combina cemento con el aditivo de cemento o el compuesto de tipo CFA en una composición de cemento.

En la composición de cemento de la invención, la razón agua/aglomerante debe ser preferiblemente del 25 al 70%, y más preferiblemente del 30 al 65%. Una menor cantidad de agua puede provocar a menudo una disminución de la potencia de bombeo o trabajabilidad, retracción o similar, y demasiada cantidad de agua puede hacer a menudo que la capacidad para desarrollar resistencia sea menor. El "aglomerante" en el presente documento se refiere al cemento y el compuesto de tipo CFA combinados.

En el aditivo de cemento o la composición de cemento de la invención, pueden mezclarse los materiales respectivos

*in situ* o pueden haberse mezclado entre sí parcial o completamente.

En la presente invención, el cemento y aditivo de cemento así como áridos finos tales como arena y áridos gruesos y tales como grava pueden usarse en combinación con uno o dos o más en el grupo que consiste en materiales expansivos, aceleradores de mortero de endurecimiento rápido, agentes reductores de agua, agentes reductores de agua AE, agentes reductores de agua AE de alto rendimiento, agentes reductores de agua AE de alto rendimiento, antiespumantes, espesantes, agentes con capacidad antiherrumbre convencionales, anticongelantes, agentes reductores de retracción, modificadores del endurecimiento, minerales de arcilla tales como bentonita, intercambiadores de aniones tales como hidrotalcita, escoria tal como escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada y escoria de alto horno enfriada y finamente pulverizada y materiales aditivos tales como caliza finamente pulverizada sin ser perjudiciales sustancialmente para el objeto de la invención.

El aparato de mezclado usado puede ser una cualquiera de las mezcladoras existentes tales como mezcladoras basculantes, mezcladoras Omini, mezcladoras Henschel, mezcladoras en V y mezcladoras Nauta.

De manera más específica pero no exclusiva, la presente invención se explicará ahora con referencia a ejemplos de la invención y comparativos.

## 15 Ejemplos

### Identificación de la estructura cristalina del compuesto

Se sintetizaron ferrita de calcio ( $C_2F$ ), aluminoferritas de calcio ( $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$ ,  $C_6AF_2$ ), ferroaluminato de calcio y aluminato de calcio ( $CA_2$ ).

Se muestran en la figura 1, diagramas de XRD para ferrita de calcio ( $C_2F$ ) y aluminoferritas de calcio ( $C_4AF$ ,  $C_6A_2F$ ,  $C_6AF_2$ ), a partir de los que se halla que estos compuestos tienen la misma estructura cristalina.

Por otra parte, se muestran en la figura 2, diagramas de XRD para ferroaluminato de calcio y aluminato de calcio ( $CA_2$ ), a partir de los que puede observarse que en el ferroaluminato de calcio,  $Fe_2O_3$  está solubilizado en estado sólido mientras que mantiene intacta la estructura de tipo  $CA_2$ . También puede observarse que cuando el  $Fe_2O_3$  supera el 15%, no tiene lugar solubilización en estado sólido, dando como resultado la precipitación de magnetita. Por tanto, se ha demostrado que el ferroaluminato de calcio es un compuesto bastante diferente de la aluminoferrita de calcio que es un compuesto del tipo de sistema de  $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$  conocido hasta ahora en la técnica.

### Ejemplo experimental 1

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en razones molares tales como las expuestas en la tabla 1 basándose en los óxidos, y se combinó el reactivo primario óxido de hierro con la mezcla en contenidos de  $Fe_2O_3$  tales como los expuestos en la tabla 1 para el quemado de la mezcla resultante en un horno eléctrico. Se quemaron una combinación que tiene una razón molar  $CaO/Al_2O_3$  de 0,7, una combinación que tiene una razón molar  $CaO/Al_2O_3$  de 0,6, una combinación que tiene una razón molar  $CaO/Al_2O_3$  de 0,4 y una combinación que tiene una razón molar  $CaO/Al_2O_3$  de 0,15 a 1.400°C, 1.450°C, 1.500°C, y 1.550°C, respectivamente, durante 3 horas, y luego se enfriaron para la síntesis. Se ajustaron todas las muestras a un valor de Blaine de 4.000  $cm^2/g$ . Con el fin de la comparación, se sintetizaron asimismo una muestra que carecía de óxido de hierro, una muestra que contenía  $SiO_2$  y una muestra que contenía  $R_2O$ . Se estimó si había o no materiales sin reaccionar por medio de difracción de rayos X. Se exponen los resultados en la tabla 1.

### Estimación mediante difracción de rayos X

La cruz X indica que el pico de difracción para materiales sin reaccionar (óxido de aluminio) se identificó claramente; el triángulo  $\triangle$  indica que existe un pequeño pico identificado; y el círculo O indica que no se identificó ningún pico.

