

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 511**

21 Número de solicitud: 201531373

51 Int. Cl.:

C04B 28/00 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

25.09.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

27.04.2017

Fecha de concesión:

02.10.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.10.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070666

73 Titular/es:

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (51.0%)

Serrano 117

28006 Madrid (Madrid) ES;

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (37.0%) y

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
(12.0%)

72 Inventor/es:

FERNÁNDEZ LOZANO, José Francisco;

LERET MOLTO, María Pilar;

MORAGUES TERRADES, Amparo;

REYES POZO, Encarnación;

GÁLVEZ RUIZ, Jaime Carlos;

SÁNCHEZ ESPINOSA, Elvira;

ALONSO DOMÍNGUEZ, Daniel y

ÁLVAREZ SERRANO, Inmaculada

74 Agente/Representante:

CUETO PRIEDE, Sénida Remedios

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPOSITE CEMENTICEO, MORTEROS Y HORMIGONES MICRO-NANOESTRUCTURADOS DE LARGA VIDA EN SERVICIO, QUE COMPRENDEN DICHO COMPOSITE**

ES 2 610 511 B2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 511**

21 Número de solicitud: 201531373

57 Resúmen:

Procedimiento para preparar un composite cementíceo, morteros y hormigones micro-nanoestructurados de larga vida en servicio, que comprenden dicho composite.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un composite cementíceo que comprende:

1) una primera etapa de acondicionamiento de nanopartículas de sílice, en la que se calientan a una temperatura entre 85-235°C, durante un intervalo de tiempo suficiente para conseguir un porcentaje de humedad máximo del 0,3% respecto al peso total del material resultante de esta primera etapa,

2) una etapa de dispersión en seco en la que las partículas acondicionadas según la etapa 1) se dispersan sobre cemento y en la que se usan bolas inertes de molienda,

3) una etapa de acondicionamiento del composite cementíceo obtenido en la etapa 2), en la que se separan las bolas de molienda utilizadas del composite cementíceo obtenido,

al composite obtenido, a derivados de cemento que comprenden este composite, preferentemente morteros y hormigones, a su método de preparación y al uso de estos materiales en la industria.

ES 2 610 511 B2

DESCRIPCIÓN

PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN COMPOSITE CEMENTICEO, MORTEROS Y HORMIGONES MICRO-NANOESTRUCTURADOS DE LARGA VIDA EN SERVICIO, QUE COMPRENDEN DICHO COMPOSITE

- 5 La presente invención se encuentra en el campo de la tecnología de composites cementíceos y materiales derivados de cemento, como morteros y hormigones, y sus procedimientos de preparación y su uso en la industria, especialmente, en el sector de la construcción.

ESTADO DE LA TECNICA

- 10 Los cementos son la base de los materiales utilizados en construcción como son los morteros y hormigones.

El cemento es el material conglomerante más empleado en construcción civil; dicho material se compone principalmente de fases silicato, fases aluminato, yeso y, en menor proporción, ferrito. Al hidratarse, estos componentes dan lugar a unas fases cristalinas y a otras fases de carácter amorfo, conocidas como silicatos de calcio hidratados (geles C-S-H). Los geles C-S-H suponen más de la mitad del total de los productos hidratados y son los principales responsables de las propiedades mecánicas de los materiales base cemento. Dichos geles se constituyen de cadenas finitas de tetraedros [SiO₄] que comparten vértices, que se repiten siguiendo el patrón (3n-1), donde n es un número entero que da cuenta de la posible ausencia de tetraedros dispuestos en la posición de puente en la estructura.

- 15 20 La incorporación de materiales adicionales para mejorar la características de estos materiales obtenidos a partir del cemento es un campo de gran interés ya que se de esta forma se mejorar características críticas de los mismos y se amplían y mejorar sus aplicaciones.

La incorporación de nanopartículas en materiales de construcción de base cemento como son los morteros y hormigones se ha mostrado como procedimiento interesante por su mejora de las capacidades resistentes y/o por la aportación de propiedades funcionales. De esta forma se incorporan las diferentes clases de nanopartículas existentes para aumentar las propiedades mecánicas o conseguir nuevas prestaciones como son: hidrofobicidad, fotocatalisis, apantallamiento electromagnético, carácter bactericida o fungicida, etc.

- 25 30 35 En este sentido esta descrito que la adición de nanopartículas de grafeno en forma de nanoplaquetas produce una restricción a la penetración del CO₂ (WO2015084438 A1). La principal limitación en la preparación de los materiales es el elevado requerimiento de aditivos orgánicos para su procesamiento dado que presentan problemas de trabajabilidad. (WO2015084438 A1 y KR20150036928 A). Una fuerte limitación en el empleo de nanomateriales para materiales cementíceos es que implica una mayor complejidad en su ejecución al requerir personal especializado y equipos de protección individual que no son habituales en el sector de la construcción.

- 40 45 La incorporación de nanopartículas de aluminio, alúmina, dióxido de titanio, óxido de indio-estaño, óxido de estaño dopado con aluminio particulares, o de óxido de zinc con un tamaño por debajo del visible, menor de 150 nm, en la capa de mortero de recubrimiento en un hormigón proporciona propiedades reflectantes en el rango de infrarrojos (DE102012105226 A1). Las limitaciones del método están relacionadas con la incorporación de poliuretano en el recubrimiento y el posterior rociado de nanopartículas mediante proyección o infiltración que hacen un proceso complejo y de elevado coste en la puesta en servicio. Otros procesos de incorporación de nanopartículas consisten en el empleo de suspensiones acuosas con agentes de acoplamiento tipo silano para conseguir efectos hidrófobos una vez se aplican sobre los morteros u hormigones (CN103275616 A). El empleo de procesos de endurecimiento mediante tratamientos en autoclave o semi-autoclave que mejoran la resistencia a los ácidos si se emplean nanopartículas de aerosoles de sílice en emulsiones de agua-aceite con carbonato de sodio en morteros que recubren partes metálicas se describe en UA56379 U.

- 50 Por otro lado no está contemplada la durabilidad de los recubrimientos incorporando nanopartículas aplicadas sobre morteros u hormigones dado que se encuentra limitada por la propia ubicación superficial de las nanopartículas.

- La adición de 1-3 % en peso de nanosílice a un cemento PORTLAND SAUDI TYPE-G permite su empleo en los pozos de petróleo a altas temperaturas (290°F que equivalen a 143°C) y alta presión (ca. 55-62 MPas) (US2014332217 A1). El método de preparación requiere el uso de alta cizalla hasta 12000 rpm para dispersar las partículas de nanosílice. En un procedimiento de incorporación de hasta un 20% de nanotubos inorgánicos basados en silicoaluminatos se requieren dispersiones acuosas previas para su incorporación en las composiciones cementíceas (AU2013323327 A1). Otros procesos implican el empleo de dispersantes en disoluciones de acuosas para pre-dispersar las nanopartículas (CN103664028 A) (RU2474544 C1).
- La mejora en propiedades sin embargo resulta en parte limitada por la dificultad en los procesos de dispersión de las nanopartículas. La adición de nanopartículas de bohemita entre 2 nm y 80 nm conjuntamente con óxido de silicio, óxido de calcio y óxido de magnesio en un porcentaje de hasta el 25% para aumentar la resistencias a la compresión de morteros hasta <73 MPas con tan solo 0,75 % en peso de nanopartículas de alúmina (US2014224156 A1).
- La solicitud WO2010010220 hace alusión a la dispersión en seco de nanopartículas sobre micropartículas sin embargo, no sugiere la necesidad de realizar una etapa previa de acondicionamiento antes de la dispersión, pues en los ejemplos descritos en WO2010010220 no se lleva a cabo un acondicionamiento previo
- Una mejora de las propiedades estructurales hasta valores de cementos tipo 72,5-82,5 requiere procesos de activación mecano-química del cemento Portland por medio de molturación hasta alcanzar valores de superficie específica de 300-900 m²/kg y la incorporación de aditivos poliméricos (WO2014148944 A1). Estos métodos precisan un consumo elevado de energía y provocan un aumento del volumen del material que además resulta difícil de almacenar y manipular debido a su alta reactividad. La incorporación de glicerina favorece la nucleación de cristales basados en silicato de calcio con una reducción de su tamaño para una mejora de su resistencia mecánica y permite el empleo de altas presiones para su compactación en aplicaciones de pozos de petróleo (EP2695850 A1). Sin embargo, una limitación del estado de la técnica es que la presencia de un mayor volumen de cristales fragiliza el material, en particular cuando se producen las transformaciones de hidratación como ocurre con las fases de etringita que evolucionan durante el fraguado a monosulfoaluminato de calcio y cuya posterior hidratación provoca degradación acelerada del material.
- La impermeabilización de morteros se alcanza con nanopartículas de sílice hasta el 10% en peso y entre 5-2% en peso de aditivos empleando procesos de mezclado con velocidades de 1440 rpm y tiempos de 45 minutos (CN102718446 A). Las nanopartículas permiten la disminución de la permeabilidad al asumir que se localizan en los intersticios de las partículas de cementos y árido (CN102378743 A) y favorecen preferentemente la formación de fase etringita durante el fraguado (DE102012105226 A1). La aparición de etringita puede ser limitante para la durabilidad de los morteros si se produce su transformación a fases con cambio de volumen. Las limitaciones de estos procesos sin embargo se reivindican para partículas entre 0,1 a 1 mm. En el estado de la técnica, no está demostrada inequívocamente la ubicación de las nanopartículas en las mezclas cementíceas y en menor grado en los composites finales debida a la complejidad de los morteros y hormigones. En el estado de la técnica los procesos de incorporación de nanopartículas en composiciones cementíceas no están estandarizados y resultan insuficientes para alcanzar las propiedades de resistencia mecánica e impermeabilización requeridas para productos de larga durabilidad, en particular para áridos de mayor tamaño como en el caso de hormigones.
- En las últimas décadas, numerosos investigadores han empleado distintos tipos de adiciones en el cemento Portland buscando con ellas modificar la porosidad, la morfología, la composición y la nanoestructura de los geles C-S-H, con el fin de mejorar las propiedades durables y resistentes del cemento de partida.
- En las dos últimas décadas, se han preparado y estudiado materiales base cemento con adiciones de nano y microsílice, obteniéndose grandes mejoras respecto al cemento Portland ordinario. Dichas mejoras han podido relacionarse con aspectos concernientes a la composición y aspectos estructurales de los geles C-S-H, para cuyo estudio resultan de gran interés las técnicas Resonancia magnética nuclear de Silicio 29, ²⁹Si-MAS-RMN, y microscopía electrónica de barrido, SEM. Gaitero y col. estudiaron pastas de cemento con adiciones de nanosílice y constataron, mediante ²⁹Si-MAS-RMN, que

- éstas conducían a mayores grados de hidratación y mayores longitudes de cadena de silicatos del gel C-S-H que la pasta de cemento Portland ordinario que emplearon como referencia (Gaitero, J.J., Campillo, I., Guerrero, A., “Reduction of the calcium leaching rate of cement paste addition of silica nanoparticles” *Cem. Concr. Res.*, 2008: 38, pp. 1112-1118). Dos años después, Mondal y col. también
- 5 constataron este hecho al comparar muestras con adiciones de micro- y nanosílice. Además observaron que las muestras con nanosílice mejoraban sustancialmente las propiedades durables del cemento Portland ordinario (Mondal, P., Shah, S.P., Marks, L.D., Gaitero, J.J., “Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete” *Journal of the Transportation Research Board*, 2010: 2141, pp. 6-9).
- 10 Se observó como la adición de nano- y microsílice provoca un aumento de la densidad y compacidad de los geles C-S-H, además de modificar su morfología. También se observaron descensos en la cantidad, tamaño y cristalinidad de la portlandita, y refinamiento de la estructura porosa. Cuando la adición empleada es microsílice son necesarios porcentajes cercanos al 10% para que se produzcan
- 15 mejoras notables en el comportamiento mecánico de los materiales respecto a las referencias empleadas, del orden de un 30% de aumento en los valores de resistencia a compresión (los valores obtenidos dependerán de la dosificaciones empleadas) (Nazari, A., Riahi, S., “The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete” *Comp. B.*, 2011: 42, pp. 570-578). Sin embargo, la incorporación de nanosílice permite incrementar los valores de dicho parámetro hasta el 60 % siendo suficientes porcentajes de adición menores.
- 20 La incorporación a hormigones, con relación árido/cemento de 0,3, de hasta un 10% en peso de microsílice modifica significativamente la estructura porosa (descenso de un 28% de la porosidad total), respecto de la muestra de referencia a edades de curado relativamente bajas, siendo menos importantes las mejoras para 90 días de curado (Poon, C.S., Kou, S.C., Lam, L., “Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete” *Cons. Build. Mater.*, 2006: 20, pp. 858-865). Con objeto de incrementar la actividad puzolánica y conseguir
- 25 mejorar en mayor medida la estructura porosa y la durabilidad, actualmente se están empleando las adiciones de nanosílice, poniéndose de manifiesto que su uso conduce a mayores mejoras que el de la microsílice. Por ejemplo, la incorporación de un 5% de nanosílice permite aumentar la resistividad eléctrica en un 30% y en un 50% la resistencia a la penetración de cloruros, a los 7 días de curado (Madani, H., Bagheri, A., Parhizkar, T., Raisghasemi, A., “Chloride penetration and electrical resistivity of concretes containing nanosilica hydrosols with different specific surface areas” *Cem. Concr. Comp.*, 2014: 53, pp. 18-24). Por otra parte, se ha descrito que la disposición de un 5% de nanosílice en morteros se traduce en un aumento del 70% de la resistividad y disminución del 80% en el coeficiente
- 30 de migración de cloruros (Zahedi, M., Ramezaniapour, A.A., Ramezaniapour, A.M., “Evaluation of the mechanical properties and durability cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration” *Cons. Build. Mater.*, 2015: 78, pp. 354-361).
- 35 La efectividad del uso de las nanopartículas de sílice en la mejora de las propiedades de los hormigones y los morteros depende de muchos factores como son: las proporciones empleadas, si se añaden de forma adicional o sustitutiva de alguno de los componentes, de la etapa de incorporación, el tipo de mezclado, el proceso de preparación previo, el estado de aglomeración, el tamaño y su estructura, etc.
- 40 Como ejemplo de las dificultades en la estandarización de los métodos de preparación de materiales cementíceos que incorporan nanopartículas, es común una falta de claridad cuando se describe en ocasiones que se realiza una dispersión “in dry state” (“en estado seco”), pero sin alusión a un acondicionamiento térmico previo. En el estado de la técnica es habitual referirse al estado seco, calculado como el peso del material en ausencia de humedad, para formular la dosificación de los materiales, pero por cuestiones prácticas los materiales en grandes volúmenes no se someten a procesos de secado previos por coste económico ya que se adiciona agua como una etapa necesaria
- 45 en la obtención de los morteros y/o hormigones a partir de cemento. Los sólidos inorgánicos “en estado seco” presentan una proporción de agua absorbida que depende de la humedad relativa del aire, la temperatura, presión atmosférica, naturaleza de la superficie del sólido y superficie específica. Es de esperar que en un trabajo científico sobre esta tecnología se explique de modo explícito si existe ausencia completa de humedad dado que implica una complicación añadida en la manipulación del material pulverulento. Los materiales completamente secos son más volátiles al aumentar su carga
- 50

electroestática y presentan además riesgos de explosión. En el caso de nanopartículas estos efectos se ven magnificados.

