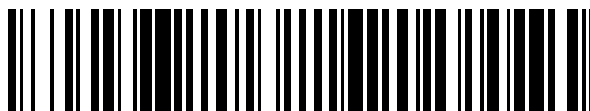


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 667 022**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/04** (2006.01)

**C04B 40/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2010 PCT/FR2010/000242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.09.2010 WO10109095**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2010 E 10713482 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.03.2018 EP 2411342**

54 Título: **Hormigón de altas o ultra-altas prestaciones**

30 Prioridad:

**25.03.2009 FR 0901396**

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

**09.05.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FONOLLOSA, PHILIPPE;  
BATOZ, JEAN-FRANÇOIS y  
CHEN, JEFFREY**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

ES 2 667 022 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

Hormigón de altas o ultra-altas prestaciones.

5 La invención se refiere a un hormigón de altas o ultra-altas prestaciones, y de bajo contenido en cemento Portland, así como a unos procedimientos de preparación de un hormigón de este tipo y a unas mezclas útiles para la preparación de un hormigón de este tipo.

10 Los desarrollos tecnológicos de los últimos años en el campo de los hormigones han conducido a la puesta a punto de formulaciones cementosas innovadoras que permiten obtener unos hormigones de ultra-altas prestaciones en términos, en particular, de resistencia a la compresión. Estas formulaciones implican generalmente el recurso a unos materiales suplementarios además del cemento y granulados, que son por ejemplo unas fibras, unos adyuvantes orgánicos o unas partículas denominadas ultrafinas, de tamaño generalmente inferior a los granos de cemento. Además, las formulaciones de hormigones clásicos de altas o  
15 ultra-altas prestaciones tienen un contenido relativamente elevado en cemento.

Ahora bien, los procedimientos de fabricación del cemento, y más particularmente de su constituyente primordial, el clínker, son el origen de fuertes emisiones de dióxido de carbono. La producción de granos de clínker supone en efecto:

- 20 a) el precalentamiento y la descarbonatación de la harina cruda que se obtiene por trituración de las materias primas, que son en particular piedra caliza y la arcilla; y
- 25 b) la cocción o clinkerización de la harina a una temperatura de aproximadamente 1500°C, seguida de un enfriamiento brusco.

Estas dos etapas son productoras de CO<sub>2</sub>, por un lado como producto directo de la descarbonatación y por otro lado como producto secundario de la combustión que se utiliza en la etapa de cocción para proporcionar la elevación en temperatura.

30 Ahora bien, las altas emisiones de dióxido de carbono en los procedimientos clásicos de producción de composiciones cementosas y de hormigón constituyen un problema medioambiental importante y, en el contexto actual, están sujetas a elevadas sanciones en el plano económico.

35 Se conoce también el documento EP 1 958 926, que describe un hormigón de ultra-altas prestaciones que comprende en partes en peso: 100 de cemento Portland; 50-200 de una arena que tiene una sola clasificación con un D10 a D90 entre 0,063 y 5 mm o una mezcla de arena; de 10 a 50 de un material particulado esencialmente no puzolánico; de 0,1 a 10 de superplastificante reductor de agua; y de 10 a 30 de agua; en el que el hormigón está sustancialmente libre de humo de sílice; presentando dicho hormigón una resistencia a la  
40 compresión superior a 100 MPa a los 28 días.

Existe por lo tanto una gran necesidad de un procedimiento que permita producir hormigón de altas o ultra-altas prestaciones con unas emisiones asociadas de dióxido de carbono reducidas.

45 Con este objetivo, la presente invención propone una mezcla aglutinante que comprende, en proporciones másicas:

- del 0,2 al 25% de un material de una clase granulométrica ultrafina cuyas partículas individuales tienen un D90 inferior a 1 µm y/o una superficie específica BET superior a 5 m<sup>2</sup>/g;
- 50 - del 8 al 25% de cemento Portland seleccionado, cuyas partículas tienen un D90 inferior a 30 µm;
- del 25 al 40% de un material, diferente del cemento, de una clase granulométrica fina cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre 1 µm y 120 µm, y una superficie específica BET inferior a 5  
55 m<sup>2</sup>/g; y
- del 20 al 60% de un material de una clase granulométrica media cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre 120 µm y 5 mm.

60 La presente invención tiene también por objeto una composición de hormigón, que comprende una mezcla aglutinante tal como se ha definido anteriormente, mezclada con agua.

La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación de un hormigón según la invención que comprende una etapa de mezclado de la mezcla aglutinante según la invención con agua.

65 La invención busca ofrecer por lo menos una de las ventajas determinantes descritas a continuación.

Ventajosamente, la composición según la invención tiene una resistencia mecánica elevada, superior o igual a 50 MPa a corto plazo, en particular después de 48 horas.

5 La invención permite responder a la necesidad de reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> hasta ahora insatisfecha por los hormigones de altas o ultra-altas prestaciones. En efecto, la cantidad de cemento (y en particular de clínker) utilizada en el marco de la presente invención es inferior a la que es necesaria tradicionalmente para los hormigones de altas y ultra-altas prestaciones.

10 El hormigón obtenido según la invención busca también ofrecer por lo menos una de las ventajas siguientes:

- su comportamiento frente a la corrosión de las estructuras del hormigón armado es por lo menos tan bueno como el de un hormigón de altas o ultra-altas prestaciones clásico;

15 - su porosidad y su permeabilidad son por lo menos del mismo orden, incluso más bajas que las de un hormigón de altas o ultra-altas prestaciones clásico; y

- su resistencia a la difusión de los cloruros es por lo menos del mismo orden que la de un hormigón de altas o ultra-altas prestaciones clásico.

20 La invención tiene la ventaja de poder ser realizada en varias industrias, en particular la industria de la construcción, la industria química (adyuvantes), el conjunto de los mercados de la construcción (edificación, ingeniería civil o fábrica de prefabricación), la industria de la construcción de elementos o la industria cementera.

25 Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título puramente ilustrativos y no limitativos siguientes.

30 Mediante la expresión "aglutinante hidráulico" se entiende, según la presente invención, un material pulverulento que, mezclado con agua, forma una pasta que fragua y se endurece tras reacciones y procesos de hidratación, y que después del endurecimiento, conserva su resistencia y su estabilidad incluso bajo el agua.

