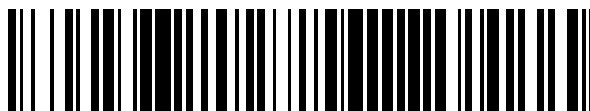


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 610 207**

51 Int. Cl.:

C04B 7/345

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.07.2008** **PCT/EP2008/005786**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2009** **WO09015771**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008** **E 08784794 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016** **EP 2183195**

54 Título: **Aglutinante hidráulico monofásico, métodos de fabricación y materiales de construcción fabricados con este aglutinante**

30 Prioridad:

27.07.2007 DE 102007035258

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

26.04.2017

73 Titular/es:

**KARLSRUHER INSTITUT FÜR TECHNOLOGIE
(100.0%)
KAISERSTRASSE 12
76131 KARLSRUHE, DE**

72 Inventor/es:

**BEUCHLE, GÜNTER;
STEMMERMANN, PETER;
SCHWEIKE, UWE y
GARBEV, KRASSIMIR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 610 207 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aglutinante hidráulico monofásico, métodos de fabricación y materiales de construcción fabricados con este aglutinante

La invención hace referencia a un aglutinante hidráulico monofásico, a una mezcla que contiene un aglutinante de este tipo, a un procedimiento para fabricar el aglutinante y la mezcla así como a un material de construcción que ha sido fabricado con el aglutinante o la mezcla.

La reactividad hidráulica describe la reacción de un aglutinante con agua formando un material sólido. La definición de este proceso tiene lugar en cumplimiento con el aglutinante hidráulico hasta el momento conocido como cemento de Portland. Según Härig, Günther, in Klausen, Technologie der Baustoffe, C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 1996, pág. 53, los aglutinantes hidráulicos se endurecen tras la adición de agua tanto en contacto con aire como bajo el agua. Según H.F.W. Taylor, The Chemistry of cements, Academy Press, London 1964, página 2f, el cemento es un aglutinante hidráulico que mezclado con agua da una pasta (pasta de cemento), que adquiere una rigidez propia a consecuencia de las reacciones químicas entre el agua y el cemento y al endurecerse forma la pasta de cemento. Esa rigidez y el endurecimiento dependen de un secado o de las reacciones con el CO_2 del aire. La reacción transcurre tanto en el aire como en el agua.

Además se conocen aglutinantes latentes hidráulicos (denominados puzolánicos). Según Härig, estos se endurecen tras la adición de agua únicamente en presencia de un activador. Al comienzo de la reacción de fraguado o secado se añade entonces, por ejemplo, hidrato de calcio o cemento Portland; no obstante no tiene lugar ninguna reacción independiente.

Los aglutinantes hidráulicos a base de silicato conocidos por el momento no contienen agua molecular, sus componentes hidráulicos no contienen en su fórmula global ningún hidrógeno unido a oxígeno y los componentes hidráulicos constan preferiblemente de silicatos alcalinotérreos cristalinos. Los aniones de silicato de las fases activas hidráulicas se presentan según H.F.W. Taylor, The chemistry of cements, Academic Press, London 1964, S.2f en forma de tetraedros de silicato aislados o monómeros (Q^0). Todos los aglutinantes hidráulicos a base de silicato conocidos hasta el momento poseen un cociente molar $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ de al menos dos.

Este tipo de aglutinantes hidráulicos se emplea solo o bien mezclado con otras sustancias como cemento para la fabricación de materiales de construcción rígidos como el hormigón, argamasa o en aglutinantes especiales. Además otros dos tipos de aglutinantes a base de silicatos y amorfos mayoritariamente condensados (pero no hidráulicos), es decir por un lado vidrios solubles y por otro lado materiales hidráulicos o puzolánicos latentes como escorias de altos hornos, cenizas volátiles etc. tienen un gran significado técnico.

1. El cemento se fabrica por combustión común de carbonato cálcico y un soporte de silicato a aproximadamente 1450°C para obtener un producto que se conoce como el clínker y que consta básicamente de las fases reactivas hidráulicas de silicato tricálcico (Alita, Ca_3SiO_5), silicato dicálcico (belita, sobre todo $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$) y aluminato tricálcico $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y aluminato ferrita cálcica $\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_4\text{O}_{10}$. Mediante la mezcla y adición de otras sustancias, sobre todo de yeso o anhidrita como retardador de la reacción, se obtiene el conocido Cemento de Portland (CEM I). El CEM I a menudo se muele con silicatos hidráulicos latentes hasta obtener los tipos de cemento CEM II hasta CEM V. Mediante esta molienda se crea una superficie superior que acelera la velocidad de la reacción hidráulica. Conforme a DIN 1164 el cemento de Portland contiene entre un 61% hasta un 69% de óxido de calcio CaO , un 18% hasta un 24% de dióxido de silicio SiO_2 , un 4% hasta un 8% de dióxido de aluminio Al_2O_3 y entre un 1% hasta un 4% de óxido de hierro Fe_2O_3 .
2. Además se fabrican los conocidos vidrios solubles. Se trata de vidrios solubles en agua, sólidos, a base de óxidos alcalinos y SiO_2 , que se funden a aproximadamente 1400°C . Los vidrios solubles se emplean como soluciones fuertemente alcalinas, concentradas o bien en polvo.
3. Además las sustancias de partida a base de silicatos al reaccionar con una solución alcalina se convierten en un aglutinante, donde los hidróxidos alcalinos actúan como soluciones alcalinas. El producto formado se conoce mayoritariamente como geopolímero, pero tiene un significado poco económico.

Los tipos 2 y 3, los vidrios solubles y los geopolímeros se han previsto únicamente como aglutinantes hidráulicos en el sentido de la definición antes mencionada, puesto que o bien se presentan como solución, es decir no son sólidos, o bien debido a su elevada solubilidad en agua no se endurecen bajo agua (silicatos alcalinos) o bien no son reactivos como sustancias sólidas y necesitan aditivos como CEM I o soluciones alcalinas para interrumpir la reacción hidráulica. Requieren para su fabricación tanto materiales de partida especiales como costosas etapas del proceso por lo que su fabricación es cara. Al mismo tiempo su tolerancia a diferentes aditivos es extremadamente limitada debido al elevado valor del pH y la velocidad de reacción normalmente muy lenta no se ve influida eficazmente, en particular no aumenta. Debido a la limitada tolerancia (endurecimiento lento, fuerte reacción alcalina) y a su escasa solidez, su espectro de uso es muy limitado.

Los aglutinantes hidráulicos más empleados y más conocidos son el cemento, en particular el cemento de Portland. El proceso de combustión necesario para la fabricación del clínker de cemento a temperaturas de hasta 1450°C es

especialmente intensivo en energía según H.F.W. Taylor, Cement chemistry, Academic Press, Londres 1990, pág 64f con una entalpía de reacción teórica de +1761 kJ por kg de clínker de cemento. El porcentaje de consumo energético baja con la desacidificación (o descarbonización) del carbonato cálcico que procede de la piedra caliza, de la marga caliza p de otros materiales que contienen calcio. La reacción que transcurre liberando CO₂ se lleva a cabo con una entalpía de reacción de +2138 kJ por kg de clínker de cemento de forma endotérmica hasta una reacción total.

