

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 941 780**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 22/00 (2006.01)

C04B 111/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2019 PCT/JP2019/044473**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2020 WO20100925**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2019 E 19884736 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.03.2023 EP 3875444**

54 Título: **Aditivo de cemento, material de expansión y composición de cemento**

30 Prioridad:

15.11.2018 JP 2018214450

18.07.2019 JP 2019132910

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.05.2023

73 Titular/es:

DENKA COMPANY LIMITED (100.0%)
1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome Chuo-ku
Tokyo 103-8338, JP

72 Inventor/es:

MORI, TAIICHIRO;
SHIMAZAKI, DAIKI;
MAEDA, TAKUMI y
ARANO, NORIYUKI

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 941 780 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

Aditivo de cemento, material de expansión y composición de cemento

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un aditivo de cemento, un material expansivo (un aditivo expansivo), y una composición de cemento, que, por ejemplo, se usan en los campos de ingeniería y construcción.

10 Antecedentes técnicos

La reducción en agrietamiento de cemento/hormigón es importante desde el punto de vista de la fiabilidad, durabilidad, bellezas, etc., y se desea más desarrollo de tecnologías respecto a un aditivo de cemento que tiene un efecto para mejorarlas, es decir, un material expansivo basado en cemento.

15 Se han ofrecido algunas propuestas de un material expansivo de hormigón capaz de desarrollar excelentes características de expansión en pequeñas cantidades (PTL 1), un material expansivo para cemento en el que la superficie de cal libre se recubre con carbonato de calcio (PTL 2), y así sucesivamente. Además, en los últimos años, se ha ofrecido una propuesta de uso conjunto de un material expansivo y un reductor de contracción (PTL 3). El documento US 3 884 710 A se refiere a cementos expansivos y una composición de cemento expansivo (PTL 5). El documento US 3 303 037 A se refiere a cementos hidráulicos y a componentes de los mismos (PTL 6).

20 Mientras tanto, se ha ofrecido una propuesta de un clínker de óxido de calcio con resistencia al apagado compuesto de una solución sólida de óxido de calcio y óxido de estroncio (PTL 4). Mientras tanto, se conoce un material expansivo capaz de producir etringita como un componente expansivo mediante reacción de aluminato tricálcico, yeso y agua (NPL 1).

Lista de citas

30 Bibliografía de patentes

PTL 1: Patente japonesa No. 4244261
PTL 2: JP 54-93020 A
PTL 3: JP 2003-12352 A
35 PTL 4: JP 57-205363 A
PTL 5: US 3 884 710 A
PTL 6: US 3 303 037 A

40 Bibliografía no de patente

NPL 1: "Symposium Committee Report on the High Performance/High Durability of Structures with Expanded Concrete (19 de Septiembre, 2003)".

45 Compendio de la invención

Problema técnico

50 Un material expansivo convencional tiene un rasgo característico de expandirse hasta una edad del material de 7 días. Pero, estaba implicado tal problema que el comportamiento de contracción de secado no cambia mucho comparado con el caso de no mezclarlo con el material expansivo. Además, aunque el uso conjunto del material expansivo y el reductor de contracción es eficaz para la inhibición de la contracción de secado, estaba implicado tal problema que las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo disminuyen.

55 El clínker de óxido de calcio resistente al apagado descrito en PTL 4 se dirige al uso como una materia prima refractaria básica, pero PTL 4 no describe en absoluto que este se use como un material expansivo para el fin de inhibir el agrietamiento del cemento/hormigón.

60 De lo anterior, un objeto de la presente invención es proporcionar un aditivo de cemento, un material expansivo, y una composición de cemento, que permite cada uno dar una gran expansión del cemento/hormigón sobre una edad de material inicial después de colocar el cemento/hormigón (por ejemplo, una edad de material de 2 a 7 días), inhibir una deformación de contracción de secado, e inhibir una disminución de las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo.

Solución al problema

En vista del problema anteriormente mencionado, los presentes inventores hicieron investigaciones extensas e intensivas. Como resultado, se ha encontrado que el problema anterior se puede resolver mediante un aditivo de cemento que contiene cal libre y un compuesto hidráulico y que también contiene SrO como un componente químico, llevando de esta manera a la realización de la presente invención. Específicamente, la presente invención es como sigue.

