

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 084**

51 Int. Cl.:

C04B 18/08 (2006.01)
C04B 28/24 (2006.01)
C04B 22/00 (2006.01)
C04B 18/14 (2006.01)
C04B 103/44 (2006.01)
C04B 103/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2010** **PCT/US2010/021605**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.07.2010** **WO10085537**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2010** **E 10733839 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020** **EP 2389345**

54 Título: **Aglutinantes de material compuesto de geopolímero a medida para aplicaciones en cemento y hormigón**

30 Prioridad:

22.01.2009 US 146494 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2020

73 Titular/es:

**THE CATHOLIC UNIVERSITY OF AMERICA
(100.0%)
Office of Technology Transfer
Washington, DC 20064, US**

72 Inventor/es:

**GONG, WEILIANG;
LUTZE, WERNER y
PEGG, IAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 788 084 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

Aglutinantes de material compuesto de geopolímero a medida para aplicaciones en cemento y hormigón

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a aglutinantes de material compuesto de geopolímeros para cemento y hormigón y a métodos de fabricación de los mismos.

10 Los geopolímeros comprenden átomos de silicio y aluminio unidos a través de átomos de oxígeno en una red polimérica. Los geopolímeros se preparan mediante reacciones de disolución y policondensación entre un material de aluminosilicato reactivo y una solución de silicato alcalino, tal como una mezcla de un silicato de metal alcalino e hidróxido de metal. Ejemplos de un material de aluminosilicato reactivo son la ceniza volante clase F (FFA) y la ceniza volante clase C (CFA).

15 La ceniza volante es un subproducto de polvo fino formado a partir de la combustión de carbón. Los hornos utilitarios de plantas de energía eléctrica que queman carbón pulverizado producen la mayoría de las cenizas volantes disponibles comercialmente. Estas cenizas volantes se componen principalmente de partículas esféricas vídrias, así como hematita y magnetita, carbono no quemado y algunas fases cristalinas formadas durante el enfriamiento. La estructura, composición y propiedades de las partículas de ceniza volante dependen de la composición del carbón y del proceso de combustión por el cual se forma la ceniza volante. El estándar C618 de la American Society for Testing and Materials (ASTM) reconoce dos clases principales de cenizas volantes para su uso en hormigón: Clase C y Clase F. Todos los estándares ASTM y sus especificaciones descritas en esta divulgación se incorporan para referencia en su totalidad. La ceniza volante clase F se produce normalmente a partir de la quema de antracita o carbón bituminoso, mientras que la ceniza volante clase C se produce normalmente a partir de lignito o carbón sub-bituminoso. El estándar 25 ASTM C618 diferencia las cenizas volantes Clase F y Clase C principalmente de acuerdo con sus propiedades puzolánicas. Por consiguiente, en el estándar ASTM C618, una diferencia de especificación importante entre la ceniza volante Clase F y la ceniza volante Clase C es el límite inferior de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) en la composición. El límite inferior de ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$) para ceniza volante Clase F es del 70 % y para ceniza volante Clase C es del 50 %. Por consiguiente, las cenizas volantes Clase F generalmente tienen un contenido de óxido de calcio de aproximadamente 15 % en peso o menos, mientras que las cenizas volantes Clase C generalmente tienen un mayor contenido de óxido de calcio (por ejemplo, más de 15 % en peso, tal como 20 a 40 % en peso). Un alto contenido de óxido de calcio hace que las cenizas volantes Clase C posean propiedades cementosas que conducen a la formación de hidratos de silicato de calcio y aluminato de calcio cuando se mezclan con agua.

35 Dependiendo de la composición química y el método de producción, la escoria de alto horno molida granulada (GGBFS) es un material granular vídrio que varía, desde una estructura friable gruesa, similar a palomitas de maíz, de más de 4.75 mm de diámetro hasta granos densos de tamaño arena. La molienda reduce el tamaño de partícula a finura de cemento, permitiendo su uso como material cementoso suplementario en hormigón a base de cemento Portland. La escoria de alto horno granulada molida típica incluye 27-38 % de SiO_2 , 7-12 % Al_2O_3 , 34-43 % de CaO , 7-15 % de MgO , 0.2-1.6 % Fe_2O_3 , 0.15-0.76 % de MnO y 1.0-1.9 % en peso. Dado que la GGBFS es casi 100 % vídria (o "amorfa"), es generalmente más reactiva que la mayoría de las cenizas volantes. La GGBFS produce una mayor proporción del hidrato de silicato de calcio (CSH) que mejora la resistencia del cemento Portland, resultando así en mayor resistencia final que el hormigón hecho con cemento Portland.

45 A diferencia del hormigón formado a partir del cemento Portland ordinario (OPC), un hormigón con geopolímero puede exhibir una mayor resistencia al calor, al fuego y al ácido. El proceso de formación de geopolímeros implica una reacción de disolución/condensación/policondensación/polimerización, que comienza tan pronto como ciertos materiales de aluminosilicato se exponen a una solución alcalina.

50 Un desafío es que el hormigón con geopolímero a base de ceniza volante Clase F baja en Ca se endurece muy lentamente y tiene una resistencia final baja, particularmente si se cura a bajas temperaturas (por ejemplo, temperatura ambiente). Este hallazgo es consistente con las observaciones de la literatura. Por otro lado, un aumento en el contenido de Ca puede disminuir el tiempo de fraguado, lo que a veces puede ocasionar grietas en los productos.

55 Además, el tiempo de fraguado para un geopolímero basado en ceniza volante Clase F disminuye al aumentar el contenido de CaO . Por ejemplo, una ceniza volante clase F con aproximadamente 12 % en peso de CaO fragua en menos de 40 minutos. Como consecuencia, se producen microgrietas debido a la contracción, lo que resulta en una baja resistencia cuando las muestras se curan a temperatura ambiente.

60 Por lo tanto, existe la necesidad de superar estos desafíos para tener un geopolímero que pueda mantener su resistencia final incluso cuando se cura a baja temperatura y al mismo tiempo tenga un tiempo de fraguado lo suficientemente largo como para mitigar el microagrietamiento.

WO 2005/049522 describe la formación de un producto moldeado a partir de una composición de hormigón con geopolímero que comprende un componente de silicato de metal alcalino o alcalinotérreo, un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo, conglomerado y agua, en donde la relación de SiO_2 a M_2O es al menos 0.8.

5 Resumen

La invención proporciona una mezcla seca para un aglutinante de geopolímero como se establece en la reivindicación 1, un aglutinante de geopolímero, que se fabrica combinando la mezcla seca y un activador, así como una composición de geopolímero para hormigón o mortero la cual se fabrica combinando el aglutinante con al menos un conglomerado.

La invención también proporciona un método para hacer una composición de hormigón o mortero como se establece en la reivindicación 12, comprendiendo el método (i) la mezcla seca; (ii) al menos un activador y (iii) al menos un conglomerado para formar la composición.

15 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un diagrama ternario de composiciones de TGC con ceniza volante Clase F baja en Ca de una realización (cada número en el gráfico corresponde al número de muestra enumerado en la Tabla 2).

La Figura 2 muestra un diagrama ternario de composiciones de TGC con ceniza volante Clase F baja en Ca de otra realización (cada número en la gráfica corresponde al número de muestra listado en la Tabla 2 o 3).

La figura 3 muestra un diagrama ternario de composiciones de TGC con ceniza volante clase F alta en Ca de otra realización (cada número en el gráfico corresponde al número de muestra enumerado en la tabla 4).

25 Descripción detallada

La invención proporciona aglutinantes de material compuesto de geopolímero a medida (TGC) que se pueden usar en cemento, mortero y/u hormigón. La mezcla seca de aglutinante TGC incluye: (i) 15-90 % en peso de la mezcla seca de al menos un material de ceniza volante que es un material de ceniza volante Clase F que comprende ≤ 15 % en peso de óxido de calcio; (ii) 5-80 % en peso de la mezcla seca de al menos un potenciador de gelificación que comprende metacaolín; y (iii) 5-80 % en peso de la mezcla seca de al menos un potenciador de endurecimiento que tiene una composición diferente del al menos un material de ceniza volante y que comprende escoria de alto horno, ceniza volante Clase C, yeso, chabazita rica en calcio, clinoptilolita rica en calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, aluminosilicato de calcio vítreo, polvo de horno, cenizas de fondo o combinaciones de los mismos. Se puede agregar un modificador de fraguado opcional, como ácido bórico, dependiendo de cuánto endurecedor se usará y de qué gelificante se usará. Las proporciones pueden depender de la temperatura de curado y las propiedades deseadas del producto. La mezcla seca se combina con una solución de activación alcalina para formar el aglutinante.

Tres procesos cinéticos pueden proceder secuencialmente durante la geopolimerización de la ceniza volante sólida en una solución alcalina: Etapa 1, disolución; Etapa 2, difusión a través de una capa porosa; y Etapa 3, difusión a través de una capa densa. Concentraciones máximas de sílica y alúmina disueltas en la solución alcalina se pueden alcanzar hacia el final de la Etapa 2. Puede ocurrir precipitación masiva de gel de aluminosilicato alcalino (AAS) cuando la geopolimerización entra en la Etapa 3. Los inventores encuentran que la formación masiva de gel puede coincidir con la presencia de una mayor tasa de aumento de resistencia durante la Etapa 3. Como resultado, se puede lograr una alta resistencia mecánica (es decir, compresión) de un producto de geopolímero ajustando las formulaciones o las condiciones de curado (o "fraguado") para hacer que las Etapas 2 y 3 ocurran antes.

