

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 732 211**

51 Int. Cl.:

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 7/52 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2015 PCT/EP2015/063684**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2015 WO15193420**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2015 E 15728908 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2019 EP 3157886**

54 Título: **Hormigones de prestaciones ultra altas con bajo contenido en cemento**

30 Prioridad:

20.06.2014 FR 1455728

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

21.11.2019

73 Titular/es:

HOLCIM TECHNOLOGY LTD (100.0%)

Zürcherstrasse 156

8645 Jona, CH

72 Inventor/es:

TOUSSAINT, FABRICE;

MOLINES, GÉRARD y

BARBARULO, RÉMI

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 732 211 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

Hormigones de prestaciones ultra altas con bajo contenido en cemento.

5 La invención se refiere a los aglutinantes hidráulicos que permiten obtener un hormigón de prestaciones ultra altas y con bajo contenido en cemento, así como a unas mezclas que comprenden este aglutinante.

10 Los desarrollos tecnológicos de los últimos años en el campo de los hormigones han conducido a la puesta a punto de aglutinantes hidráulicos que permiten obtener unos hormigones de prestaciones ultra altas, en términos en particular de resistencia a la compresión. Estos aglutinantes implican generalmente el recurso a unos materiales suplementarios además del cemento y de los granulados que son, por ejemplo, unas fibras, unos adyuvantes orgánicos o unas partículas denominadas ultrafinas.

15 Sin embargo, estos hormigones clásicos de prestaciones ultra altas tienen un contenido relativamente alto en cemento, general de 700 kg cemento/m³ de hormigón a 1000 kg de cemento/m³ de hormigón.

20 Los documentos EP 934 915 A1, EP 2 275 390 A1 y WO2010/109095 A1 divulgan unos hormigones de prestaciones muy altas. En el documento EP 934 915 A1 las partículas de cemento presentan un D50 de aproximadamente 14 µm. El documento EP 2 275 390 A1 utiliza un cemento CEM I estándar.

El documento WO2010/109095 describe una composición de bajo contenido en cemento Portland, que no comprende humo de sílice.

25 Ahora bien, la fabricación del cemento, en particular la fabricación del Clinker, es la causa de las fuertes emisiones de dióxido de carbono. En efecto, la producción de Clinker supone:

- a) el precalentamiento y la descarbonatación de la harina cruda que se obtiene mediante trituración de las materias primas, que son en particular la piedra caliza y la arcilla; y
- 30 b) la cocción de la harina descarbonatada a una temperatura de aproximadamente 1450°C, seguida por un brusco enfriamiento.

35 Estas dos etapas son productoras de CO₂, por un lado, como producto directo de la descarbonatación, y por otro lado como producto secundario de la combustión que se realiza en la etapa de cocción para proporcionar una elevación de temperatura.

40 Ahora bien, las fuertes emisiones de dióxido de carbono en los procedimientos clásicos de producción de composiciones cementosas y de hormigón constituyen un problema ambiental principal y, en el contexto actual, serán objeto de fuertes penalizaciones en el plano económico.

Por lo tanto, existe una fuerte necesidad de un procedimiento que permita producir hormigón de prestaciones ultra altas con unas emisiones asociadas de dióxido de carbono reducidas.

45 Con este fin, la presente invención propone un aglutinante hidráulico que comprende en porcentaje en masa:

- de 17 a 55% de un cemento Portland, cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 2 µm y 11 µm;
- por lo menos 5% de humo de sílice;
- de 36 a 70% de una adición mineral A1, cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 15 y 150 µm;

50 estando la suma de estos porcentajes comprendida de 80 a 100%;

siendo la suma de los porcentajes de cemento y de humo de sílice superior a 28%;

55 siendo la adición mineral A1 seleccionada de entre las lechadas, las adiciones puzolánicas o las adiciones silíceas, tales como el cuarzo, las adiciones minerales sílico-calcáreas, las adiciones de piedra caliza tales como el carbonato de calcio sus o mezclas.

60 La presente invención tiene asimismo por objeto una mezcla que comprende en porcentaje en volumen, por lo menos 45% del aglutinante hidráulico según la invención, y por lo menos 30% de arena, estando la suma de estos porcentajes comprendida entre 95 y 100%.

La presente invención tiene asimismo por objeto una composición hidráulica que comprende en un volumen de 1 m³ excluyendo aire ocluido y excluyendo fibras:

- 65 - de 155 a 205 litros de agua;
- por lo menos 770 litros de mezcla según la invención;

estando la suma de los volúmenes de estos 2 componentes comprendida entre 950 y 1000 litros.

5 La invención propone asimismo un objeto conformado para el campo de la construcción que comprende el aglutinante hidráulico según la invención o la mezcla según la invención.