35 Mediante el término "hormigón" se entiende una mezcla de aglutinantes hidráulicos, de granulados, de agua, eventualmente de aditivos, y eventualmente de adiciones minerales como, por ejemplo, el hormigón de altas prestaciones, el hormigón de ultra-altas prestaciones, el hormigón autocolocable, el hormigón autonivelante, el hormigón autocompactante, el hormigón fibrado, el hormigón listo para el uso o el hormigón coloreado. Mediante el término "hormigón" se entienden también los hormigones que han sufrido una operación de acabado, tal como el hormigón abujardado, el hormigón desactivado o lavado, o el hormigón pulido. Se entiende también según esta definición el hormigón pretensado. El término "hormigón" comprende los morteros, en este caso preciso el hormigón comprende una mezcla de aglutinante hidráulico, de arena, de agua y eventualmente de aditivos. El término "hormigón" según la invención designa indistintamente el hormigón fresco o el hormigón endurecido.

40 Mediante la expresión "hormigón de altas prestaciones" se entiende un hormigón que tiene una resistencia a la compresión a los 28 días de 50 MPa a 100 MPa. Mediante la expresión "hormigón de ultra-altas prestaciones" se entiende un hormigón que tiene una resistencia a la compresión a 28 días superior a 100 MPa y generalmente superior a 120 MPa.

Según la invención, el término "granulados" designa, por ejemplo, unas gravillas y/o arena.

50 Según la invención, la expresión "adiciones minerales" designa un material mineral finamente dividido utilizado en el hormigón con el fin de mejorar algunas propiedades o para conferirle unas propiedades particulares. Se trata, por ejemplo, de cenizas volantes (tales como se definen en la norma EN 450), las escorias (tales como se definen en la norma NF P 18-506), las adiciones calcáreas (tales como se definen en la norma NF P 18-508) y las adiciones silíceas (tales como se definen en la norma NF P 18-509).

55 Mediante la expresión "cemento Portland" se entiende, por ejemplo, según la invención, un cemento de tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V según la norma "Ciment" NF EN 197-1.

60 Mediante la expresión "cemento Portland seleccionado" se entiende, por ejemplo, según la invención, un cemento Portland en el que se efectúa una operación de preparación para conservar unas partículas de una clase granulométrica dada, por ejemplo una trituración más desarrollada que la efectuada de manera general para obtener un cemento Portland clásico, una selección o una clasificación, por ejemplo por tamizado o por selección neumática.

65 En la continuación de la descripción, salvo que se indique lo contrario, las proporciones indicadas mediante porcentajes corresponden a proporciones másicas.

La presente invención propone una mezcla aglutinante que comprende, en proporciones másicas:

- 5 - del 0,2 al 25% de un material de una clase granulométrica ultrafina, cuyas partículas individuales tienen un D90 inferior a  $1\ \mu\text{m}$  y/o una superficie específica BET superior a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ ;
- del 8 al 25% de cemento Portland seleccionado cuyas partículas tienen un D90 inferior a  $30\ \mu\text{m}$ ;
- 10 - del 25% al 40% de un material, diferente del cemento, de una clase granulométrica fina cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $120\ \mu\text{m}$ , y una superficie específica BET inferior a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ ; y;
- del 20% al 60% de un material de una clase granulométrica media cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre  $120\ \mu\text{m}$  y  $5\ \text{mm}$ .

15 De manera ventajosa, la mezcla aglutinante comprende, en proporciones másicas:

- del 0,2% al 25% del material de la clase granulométrica ultrafina;
- del 8% al 25% del cemento Portland seleccionado;
- 20 - del 25% al 40% del material de la clase granulométrica fina;
- del 20% al 60% del material de la clase granulométrica media.

De manera ventajosa, la mezcla comprende en proporciones másicas:

- 25 - del 10 al 20% del material de la clase granulométrica ultrafina;
- del 10 al 20% del cemento Portland seleccionado;
- del 25 al 33% del material de la clase granulométrica fina; y
- del 35 al 55% del material de la clase granulométrica media.

30 Según un ejemplo de realización, la mezcla aglutinante comprende, además, un material de una clase granulométrica superior, que comprende unas partículas cuyo D10 es superior a  $5\ \text{mm}$ .

Según un ejemplo de realización, la mezcla comprende, en proporciones másicas:

- 35 - del 0,2% al 20% del material de la clase granulométrica ultrafina;
- del 8% al 20% del cemento Portland seleccionado;
- del 25% al 32% del material de la clase granulométrica fina; y
- del 20% al 48% del material de la clase granulométrica media; y
- del 20% al 60%, del material de la clase granulométrica superior.

40 Los materiales que componen la mezcla anterior están presentes en forma de partículas, es decir de elementos unitarios de materiales. La distribución del tamaño de las partículas permite establecer una división de los constituyentes en varias "clases granulométricas", es decir en compartimentos sustancialmente distintos.

Así, la clase granulométrica ultrafina comprende:

- 45 (i) unas partículas de D90 inferior a  $1\ \mu\text{m}$ ; o
- (ii) unas partículas de superficie específica BET superior a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ ; o
- (iii) unas partículas de D90 inferior a  $1\ \mu\text{m}$  y de superficie específica BET superior a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ .

50 La clase granulométrica fina corresponde a un conjunto de partículas cuyos D10 y D90 están comprendidos entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $120\ \mu\text{m}$ , y cuya superficie específica BET es inferior a  $5\ \text{m}^2/\text{g}$ . La clase granulométrica media corresponde a un conjunto de partículas cuyos D10 y D90 están comprendidos entre  $120\ \mu\text{m}$  y  $5\ \text{mm}$ . Y la clase granulométrica superior corresponde a un conjunto de partículas cuyo D10 es superior a  $5\ \text{mm}$ .

55 El D90, también anotado como  $D_{v90}$ , corresponde al 90º percentil de la distribución en volumen de tamaño de las partículas, es decir que el 90% de las partículas tienen un tamaño inferior a D90 y el 10% tienen un tamaño superior a D90. Asimismo, el D10, también anotado como  $D_{v10}$ , corresponde al 10º percentil de la distribución en volumen de tamaño de las partículas, es decir que el 10% de las partículas tienen un tamaño inferior a D10 y el 90% tienen un tamaño superior a D10.