Esto se puede lograr introduciendo sílica disuelta y alúmina adicionales en la solución alcalina y/o curando a una temperatura elevada. Un efecto directo incluye acortar el tiempo de endurecimiento y mejorar la resistencia final del producto geopolimérico. La resistencia a la compresión de los productos de geopolímero puede depender tanto de la reactividad como de la masa relativa del gel formado. En los métodos de la técnica anterior, se usa una solución de silicato alcalino para proporcionar sílica disuelta adicional. La "reactividad" se define en el presente documento como la masa relativa de ceniza volante que reaccionan con una solución alcalina, incluyendo el sólido disuelto y el gel y/o las fases cristalinas recién formadas. Los presentes inventores encuentran que la reactividad, que determina la tasa de desarrollo de resistencia y la resistencia final, depende en gran medida de las temperaturas de curado si se usa una relación de sólido a solución apropiada. De acuerdo con la medición de los inventores, la energía de activación de la hidratación puede ser tan alta como 100 kJ/mol para el geopolímero a base de ceniza volante Clase F en un rango de temperatura de 20 a 75 °C. En comparación, las energías de activación de la hidratación de los cementos Portland varían en un rango de 20 a 50 kJ/mol. Por lo tanto, el efecto de la temperatura sobre el curado de las pastas de geopolímero es mucho más pronunciado.

En la presente invención, se usa metacaolín como fuente adicional de sílica y/o alúmina disueltas para geopolímeros a base de ceniza volante clase F baja en Ca. Este material se denomina en el presente documento "potenciador de gelificación", que se describirá con más detalle a continuación. En una realización, la adición del potenciador de gelificación no afecta sustancialmente la reactividad del sólido de ceniza volante, a la vez que aumenta la cantidad de

gel de aluminosilicato alcalino formado en la Etapa 3, lo que da como resultado una mejora sustancial de la resistencia a la compresión.

A diferencia de la sílica y la alúmina, que pueden disolverse primero en una solución alcalina y luego precipitar como gel, los óxidos alcalinotérreos y el óxido de hierro en la fase de vidrio de la ceniza volante también pueden disolverse, pero precipitan rápidamente debido a la baja solubilidad de los productos de reacción. El gel de aluminosilicato alcalino coexiste con el hidrato de silicato de calcio (CSH) y/o geles relacionados y/o fases de aluminosilicato de calcio cristalino en los productos de material compuesto de geopolímero a medida que contienen ceniza volante clase C o escoria de alto horno. Los inventores encuentran que la presencia de abundante CSH y/o geles y/o fases de hidrato de aluminosilicato de calcio (CASH) relacionados puede ayudar a lograr una mayor tasa de aumento de resistencia, así como una mayor resistencia final del producto. Estos materiales se denominan "potenciadores del endurecimiento" y se describirán con más detalle a continuación. Además de la ceniza volante Clase C y la escoria de alto horno, otros materiales puzolánicos ricos en calcio como silicatos de calcio, aluminatos de calcio, que son ingredientes principales en el cemento Portland (por ejemplo, C₂S, C₃S, C₃A), hidróxido de calcio, yeso, polvo de horno, y el aluminosilicato de calcio vítreo también se consideran buenos potenciadores del endurecimiento.

Agregar un potenciador de endurecimiento a la composición compuesta de geopolímero a medida puede afectar significativamente el fraguado y el comportamiento de endurecimiento de la pasta de geopolímero. El proceso de fraguado puede ser demasiado corto para el manejo adecuado de la pasta de geopolímero (tiempo de trabajo corto). Puede ser necesario un modificador de fraguado para lograr un tiempo de trabajo adecuado sin afectar el rendimiento de los productos finales para aplicaciones de cemento y hormigón. Los modificadores de fraguado pueden incluir, pero no se limitan a, ácido bórico, sales de nitrato, ácido fosfórico o compuestos relacionados, o combinaciones de los mismos.

Ceniza volante

Un ingrediente del aglutinante TGC es un material de ceniza volante. El material de ceniza volante comprende menos de o igual al 15 % en peso de óxido de calcio y es ceniza volante clase F. La clasificación de la ceniza volante se basa en ASTM C618, la cual se entiende en general en la técnica. En la presente invención, el TGC comprende ceniza volante Clase F en una cantidad de al menos 15 % en peso, tal como al menos 40 % en peso, tal como al menos 60 % en peso de la mezcla seca de un aglutinante TGC, tal como 50 a 80 % en peso. La mezcla seca contiene un máximo de 90 % en peso de ceniza volante clase F.

Una porción de la ceniza volante puede ser una fase de aluminosilicato amorfo (es decir, material vítreo), que puede ser reactivo en soluciones fuertemente alcalinas. La magnitud de la porción puede variar, dependiendo de la aplicación adecuada. Por ejemplo, puede ser 50 % o más, 60 % o más, 70 % o más, 80 % o más, 90 % o más, como 50-95 %. La reactividad de la ceniza volante de clase F puede depender de la cantidad de la fase amorfa contenida en ellas y del tamaño de partícula del sólido de la ceniza volante. La cinética de las reacciones durante la disolución y la geopolimerización de la ceniza volante en una solución alcalina se puede modelar utilizando la ecuación de Jander, en la que la tasa de reacción se determina por el tamaño de partícula y una tasa constante. En una realización, la ceniza volante debe contener al menos un 65 % en peso de fase de aluminosilicato amorfo y tener un diámetro de partícula de 60 µm o menos, tal como 50 µm o menos, tal como 45 µm o menos, tal como 30 µm o menos. En una realización, el uso de ceniza volante clase F con hasta 12 % en peso de pérdida por ignición (LOI) en el aglutinante TGC no afecta sustancialmente el rendimiento de los respectivos productos de cemento y hormigón.

La mayoría de las cenizas volantes Clase F tienen un contenido de CaO (y, por lo tanto, Ca) de menos del 8 % en peso, mientras que algunas contienen 8 a 15 % en peso de CaO. Sin embargo, las propiedades de un aglutinante a base de ceniza volante pueden depender significativamente del contenido de óxido de CaO de la ceniza volante. Por lo tanto, la ceniza volante Clase F se pueden separar en "ceniza volante Clase F baja en Ca" y "Ceniza volante Clase F alta en Ca" con base en su contenido de calcio. En otras palabras, cuando la ceniza volante es una ceniza volante Clase F alta en Ca, el CaO dentro de la ceniza volante es mayor que 8 % en peso pero menor o igual a 15 % en peso, por ejemplo 10 a 12 % en peso. Alternativamente, cuando la ceniza volante es una ceniza volante de Clase F baja en Ca, el CaO es menor o igual a 8 % en peso, como 1 a 8 % en peso de CaO, por ejemplo 1.5 a 6 % en peso de CaO. Por ejemplo, cuando se usa en un sistema binario (por ejemplo, un aglutinante de dos componentes), un bajo contenido de Ca en una ceniza volante puede exigir cantidades significativamente diferentes del segundo componente aglutinante a una ceniza volante con un alto contenido de Ca para obtener la misma manejabilidad, tiempo de fraguado, tiempo de curado y temperatura de una pasta de geopolímero, y resistencia comparable del producto final. Sin embargo, esta dependencia del contenido de Ca puede minimizarse drásticamente en el sistema ternario (aglutinantes de tres componentes, como en las Tablas 2 y 4) o en el cuaternario (aglutinante de cuatro componentes, como en la Tabla 3) descrito actualmente. Como se ve en la Tabla 3, el efecto de la concentración de Ca en la ceniza volante casi desaparece. Por lo tanto, las composiciones y propiedades de los cementos basados en TGC se ven mínimamente afectados por el uso de cenizas volantes Clase F de alta o baja Ca.

Potenciador de gelificación

Otro ingrediente en la mezcla de aglutinante de TGC descrita en el presente documento es el potenciador de gelificación, que es del 5 al 80 % en peso, tal como del 10 al 25 % en peso de la mezcla seca. El potenciador de gelificación es metacaolín.

- 5 La mezcla seca de aglutinante TGC se puede mezclar con una solución alcalina para formar una pasta aglutinante. Las tasas de disolución y polimerización de metacaolín en una solución alcalina pueden ser muy altas (es decir, de minutos a horas), y el agua expulsada durante la geopolimerización puede ayudar a mejorar la aptitud para ser trabajada de la pasta de TGC y mejorar el proceso de hidratación de un potenciador de endurecimiento.
- 10 Los inventores han descubierto que el metacaolín puede aumentar o disminuir el tiempo de fraguado de la composición final dependiendo del contenido de CaO del componente de ceniza volante del aglutinante TGC. Por lo tanto, el metacaolín aumenta de manera beneficiosa el tiempo de fraguado generalmente corto de la ceniza volante Clase F alta en Ca que contiene aglutinantes TGC. Por el contrario, el metacaolín también disminuye de manera beneficiosa el tiempo de fraguado generalmente largo de la ceniza volante Clase F baja en Ca que contiene aglutinantes TGC. En
- 15 general, al incluir metacaolín, el tiempo de fraguado de la composición final de hormigón o mortero se puede fijar de 30 minutos a 3 horas o más, como 1 hora a 3 horas, como 90 a 120 minutos.