- [1] Un aditivo de cemento que contiene cal libre y un compuesto hidráulico y que también contiene SrO como un componente químico, en donde el contenido de cal libre es de 10 a 98 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento, caracterizado por
- contener además ZrO_2 como el componente químico, en donde el contenido del ZrO_2 es de 0,0001 a 5,0 partes en masa basado en partes en masa del aditivo de cemento.
- [2] El aditivo de cemento enunciado en [1], en donde el contenido de SrO es de 0,001 a 5,0 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento.
- [3] El aditivo de cemento enunciado en [1] o [2], que además contiene yeso anhidro.
- [4] El aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [3], en donde el contenido de cal libre es de 10 a 95 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento.
- [5] El aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [4], en donde un área de superficie específica de Blaine es de 2.000 a 6.000 cm^2/g .
- [6] El aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [5], en donde la razón de contenido de partículas de 10 μm o menos es del 30 al 60 % en volumen en una base de volumen, y la proporción de la razón de contenido A de partículas de 100 μm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 μm o menos (A/B) es de 1,5 a 4,0.
- [7] El aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [6], que contiene, como el compuesto hidráulico, uno o más seleccionados del grupo que consiste en $3CaO \cdot Al_2O_3$, $3CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot CaSO_4$, $3CaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$, $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, y $2CaO \cdot Fe_2O_3$.
- [8] El aditivo de cemento enunciado en [7], en donde $3CaO \cdot Al_2O_3$ está contenido como el compuesto hidráulico.
- [9] Uso del aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [8] como un material expansivo.
- [10] Una composición de cemento que contiene el aditivo de cemento enunciado en cualquiera de [1] a [8] y un cemento.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible dirigirse a proporcionar un aditivo de cemento, un material expansivo, y una composición de cemento, cada uno permite dar una gran expansión al cemento/hormigón sobre una edad de material inicial después de colocar el cemento/hormigón (por ejemplo, una edad de material de 2 a 7 días), inhibir una deformación de contracción de secado, e inhibir una disminución de las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo.

Descripción de formas de realización

El aditivo de cemento, el material expansivo, y la composición de cemento según las formas de realización de la presente invención se describen a continuación en el presente documento.

Los términos “partes” y “%” usados en esta especificación están en una base de masa a menos que se prescriba específicamente. Además, el “cemento/hormigón” como se denomina en la presente invención es un término general de pastas de cemento, morteros de cemento y hormigones de cemento.

[1. Aditivo de cemento y material expansivo]

El aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención contiene cal libre y un compuesto hidráulico y también contiene SrO y ZrO_2 como componente químico. Alternativamente, el aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención contiene cal libre, un compuesto hidráulico, y yeso anhidro, y también contiene SrO y ZrO_2 como componente químico. En el caso de referirse a “100 partes del aditivo de cemento” en la circunstancia de describir el contenido de cada componente, básicamente se refiere a “100 partes del total de la cal libre y el compuesto hidráulico”, y en el caso de contener el yeso anhidro, se refiere a “100 partes del total de la cal libre, el compuesto hidráulico y el yeso anhidro”.

(Cal libre)

La cal libre es una típicamente llamada “f-CaO (cal libre)”. En vista del hecho de que la cal libre está contenida en el aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención, se dan las características de expansión, y como resultado se inhibe la contracción de secado.

El contenido de la cal libre es preferiblemente de 10 a 98 partes, más preferiblemente de 10 a 95 partes, y aun más preferiblemente de 40 a 90 partes basado en 100 partes del aditivo de cemento. Cuando el contenido de la cal libre

es de 10 a 98 partes, el efecto de inhibir la contracción de secado se puede desarrollar sin causar una disminución de las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo.

En la cocción en el caso de preparar el aditivo de cemento, al aumentar la temperatura de cocción, o ajustar de forma apropiada las cantidades de mezclado y tamaños de partícula de las materias primas cargadas diferentes de la materia prima CaO, el diámetro de la partícula de cristal de la cal libre en el aditivo de cemento se puede hacer grande, o el contenido de la cal libre se puede aumentar.

(Compuesto hidráulico)

El compuesto hidráulico según una forma de realización de la presente invención se refiere a $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (abreviado como "C₃A"), y el límite expresado por $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (abreviado como "C₃S"), silicato de calcio expresado por $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (abreviado como "C₂S"), $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (abreviado como "C₄AF"), $6\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (abreviado como "C₆A₂F"), aluminoferrita de calcio expresada por $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (abreviado como "C₆AF"), ferrita de calcio expresada por $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (abreviado como "C₂F"), o similares. De estos uno o más de los mismos están preferiblemente contenidos. Sobre todo, uno o más de C₃A, y el límite (especialmente $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4$), C₄AF y C₂S están preferiblemente contenidos, y C₃A está más preferiblemente contenido.