Para la fabricación de 1 kg de cemento de Portland se necesita aproximadamente 1,2 kg de cal. Adicionalmente para la formación de las fases de clínker activas hidráulicamente alita, belita, aluminato tricálcico y aluminato ferrita cálcica se necesita la fusión parcial de los materiales de partida. Para el producto final el cemento de Portland se obtiene un gasto total energético real de aprox. +4300 kJ por kg como suma del consumo energético teórico, de las pérdidas de calor, de la energía de molienda.

En la fabricación del cemento de Portland se liberan cantidades considerables de CO₂ de los materiales de partida que contienen carbonato de calcio, que en total corresponden a unos 850 g de CO₂ por kg de clínker.

La reacción del cemento de Portland con agua conduce a un refuerzo (endurecimiento). Se forman según la H.F.W. Taylor, Cement Chemistry, Academic Press, London 1990, pág 218, unos geles de C-S-H, es decir hidratos de silicato de calcio poco cristalinos, hidratos de aluminato de calcio y Portlandit Ca(OH)₂. Este último es una consecuencia necesaria de la reacción de enlace y se presenta en un porcentaje de aproximadamente un 20% en peso en piedra de cemento endurecida.

El contenido total de calcio en el cemento de Portland en general y en particular en el clínker no se puede rebajar puesto que de lo contrario la reactividad hidráulica retrocede enormemente. El contenido total en calcio es siempre de 3,0±0,2, expresado como relación molar Ca:Si, que por cierto es idéntica a la relación molar (CaO): (SiO₂). La matriz de aglutinante presente en la piedra de cemento del cemento de Portland a base del gel C-S-H, que procede de la reacción del silicato tricálcico (Ca₃SiO₅), posee un cociente Ca:Si molar de 1,7 hasta 1,8. El CaO restante se presenta tras la hidratación como Portlandit Ca(OH)₂.

El Portlandit coopera de forma poco importante en la estabilidad mecánica del material de construcción. El Portlandit define en la fase de aprovechamiento del cemento el valor del pH del material de construcción que entonces se sitúa en aproximadamente un pH de 12,5. Los ataques de acidez son amortiguados por el Portlandit; sin embargo, éste es consumido de manera que debido al CO₂ se convierte en CaCO₃, el valor del pH disminuye y la matriz de aglutinante de gel de C-S-H es atacada y descompuesta.

Se puede lograr inhibir esa reacción mediante una estructura a ser posible gruesa y por tanto una velocidad de transporte de la sustancia mínima. La solución propiamente del Portlandit genera, sin embargo, nuevas posibilidades de ataque. El tamponaje del valor del pH en el cemento representa por tanto una protección limitada de la corrosión para el acero de la construcción. La elevada alcalinidad generada por el Portlandit impide por el contrario el empleo de aditivos sensibles a las bases o álcalis en los materiales de construcción unidos al cemento, como por ejemplo, las fibras orgánicas. Para la protección de la corrosión sería suficiente con un valor de pH superior a 9,5.

El cemento de Portland muestra en el fraguado una elevada entalpía de reacción, que esencialmente procede de la formación de Portlandit y lleva a una acumulación de calor en las piezas grandes, macizas o voluminosas de la construcción. La evolución del calor por unidad de tiempo puede reducirse reduciendo la velocidad de reacción por medio de aditivos, incrementos de grano o diluyendo las cenizas finas. Esto en general frena también la evolución o el desarrollo de la rigidez o resistencia.

La rigidez de la piedra de cemento se determina mediante el componente principal del gel C-S-H, que únicamente constituye un 50% en peso aproximadamente. Por tanto el gasto energético efectivo para la fabricación de los componentes que definen esa rigidez o resistencia de la piedra de cemento del cemento de Portland es de aproximadamente 8600 kJ por kg. La otra mitad de la piedra de cemento, básicamente hidrato de aluminato de calcio y Portlandit apenas contribuye a la rigidez del material de construcción y es, en lo que respecta a la rigidez, un producto secundario no deseado. La cantidad de Portlandit se puede reducir en los sistemas técnicos mediante la mezcla de microsilíce o bien sustancias hidráulicas latentes. El Portlandit en exceso reacciona entonces lentamente mientras se consume la microsilíce en hidratos de silicato de calcio. Este proceso es costoso y caro.

Los geles de C-S-H pueden tener además cantidades de calcio variables. Con un contenido creciente de calcio el grado de reticulación de las correspondientes unidades de silicato disminuye y con ello su aportación a la rigidez de la sustancia de construcción así como su resistencia química. En la piedra de cemento de Portland fraguada los geles de C-S-H se presentan con un contenido en calcio en una relación Ca:Si de 1,7 hasta 1,8. Los hidratos de silicato de calcio existen, por el contrario, en una proporción molar Ca:Si de 0,5 hasta 3,0. Esto naturalmente demuestra o justifica las sustancias que se han fabricado sintéticamente o bien por una vía natural.

De los motivos mencionados sería importante pretender en un aglutinante hidráulico endurecido en general y en la piedra de cemento de cemento de Portland en particular unos geles de C-S-H con un contenido escaso de calcio. En

general incluso una reducción escasa del contenido de calcio en la producción del clinker del cemento de Portland en los hornos giratorios conduce a silicatos de calcio capaces de reaccionar, en particular a un incremento del contenido en belita. Otro descenso del contenido de calcio conduce a productos inactivos hidráulicamente como la wollastonita β -CaSiO₃, la pseudowollastonita α -CaSiO₃ o la rankinita Ca₃Si₂O₇. De ese modo, es decir en una “ruta clinker”, no se obtienen aglutinantes hidráulicos pobres en calcio.

En un sistema CaO-SiO₂-H₂O existen hidratos de silicato cálcico puros con proporciones molares de Ca:Si inferiores a 2,0 y en particular inferiores o iguales a 1,0. Se trata de minerales de origen natural, por ejemplo, la Tobermorite 11 Å, Tobermorite 14 Å, Xonotlita, α -C₂SH o Suolunita (conforme a Young-Hwei Huang, Suolunita, un mineral nuevo, American Mineralogist 53 (1968), pág. 349) conocidos como productos de síntesis. Estos compuestos poseen debido a su relación molar Ca:Si un grado de reticulación del silicato entre Q⁰ y Q³ y en algunos casos contienen grupos silanol, pero de ninguna de estas fases se conoce una reactividad hidráulica o un comportamiento hidráulico latente.