Potenciador de endurecimiento

- 20 Un tercer ingrediente en la mezcla seca de aglutinante TGC es el potenciador de endurecimiento, que es del 5 al 80 % en peso, tal como del 10 al 25 % en peso de la mezcla seca. El potenciador de endurecimiento comprende cualquiera de los siguientes (o combinaciones de los mismos): escoria de alto horno granulada molida, ceniza volante clase C, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, yeso, cenizas de fondo y ciertos materiales puzolánicos o de zeolita ricos en calcio. La escoria de alto horno y la ceniza volante Clase C son deseables como potenciadores del endurecimiento.
- 25 Estos potenciadores de endurecimiento pueden producir ganancias sustanciales en la resistencia del producto y ayudan a controlar la tasa de reacción. La ceniza volante clase C y la escoria de alto horno granulada molida pueden ser mucho más reactivas que la ceniza volante clase F baja en Ca: se disuelven más fácilmente en soluciones alcalinas. La mayor reactividad de estos componentes produce una mayor concentración de iones, como silicato, aluminato, hidróxido de calcio, que a su vez reaccionan para producir una red más densa de cadenas poliméricas
- 30 (silicato de aluminio alcalino o alcalinotérreo) y/o CSH cementoso y/o fases relacionadas de gel/CASH y, como resultado, mayor resistencia. La mayor reactividad de los potenciadores de endurecimiento también puede ayudar a igualar las variaciones en la reactividad de la ceniza volante Clase F baja en Ca. La escoria de alto horno granulada molida cubierta por ASTM C 989-82 debe usarse en hormigón y mortero TGC con grados de al menos 80.
- 35 Los materiales puzolánicos ricos en calcio en el presente documento son polvo de horno, ceniza de fondo y aluminosilicato de calcio vítreo (VCAS). VCAS es un producto de desecho de la producción de fibra de vidrio. En una instalación de fabricación de fibra de vidrio representativa, típicamente 10-20 % en peso del material de vidrio procesado no se convierte en producto final y se rechaza como un subproducto o desecho y se envía para su eliminación a un vertedero. VCAS es 100 % amorfo y su composición es muy consistente, incluyendo principalmente
- 40 50-55 % en peso de SiO₂, 15-20 % en peso de Al₂O₃ y 20-25 % en peso de CaO. El VCAS molido exhibe actividad puzolánica comparable al fumante de sílica y al metacaolín cuando se prueba de acuerdo con ASTM C618 y C1240. Por lo tanto, puede ser un potenciador de endurecimiento muy eficiente al formar compuestos cementosos adicionales como los geles CSH y CASH.
- 45 El polvo de horno de cemento (CKD) es un subproducto de la fabricación de cemento Portland, por lo tanto, un desperdicio industrial. Anualmente se producen más de 30 millones de toneladas de CKD en todo el mundo. Cantidades significativas de CKD se colocan actualmente en rellenos sanitarios. La CKD típica contiene 38-64 % en peso de CaO, 9-16 % en peso de SiO₂, 2.6-6.0 % en peso Al₂O₃, 1.0-4.0 % en peso Fe₂O₃, 0.0-3.2 % en peso MgO, 2.4-13 % en peso K₂O, 0.0-2.0 % en peso Na₂O. 1.6-18 % en peso SO₃, 0.0-5.3 % en peso Cl, and 5.0- 25 % en peso LOI. La CKD es generalmente un polvo muy fino (4600-14000 cm²/g de área de superficie específica) y es un buen
- 50 potenciador del endurecimiento. Cuando se usa CKD en una formulación de TGC, las concentraciones elevadas de los óxidos alcalinos contenidos en él mejoran la geopolimerización. La formación adicional de gel CSH, etringita (3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O, y/o singenita (un sulfato mixto de álcali y calcio) puede ayudar a desarrollar resistencia temprana de un mortero u hormigón TGC.
- 55 Como se señaló anteriormente, también se pueden usar ciertas fases de zeolita ricas en calcio. Los materiales de zeolita con o sin deshidratación (parcial o completa) son muy reactivos en una solución alcalina. Durante la disolución alcalina, se liberan calcio, aluminio y silicio. Por lo tanto, se forma CSH adicional y/o gel relacionado y/o gel de aluminosilicato de álcali y/o calcio. La cristalización de zeolita generalmente se puede suprimir a temperatura ambiente
- 60 (por ejemplo, por debajo de 45 ° C). Las fases de zeolita ricas en calcio en el presente documento son chabazita [(Ca,Na₂,K₂,Mg)Al₂Si₄O₁₂·6H₂O] y clinoptilolita rica en calcio. Estas fases de zeolita son abundantes en la naturaleza con relaciones molares de SiO₂/Al₂O₃ de 2 a 7, que están dentro del rango favorable de formación de composiciones de geopolímeros. La clinoptilolita es un material puzolánico natural disponible comercialmente que se utiliza en la fabricación de filtros ambientales y hormigón de alto rendimiento.

65

Alternativamente, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, junto con humo de sílica o sílica disuelta, se puede aplicar como potenciador de endurecimiento en una formulación de aglutinante TGC. En una realización en la que el TGC está en un mortero u hormigón, se puede formar gel CSH además del gel de aluminosilicato alcalino y/o de calcio en un mortero u hormigón TGC. Si se usan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e hidróxido de aluminio o aluminato disuelto como potenciadores del endurecimiento, se puede formar gel CAH adicional o fases relacionadas. Si se aplica yeso o yeso FDG o ceniza de fondo junto con hidróxido de aluminio o ciertas puzolanas reactivas ricas en aluminio como potenciadores del endurecimiento, se puede formar etringita adicional como una fase primaria. Estas puzolanas ricas en calcio pueden ayudar al mortero u hormigón que contiene TGC a lograr una alta resistencia temprana y el gel de aluminosilicato alcalino y/o alcalinotérreo coexistente ayuda a mejorar la resistencia temprana y final.

Modificador de fraguado

Un cuarto ingrediente en la mezcla seca de aglutinante TGC puede ser el modificador de fraguado, que se agrega con hasta 5 % en peso, tal como 0-5 % en peso, por ejemplo 1 a 3 % en peso, de la mezcla seca para el aglutinante TGC para controlar la tasa de fraguado. Dependiendo de la aplicación, el modificador de fraguado puede ser opcional. Los modificadores de fraguado pueden incluir, pero no se limitan a, retardantes de fraguado, tales como ácido bórico o bórax, y potenciadores de configuración, como sales de nitrato, ácido fosfórico, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de calcio, citrato de sodio o compuestos relacionados, o combinaciones de los mismos. Los inventores han descubierto que el fosfato de sodio y el citrato de sodio, que son retardantes de fraguado en el cemento Portland, pueden funcionar como potenciadores de fraguado en las composiciones que contienen aglutinante TGC.

Los cuatro ingredientes descritos en el presente documento pueden constituir la mezcla seca de un aglutinante TGC, totalizando 100 % en peso.

Activador

Además de la mezcla seca, se agrega una solución de activación alcalina ("activador") para formar un aglutinante TGC. El activador es en efecto una solución de hidróxido metálico y silicato metálico. En una realización, el hidróxido metálico usado en el proceso puede ser un hidróxido de metal alcalino. El metal en el hidróxido metálico puede ser preferiblemente un metal alcalino, particularmente sodio.

El silicato de metal puede ser un silicato de metal alcalino y/o un silicato de metal alcalinotérreo. Los silicatos de metales alcalinos, particularmente el silicato de sodio, son deseables. Se prefiere el silicato de sodio con una relación de masa de $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ igual a 2 a 3.2. La solución de silicato de sodio comprende preferiblemente 38 a 55 % en peso de sólidos de silicato alcalino y 45 % a 62 % en peso de agua.

Se puede preparar una solución de activación diluyendo la solución de silicato de sodio disponible comercialmente con agua y agregando hidróxido de sodio sólido para ajustar la solución con las concentraciones objetivo de Na_2O y SiO_2 para la mezcla correcta de un aglutinante de TGC y agregado en una aplicación de mortero u hormigón. Alternativamente, también se puede usar sílica pirógena para preparar la solución de activación disolviéndola en una solución de hidróxido alcalino.