60 En otras palabras: por lo menos el 80% de las partículas de la clase granulométrica fina (preferentemente por lo menos el 90%, de manera particularmente preferida por lo menos el 95%, incluso por lo menos el 99%) tienen un tamaño comprendido entre  $1\ \mu\text{m}$  y  $120\ \mu\text{m}$ ; por lo menos el 80% de las partículas de la clase granulométrica media (preferentemente por lo menos el 90%, de manera particularmente preferida por lo menos el 95%, incluso por lo menos el 99%) tienen un tamaño entre  $120\ \mu\text{m}$  y  $5\ \text{mm}$ ; por lo menos el 90% de las partículas de la clase granulométrica superior (preferentemente por lo menos el 95%, incluso por lo menos el 99%) tienen un tamaño

- superior a 5 mm; y, según los modos de realización que corresponden a los casos (i) y (iii) anteriores, por lo menos el 90% de las partículas de la clase granulométrica ultrafina (preferentemente por lo menos el 95%, de manera particularmente preferida por lo menos el 99%) tienen un tamaño inferior a 1  $\mu\text{m}$ . Las cuatro clases granulométricas (ultrafina, fina, media y superior) corresponden entonces a unos compartimentos de tamaño sustancialmente separados.
- El D10 o el D90 de un conjunto de partículas se pueden determinar generalmente por granulometría láser para las partículas de tamaño inferior a 63  $\mu\text{m}$ , o por tamizado para las partículas de tamaño superior a 63  $\mu\text{m}$ .
- La superficie específica BET es una medición de la superficie real total de las partículas, que tiene en cuenta la presencia de relieves, de irregularidades, de cavidades superficiales o internas, de porosidad.
- Según un modo de realización alternativo, puede haber un solapamiento entre los tamaños de las partículas de las clases fina y ultrafina, es decir que más del 10% de las partículas respectivamente de las clases ultrafina y fina pueden situarse en un mismo intervalo de tamaño.
- Un ejemplo de caso en el que las clases ultrafina y fina se distinguen únicamente por la superficie específica BET y no por el tamaño de las partículas puede ser aquel en el que las ultrafinas están constituidas por triturdos de aglutinante hidráulico hidratado. En este ejemplo, las ultrafinas pueden tener un tamaño del orden de 10  $\mu\text{m}$ , para una superficie específica que puede ser del orden de 100  $\text{m}^2/\text{g}$  (debido a la porosidad de este material).
- Según un modo de realización, el conjunto constituido por el cemento y la clase granulométrica fina comprende unas partículas cuyos D10 y D90 están comprendidos entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ . En otras palabras, según este modo de realización, por lo menos el 80% de las partículas de cemento o del material de la clase granulométrica fina (preferentemente por lo menos el 90%, de manera muy particularmente preferida por lo menos el 95%, incluso por lo menos el 99%) tienen un tamaño comprendido entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ . Este modo de realización corresponde al caso en el que el perfil de distribución granulométrica comprende una discontinuidad: la mezcla no comprende sustancialmente ninguna partícula de diámetro comprendido entre 20 y 120  $\mu\text{m}$ .
- Los diferentes modos de realización descritos anteriormente corresponden a unos modos optimizados de apilamiento de granos o de partículas. Las mezclas aglutinantes están destinadas a mezclarse con unos materiales de clase granulométrica superior antes o en el momento de la preparación del hormigón.
- En las composiciones tales como se han definido anteriormente, el cemento es cemento Portland seleccionado de entre los cementos Portland de tipo CPA (Cemento Portland Artificial), y en particular de entre los cementos descritos en la norma europea EN 197-1. Se podrá utilizar, por ejemplo, un cemento CEM1 o CEM2 52.5 N o R o PM (Fraguado Mar) o PMES (Fraguado Mar Agua sulfatada). El cemento puede ser de tipo HRI (de alta resistencia inicial). En algunos casos, en particular para el tipo CEM2, el cemento Portland no está constituido por clínker puro, sino que se suministra mezclado con por lo menos un material suplementario (por ejemplo escoria, puzolana, cenizas volantes, pizarra calcinada o calcárea), en una cantidad que va hasta el 37%. En estos casos, las cantidades de cemento enunciadas anteriormente corresponden más particularmente a las cantidades de clínker, mientras que los materiales suplementarios se contabilizan entre la clase granulométrica apropiada.
- La clase granulométrica superior puede, por ejemplo, comprender unas gravillas y/o unas gravas y/o unos cantos.
- La clase granulométrica media puede, por ejemplo, comprender arena o arenilla.
- La clase granulométrica fina puede, por ejemplo, comprender uno o varios materiales seleccionados de entre las cenizas volantes, las puzolanas (naturales y artificiales), los polvos calcáreos, los polvos silíceos, la cal, el sulfato de calcio (en particular el yeso en forma anhidra o semi-hidratada), y las escorias.
- El término inglés "fillers" se utiliza a veces para designar la mayoría de los materiales de la clase granulométrica fina.
- La clase granulométrica ultrafina puede, por ejemplo, comprender un material seleccionado de entre el grupo compuesto por los polvos calcáreos, por los carbonatos precipitados, por las puzolanas naturales y artificiales, por las piedras pómez, por las cenizas volantes trituradas, por los triturdos de aglutinante hidráulico silícico hidratado o carbonatado, y por las mezclas o co-trituraciones de estos, en forma seca. En particular, el material de la clase granulométrica ultrafina no comprende sustancialmente humo de sílice. Mediante la expresión "no sustancialmente" se entiende que la cantidad de humo de sílice es inferior al 1% en peso de la masa total del material de la clase granulométrica ultrafina.
- Mediante la expresión "triturdos de aglutinante hidráulico silícico hidratado" se designan en particular los productos descritos en el documento FR 2 708 592.

Un agente fluidificante o superplastificante se puede añadir ventajosamente en una mezcla aglutinante según la invención, preferentemente a una concentración del 0,05% al 3%, preferentemente del 0,5% al 2%, expresada en relación másica de extracto seco del agente fluidificante sobre la masa de mezcla aglutinante. La cantidad de agente se determina también en función de la calidad deseada para la pasta, en particular si se desea que el hormigón sea autocolocable o no. Unas mediciones de esparcimiento permiten determinar el tipo y la cantidad de superplastificante a utilizar en la formulación.