Tabla 1

Ej. n.º	Razón molar $CaO/Al_2O_3$	$Fe_2O_3$ (%)	Identificación mediante XRD
1-1	0,15	0,5	o
1-2	0,15	1	o
1-3	0,15	3	o
1-4	0,15	10	o
1-5	0,15	12	o
1-6	0,15	15	o
1-7	0,4	0,5	o
1-8	0,4	1	o
1-9	0,4	3	o
1-10	0,4	10	o
1-11	0,4	12	o

## ES 2 666 344 T3

1-12	0,4	15	o
1-13	0,6	0,5	o
1-14	0,6	1	o
1-15	0,6	3	o
1-16	0,6	10	o
1-17	0,6	12	o
1-18	0,6	15	o
1-19	0,7	0,5	o
1-20	0,7	1	o
1-21	0,7	3	o
1-22	0,7	10	o
1-23	0,7	12	o
1-24	0,7	15	o
1-25	0,15	0	x
1-26	0,4	0	x
1-27	0,6	0	x
1-28	0,7	0	△
1-29	0,4	3*	x
1-30	0,4	3**	x

\*: Se añadió óxido de silicio en vez de óxido de hierro.

\*\* : En vez de óxido de hierro, se añadió carbonato de sodio en una cantidad del 3% tal como se calcula basándose en Na<sub>2</sub>O.

5 A partir de la tabla 1, se halla que la incorporación de hierro permite que se sinteticen los compuestos de tipo CFA sin dejar cierta cantidad de alúmina sin reaccionar aún con alta eficiencia energética.

Haciendo referencia en este caso a las muestras carentes de hierro, el pico de difracción para óxido de aluminio sin reaccionar desapareció al quemar la muestra que tenía una razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,7 a 1.500°C o más, la muestra que tenía una razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,6 a 1.550°C o más, la muestra que tenía una razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,4 a 1.600°C o más, y la muestra que tenía una razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0,15 a 1.650°C o más.

### 10 Ejemplo experimental 2

Se combinaron cada uno de los compuestos de tipo CFA expuestos en la tabla 2 con cemento en una cantidad de 7 partes por 100 partes de cemento y el compuesto de tipo CFA para preparar una composición de cemento, y se preparó una muestra de mortero que tenía una razón agua/aglomerante de 0,5 según la norma JIS R 5201. Se midió esta muestra de mortero en cuanto a tiempo de endurecimiento, capacidad antiherrumbre, resistencia a la compresión, profundidad de penetración de cloruros, lixiviación de iones de Ca y resistencia al ataque de sulfatos. También se exponen los resultados en la tabla 2. Obsérvese en este caso que se llevaron a cabo las pruebas en un entorno de 30°C.

#### Compuestos de tipo CFA

##### Compuesto de tipo CFA A

20 Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada, y se combinó adicionalmente el reactivo primario óxido de hierro con la mezcla de tal manera que se proporcionase un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 3%. Como en el ejemplo experimental 1, se quemó la combinación a 1.550°C en un horno eléctrico, y se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,1, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

##### Compuesto de tipo CFA B

Experimento n.º 1-3; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,15, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

##### Compuesto de tipo CFA C

30 Experimento n.º 1-9; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,4, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

##### Compuesto de tipo CFA D

Experimento n.º 1-15; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

##### Compuesto de tipo CFA E

Experimento n.º 1-21; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,7, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Compuesto de tipo CFA F

5 Se sintetizó este compuesto mediante quemado a 1.400°C en un horno eléctrico, y enfriamiento; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,9, el contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Compuesto de tipo CFA G

Experimento n.º 1-26; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,4, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Compuesto de tipo CFA H

10 Experimento n.º 1-29; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,4, el contenido de SiO<sub>2</sub> fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Compuesto de tipo CFA I

Experimento n.º 1-30; la razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,4, el contenido de Na<sub>2</sub>O fue del 3%, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Cemento

15 Cemento Portland normal disponible comercialmente

Árido fino

Arena convencional usada según la norma JIS R 5201

Agua

Agua del grifo

20 Estimaciones

Para el tiempo de endurecimiento, se midió cuándo terminó el endurecimiento según la norma JIS R 5201.

25 Para el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre), se realizaron pruebas en condiciones aceleradas en las que se incorporaron iones cloruro como iones cloruro intrínsecos en una muestra de mortero a una concentración de 10 kg/m<sup>3</sup>, y se puso en la misma una barra de refuerzo de acero redonda para envejecimiento en estado calentado a 50°C. No se estimó que ninguna herrumbre de la barra de refuerzo fuese buena; se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo dentro de un área de 1/10 era aceptable; y se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo más allá de un área de 1/10 era inaceptable.

Para determinar la resistencia a la compresión, se midió la resistencia a la compresión de la muestra después del transcurso de un día y 28 días según la norma JIS R 5201.

30 Para determinar la profundidad de penetración de cloruros, se estimó la resistencia a la penetración de iones cloruro. Más específicamente, se envejeció una muestra de mortero columnar de 10 cm de  $\phi$  x 20 cm en agua a 30°C hasta una edad del material de 28 días. Después de sumergirse la muestra en pseudoagua de mar que era una salmuera a 30°C que tenía una concentración de sal del 3,5% durante 12 semanas, se midió la profundidad de penetración de cloruros. Una parte en sección de la muestra de mortero que no se volvió de color marrón en el método con fluoresceína-nitrato de plata se consideró la profundidad de penetración de cloruros, y se promediaron 8 mediciones tomadas mediante pies de rey.

