

FORMULACIÓN DE CEMENTO HIDRÁULICO

Campo técnico de la invención

- 5 La presente invención tiene aplicación en la industria cementera; particularmente ésta puede ser utilizada para reducir la cantidad de Clinker en las formulaciones de cemento, reemplazando el Clinker por materiales cementantes suplementarios provenientes, por ejemplo, de residuos industriales.

10 Estado del arte

La presente invención satisface la necesidad de disminuir el uso de Clinker en la formulación de cemento, reduciendo así uso de combustible, consumo calórico, energía, emisiones y todos los ahorros asociados al proceso productivo.

15

Los cementos activados alcalinamente constituyen la base de una nueva generación de cementos con interesantes propiedades mecánicas y durables, incluso a veces mejores que las de los cementos Portland tradicionales. La formulación de estos cementos se enfoca en la disminución del contenido de Clinker y la inclusión de mayor contenido de adiciones frente al cemento convencional. Estos materiales han tenido un amplio desarrollo y han atraído gradualmente la atención del mundo científico e industrial al ser considerados materiales revolucionarios, debido a sus ventajas técnicas, ambientales y viabilidad de implementación.

20

- 25 Van Deventer J.S.J. et al. [*Van Deventer, J.S.J., Provis, J.L., Duxson, P. et al. Waste Biomass Valor (2010) 1: 145 y Minerals Engineering (2012) 29: 89-104.*], menciona que estos cementos permiten la incorporación y valoración de subproductos industriales, disminuyendo un 80% de emisiones de CO₂. Actualmente, la normativa ambiental (por ejemplo por producción de CO₂) y la cultura de productos verdes o amigables con el medio ambiente, potencializan este tipo de tecnologías.

30

El documento US9034098 divulga formulaciones de cemento hidráulico que contienen, en partes de masa: (a) 20 a 60 partes de Clinker; (b) 20 a 40 partes de escoria; y (c) 0 a 60 partes de material inorgánico diferente al Clinker y a la escoria. El material inorgánico de adición es preferiblemente puzolana y ceniza volante, y una granulometría Blaine de 5500. La formulación descrita en la presente invención divulga una cantidad de Clinker menor al 20%, cantidades de escoria inferiores al 20%, además incluye el basalto como material cementante suplementario (o material inorgánico). Asimismo, en cuanto a granulometría del cemento, la presente invención logra entre 5% y 12% retenido malla 325.

35

40

Entre los retos más importantes de la activación alcalina a la fecha, es el producir cemento (sólido), pues la mayoría de las aproximaciones son para concreto (solución), donde se facilita el uso del mejor activador que es el silicato de sodio.

Así, entre los avances que propone la presente invención, se encuentra reemplazar el silicato de sodio por otro activador alcalino que permita hacer cemento (sólido). Además, minimiza el uso del aditivo y ayuda a superar la dificultad de contar con materiales cementantes suplementarios con potencial de activarse. Finalmente, en la presente invención se obtiene una granulometría iguala a un cemento Portland tradicional.

Breve descripción de las figuras

FIG.1 Evolución resistencias mortero (Mpa) a 3, 7 y 28 días de las formulaciones 18, 4, 14 comparado con un cemento Portland tradicional OPC1.

FIG. 2 Evolución resistencias mortero (Mpa) a 3, 7 y 28 días de las formulaciones 22, 20, 25 comparado con un cemento Portland tradicional OPC2.

FIG. 3 Asentamiento inicial de concretos a partir de las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 comparadas con testigos (OPC1 y OPC2). Donde se mantiene agua constante en todas las mezclas.

FIG. 4 Resultados de durabilidad de concretos diseñados a partir de las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 comparadas con testigos (OPC1 y OPC2), particularmente de la permeabilidad al ion cloruro a 28 y 56 días, donde se mantiene la A/C constante para todos los diseños.

FIG. 5 Resultados de durabilidad de concretos diseñados a partir de las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 comparadas con testigos (OPC1 y OPC2), particularmente permeabilidad al agua a 28 y 56 días, donde se mantiene la A/C constante para todos los diseños.

FIG. 6 Resultados de durabilidad de concretos diseñados a partir de las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 comparadas con testigos (OPC1 y OPC2), particularmente reactividad álcali-sílice. Expansiones menores a 0,1% a 16 días: inocuo. Expansiones superiores a 0,2% a 16 días: potencialmente dañino.

FIG. 7 Resultados de durabilidad de concretos diseñados a partir de las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 comparadas con testigos (OPC1 y OPC2), particularmente expansión por sulfatos.

Descripción detallada

La presente invención propone una formulación de cemento hidráulico que disminuye el contenido de Clinker en el cemento. La formulación de cemento hidráulico de la presente invención comprende: Clinker, materiales cementantes suplementarios, yeso, activador, minerales y aditivos. De la selección, combinación y proporción de las materias primas utilizadas para la formulación del cemento hidráulico depende el desempeño, resistencias, manejabilidad y durabilidad de la formulación cementante obtenida.

El Clinker es un aglomerante o conglomerante hidráulico que se obtiene mediante materias primas como calizas y arcillas provenientes de formaciones geológicas que se extraen, trituran, muelen, mezclan y se llevan a un horno, hasta obtener Clinker. El Clinker es la materia prima principal para hacer formulaciones de cemento, en la mayoría de los casos está presente en más de un 60% de la formulación total. La transformación de estas materias primas generan gases como CO₂ y SO_x, entre otros, lo que quiere decir, que entre más Clinker sea utilizado, hay un mayor gasto energético y mayores impactos ambientales. El Clinker referido en la presente invención puede ser: Clinker Portland, Clinker de aluminato cálcico, Clinker belítico, Clinker mineralizado, Clinker sulfoaluminoso, o cualquiera conocido para una persona medianamente versada en la materia. En general, Clinker está formado por una mezcla de silicatos, aluminatos y ferrito aluminato de calcio.

