

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 980**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 28/04 (2006.01)

C04B 38/00 (2006.01)

C04B 111/00 (2006.01)

C04B 111/22 (2006.01)

C04B 111/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2016 E 18178525 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2019 EP 3398917**

54 Título: **Nitrato de calcio como aditivo en hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada contra la carbonatación**

30 Prioridad:

10.11.2015 NO 20151535

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

11.06.2020

73 Titular/es:

**YARA INTERNATIONAL ASA (100.0%)
Drammensveien 131
0277 Oslo, NO**

72 Inventor/es:

**FRANKE, WOLFRAM;
CILLUFFO, GIUSEPPE y
TORABZADEGAN, MEHRDAD**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 765 980 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

Nitrato de calcio como aditivo en hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada contra la carbonatación

5 **Campo**

La solicitud se refiere a una composición de hormigón que se puede verter y a un sólido de hormigón armado de acero (= hormigón endurecido armado de acero) que tiene una resistencia elevada a la carbonatación. La solicitud también se refiere al uso de nitrato de calcio como una mezcla para una composición de hormigón armado de acero para aumentar la resistencia a la carbonatación del hormigón endurecido armado de acero. La solicitud finalmente se refiere a un método para producir un sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación del sólido de hormigón.

15 **Antecedentes**

El hormigón es un material de construcción compuesto constituido principalmente por agregado (a), cemento (c) y agua (w). Habitualmente, son comunes relaciones de w/c que equivalen a 0,3 a 0,6 en peso y de a/c que equivalen a 3 a 6 en peso. Esto da lugar a contenidos de cemento de 300 a 500 kg/m³ de hormigón. Las mezclas se añaden habitualmente como del 0,5 % en peso al 5,0 % en peso del peso del cemento. Hay muchas formulaciones de aditivos añadidos que proporcionan propiedades variadas. El agregado generalmente es grava gruesa o rocas trituradas como piedra caliza o el granito, junto con un agregado fino como la arena. El cemento habitualmente es del grupo de cemento Portland, pero también puede ser liso, como CEM I, o mezclado, como CEM II, III o IV, en la que del 20 al 50 % en peso del cemento Portland se reemplaza por otro material semirreactivo. Otros materiales cementosos como las cenizas volantes y el cemento de escoria sirven como aglutinante para el agregado. También se añaden varios aditivos químicos para lograr propiedades variadas.

30 Cuando el agua se mezcla con la mezcla de hormigón seco, se puede conformar (habitualmente verter o fundir) y a continuación solidificar y endurecer (curar, fraguar) en hormigón resistente duro como roca mediante un proceso químico llamado hidratación. El agua reacciona con el cemento, que une los otros componentes, creando finalmente un material robusto similar a una piedra.

35 Durante el fraguado del hormigón recién producido, las fases de cemento Portland (silicatos de calcio, aluminatos de calcio y ferritas de aluminio y calcio) reaccionan con el agua para formar piedra de cemento (hidratos de silicato de calcio, hidratos de aluminio y calcio e hidratos de ferrita de aluminio y calcio). El proceso de hidratación da lugar a la formación de cristales, así como a la formación de hidróxido de calcio. La cristalización causada por la presencia de agua da lugar a la formación de huecos en la piedra de cemento, que habitualmente forma alrededor del 3 % del volumen del hormigón endurecido. Esos huecos generalmente están conectados en parte, lo que permite que el gas y los líquidos puedan penetrar en el hormigón.

40 Además de la posibilidad de tener diferentes formulaciones de hormigón que brinden propiedades variadas, también hay una distinción entre hormigón no reforzado y reforzado. Por lo general, se utilizan barras de refuerzo de acero para reforzar el hormigón. Esas barras de refuerzo están protegidas por la alcalinidad (nivel de alto valor de pH) del agua de poro en el hormigón, debido a la alta concentración de hidróxido de calcio en el mismo. Las barras de refuerzo son necesarias para soportar fuerzas de tracción y son esenciales, por ejemplo, para hacer frente a la flexión de vigas de hormigón.

50 El mecanismo que destruye el hormigón armado de acero que está expuesto a la humedad se llama carbonatación. En este proceso de carbonatación, el dióxido de carbono o CO₂ migra hacia el hormigón a través de los huecos, donde reacciona con Ca(OH)₂ a CaCO₃ (cal). Esto provoca una reducción en el valor de pH. Para el hormigón en sí, esto no es un problema, pero sí lo es para el refuerzo. El refuerzo que normalmente está hecho de acero se ve afectado por la acidez. En consecuencia, se crea un ambiente corrosivo para el acero de refuerzo. La consecuencia de esto es que el refuerzo falla y finalmente da lugar a la pérdida de la integridad de la estructura del hormigón armado o al desprendimiento del hormigón.