Además de las propiedades de los materiales obtenidos, el coste es otro de los factores críticos en el campo de la construcción. Cuantos más pasos de preparación tengan estos morteros y hormigones, más costoso será fabricarlo y así se aumenta tanto la complejidad en la producción de materiales como el coste de los mismos. En general todas las mejoras se centran en conseguir una mejora porcentual de las propiedades que en ningún caso permitiría aumentar más del doble la vida útil del material cementíceo. Para conseguir efectos de mejora se requieren composiciones fuertemente aditivadas muy complejas y costosas. Por tanto se precisa de materiales que aumenten significativamente la vida útil de los materiales de forma efectiva y empleado metodologías sencillas y económicas.

Además, un caso particular de las limitaciones del estado de la técnica para el aumento de la durabilidad es la formación de productos expansivos a partir de las fases hidratadas. En concreto, la evolución de la primera etringita formada (etringita primaria) hacia monosulfoaluminato de calcio deja abierta la posibilidad a la reacción con sulfatos externos y formación posterior de fase de etringita (etringita secundaria), generando incrementos muy significativos de volumen en estado endurecido, produciendo tensiones internas importantes y fisuración. Este efecto causa un deterioro importante de las propiedades mecánicas y durables de los materiales cementíceos, reduciendo significativamente su vida en servicio. En el estado de la técnica este proceso se intenta controlar mediante el empleo de cementos con bajo contenido en aluminatos y/o el empleo de adiciones como escorias o cenizas volantes. La limitación de aluminatos en los cementos complica el proceso de fabricación de los mismos y limita algunas de las características del material. En el caso de las adiciones su uso está actualmente limitado por la reducción de disponibilidad.

Por lo tanto es necesario conseguir composites cementíceos para la mejora que las características de los morteros y hormigones donde:

- se efectúe la incorporación eficaz de las nanopartículas y/o micropartículas en los procesos de preparación de morteros y de hormigones. Concretamente en las nanopartículas su dimensión nanométrica provoca la emisión difusa de nanopartículas que por un lado impide su control y por otro genera problemas medioambientales. Su reducida dimensión implica una elevada volatilidad dado que provoca la presencia de nubes de nanopartículas de difícil control. Adicionalmente, la elevada superficie específica de las nanopartículas provoca un estado de aglomeración de las mismas que hasta la fecha solo se soluciona parcialmente mediante la dispersión en suspensiones líquidas, por ejemplo acuosas. El empleo de nanopartículas implica generalmente el uso de aditivos químicos de tipo polimérico que mejoran la reología para asegurar la trabajabilidad necesaria en este tipo de material
- Se simplifique el número de operaciones unitarias y componentes para optimizar los costes. El elevado precio de las nanopartículas, su baja efectividad por la aglomeración y la complejidad de manipulación implican un elevado número de operaciones unitarias requerido para su empleo. La complejidad en el uso implica procesos que aumentan el coste final y por tanto restringe su uso para aplicaciones muy específicas.
- Se disminuyan los riesgos de manipulación de nanomateriales. La elevada reactividad de las nanopartículas supone un potencial peligro para su empleo, dada la ausencia contrastada de estudios de nano-toxicología, que implican restricciones en su manipulación como el empleo de equipos de protección individual que no son habituales en los sectores de construcción al que van destinados los morteros y hormigones. Se mejore la durabilidad de los materiales resultantes. No se ha demostrado que se puedan emplear métodos sencillos de uso de las nanopartículas para la generación de materiales cementíceos, en particular para la utilización en aplicaciones que requieran periodos de vida útil superiores a 100 años. Para este caso es necesaria una larga durabilidad de los materiales, que redunde en una mayor sostenibilidad de los procesos constructivos. La principal limitación de durabilidad es la conectividad y tamaño de la red porosa, a través de la cual acceden los agresivos externos que afectan a la matriz cementícea y al acero embebido en el hormigón estructural. Históricamente, las adiciones se

han utilizado para refinar la estructura porosa. Sin embargo, actualmente, el necesario aumento de vida útil de las estructuras demandado por los requerimientos técnicos en busca de una mayor sostenibilidad hace necesarios materiales cementíceos con mejoras significativas en este aspecto.

5

Definiciones

Para mayor claridad se introducen algunas definiciones:

10 - “cemento” se refiere una mezcla de silicatos y aluminatos de calcio, obtenidos a través del cocido de calcáreo, arcilla y arena. El material obtenido, molido muy finamente, una vez que se mezcla con agua se hidrata y solidifica progresivamente. Los cementos pueden ser de origen arcilloso y obtenidos a partir de arcilla y piedra caliza; o de origen puzolánico. Se trata de productos industriales que tienen diferentes nomenclaturas de acuerdo con las normas nacionales de empleo.

- “partículas de cemento” o “micropartículas de cemento” se refiere al cemento en forma de polvo con tamaños comprendidos entre 1 μm y 500 μm .

15 - “composite cementíceo o cementício” se define como una mezcla de materiales que contienen partículas de cemento y que reaccionan hidráulicamente en presencia de agua.

- “nanopartículas de sílice” se definen cuando al menos el 50% de las partículas de sílice poseen un tamaño inferior a 100nm.

20 - “microsílice” y “micropartículas de sílice” se usan indistintamente, y se refiere a un material de sílice en estado aglomerado que comprende nanopartículas de sílice y que en su transporte y manipulación se comporta como un material micrométrico debido a su estado de aglomeración.

25 En la presente invención se usará la expresión “nanopartículas de sílice” para referirnos a partículas de sílice con al menos un 50% de partículas con un tamaño inferior a 100 nm que se encuentran formando aglomerados fuertemente cohesionados definidos como micropartículas de sílice, o microsíllice, o microsilica, o bien que se encuentren formando aglomerados poco cohesionados definidos como a nanosílice, o humo de sílice - silica fume - . En otras palabras, tanto si hablamos de:

- partículas de sílice de dimensiones del orden de nanómetros dispersas – que serían nanopartículas propiamente dichas –, como si hablamos de

30 - micropartículas de sílice – que serían nanopartículas aglomeradas y por tanto en forma de partículas que pueden ser de dimensiones micrométricas –

nos referiremos a ellas como “nanopartículas de sílice”.

- “superplastificante” y “superfluidificante” se usan indistintamente.

35 - “dispersión” se refiere al esparcimiento de una sustancia en el seno de otra que es mucho más abundante que la primera. El término dispersión en química se refiere a una dispersión coloidal es un sistema fisicoquímico formado por dos o más fases: una continua, normalmente fluida, y otra dispersa en forma de partículas generalmente sólidas, de entre 5 y 200 nm. En el estado de la técnica el término dispersión no establece un parámetro para determinar el grado de dispersión, tal y como ocurre en matemáticas, donde se refiere al grado de distanciamiento de un conjunto de valores respecto a su valor medio. En el estado de la técnica el término dispersión en seco se refiere a una dispersión de partículas sólidas, de entre 5 y 200nm, en otras partículas sólidas, mayores de 100nm. Si las nanopartículas representan la fase dispersa, el estado de la técnica así mismo emplea al término “nanodispersión”.

45 - Material “en seco” o “en estado seco” se refiere un material que no contiene agua añadida. El contenido de agua en un material sólido se determina como la cantidad de agua que contiene el sólido referido al sólido húmedo (sólido seco más agua). Material “sin agua absorbida” se refiere a un material en seco que no está en equilibrio con la presión parcial del vapor del agua contenido en el aire y que tiene maximizada la capacidad de absorción de vapor de agua. Cuando una sustancia se expone al aire (no saturado) comenzará a evaporarse o condensarse agua en él hasta que las presiones parciales del vapor de agua contenido en el aire y del líquido contenido en el sólido se igualen. Para

una temperatura dada, la humedad en equilibrio del sólido dependerá, por tanto, de la humedad relativa que tenga el aire.

- "Durabilidad" del hormigón refiere a la capacidad del hormigón para resistir la acción intemperie, ataque químico, y la abrasión manteniendo al mismo tiempo sus propiedades de ingeniería deseadas.
- 5 Diferentes hormigones requieren diferentes grados de durabilidad dependiendo del entorno de la exposición y propiedades deseadas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10 La presente invención refiere a un nuevo composite cementíceo y a un nuevo tipo de materiales cementíceos del tipo morteros y hormigones con larga vida en servicio que comprenden cristales submicrónicos de etringita y portlandita tras el periodo de curado del material. Dichos cristales presentan dimensiones submicrónicas en al menos una de sus dimensiones, <300 nm, preferentemente <200 nm, y más preferentemente de <100 nm y más preferentemente aún de <50 nm , y permanecen estables a los 28 días de curado del material, y más preferentemente a los 90 días de curado del material.

15 En esta invención se han empleado, en los ejemplos, dos adiciones para la formación de composites cementíceos:

a) Microsilíce: este compuesto se genera como subproducto durante la reducción de cuarzo de elevada pureza con carbón en hornos de arco eléctrico para la obtención de silicio y ferrosilicio. Se compone esencialmente de sílice no cristalina con una elevada superficie específica comparada con la que presenta el cemento Portland. El tamaño promedio de partícula es micrométrico y se corresponde con aglomerados de nanopartículas de sílice. Al menos el 50% de las partículas son de tamaño inferior a 100 nm y contiene partículas de sílice de hasta 1000nm. El estado de aglomeración es tal que la presencia de partículas o nanopartículas de sílice fuera de los aglomerados es poco significativa.

b). Nanosilíce o humo de sílice: se trata de una forma sintética de dióxido de silicio caracterizada por la dimensión nanométrica de sus partículas. El material está aglomerado pero los aglomerados están poco cohesionados y con diferentes tamaños de aglomerados que abarcan desde tamaños nanométricos hasta micrométricos.

30 El fenómeno físico que tiene lugar en la presente invención es la dispersión y anclaje de nanopartículas de óxidos de diferente naturaleza sobre micropartículas cementosas formando composites cementíceos. Este proceso de dispersión tiene lugar por el establecimiento de fuerzas de interacción entre la superficie de las partículas involucradas como las fuerzas de Van der Waals, son las fuerzas atractivas o repulsivas entre moléculas (o entre partes de una misma molécula) distintas a aquellas debidas a un enlace intramolecular (enlace iónico, enlace metálico y enlace covalente de tipo reticular) o a la interacción electrostática de iones con otros o con moléculas neutras. Las fuerzas de Van der Waals incluyen: fuerza entre dos dipolos permanentes (interacción dipolo-dipolo o fuerzas de Keesom); fuerza entre un dipolo permanente y un dipolo inducido (fuerzas de Debye); o Fuerza entre dos dipolos inducidos instantáneamente (fuerzas de dispersión de London). En el proceso de dispersión las interacciones de proximidad entre las superficies de las nanopartículas y las micropartículas proporcionan una modificación de sus características superficiales que permiten el anclaje de las nanopartículas sobre la superficie de la micropartículas y el composite resultante presenta una mejora en las propiedades funcionales.

45 Los óxidos presentan diferencias en la adsorción de grupos OH⁻ procedentes de la disociación de moléculas de agua adsorbidas en los sitios disponibles de la superficie de las partículas. Esta característica de adsorción de grupos OH⁻ está definida como la basicidad de la superficie e indica cuantitativamente la capacidad de ceder electrones de los iones oxígeno, O₂⁻, y la adsorción de OH⁻ en la superficie del óxido. La capacidad de absorción de grupos OH⁻ en la superficie de los óxidos se aumenta con la reducción del tamaño de partícula y produce un aumento de la carga electroestática de esas partículas. Cuando se produce una saturación de H₂O en la atmosfera se forman moléculas de agua en la superficie de las partículas que contribuyen a la neutralización de la carga.

- La invención contempla un proceso de secado previo de las nanopartículas de sílice (cuando se hace referencia a “nanopartículas de sílice” se están mencionando tanto la nanosílice como la microsílice – nanopartículas aglomeradas, como se ha explicado en la sección de “definiciones”) para maximizar carga electrostática de las nanopartículas y favorecer las interacciones de van der Waals con las superficies de las partículas de cemento. De esta forma se produce la repulsión entre las nanopartículas de sílice y el anclaje de estas en las partículas de cemento, formándose así la dispersión de las partículas de sílice. El anclaje de las nanopartículas de sílice sobre la superficie de las micropartículas de cemento está favorecido por la compensación de carga entre las micro y nanopartículas. De esta forma la capacidad de absorción de humedad del composite así formado se ve modificada.
- 5
- 10 La invención contempla un procedimiento de obtención de composites cementíceos que comprende la dispersión en seco de nanopartículas de sílice secas, a una humedad menor del 0,3% en peso respecto al peso total, preferentemente menor del 0,2%, más preferentemente a una humedad menor del 0,1% y más preferentemente aún a una humedad menor del 0,05% en peso respecto al peso total, sobre las partículas de cemento. Esta dispersión permite la disposición jerárquica de las partículas donde las nanopartículas que presentan una menor proporción se encuentran dispersas en la superficie de las micropartículas de cemento que se encuentran en mayor proporción. El tamaño micrométrico de las
- 15
- partículas de cemento define la superficie disponible para alojar las nanopartículas. Esta mezcla se emplea como un cemento convencional con buena trabajabilidad en la preparación de morteros y hormigones, que se refiere a la facilidad con la que un operario puede manejar la mezcla y que se determina con el grado de fluidez. El grado de fluidez se ha medido con el cono de Abrams y está reflejado en la Tabla 8.
- 20

Se propone el uso de esta mezcla, composite cementíceo, para morteros y hormigones con propiedades de larga vida en servicio con una durabilidad y elevada resistencia a agentes mediambientales.

