

16 MAR. 1978

ES

NUMERO - 460.536
FECHA DE PRESENTACION 8-7-1977

A1



ESPAÑA

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

90 PRIORIDADES: 91 NUMERO 76/2401	92 FECHA 9-7-76	93 PAIS Noruega
---	--------------------	--------------------

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

64 TITULO DE LA INVENCION "METODO DE FABRICAR HORMIGON QUE TIENE ALTA RESISTENCIA A LA CORROSION"
--

71 SOLICITANTE (S) AKSJESELSKAPET NORCEM (O.L. 955)
--

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Haakon VII's gate 2, Oslo 1, Noruega

72 INVENTOR (ES) Paul Henrik OLISTAD y Olav KJOHL
--

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.460)
--

La presente invención se refiere a la fabricación de composiciones de hormigón resistentes a la corrosión que poseen una resistencia especialmente alta al ataque de soluciones concentradas de sales tales como nitratos, cloruros y sulfatos.

Se sabe que el hormigón fabricado a partir de la mayor parte de los tipos comunes de cemento hidráulico, tales como cemento Portland, es relativamente resistente a la corrosión en aire y agua y bajo condiciones en que estructuras de hierro y acero son menos resistentes. En medios más agresivos, por ejemplo ataques por sales concentradas procedentes de soluciones de nitratos, sulfatos y cloruros, la superficie de hormigón y las estructuras están expuestas asimismo a una fuerte corrosión. Existe un ejemplo de relación con la diseminación extensa de sales sobre carreteras y otras zonas con tráfico. Bajo las condiciones invernales en Noruega se han producido daños extremos al hormigón en puentes, carreteras, etc.

La industria de procesos químicos y la producción de compuestos químicos a granel representan otros campos donde los daños por corrosión que se ocasionan al hormigón originan problemas graves.

Hoy en día algunos de los problemas de corrosión más agudos parecen encontrarse en relación con hormigón expuesto a soluciones de nitratos. Los pisos de hormigón de silos para fertilizantes nitrogenados, tales como NPK, nitrato amónico, nitrato cálcico, etc, resultan gravemente dañados en un periodo de tiempo corto. Hasta este punto, poco ha sido hecho para explicar el mecanismo de esta corrosión. En lugar de ello se ha intentado prote-

ger la mayor parte de las superficies expuestas por reves-
timientos especiales, tales como asfalto, resinas sinté-
ticas, etc. No obstante, ésto no ha tenido mucho éxito,
ya que los revestimientos o bien han sido demasiado costo-
5 sos o han adolecido de la resistencia requerida.

Se conocen, según la técnica anterior, un
gran número de aditivos y composiciones diferentes que se
esperan mejoren las propiedades mecánicas y químicas del
cemento y el hormigón. Así, los denominados aditivos de
10 pozolana se sabe que mejoran la resistencia a la corro-
sión en algún grado. La pozolana está constituida por ma-
teriales de relleno que contienen sílice, pulverizados,
finamente divididos que, además de rellenar los poros del
hormigón, actúan asimismo en algún grado como agente de
15 unión para el componente de cal Ca(OH)_2 . Este último se
forma durante el endurecimiento del hormigón con lo que
se forman compuestos menos solubles y más resistentes.
Las pozolanas usadas comúnmente están constituidas por ce-
nizas volantes que contiene cantidades variables de car-
20 bono (1-20%). Sin embargo, la presencia de carbono es bas-
tante desfavorable ya que ocasiona más contracción del hor-
migón. Además de las cenizas volantes, se usan también po-
zolanas naturales semejantes a la tierra de diatomeas,
etc. La mayor parte de las pozolanas naturales, además de
25 la sílice amorfa, contienen también grandes cantidades de
óxidos de hierro y alúmina. Algunos compuestos, inactivos
en el estado natural, pueden ser activados por calcina-
ción. Se sabe que la adición de pozolana mejora la capa-
cidad del hormigón para resistir ataques procedentes de
30 agua del mar y otros líquidos acuosos. También se ha suge-

ruido que la adición de pozolana podía evitar la reacción entre los componentes alcalinos del cemento y el esqueleto alcalino sensible, siendo éste último responsable de la capacidad de unión del hormigón. No obstante, en particular en lo que respecta a la resistencia a la corrosión en medios que contienen sales y otros medios fuertemente corrosivos, no se conoce ninguna composición de hormigón que posea una protección suficientemente efectiva contra la corrosión.