55 Sin embargo, esta carbonatación es un proceso lento. El frente de carbonatación se mueve a través del hormigón comenzando en la superficie. La capa de hormigón que separa el refuerzo de la atmósfera ambiental debe tener un cierto grosor, dado en el Código Euro 2 u otras pautas dependiendo de las condiciones del entorno. La velocidad de reacción aumenta con la porosidad, ya que el CO₂ puede difundirse más fácilmente en el hormigón y reaccionar con Ca(OH)₂.

65 Para resolver este problema, habitualmente se aplican recubrimientos. El término "recubrimiento" a menudo se usa ampliamente para referirse a casi cualquier material líquido o semisólido aplicado al hormigón curado, incluyendo revestimientos y recubrimientos a base de cemento, pinturas y sistemas de agregado epoxi. Los selladores de hormigón se aplican al hormigón para protegerlo del daño superficial, la corrosión y las manchas. O bien bloquean los poros en el hormigón para reducir la absorción de agua y sales o forman una capa impermeable que evita que

pasen dichos materiales. Un ejemplo de sellador de hormigón es un sellador tóxico que puede proporcionar una mejora visual de la capa superior del hormigón, así como protección tóxica contra manchas y químicos. Requieren una superficie seca y limpia durante la aplicación para ganar adherencia. Otro ejemplo de sellador de hormigón es un sellador penetrante, como el silano o el siloxano, que se puede aplicar a superficies de hormigón secas o húmedas. Es importante que los selladores penetrantes se correspondan adecuadamente con la porosidad del sustrato para penetrar efectivamente la superficie del hormigón y reaccionar. La reacción química une los ingredientes activos dentro del sustrato bloqueando la humedad de la superficie. Otros ejemplos de recubrimientos que son aplicables a la superficie del hormigón son las membranas de película tóxica como las resinas acrílicas y los sistemas de epoxi/uretano.

La desventaja de todos los recubrimientos descritos anteriormente es que tienen una vida útil limitada y solo protegen una capa de hormigón situada cerca de la superficie superior del hormigón. La concentración más alta del recubrimiento permanece cerca de la superficie. En caso de destrucción de esta capa, por ejemplo por impacto químico o físico, la protección se pierde.

Como alternativa a los recubrimientos, se pueden usar cementos que aumentan la densidad y reducen la porosidad del hormigón. Un ejemplo de esto son los cementos de escoria granulada de alto horno molidos (CEM III), lo que generalmente da lugar a un proceso de curado prolongado y, en consecuencia, consume mucho tiempo y dinero.

Otra alternativa es añadir vapores de sílice al hormigón, apuntando a la densidad y la porosidad del hormigón. Sin embargo, estos hormigones tienen la desventaja de que son más frágiles y tienden a agrietarse cuando se exponen a la flexión.

Otra alternativa más es aplicar capas de cubierta de hormigón más gruesas. Sin embargo, estas capas también tienden a agrietarse, especialmente bajo cargas de flexión.

El documento WO 2014/048871 A1 desvela un aditivo para una composición cementosa y un método que usa dicho aditivo para fabricar una composición cementosa duradera, en particular un hormigón, en condiciones de clima frío, como en invierno o en áreas geográficas frías.

El documento DE 4023226 C1 desvela el uso de hidrato de cal prensado para obtener aglutinantes ricos en hidrato de cal para hormigones y morteros. Para ese propósito, el hidrato de cal disponible en el mercado se prensa en piezas moldeadas de varias formas y tamaños, a continuación se tritura y se tamiza si es necesario. Los aglutinantes ricos en hidrato de cal producidos con hidrato de cal prensado requieren menos agua durante su procesamiento en hormigones y morteros, por lo que la contracción se reduce esencialmente en comparación con el uso de hidrato de cal disponible en el mercado.

De lo anterior, se puede concluir que actualmente no se conocen soluciones exitosas que mantengan las propiedades comunes del hormigón y, al mismo tiempo, eviten la carbonatación del hormigón por una solución en el hormigón. Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una solución que cumpla con estos requisitos.

Sumario

Según un aspecto de la invención, se desvela una composición de hormigón que se puede verter y curar (húmeda), que comprende por m³ de hormigón curado

- entre 300 y 500 kg de cemento;
- entre 150 y 300 kg de agua;
- entre 1500 y 1800 kg de agregado; y
- entre el 1 % en peso y el 4 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón, dependiendo del tipo de cemento, de nitrato de calcio.