En particular, cuando C₃A está contenido, se puede fomentar la sinterización de f-CaO. Desde el punto de vista de fomentar la sinterización, el contenido de C₃A en el compuesto hidráulico es preferiblemente del 0,5 al 60 % en masa, y más preferiblemente del 1 al 55 % en masa. Aunque el C₃A incluye C₃A cúbico y C₃A ortorrómbico que son diferentes entre sí en la estructura cristalina debido a una diferencia en el contenido alcalino, el C₃A en esta especificación significa ambos o uno cualquiera de C₃A cúbico y C₃A ortorrómbico.

El contenido del compuesto hidráulico es preferiblemente de 2 a 45 partes, más preferiblemente de 5 a 30 partes, y aun más preferiblemente de 7 a 20 partes basado en 100 partes del aditivo de cemento. Cuando el contenido del compuesto hidráulico es de 2 a 45 partes, se pueden dar altas características de expansión.

(Yeso anhidro)

Aunque el yeso anhidro es un componente arbitrario, cuando se añade, el contenido del yeso anhidro es preferiblemente de 3 a 50 partes, más preferiblemente de 10 a 40 partes, y aun más preferiblemente de 20 a 30 partes, basado en 100 partes del aditivo de cemento.

En el caso donde el contenido del yeso anhidro en el aditivo de cemento sea pequeño, el yeso anhidro se puede añadir por separado en una cantidad que varía desde 3 a 50 partes basado en 100 partes del aditivo de cemento.

(SrO)

El aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención contiene SrO como componente químico. Cuando una cantidad fijada de SrO se disuelve en sólido en el aditivo de cemento (o el material expansivo), es posible reducir la contracción de secado (a o después de una edad de material de 7 días). Además, también es posible mejorar la estabilidad de almacenamiento.

El contenido de SrO es preferiblemente de 0,001 a 5,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,001 a 0,5 partes en masa, y aun más preferiblemente de 0,005 a 0,5 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento. En particular, cuando el contenido de SrO es de 0,001 a 0,5 partes en masa, el efecto para reducir la contracción de secado se vuelve más favorable.

(Otro componente)

El aditivo de cemento según la presente invención además contiene ZrO₂ como componente químico. El contenido de ZrO₂ es de 0,0001 a 5,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,0001 a 0,1 partes en masa, y aun más preferiblemente de 0,0003 a 0,05 partes en masa. En particular, cuando el contenido de ZrO₂ es de 0,0001 a 0,1 partes en masa, la fluidez se puede mejorar.

Un área de superficie específica de Blaine del aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención es preferiblemente de 2.000 a 6.000 cm²/g, y más preferiblemente de 2.500 a 5.000 cm²/g. Cuando el área de superficie específica de Blaine es de 2.000 a 6.000 cm²/g, se puede prevenir que se produzca la rotura de la estructura de hormigón que se va a producir debido a la expansión durante un periodo de tiempo extendido, y el rendimiento de expansión se puede mantener favorable.

El valor del área de superficie específica de Blaine en esta especificación se puede determinar según JIS R5201 (Método de Ensayo Físico para Cemento).