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

10 La invención permite satisfacer la necesidad de reducción de las emisiones de CO₂. En efecto, la cantidad de cemento (y, en particular de Clinker), utilizada en el marco de la presente invención, es inferior a la que es necesaria tradicionalmente para los hormigones de prestaciones ultra altas, hasta 148 kg/m³ de cemento por m³ de hormigón.

15 Ventajosamente, la composición hidráulica según la invención tiene una resistencia mecánica elevada, generalmente superior o igual a 90 MPa a los 28 días.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán claramente con la lectura de la descripción y de los ejemplos dados a título meramente ilustrativo y no limitativo siguientes.

20 La invención tiene por objeto un aglutinante hidráulico que comprende en porcentaje en masa:

- de 17 a 55% de un cemento Portland, cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 2 µm y 11 µm;
- por lo menos 5% de humo de sílice;
- de 36 a 70% de una adición mineral A1 cuyas partículas tienen un D50 comprendido entre 15 y 150 µm;

25 estando la suma de estos porcentajes comprendida entre 80 y 100%;

siendo la suma de los porcentajes de cemento y humo de sílice superior a 28%;

30 siendo la adición mineral A1 seleccionada de entre las lechadas, las adiciones puzolánicas o las adiciones síliceas tales como el cuarzo, las adiciones minerales sílico-calcáreas, las adiciones de piedra caliza tales como el carbonato de calcio o sus mezclas.

Un aglutinante hidráulico es un material que fragua y se endurece por hidratación.

35 El fraguado es generalmente el paso al estado sólido de un aglutinante hidráulico por reacción de hidratación. Al fraguado le sigue generalmente un período de endurecimiento.

40 El endurecimiento es generalmente la adquisición de las resistencias mecánicas de un aglutinante hidráulico. El endurecimiento tiene lugar generalmente después del final del fraguado.

El aglutinante hidráulico según la invención comprende un cemento Portland. El cemento Portland, en el sentido de la invención, incorpora un Clinker Portland. Se puede prever utilizar un Clinker Portland triturado a título de cemento Portland, con la condición de añadir además sulfato de calcio.

45 Los cementos Portland preferidos son tales como los definidos en la norma europea NF EN 197-1 de abril de 2012, y los descritos en la norma ASTM C150-12, más preferentemente son los cementos CEM I.

50 Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la invención comprende de 17 a 50% de cemento Portland, más preferentemente de 18 a 45%, expresado en porcentaje en masa con respecto al aglutinante.

Los cementos adecuados para ser utilizados según la presente invención son generalmente los cementos Portland cuya superficie BET está comprendida entre 1,20 y 3 m²/g, comprendida preferentemente entre 1,20 y 2,5 m²/g.

55 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.

60 Los cementos adecuados para ser utilizados según la presente invención son preferentemente los cementos cuyas partículas tienen un D10 comprendido entre 1 µm y 4 µm, más preferentemente entre 1 µm y 3 µm, incluso más preferentemente entre 1 µm y 2,5 µm.

Los cementos adecuados para ser utilizados según la presente invención son preferentemente los cementos cuyas partículas tienen un D50 comprendido entre 3 µm y 10 µm, más preferentemente entre 4 µm y 9 µm.

65 Los cementos adecuados para ser utilizados según la presente invención son preferentemente los cementos cuyas partículas tienen un D90 comprendido entre 8 µm y 25 µm, más preferentemente entre 9 µm y 24 µm.

El D90, también indicado como D_{v90} , corresponde a la 90ª percentil de la distribución en volumen de tamaño de las partículas, es decir que el 90% del volumen está constituido por partículas cuyo tamaño es inferior al D90 y el 10% de tamaño superior al D90.

5 Asimismo, el D50, indicado también como D_{v50} , corresponde a la 50ª percentil de la distribución en volumen de tamaño de las partículas, es decir que el 50% del volumen está constituido por partículas cuyo tamaño es inferior al D50 y el 50% de tamaño superior al D50.

10 Asimismo, el D10, indicado también como D_{v10} , corresponde a la 10ª percentil de la distribución en volumen de tamaño de las partículas, es decir que el 10% del volumen está constituido por partículas cuyo tamaño es inferior a D10 y el 90% de tamaño superior al D10.

15 El D10 o D90 de un conjunto de partículas puede ser determinado generalmente por granulometría láser para las partículas de tamaño inferior a 800 μm , o por tamizado para las partículas de tamaño superior a 63 μm .

Preferentemente el cemento Portland adecuado para ser utilizado según la presente invención, tiene una superficie específica Blaine superior o igual a 5000 cm^2/g , más preferentemente superior o igual a 6500 cm^2/g .

20 El cemento Portland que puede ser utilizado según la presente invención puede estar triturado y/o separado (por un separador dinámico) con el fin de obtener un cemento que tiene una superficie específica Blaine superior o igual a 5000 cm^2/g . Este cemento puede calificarse como ultrafino. El cemento puede ser triturado por ejemplo según 2 procedimientos.