En una posible composición de hormigón, una cantidad de cemento se reemplaza por un material de reemplazo de cemento a una concentración de entre el 0,1 % en peso y el 50 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón.

En una realización particular de una composición de hormigón, el material de reemplazo de cemento se selecciona entre cualquiera de cenizas volantes, escoria granulada molida, piedra caliza o una combinación de los mismos.

Más en particular, el agregado comprende arena, grava y piedras.

Más en particular, el cemento es cemento Portland.

Se observa que, después de agregar agua a una composición de cemento (hormigón) seca, que consiste en el cemento como aglutinante, el agregado y el nitrato de calcio, y al mezclarlo, se obtiene una composición de cemento (hormigón) que se puede verter húmeda.

5 Según otro aspecto de la invención, se desvela el uso de nitrato de calcio como una mezcla para una composición de hormigón armado de acero para aumentar la resistencia a la carbonatación del hormigón endurecido armado de acero, en el que la composición de hormigón comprende cemento y nitrato de calcio en una dosificación del 1 % en peso al 4 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón.

10 En un uso más particular, la composición de hormigón es una de acuerdo con la aplicación descrita anteriormente.

De acuerdo con un aspecto adicional de la invención, el uso de nitrato de calcio como una mezcla para una composición de hormigón armado de acero para aumentar la densidad de huecos con un diámetro de vacío inferior a 300 μm , particularmente por debajo de 150 μm , más en particular por debajo de 100 μm en al menos un 10 %; particularmente al menos un 20 %; más en particular al menos un 30 %; más en particular al menos un 40 %.

15 Particularmente, el nitrato de calcio se usa para aumentar la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 30 μm a 300 μm como máximo en al menos un 5 % a un 50 % como máximo; particularmente al menos un 10 % a como máximo un 50 %; más en particular al menos un 20 % a como máximo un 45 %; más en particular al menos un 30 % a como máximo un 45 %.

El nitrato de calcio se usa más en particular para aumentar la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 50 μm a como máximo 150 μm en al menos un 5 % a como máximo un 50 %; particularmente al menos un 10 % a como máximo un 50 %; más en particular de al menos un 20 % a como máximo un 45 %; más en particular de al menos un 30 % a como máximo 45 %.

20 El nitrato de calcio se usa principalmente para aumentar la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 60 μm a 100 μm como máximo en al menos un 5 % a un 50 % como máximo; particularmente de al menos un 10 % a como máximo un 50 %; más en particular de al menos un 20 % a como máximo un 45 %; más en particular de al menos un 30 % a como máximo un 45 %.

Según otro aspecto de la invención, se desvela un sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación que se obtiene curando la composición de hormigón que se puede verter y curar según la aplicación como se describe anteriormente.

35 Según un aspecto final de la invención, se desvela un método para producir un sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación, el método que comprende las etapas de:

40 I) preparar una composición de hormigón de acuerdo con la aplicación descrita anteriormente que comprende mezclar el agua, el cemento, el agregado y el nitrato de calcio;

II) moldear la composición de hormigón en una forma provista con un refuerzo de acero;
y

45 III) hacer endurecer la composición de hormigón en el sólido de hormigón armado de acero con la elevada resistencia a la carbonatación.

50 Un vacío observado en una composición de hormigón endurecido habitualmente tiene un diámetro de vacío entre 10 μm y 3000 μm . Aunque la distribución del tamaño del poro depende de varios factores, como el tipo de composición cementosa, el método de preparación y moldeo, las condiciones ambientales, etc., en promedio se observará una mayor densidad de poros con un tamaño de poro de aproximadamente 100 μm y de aproximadamente 1000 μm . El contenido total de vacío de aire en todo el volumen de la composición cementosa define la porosidad de la composición.

55 El artículo "Effect of calcium nitrate on the freeze-thaw-resistance of concrete", publicado en las actas del 2º Congreso Internacional sobre Durabilidad del Hormigón como documento n.º 8, 4.-6,12,2014, Nueva Delhi, India por Franke et al. (2014) ya describía en un estudio el efecto de que, ante la presencia de nitrato de calcio, la cristalización de la composición cementosa parece cambiar ligeramente de menos huecos grandes a más huecos pequeños. Sin embargo, el estudio no evaluó la permeabilidad y, en consecuencia, las interrelaciones vacías en una composición cementosa endurecida que son responsables de la permeabilidad.

60 Ahora también se podría observar que el nitrato de calcio no solo modifica la distribución del tamaño de poro sino también las interrelaciones vacías y, por lo tanto, la permeabilidad de la composición cementosa endurecida. Esto da como resultado la limitación de la migración de gas, en este caso dióxido de carbono, así como la migración de líquido, en este caso ácido hidrocarbonado, hacia la composición cementosa endurecida, más específicamente hormigón.