- 25 La presente invención se refiere en primer lugar a un procedimiento para preparar un composite cementíceo que comprende:
- 1) una primera etapa de acondicionamiento de nanopartículas de sílice, seleccionadas entre microsílice, nanosílice y mezcla de ambas, en la que se calientan a una temperatura entre 85-235°C, preferentemente entre 130 y 230 °C, más preferentemente entre 90 y 140°C, y de manera más preferente aún entre 95 y 110°C durante un intervalo de tiempo suficiente para conseguir un porcentaje de humedad máximo del 0,3 % respecto al peso total del material resultante de esta primera etapa,
 - 30 2) una etapa de dispersión en seco en la que las partículas acondicionadas según la etapa 1) se dispersan sobre cemento y en la que se usan bolas inertes de molienda,
 - 3) una etapa de acondicionamiento del composite cementíceo obtenido en la etapa 2), en la que se separan las bolas de molienda utilizadas en la preparación del composite cementíceo mediante, por ejemplo, un tamiz.
- 35

- El tiempo de acondicionamiento de las nanopartículas de sílice depende de la temperatura elegida y de la cantidad de nanopartículas, o sea, del volumen del material disponible. El tiempo será por lo tanto el necesario para obtener un porcentaje de humedad máximo menor del 0,3% en peso respecto al peso total del material resultante de dicha primera etapa, preferentemente menor del 0,2%, más preferentemente a una humedad menor del 0,1% y más preferentemente aún a una humedad menor del 0,05%, sobre las partículas de cemento.
- 40

Según realizaciones concretas del procedimiento, este comprende:

- 45 1) una primera etapa de acondicionamiento de nanopartículas de sílice, en la que se calientan a una temperatura entre 85-235°C, preferentemente entre 130 y 230 °C, más preferentemente entre 90 y 140°C, y de manera más preferente aún entre 95 y 110°C durante el tiempo necesario para obtener un porcentaje de humedad máximo del 0,05 % respecto al peso total del material resultante,
- 50 2) una etapa de dispersión en seco, en la que las nanopartículas de sílice acondicionadas según la etapa 1) se dispersan sobre cemento y en la que se usan bolas inertes de molienda de zircona estabilizada con ytria de 2 mm de diámetro,

- 3) una etapa de acondicionamiento del composite cementíceo obtenido en la etapa 2), en la que se separan las bolas de molienda utilizadas del composite cementíceo obtenido empleando, por ejemplo, un tamiz con luz de malla de 500 μm .
- 5 Las nanopartículas de sílice – como se han definido anteriormente en la sección “definiciones” - según la invención pueden tener un tamaño medio de entre 0,08 y 20 μm , preferentemente entre 0,1 y 18 μm , más preferentemente entre 0,2 y 15,0 μm . Las partículas de nanosílice pueden tener un tamaño medio comprendido entre 0,08 y 0,4 μm , preferentemente entre 0,2 y 0,3 μm . Las partículas de microsílice pueden tener un tamaño medio comprendido entre 10 y 18 μm , preferentemente entre 12 y 15 μm .
- 10 Las nanopartículas de sílice – como se han definido anteriormente en la sección “definiciones” - según la invención pueden tener una superficie específica BET de entre 15 y 220 m^2/g , preferentemente entre 20 y 210 m^2/g , más preferentemente entre 23 y 200 m^2/g . Las partículas de nanosílice pueden tener una superficie específica BET comprendida entre 15 y 25 m^2/g , preferentemente entre 20 y 23 m^2/g . Las partículas de microsílice pueden tener una superficie específica BET comprendida entre 160 y 220 m^2/g , preferentemente entre 18 y 200 m^2/g .
- 15 Según realizaciones concretas del procedimiento, la etapa 1) de acondicionamiento de las materias primas comprende calentar nanopartículas de sílice, a una temperatura entre 100-200°C durante un periodo de, por ejemplo, entre 22 y 26 horas.
- Según realizaciones concretas adicionales del procedimiento en la primera etapa las partículas se calientan entre 100 y 140°C, durante un intervalo de tiempo, por ejemplo, entre 23 y 25 horas.
- 20 La finalidad de esta etapa primera del procedimiento es conseguir un óptimo calentamiento de la muestra en polvo de forma que se elimine la humedad adsorbida. Por ello, cualquier sistema de calefacción que cumpla esta condición se podría emplear. El equipamiento para realizar esta etapa puede ser, por ejemplo, una estufa de desecación, tal como una estufa de desecación por aire forzado horizontal de *Labopolis Instruments*. Se puede usar también cualquier dispositivo o equipo que permita realizar secado por microondas en continuo o secado en horno de infrarrojos.
- 25 En la primera etapa se pueden calentar las nanopartículas siguiendo rampas de entre 1°C y 100°C/min, preferentemente entre 3°C y 50°C/min.
- Según realizaciones concretas del procedimiento, en la primera etapa se obtienen nanopartículas con un porcentaje de humedad menor del 0,3% en peso respecto al peso total, preferentemente menor del 0,2%, más preferentemente a una humedad menor del 0,1% y más preferentemente aún a una humedad menor del 0,05% en peso respecto al peso total, sobre las partículas de cemento,.
- 30 Posteriormente, una vez obtenido, la capacidad de absorción de humedad de las nanopartículas que están ancladas se ve modificada porque se han compensado las cargas superficiales, afectando así mismo a la superficie de las partículas de cemento. Por lo tanto la humedad no tiene el mismo efecto sobre el composite una vez obtenido que sobre los componentes individuales del mismo.
- 35 En la etapa 2) del procedimiento las nanopartículas de sílice y el cemento pueden estar en una proporción en peso variable, por ejemplo de entre 85 y 99,5% de cemento y entre 15 y 0,5 % de partículas. Este proceso de dispersión de las partículas sobre el cemento está asistido por bolas de molienda inertes que pueden ser de diámetro variable, y cuya función es favorecer la transferencia de energía entre las partículas.
- 40 Según realizaciones particulares de la invención, en la etapa 2) de dispersión en seco, la cantidad adecuada de materias primas – cemento y nanopartículas de sílice (seleccionadas entre microsílice, nanosílice y mezclas de ellas) - necesarias para formar el composite, previamente acondicionadas las partículas según la etapa 1), se introducen en un mezclador bicónico de agitación donde unas partículas impactan con otras. Los impactos que se producen entre las partículas en ausencia de agua absorbida son los que proporcionan la energía necesaria para establecer las interacciones de corto alcance entre las partículas de cemento que constituyen las partículas soporte, que son las de cemento, y las nanopartículas para que estas queden dispersas y ancladas en las de mayor tamaño.
- 45 El equipamiento para realizar la etapa 2) de dispersión puede ser por ejemplo, un mezclador tal como una amasadora o mezcladora de hormigón, mezclador de polvo en V, de tambor, de caída libre,
- 50

ES 2 610 511 B2

mezcladora intensiva tipo Eirich o un mezclador bicónico BC-100-CA de la casa *LLeal* con 65 L de capacidad útil.

5 Como bolas de molienda se pueden emplear otro tipo de microbolas como son microbolas de Zircón ($ZrSiO_4$) o microbolas de acero, o mezclas de ellas. Los tamaños de las microbolas o bolas de molienda pueden variar entre bolas de 1 mm a bolas de 100 mm. Se puede emplear así mismo una mezcla de tamaños. Las bolas de molienda empleadas son, según realizaciones particulares, microbolas de 2 mm de diámetro de YTZ (circona estabilizada con Ytria).

En función del tipo de mezclador y de la carga del mezclador el tiempo de agitación en la etapa 2) puede variar, por ejemplo entre 0,2 y 4 horas, preferentemente una hora.

10 Una característica del proceso de dispersión en seco es que se produce un calentamiento de la mezcla de partículas de cemento y nanopartículas de sílice como consecuencia de la transferencia de energía. En este calentamiento se alcanza un incremento de temperatura entre 40-80°C.

15 La etapa 3) de acondicionamiento del producto obtenido en la etapa 2) asegura que el producto terminado no se contamine con las bolas de molienda y suelta los posibles aglomerados que hayan podido formarse debido a la agitación de los materiales en el molino.

La duración de esta etapa dependerá del tipo de tamiz y la cantidad de material resultante de la etapa 2). Es un proceso muy dependiente de las dimensiones de ambos.

20 Un ejemplo de dispositivo para realizar la etapa 3) en la que se separan las bolas de molienda del composite cementíceo es mediante un vibrotamiz de malla de luz controlado e inerte. De forma preferente el tamiz empleado posee una luz de malla de $\frac{1}{4}$ el diámetro de las bolas de molienda. En una realización preferente que emplea bolas de 2 mm de diámetro se emplea un tamiz con luz de malla de 500 μ m.

Otro ejemplo de equipamiento para realizar la etapa 3) es una tamizadora, tal como una tamizadora circular para clasificación de productos sólidos de *Labopolis Instruments*.

25 La presente invención se refiere también a un composite cementíceo que se obtiene según el procedimiento definido anteriormente, que comprende

- partículas de cemento y

- nanopartículas de sílice con una proporción total de nanopartículas de sílice 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento.

30 El composite cementíceo de la presente invención está caracterizado porque las nanopartículas de sílice se encuentran dispersas en las partículas de cemento.

El composite cementíceo según la invención puede tener proporciones variables de microsílíce y de nanosílíce, por ejemplo, según realizaciones particulares puede estar seleccionado entre:

35 - un composite que tiene un 8% de microsílíce y un 2 % de nanosílíce, y

- un composite que tiene un 10 % de microsílíce y 0% de nanosílíce.

40 En el composite cementíceo de la invención el cemento se selecciona entre los tipos de cemento habituales producidos industrialmente tales como cemento portland, cemento portland férrico, cemento blanco, cemento puzolánico, cemento aluminoso, cementos especiales y mezclas de cementos, y según realizaciones concretas el cemento preferente es cemento Portland tipo CEM I 52,5 R.

45 La presente invención se refiere también a un material derivado de cemento en forma, por ejemplo, de mortero u hormigón obtenido a partir del composite cementíceo definido anteriormente que comprende etringita y portlandita en forma de cristales de dimensiones submicrónicas a los 28 días

de curado, estando caracterizada la etringita por ser etringita primaria y presenta una proporción de al menos 1% en peso respecto al peso total del material derivado de cemento.

5 El porcentaje de etringita en el material a los 28 días de curado es de al menos 1% en peso, preferentemente de al menos 1,5% en peso, y más preferentemente de al menos 2% en peso respecto al peso total de composite. El porcentaje de etringita primaria en el material a los 90 días de curado es de al menos 1% en peso.

10 Para determinar el porcentaje de etringita se realizó un cálculo del contenido semicuantitativo de etringita, definido por las siglas AFt, en las muestras (indicado bajo cada difractograma en porcentaje), estimado a partir de las intensidades relativas de los máximos de difracción más intensos. Los máximos de AFt se señalan en los difractogramas con la letra E.

El tamaño de los cristales de etringita de dimensiones submicrónicas significa de menos de 300 nm, preferentemente <200 nm, y más preferentemente de <100 nm y más preferentemente aún de <50 nm, en al menos una de sus dimensiones.

Este material derivado de cemento es según realizaciones particulares, mortero u hormigón.

15 Según realizaciones particulares el material derivado de cemento es mortero y tiene una resistencia a la compresión a los 7 días de al menos 77 MPa y una resistencia a la compresión a los 28 días de al menos 90 MPa, una resistividad eléctrica a los 7 días de curado de 23,1 5,4 kΩ.cm y a los 28 días de 32,2 kΩ.cm, y un coeficiente de migración de cloruros a los 28 días de $2,4 \cdot 10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{s}$.

20 Según realizaciones particulares adicionales el material derivado de cemento es un hormigón que tiene una resistencia a la compresión a los 7 días de al menos 52 MPa y una resistencia a la compresión a los 28 días de al menos 60 MPa, una resistividad eléctrica a los 7 días de curado de 4 kΩ.cm y a los 28 días de 20,5 kΩ.cm, y un coeficiente máximo de migración de cloruros a los 28 días de $0,7 \times 10^{-12} \cdot \text{m}^2/\text{s}$

25 La presente invención se refiere además a un método para la preparación del material derivado de cemento definido anteriormente, preferentemente mortero u hormigón, que comprende:

1 - obtención de un composite cementíceo descrito anteriormente, que comprende:

- cemento y

30 - nanopartículas de sílice en una proporción total de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento,

2 - mezclar el composite cementíceo obtenido con

- al menos un árido,

- agua

- y componentes adicionales necesarios para obtener un derivado de cemento.

35 La elaboración de los hormigones se realiza siguiendo un procedimiento normalizado como es el descrito en la norma (UNE-EN 12390-2, 2009). Hay diferentes métodos de obtención y composiciones, pero se ha usado el método normalizado para poder tener datos que sean comparativos. En la tecnología sobre cementos un experto entiende que a partir de los datos según norma se pueden modificar los procesos de obtención según la necesidad de la aplicación concreta.

40 Hay diferentes normas en cada país aunque son muy similares.

Así, según realizaciones preferidas el método para la preparación del material derivado de cemento comprende:

a) obtención de un composite cementíceo descrito anteriormente que comprende:

45 - cemento y

- nanopartículas de sílice en una proporción total de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento, y un porcentaje de humedad residual inferior al 1% en peso respecto al peso total, preferentemente inferior al 0,5 % en peso respecto al peso total, y

5 b) mezclar el composite cementiceo obtenido con

- al menos un árido,
- agua
- y componentes adicionales necesarios para obtener hormigón,

c) realizar las operaciones según el procedimiento normalizado para obtener hormigón.

10

La fabricación de probetas de mortero se realiza siguiendo el procedimiento descrito en la norma (UNE-EN 196-1, 2005) a excepción de la compactación de las muestras para las cuales se emplearon 90 golpes. El árido empleado para la fabricación de las probetas de mortero se corresponde con una arena normalizada CEN cumpliendo las especificaciones de la norma (UNE-EN 196-1 2005).

15

Así, según realizaciones preferidas adicionales el método para la preparación del material derivado de cemento comprende:

a) obtención de un composite cementíceo descrito anteriormente que comprende:

- cemento y

20

- nanopartículas de sílice en una proporción total de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento, y un porcentaje de humedad residual inferior al 1% en peso respecto al peso total, preferentemente inferior al 0,5 % en peso respecto al peso total, y

b) mezclar el composite cementíceo obtenido con

25

- al menos un árido,
- agua
- y componentes adicionales necesarios para obtener un mortero

c) realizar las operaciones según el procedimiento normalizado para obtener un mortero, con la condición de emplear en la compactación de las muestras 90 golpes.

30

Según realizaciones particulares del método el composite cementíceo está seleccionado entre:

- un composite que tiene un 8% de microsilíce y un 2 % de nanosilíce, y
- un composite que tiene un 10 % de microsilíce.

El cemento puede ser de cualquier tipo, pero preferentemente es cemento Portland.

35

La presente invención se refiere además al uso del composite cementíceo definido una cualquiera anteriormente, o del material derivado de cemento definido anteriormente en la industria de la construcción

Ventajas

40

El cemento CEM I 52,5 R con el porcentaje de adición de nanopartículas de sílice en 10% en peso, tanto con microsilíce como con nanosilíce o la mezcla de ambas de la presente invención ha dado lugar a materiales con propiedades durables y de resistencia mecánica ventajosas, incluso a edades tempranas de 7 días de curado. Sin duda, los morteros con mejores propiedades mecánicas han resultado ser los preparados con este porcentaje de adición, con la característica adicional de que

cuando una parte de la adición es nanosílice, incluso en pequeñas proporciones, aumenta el tapizado de poros con etringita primaria de tamaño nanométrica estable tras el curado del mortero que resulta ventajosa para las propiedades durables de dichos materiales.