Mediante el término "superplastificante" se entiende, según la presente invención, tanto los reductores de agua como los superplastificantes tales como se describen en el trabajo titulado "Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology", V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

Un reductor de agua se define como un aditivo que reduce la cantidad de agua de mezcla para un hormigón para una trabajabilidad dada típicamente del 10 al 15%. Los reductores de agua comprenden, por ejemplo, los lignosulfonatos, los ácidos hidroxicarboxílicos, los hidratos de carbono, y otros compuestos orgánicos especializados, por ejemplo el glicerol, el alcohol polivinílico, el aluminio-metil-siliconato de sodio, el ácido sulfanílico y la caseína.

Los superplastificantes pertenecen a una nueva clase de reductores de agua químicamente diferente de los reductores de agua normales y capaces de reducir la cantidad de mezcla en el 30%. Los superplastificantes se clasificaron de manera general en cuatro grupos: condensado de naftaleno formaldehído sulfonado (o SNF, acrónimo inglés para Sulphonated Naphthalene Formaldehyde Condensate) (generalmente una sal de sodio); o condensado de melamina formaldehído sulfonado (o SMF, acrónimo inglés para Sulphonated Melamine Formaldehyde Condensate); unos lignosulfonatos modificados (o MLS, acrónimo inglés para Modified Lignosulfonates); y otros. Unos superplastificantes de nueva generación comprenden unos compuestos de tipo dispersantes con estructura de peine. Estos dispersantes llevan unas funciones iónicas de tipo carboxílico y/o sulfónico y/o fosfónico, preferentemente carboxílico, y unas cadenas colgantes de tipo polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímero u otra cadena preferentemente hidrosoluble. La cantidad de superplastificante requerida depende de manera general de la reactividad del cemento. Cuanto más baja sea la reactividad del cemento, más baja será la cantidad requerida de superplastificante. Con el fin de reducir la cantidad total de alcalinos, el superplastificante se puede utilizar en forma de una sal de calcio en lugar de una sal de sodio.

En el marco de la invención, también se pueden utilizar otros aditivos o adyuvantes conocidos, por ejemplo un agente antiespuma (por ejemplo el polidimetilsiloxano). Pueden también comprender unas siliconas en forma de una solución, de un sólido o preferentemente en forma de una resina, de un aceite o de una emulsión, preferentemente en agua. Unas siliconas más particularmente adecuadas comprenden los grupos característicos (RSiO<sub>0.5</sub>) y (R<sub>2</sub>SiO). En estas fórmulas, los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, son preferentemente el hidrógeno o un grupo alquilo, de 1 a 8 átomos de carbono, siendo el grupo metilo preferido. El número de grupos característicos está comprendido preferentemente entre 30 y 120.

La mezcla según la invención puede comprender un agente viscosante y/o un agente de modificación del límite de flujo (generalmente para aumentar la viscosidad y/o el límite de flujo). Dichos agentes comprenden: los derivados de celulosa, por ejemplo unos éteres de celulosa solubles en agua, tales como los éteres de carboximetilo, metilo, etilo, hidroxietilo e hidroxipropilo de sodio; los alginatos; y la xantana, la carragenina o la goma guar. Se puede utilizar una mezcla de estos agentes.

La mezcla según la invención puede comprender un agente activador que permite favorecer las reacciones de hidratación de los materiales vítreos. Dichos agentes comprenden sales sódicas y/o cálcicas.

La mezcla según la invención puede comprender un acelerador y/o un agente de arrastre de aire y/o un retardador.

La mezcla puede comprender unas fibras, por ejemplo unas fibras metálicas, unas fibras orgánicas o unas fibras de vidrio o una combinación de estas.

El hormigón según la invención se prepara mezclando las mezclas aglutinantes anteriores con agua. El hormigón también se puede preparar mezclando directamente los diferentes ingredientes de las mezclas aglutinantes anteriores entre sí y con agua, en las proporciones siguientes:

- del 10 al 550 kg/m<sup>3</sup> del material de la clase granulométrica ultrafina;
- del 130 al 450 kg/m<sup>3</sup> de cemento Portland seleccionado;
- del 200 al 800 kg/m<sup>3</sup> del material de la clase granulométrica fina;
- del 500 al 1300 kg/m<sup>3</sup> del material de la clase granulométrica media; y
- del 150 al 300 l/m<sup>3</sup> de agua.

Se entiende por "kg/m<sup>3</sup>" la masa de materiales a utilizar por m<sup>3</sup> de hormigón fresco producido.

Los materiales en cuestión presentan, según unos modos de realizaciones particulares, las mismas características que las que se han descrito anteriormente en relación con las mezclas aglutinantes según la invención.

5

La relación E/L, en la que E designa la cantidad de agua y L la cantidad de aglutinante (materiales del conjunto (cemento Portland + clases granulométricas ultrafina y fina)), se sitúa típicamente entre 0,1 y 0,5, preferentemente entre 0,13 y 0,30. En cambio, la relación E/C, en la que E designa la cantidad de agua y C la cantidad de cemento, es mayor que en el caso del hormigón de altas o ultra-altas prestaciones clásico, y ello debido a la baja cantidad de cemento que está presente. La relación E/C está comprendida preferentemente entre 0,2 y 2, preferentemente entre 0,5 y 1.

10

Las relaciones E/C y E/L se ajustan en particular en función de la cantidad de cemento y las propiedades mecánicas finales buscadas. A menor cantidad de cemento, la relación será también relativamente más baja. El experto en la materia, mediante unos ensayos de rutina, sabrá determinar la cantidad de agua en función de la cantidad de cemento, finos y ultra-finos de la composición, en función de mediciones de resistencia a la compresión de las muestras.

15

Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de preparación de una composición de hormigón según la invención, la cantidad de agua utilizada es de 150 a 300 l/m<sup>3</sup>, preferentemente de 180 a 250 l/m<sup>3</sup>.

20

El hormigón puede ser reforzado, por ejemplo mediante unas armaduras metálicas.

El hormigón se puede pre-tensar, mediante cables o tendones adherentes, o post-tensar, mediante unos cables o tendones o fundas o barras no adherentes.

25

El pretensado, en forma de pretensión o post-tensión, está particularmente adaptado a los productos fabricados según la presente invención.

30

Según un modo de realización, las composiciones de hormigón formuladas según la invención son el resultado de una optimización compleja de los diferentes parámetros que entran en juego (elección de los materiales y concentración de estos) con el fin de garantizar un apilamiento optimizado (elección de la granulometría y elección de la adyuvantación), una química de la hidratación optimizada (en efecto, numerosos componentes participan a la reacción: por ejemplo, polvo calcáreo o cenizas volantes) y una demanda de agua optimizada.