Es conocido per se, según la bibliografía de patentes, el usar SiO_2 amorfa, finamente dividida, del tipo reactivo, formada por sublimación y enfriamiento de materias primas que contiene sílice, como aditivos para composiciones de cemento. Un ejemplo de este tipo de sílice reactiva, denominada en breve en la exposición siguiente sílice reactiva, la constituyen finos de sílice recuperados durante la purificación de gases de combustión procedentes de hornos de fusión en la fabricación de ferrosilicio.

La Patente de Estados Unidos No. 2.410.954 (Sharp) describe un cemento hidráulico modificado que incorpora de 3 a 5 por ciento en peso de sílice altamente reactiva del tipo antes citado. Según la patente, esta adición hace que el cemento sea particularmente adecuado para fabricar mortero, estucados, etc.

Finalmente, es conocido también en la técnica, usar sílice reactiva como relleno en cemento en cantidades de hasta 10 por ciento en peso, basadas en el peso del cemento.

El objeto principal de la presente inven-

ción es proporcionar un método nuevo y mejorado de fabricar hormigón de una resistencia a la corrosión tan alta que puede ser resistente asimismo en los medios más corrosivos tales como, por ejemplo, soluciones salinas de nitrato concentradas.

Dicho objeto se obtiene por el método mejorado de fabricación de hormigón según la presente invención; la mejora comprende que se prepara una mezcla de hormigón usando de cemento bajo en aluminato, que contiene preferiblemente menos de 5 por ciento en peso de aluminato (C_3A), y que se añade por lo menos 10 por ciento en peso de sílice reactiva finamente dividida, se mezcla y se distribuye uniformemente en la mezcla de hormigón con objeto de que reaccione completamente con hidróxido de calcio formado en relación con la hidratación de los silicatos de calcio contenidos en el cemento, después de lo cual el hormigón es vertido y sometido al tratamiento posterior del modo habitual conocido.

Otras características específicas del presente método serán puestas de manifiesto en la descripción siguiente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de cemento que comprende de 70 a 90 partes en peso de cemento bajo en aluminato, de 10 a 30 partes en peso de sílice reactiva así como pequeñas cantidades de aditivos de cemento usados comúnmente, tales como, por ejemplo, agentes dispersantes.

Mediante la expresión "cemento bajo en aluminato" se entiende un cemento que posee bajo contenido de aluminato (C_3A), preferiblemente menos de 5 por ciento

en peso.

EXPERIMENTOS

Se prepararon composiciones de hormigón conforme a la invención usando diferentes cantidades de la sílice reactiva, usando en la Serie I 0% y 10% de sílice, y usando en la Serie II 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 40% de sílice, en peso, calculados sobre el cemento.

Se usaron dos tipos de cemento, uno bajo en aluminato, es decir, aproximadamente 1,6%, y el otro con un contenido de aluminato de 0,5%. Las composiciones químicas de estos cementos se especifican como sigue:

Tipo 1 : Cemento-RS (cemento resistente a los sulfatos):

55% de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), 20% $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)

1,6% de $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) y 15,2 % de $4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_4AF)

(Las abreviaturas comunes usadas más adelante se indican entre paréntesis).

Tipo 2: Cemento Portland ordinario CP 300

6% de C_3S , 14% de C_2S , 8,5% de C_3A y 9% de C_4AF .

La composición de arena usada tenía las especificaciones siguientes:

Arena: 0-4 mm.

Retenida sobre el tamiz de 4 mm :	3	-	5%
" 2 mm	23	-	28%
" 1 mm	60	-	76%
" 0,5 mm	90	-	93%
" 0,25 mm	96	-	98%
" 0,125 mm	97	-	99%

La operación de mezclado se efectuó con dos proporciones constantes de agua a cemento (a/c), a saber, 0,45 y 0,75.

La mezcla de cemento y arena se llevó a cabo de tal modo que la consistencia era un asentamiento de 10 cm. Así pues, las composiciones de hormigón en la serie de ensayos representan la parte de mortero del hormi
5 gón de una calidad ordinaria.