5 Ejemplo de ello son las excelentes propiedades encontradas para el caso de 8% de microsíllice + 2 % de nanosílice, especialmente en lo que se refiere a los aspectos durables, para el que se obtienen valores de resistividad muy altos (81,8 kΩ.cm) y un coeficiente de migración de cloruros extremadamente bajo ($0,761 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).

10 El método de la presente invención, mediante dispersión en seco, es un método muy eficaz de preparación de materiales base cemento, especialmente en lo que se refiere a las propiedades durables. Además, supone un método que garantiza la higiene y salud en el trabajo, evitando los efectos nocivos que puede ocasionar la inhalación de partículas tan pequeñas al encontrarse las nanopartículas de sílice ancladas en las micropartículas de cemento. De esta forma el composite cementíceo de la presente invención se puede manipular y emplear como un cemento estándar sin requisitos especiales de manipulación de nanomateriales

15 La presencia de etringita primaria en los materiales derivados de cemento de la presente invención tras su curado, permite conseguir unas características en el material que representan ventajas significativas tales como los valores siguientes en mezclas normalizadas:

- Disminución de la porosidad conectada con valores de porosidad total inferiores al 10%.
- Aceleración de las reacciones puzolánicas a edades de curado bajas con mayores porcentajes de gel C-S-H.
- Mejor adhesión entre el árido y la pasta cementícea.
- Endurecimiento rápido con valores de hasta 60 MPa a 7 días para morteros a partir de composites cementíceos empleando de la invención con cementos 52,5R y hasta 80 MPa a 7 días para morteros a partir de empleando de la invención con cementos CEM I 52,5 R en morteros normalizados (relación agua/cemento igual a 0,5)
- Valores de hasta 80 MPa a 28 días para morteros a partir de cementos clase resistente 52,5R y de hasta 100 MPa a 28 días para cemento CEM I 52.5 R en morteros normalizados (relación agua/cemento igual a 0,5).
- Aplicable a morteros y/u hormigones.
- Larga durabilidad de hormigones con valores de resistividad muy altos (81,8 kΩ.cm) y un coeficiente de migración de cloruros extremadamente bajo ($0,761 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$).
- Larga vida en servicio de hormigones con valores calculados superiores a los 800 años.
- Se adapta a diferentes tipos de cementos.
- Combina la incorporación de micro y nanopartículas de diferente naturaleza en un proceso sencillo de dosificación única al cemento que minimiza las variables de manipulación por operarios.
- Reduce los costes al permitir en empleo de nanopartículas en procesos estandarizados con la producción de partículas de cemento.
- Alta trabajabilidad en conformado morteros con ausencia de aditivos orgánicos como superplastificantes y en hormigones con reducción de los aditivos orgánicos como superplastificantes.
- Método que garantiza la higiene y salud en el trabajo, evitando los efectos nocivos que puede ocasionar la inhalación de partículas nanométricas.

Breve descripción de las figuras:

45 La figura 1 muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido MEB de cemento 52.5 R.

La figura 2 muestra micrografías MEB del composite cementíceo de la invención con 10 % de nanosílice

La figura 3 muestra micrografías MEB de cemento con 10% FE, esto es 10% de microsílice de la empresa Ferroatlántica S.L.

5 En la figura 4 se muestra la micrografía MEB de la muestra de mortero M-3.2 a los 7 días de edad de curado, donde se pueden observar el interior de un poro tapizado por etringita nanométrica.

En la figura 5a), 5b) y 5c) se presentan las micrografías MEB de morteros M-3.2 a los 28 días de edad de curado con distintas escalas, donde se puede observar el interior de un poro claramente tapizado por acículas nanométricas de etringita que permanecen estables.

10 Las figuras 6a) y 6b) muestran micrografías MEB para la dosificación del hormigón de la muestra H-3.1 a los 28 días de curado, en las que observa que la reducción no se produce cuando la adición es de tamaño micrométrico.

La figura 7 presenta la micrografía MEB del hormigón H-3.3 a los 28 días de curado, en donde se aprecia acículas de etringita nanométrica.

15 En la figura 8 a) y 8b) se observan los cristales de etringita junto a las formaciones de C3A, en una micrografía MEB del hormigón H-3.2 a los 28 días de curado.

La figura 9 muestra un diagrama de DRX de H-1 a 90 días con un porcentaje de etringita de <0,5 % respecto a la masa total.

20 La figura 10 muestra un diagrama de DRX de H-3.1 a 90 días con un porcentaje de etringita de 1,6 % respecto a la masa total.

La figura 11 muestra un diagrama de DRX de H-3.2 a 90 días con un porcentaje de etringita de 2,4% respecto a la masa total.

La figura 12 muestra un diagrama de DRX de H-3.3 a 90 días con un porcentaje de etringita de 1,5% respecto a la masa total.

25

EJEMPLOS

Ejemplo 1. PREPARACIÓN DE COMPOSITE CEMENTÍCEO

En la tabla 1 se muestran las características físicas y químicas del cemento empleado, aportados por el fabricante. En la tabla 2 se presenta la granulometría de dicho cemento.

30

Tabla 1. Características físicas y químicas del cemento empleado

Características químicas (%)		Resultados	Norma EN/UNE
Perdida por calcinación/ Perdida al fuego		1,60	<5
Residuo Insoluble		0,3	<5
Sulfatos (SO ₃)		3,10	<4
Cloruros		0,01	<0,10
Características físicas y mecánicas			
Agua de consistencia normal	%	35,3	
Principio de fraguado	min	90	>45
Final de fraguado	min	127	<720
Expansión Le Chatelier	mm	0,8	<10
Superficie específica (Blaine)	cm ² /g	7470	

Tabla 2. Granulometría del cemento utilizado

Granulometría (% que pasa)	
Tamiz 1 Micras	14,0
Tamiz 8 Micras	61,0
Tamiz 16 Micras	88,0
Tamiz 32 Micras	99,8
Tamiz 64 Micras	100
Tamiz 96 Micras	100
Diámetro medio (micras)	5,7

5

En la siguiente Tabla 3 se recoge la superficie específica y el tamaño medio de partícula.

Tabla 3. Superficie específica y tamaño medio de partícula de las adiciones empleadas

	Nanosílice	Microsílice
Superficie específica BET (m²/g)	200	23
Tamaño medio (µm)	0,2-0,3	15,0

10 1- secado de las nanopartículas de sílice

En un ejemplo concreto, en la etapa de acondicionamiento de materias primas se calientan 200 gramos de nanosílice o de microsílice, o de una mezcla de ambas a una temperatura entre 100-200°C, preferentemente 120°C, durante 24 horas, con el fin de eliminar la humedad adsorbida en las nanopartículas de sílice. Esta etapa es crítica para la adecuada dispersión y anclado de las partículas de menor tamaño.

15

En otro ensayo de etapa de acondicionamiento se ha comprobado que 1 gramo de nanosílice, o 1 gramo de microsílice, o una mezcla de ambas, secan de forma efectiva en un calentamiento a 120°C durante 5 minutos con rampas de 20°C/min en una balanza de infrarrojos.

20

Tratamientos similares a 140, 160 y 180°C para un tiempo similar han dado el mismo resultado pero requieren un consumo mayor energía para calentar el material.

Las condiciones preferidas para algunas realizaciones fueron 100 °C -24 horas.

25

En otros ejemplos se secaron asimismo las micropartículas de cemento. No obstante este proceso no es necesario y se pudo comprobar que se obtenían los mismos resultados sin el proceso de secado de las partículas de cemento ya que el agua absorbida en el cemento no se elimina por secado ya que reacciona formando compuestos hidratados.

2. Proceso de dispersión en seco:

En un ejemplo concreto se emplean proporciones en peso de 90% de partículas de cemento CEM I 52.5 R y 10% de nanosílice o microsílíce, o 10% de una mezcla de ambas; por ejemplo de 8% de microsílíce y 2% de nanosílice.

5 La cantidad adecuada de materias primas necesarias para formar el composite, previamente acondicionadas las nanopartículas de sílice, se introduce en un mezclador bicónico de agitación donde unas partículas impactan con otras. Este proceso de agitación está asistido por bolas de molienda inertes de zirconia estabilizada con ytria de 2 mm de diámetro que ayudaron a generar una mayor transferencia de energía entre las partículas. La relación en peso entre bolas de molienda y las
10 partículas de cemento empleada fue de 1 a 2.

Se ha usado un mezclador bicónico de 10 L de capacidad útil, construido en acero inoxidable AISI-316-L para todas las partes en contacto con el producto. El mezclador fue montado en una bancada de acero al carbón, dimensionada para permitir una distancia útil de la válvula de descarga al suelo de 800 mm.

15

3. Acondicionamiento del composite cementiceo:

En esta etapa se separaron las bolas de molienda del producto mediante un vibrotamiz de 500 µm de malla de luz de acero inoxidable, que asegura que el producto terminado no contiene bolas de molienda y además permitió reducir los posibles aglomerados formados debido a la agitación de los materiales en el molino al soltar dichos aglomerados.
20

Se ha realizado la etapa de acondicionamiento del producto final o producto obtenido en la etapa 2) de dispersión, mediante una tamizadora circular para clasificación de productos sólidos de *Labopolis Instruments*, apta para tamizar desde 36 µm hasta 25 mm. La tamizadora tiene una entrada de producto por la parte central y salida por la boca lateral y está fabricada íntegramente en acero inoxidable. Posee un motor vibratorio de masas excéntricas.
25

Se ha tamizado el producto hasta que las bolas de molienda empleadas queden limpias y todos los aglomerados se hayan desecho.

Opcionalmente las bolas pueden quedar en el interior del sistema de mezclado si se dispone de un elemento separador conveniente que permita la salida de la micropartículas de composite y retener las microbolas.
30

Ejemplo 2. PREPARACIÓN DE MORTERO EMPLEANDO COMPOSITE CEMENTÍCEO

Para la preparación de las probetas de mortero se empleó cemento CEM I 52.5 R, suministrado por el Grupo Cementos Portland Valderrivas y fabricado de acuerdo con la norma (UNE-EN-197-1: 2011). Las características del cemento usado se muestran en la tabla 1 y 2 anteriores.
35

Se han empleado dos adiciones diferentes para los morteros. Microsílíce suministrada por Ferroatlántica S.L y nanosílíce en polvo CAB-O-SIL M-5 suministrada por CABOT.

El árido empleado para la fabricación de las probetas de mortero fue una arena normalizada CEN cumpliendo las especificaciones de la norma (UNE-EN 196-1 2005).
40

Para los ensayos de morteros se fabricaron probetas prismáticas normalizadas de 40 x 40x 160 mm. La fabricación de estas probetas de mortero se hizo según el procedimiento descrito en la norma (UNE-EN 196-1, 2005) a excepción de la compactación de las muestras para las cuales se emplearon 90 golpes. La cantidad de cemento y la relación agua/material cementíceo (*a/c*) es 0,5, la especificada en la misma norma. En los casos en los que se introdujeron adiciones de nanopartículas para obtener el composite cementíceo se consideró la cantidad de cemento como composite cementíceo, esto es, las nanopartículas reemplazan al cemento. Así se mantuvo la relación agua/composite cementíceo con un valor de 0,5. Tras 24 horas en el molde en ambiente de laboratorio cubiertas por un paño húmedo para evitar la desecación, las probetas se desmoldaron y se curaron sumergidas en agua manteniéndose ésta a (20±1)°C.
45
50

5 Se compararon dos métodos de incorporar las nanopartículas a la mezcla. El primero de ellos consistió en añadir las nanopartículas durante el proceso de amasado; es decir, el método convencional denominado como método manual de incorporar nanopartículas. En el segundo método las nanopartículas se añadieron utilizando el método objeto de la presente invención descrito anteriormente en la sección “descripción de la invención” y los ejemplos de preparación de composite cementíceo, que consigue una dispersión en seco de las nanopartículas sobre las partículas de cemento. Esta mezcla se emplea como un cemento convencional con buena trabajabilidad en la preparación de morteros y hormigones.

10 Se ensayaron dosificaciones con distinto contenido de nanopartículas. En las dosificaciones preparadas de forma convencional con fines comparativos fue necesario añadir un aditivo superplastificante para mejorar la manejabilidad de los morteros.

15 Los mejores resultados en propiedades mecánicas y durables se obtuvieron para las dosificaciones con un 10% de nanopartículas, encontrándose el óptimo en las propiedades de durabilidad en la adición combinada de microsílíce y nanosílíce, en proporciones de 8 % de micro y 2% de nanosílíce. Esta dosificación de adición mixta solo fue posible realizarla con el material obtenido utilizando el método de la presente invención, ya que la mezcla manual fue imposible dada la enorme demanda de agua que exigía. En la mezcla manual no fue posible evitar el uso del aditivo superplastificante en proporciones inferiores al 5% respecto al peso de cemento que permite, como máximo, la norma. La mezcla realizada por el método manual de incorporación de nanopartículas, incluso con el máximo contenido de aditivo superfluidificante resultó imposible de amasar. Siguiendo el método convencional de adición de nanopartículas de sílice sólo fue posible realizar la mezcla con un 10% de adición de microsílíce. En lo que sigue se van a exponer los resultados de los distintos ensayos de propiedades mecánicas y durables que se han realizado, para las siguientes dosificaciones:

- 25 - M1, dosificación de referencia realizada con cemento CEM I 52,5 R sin ninguna adición.
- M2, dosificación convencional con el mismo cemento y adición manual de un 10 % de microsílíce.
- M-3.1, dosificación con el mismo cemento y adición de un 10% de micro sílice dispersada con el método de invención.
- 30 - M-3.2, dosificación con el mismo cemento y adición de un 8% de micro sílice y 2% de nano sílice dispersadas con el método de invención

35 Como característica mecánica principal de los materiales cementíceos se utiliza la resistencia a compresión. El ensayo de resistencia a compresión se realizó según la norma (UNE-EN 196-1, 2005). A las edades de 7 y 28 días se rompieron seis semiprismas obtenidos previamente de la rotura a flexión de 3 probetas de 4x4x16 cm de cada una de las dosificaciones preparadas. La máquina de ensayos utilizada fue una prensa hidráulica de 150 T marca Ibertest con automatización de Servosis. Los resultados encontrados para este ensayo realizado en el mortero se recogen en la tabla 4:

Tabla 4. Resistencia a compresión a 7 y 28 días de las dosificaciones empleadas

Muestra	Resistencia a compresión a 7 días (MPa)	Resistencia a compresión a 28 días (MPa)
M-1	59±2	67±1
M-2	62±3	80±1
M-3.1	81±3	97±4
M-3.2	77±3	89±2

40 Como se puede apreciar en la tabla 4, las adiciones de microsílíce y nanosílíce mejoran las propiedades mecánicas respecto al mortero sin adición utilizado como referencia. La mejora es superior en el caso del uso de los materiales objeto de invención. En esta propiedad el mortero realizado con 10% de microsílíce presenta mejores resultados, llegando a alcanzar los 100 MPa en algunas muestras realizadas con el cemento preparado con el método de dispersión de partículas de la presente

5 invención. Este método representa una mejora superior al 20% sobre las muestras realizadas con la misma cantidad de adición incorporada de forma manual. En el caso de la dosificación realizada con adición mixta de microsilíce y nanosilíce con el método de invención se obtuvieron valores menos elevados que para el 10 % de microsilíce adicionada también con el método de invención, pero superiores a la mezcla en la que se añadía de forma manual. En cambio en las medidas de propiedades durables realizadas se obtuvo mejores resultados en el mortero M-3.2. Los parámetros fundamentales medidos para valorar la durabilidad de las muestras fueron resistividad eléctrica y migración de cloruros.