- Desde el punto de vista de reducción de una pérdida de asentamiento, garantía de la cantidad de expansión con una pequeña cantidad de adición, y prevención de la prevención de salida hacia fuera, se prefiere que la razón de contenido de partículas de 10 μm o menos sea el 30 al 60 % en volumen en una base de volumen, y la proporción de la razón de contenido A de partículas de 100 μm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 μm o menos (A/B) sea de 1,5 a 4,0. Es más preferido que la razón de contenido de partículas de 10 μm o menos sea del 20 al 60 % en masa, y la proporción de la razón de contenido A de partículas de 100 μm o meno y la razón de contenido B de partículas de 10 μm o menos (A/B) sea de 1,8 a 3,0.
- La razón de contenido de partículas en esta especificación se calcula en base a la distribución de tamaño de partículas resultante de dispersar ultrasónicamente el aditivo de cemento en etanol durante 1 minuto usando un dispositivo de medida de la distribución del tamaño de partícula de difracción/dispersión láser y después llevando a cabo la medida en una base de volumen en condiciones a un índice de refracción de la muestra de 1,770 y a un índice de refracción del medio de dispersión de 1,360.
- El aditivo de cemento de la presente invención se obtiene al mezclar de forma apropiada una materia prima de CaO , una materia prima de Al_2O_3 , una materia prima de Fe_2O_3 , una materia prima de SiO_2 , una materia prima de CaSO_4 , y una materia prima de SrO , y una materia prima de ZrO_2 y después cociendo la mezcla.
- Los ejemplos de materia prima de CaO incluyen piedra caliza y cal apagada; los ejemplos de la materia prima de Al_2O_3 incluyen bauxita y cenizas de aluminio; los ejemplos de la materia prima de Fe_2O_3 incluyen escoria de cobre y óxido de hierro comercialmente disponible; los ejemplos de la materia prima de SiO_2 incluyen piedra de sílice; y los ejemplos de la materia prima de CaSO_4 incluyen yeso dihidrato, yeso hemihidrato y yeso anhidro.
- Aunque la materia prima de SrO no está particularmente restringida, los ejemplos de la misma incluyen celestita, estroncianita, óxido de estroncio, y carbonato de estroncio.
- Aunque la materia prima de ZrO_2 no está particularmente restringida, los ejemplos de la misma incluyen, óxido de circonio, hidróxido de circonio, carbonato de circonio, oxiclورو de circonio, sulfato de circonio, acetato de circonio, ácido orgánico de circonio, y arena de circonio.
- En el caso donde SrO o ZrO_2 está contenido en la materia prima de CaO , la materia prima de Al_2O_3 , la materia prima de SiO_2 , o la materia prima de CaSO_4 , no es necesario añadir de nuevo la materia prima de SrO o la materia prima de ZrO_2 .
- Aunque ocasionalmente están contenidas impurezas en estas materias primas, tales no importan en un intervalo donde los efectos de la presente invención no están alterados. Los ejemplos de impurezas incluyen MgO , TiO_2 , MnO , P_2O_5 , Na_2O , K_2O , Li_2O , azufre, flúor, y cloro.
- El aditivo de cemento se puede producir mezclando las materias primas anteriormente mencionadas de modo que se logre la composición mineral deseada y también la composición química deseada respecto a SrO y apropiadamente realizando pulverización, etc., seguido por cocción.
- Aunque el método de cocción no está particularmente restringido, la cocción se realiza usando un horno eléctrico, un horno o similares a una temperatura de preferiblemente 1.100 a 1.600 $^{\circ}\text{C}$, y más preferiblemente de 1.200 a 1.500 $^{\circ}\text{C}$. Cuando la temperatura de cocción es menor de 1.100 $^{\circ}\text{C}$, el rendimiento de expansión no es satisfactorio, mientras que cuando es mayor de 1.600 $^{\circ}\text{C}$, el yeso anhidro ocasionalmente se descompone.
- En el caso de realizar la pulverización, se prefiere realizar la pulverización por un método conocido de modo que el área de superficie específica de Blaine sea de 2.000 a 6.000 cm^2/g .
- El contenido de los minerales en el aditivo de cemento así preparado se puede confirmar por un método de análisis convencionalmente general. Por ejemplo, los minerales se pueden determinar cuantitativamente ajustando una muestra pulverizada en un dispositivo de difracción de rayos X de polvo, confirmando de esta manera los minerales producidos y también analizando datos por el método de Rietveld. Además, las cantidades de los minerales se pueden determinar mediante el cálculo en base de los resultados de identificación de los componentes químicos y el análisis de difracción de rayos X de polvo. En una forma de realización de la presente invención, se prefiere determinar las cantidades de los minerales mediante cálculo en base a los resultados de identificación de los componentes químicos y el análisis de difracción de rayos X de polvo.
- Los contenidos de los componentes químicos se pueden determinar con rayos X fluorescentes.
- El aditivo de cemento según una forma de realización de la presente invención preferiblemente contiene partículas en las que la cal libre, el compuesto hidráulico, el yeso anhidro y el SrO están presentes en la misma partícula. Además, en el caso donde la mezcla de cemento contiene ZrO_2 , también es preferido que este esté presente en la misma partícula.

Si la cal libre, el compuesto hidráulico, el yeso anhidro y el SrO y además el ZrO₂ están o no presentes en la misma partícula se puede confirmar con un microscopio electrónico o similar. Específicamente, si la cal libre, el compuesto hidráulico, el yeso anhidro y el SrO y además el ZrO₂ están o no presentes en la misma partícula se puede confirmar envolviendo o embebiendo el aditivo de cemento con una resina, realizando un tratamiento de superficie con un haz de iones de argón, y no solo observando la estructura de la sección transversal de la partícula, sino también realizando un análisis elemental.

El aditivo de cemento anterior según una forma de realización de la presente invención preferiblemente se usa como, por ejemplo, un material expansivo. Es decir, el material expansivo según una forma de realización de la presente invención está compuesto del aditivo de cemento ya mencionado. Según esto, se permite dar una gran expansión al hormigón sobre una edad de material inicial después de la colocación del hormigón (por ejemplo, una edad del material de 2 a 7 días), inhibir una deformación de contracción de secado, e inhibir una disminución de las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo.