La mezcla seca, con los ingredientes descritos anteriormente, y la solución de activación alcalina constituyen los componentes del aglutinante TGC. En una realización, la mezcla seca del aglutinante TGC consiste esencialmente en al menos un material de ceniza volante, al menos un potenciador de gelificación y al menos un potenciador de endurecimiento. Dependiendo de la aplicación, opcionalmente, se pueden usar dos o más potenciadores de endurecimiento y/o se puede agregar un modificador de fraguado. En otras palabras, el aglutinante TGC puede consistir esencialmente en la mezcla seca y el activador. Los componentes aglutinantes de TGC secos pueden mezclarse previamente fuera del sitio o en el sitio y luego mezclarse con una solución de activación. El aglutinante TGC y la solución de activación se pueden mezclar aún con más agregados en el sitio para una aplicación de mortero, cemento y/u hormigón. En una aplicación de mezcla preparada, una mezcla seca de aglutinante TGC y una solución de activación alcalina se preparan por separado en una instalación regional y luego se envían al sitio de la aplicación.

La mezcla de mortero TGC se puede preparar mezclando componentes aglutinantes TGC con agregado fino. Se entiende que el agregado fino tiene un rango de tamaño de partícula de 0.1 mm a 10 mm, tal como 0.25 a 4 mm, y una variación del tamaño de partícula dentro del rango conforme a ASTM C-33. Las mezclas de mortero TGC se pueden preparar con 30 % en peso a 70 % en peso de agregado fino en la mezcla resultante, tal como 40 a 60 % en peso de agregado fino.

La mezcla de concreto TGC se puede preparar con 10 a 75 % en peso, como 30 a 55 % en peso, agregado grueso y 10 a 80 % en peso, como 20 a 65 % en peso, agregado fino en la mezcla. Los componentes agregados pueden ser la primera adición a la mezcla de mortero u hormigón TGC y pueden usarse en condiciones de humedad tal como se reciben. En condiciones normales, el agregado grueso puede tener un contenido de humedad en el rango de 0.5 a 2.5 %, mientras que el agregado fino puede tener de 2 a 7 %. El agua presente en los agregados debe tenerse en cuenta en el proceso de formulación.

Parámetros restrictivos

Los parámetros de restricción y sus respectivos rangos se pueden usar para definir ciertas formulaciones no limitantes de aglutinantes TGC para aplicaciones de mortero y hormigón. Los parámetros de restricción se establecen para los ingredientes específicos utilizados en los aglutinantes TGC.

Los parámetros de restricción para el metacaolín como potenciador de gelificación incluyen un conjunto de relaciones molares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$, donde M representa metales alcalinos (Na, K, Li) o metales alcalinotérreos. La relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en metacaolín es 2.

Se añaden hidróxido alcalino y silicato alcalino a la solución para obtener los valores requeridos para las relaciones molares características de una solución de activación. Para el aglutinante TGC que contiene metacaolín, la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ varía de 2.5 a 6.0, tal como 3.0 a 4.0; $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ va de 0.7 a 1.5, tal como de 0.9 a 1.25; y $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ varía de 5 a 18, tal como de 8 a 13.

Los parámetros de restricción para ceniza volante clase F (como ingrediente principal), ceniza volante clase C, VCAS o escoria de alto horno (como potenciador de endurecimiento) incluyen un fraguado de fracciones de masa de M_2O , SiO_2 , H_2O y relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ que se usan para formular una solución de activación. Las fracciones de masa de M_2O o SiO_2 de los materiales puzolánicos como potenciadores de endurecimiento pueden variar de 0.01 a 0.15, como 0.05 a 0.09. La relación molar $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ varía de 0.2 a 2.5, como 0.8 a 1.5. La fracción de masa de H_2O del ingrediente principal o un potenciador de endurecimiento puede variar de 0.20 a 0.60, como de 0.25 a 0.35. Los metales alcalinos pueden ser Na, K o Li, y el Na en particular puede usarse para ahorrar costes. Las cantidades de hidróxido alcalino, silicato alcalino y agua necesarias para cada componente aglutinante de TGC seco se resumen para formular una composición de solución de activación de TGC. Dado que la composición zeolítica suministra no solo abundante SiO_2 y Al_2O_3 , sino también óxidos alcalinos para la formación de gel de aluminosilicato alcalino zeolítico durante la geopolimerización, puede que no se necesite hidróxido alcalino y silicato alcalino adicional.

Los parámetros de restricción aplicados para formular una solución activadora alcalina para compuestos alcalinotérreos como potenciadores del endurecimiento pueden depender de lo que la composición de gel deseable pretende inducir en un producto TGC. Por ejemplo, si se aplica hidróxido de calcio como un potenciador del endurecimiento, las fracciones en masa de SiO_2 (sílica disuelta o humo de sílica o material equivalente) que varían de 0.1 a 0.75 se pueden usar para inducir gel CSH. Alternativamente, si una composición de gel deseada es CASH, se pueden usar las fracciones de masa de alúmina o hidróxidos de aluminio varían de 0.1 a 1.0, y las fracciones de masa de SiO_2 varían de 0.1 a 0.75. En otra realización, cuando se aplica yeso o yeso FDG como potenciador del endurecimiento y una composición de gel deseada es etringita, entonces las fracciones en masa de aluminato disuelto y/o alúmina o hidróxidos de aluminio estarán en el rango de 0.2 a 1.5.

Los parámetros restrictivos para el polvo de horno como potenciador del endurecimiento incluyen las fracciones de masa de SiO_2 (sílica disuelta o cualquier fuente de materiales de sílica amorfa, por ejemplo, microsilica, sílica ahumada), Al_2O_3 (aluminato disuelto, alúmina o hidróxidos de aluminio) y H_2O . El polvo de horno es rico en cal libre y yeso, mostrando una fuerte propiedad puzolánica hidráulica. Las fracciones de masa de SiO_2 varían de 0.05 a 0.75, como de 0.25 a 0.5. La fracción de masa de Al_2O_3 varía de 0.00 a 1.0, y las fracciones de masa de agua varían de 0.15 a 0.6, preferiblemente de 0.25 a 0.35. Las composiciones de gel resultantes incluirán CSH, etringita y CASH.

Aplicaciones de Cemento/Mortero/Hormigón

En el presente documento se proporciona un enfoque general para obtener una formulación aplicable para un mortero u hormigón TGC (o para un cemento TGC que se usa en el mortero u hormigón). En una realización, una composición aglutinante seca puede comprender los cuatro ingredientes, que se describen previamente y suman un total de 100 % en peso. La composición de una solución de activación se formula con base a un conjunto de parámetros de restricción y sus respectivos rangos para cada componente aglutinante de TGC seco (es decir, la principal ceniza volante Clase F, el al menos un potenciador de gelificación y el al menos un potenciador de endurecimiento) sumando las cantidades necesarias de hidróxido alcalino, sílica disuelta y/o alúmina disuelta, y agua. Cuando se determina el porcentaje en peso del agregado en un mortero o mezcla de hormigón de TGC, las composiciones del aglutinante seco y la solución de activación se normalizan de modo que el total del aglutinante seco, la solución de activación y el conglomerado asciende al 100 % en peso.

La manipulación de los parámetros de restricción puede permitir la optimización de la composición del aglutinante TGC para aplicaciones de mortero y hormigón para lograr un rápido crecimiento de resistencia y una alta resistencia final. Los aglutinantes TGC descritos en el presente documento para mortero y hormigón se pueden aplicar a temperatura ambiente, así como aquellos formulados específicamente para cualquier otra forma comúnmente aplicada en la industria de la construcción, como las aplicaciones de prefabricado, que generalmente requieren curado a temperaturas elevadas para lograr altas tasas de producción. Una ventaja del aglutinante TGC descrito en el presente documento es que, además de la alta resistencia a la compresión del producto final, la temperatura de curado de la aplicación de cemento, mortero u hormigón puede reducirse desde el enfoque convencional. Por ejemplo, el curado puede realizarse a menos de o igual a 250 °C, tal como menos de o igual a 100 °C, tal como menos de o igual a 75

°C, tal como menos de o igual a 50 °C, como menos de o igual a 45 °C, tal como menos de o igual a 30 °C, tal como menos de o igual a 25 °C, tal como menos de o igual a 20 °C. Por ejemplo, la temperatura de fraguado puede ser de 20 a 250 °C, tal como 25 a 40 °C, y el tiempo de fraguado puede ser de 30 minutos a 3 horas, tal como 1 a 3 horas, por ejemplo, como de 90 a 120 minutos. La composición es manejable durante el tiempo de fraguado. Después de que la composición está fraguada, se cura durante al menos 24 horas, tal como 24 horas a una semana o más a una temperatura de curado entre 20 y 75 °C.

En una aplicación de mortero u hormigón, el ingrediente principal ceniza volante clase F varía del 15 al 90 % en peso, tal como del 50 al 80 % en peso, del aglutinante TGC seco. El potenciador de gelificación es metacaolín con hasta 85 % en peso, una variación preferida de 10 a 25 % en peso del aglutinante seco. Un potenciador de endurecimiento preferido es la ceniza volante clase C y escoria de alto horno granulada molida. Su rango preferido respectivo es del 10 al 25 % en peso del aglutinante seco. La adición de un modificador de fraguado puede depender del porcentaje de los potenciadores de endurecimiento en una formulación particular de la composición aglutinante de TGC. Generalmente, no se requiere un modificador de fraguado cuando el potenciador de endurecimiento es inferior al 15 % en peso del aglutinante seco y cuando el potenciador de gelificación de metacaolín se aplica en un mortero TGC o mezcla de hormigón con ceniza volante Clase C. En las formulaciones de TGC para morteros y hormigón de alta resistencia temprana, los potenciadores de endurecimiento generalmente pueden ser más del 20 % en peso de la composición aglutinante de TGC seca y, por lo tanto, puede ser necesario un modificador de fraguado para obtener un tiempo de trabajo apropiado.