Se llevaron a cabo ensayos de corrosión sobre 544 prismas de mortero normales que tenían las dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm.

Serie I

10 Los prismas fueron almacenados verticalmente en soluciones salinas saturadas, cuyo nivel de líquido alcanzaba la mitad de la altura de los prismas, sin estar en contacto con los cristales de sal sin disolver situa-
15 dos en el fondo del recipiente. Para ensayos testigo se sumergió completamente otro conjunto de prismas. Las piezas de ensayo fueron curadas en agua a 20°C durante 28 ± 4 días antes de ser expuestas a una solución saturada de nitrato de calcio a aproximadamente 20°C. Esta solución fue
20 seleccionada debido a que se encontró que proporcionaba una corrosión extrema. El nitrato de calcio usado contiene, en forma sólida, 85% de NH_4NO_3 , 5 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 10 H_2O y 15% de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Por término medio, se añadió 10% en peso de sílice, basado en la cantidad de cemento usada.

25 Teniendo presente que proporciones inferiores de a/c proporcionan una mejor resistencia, los resultados de los ensayos de este serie están resumidos en la Tabla I que figura seguidamente.

TABLA I

Tiempo de exposición meses	CP 300		Cemento RS	
	% de SiO ₂	10% de SiO ₂	% de SiO ₂	10% de SiO ₂
1	Fisuras	No atacadas	Fisuras	No atacadas
2	Corrosión y fisuras	" "	Corrosión y fisuras	" "
3	Fuertemente atacada	" "	Fuertemente atacada	" "
4	Alguna resistencia a la compresión remanente	" "	Alguna resistencia a la compresión remanente	" "
5	Completamente destruidas	Fisuras	Completamente destruidas	" "
6	"	Fisuras	"	" "
10	"	Grietas	"	" "
14	"	El 70% de las piezas de ensayo fuertemente atacadas.	"	El 15% de las piezas de ensayo atacadas.

Aparte de ensayos oculares e inspección de fotografías, fueron medidos también valores de resistencia a la compresión en relación con estos ensayos. Estas medidas verifican los datos indicados en la Tabla I.

Sobre la base de los ensayos oculares se ha llegado a la conclusión de que el cemento RS + 10% de SiO₂ proporciona una duración 10 veces superior a la del hormigón normal.

Sin embargo, se encontró para el cemento CP 300, así como también para el cemento RS, una ligera

disminución de la resistencia a la compresión (después de 6 meses y, en particular, después de 10 meses).

5 Esto indica que la adición de 10% de SiO_2 no es suficiente y que la cantidad óptima debe ser algo más alta. Dicha estimación viene soportada también por cálculos teóricos basados en las ecuaciones de la reacción química y en los experimentos de la Serie II dados más adelante.

Serie II

10 Esta serie comprendía aproximadamente 800 probetas en forma de prismas de mortero que tenían las dimensiones de 4 cm x 4 cm x 16 cm, que fueron curados durante 28 ± 3 días en aguas a 20°C y después secados durante 50 ± 3 días a 20°C y 50% de H.R. antes de ser expuestos a soluciones salinas que, además de soluciones salinas de nitrato, comprendían también soluciones salinas de sulfato y cloruro.

15 En contraste con la Serie I, dos terceras partes de los prismas no fueron almacenados verticalmente, la solución salina saturada alcanzaba la mitad de la altura de dichos prismas pero de tal modo que los 2 cm inferiores de los mismos estaban en realidad sumergidos en el lodo salino.

20 La tercera parte restante de las probetas estaban completamente sumergidas en el lodo salino. Fueron utilizados los mismos materiales que en la Serie I y la consistencia era un asentamiento de 5-6 cm.

25 Debido a que la cantidad de adición de finos de SiO_2 se hizo variar sistemáticamente, a saber, 0-5-10-15-20-25-40% de SiO_2 , calculada sobre la cantidad

30

total de cemento, no fue posible mantener un factor a/c constante. Se seleccionaron dos proporciones de mezcla constantes de cemento:arena = 1:2 y 1:3,3, que, a la consistencia seleccionada, dieron lugar a las siguientes proporciones de a/c:

Proporción de mezcla cemento:arena	Adición de SiO ₂ en %						
	0	5	10	15	20	25	40
1:2	0,39	0,41	0,44	0,53	0,61	0,72	1,15
1:3,3	0,52	0,56	0,61	0,70	0,79	0,91	1,44

Pasaron 9 meses desde que las probetas de la Serie II fueron expuestas a materiales agresivos. En soluciones de cloruro y sulfato han sido registrados ataques para adiciones de 0 y 5% de SiO₂ bajo almacenamiento en soluciones de sulfato y cloruro de calcio, mientras que, evidentemente, se necesita más tiempo para las adiciones más altas.