[3. Composición de cemento]

La composición de cemento según una forma de realización de la presente invención es una que contiene el aditivo de cemento ya mencionado. Aquí, los ejemplos del cemento que se va a usar en la composición de cemento incluyen varios cementos Portland, tal como cementos Portland normal, de resistencia temprana alta, de resistencia temprana ultra alta, de calor bajo, y calor moderado; varios cementos mezclados que tienen escoria de alto horno, cenizas volantes o sílice mezclada en tal cemento Portland; cementos de relleno que tienen un polvo de piedra caliza, un polvo fino de escoria de alto horno enfriado al aire, etc., mezclado en el mismo; y cementos Portland, tal como un cemento respetuoso con el medio ambiente (eco-cemento) producido usando, como la materia prima, una ceniza de incineración de basuras urbanas o una ceniza de incineración de lodos de depuradora. Estos se pueden usar solos o en combinación de dos o más de los mismos. El aditivo de cemento puede ser el material expansivo según una forma de realización de la presente invención.

En una forma de realización según la presente invención, el cemento y el aditivo de cemento, así como un agregado fino, tal como arena, y agregados gruesos, tal como grava, se pueden usar en combinación con uno o más seleccionados del grupo que consiste en un agente de refuerzo temprano alto, un acelerador de endurecimiento rápido de mortero, un agente reductor de agua, un agente reductor de agua AE, un agente reductor de agua de alto rendimiento, un agente reductor de agua AE de alto rendimiento, un agente fluidificante, un agente desespumante, un agente espesante, un agente anticorrosivo, un agente anticongelante, un agente reductor de la contracción, un agente reductor de la coagulación, un inhibidor para calor de hidratación, una emulsión de polímero, un mineral de arcilla, tal como bentonita, un intercambiador de aniones tal como hidrotalcita, una escoria, tal como un polvo fino de escoria de alto horno granulado y un polvo fino de escoria de alto horno enfriado al aire, y una mezcla, tal como un polvo fino de piedra caliza, un polvo fino silíceo, yeso, y silicato de calcio, en un intervalo donde el objeto de la presente invención no está sustancialmente alterado. Además, es posible usar, como un material orgánico, materiales fibrosos, tal como una fibra de vinalón, una fibra acrílica, y una fibra de carbono, en combinación.

Puesto que la cantidad de uso (cantidad de mezcla) del aditivo de cemento (o el material expansivo) varía dependiendo de la mezcla del hormigón, no está particularmente restringida. Sin embargo, en general, es preferiblemente de 3 a 12 partes en masa, y más preferiblemente de 4 a 7 partes en masa en 100 partes en masa de la composición de cemento que contiene el cemento y el aditivo de cemento (o el material expansivo). Cuando es 3 partes en masa o más, se obtiene un rendimiento de expansión suficiente. Además, cuando es 12 partes en masa o menos, no se produce sobreexpansión, y se puede prevenir que se produzca la generación de grietas expansivas en el hormigón.

Ejemplos

[Ejemplo de referencia experimental A-1] (no según la invención)

Se mezclaron una materia prima de CaO, una materia prima de Al₂O₃, una materia prima de Fe₂O₃, una materia prima de SiO₂, una materia prima de CaSO₄, y una materia prima de SrO en una proporción mineral y una proporción como el componente químico como se muestra en la tabla 1, y después de mezclar y pulverizar, el resultante se coció a 1.350 °C para sintetizar un clínker. El clínker se pulverizó después usando un molino de bolas a un nivel de un área de superficie específica de Blaine de 3.000 cm²/g para preparar un aditivo de cemento.

Usando este aditivo de cemento, se usaron 7 partes en masa del aditivo de cemento en 100 partes en masa de una composición de cemento compuesta de cemento y el aditivo de cemento, para preparar un mortero que tiene una proporción de agua/composición de cemento del 50 % en masa y una proporción de composición de cemento/arena de 1/3 (proporción en masa) en una habitación a 20 °C. Después, el mortero se midió en términos de un cambio de longitud en porcentaje y resistencia a la compresión.

Además, con respecto al aditivo de cemento, se determinó una proporción (A/B) de la razón de contenido A de partículas de 100 μm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 μm o menos.

(Materiales usados)

- Materia prima de CaO: piedra caliza
- Materia prima de Al₂O₃: bauxita
- 5 Materia prima de Fe₂O₃: óxido de hierro
- Materia prima de SiO₂: piedra de sílice
- Materia prima de CaSO₄: yeso dihidrato
- Materia prima de SrO: estroncianita
- Materia prima de ZrO₂: arena de circonio
- 10 Arena: arena de estándar JIS
- Cemento: cemento Portland normal comercialmente disponible

(Método de ensayo)

- 15 Composición química: determinada con rayos X fluorescentes.