En el ²⁹Si NMR Study of the Hydration of Ca₃SiO₅ and β -Ca₂SiO₄ in the presence of Silica Fume de G. Sun, A.R. Brough, J.F. Young, de J.Am.Ceram. Soc., 82(11), 3225-3230 (1999) se investiga la hidratación de las mezclas de Ca₃SiO₅ and β -Ca₂SiO₄ con distintas proporciones de polvo de cuarzo (“humo de sílice”). Las sustancias de partida se mezclan. En las mezclas se obtienen distintas proporciones del grado de reticulación Q₀ (C₂S y C₃S) y Q₄ (cuarzo). Las mezclas de partida son anhidras. Las mezclas se trituran con metanol y luego se secan a 60°C. La masa secada se pulveriza. Las mezclas resultantes se mezclan con agua desionizada y se observa la hidratación a 21°C. Para ello se extraen muestras con distintos grados de hidratación, se trituran y se analizan por medio de la espectroscopia ²⁹NMR. De este modo se observa que al sumergir una especie con un grado de reticulación de Q³ se forma una cadena de tres unidades de silicato en el hidrato de silicato de calcio formado (C-S-H).

En K. Garbev, P. Stemmermann, L. Black, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharaova, Structural Features of C-S-H(I) and its Carbonation in Air-A Raman Spectroscopic Study, Part I: Fresh Phases, J. Am. Ceram. Soc., 90(3), 900-907(2007) se analizan hidratos de silicato de calcio del tipo C-S-H(I) preparados por vía mecanoquímica mediante espectroscopia Raman. Para ello se fabrican fases C-S-H(I) nanocristalinas bajo nitrógeno siguiendo un método mecanoquímico, a partir de mezclas estequiométricas de CaO y SiO₂ (aerosil). Los óxidos son triturados añadiendo agua destilada en un molino de bolas durante 36 horas. Seguidamente se secan las suspensiones a 60°C durante 120 horas. Se analizan las muestras con distintas proporciones C/S. Las fases C-S-H(I) no son activas desde el punto de vista hidráulico.

Además existen compuestos en los cuales algunas partes de los iones calcio son sustituidas: M^(+II)H_xM^(+I)_(2-x)[SiO₄], donde M^(+II)=compuestos alcalinotérreos y M^(+I)=álcalis. Aquí también aparecen relaciones molares similares Ca:Si y por tanto grados de reticulación similares como en los hidratos de silicato de calcio puros antes mencionados y de nuevo en algunos casos grupos silanol. De ninguna de estas fases se conoce una reactividad hidráulica o un comportamiento hidráulico latente.

Hasegawa y colaboradores describen en “Mechano-radicals produced from ground quartz and quartz glass”, Powder Tech. 85(1995), pág. 269, alteraciones que aparecen en la molienda del cuarzo, y detectan fallos en la superficie del cuarzo mediante métodos espectroscópicos. Por lo que no se forman fases hidráulicas.

Carmody y colaboradores demuestran en “Modification of kaolinite surfaces through mechano-chemical activation with quartz a diffuse reflectance infrared Fourier transform and chemometrics study”, Appl. Spectroscopy 60(2006) pág. 1414, las alteraciones de las superficies de caolinita mediante la molienda conjunta con cuarzo. También aquí no aparece ninguna fase nueva que sea reactiva hidráulicamente.

Justnes y colaboradores describen en “Mechanism for performance of energetically modified cement versus corresponding blended cement”, Cem. Concr. Res. 35(2005) pág. 315, la molienda conjunta de cemento con cuarzo y la disminución del tamaño de grano de ambos componentes de la mezcla. De nuevo no se forma ninguna fase nueva. El cuarzo se conoce expresamente como una sustancia de relleno no reactiva.

De M. Senna, “Incipient chemical interactions between two particles under mechanical stress – a feasibility of producing advanced materials via mechanochemical routes”, Solid state Ionics 63-65 (1993), pág. 3-9 se sabe que los óxidos y los hidróxidos en forma de partículas muy finas, por ejemplo, como Ca(OH)₂ y SiO₂, por medio de una homogeneización de la molienda que se define como *mecanoquímica blanda (soft mechanochemistry)*, modifican su superficie debido a la influencia de los grupos hidroxilo o del agua. Por lo que se puede observar una disgregación de la estructura cristalina (amorfismo) y una deshidratación de los hidróxidos. Estos hallazgos se han logrado gracias a las claras modificaciones en el tratamiento térmico para la combustión de la cerámica, que no son activas hidráulicamente.

La WO 2007/017142 A2 informa sobre un procedimiento para la fabricación de aglutinantes de belita. La belita no contiene ningún hidrógeno ligado al oxígeno y posee un grado de reticulación de Q⁰.

De la DE 22 22 545 B2 se conoce un método para la fabricación de un silicato de calcio que contiene agua del tipo xonotlita, donde la xonotlita es cristalina. El producto de partida amorfo descrito en esta patente, condicionado por la fabricación hidrotermal, es un hidrato que no se endurece hidráulicamente.

5 La EP 0500 840 B1 informa sobre cemento de textoalumosilicato así como sobre un procedimiento de fabricación correspondiente, donde el textoalumosilicato presenta un grado de reticulación de Q^4 . El endurecimiento hidráulico de los compuestos correspondientes no se basa además en la formación de las fases C-S-H.

10 Conforme a la DE 195 48 645 A1, que describe un método para la fabricación de sustancias brutas secundarias a base de material deshecho, se activa la rotura del hormigón por molienda. Sin embargo, se tritura de manera que no se forme ningún producto reactivo hidráulico, sino un producto que se pueda emplear como componente de la masa bruta del cemento. Utilizando la demolición del hormigón aparece en el componente de partida un soporte de sulfato, que como producto de reacción debería impedir la fabricación de un producto monofásico.

15 Partiendo de todo esto el cometido de la presente invención es un aglutinante hidráulico monofásico, una mezcla, que contiene un aglutinante de este tipo, un método para la fabricación del material de construcción y la mezcla así como un material de construcción, que se haya fabricado con el aglutinante o la mezcla y que no presente las desventajas y limitaciones antes mencionadas.

20 En particular se debe disponer de un aglutinante hidráulico monofásico a base de silicato y una mezcla que contiene este aglutinante, que en comparación al cemento de Portland convencional o a los aglutinantes hidráulicos o a los aglutinantes hidráulico latentes, consiga que

- 25 - El consumo energético en la fabricación del aglutinante disminuya, es decir, que se fabrique a temperaturas bajas,
- Descienda el nivel de emisiones de CO_2 ,
- Aparezca una liberación de calor total inferior o más moderada en la hidratación y
- Se consiga una resistencia y solidez mayor de los materiales de construcción fabricados con este aglutinante

30 Este cometido se resuelve en términos del aglutinante hidráulico monofásico mediante las características de la reivindicación 1, respecto a la mezcla mediante la característica de la reivindicación 4, respecto al método de fabricación mediante las características de una de las reivindicaciones 6 hasta 8 y respecto al material de construcción mediante las características de la reivindicación 12. Las subreivindicaciones describen las configuraciones preferidas de la invención.