Para las condiciones de almacenamiento antes indicadas en solución de nitrato de calcio los resultados pueden ser resumidos como se indica en la Tabla II que figura seguidamente:

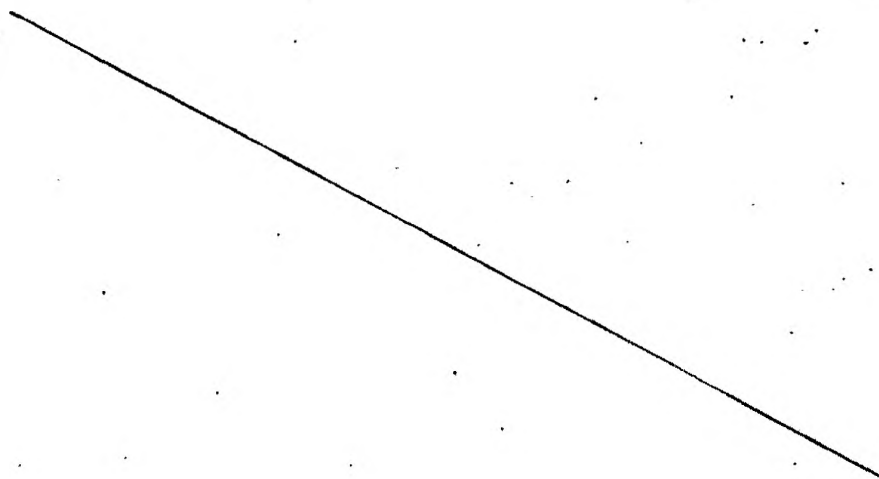


TABLA II

Finos de SiO ₂	Cemento	Propor- ción de mezcla de cemento: arena	Tiempo de exposición en meses					
			1	3	6	9	12	15
5	CP 300	1:2	R	S/T	∅			
		1:3,3	VA	∅				
	RS	1:2	R	S/T	∅			
		1:3,3	S/T	∅				
10	CP 300	1:2	O	VA	VA	∅		
		1:3,3	R	VA	∅			
	RS	1:2	O	R	VA	∅		
		1:3,3	O	S/T	∅			
15	CP 300	1:2	O	R	VA	∅		
		1:3,3	O	S/T	VA	∅		
	RS	1:2	O	O	S/T	VA		
		1:3,3	O	R	VA	∅		
20	CP 300	1:2	O	O	O	R		
		1:3,3	O	O	O	S/T		
	RS	1:2	O	O	O	O		
		1:3,3	O	O	O	O		
20%	CP 300/ RS	1:2/ 1:3,3	O	O	O	O		
25%	"	"	O	O	O	O		
40%	"	"	O	O	O	O		

25

O = NO ATACADAS

R = FISURAS

S/T = GRIETAS/CORROSION

VA = SUBSTANCIALMENTE ATACADAS

∅ = DETERIORADAS

30

Estudiando fotografías de estas probetas se encuentra, lo que es sabido con anterioridad, que es ventajosa una mejor proporción de mezclado (un factor a/c inferior) y que los aditivos de SiO_2 deben ser superiores a 10%. A $\text{SiO}_2 = 0$ no se observa diferencia entre ambas cantidades de cemento indicadas.

A 5% de SiO_2 hay indicaciones en favor del cemento RS y a 10% de SiO_2 hay diferencias significativas.