Proporción (A/B) de la razón de contenido A de partículas de 100 µm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 µm o menos: se usó un dispositivo de medida de la distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión láser, LA-920, fabricado por HORIBA, Ltd. El aditivo de cemento se dispersó ultrasónicamente en etanol durante 1 minuto, y se midió la distribución del tamaño de partícula en una base de volumen en condiciones a un índice de refracción de la muestra de 1,770 y a un índice de refracción del medio de dispersión de 1,360. De tal distribución del tamaño de partícula, se determinaron la razón de contenido A de partículas de 100 µm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 µm o menos, y se calculó la proporción A/B.

- 20
- 25 Composición mineral: determinada del cálculo en base de los resultados de identificación de la composición química y la difracción de rayos X de polvo.

Resistencia a la compresión: Se preparó una pieza de prueba de 4 × 4 × 16 cm y se midió para la resistencia a la compresión a las edades del material de 7 días (7d) y 28 días (28d) según JIS R5201.

Tabla 1

Experimento No.	Aditivo de cemento										Proporción de adición de material expansivo (partes)	Cambio de longitud en porcentaje (μ)				Resistencia a la compresión (N/mm²)		Comentarios
	Composición mineral (partes)					Composición química	Área de superficie específica de Blaine (cm²/g)	A/B	Cambio de longitud en porcentaje (μ)				Resistencia a la compresión (N/mm²)					
	Cal libre	Compuesto hidráulico							Diferencia de 7d a 28d	7d		28d	0d	7d	28d			
		Ye'elimita	C4AF	C2S	Total											CaSO4		
1-1	10	31	5	4	40	50	0,010	3000	2,1	7	0	190	-50	-240	34,2	51,4	Ejemplo de referencia	
1-2	10	32	7	11	50	45	0,010	3000	2,1	7	0	190	-50	-240	34,2	51,4	Ejemplo de referencia	
1-3	20	30	2	3	35	45	0,010	3000	2,1	7	0	245	0	-245	33,9	51,0	Ejemplo de referencia	
1-4	40	20	5	5	30	30	0,010	3000	2,1	7	0	435	300	-135	32,8	50,2	Ejemplo de referencia	
1-5	50	10	5	5	20	30	0,001	3000	2,1	7	0	455	240	-215	32,7	49,2	Ejemplo de referencia	
1-6	50	10	5	5	20	30	0,010	3000	2,1	7	0	452	300	-152	32,7	49,4	Ejemplo de referencia	
1-7	50	10	5	5	20	30	0,500	3000	2,1	7	0	445	330	-115	32,8	49,3	Ejemplo de referencia	
1-8	50	5	0	25	30	20	0,010	3000	2,1	7	0	423	350	-73	32,8	48,7	Ejemplo de referencia	
1-9	60	5	0	5	10	30	0,010	3000	2,1	7	0	522	400	-122	32,3	48,3	Ejemplo de referencia	
1-10	90	1	2	2	5	5	0,010	3000	2,1	7	0	1000	780	-220	29,1	48,4	Ejemplo de referencia	
1-11	95	0	1	1	2	3	0,010	3000	2,1	7	0	1200	900	-300	27,7	48,1	Ejemplo de referencia	
1-12	95	0	2	2	4	1	0,010	3000	2,1	7	0	1271	1000	-271	27,2	48,2	Ejemplo de referencia	
1-13	56	2	2	10	14	30	0,010	3000	2,1	7	0	452	300	-152	32,7	49,2	Ejemplo de referencia	
1-14	100	0	0	0	0	0	0,000	3000	2,1	4	0	449	0	-449	32,7	42,0	Ejemplo comparativo	
1-15	100	0	0	0	0	0	0,000	3000	2,1	7	0	2005	1000	-1005	21,4	39,3	Ejemplo comparativo	
1-16	100	0	0	0	0	0	0,010	3000	2,1	4	0	475	100	-375	32,5	34,5	Ejemplo comparativo	
1-17	100	0	0	0	0	0	0,010	3000	2,1	7	0	2800	1400	-1400	14,1	31,9	Ejemplo comparativo	
1-18	10	32	7	11	50	45	0,000	3000	2,1	7	0	183	-150	-333	34,2	51,4	Ejemplo comparativo	
1-19	20	30	2	3	35	45	0,000	3000	2,1	7	0	245	0	-245	33,9	51,0	Ejemplo comparativo	

1-20	50	10	5	5	5	20	30	0,000	3000	2,1	7	0	456	140	-316	32,7	47,0	Ejemplo comparativo
1-21	70	10	5	5	5	20	10	0,000	3000	2,1	7	0	1250	250	-1000	27,4	40,8	Ejemplo comparativo
1-22	50	10	5	5	5	20	30	0,000	3000	2,1	7	0	493	170	-323	32,4	47,1	Ejemplo comparativo

[Ejemplo experimental A-2]

5 Se realizó el mismo experimento que en el experimento 1, excepto que en el experimento No. 1-6, se usó una materia prima de ZrO_2 , y la cantidad de SrO se ajustó, cambiando de esta manera la cantidad de SrO y la cantidad de ZrO_2 en el clínker como se muestra en la siguiente tabla 2. Los resultados se muestran en la tabla 2.