25 Según un primer procedimiento, el cemento o el Clinker puede ser triturado hasta una superficie específica Blaine de 5000 a 9000 cm^2/g . Un separador de alta eficacia, de segunda generación o de tercera generación, o un separador de muy alta eficacia puede ser utilizado en esta primera etapa para separar el cemento que tiene la finura deseada y separar el cemento que no tiene la finura deseada. Este cemento es devuelto entonces al triturador.

30 Según un segundo procedimiento, un cemento Portland puede pasar por un separador de muy alta eficacia, denominado VHF (finura muy alta), con el fin de separar las partículas de cemento que tienen una superficie específica Blaine superior o igual a la finura diana (siendo la finura diana superior a 5000 cm^2/g) y teniendo las partículas de cemento una superficie específica Blaine inferior a la finura diana. Las partículas de cemento que tienen una superficie específica Blaine superior o igual a la finura diana, pueden ser utilizadas tal cual. Las partículas de cemento que tienen una superficie específica Blaine inferior a la finura diana pueden ser separadas o trituradas por separado hasta la obtención de la superficie específica Blaine deseada. Los trituradores que pueden ser utilizados en ambos procedimientos son, por ejemplo, un triturador de bolas, un triturador vertical, una prensa de rodillos, un triturador horizontal (por ejemplo, de tipo Horomill®), o un triturador vertical agitado (por ejemplo, de tipo Tower Mill).

40 El aglutinante hidráulico según la invención comprende humo de sílice.

45 El humo de sílice adecuado según la invención puede ser un subproducto de la metalurgia y de la producción de silicio. El humo de sílice está formado generalmente por partículas esféricas que comprenden por lo menos 85% en masa de sílice amorfa.

Preferentemente, el humo de sílice utilizado según la presente invención se puede seleccionar de entre los humos de sílice según la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.7.

50 Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la invención comprende de 5 a 45% de humo de sílice, más preferentemente de 5 a 40%, aún más preferentemente de 6 a 30%, expresado en porcentaje en masa con respecto al aglutinante.

55 El aglutinante hidráulico según la invención comprende una adición mineral A1 seleccionada de entre las lechadas, las adiciones puzolánicas o las adiciones síliceas tales como el cuarzo, las adiciones minerales sílico-calcáreas, las adiciones de piedra caliza tales como el carbonato de calcio, o sus mezclas.

60 Las adiciones minerales A1 adecuadas asimismo según la invención, se pueden seleccionar de entre lechadas, eventualmente trituradas, esquistos calcinados, materiales que contienen carbonato de calcio, cenizas volantes, zeolitas, las cenizas procedentes de la combustión de vegetales, las arcillas calcinadas y sus mezclas.

Preferentemente, las adiciones minerales A1 adecuadas para la invención pueden ser unos fines de sílices y/o de carbonato de calcio.

65 Las adiciones minerales A1 son, por ejemplo, unos esquistos calcinados (por ejemplo, tales como los definidos en la norma NF EN 197-1, párrafo 5.2.5), unas adiciones minerales que comprenden carbonato de calcio, por ejemplo,

ES 2 732 211 T3

piedra caliza (por ejemplo, tal como se define en la norma NF EN 197-1, párrafo 5.2.6), unas adiciones minerales que comprenden sílice, por ejemplo, unos finos silíceos, o sus mezclas.

5 Preferentemente el aglutinante hidráulico según la invención comprende de 36 a 68% de la adición A1, más preferentemente de 36 a 66%, expresado en porcentaje en masa con respecto al aglutinante.

El aglutinante hidráulico según la invención puede comprender además sulfato de calcio.

10 Preferentemente, el aglutinante hidráulico según la invención comprende además de 0,01 a 8% de sulfato de calcio, expresado en porcentaje en masa con respecto al aglutinante.

El sulfato de calcio existe en estado natural. También es posible utilizar un sulfato de calcio que es un subproducto de ciertos procesos industriales. El sulfato de calcio puede ser anhídrido o no.

15 Preferentemente, cuando aumenta la finura del cemento, también es posible aumentar la cantidad de sulfato de calcio para obtener unas resistencias mecánicas óptimas. El experto en la materia sabrá, a partir de su conocimiento, optimizar la cantidad de sulfato de calcio utilizando unos procedimientos conocidos. Esta optimización se realizará en función de la finura de las partículas de cemento.

20 El aglutinante hidráulico según la invención puede comprender además de 0 a 20%, expresado en porcentaje en masa con respecto al aglutinante, de materiales puzolánicos (por ejemplo, tales como los definidos en la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.3), de lechadas (por ejemplo, tal como se define en la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.2), de esquistos calcinados (por ejemplo, tales como los definidos en la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.5), de materiales que contienen carbonato de calcio, por ejemplo piedra caliza (por ejemplo, tal como se define en la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.6), de adiciones silíceas (por ejemplo, tales como las definidas en la norma francesa NF P 18-509 de diciembre de 1998, párrafo 5), de cenizas volantes (por ejemplo, tales como las definidas en la norma europea NF EN 197-1 de febrero de 2001, párrafo 5.2.4) o sus mezclas.