Para una solución de activación, el silicato metálico preferido es silicato de sodio y el hidróxido alcalino preferido es hidróxido de sodio. Las características de una solución de activación incluyen la relación de agua a TGC sólido; relación activador a TGC sólido; relación de óxido alcalino a TGC sólido; relación de sílica a TGC sólido; y relación sílica a óxido alcalino, todo en peso. Los rangos preferidos en estas relaciones características se determinan mediante parámetros de restricción y sus respectivos rangos de fraguado para cada uno de los componentes aglutinantes de TGC secos. Los sólidos de TGC incluyen todos los componentes aglutinantes de TGC secos y los sólidos presentes en la solución de activación en forma de óxidos alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo, Na_2O , CaO) y sílica (SiO_2). La relación de agua a TGC sólido está generalmente en el rango de 0.12 a 0.80, tal como 0.15 a 0.60, y tal como 0.18 a 0.40. Las relaciones sólidas de Na_2O a TGC en peso están generalmente en el rango de 0.01 a 0.25 y preferiblemente de 0.02 a 0.15, tal como 0.05 a 0.10; y las relaciones de SiO_2 a TGC sólido están generalmente en los rangos de 0.01 a 0.25, tal como 0.03 a 0.25 y preferiblemente de 0.02 a 0.20, tal como 0.02 a 0.15. Las relaciones de SiO_2 a Na_2O en peso generalmente están en el rango de 0.1 a 2.0, tal como 0.5 a 1.5, tal como 0.75 a 1.25.

Las relaciones de activador a TGC sólido en peso están generalmente en el rango de 0.20 a 0.85, tal como 0.25 a 0.75, tal como 0.30 a 0.45. La relación de agua a sólido total (los sólidos de TGC más los agregados) y la relación de activador a sólido total en peso pueden variar dependiendo del agregado y las propiedades del aglutinante de TGC, así como si se usa un reductor de agua. Las relaciones de agua a sólidos totales generalmente estarán en el rango de 0.04 a 0.35 y preferiblemente de 0.10 a 0.25 para una aplicación de mortero y de 0.05 a 0.10 para una aplicación de hormigón. Las relaciones de activador a sólido total generalmente están en el rango de 0.05 a 0.60, tal como 0.15 a 0.35, para una aplicación de mortero y 0.05 a 0.18, tal como 0.07 a 0.15 para una aplicación de hormigón.

En una realización, los rangos calculados de las formulaciones de TGC para aplicaciones de mortero y hormigón pueden ser:

Ceniza volante Clase F:	2 a 50 % en peso
Metacaolín:	0.6 a 15 % en peso
Escoria de alto horno u otro(s) potenciador(es) de endurecimiento:	0.6 a 17 % en peso
Na_2O :	0.8 a 7.5 % en peso
SiO_2 :	0.6 a 15 % en peso
Agua:	4.0 a 25 % en peso
Modificador de fraguado (por ejemplo, ácido bórico)	0.0 a 3 % en peso
Agregado:	25 a 85 % en peso

En una realización, el Na_2O , SiO_2 y el agua se cuantifican proporcionalmente para preparar una solución de activación donde se usan hidróxido de sodio y silicato de sodio como fuentes de Na_2O y SiO_2 , respectivamente. Los componentes agregados incluyen calidades finas y/o gruesas. Otra realización comprende las siguientes masas de cemento y hormigón TGC en peso: 40 a 85 %, tal como 50 % a 75 % de agregado (grado grueso o fino); 5 a 30 % de ceniza volante Clase F, 1.3 a 12 % de potenciador de gelificación, 1.5 a 13 % de potenciador de endurecimiento, 0.9 a 5 % de Na_2O ; 1.0 a 9 % de SiO_2 ; y 5.5 a 18 % de agua.

En otra realización, en la que la minimización de costos es un objetivo, la composición comprende las siguientes masas de cemento y hormigón TGC en peso: 5-30 % en peso de ceniza volante Clase F, 40-85 % de agregado, 0.6 a 10 % en peso de potenciador de gelificación (es decir, metacaolín), potenciador de endurecimiento de 0.6 a 10 % en peso

(por ejemplo, GGBFS o ceniza volante Clase C), 0.8 % en peso a 5 % de Na_2O , 0.6 a 6 % en peso de SiO_2 y 4.5 a 15 % en peso de H_2O .

El aglutinante compuesto de geopolímero resultante puede usarse para formar una composición de hormigón o mortero que tiene propiedades superiores. Tal aglutinante de geopolímero o cemento puede reducir la temperatura para fraguar (o "curar") la composición a una temperatura muy inferior a 100 °C, tal como menor o igual a 75 °C, tal como menor o igual a 50 °C, tal como menor o igual a 25 °C. El tiempo de fraguado también se puede optimizar (es decir, disminuir para ceniza volante Clase F baja en Ca aumentar para ceniza volante Clase F alta en Ca que contienen aglutinantes TGC). Por ejemplo, en una realización, el tiempo de fraguado puede ser de 30 minutos a 3 horas, tal como 1 hora a 3 horas, por ejemplo 90 a 120 minutos.

La resistencia a la compresión de la composición resultante puede ser muy alta. Por ejemplo, en un sistema de mezcla seca ternaria con una realización de ceniza volante Clase F baja en Ca (ver Tabla 2), cuando la composición se cura a 25 °C, la resistencia a la compresión de siete días puede ser de al menos 4500 psi (1 psi = 6.895 KPa) y puede tener más de 11500 psi, como 4500 a 12500 psi. En otra realización, en la que la composición se cura a 75 °C, la resistencia a la compresión de siete días puede ser de al menos 5000 psi y puede ser del orden de 10000 psi o más de 12000 psi, tal como 5000 a 12500 psi. Como se describirá con más detalle en los ejemplos a continuación, la alta temperatura de curado no mejora significativamente la resistencia del hormigón geopolímero a base de mezcla seca ternaria en comparación con el de un hormigón geopolímero a base de ceniza volante curado a la misma temperatura.

Alternativamente, en un sistema de mezcla seca ternaria una realización de ceniza volante Clase F Alta en Ca (ver Tabla 4), cuando la composición se cura a 25 °C, la resistencia a la compresión de siete días puede ser de al menos 3700 psi (1 psi = 6.895 KPa) y puede ser más de 10000 psi, como 4500 psi a 10500 psi. En otra realización, en la que la composición se cura a 75°C, la resistencia a la compresión de siete días puede ser de al menos 4500 psi y puede ser de más de 11000 psi, tal como 4500 a 13500 psi. En otra realización más, la resistencia a la compresión puede ser más de 13000 psi, tal como más de 14000 psi, tal como más de 15000 psi. Tal alta resistencia a la compresión puede ser valiosa cuando la composición se emplea en una aplicación relacionada con el ferrocarril, que a veces puede exigir más de 14500 psi como resistencia a la compresión del material. En general, la resistencia a la compresión de siete días del hormigón o mortero puede ser de al menos 10000 psi, como una composición de geopolímero de concreto o mortero que tiene una resistencia a la compresión de siete días de al menos 10000 psi, como 10000 psi a 14500 psi, un tiempo de fraguado de 30 minutos a 3 horas, una temperatura de fraguado entre 20 y 75 °C, un tiempo de curado de al menos 24 horas y una temperatura de curado entre 20 y 75 °C, como una resistencia a la compresión de 10000 a 12530 psi a temperatura ambiente y un tiempo de fraguado de 1 a 3 horas y el mismo tiempo y temperatura de curado que el anterior.

Otra ventaja de producir un cemento/hormigón/mortero usando el aglutinante descrito en breve es que hay una menor liberación de dióxido de carbono que en la producción de cemento Portland y el cemento y hormigón a base de aglutinante de geopolímero pueden lograr una resistencia temprana más alta que el cemento y hormigón Portland normales. Además, el producto puede ser resistente a la corrosión, como la inducida por la sal, tal como un sulfato, así como también al calor, fuego y/o ácido.