Según los experimentos que se analizan con más detalle en esta solicitud de patente, se puede obtener una reducción de la profundidad de carbonatación en la composición cementosa endurecida de hasta un 40 %.

5 Como resultado de esta modificación de la distribución del tamaño de poro, cuando dicha composición cementosa, incluido el nitrato de calcio, se utiliza como base para el sólido de hormigón armado de acero, se incrementa la resistencia hacia la frontera de carbonatación de la composición cementosa endurecida, o en otras palabras, la migración de dióxido de carbono y la disolución en agua para formar ácido hidrocarbonado, en el hormigón sólido. De esta forma, se reduce la corrosión inducida por la carbonatación del hormigón endurecido.

10 Particularmente, la composición de hormigón comprende 300-500 kg de cemento por m³ de hormigón endurecido, más en particular cemento Portland.

15 Más en particular, una cantidad de cemento se reemplaza por un material de reemplazo de cemento a una concentración de entre un 0,1 % en peso y un 50 % en peso del contenido de cemento de la composición cementosa.

20 El material de reemplazo de cemento se selecciona más particularmente entre cenizas volantes, escoria granulada molida, piedra caliza o una combinación de los mismos.

25 La composición de hormigón comprende particularmente 150-300 kg de agua por m³ de hormigón endurecido.

En particular, la composición de hormigón comprende entre 1500-1800 kg de agregado por m³ de hormigón endurecido.

Más particularmente, el agregado comprende arena, grava y piedras.

Breve descripción de las figuras

- 30 - La Figura 1 muestra un diagrama en el que se muestra la profundidad de carbonatación en cm de dos composiciones cementosas diferentes A y B en condiciones aceleradas;
- La Figura 2 muestra un diagrama en el que se muestra la profundidad de carbonatación en cm de dos composiciones cementosas diferentes A y B en condiciones atmosféricas normales.
- 35 - La Figura 3 muestra un gráfico en el que se muestra la frecuencia acumulativa en % en función del tamaño de vacío en μm para tres composiciones cementosas diferentes.

Descripción detallada

40 Dependiendo del tipo de cemento, se incluye de un 1 % en peso (también llamado porcentaje de masa) a un 4 % en peso de nitrato de calcio en peso de cemento (contenido de cemento de la composición cementosa) en la composición cementosa seca (antes de añadir agua). Se pueden usar todos los tipos de nitrato de calcio, como solución de nitrato de calcio o gránulos que contienen nitrato de calcio.

45 La composición cementosa que se puede verter y curar, también llamada composición cementosa "húmeda", preferiblemente la composición de hormigón húmedo, que se puede verter y curar, comprende preferiblemente, por m³ de hormigón curado:

- 300-500 kg de cemento, preferiblemente cemento Portland, que sirve como aglutinante de la composición cementosa (hormigón);
- 50 – 150-300 kg de agua;
- 1500-1800 kg de agregado, preferiblemente arena (agregado fino), grava y piedras (agregado grueso);
- de un 1 % en peso a un 4 % en peso de nitrato de calcio en peso de cemento.

55 Se observa que, después de agregar agua a la composición seca y cementosa (hormigón) que consiste en el aglutinante, el agregado y el nitrato de calcio como una mezcla, y mezclar el agua con esta composición seca y cementosa (hormigón), se obtiene una composición cementosa (hormigón) curable, húmeda y que se puede verter que fragua después de un cierto período de tiempo.

60 La invención se refiere además al uso de nitrato de calcio como una mezcla para una composición de hormigón armado de acero para aumentar la resistencia a la carbonatación del hormigón endurecido armado de acero, en la que la composición de hormigón comprende cemento y nitrato de calcio en una dosis del 1 al 4 % peso del peso del cemento.

65 Se ha observado que, cuando se altera la distribución del tamaño de poro del sólido de hormigón al añadir una cierta cantidad de nitrato de calcio, se obtiene un aumento de la resistencia hacia la frontera de carbonatación del sólido de hormigón armado de acero. En otras palabras, se incrementa la migración de dióxido de carbono y la disolución

en agua para formar ácido hidrocarbonado, en el hormigón armado de acero.

La invención también se refiere a un método para producir un sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación, que comprende las etapas de:

- 5
- (I) preparar una composición de hormigón según la invención como se describe anteriormente que comprende mezclar el agua, el cemento, el agregado y el nitrato de calcio;
 - (II) moldear la composición de hormigón en una forma provista de un refuerzo de acero; y
 - 10 (III) hacer endurecer la composición de hormigón en el sólido de hormigón armado de acero con la elevada resistencia a la carbonatación.