35

Las composiciones de hormigón obtenidas según la invención presentan una resistencia a la compresión superior o igual a 50 MPa, 48h después del mezclado y/o superior o igual a 100 MPa 28 días después del mezclado, y/o superior o igual a 120 MPa después del mezclado y después de un tratamiento térmico, por ejemplo 2 días a 20°C después del fraguado, y después 2 días a 90°C.

40

Los diferentes objetivos y ventajas de la invención se obtienen gracias a una optimización avanzada del conjunto de los parámetros de formulación, y en particular gracias a:

- la puesta a punto de una mezcla aglutinante que presenta una compartimentación de los materiales en clases granulométricas sustancialmente distintas, en particular en una clase fina, una clase media, una clase superior, y una clase ultrafina, lo cual permite una optimización del apilamiento de las diferentes partículas;
- la presencia, además del cemento, de materiales aglutinantes no cementosos que pertenecen a la clase granulométrica fina, que pueden ser mayoritarios con respecto al cemento y cuya elección y proporciones se optimizan;
- la utilización de ultrafinos, y en particular de elementos de reacción puzolánica, susceptibles de participar en la función de unión hidráulica;
- el ajuste de la demanda en agua; y
- la optimización de los diferentes adyuvantes.

45

50

55

60

Preferentemente, los hormigones según la invención son unos hormigones fluidos o autocolocables (autocompactantes o autonivelantes).

El hormigón según la invención se puede preparar según unos procedimientos conocidos por el experto en la materia, que comprenden la mezcla de los componentes sólidos y del agua, la puesta en forma (por ejemplo moldeo, vertido, inyección, bombeo, extrusión o calandrado) y endurecimiento.

65

La invención se refiere, además, a un objeto de hormigón endurecido, que comprende:

- 5 - de 10 a 200 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 20 a 100 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica ultrafina tal como se ha definido anteriormente;
- unos hidratos de cemento Portland seleccionado en una cantidad que corresponde a una cantidad de cemento Portland de 130 a 350 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 150 a 300 kg/m<sup>3</sup>;
- 10 - de 200 a 600 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 300 a 500 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica fina tal como se ha definido anteriormente;
- de 500 a 800 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 500 a 700 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica media tal como se ha definido anteriormente; y
- 15 - de 500 a 1300 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 800 a 1100 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica superior tal como se ha definido anteriormente.

La invención se refiere, además, a un procedimiento de preparación de una composición de hormigón que comprende una etapa de mezclado de una mezcla según la invención con agua.

20 La invención se refiere por otro lado a un procedimiento de preparación de una composición de hormigón que comprende una etapa de mezclado de una mezcla aglutinante según la invención con el material de clase granulométrica superior tal como se ha definido anteriormente y de agua.

25 La invención se refiere por otro lado a un procedimiento de preparación de una composición de hormigón que comprende una etapa de mezclado de:

- 30 - de 10 a 200 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 20 a 100 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica ultrafina tal como se ha definido anteriormente;
- de 130 a 350 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 150 a 300 kg/m<sup>3</sup> de cemento Portland seleccionado;
- de 200 a 600 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 300 a 500 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica fina tal como se ha definido anteriormente;
- 35 - de 500 a 800 kg/m<sup>3</sup>, preferentemente de 500 a 700 kg/m<sup>3</sup>, del material de la clase granulométrica media tal como se ha definido anteriormente; y
- 40 - eventualmente un agente fluidificante y/o acelerador y/o un agente de arrastre de agua y/o un agente viscosante y/o retardador; con
- agua.

45 Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de preparación de una composición de hormigón según la invención, la cantidad de agua utilizada es de 150 a 300 l/m<sup>3</sup>, preferentemente de 180 a 250 l/m<sup>3</sup>.

50 El hormigón puede estar sujeto a un tratamiento térmico después del fraguado para mejorar sus propiedades mecánicas. El tratamiento después del fraguado, también denominado curado del hormigón, se realiza de manera general a una temperatura desde la temperatura ambiente (por ejemplo de 20°C a 90°C), preferentemente de 60°C a 90°C. La temperatura del tratamiento debe ser inferior a la temperatura de ebullición del agua a presión ambiente. La temperatura del tratamiento térmico después del fraguado es generalmente inferior a 100°C. La puesta del hormigón en una autoclave en la que el tratamiento térmico se realiza a presiones elevadas permite la utilización de temperaturas de curado más elevadas.

55 La duración del tratamiento térmico después del fraguado puede ser, por ejemplo, de 6 horas a 4 días, preferentemente de aproximadamente 2 días. Se empieza el tratamiento térmico después del fraguado, de manera general por lo menos un día después de que el fraguado haya empezado y preferentemente sobre hormigón de 1 a 7 días a 20°C.

60 El tratamiento térmico se puede realizar en entornos secos o húmedos o según unos ciclos que alternan los dos entornos, por ejemplo un tratamiento de 24 horas en un entorno húmedo seguido de un tratamiento de 24 horas en un entorno seco.

65 Las figuras 1 y 2 representan los perfiles de distribución granulométrica de diversos materiales utilizados para preparar un ejemplo de realización de una mezcla aglutinante seca según la invención, así como el hormigón mezclado asociado. En las abscisas aparece el tamaño en µm, y en las ordenadas el porcentaje en volumen.



Se han utilizado los métodos de mediciones siguientes:

#### Método de granulometría láser

5 Las curvas granulométricas de los diferentes polvos se obtienen a partir de un granulómetro láser Malvern MS2000. La medición se efectúan en un medio apropiado (por ejemplo, en medio acuoso); el tamaño de las partículas debe estar comprendido entre 0,02  $\mu\text{m}$  y 2 mm. La fuente luminosa está constituida por un láser rojo He-Ne (632 nm) y un diodo azul (466 nm). El modelo óptico es el de Fraunhofer, la matriz de cálculo es de tipo polidispersa.

10 Se efectúa en primer lugar una medición de ruido de fondo con una velocidad de bombeo de 2000 rpm, una velocidad de agitador de 800 rpm y una medición del ruido sobre 10 s, en ausencia de ultrasonidos. Se verifica entonces que la intensidad luminosa del láser es por lo menos igual al 80%, y que se obtiene una curva exponencial decreciente para el ruido de fondo. Si no es el caso, las lentillas de la célula se deben limpiar.