En la presente invención se consigue una formulación de cemento hidráulico que disminuye la cantidad de Clinker en el cemento, hasta entre 10,0 y 60,0 partes de la formulación total. En una modalidad la cantidad de Clinker utilizado está entre 10,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la cantidad de Clinker utilizado está entre 10,0 y 25,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el Clinker se encuentra entre 25,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el Clinker se encuentra entre 10,0 y 55,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el Clinker se encuentra entre 35,0 y 45,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el Clinker se encuentra entre 30,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

El aluminato tricálcico, una de las fases del Clinker, reacciona con el agua ocasionando cambios en su manejabilidad como el endurecimiento rápido (fraguado). Para disminuir este efecto, se añade yeso, que hace que el aluminato de calcio reaccione con el yeso produciendo etringita. En la presente invención se entiende por yeso a un retardante o regulador de fraguado, anhidrita (CaSO₄), sulfato de calcio hemihidratado (CaSO₄ ½H₂O) o sulfato de calcio dihidrato (CaSO₄ 2H₂O), yesos con anión SO₄⁻², o cualquiera conocido por una persona medianamente versada. El yeso está en una concentración entre 900 mg/L y 1800 mg/L. En la presente invención el yeso está entre 2,0 y 10,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el yeso está entre 2,0 y 8,0 partes de la

formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el yeso está entre 2,0 y 7,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el yeso está entre 4,0 y 7,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el yeso está entre 3,0 y 4,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

5

La disminución de la cantidad de Clinker depende de la selección de los materiales cementantes suplementarios (MCS), que a su vez depende de la disponibilidad y factibilidad de estos materiales en las plantas de cemento, además del potencial de esos materiales para dejarse activar. Los materiales cementantes suplementarios de la presente invención se seleccionan del grupo de: escorias, basaltos, puzolanas, calizas, cenizas volantes, metacaolín, humo de sílice, esquistos, tierras diatomeas, cenizas de cascarilla de arroz, entre otros y sus combinaciones. En la formulación de cemento hidráulico de la presente invención la cantidad de materiales cementantes suplementarios está entre 40,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad los materiales cementantes suplementarios están entre 50,0 y 65,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad los materiales cementantes suplementarios están entre 45,0 y 65,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad los materiales cementantes suplementarios están entre 40,0 y 60,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad los materiales cementantes suplementarios están entre 50,0 y 80,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad los materiales cementantes suplementarios están entre 55,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

Las escorias son una combinación de óxidos metálicos como óxidos de calcio, silicio, hierro y magnesio, que pueden además contener sulfuros de metal y átomos de metal en forma de elemento, éstas pueden ser un producto de la industria metalúrgica cuyos componentes principales son CaO (45%), SiO₂ (35%), Al₂O₃ (12%) y MgO (4%), la proporción de estos componentes determina la basicidad de la escoria y su capacidad hidráulica. Entre las escorias que pueden ser utilizadas en la presente invención se encuentran: escoria siderúrgica, escoria de ferroníquel (FeNi), escoria de cobre o cualquiera conocida por una persona medianamente versada. En la presente invención la escoria es inferior a 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la escoria es inferior a 70,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la escoria se encuentra entre 0,0 y 50,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la escoria se encuentra entre 20,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la escoria se encuentra entre 15,0 y 30,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la escoria se encuentra entre 9,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

Se entiende por basalto a una roca ígnea volcánica, de composición máfica, es decir rica en silicatos de magnesio y hierro y bajo contenido de sílice, a menudo contiene fenocristales

de olivino, augita y plagioclasa. También se entiende por basalto a una roca que tiene tanto puzolana como caliza, o lo entendido por basalto para una persona medianamente versada. Se puede entender por basalto también a la diabasa, el gabro y la andesita. El contenido de sílice de los basaltos varía entre el 45 y el 55%, su contenido de Ca, Fe y Mg es muy elevado y con una cantidad baja de agua (0,5%). En la presente invención los basaltos pueden ser seleccionados del grupo de basaltos tholeíticos, basaltos alcalinos y basaltos ricos en alúmina, por mencionar algunos. En la formulación de cemento hidráulico la cantidad de basalto de la presente invención se encuentra entre 0,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la cantidad de basalto de la presente invención es inferior a 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad el basalto se encuentra entre 0,0 y 15,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad el basalto se encuentra entre 0,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad el basalto se encuentra entre 8,0 y 15,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el basalto se encuentra entre 9,0 y 12,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el basalto se encuentra entre 12,0 y 15,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

La activación de basalto como material cementante suplementario ha sido considerada de gran dificultad debido a que el basalto no tiene alta potencialidad de activarse, algunas razones son su baja cantidad de material amorfo, sílice, aluminio, además generalmente contienen arcillas que demandan o requieren agua, afectando negativamente el desarrollo de resistencias mecánicas.

La puzolana es un material que contiene sílice reactiva y/o aluminio, que en sí mismas tienen poca o ninguna calidad aglomerante, pero que mezclada con cal en presencia de agua, fraguan y endurecen como un cemento. De manera general, las puzolanas tienen un contenido de sílice + aluminio + óxido de hierro no menor al 70%, otros óxidos y álcalis no mayor al 15%, pérdida por ignición no más del 10%. De manera general, la sílice es el más importante de los óxidos y no debe bajar del 40% del total. Entre las posibles puzolanas referidas en la presente invención se encuentran: puzolanas naturales, puzolanas naturales volcánicas y puzolanas artificiales, entre otras. En la presente invención, la puzolana se encuentra entre 0,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la cantidad de puzolana de la presente invención es inferior a 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la puzolana se encuentra entre 0,0 y 45,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la puzolana se encuentra entre 5,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la puzolana se encuentra entre 10,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la puzolana se encuentra entre 10,0 y 15,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

La caliza es una roca sedimentaria compuesta mayoritariamente por carbonato de calcio (CaCO_3), generalmente calcita, aunque también puede presentar trazas de magnesita (MgCO_3) y otros carbonatos. También puede contener pequeñas cantidades de minerales como arcilla, hematita, siderita, cuarzo, etc. Puede estar compuesta por más de un 90% o un 70% de carbonato cálcico, siendo calizas bajas. Entre las posibles calizas referidas en la presente invención se encuentran: calizas fosilíferas, calizas bioclásticas, lumaquelas o coquina, calizas nodulosas rojas, calizas oolíticas, calizas lacustres, entre otras. Pueden ser además calizas altas como el mármol, calizas medias y calizas bajas. En la presente invención, la caliza se encuentra entre 0,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la cantidad de caliza de la presente invención es inferior a 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la caliza se encuentra entre 0,0 y 30,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la caliza se encuentra entre 40,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la caliza se encuentra entre 5,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la caliza se encuentra entre 5,0 y 15,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la caliza se encuentra entre 10,0 y 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la caliza se encuentra entre 20,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

Por cenizas volantes se entiende residuos sólidos que se obtienen por precipitación electrostática o por captación mecánica de los polvos que acompañan a los gases de combustión de los quemadores de centrales termoeléctricas. Las cenizas volantes son ricas en sílices. Pueden ser además cenizas provenientes del carbón, cascarillas de arroz, bagazo de caña, de combustión, biomasa, entre otros. En la presente invención, las cenizas volantes se encuentran entre 0,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad la cantidad de cenizas volantes de la presente invención es inferior a 20,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En una modalidad las cenizas volantes se encuentran entre 40,0 y 90,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad las cenizas volantes se encuentran entre 0,0 y 40,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad las cenizas volantes se encuentran entre 5,0 y 30,0 partes de la formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad las cenizas volantes se encuentran entre 15,0 y 35,0 partes de la formulación de cemento hidráulico.