La invención finalmente se refiere a un sólido de hormigón armado de acero obtenido del endurecimiento de la composición de hormigón según la invención como se desvela anteriormente.

15 Ejemplos

Ejemplo 1: Pruebas aceleradas

20 En un primer estudio de caso, se estudió la carbonatación en varias muestras de hormigón en condiciones aceleradas. Las muestras se prepararon con una relación de agua a cemento de 0,5. Se utilizaron dos tipos de cemento, es decir, CEM 142,5 R (A) y CEM II/A-V 42,5 R (B). Los niveles de dosificación de nitrato de calcio fueron del 0 % en peso (1), del 1 % en peso (2) y del 2 % en peso (3). Las muestras se curaron durante un período de 28 días y a continuación se expusieron a una atmósfera con el 2 % de CO₂ hasta 56 días. Después de 56 días, se realizó el análisis de la profundidad de carbonatación. En la Figura 1, se muestra un diagrama que muestra que la profundidad de carbonatación en promedio disminuye. Para CEM I, la profundidad de carbonatación ya se minimiza cuando se usa una dosis de nitrato de calcio al 1 % en peso, mientras que para CEM II/V-A la profundidad de carbonatación se minimiza cuando se usa una dosis de nitrato de calcio al 2 % en peso.

Ejemplo 2: Pruebas no aceleradas

30 En un segundo estudio de caso, se estudió la carbonatación en varias muestras de hormigón en condiciones normales. Las muestras se prepararon con una relación de agua a cemento de 0,5. Se utilizaron dos tipos de cemento, es decir, CEM 142,5 R (A) y CEM II/A-V 42,5 R (B). Los niveles de dosificación de nitrato de calcio fueron del 0 % en peso (1), del 1 % en peso (2) y del 2 % en peso (3). Las muestras se curaron durante un período de 28 días y a continuación se expusieron a la atmósfera ordinaria hasta 182 días. Después de 182 días, se realizó el análisis de la profundidad de carbonatación. En la Figura 2, se muestra un diagrama que muestra que la profundidad de carbonatación en promedio disminuye. Para CEM I, la profundidad de carbonatación ya se minimiza cuando se usa una dosis de nitrato de calcio al 2 % en peso, mientras que para CEM II/V-A la profundidad de carbonatación se reduce al mínimo.

Ejemplo 3: Pruebas de distribución de tamaño de vacío

45 En un tercer estudio de caso, se estudió el efecto del nitrato de calcio sobre la distribución del tamaño de vacío en varias muestras de hormigón. Las muestras se prepararon con una relación de agua a cemento de 0,5. Las composiciones de hormigón contenían cemento Portland ordinario (OPC). Se prepararon tres muestras de hormigón armado en cubos con una longitud de borde de 150 mm.

50 La primera y la segunda muestra sirvieron como valores de referencia comparativos; en particular, la referencia A contenía una composición cementosa sin ningún aditivo, mientras que la referencia B contenía una composición cementosa con un aditivo que aumenta la porosidad (por ejemplo, una mezcla de tensioactivos) utilizada comúnmente en la técnica. La tercera muestra contenía la composición de referencia B junto con un 4 % en peso de nitrato de calcio en peso de cemento.

55 La medición del contenido total de vacío de aire indicó que la muestra con un 4 % de nitrato de calcio condujo al valor de porosidad más alto del 6,0 %; sin embargo, el incremento del 0,2 % sobre el valor de porosidad de referencia B del 5,8 % se consideró insignificante. Por lo tanto, se concluye que la adición de nitrato de calcio casi no tiene un efecto discernible sobre la porosidad del hormigón armado.

60 Por el contrario, las mediciones de la distribución del tamaño de vacío de aire presentadas en la Figura 3 mostraron diferencias significativas entre la muestra de nitrato de calcio y las dos muestras de referencia.

65 En general, la adición de nitrato de calcio provocó un aumento del número total de huecos con un diámetro de vacío inferior a 300 μm, mientras que simultáneamente disminuyó el número total de huecos con un diámetro de vacío superior a 300 μm; obteniendo así un cambio de tamaño de vacío efectivo a tamaños de vacío más bajos (es decir, a la izquierda en la Figura 3) después de la adición de nitrato de calcio. El desplazamiento descrito anteriormente se vuelve aún más pronunciado por debajo de 150 μm, y es especialmente prominente por debajo de 100 μm.