15 Se efectúa a continuación una primera medición sobre la muestra con los parámetros siguientes: velocidad de bombeo de 2000 rpm, velocidad de agitador de 800 rpm, ausencia de ultrasonidos, límite de oscurecimiento entre el 10 y el 20%. La muestra se introduce para obtener una oscuridad ligeramente superior al 10%. Después de la estabilización de la oscuridad, la medición se efectúa con una duración entre la inmersión y la medición fijada a 10 s. La duración de la medición es de 30 s (30000 imágenes de difracción analizadas). En el granulograma obtenido, se debe tener en cuenta del hecho de que una parte de la población del polvo puede estar aglomerada.

20 Se efectúa después una segunda medición (sin vaciar la cuba) con ultrasonidos. La velocidad de bombeo se lleva a 2500 rpm, la agitación a 1000 rpm, los ultrasonidos se emiten al 100% (30 vatios). Este régimen se mantiene durante 3 minutos, después vuelve a los parámetros iniciales: velocidad de bombeo de 2000 rpm, velocidad de agitador de 800 rpm, ausencia de ultrasonidos. Al cabo de 10 s (para evacuar las eventuales burbujas de aire), se efectúa una medición de 30 s (30000 imágenes analizadas). Esta segunda medición corresponde a un polvo desaglomerado por dispersión ultrasónica.

25 Cada medición se repite por lo menos dos veces para verificar la estabilidad del resultado. Se calibra el aparato antes de cada sesión de trabajo mediante una muestra estándar (sílice C10 Sifrac) cuya curva granulométrica es conocida. Todas las mediciones presentadas en la descripción y los intervalos anunciados corresponden a los valores obtenidos con ultrasonidos.

#### Método de medición de la superficie específica BET

30 La superficie específica de los diferentes polvos se mide de la siguiente manera. Se extrae una muestra de polvo de masa siguiente: 0,1 a 0,2 g para una superficie específica estimada de más de 30  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 0,3 g para una superficie específica estimada de 10-30  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 1 g para una superficie específica estimada de 3-10  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 1,5 g para una superficie específica estimada de 2-3  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 2 g para una superficie específica estimada de 1,5-2  $\text{m}^2/\text{g}$ ; 3 g para una superficie específica estimada de 1-1,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

35 Se utiliza una célula de 3  $\text{cm}^3$  o de 9  $\text{cm}^3$  según el volumen de la muestra. Se pesa el conjunto de la célula de medición (célula + varilla de vidrio). Después se añade la muestra en la célula: el producto no debe estar a menos de un milímetro de la parte alta del cuello de la célula. Se pesa el conjunto (célula + varilla de vidrio + muestra). Se coloca la célula de medición sobre un puesto de desgasificación y se desgasifica la muestra. Los parámetros de desgasificación son de 30 min/45°C para el cemento Portland, el yeso, las puzolanas; de 3 h/200°C para las escorias, cenizas volantes, cemento aluminoso, piedra caliza; y de 4 h/300°C para la alúmina de control. La célula se tapa rápidamente con un tapón después de la desgasificación. Se pesa el conjunto y se anota el resultado. Todas las pesadas se efectúan sin el tapón, retirándose éste temporalmente para realizar la medición. La masa de la muestra se obtiene por sustracción de la masa de la célula a la suma de las masas de la célula y de la muestra desgasificada.

40 Se efectúa después el análisis de la muestra tras colocarla sobre el puesto de medición. El analizador es el SA 3100 de Beckman Coulter. La medición se basa en la adsorción de nitrógeno por la muestra a una temperatura dada, en este caso la temperatura del nitrógeno líquido, es decir aproximadamente -196°C. El aparato mide la presión de la célula de referencia en la que el adsorbato está a su presión de vapor saturante y la de la célula de la muestra en la que se inyectan unos volúmenes conocidos de adsorbato. La curva resultante de estas mediciones es la isoterma de adsorción. En el proceso de medición, es necesario el conocimiento del volumen muerto de la célula: se realiza por lo tanto una medición de este volumen con helio antes del análisis.

45 La masa de la muestra calculada anteriormente se introduce como parámetro. La superficie BET se determina mediante el programa por regresión lineal a partir de la curva experimental. La desviación estándar de reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones sobre una sílice de superficie específica 21,4  $\text{m}^2/\text{g}$  es de

0,07. La desviación estándar de reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones sobre un cemento de superficie específica 0,9 m<sup>2</sup>/g es de 0,02. Una vez cada dos semanas, se efectúa un control sobre un producto de referencia. Dos veces por año, se realiza un control con alúmina de referencia proporcionada por el constructor.

5

Método de medición de la resistencia de compresión

Sea cual sea el plazo, la resistencia de compresión se mide sobre una muestra cilíndrica que tiene un diámetro de 7 cm y una altura de 14 cm, la fuerza aplicada a la muestra aumenta a una tasa de 3,85 kN/s durante el ensayo de compresión.

10

Método de medición del esparcimiento

El esparcimiento (dinámico, con choques -normalmente 20- a intervalos de aproximadamente 1 segundo, o estático, sin choque) se mide sobre una mesa de choques circular (diámetro 300 mm, grosor 5,9 mm, masa de aproximadamente 4,1 kg) con una caída de aproximadamente 12 mm. Se preparan unas muestras de ensayo (500 ml) utilizando un molde troncocónico que tiene una altura de 50 mm, un diámetro superior de 70 mm, un diámetro inferior de 100 mm. El esparcimiento estático (sin choque) se mide después de que la muestra haya dejado de fluir después del desmoldeo.

15

20

**Ejemplos**

La presente invención se describe mediante los ejemplos siguientes no limitativos. En estos ejemplos, los materiales utilizados están disponibles en los fabricantes siguientes:

25

Durcal 1	Omya, Francia
Superplastificante F2	Chryso, Francia
Cemento HTS, Le Teil	Lafarge Francia
Arena Be01	Sifracco, Francia
Cenizas volantes de Carling, Tranche 6	Surchiste, Francia

El Durcal 1 corresponde al material de clase granulométrica ultrafina. Tiene un D10 de 0,8 µm, un D90 de 8 µm y una superficie específica BET de aproximadamente 5,61 m<sup>2</sup>/g. Las cenizas volantes de Carling, Tranche 6, corresponden al material de clase granulométrica fina. Tienen un D10 de 2,7 µm y un D90 de 116 µm. El cemento Portland (cemento HTS, Le Teil) seleccionado tiene un D10 de 2,1 µm y un D90 de 16,6 µm. La arena Be01 corresponde al material de clase granulométrica media. La arena Be01 tiene un D90 de aproximadamente 300 µm y un D10 de aproximadamente 200 µm.