35 El aglutinante hidráulico conforme a la invención es un compuesto activo hidráulicamente, que contiene calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno. Otros elementos pueden ser asimismo componentes del aglutinante y según su estructura se distinguen: metales alcalinos, en particular el sodio; alcalinotérreos, como el magnesio o bien otros cationes bivalentes, en particular el $Fe(+II)$ y el manganeso; cationes trivalentes, en particular el $Al(+III)$, e incluso seis veces o más coordinados con oxígeno como $M(6)^{x+}$, donde el $M(6)^{x+}$ equivale al calcio. Los elementos coordinados en forma de tetraedro, en particular el fósforo, aluminio o Fe^{3+} forman aniones de oxígeno y se incorporan como fosfatos, aluminatos o ferratos a las posiciones tetraédricas como $M(4)^{y+}$, donde el silicio es sustituido parcialmente. El aluminio anfótero es asimismo adecuado así como el magnesio para ambas variantes. Las cifras $x+$ e $y+$ indican respectivamente la carga de los cationes correspondientes.

40 La estequiometría del aglutinante hidráulico conforme a la invención se define mediante el intervalo del cociente molar $Ca:Si$ de 0,2 hasta 2,0; en particular de 0,3 hasta menos de 1,0. Los componentes de oxígeno, hidrógeno o calcio y otros elementos se ocupan del equilibrio de la carga. En los casos en que una parte de los átomos de calcio o de silicio son sustituidos por los sustituyentes $M(6)^{x+}O_{x/2}$ o bien $M(4)^{y+}O_{y/2}$, en lugar de la relación simple molar $Ca:Si$, que es idéntica a la relación molar $(CaO):(SiO_2)$, se obtiene la relación molar modificada $[CaO+(x/2).(M[6]^{x+}O_{x/2}):[SiO_2+M[4]^{y+}O_{y/2}]$.

45 El aglutinante resulta ser amorfo radioscópicamente según los ensayos de difracción radioscópicos (difracción de rayos X en materiales pulverulentos).

50 Los cationes de sílice constan de tetraedros de oxígeno, cuyo centro está ocupado por un silicio coordinado en forma de tetraedro. Los tetraedros de silicato contruidos de esta forma están unidos unos a otros por átomos de oxígeno. Los átomos de silicio pueden ser sustituidos en cantidades elevadas por átomos de aluminio, en cantidades inferiores por átomos de boro, germanio, titanio, hierro, berilio o fósforo. La estructura de los cationes de silicio en un aglutinante hidráulico conforme a la invención se caracteriza por una ligadura variable del tetraedro.

55 Las investigaciones con espectroscopia de RMN de cuerpos sólidos de ^{29}Si mostraban una distribución amplia del grado de reticulación del silicato; aparecían señales de RMN con las desviaciones químicas típicas para Q^0 (monómero de tetraedro de silicato) respecto a Q^1 , Q^2 , Q^3 hasta Q^4 . La cifra alta indica aquí el número de tetraedros vecinos unidos al tetraedro observado por los oxígenos comunes: Q^1 describe un dímero de silicato o bien el

tetraedro de silicato situado al final en una disposición en cadena con Q^2 -miembros de la cadena; Q3 y Q4 equivalen a los tetraedros de silicato con tres o bien cuatro tetraedros de silicato como vecinos. La amplitud de distribución averiguada del aglutinante hidráulico monofásico tiene un grado medio de reticulación superior a $Q^{1.5}$ y demuestra no solamente la existencia de distintos grados de reticulación Q^n , sino también un elevado desajuste de cada uno de los tipos de reticulación.

La sustitución parcial de átomos de silicio por átomos de otros elementos formadores de la red, en particular del aluminio, boro, germanio, fósforo, hierro, berilio o titanio es también posible. Es especialmente relevante la sustitución del aluminio, que como máximo puede alcanzar hasta un cociente molar de Al:Si de hasta 1:2.

Los átomos de calcio se presentan en forma de iones de Ca^{2+} como elementos de enlace de las unidades de silicato de carga negativa. Es posible una sustitución parcial por átomos de Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe(II) o bien Al(III).

Los átomos de hidrógeno se encuentran en forma de grupos silanol y como agua molecular o como hidróxido; esta presencia puede detectarse mediante espectroscopia Raman o de infrarrojos, donde se han hallado los modos de oscilación o vibración para Si-OH (grupo silanol). Además pueden detectarse modos de vibración para Ca-OH y H-O-H.

El contenido global de H_2O (contenido de agua) del aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se presenta a diferencia del conocido aglutinante hidráulico como, por ejemplo, clínker de cemento. Comprende el porcentaje de aglutinante en los enlaces oxígeno-hidrógeno, donde el contenido en H_2O se encuentra entre un 3,5 y un 20% en peso.

La presente invención se refiere también a un aglutinante hidráulico monofásico, que consta de silicato cálcico activo hidráulico. En comparación con el cemento de Portland este aglutinante contiene menos calcio o menos elementos que sustituyen el calcio, de manera que el cociente molar $[CaO+(x/2).(M[6]^{x+}O_{x/2}): [SiO_2 + M[4]^{y+}O_{y/2}]$ es menor. El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se puede fabricar de forma cualitativa a partir de los mismos materiales de partida que el cemento de Portland, pero se emplea en cantidades distintas. Además el proceso de fabricación requiere temperaturas inferiores, de manera que el gasto de energía y las emisiones de dióxido de carbono disminuyen.

La presente invención hace referencia además a una mezcla, que comprende un porcentaje de aglutinante hidráulico monofásico. El porcentaje es preferiblemente de un 10% en peso como mínimo, en particular de un 25% en peso y muy especialmente de al menos un 50% en peso.

El fraguado o curado tiene lugar, tal como se conoce por el cemento de Portland, mezclando con agua y si fuera preciso en agua. Mediante la hidratación se forma un material de construcción rígido mecánicamente. En la reacción hidráulica del aglutinante hidráulico conforme a la invención no se forma ningún Portlandit $Ca(OH)_2$, pues en ningún momento se detecta por vía radioscópica. La reacción de fraguado transcurre liberando algo más de calor que en la hidratación del cemento de Portland. La velocidad de fraguado se puede ajustar en un amplio intervalo como se conoce en el caso del cemento de Portland, mediante la sustitución de distintos elementos, la variación de la manipulación (por ejemplo, la molienda) así como mediante sustancias tensoactivas como aditivos orgánicos. El máximo del calor de hidratación se alcanza entonces después de un periodo de tiempo de unos minutos o bien tras varios días.

En el fraguado el aglutinante hidráulico conforme a la invención reacciona para obtener un hidrato de silicato cálcico (fase C-S-H) con un cociente Ca:Si molar de al menos 0,2 e inferior a 1,5. A nivel molecular varía aquí la reticulación de las unidades de silicato, y a nivel macroscópico tiene lugar una fijación.