35 Para determinar la lixiviación de iones de Ca, se sumergió una muestra de mortero de 4 x 4 x 16 cm en 10 litros de agua pura durante 28 días para medir la concentración de iones de Ca disueltos en una fase líquida.

40 Para determinar la resistencia al ataque de sulfatos, se sumergió una muestra de mortero de 4 x 4 x 16 cm en una disolución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 10% durante 25 semanas para medir el coeficiente de dilatación.

Tabla 2

Ej. n.º	Compuestos de tipo CFA	Tiempo de endurecimiento (min.)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )	
				1 día	28 días
2-1	-	180	Inaceptable	12,7	53
2-2	A	180	Aceptable	10,5	48
2-3	B	165	Buena	10,3	53

2-4	C	150	Buena	10,5	55
2-5	D	95	Buena	10,5	55
2-6	E	60	Buena	10,8	54
2-7	F	3	*	*	*
2-8	G	30	Buena	5,7	49
2-9	H	40	Inaceptable	4,3	42
2-10	I	**	**	**	**

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Resistencia al ataque de sulfatos (%)	Observaciones
2-1	20	130	0,18	Comparativo
2-2	14	106	0,10	Comparativo
2-3	9	41	0,07	De la invención
2-4	2	40	0,01	De la invención
2-5	3	42	0,02	De la invención
2-6	5	44	0,02	De la invención
2-7	*	*	*	Comparativo
2-8	17	103	0,10	Comparativo
2-9	16	99	0,12	Comparativo
2-10	**	**	**	Comparativo

No se usó aditivo de cemento en el experimento n.º 2-1.

\*: No pudo prepararse ninguna muestra debido al endurecimiento rápido.

\*\*: La muestra fraguó en aproximadamente 4 minutos porque disminuyó su fluidez.

- 5 Para determinar la capacidad antiherrumbre, no se estimó que ninguna herrumbre de la barra de refuerzo fuese buena; se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo dentro de un área de 1/10 era aceptable; y se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo más allá de un área de 1/10 era inaceptable.

10 Tal como puede observarse a partir de la tabla 2, si se usan compuestos de tipo CFA B, C, D y E que tienen una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,15 a 0,7 y que contienen hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) como aditivo de cemento (experimentos n.ºs 2-3 a 2-6), podría garantizarse un tiempo de trabajo suficiente incluso en entornos a alta temperatura en particular, y el efecto antiherrumbre y la resistencia a la penetración de iones cloruro podría mantenerse mucho más, no solo impidiendo una disminución de la resistencia inicial sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la resistencia al ataque de sulfatos, contrastando enormemente con el experimento n.º 2-1 en el que no se usó ningún compuesto de tipo CFA. En particular, se preferirán compuestos de tipo CFA C y D que tienen una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,4 a 0,6. El uso del compuesto de tipo CFA A que contiene hierro pero que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,1 (experimento n.º 2-2), y el compuesto G que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,4 pero que no contiene hierro (el compuesto G se clasifica convenientemente como compuesto de tipo CFA en la tabla 2, aunque pertenece a los compuestos de tipo CA) (experimento n.º 2-8) dio como resultado una disminución de la resistencia a la penetración de iones cloruro debido a un efecto insuficiente sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca. El uso del compuesto de tipo CFA F que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,9 (experimento n.º 2-7) hizo que fuese imposible garantizar el tiempo de empleo útil debido a un endurecimiento rápido.

25 El uso del compuesto H que contiene  $\text{SiO}_2$  en vez de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el compuesto H se clasifica convenientemente como compuesto de tipo CFA en la tabla 2, aunque no pertenece a los compuestos de tipo CFA) (experimento n.º 2-9) hizo que el efecto antiherrumbre fuese escaso, dio lugar a una disminución de la resistencia inicial, y no pudo obtener suficiente resistencia a la penetración de iones cloruro ni suficientes efectos sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca con una disminución de la resistencia al ataque de sulfatos.

30 El uso del compuesto I que contiene  $\text{Na}_2\text{O}$  en vez de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (el compuesto I se clasifica convenientemente como compuesto de tipo CFA en la tabla 2, aunque no pertenece a los compuestos de tipo CFA) (experimento n.º 2-9) da como resultado una disminución de la fluidez en un corto periodo de tiempo lo que conduce a un fraguado temprano de la composición de cemento.

### Ejemplo experimental 3

35 Se repitió el ejemplo experimental 2 con la excepción del uso combinado del compuesto de tipo CFA que se sintetizó combinando entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,4, combinando la mezcla con el reactivo primario óxido de hierro de tal manera que se proporcionen los contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  expuestos en la tabla 3, y quemando la combinación en un horno eléctrico como en el ejemplo 1, seguido por enfriamiento. También se exponen los resultados en la tabla 3.