Ejemplos de composición calculada

La Tabla 1 proporciona ejemplos calculados de formulaciones de TGC para aplicaciones de hormigón. Para una aplicación de mezcla lista, la ceniza volante Clase F (FFA), un potenciador de gelificación (es decir, metacaolín) y un potenciador de endurecimiento (por ejemplo, escoria de alto horno, BFS) se mezclan y embalan para su envío. En una realización, ceniza volante Clase F, el metacaolín y la escoria de alto horno se mezclan y empaquetan para aplicaciones. En otras realizaciones, se puede usar ceniza volante Clase C (CFA) en lugar de escoria de alto horno. Tanto la escoria de alto horno como la ceniza volante clase C actúan como potenciadores de endurecimiento. La solución de activación se puede fabricar por separado en el sitio o fuera del sitio. Como se usa en el presente documento, el término "sitio" se refiere a un área donde se está utilizando el mortero u hormigón (por ejemplo, un área de construcción o sitio de construcción de carreteras en lugar de una fábrica donde se hace y empaca la mezcla seca). Si se usa una solución de silicato de sodio disponible comercialmente con una relación de masa de SiO_2 a Na_2O = 2.0, se agrega hidróxido de sodio en forma sólida y agua adicional a la solución para alcanzar los contenidos objetivo descritos en la Tabla 1. La relación de masa de SiO_2 a Na_2O es en el rango de 1.0 a 1.5. Alternativamente, el humo de sílica se puede disolver en una solución de hidróxido de sodio para conseguir el contenido objetivo de SiO_2 y Na_2O para preparar la solución de activación. Luego, la solución de activación se mezclará con los componentes aglutinantes secos y el agregado (agregados finos y gruesos). Alternativamente, la solución de activación puede mezclarse primero con el agregado y luego mezclarse con los componentes aglutinantes de TGC secos. Se puede agregar un modificador de fraguado y/o un reductor de agua junto con otros ingredientes si es necesario. Una prueba de ensayo con una composición de formulación de TGC puede determinar si se necesita un modificador de fraguado para lograr un tiempo de trabajo adecuado.

Tabla 1. Ejemplos de porcentajes en peso calculados de formulaciones de TGC para mortero y hormigón utilizando metacaolín como potenciador de gelificación

#	Aglutinante Seco			Solución de Activación			Agregado	Total
	FFA	MK	BFS*	Na ₂ O	SiO ₂	H ₂ O		
1	15.29	7.64	7.64	3.29	3.85	12.29	50.00	100.00
2	25.97	3.25	3.25	2.54	3.70	11.30	50.00	100.00
3	19.45	3.24	9.72	2.79	2.80	12.00	50.00	100.00
4	21.30	6.09	3.04	3.25	3.32	13.00	50.00	100.00
5	22.70	3.24	6.49	2.97	3.29	11.30	50.00	100.00
6	23.89	1.71	8.53	2.28	2.58	11.00	50.00	100.00
7	7.64	3.82	3.82	1.64	1.92	6.14	75.00	100.00
8	12.99	1.62	1.62	1.27	1.85	5.65	75.00	100.00
9	9.72	1.62	4.86	1.39	1.40	6.00	75.00	100.00
10	10.65	3.04	1.52	1.62	1.66	6.50	75.00	100.00
111	11.35	1.62	3.24	1.49	1.65	5.65	75.00	100.00
12	11.95	0.85	4.27	1.14	1.29	5.50	75.00	100.00

* Las cenizas CFA pueden reemplazar BFS para formular una nueva serie de composiciones de cemento y hormigón TGC.

Ejemplos de trabajo no limitativos

5 Ejemplo 1 (Tabla 2)

Para hacer un aglutinante de tres componentes (Figura 1) para hormigón con ceniza volante Clase F baja en Ca, se mezclaron los siguientes:

10 Ceniza volante Orlando (10.42 % en peso),

Metacaolín (2.23 % en peso), y

15 Escoria de alto horno granulada molida (2.23 % en peso).

El aglutinante se mezcla con un agregado que comprende:

Grava ASTM C-33 tamaño # 7 (48.75 % en peso) y

20 Arena de mampostería (26.25 % en peso).

Se prepara una solución activadora, que comprende:

25 Na₂O (1.83 % en peso),

SiO₂ (1.94 % en peso), y

H₂O (6.35 % en peso)

30 Los materiales se obtuvieron de las siguientes fuentes: metacaolín (Kaorock) de Thiele Kaolin Company, Sandersville, GA; escoria de alto horno granulada molida (cemento de escoria) de Lafarge North America Inc; Ceniza volante Clase F baja en Ca de Orlando, Florida, Unidad de Servicios Públicos 2, proporcionada por Fleadwaters Resources (se cree que es aproximadamente 1.5 % en peso de CaO).

35 Para preparar la solución activadora, se mezcló agua con solución de silicato de sodio Ru™ (PQ Incorporation). La solución recibida contiene 13.9 % en peso de Na₂O, 33.2 % en peso de SiO₂ y 52.9 % en peso de agua. Luego se añadió hojuela de NaOH (98 % en peso de ensayo) a la solución diluida de silicato de sodio. La solución activadora se preparó de manera que contuviera las cantidades requeridas de Na₂O, SiO₂ y H₂O como se muestra en la Tabla 1. La humedad en el agregado grueso y fino (arena de mampostería) no se tuvo en cuenta. Por lo general, un lote de hormigón recién mezclado TGC pesaba aproximadamente 12 kg. Se usó Polybind 300 (Northway Lignin Chemical) con aglutinantes a base de ceniza volante Clase F baja en Ca como reductor de agua y se agregó a la solución activadora. La masa de Polybind 300 era 1 % en peso de la masa del aglutinante puro. Esto no figura en la Tabla 1

40

porque el Polybind 300 no se incluyó en los cálculos de la receta. La solución activadora se mezcló bajo agitación con la mezcla aglutinante/grava/arena hasta que se hizo homogénea. La manejabilidad de esta pasta es mayor de 90 minutos y menor de 180 minutos.

5 La pasta se llenó en moldes cilíndricos (4 por 8 pulgadas), se hizo vibrar mientras se llenaba durante 5 minutos para que escaparan las burbujas y luego se selló con papel de aluminio. Se almacenaron dos muestras a 25 °C y una a 75 °C durante 24 horas, luego se desmoldaron y luego las tres muestras se almacenaron a 25 °C. Un laboratorio certificado midió la resistencia a la compresión después de 7 días. Los resultados se muestran en las dos últimas columnas de la Tabla 2.

10 La manejabilidad de todas las siguientes composiciones de ejemplo (Ejemplos 2 a 40) es mayor de 90 minutos y menor de 180 minutos. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 1.

Ejemplos 2 a 13 (Tabla 2)

15 Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se prepararon 12 muestras adicionales cuyas composiciones se dan en la Tabla 1. Las composiciones aglutinantes se muestran en un diagrama de composición ternaria en la Figura 1.

20 Ejemplo 14 (Tabla 2)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo clinoptilolita rica en Ca por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

25 Ejemplo 15 (Tabla 2) [Ejemplo de referencia]

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo la zeolita Tipo 5A por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

Ejemplo 16 (Tabla 2)

35 Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo chabacita rica en Ca por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

Ejemplo 17 (Tabla 2)

40 Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

Ejemplos 18 y 19 (Tabla 2)

45 Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo ceniza volante Clase C por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

50 Ejemplo 20 (Tabla 3)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo yeso y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

55 Ejemplo 21 (Tabla 3)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo yeso y $\text{Al}(\text{OH})_3$ por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

Ejemplo 22 (Tabla 3)

65 Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 2.

Ejemplos 23 a 38 (Tabla 4)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se prepararon 16 muestras diferentes sustituyendo "Ceniza volante Clase F alta en Ca", en este caso ceniza volante Jewitt, por "Ceniza volante Clase F baja en Ca". Las composiciones aglutinantes se muestran en un diagrama de composición ternario en la Figura 3. Los materiales se obtuvieron de las siguientes fuentes: ceniza volante Clase F alta en Ca de la Limestone Plant, Jewett, Texas Unidad #1,2 (se cree que tiene aproximadamente 12 % en peso de CaO); ceniza volante Clase C era de la Planta A, proporcionadas por Headwaters Resources.

Se usó Daratard 17 (Grace Construction) en lugar de Polybind 300 con aglutinantes a base de ceniza volante Clase F de alta CaO como reductor de agua. La masa de Daratard 17 era 1 % en peso de la masa del aglutinante puro. Esto no figura en la Tabla 4 porque Daratard 17 no se incluyó en los cálculos de la formula.

Ejemplo 39 (Tabla 4)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo "Ceniza volante Clase F alta en Ca" por "Ceniza volante Clase F baja en Ca" y chabacita rica en Ca por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 3.

Ejemplo 40 (Tabla 4)

Usando los mismos procedimientos que en el Ejemplo 1, se preparó una muestra sustituyendo "Ceniza volante Clase F alta en Ca" por "Ceniza volante Clase F baja en Ca" y clinoptilolita rica en Ca por escoria de alto horno granulada molida en el aglutinante. La composición del aglutinante se muestra en un diagrama de composición ternario en la Figura 3.