Para la correcta adición de estos materiales cementantes suplementarios, es decir, para que se obtenga una formulación de cemento hidráulico con cualidades como las de un cemento convencional, es necesaria la adición de un activador o sustancia activadora. Se entiende por activador a un catalizador o una sustancia que disminuya la energía libre de Gibbs que permita que se acelere la reacción entre las materias primas de la formulación cementante, facilitando la disolución de las fases. El activador puede modificar el pH y permite la disolución de los elementos presentes en las materias primas, promoviendo la reacción

- entre ellos en menor tiempo. El activador referido en la presente invención es un compuesto químico inorgánico, sustancia alcalina o que forma una solución alcalina con agua, higroscópico, particularmente una sal química sólida, como por ejemplo una sal metálica alcalina, un hidróxido, entre otros. El activador se selecciona de grupo de:
- 5 Na_2CO_3 , NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sus combinaciones. En la presente invención, la cantidad de activador es inferior a 15 partes de formulación de cemento hidráulico. En una modalidad la cantidad de activador se encuentra entre 2,0 y 12,0 partes de formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el activador se encuentra entre 1,0 y 15,0 partes de formulación de cemento hidráulico. En
- 10 otra modalidad el activador se encuentra entre 2,0 y 10,0 partes de formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el activador se encuentra entre 1,0 y 5,0 partes de formulación de cemento hidráulico. En otra modalidad el activador se encuentra entre 1,0 y 2,0 partes de formulación de cemento hidráulico.
- 15 El presente desarrollo también puede comprender otras adiciones o minerales que corresponden generalmente a subproductos de otros procesos o materiales de origen vegetal, que pueden estar o no procesados previamente. Entre posibles adiciones que puede contener la presente invención se encuentran puzolanas, escorias, adiciones minerales, cenizas volantes, escorias molidas de alto horno, humo de sílice, puzolanas naturales.
- 20 También se puede adicionar polvillo del electrofiltro, retal de ladrillo, calizas, entre otras. También puede incluir aditivos de molienda que faciliten la fluidez del material, mejoradores de calidad, mejoradores de molienda como aminas terciarias, TEA, TIPA, entre otras.
- 25 La formulación de cemento hidráulico obtenido en la presente invención tiene las siguientes propiedades características:

Tabla 1 Propiedades características de la formulación de cemento hidráulico obtenido:

Propiedad	Valor
Resistencia mecánica (a 28 días)	24,0 – 45,0
Fraguado inicial [min]	45,0 – 120,0
Fraguado final [min]	140 - 240
Granulometría - Retenido malla Tyler 325 [μm]	5,0% – 15,0%

- 30 En comparación con un cemento Portland tradicional, la formulación de cemento hidráulico de la presente invención, en términos de durabilidad, presentó menor penetración al ion cloruro (FIG. 4), menor permeabilidad al agua (FIG. 5), menor reactividad álcali-sílice (FIG. 6) y menor expansión por sulfatos (FIG. 7).
- 35 Los siguientes Ejemplos ilustran la invención, sin estar el concepto inventivo restringido a los mismos:

Ejemplos

Las formulaciones de cemento hidráulico de la presente invención se muestran a continuación:

- 5 Ejemplo 1. Las materias primas de las formulaciones del Ejemplo 2 tienen alguno de los siguientes análisis químicos (FRX) o análisis mineralógico (DRX):

Tabla 2. Caracterización 1 MCS - FRX (análisis químico) de las formulaciones

MUESTRA	Clinker	Basalto	Caliza	Yeso	Escoria
LOI	0,98	17,72	29,70	20,55	0,70
SiO ₂	20,67	37,69	22,66	2,64	33,56
TiO ₂	0,28	0,22	0,19	0,03	0,57
Al ₂ O ₃	5,08	10,67	4,03	0,60	13,89
Fe ₂ O ₃	4,64	7,31	4,40	1,31	0,51
Mn ₃ O ₄	0,02	0,10	0,03	0,08	0,18
MgO	1,96	9,02	2,52	0,22	4,90
CaO	64,76	15,26	34,82	30,05	43,26
Na ₂ O	0,36	0,49	0,23	0,14	0,42
K ₂ O	0,21	1,21	0,40	0,07	0,34
P ₂ O ₅	0,19	0,04	0,14	0,02	0,02
SO ₃	0,58	0,08	0,69	44,09	1,62
V ₂ O ₅	0,02	0,034	0,02		0,01
Cr ₂ O ₃	0,02	0,076	0,02		
SrO	0,19	0,026	0,13	0,21	0,05
ZrO ₂					0,03
BaO	0,03	0,063	0,03	0,02	0,10
NiO		0,015	0,01		
CuO		0,001			
ZnO	0,01	0,003	0,01	0,02	
PbO					
HfO ₂					

Tabla 3 Caracterización 1 MCS - DRX (análisis mineralógico) de las formulaciones

MUESTRA	Clinker	Basalto	Caliza	Yeso	Ceniza
Calcio de magnesio			77,58		
Cuarzo bajo		31,45	20,31	0,89	20,23
Zeolita		16,19		3,81	
Yeso				91,800	
Vermiculita			1,98		
C ₃ S - Alita, Nishi et al	83,570				
C ₂ S - beta - Belita (Mumme)	5,47				
Óxido de calcio - cal	0,00				
Brownmillerita (2/1.52/0.48/5)	7,720				
C ₃ A - Aluminato cúbico	0,180				
C ₃ A - Na-Aluminato ortho, NIST	1,830				
Óxido de magnesio - periclasa	0,940				
Sulfato de potasio, beta - Arcanita	0,000				
Hidróxido de Calcio - Portlandita	0,280				
Calcita de magnesio		52,360			

Corundo			0,130		
Ferrato de calcio				3,510	
Mullita					78,260
Magnetita					1,510

ASTM C618: Mín 70%	Puzolana	Basalto
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	80.8	55.6

Tabla 4. Caracterización 2 MCS - FRX (análisis químico) de las formulaciones

MUESTRA	Clinker	Caliza	Yeso	Puzolana	Escoria siderúrgica
LOI	2,07	37,31	16,36	0,99	0,70
SiO ₂	19,76	13,12	9,29	59,68	33,56
TiO ₂	0,41	0,03	0,08	0,69	0,57
Al ₂ O ₃	4,85	0,30	1,72	15,74	13,89
Fe ₂ O ₃	3,60	0,18	0,71	5,45	0,51
Mn ₃ O ₄	0,05	0,00	0,11	0,11	0,18
MgO	2,03	2,72	3,42	3,97	4,90
CaO	66,15	46,02	34,68	7,12	43,26
Na ₂ O	0,15	0,08	0,26	4,23	0,42
K ₂ O	0,13	0,03	0,39	1,55	0,34
P ₂ O ₅	0,08	0,01	0,04	0,18	0,02
SO ₃	0,63	0,15	32,48	0,05	1,62
V ₂ O ₅	0,01			0,03	0,01
Cr ₂ O ₃				0,03	
SrO	0,06	0,06	0,33	0,09	0,05
ZrO ₂				0,01	0,03
BaO	0,02	0,01	0,17	0,12	0,10
NiO					
CuO					
ZnO	0,01			0,01	
PbO					
HfO ₂	0,01	0,00			