10 En la tabla 5 se recogen los valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (Re) y resistividad eléctrica (ρ_e) para las probetas de mortero seleccionadas a la edad de curado de 7 y 28 días de curado. Además se incluye el riesgo de penetración de cloruros para el valor medio calculado de resistividad eléctrica debido a que se pueden relacionar ambos parámetros. Dicha correlación puede obtenerse a partir de los datos de riesgo de penetración de cloruros que dicta la norma ASTM C12012.

15 En la tabla 6 se recoge el coeficiente de migración de cloruros (Dnssm) a la edad de curado de 28 días para los morteros seleccionados.

Tabla 5. Valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (Re), resistividad eléctrica (ρ_e) y riesgo de penetración de cloruros para las probetas de mortero seleccionadas a 7 y 28 días de curado

Muestra	K=S/L (cm)	Edad curado (días)	Resistencia eléctrica (k Ω)	Resistividad eléctrica (k Ω .cm)	Riesgo de Penetración Cl ⁻
M-1	5.10	7	0,728	3,71	Alto
		28	0,817	4,17	Alto
M-2	5.61	7	1,135	6,40	Moderado
		28	2,075	11,6	Bajo
M-3.1	5.99	7	0,823	4,93	Alto
		28	3,300	22,02	Bajo
M-3.2	5.90	7	3,915	23,1	Muy bajo
		28	5,460	32,2	Muy bajo

20 En la tabla 6 se recoge el coeficiente de migración de cloruros (Dnssm) a la edad de curado de 28 días para los morteros seleccionados

Tabla 6. Coeficiente de migración de cloruros (Dnssm) a los 28 días de curado para los morteros seleccionados

Muestra	Dnssm (10 ⁻¹² .m ² /s)
M-1	13,687
M-2	4,862
M-3.1	2,879
M-3.2	2,476

25 Mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, MEB, se analizaron y caracterizaron los distintos morteros preparados a la edad de 7 y 28 días de curado. En estas muestras también se identificaron los diferentes productos de hidratación de los morteros. Se estudió la morfología de los geles C-S-H originados, las fases del interior de los poros, así como la morfología y tamaños de fases como la portlandita y la etringita. Además se han estudiado los cambios originados por la incorporación

de las adiciones a la matriz de las muestras de mortero y la interfaz o zona de transición (ITZ) entre el árido y la pasta de las muestras.

5 En los materiales cementíceos del tipo morteros que propone la presente invención, en el caso de adición de nanosilíce, se presentan nanocristales de etringita y portlandita originados durante la hidratación del material. La permanencia de cristales nanométricos de etringita tapizando los poros del material endurecido representa una ventaja significativa, tanto frente a la estabilidad frente a ataques por sulfatos como frente al ingreso de agresivos a través de la red porosa. De esta forma se obtiene un mortero con excepcionales características durables y por lo tanto con una muy larga vida útil esperable.

10 En la figura 4 se muestra la micrografía MEB de la muestra M-3.2 a los 7 días de edad de curado, donde se puede observar el interior de un poro tapizado por etringita nanométrica.

En la figura 5a) b) y c) se presentan las micrografías MEB (de la muestra M-3.2) a los 28 días de edad de curado con distintas escalas, donde se puede observar el interior de un poro claramente tapizado por acículas nanométricas de etringita que permanecen estables.

15 Para los morteros realizados a partir de composites cementíceos de la presente invención, preparados con adiciones de nanopartículas sobre cemento anhidro CEM I 52,5 R, se observa que:

• Todos incrementan sus valores de resistencia a compresión respecto de la muestra sin adiciones empleada como referencia, así como sobre las muestras en las que la adición de nanosilíce y microsilíce se ha realizado de forma convencional, siendo los mejores 10% micro-nanosilíce, y 8% microsilíce + 2 % de nanosilíce a la edad de 28 días de curado.

20 • Todos conducen a mayores porcentajes de grado de hidratación y de gel C-S-H, siendo la tendencia general el descenso de los porcentajes de deshidroxilación.

• Se obtiene un refinamiento de la estructura porosa en todos los casos con menores valores del coeficiente de migración de cloruros y mayores resistividades eléctricas.

25 • En las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) se observan geles más compactos y densos que en el mortero de referencia de cemento CEM I 52.5 R sin adiciones, así como una mejor adhesión entre la pasta y el árido. En las muestras con nanosilíce, se observa un tapizado de etringita nanométrica en las paredes internas de los poros que no aparece para la microsilíce ni en el mortero de referencia.

30 Destaca que para 28 días de curado la fase etringita nanométrica se mantiene inalterada. Este efecto es particularmente notable, pues demuestra que esta fase no se degrada, por lo que supone una mejora de durabilidad frente al ataque por sulfatos. Habitualmente la fase etringita primaria formada durante la hidratación de los cementos no es estable y pasa a estado de monosulfato, con menos contenido de sulfato, siendo así susceptible de ser atacada por la entrada de sulfatos desde el exterior, reaccionando con ella para volver a dar trisulfoaluminato cálcico hidratado en estado endurecido, lo que se denomina etringita secundaria. La formación de etringita secundaria produce un gran aumento de volumen en el interior del material endurecido, efecto que provoca grandes tensiones internas, y como consecuencia causa una importante fisuración y degradación del material.

40 **Ejemplo 3.**

PREPARACIÓN DE HORMIGÓN EMPLEANDO COMPOSITE CEMENTÍCEO

45 Para la fabricación de las probetas de hormigón se seleccionaron tres dosificaciones entre las que dieron mejores resultados de las estudiadas en pasta y mortero. Estas fueron preparadas con el mismo cemento (CEM I 52,5R). Además, se preparó un hormigón solo con cemento para utilizarlo como referencia (H-I) frente a las mezclas objeto de estudio. Las composiciones seleccionadas fueron las siguientes, en todas las que tenían adición, ésta fue incorporada por el método de la presente invención:

- H1, dosificación de referencia realizada con cemento CEM I 52,5 R sin ninguna adición.
- H3.1, dosificación con el mismo cemento y adición de un 10% de microsilíce.

ES 2 610 511 B2

- H3.2, dosificación con el mismo cemento y adición de un 8% de microsilíce y 2% de nanosilíce
- H3.3, dosificación con el mismo cemento y adición de un 10 % de nanosilíce.

En la tabla 7 se recogen las dosificaciones empleadas para la fabricación de las probetas de hormigón.

5 Tabla 7. Dosificación para un metro cúbico de hormigón de los hormigones objeto de estudio

Materiales (kg/m ³)	H-1	H-3.1	H-3.2	H-3.3
CEM I 52.5R CEM U	400	360	360	360
Microsilíce (g)	-	40	32	-
Nanosilíce (g)	-	-	8	40
Agua (L)	180	180	180	180
Arena (kg)	825	825	825	825
Gravilla (kg)	419	419	419	419
Grava (kg)	524	524	524	524
Superplastificante (% respecto al peso de cemento)	0.90	1.00	1.80	5.00
a/c	0.45	0.45	0.45	0.55

a/c: agua/cemento

- 10 La elaboración de las mismas se llevó a cabo en condiciones de laboratorio con temperaturas de 20-25°C y humedad relativa promedio de 35%. El procedimiento utilizado es el descrito en la norma (UNE-EN 12390-2, 2009). Previamente al pesado de las cantidades de material indicadas para las diferentes dosificaciones obtenidas, fue necesario realizar las correcciones pertinentes en los áridos, calculando las humedades en el momento de su empleo. Una vez obtenidos estos valores, se procedió a corregir los pesos finales tanto de áridos como del agua de amasado. Para el mezclado de los materiales se empleó una amasadora de eje vertical de 100 litros de capacidad provista de un contenedor móvil para recibir la descarga del hormigón.
- 15 Una vez homogenizada la mezcla se incorporó el cemento anhidro con las adiciones previamente depositadas. Una vez incorporado el cemento anhidro se amasó durante 60 segundos con los áridos para homogeneizar el material. Entonces, se añadió a la mezcla, el aditivo previamente disuelto en una cantidad pequeña del agua del amasado. El agua restante fue incorporada de forma lenta. Una vez finalizada la amasada se llenaron dos tipos de moldes cilíndricos en 3 tongadas con los hormigones preparados para obtener probetas cilíndricas de diámetro 150 mm y 300 mm de altura y probetas de 100 mm de diámetro y 200 mm de altura. Para la compactación de los hormigones se empleó una mesa vibrante. Tras 24 horas en ambiente de laboratorio, cubiertas por un paño húmedo para evitar la desecación, las probetas se desmoldaron y se curaron bajo agua hasta las edades de 7 y 28 días.
- 20 Previo al llenado de los moldes se realizó el ensayo de cono de Abrams que es una medida de la docilidad (trabajabilidad) del hormigón. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 8.
- 25

Tabla 8. Asiento de Cono de Abrams para las dosificaciones empleadas

Muestras de Hormigón				
Designación	H-1	H-3.1	H-3.2	H-3.3
Asiento (cm)	10	11	6	0

- Estos resultados ponen de manifiesto la imposibilidad de la puesta en obra del hormigón H-3.3, debido a su asiento de valor nulo.
- 30 En la tabla 9. Se muestran los resultados del ensayo a compresión a los 7 y 28 días de curado de las dosificaciones fabricadas.

Tabla 9. Resistencia a compresión media y su correspondiente desviación estándar para los hormigones objeto de estudio

Muestra	Resistencia a compresión (MPa)	
	7	28
H-1	44,8±3,1	50,4±1,5
H-3.1	46,5±0,2	56,3±0,4
H-3.2	51,5±5,3	66,9±0,1
H-3.3	49,5±6,1	52,9±1,1

5 El ensayo de resistencia a compresión a las edades de 7 y 28 días de curado sobre las probetas de hormigón se llevó a cabo siguiendo la norma (UNE-EN 12390-3, 2009). Para la realización de este ensayo se emplearon probetas de hormigón de 150 mm de diámetro y 300 mm de altura.

10 En la tabla 10 se recogen los valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (Re) y resistividad eléctrica (pe) para los hormigones objeto de estudio a la edad de curado de 7 y 28 días. Además, se incluye el riesgo de penetración de cloruros para el valor medio calculado de resistividad eléctrica en cada caso.

Tabla 10. Valores medios de la constante de celda (K), resistencia eléctrica (Re), resistividad eléctrica (pe) y riesgo de penetración de cloruros para las probetas de mortero seleccionadas a 7 y 28 días de curado

Muestra	K=S/L (cm)	Edad de curado (días)	Resistencia eléctrica (kΩ)	Resistividad eléctrica (kΩ.cm)	Riesgo de Penetración Cl ⁻
H-1	3.95	7	1.272	5.02	Alto/Moderado
		28	2.090	8.25	Moderado
H-3.1	3.93	7	2.202	8.65	Moderado
		28	10.581	41.58	Muy bajo
H-3.2	3.93	7	4.370	17.17	Bajo
		28	20.820	81.82	Muy bajo
H-3.3	3.97	7	5.930	23.54	Muy bajo
		28	7.075	28.09	Muy bajo

15 Otro ensayo que caracteriza la durabilidad del hormigón frente a la penetración de cloruros es la determinación del coeficiente de migración. Se sometieron los hormigones en estudio al ensayo correspondiente según la norma NT-BUILT 3040. Los resultados se muestran en la tabla 11. Se observan que muestran las mismas tendencias encontradas en el ensayo de resistividad. Según estos resultados y aplicando los modelos de vida útil propuesto la EHE (Instrucción Española de Hormigón Estructural) y las equivalencias entre los coeficientes de migración y difusión de cloruros se obtiene un valor de vida útil que también se recoge en la misma tabla.

20

Tabla 11. Valor medio del coeficiente de migración de cloruros los hormigones estudiados

Dosificación	Coficiente de migración 10 ⁻¹² (m ² /seg)	Coficiente de difusión 10 ⁻¹² (m ² /seg)	Vida Útil (años) (desde la puesta obra hasta el inicio de corrosión)
H-1	10,089	2,775	72
H-3.1	1,91	0,554	336
H-3.2	0,761	0,271	801
H-3.3	2,017	0,583	319

5 Los resultados por micrografías MEB muestran que la adición de nanopartículas reduce significativamente el tamaño de los cristales. Las micrografías MEB que se presentan en la figura 6a) y 6b) para la dosificación H-3.1 a los 28 días de curado, y muestran que la reducción del tamaño de los cristales no se produce cuando la adición es de tamaño micrométrico.

En la figura 6a) y 6b) se muestran micrografías SEM del hormigón H-3.1

En la figura 7 se presenta la micrografía del hormigón H-3.3 a los 28 días de curado, en donde se aprecia acículas de etringita nanométrica.

10 En la figura 8 a) y 8b) se observan los cristales de etringita junto a las formaciones de C3A del hormigón H-3.2 a los 28 días de curado.

Las micrografías muestran que se mantiene las propiedades de los cristales obtenidas con la utilización de nano adiciones, mejorando la microestructura del material y duplicando su vida en servicio.

15 Los hormigones obtenidos con adición similares de microsílíce y nanosílíce pero siguiendo un proceso convencional a efectos comparativos se han tenido necesariamente que limitar a la posibilidad de trabajo del material. Ha sido imposible trabajar con adiciones de nanosílíce superiores al 7,5% respecto del peso del cemento. Aún así, en esta dosificación, las cantidades de aditivo superplastificante necesario para poder obtener una trabajabilidad adecuada, superan el límite permitido por la EHE.