Según la composición del material de partida el producto de hidratación puede contener otros metales alcalinos, alcalinotérreos o bien otros elementos, de manera que se forma un hidrato de silicato cálcico con un cociente molar Ca:Si inferior o similar a 1,0. El cemento de Portland fraguado consta, por el contrario, de un gel C-S-H (*gel de cemento*) con un cociente molar Ca:Si de 1,7 hasta 1,8 y contiene además Portlandit $Ca(OH)_2$.

El material de construcción creado conforme a la invención a partir de la reacción de fraguado es químicamente más resistente que la piedra de cemento de Portland gracias a la presencia de Portlandit, al bajo cociente molar Ca:Si en comparación con la piedra de cemento del cemento de Portland y gracias a la mayor ligadura de las unidades de silicato. La resistencia a la presión medida después de 28 días superaba los 20 N/mm². Este valor se encuentra dentro de los parámetros de la norma europea EN 197 para cementos, que muestra 3 clases distintas de resistencia de 32,5, 42,5 y 52,5 N/mm².

En el caso de que el aglutinante conforme a la invención contenga menos de un 1% en NaO, puede transcurrir la reacción junto con aditivos sensibles al medio alcalino como, por ejemplo, las fibras inorgánicas o bien orgánicas, con una resistencia menor a los álcalis para obtener un material de construcción conforme a la invención.

La fabricación del aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención o bien de una mezcla que contenga aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se lleva a cabo en la molienda de reacción de un producto de partida que contiene calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno con unidades de silicato en forma de monómeros o dímeros (es decir, un hidrato de silicato de calcio), con un material de construcción rígido con un elevado grado de reticulación como, por ejemplo, el cuarzo o la arena de cuarzo.

El primer material de partida se caracteriza pues por elementos químicos como el calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno, que se presentan en forma de agua estructural, agua cristalina o grupos OH así como a base de unidades de silicato en forma de monómeros o dímeros.

El segundo material de partida es una sustancia sólida a base de silicatos, que se caracteriza por el elevado grado de reticulación del tetraedro de silicato de Q^3 hasta Q^4 .

En una configuración especial ambas sustancias de partida se presentan en un material común. Para ello son adecuadas preferiblemente las piedras de cemento viejas, es decir, que no se han usado nunca como material de construcción, o bien la argamasa, que contiene hidratos de silicato de calcio, aditivos e incluso arena, que han sido molidas directamente.

En una variante especial de esta configuración se añade además una de las sustancias de partida para conseguir una composición determinada, en particular en lo que respecta a un cociente molar Ca:Si deseado en un intervalo conforme a la invención. Además se pueden añadir también pequeñas cantidades de agua.

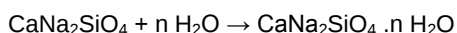
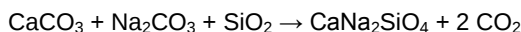
En otra configuración se emplean materiales de partida que en la molienda reaccionan para dar una primera sustancia de partida, y luego la segunda sustancia de partida. Esto se lleva a cabo preferiblemente en un proceso que comprende la molienda de Portlandit $Ca(OH)_2$ y aerosil (SiO_2 amorfo). Para ello reaccionan primero el Portlandit y el Aerosil para obtener una primera sustancia de partida, es decir una fase C-S-H, que a continuación reacciona con la segunda sustancia de partida, otro Aerosil altamente polimérico, para dar el aglutinante conforme a la invención.

El aglutinante hidráulico monofásico conforme a la invención se forma en la molienda de las sustancias de partida en un molino, preferiblemente bajo un fuerte efecto de cizallamiento y presión, por ejemplo en un molino de discos oscilantes, un molino de bolas o un molino triturador de rodillos. Ambos reactantes crean pues una nueva sustancia con un grado de reticulación medio superior a $Q^{1.5}$. La segunda sustancia de partida es despolimerizada en la molienda. El aglutinante monofásico así formado contiene unidades de silicato con grupos silanol, que reaccionan hidráulicamente en la mezcla del aglutinante con agua y conducen a un fraguado, a una fijación.

El tipo y la composición de las sustancias de partida (reactantes) definen junto con los parámetros de la molienda la composición exacta, la estructura y la reactividad hidráulica del aglutinante. En particular el contenido en calcio, por ejemplo al utilizar un hidrato de silicato cálcico sintético como primera sustancia de partida con un cociente molar Ca:Si de 1,0 hasta 1,2 conduce a productos que reaccionan rápidamente de forma hidráulica.

La primera sustancia de partida se fabrica en general según procedimiento que transcurre del modo siguiente:

- En un *proceso térmico* se sintetizan inicialmente silicatos de metales alcalinos/alcalinotérreos a temperaturas de hasta 700°C, de manera que se sinterizan conjuntamente compuestos alcalinos, alcalinotérreos y silicatos. Un tratamiento posterior con agua conduce al hidrato-silicato alcalino/alcalinotérreo deseado al crearse el agua cristalina. Ejemplo de ello es la fabricación de $CaNa_2SiO_4 \cdot n H_2O$ a base de $CaCO_3$, Na_2CO_3 , SiO_2 y H_2O :



- En un *proceso hidrotermal* en autoclaves a presión a 140°C hasta 300°C reaccionan sustancias brutas que contienen calcio como CaO , $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ y sustancias brutas que contienen silicio como el cuarzo, la sílice, el feldespato, la mica, el hormigón viejo, vidrios o escorias mediante una reacción directa con agua o vapor de agua. También es posible la adición de una solución alcalina, preferiblemente NaOH o KOH. La solución alcalina ajusta el pH entre 11 y 13, eleva la velocidad de reacción y permite el empleo de compuestos de silicio que reaccionan lentamente como sustancias brutas.

- En un *proceso mecanoquímico* las sustancias brutas que contienen calcio como CaO , $CaCO_3$ o $Ca(OH)_2$ y las sustancias brutas que contienen silicio se trituran en un molino añadiendo una solución alcalina. En los sistemas en los que transcurre una reacción como, por ejemplo, en la molienda de CaO con arena de cuarzo, se deben añadir las etapas de tratamiento hidrotermal anteriormente descritas.

- Además es posible la fabricación de una primera sustancia de partida mediante la hidratación de clínker de cemento o bien el proceso sol-gel.

Como segunda sustancia de partida (soporte de silicato) sirve el cuarzo, la arena de cuarzo o bien otra sustancia bruta, sustancia bruta secundaria o bien un producto sintético. Ejemplos de ello son los vidrios, feldespatos o escorias que contienen silicatos.

Además es posible la formación común o bien una mezcla de ambas sustancias de partida:

- Formación in situ: Se forma la primera sustancia de partida en la molienda y luego ésta reacciona con la segunda sustancia de partida altamente polimérica que se encuentra en exceso o bien se ha añadido.
- Sustancias de partida mezcladas: Ambas sustancias de partida se encuentran juntas en una mezcla y son molidas directamente en el proceso de reacción.