30

Se ha preparado un cemento por clasificación neumática utilizando un separador ALPINE 50 ATP. El principio consiste en separar una población de partida en 2 fracciones (incluso 3 si se consideran los ultra-finos aparte): una fracción formada por las partículas más grandes del producto inicial, denominadas rechazos, y una fracción formada por las partículas más finas del producto inicial. La velocidad de rotación del selector así como el caudal de aire se ajustaron de manera que se obtenga una separación de las partículas a 20 µm.

35

La figura 1 representa los perfiles de distribución granulométrica del cemento y de los materiales de las clases granulométricas ultrafina y fina utilizadas para preparar el presente ejemplo de realización de una mezcla aglutinante seca según la invención. La figura 2 representa los perfiles de distribución granulométrica del cemento y de los materiales de las clases granulométricas ultrafina, fina y media utilizados para preparar el presente ejemplo de realización de una mezcla aglutinante seca. En estas figuras, la curva C1 corresponde al perfil de distribución granulométrica de Durcal 1, la curva C2 corresponde al perfil de distribución granulométrica del Cemento, la curva C3 corresponde al perfil de distribución granulométrica de las cenizas volantes y la curva C4 corresponde al perfil de distribución granulométrica de la arena Be01.

40

45

El perfil de distribución granulométrica de los materiales utilizados (tal como se determina por granulometría láser para las partículas de tamaño medio inferior a 63 µm y por tamizado para las partículas de tamaño medio superior a 63 µm) se representa en la figura 1 y pone en evidencia la compartimentación de los materiales en clases granulométricas separadas.

50

**Ejemplo 1**

55

Se ha realizado un ejemplo de realización de hormigón fresco según la presente invención según la formulación siguiente:

	Composición relativa en masa
Cemento seleccionado (HTS)	1,00
Filler (Durcal 1)	0,86

## ES 2 667 022 T3

	Composición relativa en masa
Ceniza volante	2,48
Arena (Be01)	3,91
Superplastificante (F2)	0,097
E/L	0,158

Se ha realizado la mezcla en una mezcladora de tipo Rayneri. Cuando se prevé un tratamiento térmico, éste consiste en esperar 24 horas a 20°C después del fraguado y después en mantener el hormigón durante 48 h a 90°C.

5

La composición de hormigón después del fraguado tiene las propiedades siguientes:

Esparcimiento sin choques a 13 min (mm)	275
Compresión a 48h (MPa)	76,7
Compresión a 28 días sin tratamiento térmico (MPa)	116
Compresión después del tratamiento térmico (MPa)	147

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla aglutinante que comprende, en proporciones másicas:
- 5 - del 0,2 al 25% de un material de una clase granulométrica ultrafina cuyas partículas individuales tienen un D90 inferior a 1  $\mu\text{m}$  y/o una superficie específica BET superior a 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ;
  - del 8 al 25% de cemento Portland seleccionado, cuyas partículas tienen un D90 inferior a 30  $\mu\text{m}$ ;
  - 10 - del 25 al 40% de un material, diferente del cemento, de una clase granulométrica fina, cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre 1  $\mu\text{m}$  y 120  $\mu\text{m}$  y una superficie específica BET inferior a 5  $\text{m}^2/\text{g}$ ; y
  - 15 - del 20 al 60% de un material de una clase granulométrica media, cuyas partículas tienen un D10 y un D90 comprendidos entre 120  $\mu\text{m}$  y 5 mm.
2. Mezcla aglutinante según la reivindicación 1, en la que el material de clase granulométrica ultrafina no comprende sustancialmente ningún humo de sílice.
- 20 3. Mezcla aglutinante según la reivindicación 1, que comprende, en proporciones másicas:
- del 10 al 20% del material de la clase granulométrica ultrafina;
  - del 10 al 20% del cemento Portland seleccionado;
  - del 25 al 33% del material de la clase granulométrica fina; y
  - 25 - del 35 al 55% del material de la clase granulométrica media.
4. Mezcla aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende, además, un material de una clase granulométrica superior, cuyas partículas tienen un D10 superior a 5 mm.
- 30 5. Mezcla aglutinante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, un agente fluidificante, siendo la proporción del agente fluidificante del 0,05 al 3%, expresado en relación másica de extracto seco entre el agente fluidificante y la masa de pre-mezcla aglutinante.
- 35 6. Composición de hormigón, que comprende una mezcla aglutinante según una de las reivindicaciones 1 a 5 y agua.