20 Los estudios realizados sobre hormigones con adiciones de micro, nano, y mezcla de micro y nanosílíce que dieron mejores resultados, indicando que todos los casos dan lugar a muestras con mejores propiedades mecánicas y durables que el hormigón convencional correspondiente empleado como referencia. La mejora de propiedades mecánicas puede relacionarse con mayores contenidos de gel C-S-H y mayor grado de hidratación que el hormigón empleado como referencia. Por otro lado, la mejora de propiedades durables puede relacionarse con la formación de una estructura porosa más refinada y consolidada, resistividades eléctricas sensiblemente mayores, coeficientes de migración de cloruros bastante menores. Aparece también como mejoras significativas menores porcentajes de portlandita, que es el compuesto hidratado más susceptible de ser lixiviado, junto a una mejor adhesión entre el árido y la pasta.

En resumen, en todos ellos se ha observado un salto cuantitativo notable en los parámetros relevantes de sus potenciales propiedades mecánicas y muy especialmente en las durables.

30 Con el método de la presente invención se han obtenido hormigones que tienen porcentajes de etringita de al menos 1,5 % a los 90 días.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un composite cementíceo que comprende:
 - 1) una primera etapa de acondicionamiento de nanopartículas de sílice, en la que se calientan a una temperatura entre 85-235°C, durante un intervalo de tiempo suficiente para conseguir un porcentaje de humedad máximo del 0,3% respecto al peso total del material resultante de esta primera etapa
 - 2) una etapa de dispersión en seco en la que las partículas acondicionadas según la etapa 1) se dispersan sobre cemento y en la que se usan bolas inertes de molienda,
 - 3) una etapa de acondicionamiento del composite cementíceo obtenido en la etapa 2), en la que se separan las bolas de molienda utilizadas del composite cementíceo obtenido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa las partículas se calientan entre 100 y 140°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la primera etapa se calientan las partículas siguiendo rampas de entre 1°C y 100°C/min.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la primera etapa se utiliza un equipo de secado seleccionado entre:
 - estufa de desecación
 - equipo para secado por microondas en continuo
 - equipo para secado en horno de infrarrojos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la primera etapa se obtienen partículas con un porcentaje residual de agua inferior al 0,2% en peso.
6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la segunda etapa de dispersión las nanopartículas de sílice y el cemento están presentes en una proporción en peso de entre 85 y 99,5% de cemento y entre 15 y 0,5 % de nanopartículas de sílice.
7. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 6, en el que en la segunda etapa de dispersión se utiliza un mezclador seleccionado entre una amasadora, una mezcladora de hormigón y un mezclador bicónico.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, o 6 a 7, en el que en la segunda etapa de dispersión las bolas de molienda empleadas tienen un tamaño entre 1 mm y 100 mm.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1, o 6 a 8, en el que en la segunda etapa de dispersión las bolas de molienda empleadas son seleccionadas entre microbolas de 2 mm de diámetro de YTZ, microbolas ZrSiO₄, y microbolas de acero, y mezclas de las mismas.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 6 a 9, en el que en la segunda etapa de dispersión se usa un tiempo de agitación entre 0,2 y 4 horas.
11. Un composite cementíceo que se obtiene según el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores y que comprende
 - cemento y
 - nanopartículas de síliceen una proporción total de nanopartículas de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento.
12. El composite cementíceo según la reivindicación 11, seleccionado entre:
 - un composite que tiene un 8% de microsílíce y un 2 % de nanosílíce, y
 - un composite que tiene un 10 % de microsílíce.
13. El composite cementíceo según la reivindicación 11 ó 12, en el que el cemento es cemento Portland.

14. Un material derivado de cemento que en su preparación emplea el composite cementíceo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13 como fase cemento y que a los 28 días de curado comprende además etringita y portlandita en forma de cristales de dimensiones submicrónicas.
- 5 15. El material según la reivindicación 14, en el que las dimensiones submicrónicas de la fase etringita comprende tamaños inferiores a 300 nm, preferentemente entre 50 nm y 300 nm, en al menos una de sus dimensiones.
16. El material derivado de cemento según una cualquiera de las reivindicaciones 15 o 16, que es mortero u hormigón.
- 10 17. El material de acuerdo con la reivindicación 16, que es mortero y que tiene una resistencia a la compresión a los 7 días de al menos 77 MPa y una resistencia a la compresión a los 28 días de al menos 90 MPa, una resistividad eléctrica a los 7 días de curado de al menos 6,1 kΩ.cm y a los 28 días de al menos 32,2 kΩ.cm, y un coeficiente de migración de cloruros a los 28 días de 2,47 10⁻¹² m²/s.
- 15 18. El material de acuerdo con la reivindicación 16, que es un hormigón que tiene una resistencia a la compresión a los 7 días de al menos 52 MPa y una resistencia a la compresión a los 28 días de al menos 67 MPa, una resistividad eléctrica a los 7 días de curado de al menos 17,17 kΩ.cm y a los 28 días de al menos 81,82 kΩ.cm, y un coeficiente de migración de cloruros a los 28 días de 0,7x 10⁻¹².m²/s.
19. Método para la preparación del material derivado de cemento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, que comprende
- 20 a) obtención de un composite cementíceo que comprende:
- cemento y
 - nanopartículas de sílice en una proporción total de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento, y un porcentaje de humedad residual inferior al 1% en peso respecto al peso total,
- 25 b) mezclar el composite cementíceo obtenido con
- al menos un árido,
 - agua
 - y componentes adicionales necesarios para obtener un derivado de cemento.
- 30 20. Método según la reivindicación 19, en el que el derivado de cemento es hormigón y comprende:
- a) obtención de un composite cementíceo que comprende:
- cemento y
 - nanopartículas de sílice en una proporción total de 0,5% a 15 % en peso respecto al cemento, preferentemente de 1% a 12 % en peso respecto al cemento, y un porcentaje de humedad residual inferior al 1% en peso respecto al peso total,
- 35 b) mezclar el composite cementíceo obtenido con
- al menos un árido,
 - agua
 - y componentes adicionales necesarios para obtener hormigón,
- 40 c) realizar las operaciones según el procedimiento normalizado para obtener hormigón.
21. Método según la reivindicación 19, en el que el derivado de cemento es un mortero y comprende:

- b) mezclar el composite cementíceo obtenido con
- al menos un árido,
 - agua
 - y componentes adicionales necesarios para obtener un mortero
- 5 c) realizar las operaciones según el procedimiento normalizado para obtener un mortero, con la condición de emplear en la compactación de las muestras 90 golpes.
22. Método según la reivindicación 19, en el que el composite cementíceo está seleccionado entre:
- un composite que tiene un 8% de microsílíce y un 2 % de nanosílíce, y
- 10 - un composite que tiene un 10 % de microsílíce.
23. Método según la reivindicación 19 a 22, en el que el cemento es cemento Portland.
24. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23 en el que se obtiene un mortero o un hormigón.
- 15
25. Uso del composite cementíceo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, o del material derivado de cemento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18 en la industria de la construcción.
- 20

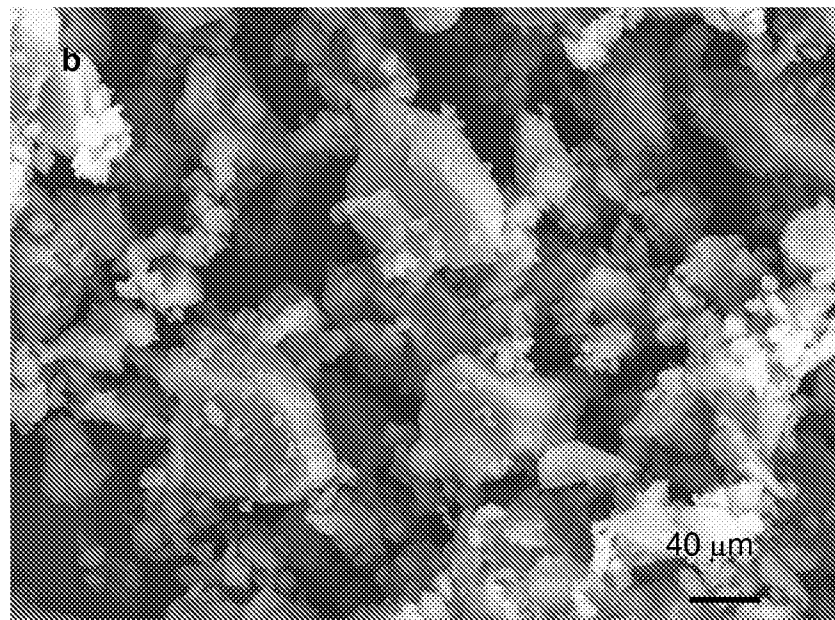
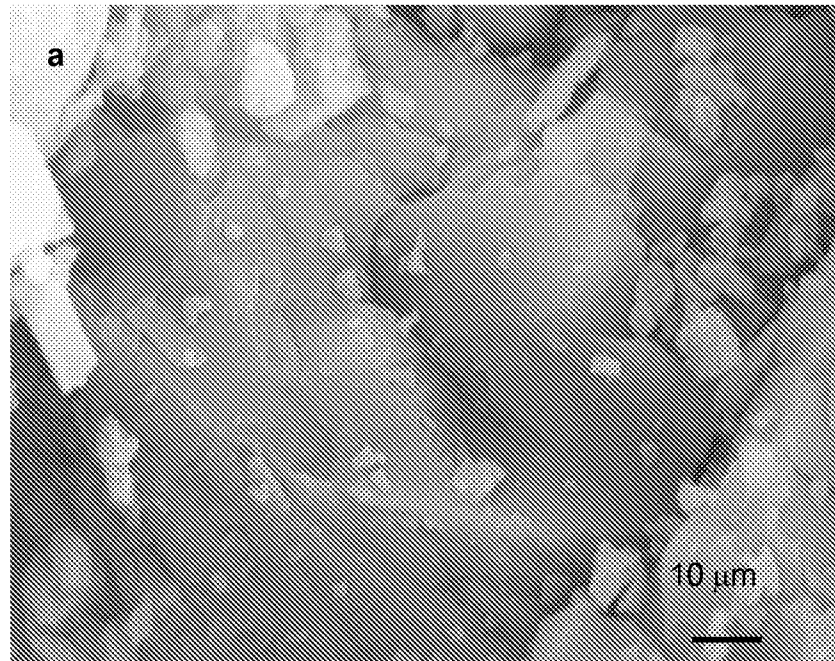


