

REG. O DE INDUSTRIA
LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO (21) 430.334	(10) A1
	(22) FECHA DE PRESENTACION 24-9-74	

P.- 58.384

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO P 23 48 081.1	(32) FECHA 25-9-73	(33) PAIS Rep. Fed. Alemana
---	-----------------------	--------------------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C04B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ESTABILIDAD DEL HORMIGON
FRENTE A AGUAS QUE CONTIENEN SULFATOS".

(71) SOLICITANTE (ES)

HANS JAKLIN

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Devorastrasse 4, D-55 Trier, Republica Federal Alemana

(72) INVENTOR (ES)

El mismo solicitante

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

LFG.

POOR
QUALITY

El hormigón es uno de los pocos materiales de construcción que ha resistido bien hasta ahora, incluso sin capas de pintura de protección, la acción de la intemperie y las demás influencias nocivas del medio ambiente. Sin embargo, como consecuencia de una técnica y una civilización cada vez más desarrolladas se aumentan constantemente las exigencias que se imponen a los cuerpos de obra, y las causas y posibilidades de daños y desperfectos aumentan correlativamente a causa de la carga del medio ambiente. Las soluciones con contenido de ácido, las lejías salinas concentradas, en particular cuando contienen sulfatos, son extraordinariamente perjudiciales para el hormigón. La piedra de cemento alcalina es atacada directamente y se forman con los iones sulfato compuestos en el hormigón que requieren un volumen mayor que los materiales de partida. La expansión de sulfatos es un defecto muy temido, ocasionado por aguas o soluciones que contienen sulfato, y se basa en la formación de etringita $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ CaSO}_4 \cdot 32 \text{ H}_2\text{O}$ o del monosulfato $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$. La etringita contiene alrededor del 46% de su peso en agua.

Utilizando cementos especiales, por ejemplo con un máximo del 3% de C_3A y un máximo del 5% de Al_2O_3 , y cementos de alto horno con al menos 70% de arena de fundición se puede aumentar la estabilidad del hormigón

frente a los sulfatos. Sin embargo, se han de aceptar para ello otros inconvenientes. Los cementos pobres en C_3A no son tampoco completamente estables. La etringita puede formarse incluso a partir de C_4AF hidratado, tal como han demostrado las investigaciones.

5 Sin embargo, la amplitud de variación de la composición del cemento, referido a las fases más importantes C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF , C_2F , resulta estrechada por las leyes de la tecnología del cemento. Por consiguiente, le queda poco espacio de maniobra a la industria del ce-
10 mento para variar sustancialmente las propiedades del cemento mediante la conducción del horno, otras materias primas y otros aditivos, ya que ha de tenerse siempre en cuenta que una mezcla de hormigón y el hormigón preparado han de satisfacer todas las condiciones exigidas en
15 las normas DIN.

Asimismo, la fabricación del cemento ha de ser rentable. Los cementos especiales son más caros en su fabricación que los tipos de cemento normales debido a
20 las menores cantidades que se necesitan en general. Así, el cemento de bario a base de clinker de bario, descrito por BRANISKI en Zement-Kalk-Gips, 10 (1957), páginas 176-184, no ha adquirido importancia alguna, aun cuando en este cemento se ha comprobado una alta resistencia
25 frente al agua del mar.

Una propiedad muy especialmente importante de la mezcla de hormigón es la solidificación y el fraguado correctos en tiempos útiles para la elaboración. La solidificación es influenciada en grado decisivo por el contenido de C_3A y por el yeso natural y/o anhídrita añadido como regulador del fraguado durante la molienda del clinker. Una adición de bajo porcentaje de yeso o anhídrita retrasa la solidificación del hormigón. La composición del clinker, en particular la cantidad de C_3A contenida en el clinker determina la adición de yeso. La cantidad de yeso no debe rebasar un cierto límite a causa del peligro de una formación excesiva de etringita. La mayoría de las fábricas de cemento tienden a aprovechar la posibilidad de la adición de yeso hasta el límite superior, ya que el yeso aumenta casi siempre la resistencia mecánica en este margen de dosificación.

El contenido de SO_3 , que resulta como suma de impurezas debidas a las materias primas (0,1 a 1,5%) y de la adición de yeso, puede oscilar entre 1,5 y 4%. El valor máximo está limitado al 4,5% según DIN. Al cabo de un breve tiempo (30 segundos) después de que se ha añadido el agua de amasado al cemento, puede comprobarse ya la reacción de yeso natural y C_3A para formar monosulfato a baja velocidad de disolución del componente yeso, o de etringita a concentración superior de

iones SO_4 .