30 La invención tiene asimismo por objeto una mezcla que comprende en porcentaje en volumen, por lo menos 45% del aglutinante hidráulico según la invención y por lo menos 30% de arena, estando la suma de estos porcentajes comprendida entre 95 y 100%.

La mezcla según la invención comprende una arena.

35 Preferentemente, la arena de la mezcla según la invención es una arena silícea, una arena de bauxita calcinada, una arena sílico-calcárea, una arena de piedra caliza o sus mezclas.

La granulometría de las arenas se determina generalmente por tamizado.

40 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende una arena cuyas partículas presentan un D10 comprendido entre 100 μm y 1 μm .

45 Preferentemente, la mezcla según la invención comprende una arena cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 200 μm y 3 mm, comprendido más preferentemente entre 250 y 1000 μm .

Preferentemente, la mezcla según la invención comprende una arena cuyas partículas presentan un D90 inferior o igual a 5 mm, más preferentemente un D90 comprendido entre 300 μm y 5 mm, aún más preferentemente un D90 comprendido entre 350 μm y 1000 μm .

50 Preferentemente la mezcla según la invención comprende una arena cuyas partículas presentan un D10 comprendido entre 100 μm y 1 mm, un D50 comprendido entre 200 μm y 3 mm y un D90 de 300 μm y 5 mm.

55 La invención tiene asimismo por objeto una composición hidráulica que comprende en un volumen de 1 m³ excluyendo aire ocluido y excluyendo fibras:

- de 155 a 205 litros de agua;
- por lo menos 770 litros de mezcla según la invención;

60 estando la suma de los volúmenes de estos 2 componentes comprendida entre 950 y 1000 litros.

En general, el agua comprende el agua añadida para el mezclado, y el agua de los adyuvantes, también denominada agua total.

65 La composición hidráulica según la invención incluye a la vez las composiciones en estado fresco y en estado endurecido, por ejemplo, una lechada de cemento, un mortero o un hormigón.

La composición hidráulica según la invención puede comprender asimismo un adyuvante, por ejemplo, uno de los descritos en las normas EN 934-2 de septiembre de 2002, EN 934-3 de noviembre de 2009, o EN 934-4 de agosto de 2009 y, eventualmente unas adiciones minerales.

Preferentemente, las composiciones hidráulicas según la invención comprenden asimismo un adyuvante para composición hidráulica, por ejemplo, un acelerador, un agente viscosante, un agente antiespumante, un retardador, un inertizante de arcillas, un agente reductor de contracción, un plastificante y/o un superplastificante. En particular, es útil incluir un superplastificante de tipo policarboxilato, en particular de 0,01 a 5%, preferentemente de 0,1 a 3%, porcentaje expresado en masa de extracto seco, con respecto a la masa de cemento.

Se debe observar que estos adyuvantes pueden ser añadidos al aglutinante o a la mezcla según la invención.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además un agente fluidificante o un superplastificante.

El término "superplastificante" tal como se utiliza en la presente descripción y en las reivindicaciones que la acompañan, se debe entender como que incluye al mismo tiempo los reductores de agua y los superplastificantes tales como los descritos en el libro titulado "Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology", V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

Un reductor de agua se define como un adyuvante que reduce en típicamente 10 a 15% la cantidad de agua de mezclado de un hormigón para una trabajabilidad determinada. Los reductores de agua incluyen, por ejemplo, los lignosulfonatos, los ácidos hidroxicarboxílicos, los glúcidos, 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 diferentes a los reductores de agua normales y capaces de reducir las cantidades de agua en aproximadamente 30%. Los superplastificantes han sido clasificados globalmente en cuatro grupos: los condensados sulfonados de formaldehído de naftaleno (SNF) (generalmente una sal de sodio); los condensados sulfonados de formaldehído de melamina (SMF); los lignosulfonatos modificados (MLS); y otros. Unos superplastificantes más recientes incluyen unos compuestos policarboxílicos, tales como los policarboxilatos, por ejemplo, los poliácridatos. Un superplastificante es preferentemente un superplastificante de nueva generación, por ejemplo, un copolímero que contiene un polietilenglicol como cadena injertada y unas funciones carboxílicas en la cadena principal, como un éter policarboxílico. Los policarboxilatos-polisulfonatos de sodio y los poliácridatos también pueden ser utilizados. Los derivados de ácido fosfónico también pueden ser utilizados. La cantidad necesaria de superplastificante depende generalmente de la reactividad del cemento. Cuanto menor sea la reactividad, menor será la cantidad necesaria de superplastificante. Para reducir la cantidad total de sales alcalinas, el superplastificante puede ser utilizado mejor en forma de sal de calcio que en forma de sal de sodio.