(Método de ensayo)

10 Prueba de flujo: el mortero se amasó según JIS R5201-2015 “Método de Ensayo Físico para Cemento”, y justo después de amasar, se midieron valores de flujo de 15 puntos. La temperatura, humedad, y mezcla de mortero fueron las mismas que esas en el ensayo de resistencia a la compresión. Se usó arena estándar para el ensayo.

Tabla 2

Experi- mento No.	Aditivo de cemento										Evaluación					Comentarios				
	Composición mineral (partes)					Composición química	Área de superficie específica de Blaine (cm ² /g)	A/B	Proporción de adición de material expansivo (partes)	Prueba de flujo (mm)		Cambio de longitud en porcentaje (μ)			Resistencia a la compresión (N/mm ²)					
	Cal libre	Compuesto hidráulico								0 min	60 min	7d	28d	Diferen- cia de 7d a 28d						
		Ye'eli- mita	C4AF	C2S	Total												CaSO ₄			
1-6	50	10	5	5	20	30	0,010	0,0000	3000	2,1	7	180	160	0	452	300	-152	32,7	49,4	Ejemplo de referencia
2-1	50	10	5	5	20	30	0,001	0,0001	3000	2,1	7	185	175	0	450	310	-140	32,1	50,1	Ejemplo
2-2	50	10	5	5	20	30	0,010	0,0001	3000	2,1	7	190	185	0	453	335	-118	33,0	50,9	Ejemplo
2-3	50	10	5	5	20	30	0,010	0,0500	3000	2,1	7	200	200	0	455	340	-115	32,4	51,2	Ejemplo

[Ejemplo de referencia experimental B-1] (no según la invención)

5 Se mezclaron una materia prima de CaO, una materia prima de Al_2O_3 , una materia prima de Fe_2O_3 , una materia prima de SiO_2 , y una materia prima de SrO en una proporción mineral y una proporción como el componente químico como se muestra en la tabla 3, y después de mezclar y pulverizar, el resultante se coció a 1.350 °C para sintetizar un clínker. El clínker se pulverizó después usando un molino de bolas a un nivel de un área de superficie específica de Blaine de 3.500 cm²/g para preparar un aditivo de cemento.

10 Usando este aditivo de cemento, se usaron 4 o 7 partes en masa del aditivo de cemento en 100 partes en masa de una composición de cemento compuesta de cemento y el aditivo de cemento, para preparar un mortero que tiene una proporción de agua/composición de cemento del 50 % en masa y una proporción de composición de cemento/arena de 1/3 (proporción en masa) en una habitación a 20 °C. Después, el mortero se midió en términos de un cambio de longitud en porcentaje y resistencia a la compresión.

15 Además, con respecto al aditivo de cemento, se determinó una proporción (A/B) de la razón de contenido A de partículas de 100 µm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 µm o menos.

(Materiales usados)

20 Materia prima de CaO: piedra caliza
Materia prima de Al_2O_3 : bauxita
Materia prima de Fe_2O_3 : óxido de hierro
Materia prima de SiO_2 : piedra de sílice
25 Materia prima de $CaSO_4$: yeso anhidro natural
Materia prima de SrO: estroncianita
Materia prima de ZrO_2 : arena de circonio
Arena: arena de estándar JIS
Cemento: cemento Portland normal comercialmente disponible

30 (Método de ensayo)

Composición química: determinada con rayos X fluorescentes

35 Proporción (A/B) de la razón de contenido A de partículas de 100 µm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 µm o menos: se usó un dispositivo de medida de la distribución de tamaño de partícula por difracción/dispersión láser, LA-920, fabricado por HORIBA, Ltd. El aditivo de cemento se dispersó ultrasónicamente en etanol durante 1 minuto, y se midió la distribución del tamaño de partícula en una base de volumen en condiciones a un índice de refracción de la muestra de 1,770 y a un índice de refracción del medio de dispersión de 1,360. De tal distribución del tamaño de partícula, se determinaron la razón de contenido A de partículas de 100 µm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 µm o menos, y se calculó la proporción A/B.

40 Composición mineral: determinada del cálculo en base de los resultados de identificación de la composición química y la difracción de rayos X de polvo.