ASTM C618: Mín 70%	Puzolana	Basalto
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	80.8	55.6

5

Tabla 5 Caracterización 2 MCS - DRX (análisis mineralógico) de las formulaciones

MUESTRA	Caliza	Yeso	Puzolana	Clinker
Calcio de magnesio	81,90	16,72		
Cuarzo bajo	13,91	7,10	0,00	
Dolomita	3,28	16,03		
Zeolita	0,91			
Anhidrita		30,76		
Yeso		29,400		
Anortita de sodio			91,88	
Trinefina			8,120	
C ₃ S - Alita, Nishi et al				82,73
C ₂ S - beta - Belita (Mumme)				6,60

Óxido de calcio - cal				1,54
Brownmillerita (2/1.52/0.48/5)				5,90
C ₃ A - Na-Aluminato orto, NIST				0,61
Óxido de magnesio - periclasa				0,86
Sulfato de potasio, beta - Arcanita				0,64
Hidróxido de Calcio - Portlandita				1,11

Tabla 6. Caracterización 2 MCS - FRX (análisis químico) de las formulaciones

	Yeso	Clinker	Escoria	Caliza	Puzolana
LOI	20,42	0,69		39,57	2,48
SiO ₂	0,68	20,68	18,86	6,28	55,14
TiO2	0,01	0,34	0,30	0,08	0,93
Al ₂ O ₃	0,28	4,83	4,41	1,53	15,81
Fe ₂ O ₃	0,09	2,95	2,74	0,82	7,38
Mn ₃ O ₄		0,03	0,03	0,01	0,15
MgO	0,16	1,38	1,30	1,89	2,55
CaO	31,24	66,27	67,71	48,81	9,22
Na ₂ O	0,06	0,12	0,15	0,20	3,71
K ₂ O	0,01	0,18	0,12	0,13	1,92
P ₂ O ₅	0,01	0,06	0,07	0,09	0,34
SO ₃	46,99	2,27	4,16	0,45	0,14
V ₂ O ₅		0,03	0,03	0,01	0,03
Cr ₂ O ₃					
SrO	0,09	0,15	0,14	0,17	0,08
ZrO ₂		0,011			0,018
BaO	0,01	0,011	0,01	0,010	0,098
NiO		0,003			
CuO		0,002		0,004	0,004
ZnO		0,004			0,007
PbO					
HfO ₂		0,004			

ASTM C618: Mín 70%	Puzolana	Basalto
SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	78	86

5 Tabla 7 Caracterización 3 MCS - DRX (análisis mineralógico) de las formulaciones

MUESTRA	Puzolana	Caliza	Clinker	Yeso
C3S- Alita Nishi			70,90	
C2S- Beta velita			21,10	
Óxido de calcio			0,90	
Brownmillerita			5,30	
C3A - Aluminato cúbico			0,00	
C3A - Na-Aluminato orto			0,40	
Óxido de magnesio - periclasa			0,70	
Sulfato de potasio, beta - Arcanita			0,00	15,60
Sulfato de calcio hemihidrato - bassanita				2,00
Sulfato de calcio dihidrato - yeso				82,30
Calcita		8,30		
Anortita de sodio	88,10			
Dióxido de silicio	0,60			
Augita	11,30			
Dolomita		3,80		

Zeolita		0,70		
Calcio de magnesio		87,20		

Tabla 8. Caracterización 3 MCS - FRX (análisis químico) de las formulaciones

Elemento	Clinker	Escoria siderúrgica	Escoria de FeNi
SiO ₂	17,35	30,17	53,1
Al ₂ O ₃	3,38	12,45	2,62
Fe ₂ O ₃	3,34	1,65	22,41
MnO	0,02	2,32	0,50
MgO	0,65	1,31	18,45
CaO	71,38	46,42	1,20
NiO			0,177
SO ₃	0,92	2,86	0,14
Na ₂ O	0,15	0,15	
K ₂ O	0,59	0,51	0,014
TiO ₂	0,2	0,50	0,05
P ₂ O ₅	0,11	0,15	
P. F.	1,8	1,28	-0,32
Total	99,89	99,77	98,34
SiO ₂ / Al ₂ O ₃	5,13	2,42	20,26
CaO/SiO ₂	4,11	1,54	0,02

Ejemplo2. Las formulaciones tienen la siguiente composición:

Formulación No.	Clinker	Escoria siderúrgica	Escoria FeNi	Basalto	Puzolana	Caliza	Ceniza volante	Yeso	Activador
1	19,0	9,5			38,0		28,5	3,0	2,0
2	52,0	17,0			15,0	10,0		4,0	2,0
3	19,0	23,8			38,0		14,3	3,0	2,0
4	39,2	30,2			13,6	8,0		7,0	2,0
5	48,0	16,0			10,0	20,0		4,0	2,0
6	18,0	35,0			25,0	5,0	10,0	3,0	4,0
7	39,2	30,2		9,8		9,8	5,0	4,0	2,0
8	41,0	30,0		12,0		6,0	5,0	4,0	2,0
9	38,0	20,0			20,0	16,0		4,0	2,0
10	11,5	70,0		13,0				2,5	3,0
11	44,0	20,0			20,0	11,0		3,0	2,0
12	10,0	69,0				11,0		2,0	8,0
13	19,0	19,0			38,0		19,0	3,0	2,0
14	49,0	20,4			13,6	8,0		7,0	2,0
15	27,0	38,0		12,0		12,0	5,0	4,0	2,0
16	39,0	29,0		14,0		7,0	5,0	4,0	2,0
17	12,6		50,0	10,0	16,0			6,4	5,0
18	29,4	40,0			13,6	8,0		7,0	2,0
19	45,0		50,0					3,0	2,0
20	39,2	30,2		14,6		5,0	5,0	4,0	2,0
21	44,0	30,0			10,0	11,0		3,0	2,0
22	29,4	40,0		14,6		5,0	5,0	4,0	2,0
23	10,0		69,0			12,0		3,0	6,0
24	18,0	37,0			19,0		14,0	2,0	10,0
25	49,0	20,4		14,6		5,0	5,0	4,0	2,0

26	15,0	22,0	22,0		30,0			5,0	6,0
27	37,0	28,0		12,0		12,0	5,0	4,0	2,0
28	29,4	40,0		9,8		9,8	5,0	4,0	2,0
29	14,7	25,0	25,0	17,3		7,0		4,0	7,0
30	13,0		38,0	12,0			30,0	3,0	4,0
31	17,0		40,0			8,0	20,0	3,0	12,0

Ejemplo 3. Se adiciona agua y arena a las formulaciones divulgadas en los ejemplos anteriores para producción de mortero y posterior evaluación del desempeño de los cementos. Los resultados se muestran a continuación:

5 Al hacer las mezclas o morteros, el cemento se veía más denso, más compacto y con mejor adhesión al agregado fino. En cuanto a durabilidad presentó menor penetración al ion cloruro. Menor permeabilidad al agua, menor reactividad álcali-sílice, menor expansión por sulfatos.