Tabla 3

## ES 2 666 344 T3

Ej. n.º	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Tiempo de endurecimiento (min.)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )	
				1 día	28 días
2-8	0	30	Buena	5,7	49
3-1	0,5	90	Buena	9,0	51
3-2	1	120	Buena	10,5	53
2-4	3	150	Buena	10,5	55
3-3	5	170	Buena	10,5	53
3-4	7	180	Buena	10,5	55
3-5	10	190	Buena	10,8	54
3-6	15	190	Buena	10,6	52
3-7	20	190	Aceptable	9,8	47

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Resistencia al ataque de sulfatos (%)	Observaciones
2-8	17	103	0,10	Comparativo
3-1	6	44	0,08	De la invención
3-2	4	43	0,05	De la invención
2-4	2	40	0,01	De la invención
3-3	3	42	0,02	De la invención
3-4	2	40	0,01	De la invención
3-5	4	44	0,02	De la invención
3-6	5	43	0,02	De la invención
3-7	11	99	0,02	Comparativo

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, si se usan los compuestos de tipo CFA que contienen hierro en una cantidad del 0,5 al 15% en masa como aditivo de cemento (experimentos n.º 3-1 a 3-6), podrían garantizarse tiempos de trabajo suficientes incluso en entornos a alta temperatura en particular, y el efecto antiherrumbre y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse mucho más, no solo impidiendo una disminución de la resistencia inicial, sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la resistencia al ataque de sulfatos, contrastando enormemente con el experimento n.º 2-8 en el que se usó el compuesto de tipo CA carente de hierro. El uso del compuesto de tipo CFA que contiene hierro en una cantidad del 20% en masa (experimento n.º 3-7) no pudo obtener suficiente resistencia a la penetración de iones cloruro ni 10 suficientes efectos sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca.

### Ejemplo experimental 4

Se repitió el ejemplo experimental 2 con la excepción del uso del compuesto de tipo CFA D cuya fineza se expone en la tabla 4. También se exponen los resultados en la tabla 4.

Tabla 4

Ej. n.º	Fineza del compuesto de tipo CFA (cm <sup>2</sup> /g)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (28 días) (N/mm <sup>3</sup> )
4-1	2.000	Aceptable	51
4-2	3.000	Buena	53
2-5	4.000	Buena	55
4-3	5.000	Buena	55
4-4	6.000	Buena	55
4-5	7.000	Buena	54

15

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Resistencia al ataque de sulfatos (%)	Observaciones
4-1	5	60	0,10	De la invención
4-2	3	49	0,04	De la invención
2-5	3	42	0,02	De la invención
4-3	2	45	0,02	De la invención
4-4	3	44	0,02	De la invención
4-5	7	51	0,04	De la invención

Para determinar la capacidad antiherrumbre, no se estimó que ninguna herrumbre de la barra de refuerzo fuese buena; se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo dentro de un área de 1/10 era aceptable; y se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo más allá de un área de 1/10 era inaceptable.

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 4, si se ajusta la fineza del compuesto de tipo CFA para el aditivo de cemento, el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse entonces mucho más, no solo impidiendo una disminución de la resistencia, sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la resistencia al ataque de sulfatos. La fineza del compuesto de tipo CFA será preferiblemente de 2.000 a 7.000 cm<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 3.000 a 6.000 cm<sup>2</sup>/g, y lo más preferiblemente de 4.000 a 5.000 cm<sup>2</sup>/g.

Ejemplo experimental 5

10 Se repitió el ejemplo experimental 2 con la excepción de que se usó el compuesto de tipo CFA D en las cantidades expuestas en la tabla 5. Con el fin de la comparación, se llevó a cabo una experimentación similar usando materiales antiherrumbre convencionales. También se exponen los resultados en la tabla 5.

Materiales antiherrumbre convencionales

I: Nitrito de litio disponible comercialmente

II: Hidrocalumita de tipo nitrito disponible comercialmente

Tabla 5

Ej. n.º	Compuesto de tipo CFA D (partes)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (28 días) (N/mm <sup>3</sup> )
2-1	0	Inaceptable	53
5-1	1	Aceptable	53
5-2	2	Buena	54
5-3	3	Buena	55
5-4	5	Buena	55
2-5	7	Buena	55
5-5	10	Buena	55
5-6	12	Buena	54
5-7	15	Buena	53
5-8	*I10	Aceptable	39
5-9	*II10	Aceptable	34

15

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Resistencia al ataque de sulfatos (%)	Observaciones
2-1	20	130	0,18	Comparativo
5-1	10	84	0,10	De la invención
5-2	7	55	0,10	De la invención
5-3	5	49	0,07	De la invención
5-4	4	46	0,03	De la invención
2-5	3	42	0,02	De la invención
5-5	3	45	0,02	De la invención
5-6	5	51	0,02	De la invención
5-7	7	59	0,02	De la invención
5-8	14	119	0,16	Comparativo
5-9	17	128	0,17	Comparativo

La cantidad del compuesto de tipo CFA se facilita en partes por 100 partes de la composición de cemento que se compone de cemento y el compuesto de tipo CFA.

En el experimento n.º 2-1, no se usó ningún aditivo de cemento.