Al centrarse en el valor de corte de 100 µm en la muestra que contiene un 4 % de nitrato de calcio, aproximadamente el 71 % de los huecos ahora tienen un diámetro de vacío de 100 µm o menos, mientras que aproximadamente el 29 % de los huecos tienen un diámetro superior a 100 µm. En comparación, con el mismo valor de corte para la referencia B, solo el 51 % de los huecos tienen un diámetro de vacío inferior a 100 µm, y para la referencia A, este valor incluso disminuye al 45 %. Por lo tanto, se concluye que la adición de nitrato de calcio hace que la distribución del tamaño del vacío se desplace aproximadamente un 39 % hacia el rango inferior a 100 µm; es decir, la cantidad total de huecos con un tamaño de vacío inferior a 100 µm aumenta en un 39 %, mientras que la cantidad total de huecos con un tamaño de vacío superior a 100 µm disminuye en la misma cantidad.

Son notables observaciones similares a diferentes valores de corte del diámetro vacío, y se presentan a continuación en la Tabla 1, que muestra una visión general de los rangos de distribución de tamaño de vacío a valores de corte seleccionados de 30, 50, 60, 70, 80, 100, 300, 1000 y 2000 µm.

Se puede hacer una comparación similar entre muestras con valores de porosidad similares; a saber, la referencia B y la muestra con un 4 % en peso de nitrato de calcio. Los resultados se presentan en la Tabla 2.

En general, se encuentra que el efecto del nitrato de calcio ya es notable a partir de 30 µm, en la que el número total de huecos aumenta en un ~40 % (es decir, la aproximación debido al bajo número de vacíos con un diámetro de 30 µm o menos) a 300 µm, en la que el número total de huecos aumenta en un 6 %.

Tabla 1. Rangos de distribución de tamaño de vacío

Valor de corte x (en µm)	Referencia A (porosidad 2,9 %)	Referencia B (porosidad 5,8 %)	Muestra 4 % CN (porosidad 6,0 %)
30	1 % ≤ x < 99 %	3 % ≤ x < 97 %	5 % ≤ x < 95 %
50	10 % ≤ x < 90 %	23 % ≤ x < 90 %	26 % ≤ x < 74 %
60	18 % ≤ x < 82 %	29 % ≤ x < 71 %	40 % ≤ x < 60 %
70	27 % ≤ x < 73 %	35 % ≤ x < 90 %	49 % ≤ x < 51 %
80	36 % ≤ x < 64 %	40 % ≤ x < 60 %	58 % ≤ x < 42 %
100	45 % ≤ x < 55 %	51 % ≤ x < 49 %	71 % ≤ x < 29 %
150	50 % ≤ x < 50 %	69 % ≤ x < 31 %	81 % ≤ x < 19 %
300	60 % ≤ x < 40 %	85 % ≤ x < 15 %	90 % ≤ x < 10 %
1000	87 % ≤ x < 13 %	96 % ≤ x < 4 %	98 % ≤ x < 2 %
2000	97 % ≤ x < 3 %	100 % ≤ x	100 % ≤ x

Tabla 2. Incremento comparativo en la cantidad de tamaño de vacío

Valor de corte x (en µm)	Referencia B (porosidad 5,8 %)	Muestra 4 % CN (porosidad 6,0 %)	Incremento relativo
30	3 % < x	5 % < x	~40 %
50	23 % < x	26 % < x	13 %
60	29 % < x	40 % < x	37 %
70	35 % ≤ x	49 % ≤ x	40 %
80	40 % ≤ x	58 % ≤ x	45 %
100	51 % ≤ x	71 % ≤ x	39 %
150	69 % ≤ x	81 % ≤ x	17 %
300	85 % ≤ x	90 % ≤ x	6 %
1000	96 % ≤ x	98 % ≤ x	2 %
2000	100 % < x	100 % < x	0 %

Sin embargo, el efecto se define claramente en el rango de 50 a 150 µm, en la que el nitrato de calcio muestra un aumento efectivo en el recuento de huecos en al menos un 13 %; especialmente en el rango de 60 a 100 µm, se observa que el recuento de huecos aumenta drásticamente en al menos un 37 %. El mayor incremento de huecos del 45 % se observa para un diámetro de vacío de 80 µm.

Después de 300 μm , se observa que las tres muestras se igualan en el número total de huecos, lo que indica que el número total de huecos con un diámetro de vacío superior a 300 μm se redujo en las mismas cantidades que se informó anteriormente y se confirma que la porosidad total no se ve afectada por el nitrato de calcio.

- 5 En conclusión, la adición del 4 % en peso de nitrato de calcio a la tercera muestra causó que el número total de huecos con un diámetro de vacío inferior a 300 μm aumentara, en particular por debajo de 150 μm , más en particular por debajo de 150 μm ; mientras que simultáneamente hace que disminuya el número total de huecos con un diámetro de vacío superior a 300, 150 y/o 100 μm , respectivamente. Como resultado, la porosidad general de la composición cementosa endurecida permaneció aproximadamente similar, lo que solo provoca cambios perceptibles
- 10 en la porosidad general, aunque la distribución del tamaño de poro se modificó significativamente.