Fig. 1

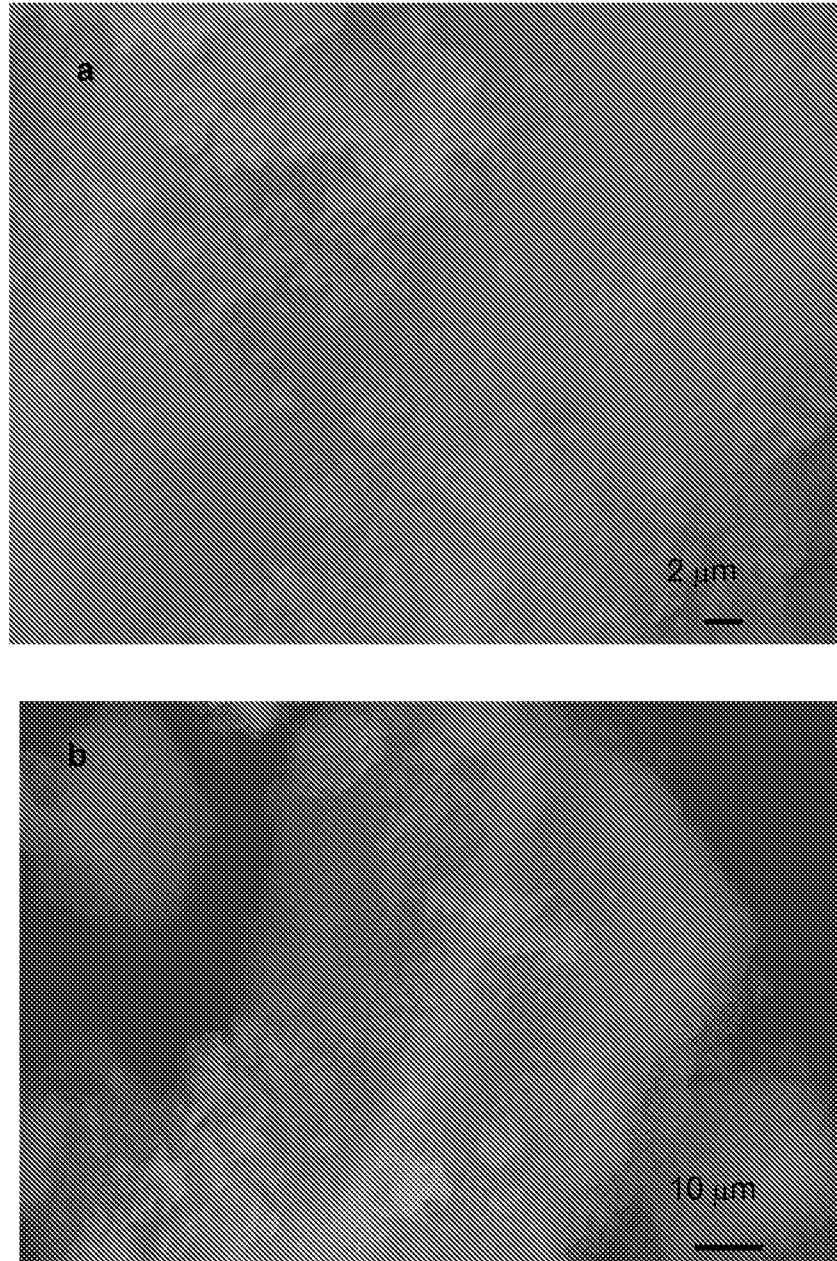


Fig. 2

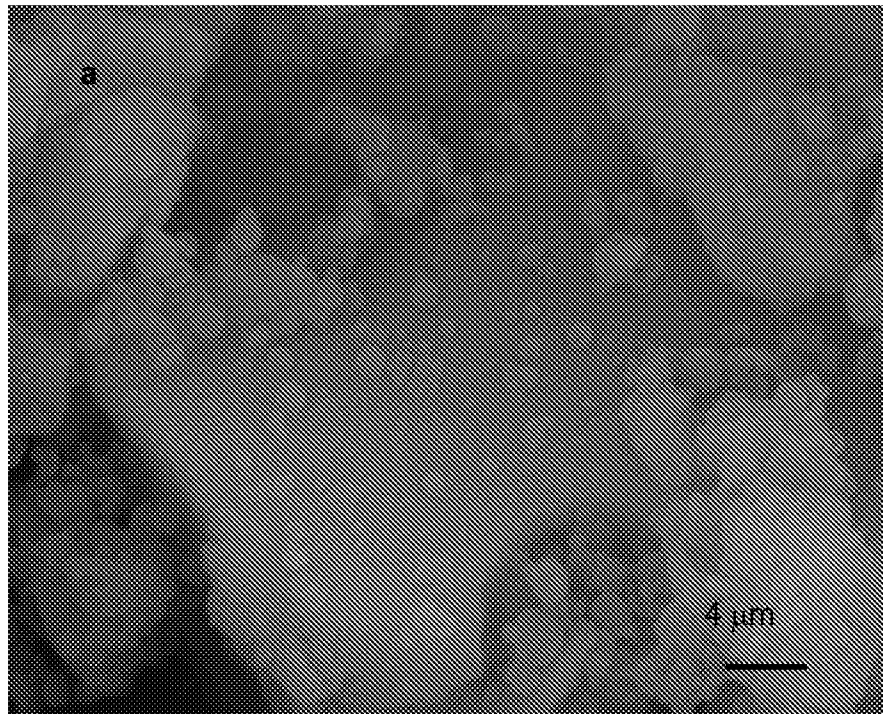


Fig. 3

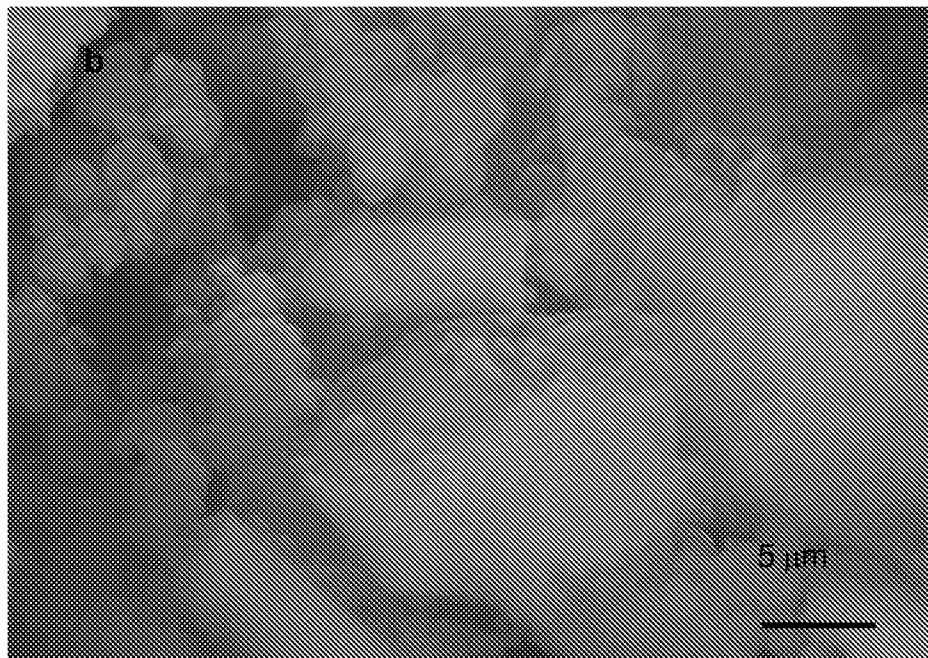


Fig. 3

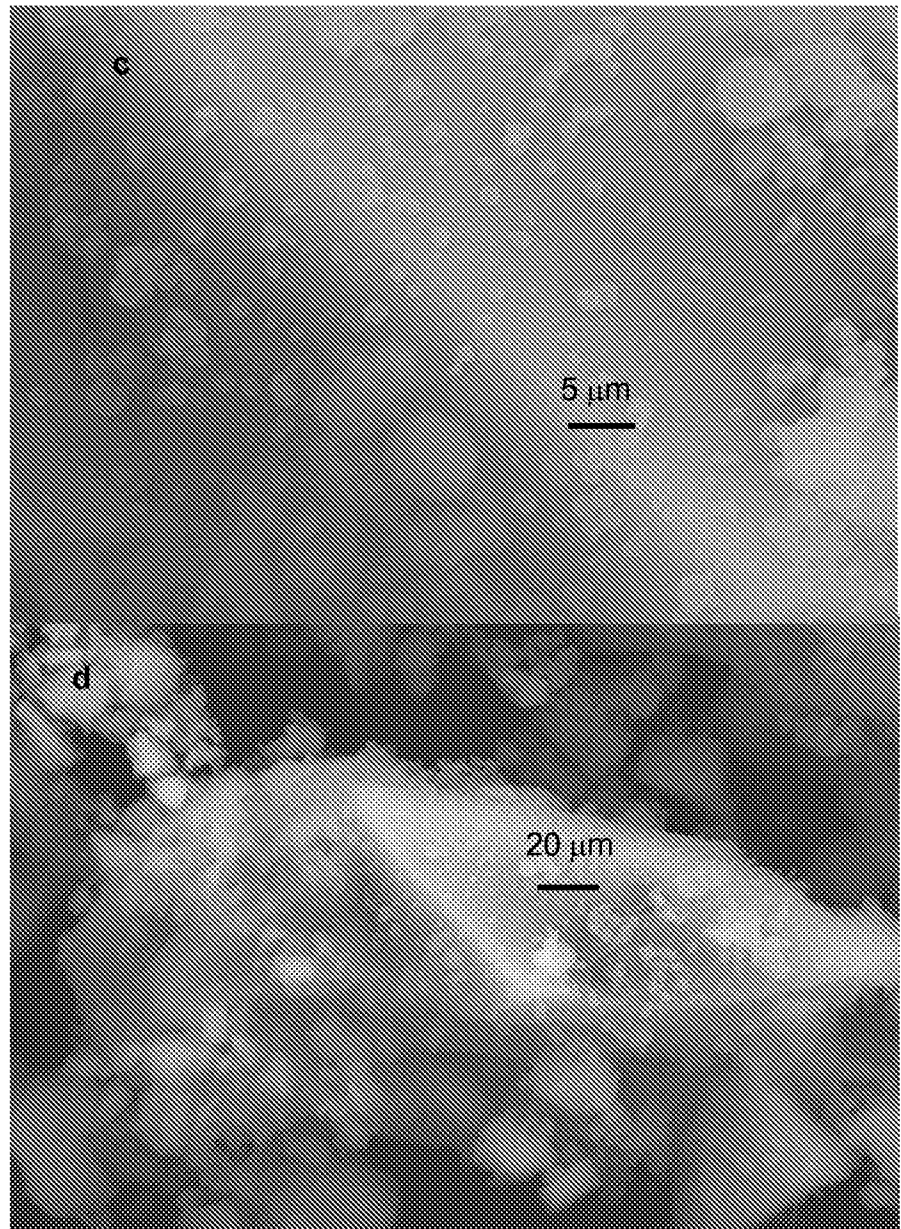


Fig. 3

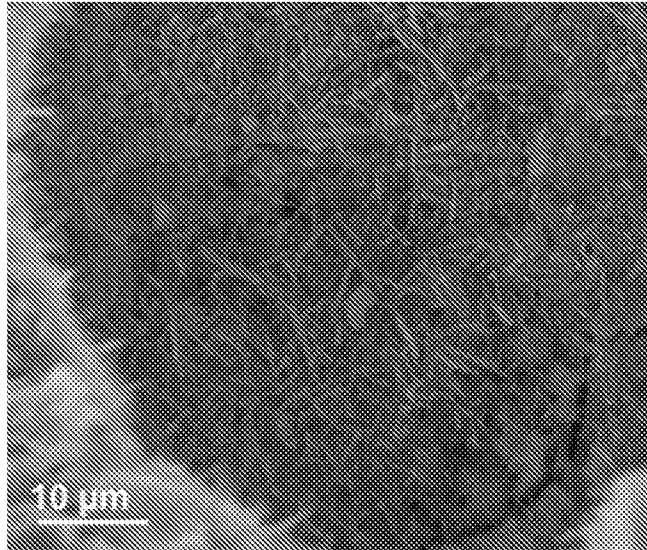


Fig. 4

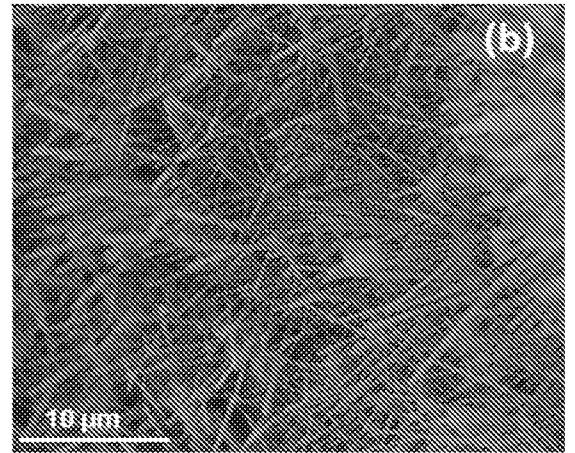
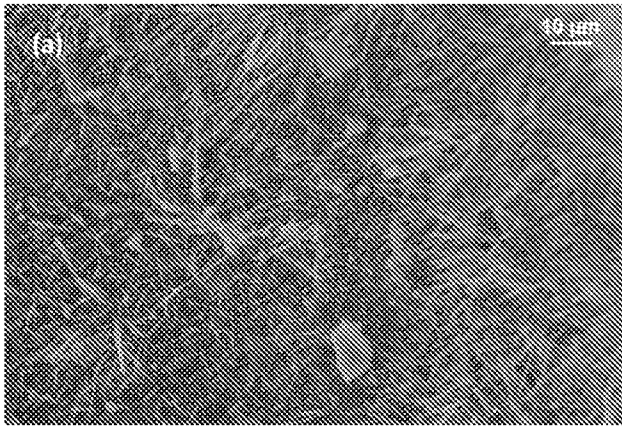


Fig. 5a), 5b)

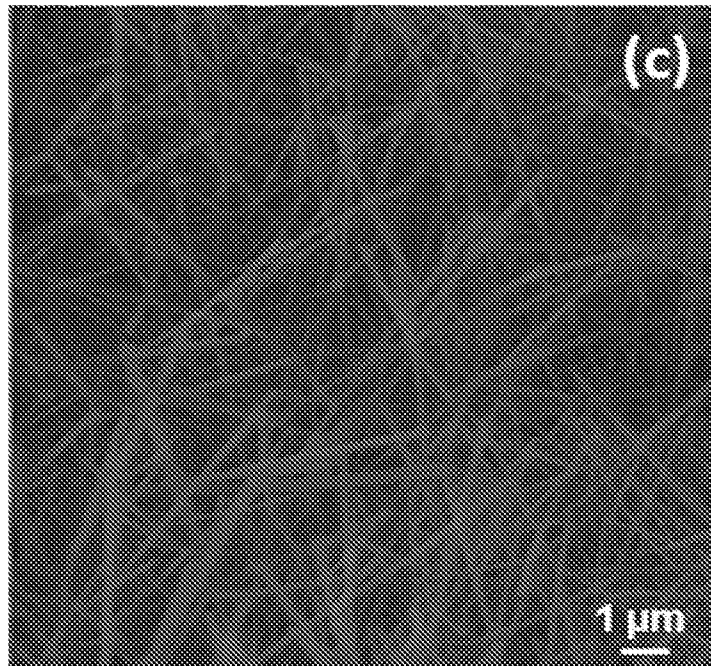


Fig. 5c)

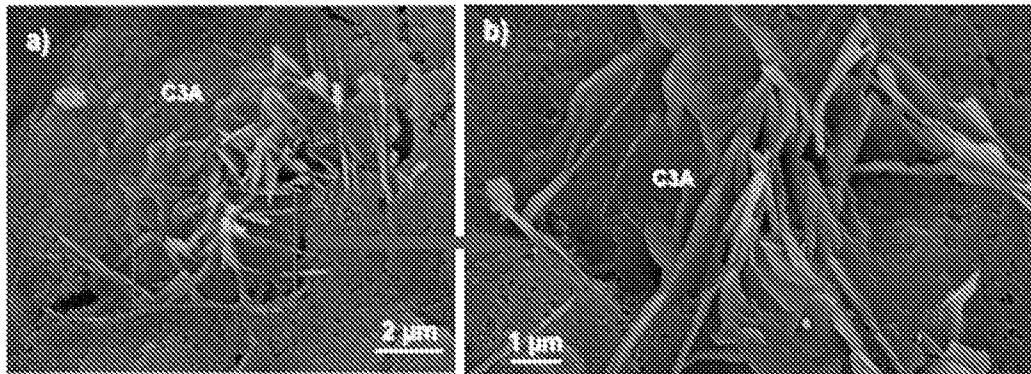


Fig. 6 a) , 6b).