\*: Se usó un material antiherrumbre convencional.

20

Para determinar la capacidad antiherrumbre, no se estimó que ninguna herrumbre de la barra de refuerzo fuese buena; se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo dentro de un área de 1/10 era aceptable; y se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo más allá de un área de 1/10 era inaceptable.

25 Tal como puede observarse a partir de la tabla 5, si se ajusta la cantidad del compuesto de tipo CFA usado para el aditivo de cemento, el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse entonces mucho más, no solo impidiendo una disminución de la resistencia, sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la resistencia al ataque de sulfatos.

30 A partir de la tabla 5, se halla que cuando solo se usa el compuesto de ferroatuminato de calcio como aditivo de cemento, debe usarse en una cantidad preferiblemente de 1 a 15 partes, y más preferiblemente de 2 a 12 partes por

100 partes de la composición de cemento que se compone de cemento y el aditivo de cemento.

Ejemplo experimental 6

5 Se mezclaron los compuestos de tipo CFA que tienen tales razones molares  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  variables tal como se expone en la tabla 6 con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica I a una razón en masa de 1/2 en los aditivos de cemento. Se usó este aditivo de cemento con cemento para preparar una composición de cemento que contenía 21 partes del aditivo de cemento por 100 partes de la composición de cemento, y se preparó una muestra de mortero que tenía una razón agua/aglomerante de 0,5 según la norma JIS R 5201. Se midió esta muestra de mortero en cuanto a capacidad antiherrumbre, resistencia a la compresión, profundidad de penetración de cloruros, lixiviación de iones de Ca y capacidad de autorrecuperación. También se exponen los resultados en la tabla 6.

Sustancia potencialmente hidráulica y/o sustancia puzolánica I

Escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada disponible comercialmente en la técnica y que tienen un valor de Blaine de  $4.000 \text{ cm}^2/\text{g}$

Estimación de la capacidad de autorrecuperación

15 Se preparó una muestra de mortero de  $10 \times 10 \times 40 \text{ cm}$  con la que se mezclaron fibras de nailon de 6 mm en una cantidad del 0,15% en masa, y se introdujo una grieta de 0,3 mm de ancho mediante tensión de flexión en la misma. Después de sumergirse la muestra en pseudoagua de mar durante 180 días, se midió la anchura de la grieta. El doble círculo  $\odot$  indica que la grieta se cerró por completo; el círculo O indica que la anchura de la grieta se estrechó hasta 0,1 mm o menos; el triángulo  $\triangle$  indica que la anchura de la grieta se estrechó hasta aproximadamente 0,2 mm, y la cruz X indica que la anchura de la grieta no se estrechó en absoluto o, a la inversa, se ensanchó.

Tabla 6

Ej. n.º	Compuesto de tipo CFA	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	
			1 día	28 días
2-1	-	Inaceptable	12,7	53
6-1	A	Aceptable	12,8	52
6-2	B	Buena	13,0	56
6-3	C	Buena	14,1	59
6-4	D	Buena	15,0	59
6-5	E	Buena	14,5	58
6-6	F	*	*	*

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
2-1	20	130	X	Comparativo
6-1	12	100	X	Comparativo
6-2	7	36	$\triangle$	De la invención
6-3	2	37	O	De la invención
6-4	1	35	$\odot$	De la invención
6-5	3	39	O	De la invención
6-6	*	*	*	Comparativo

En el experimento n.º 2-1, no se usó ningún aditivo de cemento.

\*: No pudo prepararse ninguna muestra debido al endurecimiento rápido.

25 Tal como puede observarse a partir de la tabla 6, si se usa el compuesto de tipo CFA B, C, D y E de la invención que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,15 a 0,7 en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica (experimentos n.ºs 6-2 a 6-5), el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mejorarse entonces no solo con una resistencia inicial aumentada sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación, contrastando enormemente con el ejemplo comparativo en el que no se usan ambos (experimento n.º 2-1). Se preferirán particularmente los compuestos de tipo CFA C y D que tienen una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,4 a 0,6. Con el compuesto de tipo CFA A que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,1 (experimento n.º 6-1), tanto la resistencia a la penetración de iones cloruro como el efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca siguieron siendo insuficientes con una disminución de la capacidad de autorrecuperación, y con el compuesto de tipo CFA F que tiene una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 0,9 (experimento n.º 6-6), no se garantizó el tiempo de empleo útil debido a un endurecimiento rápido.

Ejemplo experimental 7

Se repitió el ejemplo experimental 6 con la excepción del uso de los compuestos de tipo CFA expuestos en la tabla 7 con contenidos variables de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica I. También se exponen los resultados en la tabla 7.