En otra configuración existe la posibilidad de fabricar aglutinantes de composite empleando escorias de altos hornos, cenizas volátiles, hormigón de puzolana natural o bien cemento de Portland convencional. Este último es especialmente interesante cuando el cemento conforme a la invención reacciona muy rápidamente (control de la reacción) o cuando la mezcla de materiales de partida contiene más calcio del requerido.

Los productos de hidratación formados a partir de un aglutinante hidráulico conforme a la invención contienen hidratos de silicato cálcico con un cociente molar Ca:Si bajo y por tanto son más resistentes químicamente que los geles C-S-H en la piedra de cemento de Portland, puesto que no se forma Portlandit y las unidades de silicato tienen un grado de reticulación superior en comparación con la piedra de cemento de Portland. Incluso en los lugares de contacto del aglutinante en argamasas y hormigones no aparece Portlandit sensible a la descomposición, de manera que no se producen puntos de ruptura teórica en la unión de argamasas y hormigones. En el caso de que el aglutinante conforme a la invención contenga menos de un 1% de Na_2O , la estructura de aglutinante formada será menos propensa a reacciones de álcalis-ácido silicático de aparición secundaria, de manera que se emplearán aditivos sensibles a los álcalis.

La invención se aclara con ayuda de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Como material de partida sirve una fase de silicato de calcio hidratada (C-S-H(I)) fabricada en un proceso mecanoquímico con un cociente molar Ca:Si de 1,2 y cuarzo (de grano fino, lavado y calcinado).

La fase C-S-H(I) se sintetizaba conforme a la "Mechanochemical synthesis of hydrated silicats by room temperature grinding" de Saito y cols., Solid State Ionics, 101-103(1997), pág. 37, donde Aerosil, Cao y H_2O se trituraban en una relación de masas de agua: sustancia sólida de 10 en un molino de bolas (duración de la molienda 32 horas, reposo de 10 minutos cada 20 minutos) y seguidamente se secaba a 60°C durante 120 horas.

La fase C-S-H(I) se molía junto con el cuarzo en una relación de masas 1:1 (1,1 g respectivos) en un molino de discos oscilantes durante 180 segundos. El proceso de molienda provocaba además de una modificación del tamaño de grano una reacción entre las sustancias de partida, mediante la cual se formaba un aglutinante hidráulico conforme a la invención.

Las superficies BET de las sustancias de partida eran en promedio para C-S-H(I) de 68 m^2/g y para el cuarzo de 2 m^2/g , mientras que el producto de molienda presenta un valor de 3 m^2/g .

La reacción se llevaba a cabo en el espectro de IR y se obtenía el aglutinante conforme a la invención. Mediante la molienda inicialmente se debilitaba claramente la cinta o banda principal de pulsación o vibración a 960 cm^{-1} de Si-O y la banda de pulsación de Si-O-Si a 668 cm^{-1} de C-S-H(I) y desaparecía el brillo en un tratamiento intensivo. Asimismo desaparecían las pulsaciones Si-O de 1078 y 1173 cm^{-1} de cuarzo y se medían bandas debilitadas y ampliadas a 1095 y 1165 cm^{-1} , es decir cuarzo despolimerizado. En la zona de la pulsación OH aparecían bandas adicionales tras la molienda, causadas por los grupos silanol.

Este hallazgo se confirmaba en los ensayos en RMN de cuerpos sólidos de ^{29}Si . El C-S-H(I) con un cociente molar Ca:Si de 1,2 contiene claramente especies de silicato Q^1 y Q^2 en una relación de 3 a 2. Tras la molienda se producía una ampliación de la señal Q^2 , existía la constancia de Q^1 así como de Q^3 , la Q^4 disminuía, lo que demuestra la despolimerización de SiO_2 .

También los resultados de la difracción por rayos X confirman la reacción. En general el porcentaje amorfo por rayos X aumenta a medida que aumenta la duración de la molienda. El reflejo basal característico de C-S-H(I) con un cociente molar Ca:Si de 1,2 a 11,45 Å reduce claramente la intensidad en un periodo de molienda más corto junto con otros reflejos. Reflejos débiles pero visibles aparecen desviados; por ejemplo, de 3,05 Å y 2,8 Å después de 3,02 Å o 2,84 Å.

La hidratación del aglutinante hidráulico se realizaba por medio de un calorímetro de conductividad calórica. Aparecía un máximo de liberación de calor a consecuencia del calor de la humectación justo después de la inyección de agua. A continuación disminuía casi totalmente la liberación de calor para finalmente aumentar de nuevo después de un mínimo de unos 25 minutos hasta un segundo máximo al cabo de 4 y 5 horas. Después cae la liberación del calor de forma rutinaria y se aproxima a la línea nula de forma asintomática al cabo de 40 hasta 100 horas.

Tras el endurecimiento domina la señal de RMN del Q^2 , que demuestra la formación de la fase C-S-H, el espectro del material de construcción fraguado. También desde el punto de vista radioscópico podía detectarse la formación de la fase C-S-H por los reflejos en el difractograma a $3,05 \text{ \AA}$ y $2,8 \text{ \AA}$ así como la formación de un reflejo amplio entre $17 \text{ \AA}$ y $11,5 \text{ \AA}$. Ambas mediciones demuestran la formación de un silicato cálcico hidratado con un cociente molar Ca:Si en un material de construcción fraguado en comparación con el material de partida C-S-H(I).

Finalmente en un espectro de IR del material de construcción fraguado puro la pulsación Si-O de la fase C-S-H se sitúa a 970 cm^{-1} , lo que equivale a un cociente molar Ca:Si < 1 y por tanto en comparación con el cemento de Portland una polimerización elevada. Además se reconocía claramente la banda Si-O-Si a 668 cm^{-1} .

En un cociente agua-aglutinante de 0,3 y tras una adición de tres partes de arena por cada parte de aglutinante se superaba una resistencia a la compresión de 20 N/mm^2 después de 28 días.

Ejemplo 2

Como materiales de partida para la molienda se empleaba una mezcla sintetizada hidrotermal, que contenía la fase C-S-H(I) con un cociente molar Ca:Si de 1,0 y cuarzo.

Inicialmente se ha descrito la síntesis hidrotermal de la mezcla. Se añadía Ca(OH)_2 y cuarzo juntos en un molino de discos oscilantes y se trituraba y homogeneizaba durante 180 segundos. A 30 g de esta mezcla se añadían 90 ml de agua Millipore y 10 ml de NaOH 1M. Luego la mezcla se colocaba en una autoclave rodeada de acero a base de teflón y se trataba hidrotermalmente durante 8,5 horas a 190°C .

El difractograma del polvo indicaba que la mezcla sintetizada hidrotermalmente contenía además de las fases principales de C-S-H(I) y cuarzo cantidades pequeñas de $11 \text{ \AA}$ -Tobermorita, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, Portlandit y CaCO_3 .