REIVINDICACIONES

1. Composición de hormigón que se puede verter y curar, que comprende por m³ de hormigón curado
- 5 – entre 300 y 500 kg de cemento;
 – entre 150 y 300 kg de agua;
 – entre 1500 y 1800 kg de agregado; y
 – entre el 1 % en peso y el 4 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón,
 dependiendo del tipo de cemento, de nitrato de calcio.
- 10 2. Composición de hormigón de acuerdo con la reivindicación 1, en la que una cantidad de cemento se reemplaza por un material de reemplazo de cemento a una concentración de entre el 0,1 % en peso y el 50 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón.
- 15 3. Composición de hormigón de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el material de reemplazo de cemento se selecciona entre cualquiera de cenizas volantes, escoria granulada molida, piedra caliza o una combinación de las mismas.
- 20 4. Composición de hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agregado comprende arena, grava y piedras.
5. Composición de hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 4, en la que el cemento es cemento Portland.
- 25 6. Uso de nitrato de calcio como una mezcla para una composición de hormigón armado de acero para aumentar la resistencia a la carbonatación del hormigón endurecido armado de acero, en donde la composición de hormigón comprende cemento y nitrato de calcio en una dosis del 1 % en peso al 4 % en peso del contenido de cemento de la composición de hormigón.
- 30 7. Uso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la composición de hormigón es una composición de hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
8. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, en el que el nitrato de calcio aumenta la densidad de huecos con un diámetro de hueco inferior a como máximo 300 µm en al menos un 10 %; preferiblemente al menos un 20 %; más preferiblemente al menos un 30 %; lo más preferiblemente al menos un 40 %.
- 35 9. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que el nitrato de calcio aumenta la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 30 µm a 300 µm como máximo en al menos un 5 % a un 50 % como máximo; preferiblemente al menos un 10 % a como máximo un 45 %; más preferiblemente al menos un 20 % a como máximo un 45 %; lo más preferiblemente al menos un 30 % a como máximo un 45 %.
- 40 10. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que el nitrato de calcio aumenta la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 50 µm a como máximo 150 µm en al menos un 5 % a como máximo un 50 %; preferiblemente al menos un 10 % a como máximo un 45 %; más preferiblemente al menos un 20 % a como máximo un 45 %; lo más preferiblemente al menos un 30 % a como máximo un 45 %.
- 45 11. Uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que el nitrato de calcio aumenta la densidad de huecos con un diámetro de hueco que varía de al menos 60 µm a como máximo 100 µm en al menos un 5 % a como máximo un 50 %; preferiblemente al menos un 10 % a como máximo un 45 %; más preferiblemente al menos un 20 % a como máximo un 45 %; lo más preferiblemente al menos un 30 % a como máximo un 45 %.
- 50 12. Sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación obtenida del endurecimiento de la composición de hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 55 13. Método para producir un sólido de hormigón armado de acero que tiene una resistencia elevada a la carbonatación, que comprende las etapas de:
- 60 – preparar una composición de hormigón de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende mezclar el agua, el cemento, el agregado y el nitrato de calcio;
 – moldear la composición de hormigón en una forma provista de un refuerzo de acero; y
 – hacer endurecer la composición de hormigón en el sólido de hormigón armado de acero con la elevada resistencia a la carbonatación.