Tabla 2. Composiciones de ejemplo de geocemento hecho con "ceniza volante clase F de baja Ca" (aglutinante de tres componentes: % en peso)

Ejemplo	Aglutinante			Agregado		Solución de activación			Resistencia Día 7 (psi)	
	FA-F	MK	GGBFS	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	Muestra curada a:	
									25°C	75°C*
#1	10.42	2.23	2.23	48.75	26.25	1.83	1.94	6.35	8711	10541
#2	10.76	1.54	3.07	48.75	26.25	1.72	1.86	6.05	5251	6762
#3	5.72	2.86	5.72	48.75	26.25	1.95	2.21	6.55	10183	12530
#4	6.68	4.68	2.00	48.75	26.25	2.14	2.84	6.65	9447	9944
#5	7.87	3.58	2.86	48.75	26.25	1.94	2.36	6.40	11535	10024
#6	7.23	2.89	4.34	48.75	26.25	1.94	2.16	6.45	8950	9745
#7	4.15	4.15	5.53	48.75	26.25	2.14	2.68	6.35	6006	10233
#8	5.43	4.76	3.40	48.75	26.25	2.24	2.72	6.45	9944	10024
#9	9.02	2.25	3.76	48.75	26.25	1.85	2.07	6.05	4773	10541
#10	7.77	1.55	6.22	48.75	26.25	1.81	1.80	5.85	7180	10223
#11	2.84	3.55	7.82	48.75	26.25	1.93	2.50	6.35	10541	10233
#12	2.45	6.75	3.07	48.75	26.25	2.55	3.44	6.75	7955	9507
#13	12.42	1.27	2.23	48.75	26.25	1.58	1.75	5.75	-	5131

(continuación)

Ejemplo	Aglutinante			Agregado		Solución de activación			Resistencia Día 7 (psi)	
	FA-F	MK	GGBFS	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	Muestra curada a:	
									25°C	75°C*
#14	8.32	4.16	1.39	48.75	26.25	2.15	2.53	6.45	9547	11177
Ejemplo	FA-F	MK	Tipo 5 A	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
‡ #15	9.23	3.55	1.42	48.75	26.25	2.06	2.40	6.35	4972	6364
Ejemplo	FA-F	MK	CHB	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#16	9.29	3.57	1.43	48.75	26.25	2.06	2.20	6.45	7961	9228
Ejemplo	FA-F	MK	CH	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#17	8.31	4.56	0.80	48.75	26.25	1.84	2.93	6.55	7955	10780
Ejemplo	FA-F	MK	FA-C	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#18	8.21	2.24	4.48	48.75	26.25	1.78	3.00	6.25	5807	11296
#19	7.53	4.11	2.05	48.75	26.25	2.08	3.34	6.60	7955	12370
*Durante 24 horas, luego a 25 °C; ‡ Ejemplo de referencia										

Leyenda de la tabla 2: FA-F = Ceniza volantes clase F baja en Ca; MK = Metacaolín - GGBFS; Escoria de alto horno granulada molida; CPT = clinopilitolita rica en Ca; CHB = Chabacita rica en Ca; CH = Ca (OH) ₂; Ceniza volante FA-C = Clase C; Tipo 5A = Zeolita Tipo 5A; Agregado: Grueso = ASTM C-33 tamaño # 7 y Fino = Arena de mampostería; * ejemplo de referencia

Tabla 3. Composiciones de ejemplo de geocemento hecho con "ceniza volante Clase F de baja Ca" (% en peso de aglutinante de cuatro componentes)

Ejemplo	Aglutinante				Agregado		Solución de Activación			Resistencia Día 7 (psi)	
	FA-F	MK	GYP	CH	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	Muestra curada a:	
										25°C	75°C*
#20	10.76	2.99	0.60	0.60	48.75	26.25	1.75	2.81	6.25	5171	8910
Ejemplo	FA-F	MK	GYP	AH ₃	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#21	10.76	2.99	0.60	0.60	48.75	26.25	1.75	2.81	6.25	3978	8313
Ejemplo	FA-F	MK	CH	AH ₃	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#22	10.77	2.95	0.59	0.44	48.75	26.25	1.77	3.09	6.25	5768	10223
*Durante 24 horas, luego a 25°C											

Leyenda de la tabla 3: FA-F = Ceniza volante clase F baja en Ca; MK = metacaolín; CFI = Ca (OH) ₂; AH₃ = Al (OH) ₃; FA-C = Ceniza volante clase C; GPY = yeso; Agregado: Grueso = ASTM C-33 tamaño # 7 y Fino = Arena de mampostería

Tabla 4. Composiciones de ejemplo de geocemento hecho con "ceniza volante clase F de alta Ca" (aglutinante de tres componentes)

Ejemplo	Aglutinante			Agregado		Solución de Activación			Resistencia Día 7 (psi)	
	FA-F	MK	GGBFS	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	Muestra curada a:	
									25°C	75°C*
#23	7.48	2.99	4.49	48.75	26.25	1.92	2.37	5.75	8910	12331
#24	8.10	3.68	2.95	48.75	26.25	1.90	2.52	5.85	7959	10342
#25	5.54	4.84	3.46	48.75	26.25	2.08	2.88	6.20	7478	10740
#26	3.01	3.01	9.02	48.75	26.25	1.83	2.29	5.85	6563	10084
#27	6.28	2.36	7.07	48.75	26.25	1.65	1.98	5.65	7399	11138

(continuación)

Ejemplo	Aglutinante			Agregado		Solución de Activación			Resistencia Día 7 (psi)	
	FA-F	MK	GGBFS	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	Muestra curada a:	
									25°C	75°C*
#28	12.82	1.20	3.08	48.75	26.25	1.39	1.66	4.85	5171	10581
#29	12.09	2.42	1.61	48.75	26.25	1.62	2.11	5.15	6722	13524
#30	6.83	5.46	1.37	48.75	26.25	2.26	3.02	6.05	10064	10422
#31	9.78	1.63	4.89	48.75	26.25	1.60	1.85	5.25	5370	13126
#32	7.94	1.59	6.35	48.75	26.25	1.70	1.82	5.60	6563	11933
#33	8.51	4.26	1.42	48.75	26.25	2.03	2.79	5.99	6563	10740
#34	9.51	3.66	1.46	48.75	26.25	2.00	2.58	5.80	5768	11337
#35	3.91	5.87	3.26	48.75	26.25	2.30	3.20	6.45	8353	9308
#36	2.49	6.84	3.11	48.75	26.25	2.47	3.44	6.65	10103	9547
#37	10.38	2.40	3.19	48.75	26.25	1.68	2.10	5.25	9547	12013
#38	4.40	3.67	6.61	48.75	26.25	1.90	2.42	6.00	9904	11297
Ejemplo	FA-F	MK	CHB	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#39	11.16	3.10	1.24	48.75	26.25	1.78	2.27	5.45	6364	10700
Ejemplo	FA-F	MK	CPT	Grueso	Fino	Na ₂ O	SiO ₂	Agua	25°C	75°C
#40	12.63	2.37	0.79	48.75	26.25	1.67	2.09	5.45	3699	5967
*Durante 24 horas, luego a 25°C										

Leyenda de la Tabla 4: FA-F = Ceniza volante clase F alta en Ca; MK = Metacaolín; GGBFS = Escoria de alto horno granulada molida; CPT = Clinopilitolita rica en Ca; CHB = Chabacita rica en Ca; Agregado: Grueso = ASTM # 7 y Fino = Arena de mampostería

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla seca para un aglutinante de geopolímero, que comprende:
 - 5 (i) 15-90 % en peso de la mezcla seca de al menos un material de ceniza volante que es un material de ceniza volante Clase F que comprende ≤ 15 % en peso de óxido de calcio;
 - (ii) 5-80 % en peso de la mezcla seca de al menos un potenciador de gelificación que comprende metacaolín; y
 - 10 (iii) 5-80 % en peso de la mezcla seca de al menos un potenciador de endurecimiento que tiene una composición diferente del al menos un material de ceniza volante y que comprende escoria de alto horno, ceniza volante Clase C, yeso, chabacita rica en calcio, clinoptilolita rica en calcio, hidróxido de calcio, hidróxido de aluminio, aluminosilicato de calcio vítreo, polvo de horno, ceniza de fondo o combinaciones de los mismos.
- 15 2. La mezcla seca de la reivindicación 1, que comprende:
 - (i) ≥ 60 % en peso de la mezcla seca de el al menos un material de ceniza volante;
 - (ii) 10-25 % en peso de la mezcla seca de el al menos un potenciador de gelificación; y
 - 20 (iii) 10-25 % en peso de la mezcla seca de el al menos un potenciador de endurecimiento.
- 25 3. La mezcla seca de la reivindicación 1, en donde el al menos un material de ceniza volante comprende (i) entre 8 y 15 % en peso de óxido de calcio o (ii) entre 1 y 8 % en peso de óxido de calcio.
- 30 4. La mezcla seca de la reivindicación 1, en donde el al menos un potenciador de endurecimiento comprende escoria de alto horno o ceniza volante clase C.
5. La mezcla seca de la reivindicación 1, que comprende al menos dos potenciadores de endurecimiento.
- 35 6. La mezcla seca de la reivindicación 1, que comprende además un modificador de fraguado.
7. La mezcla seca de la reivindicación 6, en donde el modificador de fraguado comprende ácido bórico, bórax, una sal de nitrato, ácido fosfórico, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de calcio o citrato de sodio.
- 40 8. Un aglutinante de material compuesto de geopolímero, hecho combinando la mezcla seca de la reivindicación 1 y un activador.
9. El aglutinante de la reivindicación 8, en donde el activador comprende una solución alcalina activadora que comprende un hidróxido metálico y un silicato metálico.
- 45 10. El aglutinante de la reivindicación 9, en donde:
 - una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del aglutinante varía de 2.5 a 6.0;
 - una relación molar $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ del aglutinante varía de 0.7 a 1.5, donde M comprende Na, K o Li;
 - una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ del aglutinante varía de 5 a 18;
 - 50 una relación en peso de agua a sólido varía de 0.12 a 0.8;
 - una relación en peso de Na_2O a sólido varía de 0.01 a 0.25;
 - la relación en peso de SiO_2 a sólido varía de 0.01 a 0.25;
 - 55 la relación en peso de SiO_2 a Na_2O sólido varía de 0.1 a 2.0; y
 - la solución alcalina activadora a la relación en peso sólido varía de 0.20 a 0.85.
- 60 11. Una composición de geopolímero para hormigón o mortero hecha combinando el aglutinante de la reivindicación 10 con al menos un agregado.
12. Un método para hacer una composición de concreto o mortero, que comprende mezclar
- 65 (i) la mezcla seca de cualquiera de las reivindicaciones 1-3 que está premezclada;

(ii) al menos un activador, y

(iii) al menos un agregado para formar la composición.