La C-S-H(I) no tenía ningún reflejo basal y por tanto era menos cristalina que la fase C-S-H empleada en el ejemplo 1. El reflejo a $0,305 \text{ nm}$ poseía la máxima intensidad y además aparecía un reflejo a $0,28 \text{ nm}$ con un 40 hasta un 50% de intensidad del reflejo a $0,305 \text{ nm}$. En el espectro infrarrojo la C-S-H(I) se caracterizaba por una banda ancha e intensiva a 972 cm^{-1} , que equivalía a la pulsación del Si-O. La pulsación del Si-O del cuarzo contenido asimismo en la mezcla era de 1078 cm^{-1} .

2,2 g de esta mezcla se molían seguidamente en un molino de discos oscilantes durante 180 seg y se creaba una mezcla conforme a la invención que contiene el aglutinante hidráulico.

Tras la molienda la banda principal de C-S-H se ensancha sin cambio visible de frecuencia. Otra banda ancha de las pulsaciones Si-O posee un máximo a 1102 cm^{-1} . Esto indica la despolimerización del cuarzo como consecuencia de la molienda. En la zona de la pulsación del OH aparecen además bandas causadas por grupos silanol.

Este hallazgo se confirmaba mediante la espectroscopia-RMN ^{29}Si , de manera que las mediciones tras el proceso de molienda daban un grado de polimerización medio del silicato de $Q^{1,8}$ con una distribución muy amplia de la señal en la zona de Q^0 (desviación química hasta -70 ppm) hasta Q^2 (desviación química hasta -90 ppm).

En el difractograma del polvo mediante rayos X se detectaban ligeramente los reflejos C-S-H después de la molienda. Al igual que en el ejemplo 1 aparecía una pequeña desviación del reflejo a $0,305 \text{ nm}$ y $0,28 \text{ nm}$ hasta $0,302 \text{ nm}$ o bien $0,284 \text{ nm}$. Las intensidades de los reflejos eran similares. Las fases secundarias como Portlandit, calcita y $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ se alteraban por completo durante la molienda. En conjunto después de la molienda disminuía claramente la dispersión del ángulo pequeño: La muestra se homogeneizaba.

Seguidamente la mezcla conforme a la invención que contenía el aglutinante hidráulico se mezclaba con agua. El aglutinante tras la adición de agua (cociente de masas agua: aglutinante $=1,0$) se llevaba a la hidratación. En los primeros segundos se observaba la liberación del calor de humectación. Tras un periodo de liberación mínima (llamado periodo de reposo) empezaba el propio proceso de hidratación que duraba de unos pocos minutos hasta algunas horas. En una relación de agua frente a aglutinante de 0,3 y tras una adición de tres partes de arena por cada parte de aglutinante se superaba una resistencia a la compresión de 20 N/mm^2 después de 28 días.

En el difractograma del polvo en rayos X la cantidad de C-S-H aumentaba. Además de reflejos a $0,305 \text{ nm}$ y $0,28 \text{ nm}$ (C-S-H(I)) existía un reflejo ancho entre $1,9 \text{ nm}$ y $1,2 \text{ nm}$, que es típico para el producto de hidratación fase C-S-H con un cociente molar Ca:Si inferior a 1.

Ejemplo 3

Como sustancias de partida servían Ca(OH)_2 y Aerosil. 17,7 g de Ca(OH)_2 y 14,3 g de Aerosil se mezclaban inicialmente en un agitador de tambaleo con ayuda de bolas de óxido de zirconio y se compactaban (reducción del volumen). La superficie específica BET de la mezcla era de $87 \text{ m}^2/\text{g}$. Seguidamente se molían unos 4 g de esta mezcla de forma distinta y se obtenía el aglutinante conforme a la invención. Esto ocurría en un molino de discos oscilantes en unos recipientes de carburo de wolframio durante 60 segundos (superficie específica después de la molienda $17,5 \text{ m}^2/\text{g}$) o bien 180 segundos ($4,2 \text{ m}^2/\text{g}$) y en un molino de bolas en recipientes de dióxido de circonio durante 60 minutos ($5,8 \text{ m}^2/\text{g}$) o bien 180 minutos ($3,0 \text{ m}^2/\text{g}$).

La formación del aglutinante conforme a la invención se llevaba a cabo en un espectrómetro de IR. La frecuencia original de $\nu_2 \text{ O-Si-O}$ de 471 cm^{-1} en aerosil variaba a 478 cm^{-1} al expandirse la línea simultáneamente. Esto equivale a una deformación interna del tetraedro de Si que se atribuye a las condiciones del tetraedro, es decir a un grado de ligadura menor. Las bandas a 388 cm^{-1} , que corresponde a oscilaciones del grupo OH en Portlandit, desaparecían en la molienda. Al mismo tiempo la oscilación del OH del Portlandit a 3660 cm^{-1} perdía intensidad y finalmente desaparecía. Este hallazgo demuestra que se producía una alteración del Portlandit.

Además el nuevo aglutinante formado era visible por medio de la banda nueva, ancha, intensa a 1000 cm^{-1} . Las bandas de infrarrojos principales a 1105 cm^{-1} o 1205 cm^{-1} , que se conocen como oscilaciones Si-O del aerosil, se reconocían no solamente como una referencia, lo que demuestra la despolimerización del aerosil y la formación de una fase nueva con enlaces Ca-O-Si a consecuencia de la molienda. En el sector de oscilaciones del OH aparecen después de la molienda bandas debidas a grupos silanol adicionales.

Por medio de un calorímetro de calor se realizaba la hidratación de los cuatro lotes, que transcurría en un periodo de tiempo de 30 horas. Si se incrementaba la duración de la molienda se aceleraba la reacción de hidratación. En una relación agua-aglutinante de 0,3 y la adición de tres partes de arena a una parte de aglutinante se superaba después de 28 días una resistencia a la compresión de 20 N/mm^2 .

Ejemplo 4

Como sustancias de partida para la molienda se empleaba una mezcla sintetizada hidrotermal a base de C-S-H(I), $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, 10Å-Tobermorit y cuarzo.

Para la síntesis de la mezcla sintetizada por vía hidrotermal se trataban el Ca(OH)_2 y el cuarzo, la solución de NaOH 1M y el H_2O en un autoclave de acero a 160°C durante 4 horas.

Un análisis cuantitativo de rayos X mostraba que la mezcla sintetizada hidrotermal constaba de un 37% en peso de la fase C-S-H amorfa, un 50% en peso de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, un 12% en peso de cuarzo, así como una cantidad menor de 10 Å-Tobermorit, Portlandit y CaCO_3 . En un espectro de IR la fase C-S-H amorfa se caracteriza por una banda intensiva y ancha a 945 cm^{-1} que equivale a la oscilación Si-O. La oscilación Si-O de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ aparecía a 985 cm^{-1} . Otra banda a 754 cm^{-1} es asimismo típica del $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ y equivale a las oscilaciones Si-O(H).