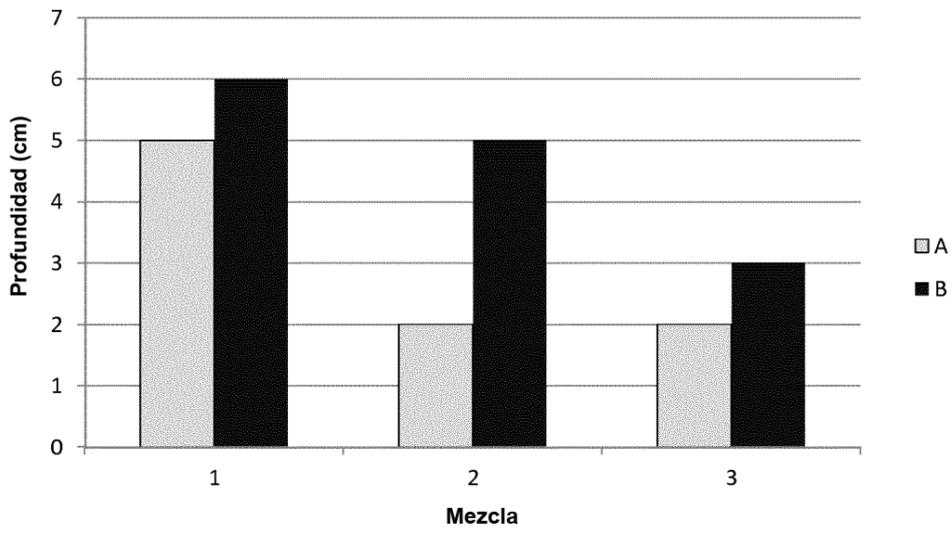


FIG. 1

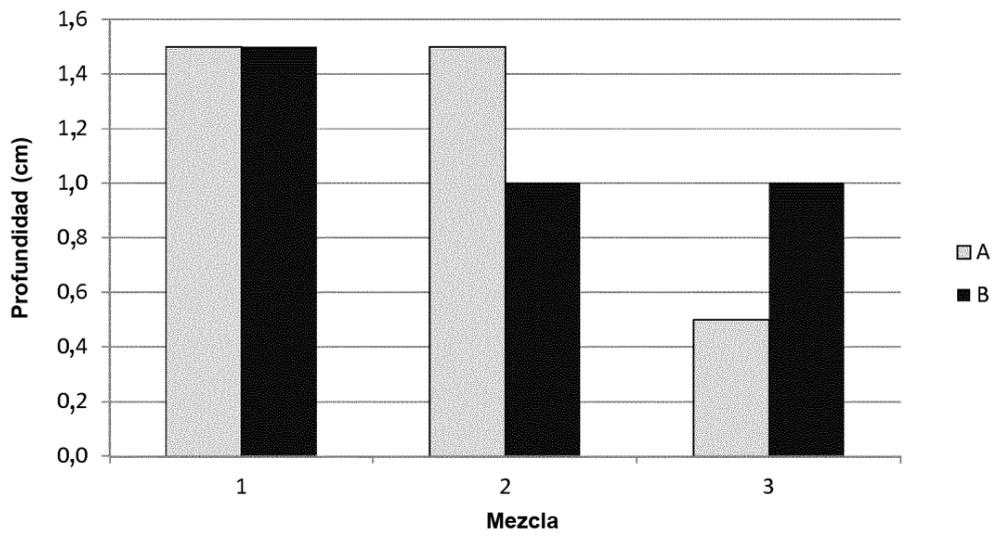


FIG. 2

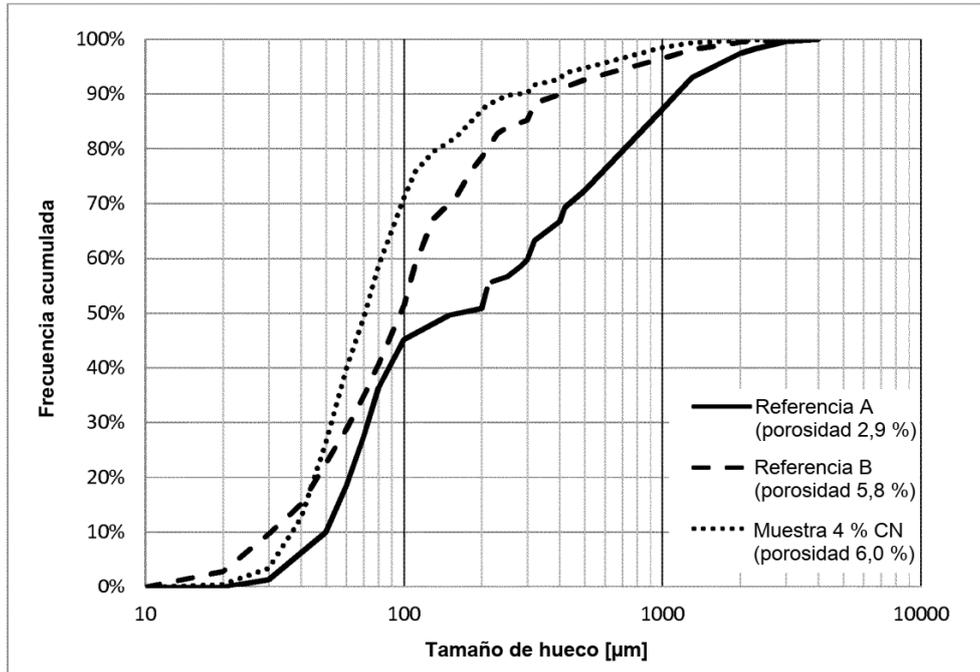


FIG. 3