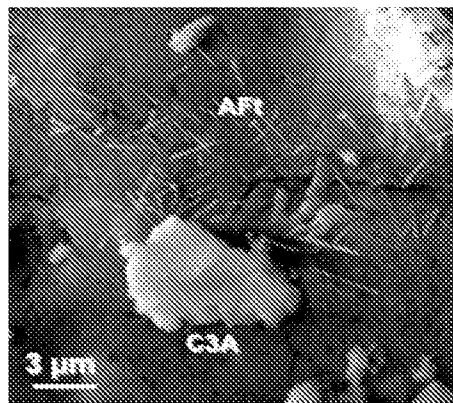


Fig. 7

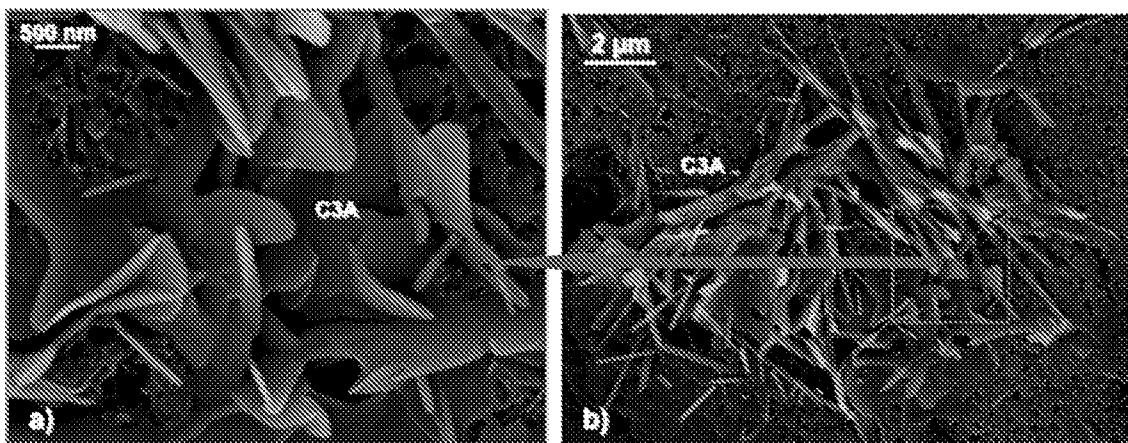


Fig. 8a

Fig. 8b

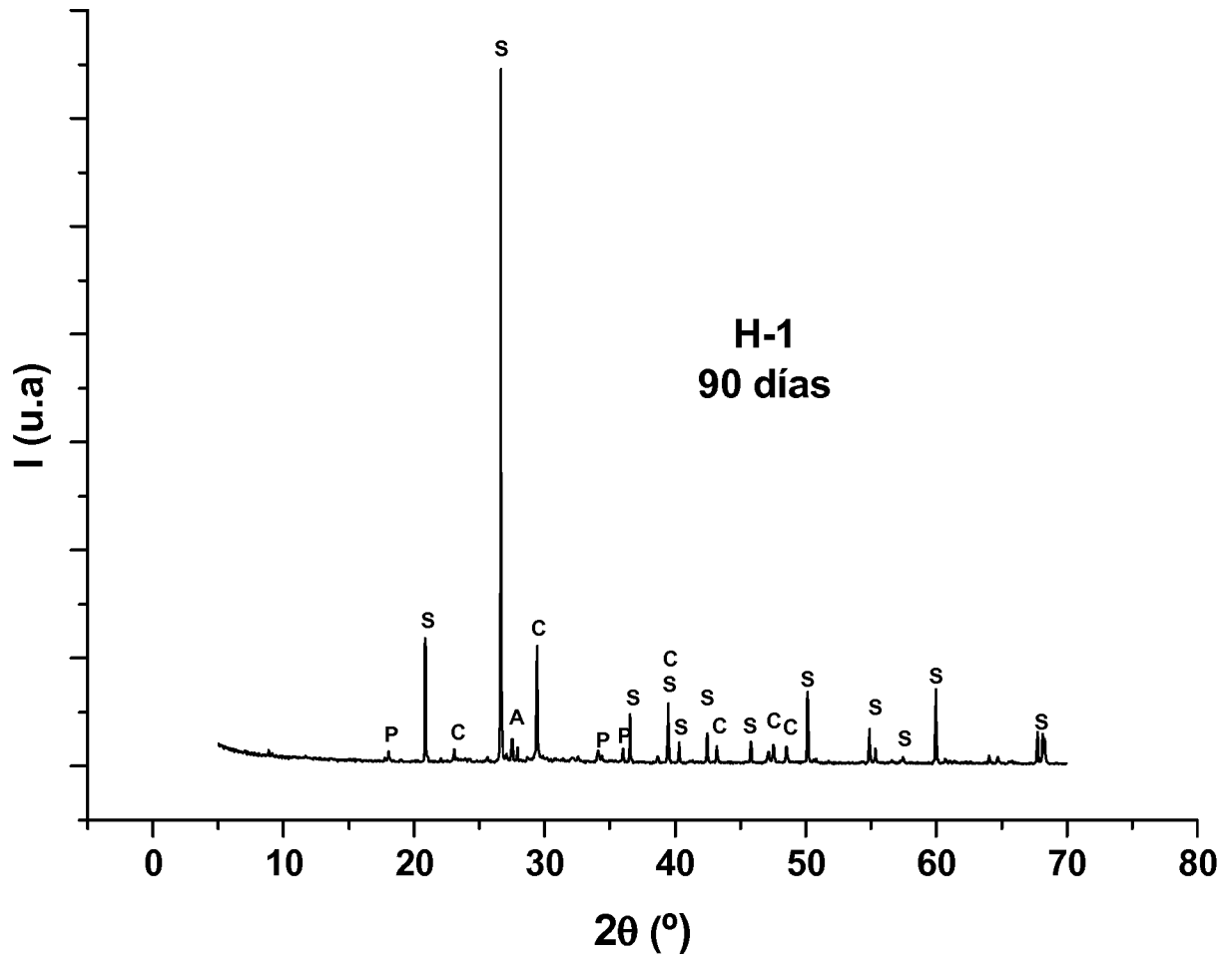


Fig. 9

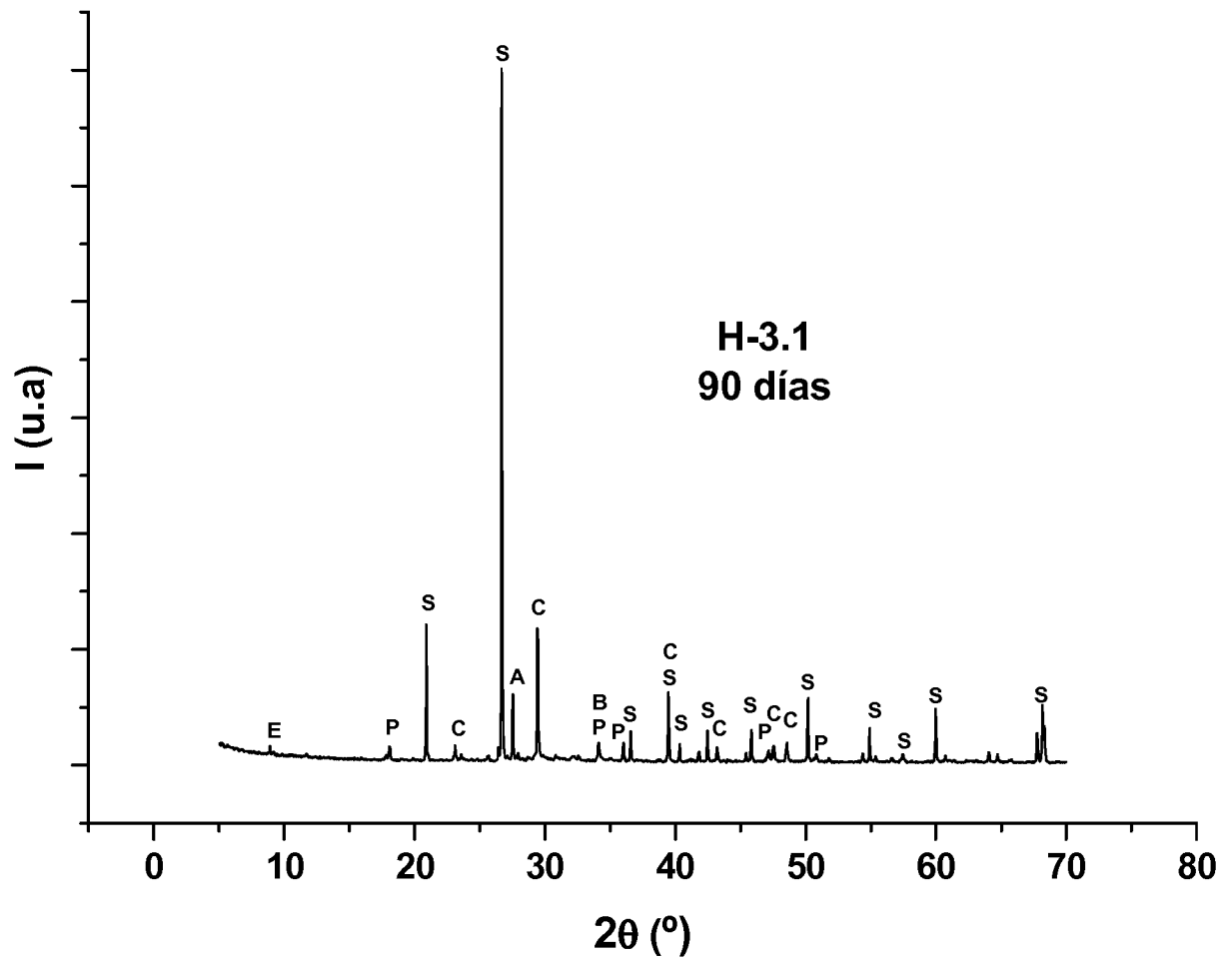


Fig. 10

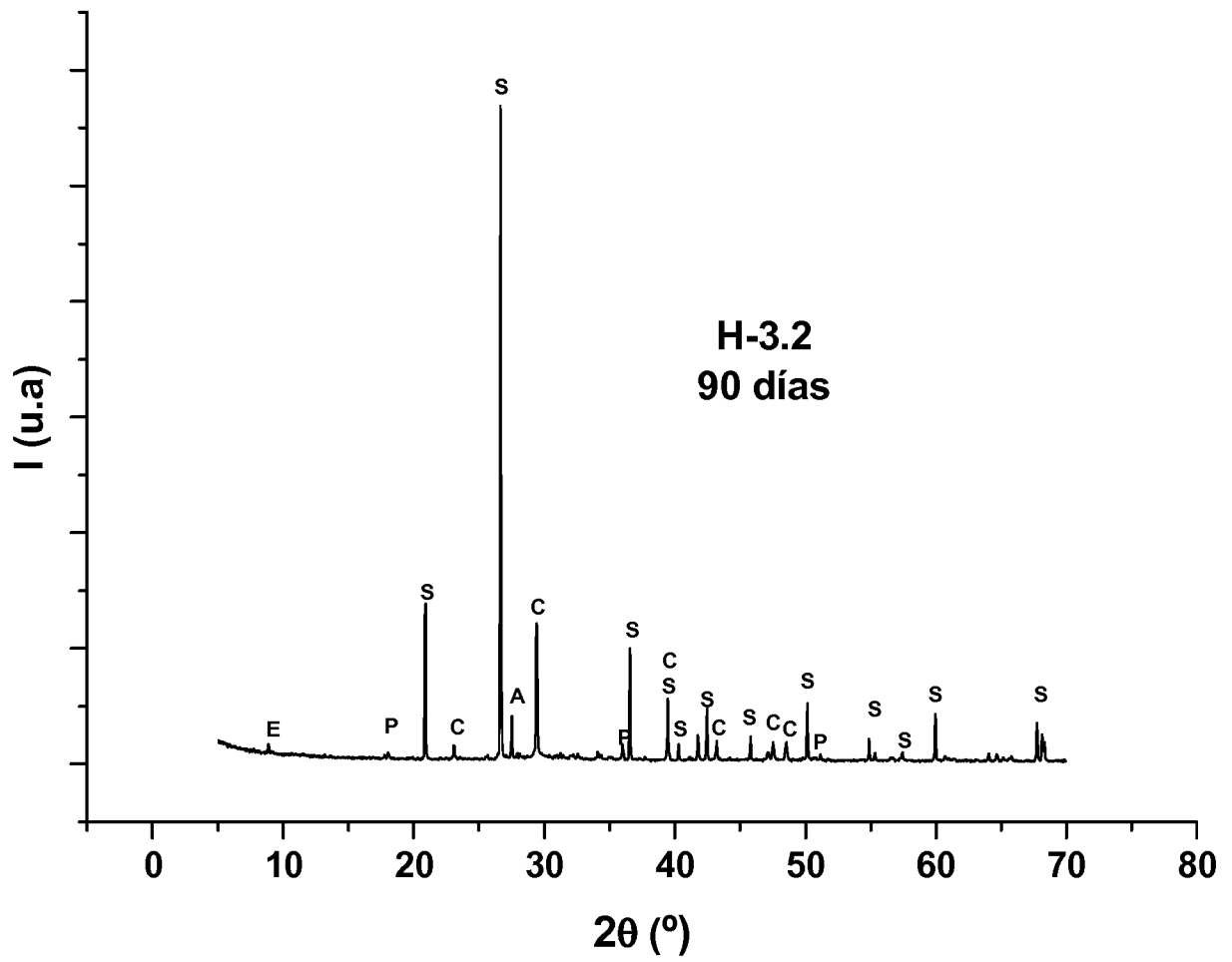


Fig. 11

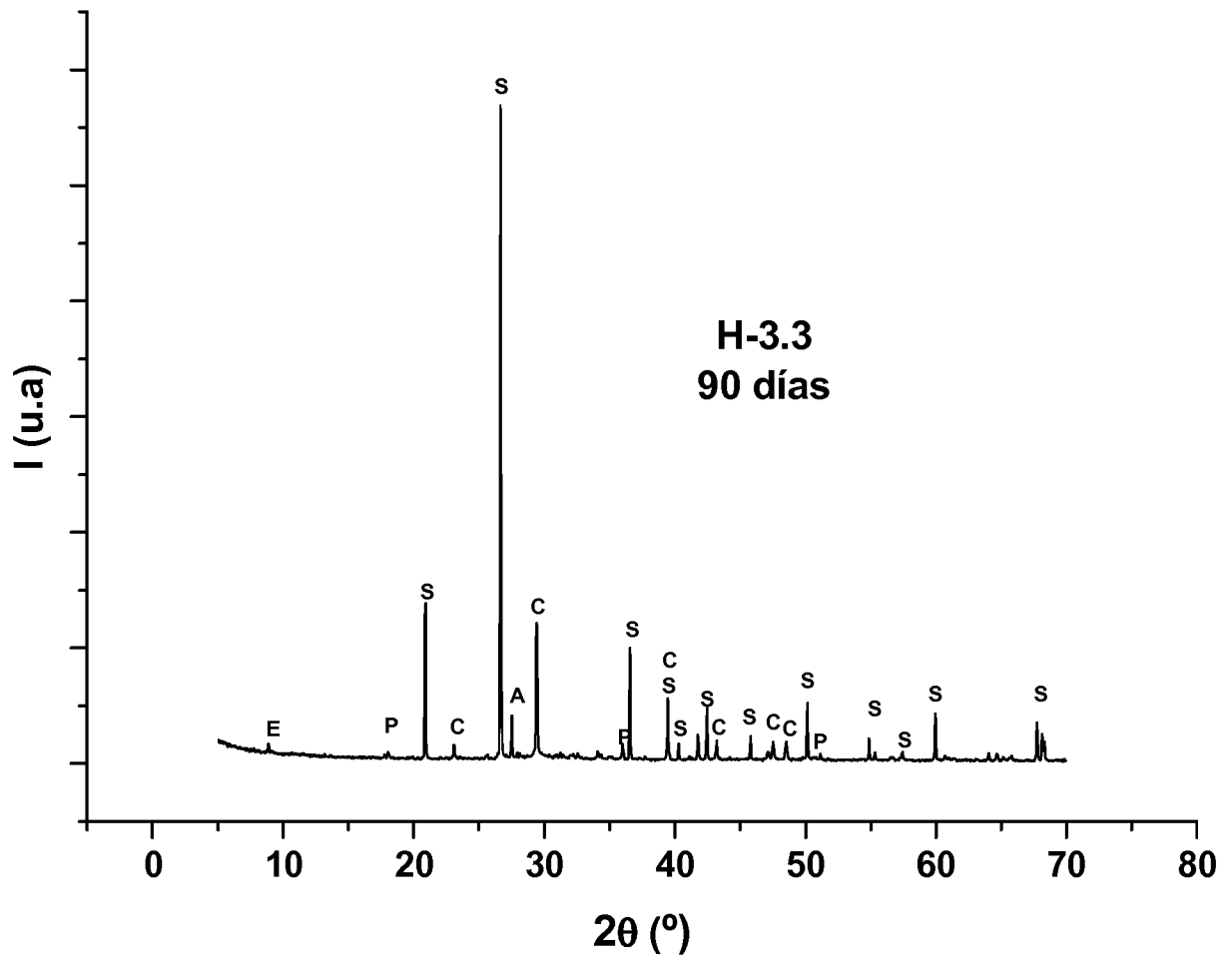


Fig. 12