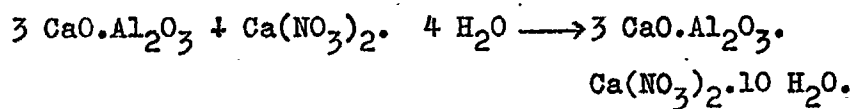
Los experimentos confirman las hipótesis siguientes; detrás del presente trabajo en este campo:

Los ataques por corrosión pueden ser atribuidos a una combinación de dos mecanismos:

1. Simples ataques por ácido ocasionados por la reacción del Ca(OH)_2 formado en el hormigón durante el proceso de hidratación, con sales que contienen NH_4 , y desprendiendo con ello NH_3 según la ecuación siguiente:



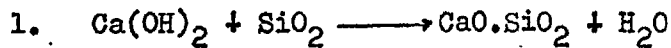
2. El nitrato cálcico formado reacciona gradualmente con aluminato de calcio hidratado, por ejemplo del siguiente modo



Este producto de reacción se corresponde con un aumento de volumen, que puede romper el hormigón y ocasionar grietas en la estructura.

Seleccionando un cemento bajo en aluminato puede asegurarse la presencia de sólo pequeñas cantidades de aluminatos, que pueden reaccionar con moléculas de sal

que penetran en el hormigón. Además, la adición de sílice puede asegurar que el Ca(OH)_2 que siempre se forma como producto de reacción durante la hidratación de silicatos de calcio mientras que el hormigón se está endureciendo, no estará disponible en lo que respecta a un ataque inicial por ácidos. La sílice puede, en efecto, reaccionar con Ca(OH)_2 durante el curso de su formación. Se piensa que las reacciones son las siguientes:



Según estas reacciones se forman hidratos de silicato de calcio adicionales. Así, el producto de reacción según la Ecuación 2 es tobermorita, que es el agente de unión más importante del hormigón. El aumento de resistencia del hormigón confirma que tiene lugar la última reacción (Ecuación 2). Se supone que la máxima resistencia a la corrosión se conseguirá cuando todo el hidróxido de calcio formado haya reaccionado con sílice y por tanto haya sido convertido en silicato. Teóricamente, esto significa que, para un efecto óptimo, debe añadirse de 10 a 25 por ciento en peso de SiO_2 (basado en el peso de cemento), a las calidades de cemento comerciales ensayadas. Sin embargo, se obtienen efectos positivos también usando cantidades más pequeñas. Se han usado cantidades de sílice de 5, 10, 15, 20, 25 y 40 por ciento en los experimentos (véase lo que antecede) y se han obtenido resultados satisfactorios en los medios más agresivos y corrosivos. En la práctica, puede usarse un límite superior de 30% de SiO_2 .

En la fabricación del cemento según la

invención, los componentes activos pueden ser añadidos individualmente partiendo de suministros separados.

Sin embargo, la adición de finos de SiO_2 solos, proporciona un aumento significativo en la exigencia de agua y en la proporción agua/cemento, así como una cierta contracción aumentada. Dichos inconvenientes pueden ser subsanados y mejorada la calidad del hormigón añadiendo a los finos de SiO_2 agentes dispersantes y otros aditivos para hormigón disponibles en el comercio.

Según la invención, dichos objetos son obtenidos y, al mismo tiempo, la manipulación y dosificación de los finos de sílice mejoran por medio de una composición de aditivos específica, especialmente adecuada para usar en la preparación del hormigón. Esta composición se prepara por separado y se envasa en bolsas adecuadas y recipientes semejantes. Durante la preparación del hormigón se añade cemento adicional bajo en aluminato hasta obtener proporciones en peso óptimas.

Dicha composición de aditivos tiene la fórmula siguiente:

- 80 - 90 por ciento en peso de sílice reactiva
- 0 - 10 por ciento en peso de cemento bajo de aluminato
- 3- 8 por ciento en peso de Lomar D[®] (formaldehído condensado con sulfonato de sodio)
- 3- 8 por ciento en peso de lignosulfonato.

Una composición de hormigonado de pisos preferidos tiene la fórmula siguiente:

- 80 por ciento en peso de finos de SiO_2
- 10 por ciento en peso de cemento RS que contiene 1,6% de C_3A

5 por ciento en peso de lignosulfonato.

La composición se envasa y usa como aditivo en un cemento RS (que tiene $C_3A < 5\%$), en una proporción de 20% calculada sobre el peso de cemento.

5

Con 300 kg de cemento por m^3 de hormigón + 60 kg de aditivo como se ha indicado anteriormente, la proporción de agua/cemento se redujo desde 0,64 a 0,45 y la resistencia a la compresión después de 28 días aumentó desde 330 kp/cm^2 a 850 kp/cm^2 .