10 Tabla 9. Propiedades de las formulaciones de cemento hidráulico

Formulación No.	Resistencia mecánica	Fraguado inicial (min)	Fraguado final (min)	Granulometría - Retenido malla Tyler 325 (µm)
	(a 28 días)			
1	31,2	70	152	6%
2	29	80	140	9%
3	40,5	71	150	8%
4	30	104	225	7%
5	25,87	70	144	12%
6	27,20	68	163	8%
7	29,35	69	172	7%
8	30,07	77	170	7%
9	24,9	75	140	12%
10	25,50	74	154	5%
11	30,53	69	165	11%
12	33,80	88	171	5%
13	40,2	68	166	7%
14	31,4	111	210	6%
15	24	73	179	7%
16	27,54	70	160	7%
17	28,60	77	167	6%
18	33,8	120	240	7%
19	33,87	73	160	6%
20	31,1	69	175	5%
21	27,72	73	150	11%
22	30,2	71	175	5%
23	31,10	88	177	7%
24	35,90	69	169	8%
25	28,8	65	165	5%
26	27,70	66	163	5%
27	25,7	70	180	6%
28	28,3	77	170	6%
29	28,01	67	175	6%
30	25,50	72	169	7%
31	30,10	66	166	6%

Ejemplo 7. Las formulaciones 18, 4, 14, 22, 20 y 25 fueron comparadas con dos cementos Portland tradicionales testigos OPC1 y OPC2 (por sus siglas en inglés Ordinary Portland

Cement). A partir de las formulaciones de cemento hidráulico se evaluaron tanto en el diseño de morteros como en el diseño de concretos.

Resultados morteros

5 Las formulaciones 18, 4 y 14 disminuyen la fluidez de los morteros respecto al testigo OPC1, manteniendo el mismo contenido de agua. La formulación 14 presenta un comportamiento similar de fluidez al testigo OPC1. Por otro lado, la formulación 4 presenta resistencias tempranas superiores a las demás propuestas, incluyendo el testigo
10 OPC1. Los resultados se muestran en la FIG. 1.

Las formulaciones 22, 20 y 25 minimizan el flujo respecto al testigo OPC2. Igualmente, las formulaciones en mortero entregan resistencias superiores al testigo OPC2. Siendo las formulaciones 22 y 25 las de mejores resultados. Los resultados se muestran en la FIG. 2.

Resultados concretos

Como se observa en la FIG. 3, hay una disminución del asentamiento de las muestras de las formulaciones 18, 4 y 14 respecto al testigo OPC1.

20 La durabilidad de las formulaciones anteriores (18, 4, 14, 22, 20 y 25) presentan valores de permeabilidad al ion cloruro inferior respecto a los testigos OPC1 y OPC2 (FIG. 4). La formulación 18 presenta una resistencia final menor al testigo OPC1, un mejor desempeño del ion Cloruro (calificación baja) y un valor de permeabilidad definido como medio. Para
25 la formulación 22 se observó una resistencia final superior a testigo, permeabilidad al ion cloruro calificación baja y valor de permeabilidad definido como media.

En general la durabilidad de las formulaciones presentan valores inferiores respecto a la permeabilidad al ion cloruro, permeabilidad al agua, y reactividad álcali-sílice, como se muestra en las figuras FIG. 4, FIG. 5 y FIG. 6 respectivamente, donde “Cement Ref” se
30 refiere a un cemento Portland tradicional sugerido por la norma.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de cemento hidráulico, que comprende:
- 5
 - Clinker entre 10,0 y 60,0 partes,
 - materiales cementantes suplementarios entre 40,0 y 90,0 partes,
 - yeso entre 2,0 y 10,0 partes, y
 - un activador entre 1,0 y 15,0 partes.
102. La formulación de cemento hidráulico de la Reivindicación 1, donde los materiales cementantes suplementarios se seleccionan del grupo de: escorias, basaltos, puzolanas, calizas, cenizas volantes, y sus combinaciones.
3. La formulación de cemento hidráulico de la Reivindicación 1, donde el activador es
- 15una sal química sólida que se seleccionan de grupo de Na_2CO_3 , NaOH , KOH , CaO , Na_2SiO_3 , Na_2SO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y sus combinaciones.
4. La formulación de cemento hidráulico de la Reivindicación 1, caracterizada porque
- 20los materiales cementantes suplementarios corresponden a un contenido de partes de: escorias entre 0,0 y 50,0, basalto entre 0,0 y 20,0, puzolana entre 0,0 y 45,0, caliza entre 0,0 y 30,0, cenizas volantes entre 0,0 y 40,0.
5. La formulación de cemento hidráulico de la Reivindicación 1 caracterizada porque
- 25tiene un contenido de partes de: Clinker entre 15,0 y 55,0, escoria de horno alto entre 15,0 y 40,0, escoria de ferromanganeso entre 0,0 y 50,0, basalto entre 8,0 y 15,0, puzolana entre 10,0 y 40,0, caliza entre 5,0 y 20,0, cenizas volantes entre 5,0 y 30,0, yeso entre 2,0 y 8,0 y sulfato de sodio entre 1,0 y 5,0.
6. La formulación de cemento hidráulico de la Reivindicación 1 caracterizada por las
- 30siguientes propiedades:

Propiedad	Valor
Resistencia mecánica (a 28 días)	24,0 – 45,0
Fraguado inicial (min)	45,0 – 120,0
Fraguado final (min)	140 - 240
Granulometría - Retenido malla Tyler 325 (µm)	5,0% – 15,0%

RESUMEN

El material desarrollado corresponde a una formulación de cemento hidráulico, que permite una reducción sustancial en el contenido de Clinker, donde la formulación de cemento
5 hidráulico comprende Clinker, materiales cementantes suplementarios (MCS), yeso y activador. Los materiales cementantes suplementarios incluyen escorias, basaltos, puzolanas, calizas y cenizas volantes. El activador es una sal química sólida. Obteniendo una formulación con menor penetración al ion cloruro, menor permeabilidad al agua, menor reactividad álcali-sílice y menor expansión por sulfatos, además de una granulometría igual
10 a un cemento Portland tradicional. Una de las propiedades de dicha formulación es que el 89% debe tener un tamaño de partícula menor a 45 μm , es decir, que por lo menos el 11% de la formulación debe ser retenida en un tamiz de malla 325.