52 g de esta mezcla se mezclaban con 52 g de arena y a continuación se trituraban durante 720 segundos en un molino de discos oscilantes y así se transferían a la mezcla conforme a la invención que contiene el aglutinante hidráulico. El difractograma de rayos X indica que no existen componentes cristalinos fuera del cuarzo. Un análisis fásico cuantitativo con el método Rietveld y un estándar interno indica que el aglutinante consta de un 55% en peso de fase amorfa y un 45% en peso de cuarzo.

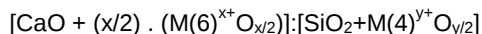
Tras la molienda la banda principal de C-S-H está notablemente ensanchada. Mientras la cinta de oscilaciones Si-O de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ se mantiene claramente visible la banda a 754 cm^{-1} (Si-O(H)-oscilaciones, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$) ya no existe. Todas las bandas de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, en las cuales intervienen los átomos H, o bien ya no existen o se han debilitado considerablemente. Lo nuevo es una absorción entre 3200 y 3750 cm^{-1} , que corresponde a bandas que han aparecido nuevas provocadas por grupos silanol. Las bandas más fuertes de cuarzo (1078 y 1177 cm^{-1}) se desplazan hacia 1095 o 1165 cm^{-1} , lo que demuestra una despolimerización parcial.

El aglutinante junto con la adición de agua (cociente de masa agua: aglutinante =1,0) intervenía en la hidratación. En los primeros segundos tras la dosis de agua se observaba la liberación del calor de humectación. Tras un periodo de una liberación de calor neto muy escasa (llamado periodo de reposo) empezaba el propio proceso de hidratación justo después de unos minutos hasta unas horas, donde el máximo de la liberación de calor se alcanzaba al cabo de 5 hasta 10 horas. En un cociente agua-aglutinante de 0,3 y la adición de tres partes de arena por una parte de aglutinante se superaba la resistencia a la compresión de 20 N/mm^2 después de 28 días.

Mediante una radiografía se detectaba la formación nueva de la fase C-S-H con un cociente molar Ca:Si de 0,1 aproximadamente.

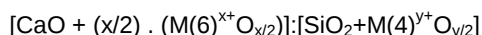
REIVINDICACIONES

1. Aglutinante hidráulico monofásico que contiene átomos de silicio, calcio, oxígeno e hidrógeno en una disposición tal que comprende unidades de silicato con un grado de reticulación medio superior a $Q^{1.5}$ y grupos de silanol, de manera que ninguno o una parte de los átomos de calcio es sustituida seis veces o más por un átomo $M(6)^{x+}$ coordinado con el oxígeno, que se elige entre los átomos de Na, K, Li, Mg, Sr, Ba, Mn, Fe(II) o bien Al(+III), y/o ninguno o bien una parte de los átomos de silicio es sustituida por un átomo $M(4)^{y+}$ coordinado en forma de tetraedro con el oxígeno, que se elige entre los átomos de Al, Ge, B, P, Fe, Be o Ti, teniendo el cociente molar de



un valor de 0,2 a 2,0 y conteniendo el aglutinante entre un 3,5% y un 20% en peso de H_2O .

2. Aglutinante hidráulico monofásico conforme a la reivindicación 1, donde el cociente molar



tiene un valor de 0,3 hasta un valor inferior a 1,0.

3. Aglutinante hidráulico monofásico conforme a la reivindicación 1 ó 2, que tras añadir agua reacciona dando hidratos, donde más del 50% en peso de los hidratos de silicato cálcico tiene un cociente molar



4. Mezcla que contiene un aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3.

5. Mezcla conforme a la reivindicación 4, que contiene al menos un 10% en peso de aglutinante hidráulico monofásico.

6. Procedimiento para fabricar un aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 mediante

- Una reacción de molienda de un primer material de partida que contiene calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno presentes en forma de agua estructural, agua cristalina o bien grupos hidróxido así como unidades de silicato con un grado de reticulación de Q^0 hasta Q^2 , con un segundo material de partida en forma de una sustancia bruta de silicato sólido, que tiene un grado de reticulación de las unidades de silicato de Q^3 hasta Q^4 y
- Mientras el contenido de H_2O se mantenga superior al 20% en peso, secando el aglutinante hidráulico monofásico hasta un contenido en H_2O del 3,5% en peso hasta el 20% en peso.

7. Procedimiento para fabricar un aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 mediante

- Una reacción de molienda de una sustancia, que en el molido de reacción forme un primer material de partida que contenga calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno presentes en forma de agua estructural, agua cristalina o bien grupos hidróxido así como unidades de silicato con un grado de reticulación de Q^0 hasta Q^2 , con un segundo material de partida en forma de una sustancia bruta de silicato sólido, que tiene un grado de reticulación de las unidades de silicato de Q^3 hasta Q^4 y
- Siempre que el contenido de H_2O se mantenga superior al 20% en peso, secando el aglutinante hidráulico monofásico hasta un contenido en H_2O del 3,5% hasta el 20% en peso.

8. Procedimiento para fabricar una mezcla conforme a la reivindicación 4 ó 5 mediante

- Una reacción de molienda de sustancias brutas, que tengan un primer material de partida que contenga calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno presentes en forma de agua estructural, agua cristalina o bien grupos hidróxido así como unidades de silicato con un grado de reticulación de Q^0 hasta Q^2 , o bien una sustancias que en la reacción de molienda forme el primer material de partida que contenga átomos de calcio, silicio, oxígeno e hidrógeno, que se encuentren en forma de agua estructural, agua cristalina o grupos hidróxido, así como unidades de silicato con un grado de reticulación de Q^0 hasta Q^2 , y un segundo material de partida en forma de una sustancia bruta de silicato sólido, con un grado de reticulación de las unidades de silicato de Q^3 hasta Q^4 y que contenga otros materiales, y
- Siempre que el contenido de H_2O del aglutinante hidráulico monofásico se mantenga superior al 20% en peso, secando la mezcla hasta que el aglutinante hidráulico monofásico presente un contenido en H_2O del 3,5% hasta el 20%.

9. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 6 hasta 8, donde el cuarzo o la arena de cuarzo se emplean como segundo material de partida.
- 5 10. Procedimiento conforme a la reivindicación 6, 8 ó 9, donde el primer y el segundo material de partida se presentan juntos en un material.
- 10 11. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 8 hasta 10, donde la piedra de cemento o la argamasa que podrían contener aditivos o arena, nunca más empleadas como material de construcción, son directamente molidas con anterioridad.
12. Material de partida, fabricado mediante el fraguado del aglutinante hidráulico monofásico conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 3 o bien de la mezcla conforme a la reivindicación 4 ó 5 con agua y posterior endurecimiento.
- 15 13. Material de construcción conforme a la reivindicación 12, que contiene aditivos sensibles a los álcalis.