También se pueden utilizar unos derivados de ácidos fosfónicos. También se pueden utilizar unos policarboxilatos-polisulfonatos de sodio y unos poliácridatos de sodio. La cantidad de superplastificante requerida depende en general de la reactividad del cemento. Cuanto menor sea reactividad, menor será la cantidad de superplastificante necesaria. Con el fin de reducir el contenido total de sales alcalinas, el superplastificante puede ser utilizado mejor en forma de sal cálcica que de sal de sodio.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además un agente antiespumante, por ejemplo, polidimetilsiloxano. Los agentes antiespumantes comprenden asimismo las siliconas en forma de solución, de sólido o preferentemente de resina, de aceite o de emulsión, preferentemente en el agua. Las adecuadas más particularmente son las siliconas que comprenden unos grupos ($\text{RSiO}_{0,5}$) y (R_2SiO). En estas fórmulas los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, son preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, siendo preferido el grupo metilo. El número de motivos es preferentemente de 30 a 120.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además un agente viscosante y/o un agente de modificación del límite de flujo (generalmente para incrementar la viscosidad y/o el límite de flujo). Dichos agentes comprenden: los derivados de celulosa, por ejemplo, éteres de celulosa solubles en el agua, tales como los éteres de carboximetil, metil, etil, hidroxietil e hidroxipropil de sodio; los alginatos; y la goma xantana, la carragenina o la goma guar. Se puede utilizar una mezcla de estos agentes.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además un acelerador y/o un retardador.

La composición hidráulica según la invención puede comprender además unas fibras, por ejemplo, unas fibras minerales (por ejemplo, vidrio, basalto), unas fibras orgánicas (por ejemplo, plástico de tipo APV), unas fibras metálicas (por ejemplo, acero) o una mezcla de éstas.

Las fibras orgánicas pueden ser seleccionadas en particular de entre las fibras de alcohol polivinílico (APV), las

fibras de poliacrilonitrilo (PAN), las fibras de polietileno de alta densidad (PEHD), las fibras de poliamida o poliimida, las fibras de polipropileno, las fibras de aramida o las fibras de carbono. También se pueden utilizar unas mezclas de estas fibras.

5 Estas fibras orgánicas pueden presentarse en forma de objeto constituido o bien por una sola hebra, o bien por múltiples hebras, yendo el diámetro del objeto de 25 micras a 800 micras. La longitud individual de las fibras orgánicas está comprendida preferentemente entre 10 y 50 mm.

10 En cuanto a las fibras metálicas, puede tratarse de fibras metálicas seleccionadas de entre las fibras de acero, tales como las fibras de acero de alta resistencia mecánica, las fibras de acero amorfo o, también las fibras de acero inoxidable. Eventualmente, las fibras de acero pueden estar recubiertas con un metal no ferroso tal como el cobre, el zinc, el níquel (o sus aleaciones).

15 La longitud individual de las fibras metálicas es preferentemente de por lo menos 2 mm, más preferentemente, comprendida en el intervalo de 10 a 30 mm.

Se pueden utilizar unas fibras dentadas, onduladas o con forma de gancho en los extremos.

20 Preferentemente, la cantidad de fibras está comprendida entre 0,1 y 6%, más preferentemente entre 1 y 5% del volumen de la composición hidráulica.

El recurso a unas mezclas de fibras de características diferentes permite adaptar las propiedades del hormigón con respecto a las características buscadas.

25 Se debe observar que las fibras pueden ser añadidas al aglutinante o a la mezcla según la invención.

La composición hidráulica según la invención puede ser preparada mezclando la mezcla según la invención o el aglutinante hidráulico según la invención con agua.

30 Según un modo de realización ventajoso del procedimiento de preparación de una composición hidráulica según la invención, la cantidad de agua utilizada es de 160 a 195 l/m³ y preferentemente de 160 a 185 l/m³.

La composición hidráulica puede ser reforzada, por ejemplo, mediante unas armaduras metálicas.

35 La composición hidráulica puede ser pretensada, mediante unos cables o unos tendones adherentes, o ser postensada, mediante unos cables o unos tendones o unas fundas o unas barras no adherentes. El pretensado, en forma de pretensado o postensado, está particularmente adaptado a las composiciones fabricadas según la presente invención.

40 Ventajosamente, las composiciones hidráulicas obtenidas según la invención presentan una resistencia a la compresión superior o igual a 90 MPa 28 días después del mezclado, y/o superior o igual a 120 MPa después del tratamiento térmico, por ejemplo, después de un tratamiento térmico de 2 días a 90°C, realizado después de 2 días a 20°C.