10

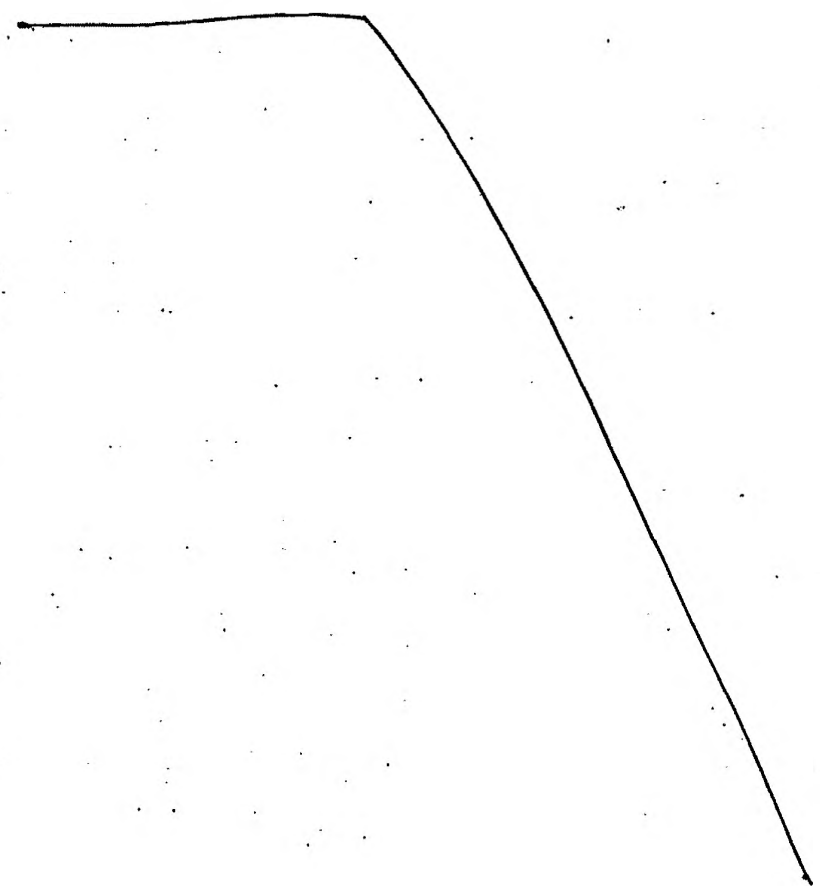
Per se, es posible evitar completamente el contenido de cemento bajo en aluminato en la composición de aditivos antes mencionada y en su lugar optimizar la composición variando las proporciones de los otros aditivos de estabilización.

15

20

25

30



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.- Método de fabricar hormigón que tiene alta resistencia a la corrosión, usando cemento, arena, agua y sílice reactiva y, facultativamente, aditivos para hormigón convencionales, que comprende la mejora de que se prepara una mezcla de hormigón usando cemento que posee un bajo contenido de aluminato (C_3A), preferiblemente inferior a 5 por ciento en peso de aluminato basado en el peso del cemento, y que se incorpora y distribuye uniformemente en toda la mezcla de hormigón por lo menos 15 10 por ciento en peso de sílice reactiva finamente dividida, basado en el cemento.

20 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que se añade sílice reactiva en cantidades de hasta 30 por ciento en peso basadas en la cantidad de cemento usada.

25 3ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que se añade sílice reactiva en cantidades de 10 - 25 por ciento en peso basadas en la cantidad de cemento usada.

30 4ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que se añade sílice reactiva en cantidades de 15-25 por ciento en peso basadas en la cantidad de cemento usa-

da.

5

5ª.- Un método según la reivindicación 1ª, en el que se usa cemento resistente a los sulfatos que posee un contenido de aluminato de 1,6 por ciento en peso y que contiene además 55 por ciento en peso de C_3S , 20 por ciento en peso de C_2S y 15 por ciento en peso de C_4AF , como el componente de cemento en la mezcla de hormigón.

10

6ª.- "METODO DE FABRICAR HORMIGON QUE TIENE ALTA RESISTENCIA A LA CORROSION".

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

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

15

Madrid, 25. AGO 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder

20

25

30
22.8.77
JMM/.