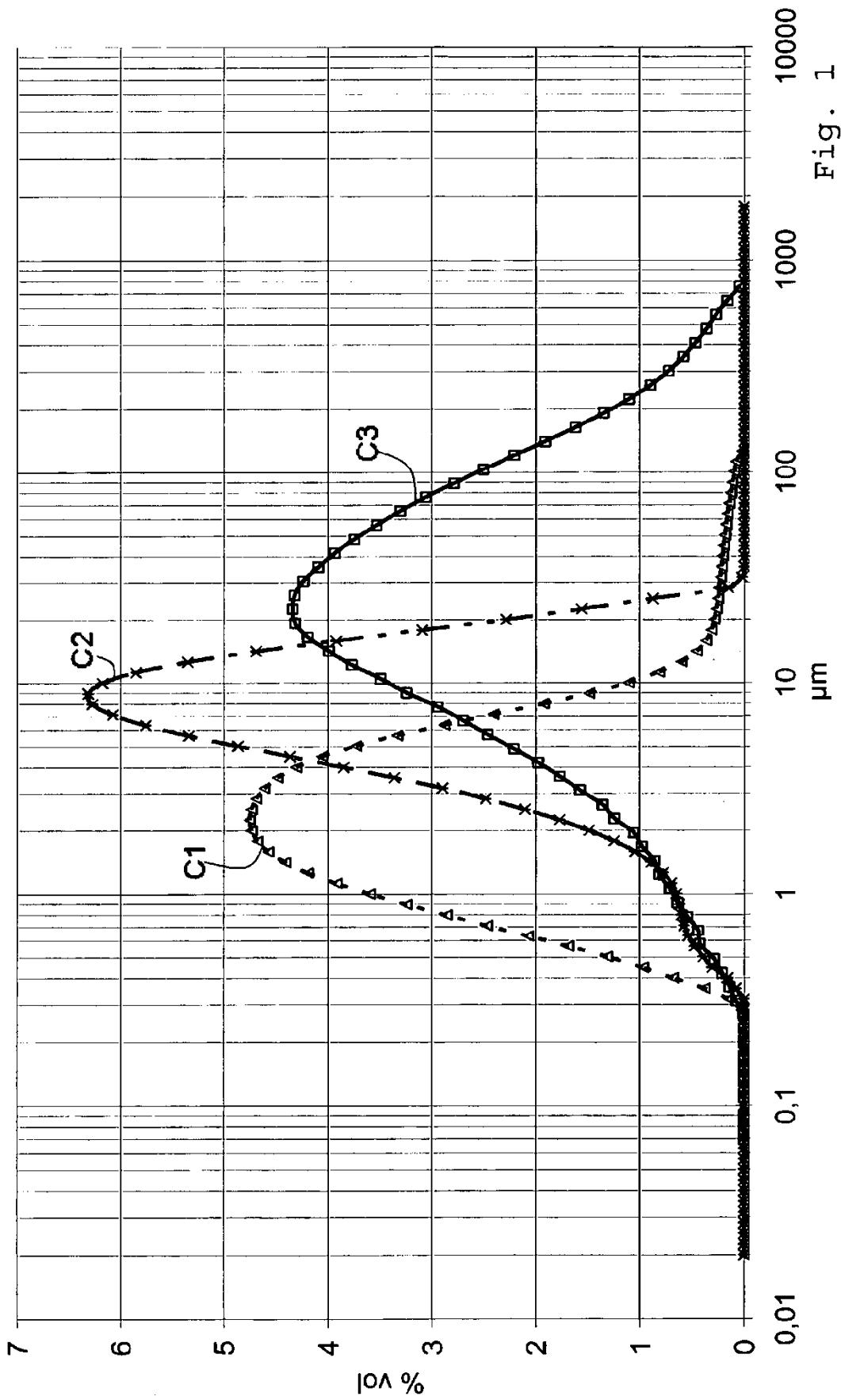


Fig. 1

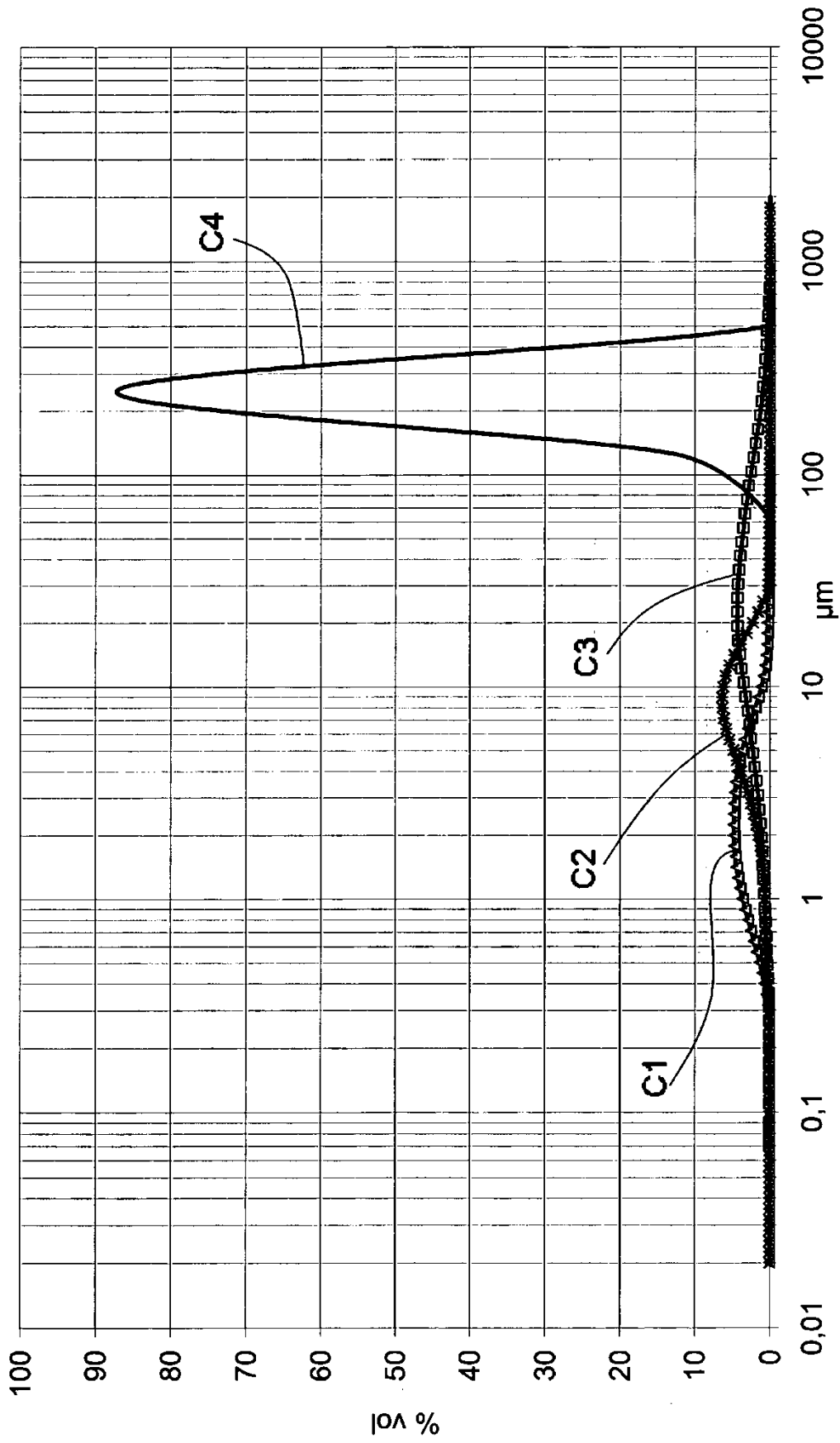


Fig. 2