Compuestos de tipo CFA

5 Compuesto de tipo CFA J

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada con la adición del reactivo primario óxido de hierro en un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,5%. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

10 Compuesto de tipo CFA K

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada con la adición del reactivo primario óxido de hierro en un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 1%. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

15 Compuesto de tipo CFA L

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada con la adición del reactivo primario óxido de hierro en un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 7%. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

20 Compuesto de tipo CFA M

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada con la adición del reactivo primario óxido de hierro en un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 10%. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

25 Compuesto de tipo CFA N

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada con la adición del reactivo primario óxido de hierro en un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 20%. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

30 Compuesto de tipo CFA O

Se combinaron entre sí el reactivo primario carbonato de calcio y el reactivo primario óxido de aluminio en una proporción dada. Entonces, la mezcla se quemó a 1.450°C en un horno eléctrico en ausencia de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y finalmente se enfrió para la síntesis. La razón molar CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 0,6, y el valor de Blaine fue de 4.000 cm<sup>2</sup>/g.

Tabla 7

Ej. n.º	Compuesto de tipo CFA	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )	
			1 día	28 días
2-1	-	Inaceptable	12,7	53
7-1	J	Aceptable	12,7	53
7-2	K	Buena	15,0	55
6-4	D	Buena	15,0	59
7-3	L	Buena	15,0	55
7-4	M	Buena	14,4	54
7-5	N	Buena	13,9	54
7-6	O	Aceptable	7,5	50

35

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
2-1	20	130	X	Comparativo
7-1	6	49	O	De la invención
7-2	2	45	⊙	De la invención
6-4	1	35	⊙	De la invención

## ES 2 666 344 T3

7-3	2	43	⊙	De la invención
7-4	3	48	⊙	De la invención
7-5	4	52	⊙	De la invención
7-6	8	62	△	Comparativo

En el experimento n.º 2-1, no se usó ningún aditivo de cemento.

5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 7, si se usa el compuesto de tipo CFA D, J, K, L, M, N y O que tiene un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del 0,5 al 20% en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica (experimentos n.ºs 6-4 y 7-1 a 7-5), el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mejorarse entonces no solo con una resistencia inicial aumentada sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación. Cuando se usó el compuesto de tipo CFA O que tenía un contenido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0 (este compuesto se clasifica convenientemente como compuesto de tipo CFA en la tabla 7, aunque pertenece a los compuestos de tipo CA) en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica (experimento n.º 7-6), disminuyó la resistencia inicial.

### Ejemplo experimental 8

Se repitió el ejemplo experimental 6 con la excepción del uso del compuesto de tipo CFA D cuyas finezas se exponen en la tabla 8 en combinación con la sustancia potencialmente hidráulica y/o la sustancia puzolánica I. También se exponen los resultados en la tabla 8.

15 Tabla 8

Ej. n.º	Fineza del compuesto de tipo CFA (cm <sup>2</sup> /g)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión	
			(28 días)	(N/mm <sup>3</sup> )
8-1	2.000	Aceptable	12,7	55
8-2	3.000	Buena	14,0	57
6-4	4.000	Buena	15,0	59
8-3	5.000	Buena	14,9	60
8-4	6.000	Buena	15,0	59
8-5	7.000	Buena	14,4	58

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
8-1	5	46	O	De la invención
8-2	2	44	O	De la invención
6-4	1	35	⊙	De la invención
8-3	1	40	⊙	De la invención
8-4	2	39	⊙	De la invención
8-5	4	48	O	De la invención

20 Tal como puede observarse a partir de la tabla 8, si se ajusta la fineza del compuesto de tipo CFA, entonces el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse entonces no solo impidiendo una disminución de la resistencia sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación. La fineza del compuesto de tipo CFA será preferiblemente de 2.000 a 7.000 cm<sup>2</sup>/g, más preferiblemente de 3.000 a 6.000 cm<sup>2</sup>/g, y lo más preferiblemente de 4.000 a 5.000 cm<sup>2</sup>/g.

25 Se repitió el ejemplo experimental 6 con la excepción del uso del compuesto de tipo CFA D en combinación con las sustancias potencialmente hidráulicas y/o las sustancias puzolánicas (denominadas a continuación en el presente documento sustancias puzolánicas de manera abreviada). También se exponen los resultados en la tabla 9.

### Sustancias puzolánicas

Sustancia puzolánica II

Humo de sílice disponible comercialmente que tiene un área superficial específica BET de 20 m<sup>2</sup>/g

Sustancia puzolánica III

30 Cenizas volantes disponibles comercialmente que tienen un valor de Blaine de 4.000 cm<sup>2</sup>/g

Sustancia puzolánica IV

## ES 2 666 344 T3

Metacaolín disponible comercialmente que tiene un área específica BET de 10 m<sup>2</sup>/g

Sustancia puzolánica V

Cenizas de lodos de pasta de papel incinerados disponibles comercialmente que tienen un valor de Blaine de 4.000 cm<sup>2</sup>/g

5 Sustancia puzolánica VI

Cenizas de lodos de depuradora incinerados disponibles comercialmente que tienen un valor de Blaine de 9.000 cm<sup>2</sup>/g

Sustancia puzolánica VII

Polvos de vidrio soluble disponibles comercialmente que tienen un valor de Blaine de 4.000 cm<sup>2</sup>/g