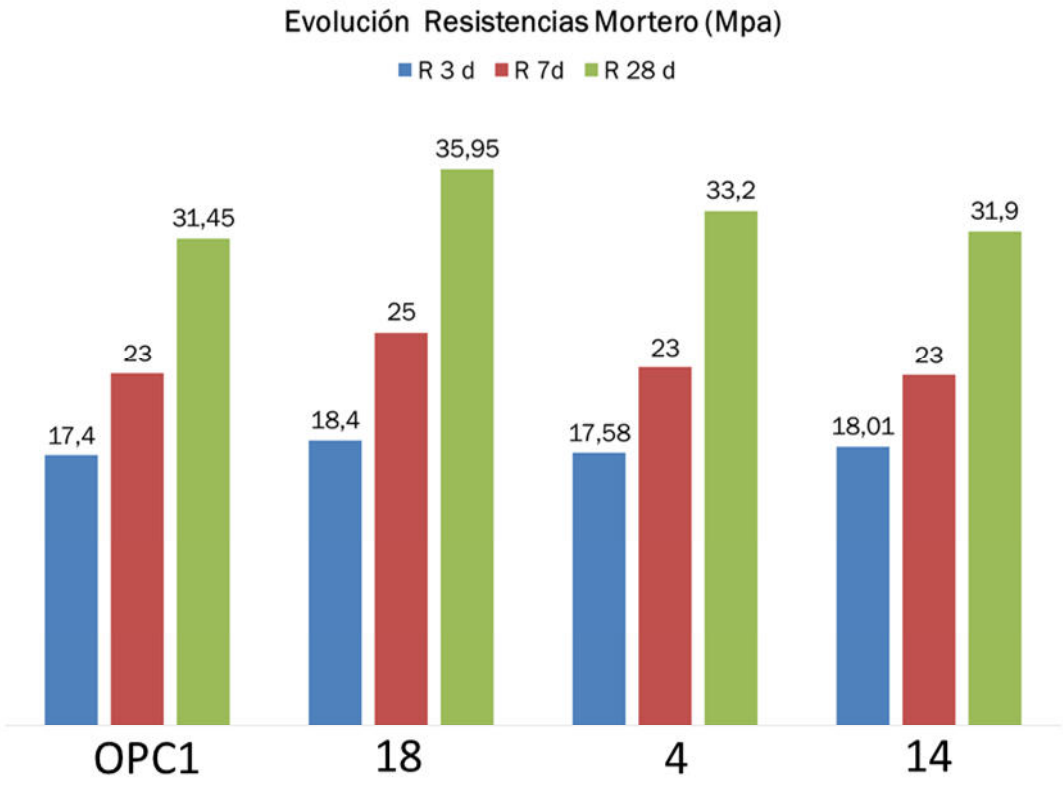


FIG. 1

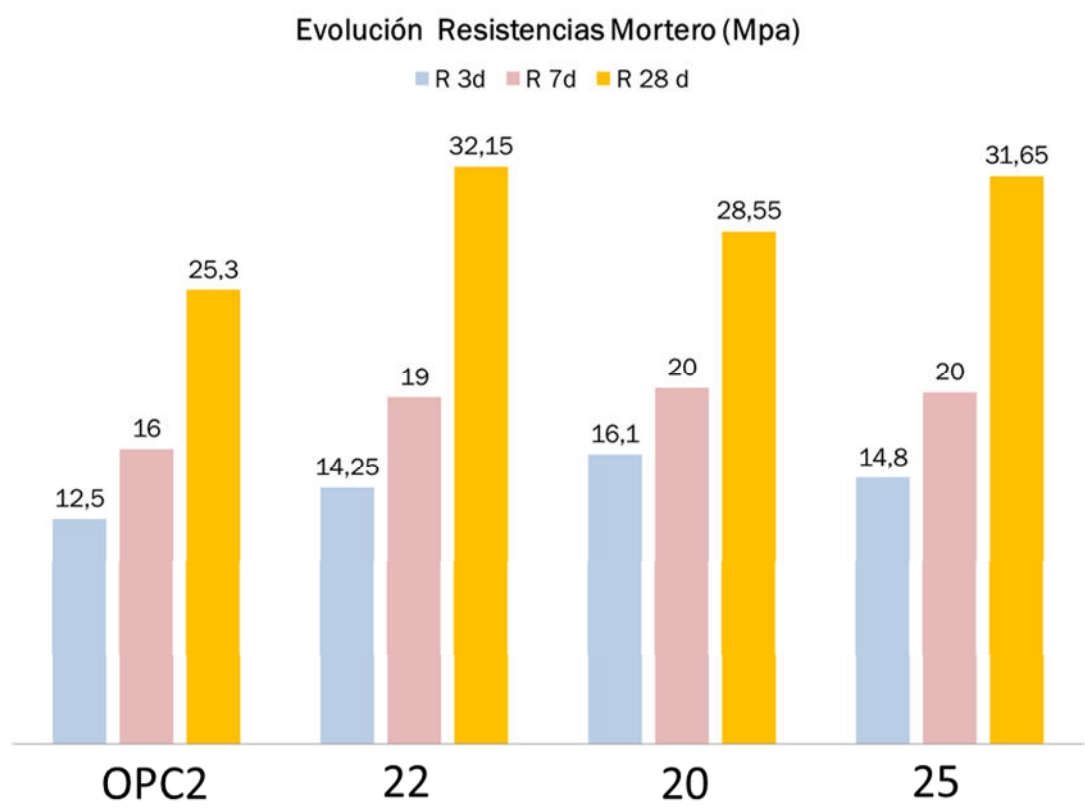


FIG. 2