La envoltura de etringita formada en torno al material de clinker de C_3A y que se produce ya al cabo de pocos minutos, impide la penetración del agua hasta el núcleo y frena la hidratación del C_3A . Por consiguiente, la formación espontánea de la etringita, tal como ha dado por resultado la investigación del cemento, es la causa de la solidificación y el fraguado de la mezcla de hormigón en conformidad con las normas. En la DOS alemana 2.108.856 se ha propuesto evitar daños por expansión de sulfatos y eflorescencias de sulfatos en cuerpos de obra existentes mediante la aplicación de una lechada de óxido de bario y cemento sobre la obra de fábrica. Esta publicación se basa en la idea de transformar en sulfato de bario prácticamente insoluble los sulfatos solubles existentes en la obra de fábrica mediante la reacción con el hidróxido de bario presente en la lechada. Para impedir de forma irrepachable la producción de compuestos alcalinos solubles, el óxido de bario debe estar calcinado, es decir, exento de carbonatos.

Si se intenta trasladar esta teoría a la fabricación de mezclas de hormigón, se pone de manifiesto entonces que la cantidad de sulfato contenida en el cemento reacciona inmediatamente con el óxido de bario,

tan pronto como se añade el agua de amasado. La buena solubilidad del sulfato de calcio conduce en el agua de amasado a concentraciones de sulfato de más de 1,1 g/l. En un sistema que, además de otros iones, contenga también iones bario y sulfato, se precipita siempre sulfato de bario como cuerpo sólido, ya que de todos los compuestos de bario conocidos es el que posee la menor solubilidad, de modo que para el caso de concentraciones estequiométricas pueden permanecer en la solución únicamente 1,37 mg de Ba/l y 0,96 mg de SO₄/l. Por consiguiente, el óxido de bario añadido, que está presente en el agua de amasado como hidróxido de bario, fija una cantidad estequiométrica correspondiente de iones sulfato y a causa de ello perjudica el comportamiento de fraguado de la mezcla de hormigón o de mortero. Además, ya no está disponible prácticamente bario alguno para la fijación de sulfato en la obra de fábrica o en el agua que ataca al hormigón o revoque terminado, puesto que ya ha sido fijado por el sulfato del cemento Portland. Por tanto, el problema de mejorar la estabilidad del hormigón frente a aguas que contengan sulfatos no parecía soluble mediante la adición de compuestos de bario a la mezcla de hormigón.

Sin embargo, se logra sorprendentemente aumentar la estabilidad del hormigón frente al sulfato cuando

se añaden a la mezcla de hormigón compuestos de bario difícilmente solubles que hasta el fraguado normal del hormigón no estén en condiciones de reaccionar con el sulfato de calcio añadido como regulador del fraguado. En el hormigón terminado está fijado el sulfato en amplio grado como etringita, el denominado trisulfato, o también como monosulfato, los cuales no consumen ya compuestos de bario bajo formación de sulfato de bario.

Por consiguiente, el objeto del invento es la utilización de los compuestos de bario difícilmente solubles constituidos por el silicato de bario hidratado (BSH) con una relación molar de $BaO:SiO_2 = 0,5:1$ a $1,2 : 1$, el oxalato de bario y el fluoruro de bario como aditivo para mezclas de hormigón y de mortero en cantidades de al menos 0,5% en peso, referido a la proporción de cemento.

Además de los compuestos de bario puros difícilmente solubles se pueden utilizar también las mezclas de los mismos. El producto de solubilidad de los compuestos de bario a utilizar de acuerdo con el invento es menor que el del sulfato de calcio ($L_{18} = 6,1 \times 10^{-5}$) y mayor que el del sulfato de bario ($L_{18} = 1,08 \times 10^{-10}$).

Las cantidades a añadir de los compuestos de bario difícilmente solubles ascienden a por lo menos el 0,5% en peso, referido a la proporción de cemento. El

margen preferido fultúa entre 1,5 y 4% en peso; en el ca
so de cantidades superiores al 8% no puede comprobarse
por lo menos ninguna mejora adicional del efecto que se
persigue.

5 La expresión "mezclas de hormigón o de mor-
tero", a las que pueden añadirse en las cantidades ci-
tadas los compuestos de bario difícilmente solubles men-
cionados, ha de entenderse en el más amplio sentido e
incluye mortero de solado, mortero de obra de fábrica,
10 mortero de revoque, mortero de taponado y otras mezclas
que se solidifiquen hidráulicamente, preparadas agregan-
do agua a partir de cemento, arena, gravilla, toba, arc*l*
lla hinchada, lava esponjosa, piedra pómez, poliestire-
no espumado, corcho, espumas de poliuretano y otros adi-
15 tivos inorgánicos u orgánicos. Las mezclas de hormigón
y las mezclas de mortero en el sentido del invento pue-
den contener también los más diversos aditivos del hor-
migón y del mortero, como los que se describen en el li-
bro "Zusatzmittel, Anstrichstoffe, Hilfsstoffe für Beton
20 und Mörtel" de Albrecht y Mannherz, Bauverlag GmbH,
1968. Cuando más arriba se ha citado el cemento como com
ponente de mezclas de hormigón y de mortero, han de
entenderse por ello preferiblemente los cementos Port-
land, cementos Portland de hierro, cementos de alto hor-
25 no y cementos de toba (cementos puzolánicos), a los que

puede haberse añadido también harina cruda o ceniza volante.