10 Sustancia puzolánica VIII

Mezcla de 50 partes de la sustancia puzolánica I y la sustancia puzolánica II que tiene un valor de Blaine de 10.000 cm<sup>2</sup>/g

Tabla 9

Ej. n.º	Sustancia puzolánica	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )	
			1 día	28 días
6-4	I	Buena	15,0	59
9-1	II	Buena	15,2	57
9-2	III	Buena	14,5	54
9-3	IV	Buena	14,9	57
9-4	V	Buena	16,5	54
9-5	VI	Buena	12,8	53
9-6	VII	Buena	12,7	53
9-7	VIII	Buena	14,8	56

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
6-4	1	35	⊙	De la invención
9-1	2	42	⊙	De la invención
9-2	3	50	⊙	De la invención
9-3	2	48	⊙	De la invención
9-4	4	56	○	De la invención
9-5	5	62	○	De la invención
9-6	5	60	○	De la invención
9-7	2	40	⊙	De la invención

- 15 Tal como puede observarse a partir de la tabla 9, incluso con cualquier sustancia puzolánica, el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse no solo impidiendo una disminución de la resistencia sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación. En particular, se usarán preferiblemente escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada (sustancia puzolánica I), humo de sílice (sustancia puzolánica II), cenizas volantes (sustancia puzolánica III), y metacaolín (sustancia puzolánica IV).
- 20

### Ejemplo experimental 10

Se repitió el ejemplo experimental 6 con la excepción de que se combinaron entre sí el compuesto de tipo CFA D y la sustancia puzolánica I en las proporciones expuestas en la tabla 10 en aditivos de cemento.

Tabla 10

Ej. n.º	Compuesto de tipo CFA/sustancia puzolánica (razón en masa)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )
2-1	0/0	Inaceptable	53
10-2	1/20	Aceptable	54
10-3	1/10	Buena	56
10-4	1/5	Buena	55

## ES 2 666 344 T3

6-4	1/2	Buena	59
10-5	2/1	Buena	54
10-6	5/1	Buena	54
10-7	10/1	Buena	52
10-8	20/1	Aceptable	51
10-9	1/0	Aceptable	54

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
2-1	20	130	X	Comparativo
10-2	20	30	△	De la invención
10-3	9	37	O	De la invención
10-4	4	42	⊙	De la invención
6-4	1	35	⊙	De la invención
10-5	2	50	⊙	De la invención
10-6	3	50	⊙	De la invención
10-7	7	52	O	De la invención
10-8	15	90	O	De la invención
10-9	3	42	X	Comparativo

En el experimento n.º 2-1, no se usó ningún aditivo de cemento.

- 5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 10, si se fija la proporción de combinación del compuesto de tipo CFA con respecto a la sustancia puzolánica a de 1/20 a 20/1 en masa, entonces el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse no solo impidiendo una disminución de la resistencia sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación. La proporción de combinación mencionada anteriormente será preferiblemente de 1/10 a 10/1 en masa, y más preferiblemente de 1/5 a 5/1 en masa.

### Ejemplo experimental 11

- 10 Se repitió el ejemplo experimental 6 con la excepción de que se usó el compuesto de tipo CFA D para preparar aditivos de cemento (el compuesto de tipo CFA D más la sustancia puzolánica I) en las cantidades expuestas en la tabla 11. Con el fin de la comparación, se llevaron a cabo experimentos similares usando materiales antiherrumbre convencionales. También se exponen los resultados en la tabla 11.

Tabla 11

Ej. n.º	Aditivo de cemento (partes)	Capacidad antiherrumbre	Resistencia a la compresión (N/mm <sup>3</sup> )
2-1	0	Inaceptable	53
11-1	1	Aceptable	53
11-2	3	Buena	54
11-3	5	Buena	55
11-4	7	Buena	55
11-5	10	Buena	55
11-6	15	Buena	55
6-4	21	Buena	59
11-7	30	Buena	53
11-8	50	Aceptable	53
11-9	**X10	Aceptable	39
11-10	**Y10	Aceptable	34

15

Ej. n.º	Profundidad de penetración de cloruros (mm)	Lixiviación de iones de Ca (mg/l)	Capacidad de autorrecuperación	Observaciones
2-1	20	130	X	Comparativo
11-1	11	84	O	De la invención
11-2	5	55	O	De la invención
11-3	3	49	⊙	De la invención
11-4	2	47	⊙	De la invención
11-5	2	43	⊙	De la invención
11-6	2	41	⊙	De la invención
6-4	1	35	⊙	De la invención
11-7	8	59	⊙	De la invención

## ES 2 666 344 T3

11-8	10	61	O	De la invención
11-9	14	119	X	De la invención
11-10	17	128	X	Comparativo

Se usó el aditivo de cemento en una cantidad (partes) por 100 partes de la composición de cemento compuesta por cemento más el aditivo de cemento.

\*\* : Se usaron los materiales antiherrumbre convencionales. No se estimó que ninguna herrumbre de la barra de refuerzo fuese buena; se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo dentro de un área de 1/10 era aceptable; y se estimó que la herrumbre de la barra de refuerzo más allá de un área de 1/10 era inaceptable.