45 La composición hidráulica según la invención puede ser preparada según unos procedimientos conocidos por el experto en la materia, que comprenden el mezclado de los componentes sólidos y agua, el conformado (por ejemplo, vertido, proyección, pulverización o calandrado) y endurecimiento.

50 La composición hidráulica según la invención puede ser sometida a un tratamiento térmico después del fraguado para mejorar sus propiedades mecánicas. El tratamiento después del fraguado, también denominado curado térmico del hormigón, se realiza generalmente a una temperatura de 60°C a 90°C. La temperatura del tratamiento térmico debe ser inferior a la temperatura de ebullición del agua a la presión ambiental. La temperatura del tratamiento térmico después del fraguado es generalmente inferior a 100°C.

55 La duración del tratamiento térmico después del fraguado puede ser, por ejemplo, de 6 horas a 4 días, preferentemente de aproximadamente 2 días. El tratamiento térmico puede comenzar, generalmente, por lo menos un día tras el comienzo del fraguado y preferentemente en hormigón de 1 a 12 días de edad a 20°C.

60 El tratamiento térmico puede ser realizado en unos ambientes secos o húmedos o según unos ciclos que alternan los dos ambientes, por ejemplo, un tratamiento de 24 horas en un ambiente húmedo seguido por un tratamiento de 24 horas en un ambiente seco.

La invención se refiere asimismo a un objeto conformado para el campo de la construcción que comprende el aglutinante hidráulico según la invención o la mezcla según la invención.

65 Se utilizaron los siguientes procedimientos de medición:

Procedimiento de granulometría láser

5 Las curvas granulométricas de los diferentes polvos se obtienen a partir de un granulómetro láser Malvern MS2000. La medición se efectúa en un medio apropiado (por ejemplo, en medio acuoso); el tamaño de las partículas debe estar comprendido entre 0,02 μm 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 polidisperso.

10 Se efectúa en primer lugar una medición del ruido de fondo con una velocidad de bomba de 2000 rpm, una velocidad de agitador de 800 rpm y una medición del ruido durante 10 s, en ausencia de ultrasonidos. Se verifica entonces que la intensidad luminosa del láser sea por lo menos igual a 80%, y que se obtenga una curva exponencial decreciente para el ruido de fondo. Si este no es el caso, se deben limpiar las lentes de la celda.

15 Se efectúa a continuación una primera medición en la muestra con los parámetros siguientes: tasa de bomba de 2000 rpm, velocidad de agitador de 800 rpm, ausencia de ultrasonidos, límite de oscuración entre 10 y 20%. Se introduce la muestra para tener una oscuración ligeramente superior a 10%. Después de la estabilización de la oscuración, la medición se efectúa con una duración entre la inmersión y la medición fijada en 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 el hecho de que una parte de la población del polvo puede estar aglomerada.

20 Se efectúa a continuación una segunda medición (sin vaciar el tanque) con ultrasonidos. La tasa de bomba se lleva a 2500 rpm, la agitación a 1000 rpm y se emiten los ultrasonidos al 100% (30 Watts). Este régimen se mantiene durante 3 minutos, y después se vuelve a los parámetros iniciales: velocidad de bomba 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 durante 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 por medio de una muestra estándar (sílice C10, Sifrac) cuya curva granulométrica es conocida. Todas las mediciones representadas en la descripción y los intervalos anunciados corresponden a los valores obtenidos con ultrasonidos.

Procedimiento de medición de la superficie específica BET

35 La superficie específica de los diversos polvos se mide de la siguiente manera. Se toma una muestra de polvo de masa siguiente: 0,1 a 0,2 g para una superficie específica estimada en más de 30 m^2/g ; 0,3 g para una superficie específica estimada en 10 a 30 m^2/g ; 1 g para una superficie específica estimada en 3 a 10 m^2/g ; 1,5 g para una superficie específica estimada en 2 a 3 m^2/g ; 2 g para una superficie específica estimada en 1,5 a 2 m^2/g ; 3 g para una superficie específica estimada en 1 a 1,5 m^2/g .

40 Se utiliza una celda de 3 cm^3 o 9 cm^3 , según el volumen de la muestra. Se pesa el conjunto de la celda de medición (celda + varilla de vidrio). Después, se añade la muestra a la celda: el producto no debe estar a menos de un milímetro de altura del estrangulamiento de la celda. Se pesa el conjunto (celda + varilla de vidrio + muestra). Se coloca la celda de medición en 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; 3 h/200°C para las lechadas, cenizas volantes, cemento aluminoso, piedra caliza; y 4 h/300°C para la alúmina de control. La celda se tapona rápidamente con un tapón después de desgasificar. Se pesa el conjunto y se anota el resultado. Todos los pesajes se efectúan sin el tapón, siendo este retirado temporalmente para realizar la medición. La masa de la muestra se obtiene restando la masa de la celda de la suma de las masas de la celda y de la muestra desgasificada.