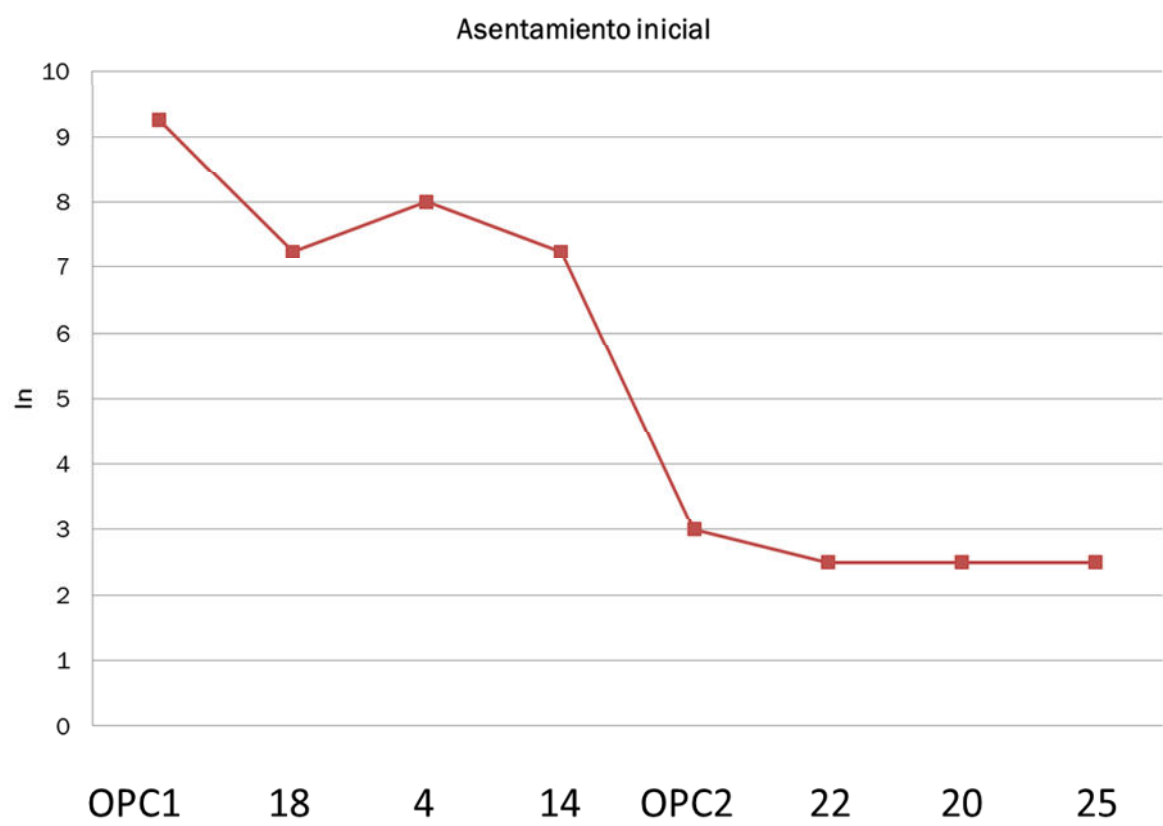


FIG. 3

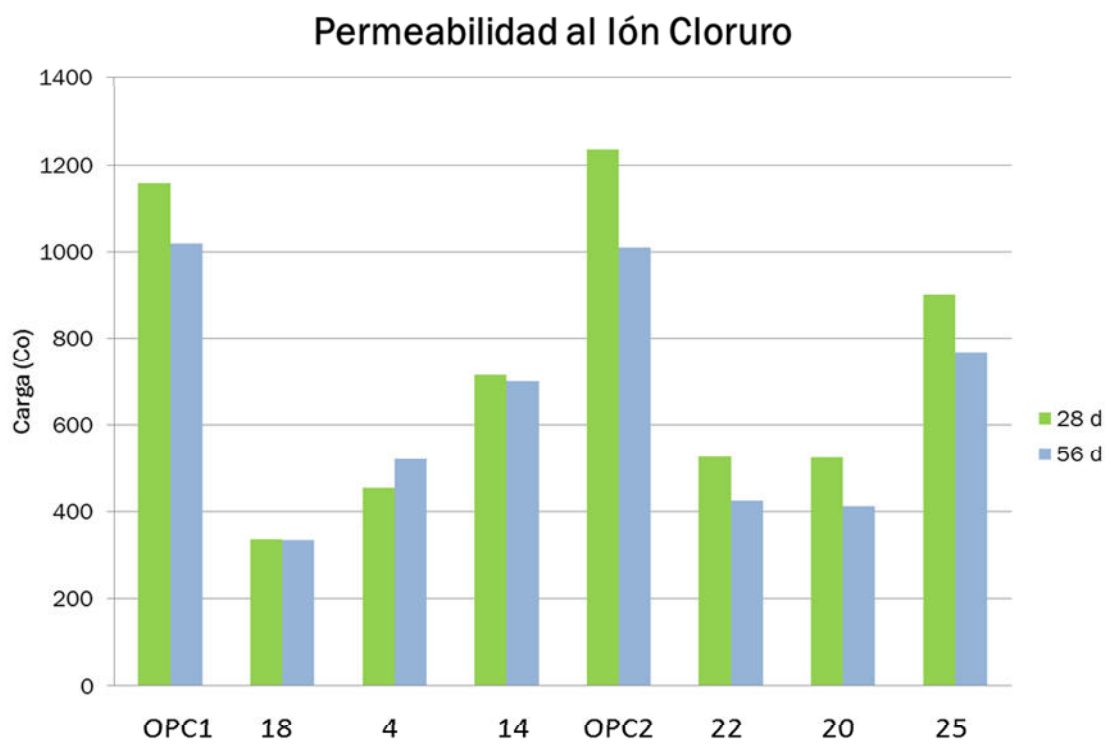


FIG. 4

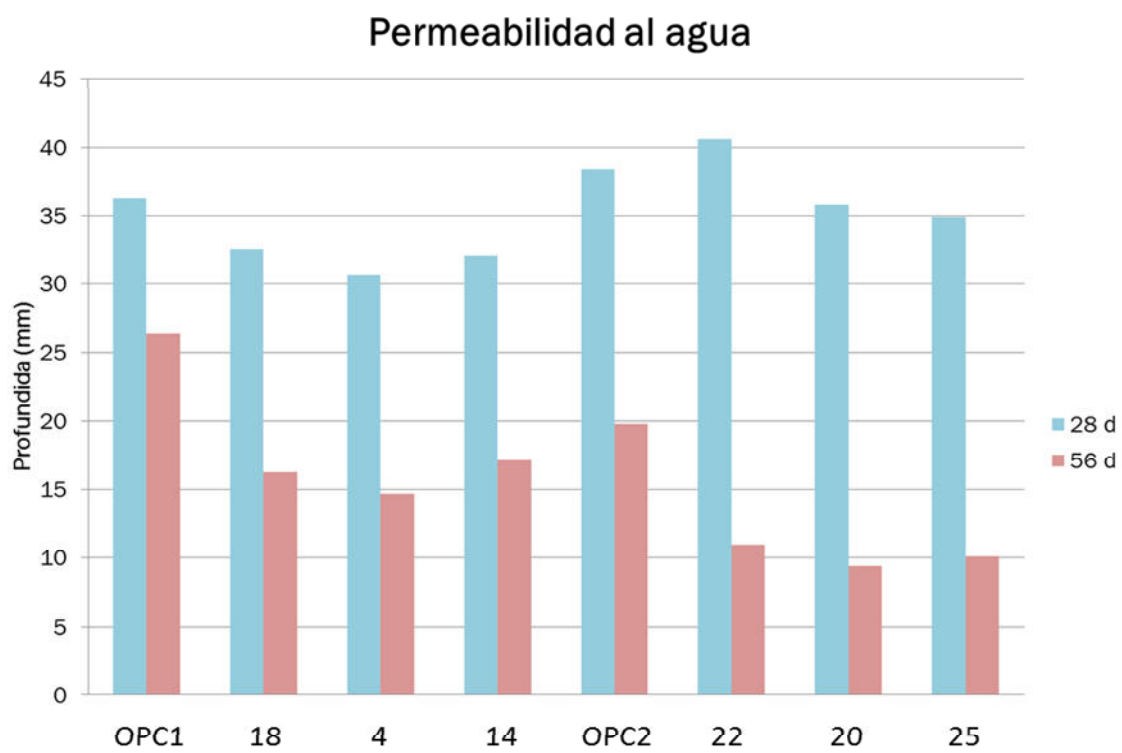