5

Tal como puede observarse a partir de la tabla 11, si se ajusta la cantidad del aditivo de cemento usado, entonces el efecto antiherrumbre (capacidad antiherrumbre) y la resistencia a la penetración de iones cloruro podrían mantenerse no solo impidiendo una disminución de la resistencia sino también con mejoras del efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca así como de la capacidad de autorrecuperación.

10

A partir de la tabla 11, pudo hallarse que cuando se usan el compuesto de tipo CFA y la sustancia puzolánica como aditivo de cemento, la cantidad del aditivo de cemento usado oscilará preferiblemente entre 1 y 50 partes, y más preferiblemente entre 5 y 30 partes por 100 partes de la composición de cemento compuesta por cemento y el aditivo de cemento.

### 15 **Aplicabilidad industrial**

El uso del aditivo de cemento de la invención podría garantizar tiempos de trabajo suficientes incluso en entornos a alta temperatura, y asegurar una buena capacidad antiherrumbre y resistencia a la penetración de iones cloruro combinadas con el efecto sobre la inhibición de la lixiviación de iones de Ca y la resistencia al ataque de sulfatos; así, puede ser muy compatible con una amplia variedad de aplicaciones incluyendo principalmente estructuras para uso acuático, tanques de agua, hormigón en losas para suelos, etc. en agua de mar y ríos en los campos de la construcción y la ingeniería civil.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un compuesto de ferroaluminato de calcio que comprende un sistema de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y que tiene un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  del 0,5 al 15% en masa, una estructura de tipo  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  y una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en un intervalo de desde 0,15 hasta 0,7, como aditivo de cemento.
- 5 2. Uso según la reivindicación 1, en el que el compuesto de ferroaluminato de calcio tiene una fineza de 2.000 a 7.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  en cuanto al valor de área superficial específica de Blaine.
3. Aditivo de cemento que contiene un compuesto de ferroaluminato de calcio, y una sustancia potencialmente hidráulica y/o una sustancia puzolánica, caracterizado porque dicho compuesto de ferroaluminato de calcio comprende un sistema de  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y tiene un contenido de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  que oscila entre el 0,5 y el 15% en masa y una estructura de tipo  $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$  con una razón molar  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que oscila entre 0,15 y 0,7.
- 10 4. Aditivo de cemento según la reivindicación 3, en el que el ferroaluminato de calcio tiene una fineza de 2.000 a 7.000  $\text{cm}^2/\text{g}$  en cuanto al valor de área superficial específica de Blaine.
5. Aditivo de cemento según la reivindicación 3, en el que dicha sustancia potencialmente hidráulica y/o dicha sustancia puzolánica contienen uno o dos o más seleccionados del grupo que consiste en escoria de alto horno granulada, apagada y finamente pulverizada, cenizas volantes, humo de sílice, metacaolín, cenizas de lodos de pasta de papel incinerados, cenizas de lodos de depuradora incinerados y polvo de vidrio de desecho.
- 15 6. Aditivo de cemento según la reivindicación 3, en el que dicho ferroaluminato de calcio y dicha sustancia potencialmente hidráulica y/o dicha sustancia puzolánica se combinan entre sí en una proporción de combinación de 10/1 a 1/10 en masa.
- 20 7. Composición de cemento que contiene cemento y un aditivo de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6.

FIG. 1

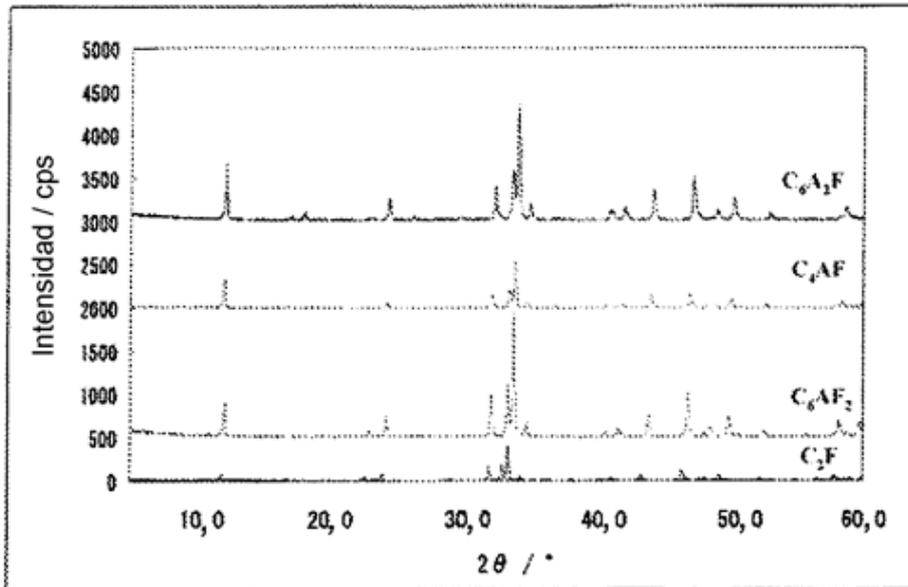


FIG. 2