45 Se efectúa a continuación el análisis de la muestra después de haberla colocado en 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 determinada, en este caso la temperatura del nitrógeno líquido, es decir, aproximadamente -196°C. El aparato mide la presión de la celda de referencia en la que el adsorbato está a su presión de vapor de saturación y la de la celda 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 celda: una medición de este volumen se realiza por lo tanto con helio antes del análisis.

50 Se introduce como parámetro la masa de la muestra calculada anteriormente. La superficie BET se determina mediante el software por regresión lineal a partir de la curva experimental. La desviación estándar de la reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones en una sílice de superficie específica de 21,4 m^2/g , es de 0,07. La desviación estándar de la reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones en un cemento de superficie específica de 0,9 m^2/g , es de 0,02. Una vez cada dos semanas, se efectúa un control en un producto de referencia. Dos veces al año, se realiza un control con la alúmina de referencia proporcionada por el constructor.

Procedimiento de medición de resistencia de compresión

Independientemente de la caducidad, se mide la resistencia de compresión en una muestra cilíndrica que tiene un diámetro de 7 cm y una altura de 14 cm, las superficies sobre las cuales se aplica la fuerza de compresión a la muestra son planas.

La fuerza de compresión aplicada aumenta a una tasa de 3,85 kN/s durante la prueba de compresión.

Ejemplos

La presente invención se describe por los ejemplos A, B, C, D, E, F, G, H siguientes, no limitativos.

- Materias primas:

√ Cemento 52,5N PMES Le Teil	Lafarge Francia
√ Millisil C6	Sibelco, Francia
√ Humo de sílice MST02 Le Pontet	SEPR, Francia
√ AnhidritaMicro A	Maxit, Francia
√ Arena BE01	Sibelco, Francia
√ Superplastificante F2	Chryso, Francia

El cemento se preparó por trituración y separación del cemento Portland CEM I, 52.5N PMES, procedente de la cementera Lafarge Le Teil. Esta trituración se realizó utilizando un triturador de chorro de aire, asociado con un separador de muy alta eficacia. El cemento triturado obtenido tenía un D10 de 1,7 µm, un D50 de 5,3 µm, y un D90 de 10,6 µm. Su superficie Blaine es de 6950 cm²/g y su superficie BET es de 1,65 m²/g.

Le Millisil C6 es un relleno silíceo (cuarzo) procedente de la compañía Sibelco. Corresponde a la adición A1. Tiene un D10 de 2,9 µm, un D50 de 28,9 µm, y un D90 de 95,6 µm.

El humo de sílice MST 02 procedente de la compañía SEPR se caracteriza por una superficie BET de 12 m²/g.

La anhidrita Micro A es un sulfato de calcio anhidro micronizado procedente de la compañía Maxit. Tiene un D10 de 1,6 µm, un D50 de 12,3 µm, y un D90 de 17,0 µm.

La arena BE01 es una arena silícea procedente de la compañía Sibelco. Tiene un D10 de aproximadamente 210 µm, un D50 de aproximadamente 310 µm, y un D90 de aproximadamente 400 µm.

El superplastificante F2 es un superplastificante de nueva generación a base de policarboxilato modificado.

Materiales:

- una mezcladora malaxadora RAYNERI R601, proporcionada por la compañía VMI con un tanque de 10 litros. Esta malaxadora ejerce un movimiento de rotación planetaria;
- unos moldes cilíndricos de cartón de 7 cm de diámetro y de 14 cm de altura;
- un recinto climático a 95 a 100% de higrometría y 90°C +/-1°C, proporcionado por la compañía Verre Labo Mula;
- una cámara húmeda a 95 a 100% de higrometría y 20 +/-1°C.

Protocolo de preparación de la composición hidráulica según la invención:

Se fabricó el hormigón (composición hidráulica) según el protocolo descrito a continuación:

- 1) introducción de las materias secas (arena, A1, cemento, sulfato de calcio y humo de sílice) en el bol de la malaxadora Rayneri;
- 2) malaxado durante 3 minutos a la velocidad de 15 revoluciones por minuto, para homogenizar las materias secas;
- 3) introducción del agua de mezclado y de la mitad del superplastificante durante 30 segundos, a la velocidad de rotación de 35 revoluciones por minuto;
- 4) malaxado durante 4 minutos y 30 segundos a la velocidad de 35 revoluciones por minuto;

ES 2 732 211 T3

5) introducción de la otra mitad del superplastificante durante 30 segundos, a la velocidad de rotación de 50 revoluciones por minuto;

5 6) malaxado durante 2 minutos y 30 segundos a la velocidad de 50 revoluciones por minuto;

7) detención de la malaxadora.