- 5 13. El método de la reivindicación 12, que comprende además proporcionar la composición en un edificio o una carretera bajo construcción, en donde la etapa de mezclar la mezcla seca con el al menos un activador y el al menos un agregado se produce en un sitio de la construcción.
- 10 14. El método de la reivindicación 12, que comprende además mezclar un modificador de fraguado.
- 15 15. El método de la reivindicación 14, en donde el modificador de fraguado comprende ácido bórico, bórax, una sal de nitrato, ácido fosfórico, sulfato de sodio, fosfato de sodio, cloruro de calcio o citrato de sodio.
16. El método de la reivindicación 12, en donde el activador comprende una solución alcalina que comprende un hidróxido metálico y un silicato metálico y el agregado comprende un agregado fino y un agregado grueso.
17. El método de la reivindicación 16, en donde se forma un aglutinante mezclando la mezcla seca de la reivindicación 1 y el al menos un activador; y
- 20 una relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ del aglutinante varía de 2.5 a 6.0;
una relación molar $\text{M}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ del aglutinante varía de 0.7 a 1.5, donde M comprende Na, K o Li; y
una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{M}_2\text{O}$ del aglutinante varía de 5 a 18.
- 25

Figura 1

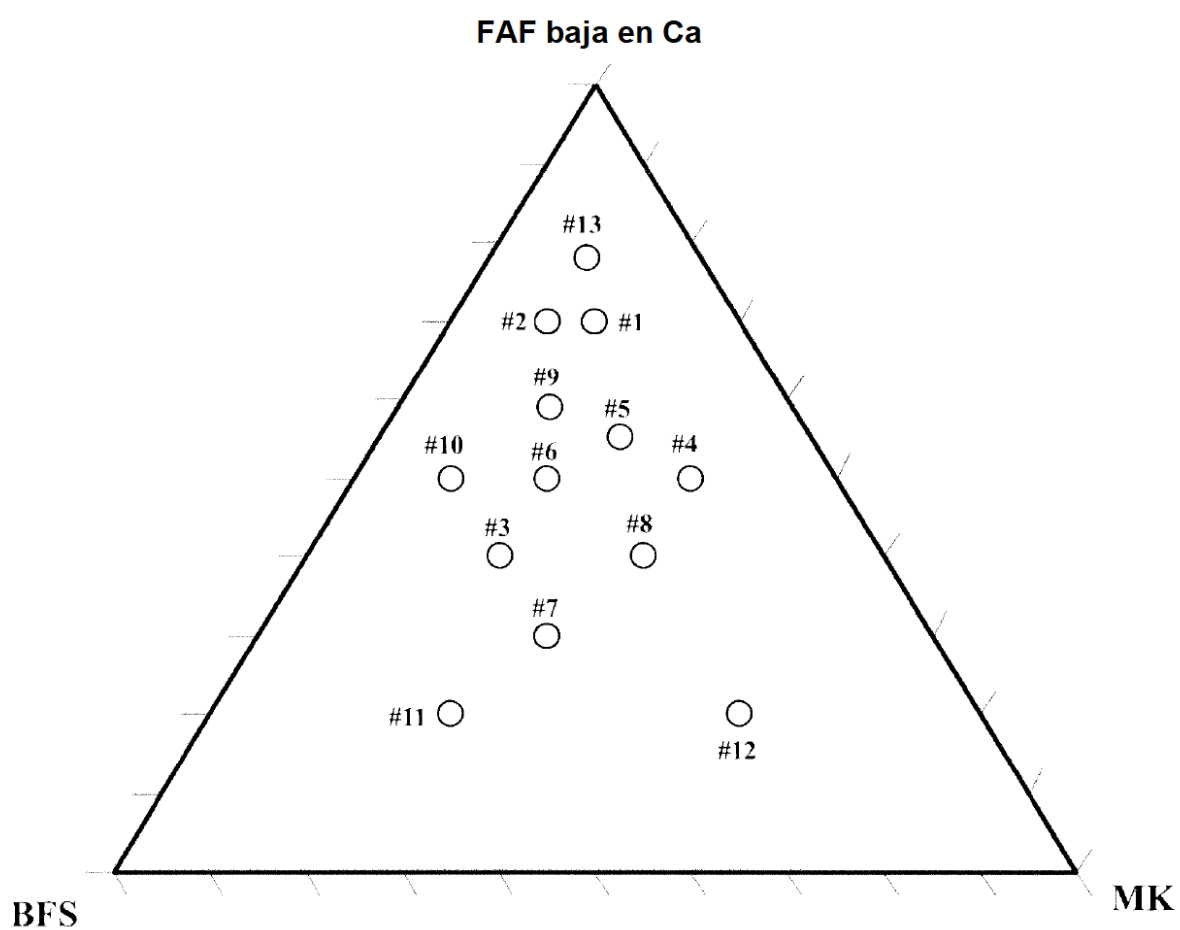


Figura 2

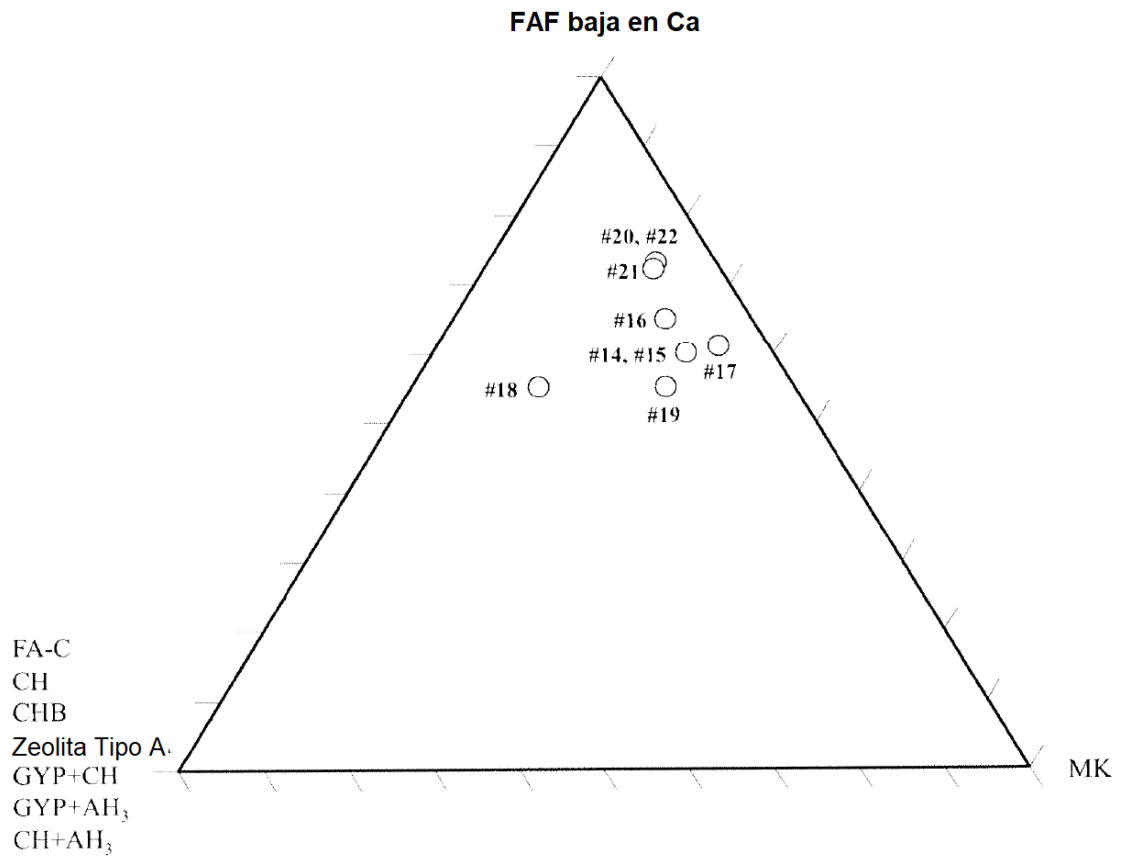


Figura 3