FIG. 5

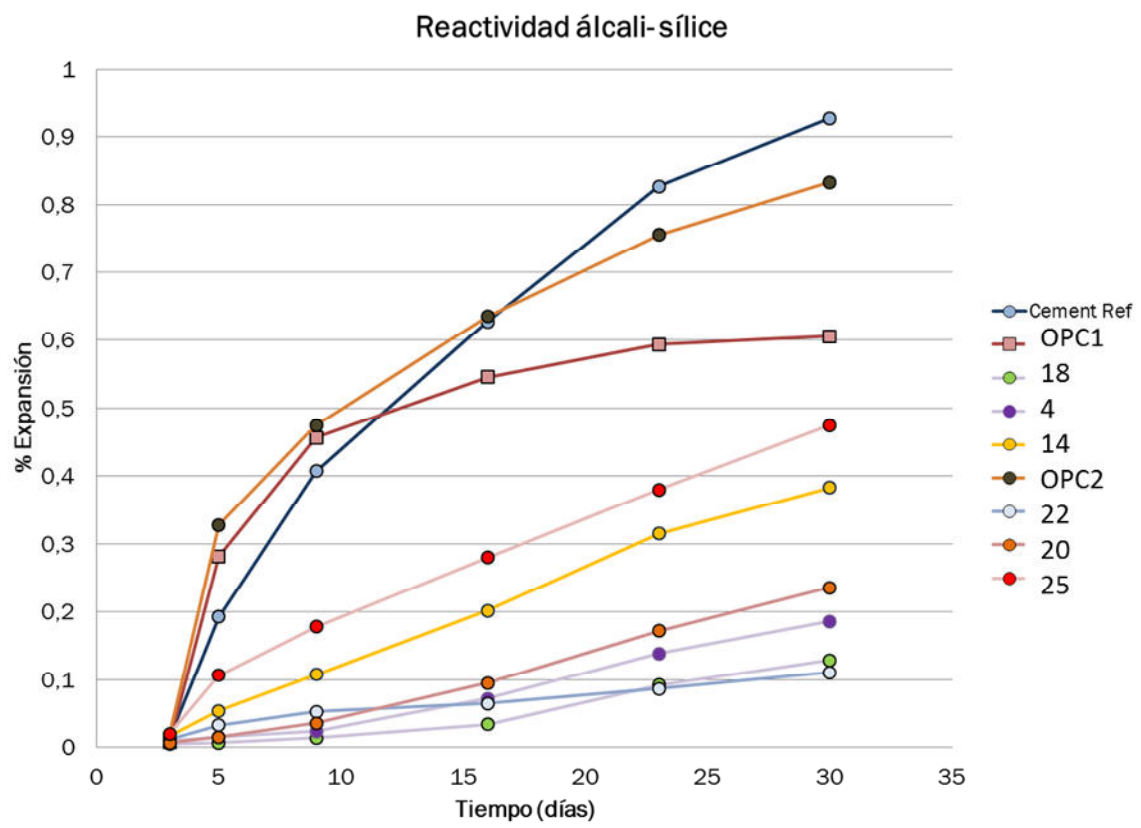


FIG. 6

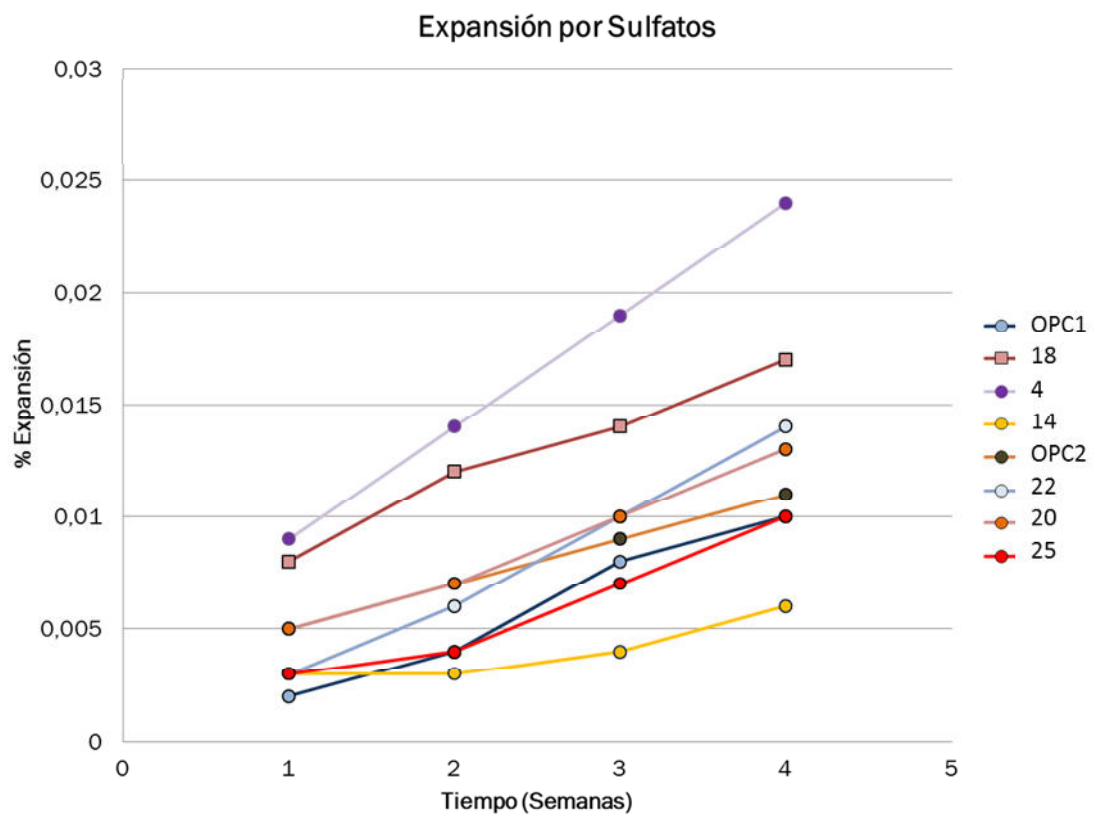


FIG. 7