10 Se obtuvo un hormigón fresco. El hormigón se vertió en los moldes cilíndricos. Las muestras moldeadas obtenidas se cierran herméticamente y se dejan en reposo durante 24 horas a 20°C. A continuación, las muestras se desmoldan y se colocan o bien:

- en cámara húmeda durante 28 días a 20°C y 100% de humedad relativa; o bien

15 - en cámara húmeda durante 7 días a 20°C y 100% de humedad relativa, y después en un recinto climático durante 48 h a 90°C y 100% de humedad relativa (tratamiento térmico).

Se midieron después las resistencias mecánicas.

20 • Aglutinantes hidráulicos según la invención en % máxicos:

	% Cemento	% A1	% Humo de sílice	% Sulfato de calcio
A	18,2%	40,7%	40,3%	0,8%
B	42,0%	37,5%	18,6%	1,9%
C	17,7%	61,9%	19,6%	0,8%
D	48,7%	43,1%	6,0%	2,2%
E	25,6%	66,9%	6,3%	1,2%
F	26,3%	46,6%	25,9%	1,2%
G	33,9%	52,1%	12,5%	1,5%
H	34,0%	48,0%	16,5%	1,5%

• Composición de las mezclas según la invención en % en volumen:

	% Aglutinante hidráulico	% Arena
A	50,8%	49,2%
B	51,0%	49,0%
C	50,8%	49,2%
D	51,1%	48,9%
E	50,8%	49,2%
F	50,8%	49,2%
G	50,9%	49,1%
H	50,9%	49,1%

25

• Composiciones hidráulicas según la invención en litros por 1 m³ de hormigón:

Las composiciones hidráulicas según la invención se describen a continuación en litros/m³ de hormigón, excluyendo aire ocluido y excluyendo fibras.

30

	Mezcla	Adyuvante	Agua añadida	Agua total
A	828,9	18,7	152,4	166,8
B	821,6	12,2	166,2	175,5
C	833,0	12,2	154,8	164,2
D	804,1	10,3	185,6	193,5
E	808,2	9,4	182,4	189,6
F	832,0	13,1	154,9	165,0
G	832,0	11,2	156,8	165,5
H	829,8	11,7	158,5	167,5

• Prestaciones de las composiciones hidráulicas:

35 Las resistencias mecánicas en compresión se midieron en un cilindro de 70 mm de diámetro y de 140 mm de altura. Los resultados se expresan en MPa.

ES 2 732 211 T3

	Rc 28 días/20°C	Rc Tratamiento térmico
A	135,6	199,4
B	187,2	239,1
C	134,8	196,2
D	164,9	202,4
E	128,9	169,1
F	154,9	219
G	181,4	225,2
H	176	235,7

REIVINDICACIONES

1. Aglutinante hidráulico que comprende en porcentaje en masa:

- 5
- de 17 a 55% de un cemento Portland, cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 2 µm y 11 µm;
 - por lo menos 5% de humo de sílice;
 - de 36 a 70% de una adición mineral A1 cuyas partículas presentan un D50 comprendido entre 15 y 150 µm;

10 estando la suma de estos porcentajes comprendida entre 80 y 100%;

siendo la suma de los porcentajes de cemento y humo de sílice superior a 28%;

15 siendo la adición mineral A1 seleccionada de entre las lechadas, las adiciones puzolánicas o las adiciones silíceas, tales como el cuarzo, las adiciones minerales de sílico-calcáreas, las adiciones de piedra caliza tales como el carbonato de calcio o sus mezclas.

2. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1, caracterizado por que el cemento es un cemento CEM I.

3. Aglutinante hidráulico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que comprende además sulfato de calcio.

4. Aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que las partículas de cemento presentan un D90 comprendido entre 8 µm y 25 µm.

5. Mezcla que comprende en porcentaje en volumen, por lo menos 45% del aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, y por lo menos 30% de arena, estando la suma de estos porcentajes comprendida entre 95 y 100%.

6. Mezcla según la reivindicación 5, caracterizada por que comprende además una arena cuyas partículas presentan un D10 comprendido entre 100 µm y 1 mm, un D50 comprendido entre 200 µm y 3 mm, y un D90 de 300 µm a 5 mm.

7. Mezcla según la reivindicación 5 o 6, caracterizada por que la arena es una arena silícea, una arena de bauxita calcinada, una arena sílico-calcárea, una arena de piedra caliza o sus mezclas.

8. Composición hidráulica que comprende en un volumen de 1 m³ excluyendo aire ocluido y excluyendo fibras:

- de 155 a 205 litros de agua;
- por lo menos 770 litros de la mezcla según una de las reivindicaciones 5 a 7;

estando la suma de los volúmenes de estos 2 componentes comprendida entre 950 y 1000 litros.

9. Composición hidráulica según la reivindicación 8, que comprende un agente antiespumante.

10. Composición hidráulica según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, caracterizada por que comprende además unas fibras minerales, orgánicas o metálicas o una mezcla de éstas.

11. Objeto conformado para el campo de la construcción, que comprende el aglutinante hidráulico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 o la mezcla según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7.