Los aditivos para mortero u hormigón de acuerdo con el invento en forma de compuestos de bario difícilmente solubles se pueden incorporar sin dificultades y sin tiempos de mezcla adicionales en las mezclas de hormigón o de mortero. Se oponen al proceso de disociación de la mezcla. Los números de golpes hasta el comienzo de una disociación de la mezcla se encontraban un 20% más altos en los hormigones mezclados con fluoruro de bario, oxalato de bario o BSH. Los tiempos de solidificación apenas se varían. En tipos de cemento de fraguado rápido se presenta un retardo de aproximadamente 30 min, en tanto que en tipos de cemento de fraguado lento se presenta un retardo de 20 min. Este pequeño retardo suministra la prueba de que los compuestos de bario difícilmente solubles influyen solo de manera no sustancial en el proceso de solidificación. La estabilidad espacial según DIN 1164 es positiva en todos los casos. Los valores de resistencia a la compresión se encontraban por término medio un 12% más altos y los valores de carga a la rotura de cresta se encontraban un 20% más altos que los de las probetas de comparación. La profundidad de penetración del agua se ha reducido de 18 mm a 2 mm y la absorción de agua se

ha reducido del 6,7% al 2%. Ha sorprendido en particular el que hormigón fabricado con los compuestos de bario difícilmente solubles no solo resulta más estable frente a los sulfatos, sino también sustancialmente más resistente frente a otros medios agresivos para el hormigón, tal como se puede apreciar en detalle a partir de la tabla siguiente. Debido a la mejor actitud para la elaboración mencionada queda asegurada también una mayor densidad del hormigón, en particular una mejor envoltura con hormigón de las armaduras de acero. Estudios posteriores realizados en piezas armadas han confirmado esto. Por tanto, los aditivos para mortero u hormigón a utilizar de acuerdo con el invento reúnen una mejora de todas las propiedades importantes del hormigón fresco y endurecido con una buena protección contra la corrosión para armaduras de acero y una alta capacidad de resistencia frente a soluciones y sustancias agresivas.

Para la estabilidad frente a soluciones agresivas se cortaron del hormigón probetas de un peso absoluto comprendido entre 467 y 472 g y se introdujeron en las soluciones indicadas después de transcurridos 28 días. Las soluciones se renovaron dos veces por semana, las probetas se observaron y controlaron hasta el día 56 en estas soluciones y los daños se comprobaron entonces

mediante control de peso y pruebas visuales respecto a la formación de grietas.

No.	Solución agresiva	Aditivo	Pérdidas de peso en % en peso		
			con aditivo	sin aditivo (probeta patrón)	
5	1	H ₂ SO ₄ al 5 %	1,5 % BSH	- 0,63	- 1,43
	2	"	3,0 % BSH	- 0,55	- 2,23
	3	"	6,0 % BSH	- 0,12	- 1,86
10	4	"	2,0 % BaCO ₃	- 0,50	- 1,84
	5	H ₂ CO ₃ saturado	2,0 % BSH	- 0,12	- 0,47
	6	NaCl "	2,0 % BaF ₂	- 0,23	- 0,61

15 Las probetas introducidas en ácido sulfúrico que no contenían aditivo de ninguna clase de compuestos de bario, mostraban al cabo de 35 a 40 días de almacenamiento grietas finas, que se ensanchaban hasta el día 56. Las probetas de hormigón fabricadas con BSH o carbonato de bario estaban exentas de grietas incluso al cabo de 20 los 56 días de almacenamiento.

25 Esta solicitud que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana, el 25 de Septiembre de 1973, bajo el N° P 23 48 081.1, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para mejorar la estabilidad del hormigón frente a aguas que contienen sulfatos, caracterizado porque se incorporan en mezclas de hormigón y de mortero, antes del fraguado, silicato de bario hidratado con una relación molar de BaO : SiO₂ de 0,5 a 1,2, oxalato de bario, fluoruro de bario o sus mezclas en cantidades de al menos 0,5% en peso, referido a la proporción de cemento.

15

2ª.- Procedimiento para mejorar la estabilidad del hormigón frente a aguas que contienen sulfatos.

20

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

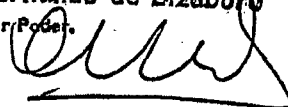
Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

25

Madrid, 15 JUN. 1976

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder.



11-6-76
ACM