45 Cambio de longitud en porcentaje: medida a las edades del material de 7 días (7d) y 28 días (28d) según JIS A6202.

Resistencia a la compresión: Se preparó una pieza de prueba de 4 × 4 × 16 cm y se midió para la resistencia a la compresión a las edades del material de 7 días (7d) y 28 días (28d) según JIS R5201.

50

Tabla 3

Experimento No.	Aditivo de cemento											Proportión de adición de material expansivo (partes)	Cambio de longitud en porcentaje ($\times 10^{-6}$)				Resistencia a la compresión (N/mm ²)	Comentarios
	Composición mineral (partes)					Composición química	Área de superficie específica de Blaine (cm ² /g)	A/B										
	Cal libre	Compuesto hidráulico																
		Ye/elimita	C3A	C2S	Total								CaSO ₄					
1-1	20	62	10	8	80	0	0,010	3.500	2,1	7	0	240	-10	-250	34,2	51,4	Ejemplo de referencia	
1-2	17	53	12	18	83	0	0,010	3.500	2,1	7	0	243	-10	-253	34,2	51,4	Ejemplo de referencia	
1-3	36	55	4	5	64	0	0,010	3.500	2,1	7	0	288	40	-248	33,9	51,0	Ejemplo de referencia	
1-4	57	29	7	7	43	0	0,010	3.500	2,1	7	0	479	340	-139	32,8	50,2	Ejemplo de referencia	
1-5	71	14	7	7	29	0	0,001	3.500	2,1	7	0	500	280	-220	32,7	49,2	Ejemplo de referencia	
1-6	71	14	7	7	29	0	0,010	3.500	2,1	7	0	501	345	-156	32,7	49,4	Ejemplo de referencia	
1-7	71	14	7	7	29	0	0,500	3.500	2,1	7	0	499	371	-128	32,8	49,3	Ejemplo de referencia	
1-8	63	6	0	31	38	0	0,010	3.500	2,1	7	0	460	390	-70	32,8	48,7	Ejemplo de referencia	
1-9	86	7	0	7	14	0	0,010	3.500	2,1	7	0	574	442	-132	32,3	48,3	Ejemplo de referencia	
1-10	95	1	2	2	5	0	0,010	3.500	2,1	7	0	1.040	820	-220	29,1	48,4	Ejemplo de referencia	
1-11	98	0	1	1	2	0	0,010	3.500	2,1	7	0	1.242	843	-399	27,7	48,1	Ejemplo de referencia	
1-12	90	0	5	5	10	0	0,010	3.500	2,1	7	0	1.400	1.045	-355	27,2	48,2	Ejemplo de referencia	
1-13	80	3	3	14	20	0	0,010	3.500	2,1	7	0	501	341	-160	32,7	49,2	Ejemplo de referencia	
1-14	100	0	0	0	0	0	0,000	3.500	2,1	4	0	500	40	-460	32,7	42,0	Ejemplo comparativo	
1-15	100	0	0	0	0	0	0,000	3.500	2,1	7	0	2.050	1.042	-1.008	21,4	39,3	Ejemplo comparativo	
1-16	100	0	0	0	0	0	0,010	3.500	2,1	4	0	510	141	-369	32,5	34,5	Ejemplo comparativo	
1-17	100	0	0	0	0	0	0,010	3.500	2,1	7	0	2.850	1.442	-1.408	14,1	31,9	Ejemplo comparativo	
1-18	10	32	7	11	50	45	0,000	3.500	2,1	7	0	220	-111	-333	34,2	51,4	Ejemplo comparativo	
1-19	20	30	2	3	35	45	0,000	3.500	2,1	7	0	300	41	-259	33,9	51,0	Ejemplo comparativo	

1-20	50	10	5	5	20	30	0,000	3.500	2,1	7	0	496	181	-315	32,7	47,0	Ejemplo comparativo
1-21	70	10	5	5	20	10	0,000	3.500	2,1	7	0	1.300	291	-1.009	27,4	40,8	Ejemplo comparativo
1-22	50	10	5	5	20	30	0,000	3.500	2,1	7	0	530	210	-320	32,4	47,1	Ejemplo comparativo

[Ejemplo experimental B-2]

5 Se realizó el mismo experimento que en el experimento B-1, excepto que en el experimento No. 1-12, se usó una materia prima de ZrO_2 , y la cantidad de SrO se ajustó, cambiando de esta manera la cantidad de SrO y la cantidad de ZrO_2 en el clínker como se muestra en la siguiente tabla 4. Los resultados se muestran en la tabla 4.

(Método de ensayo)

10 Prueba de flujo: el mortero se amasó según JIS R5201-2015 "Método de Ensayo Físico para Cemento", y justo después de amasar (0 min) y transcurridos 60 minutos después de amasar, se midieron valores de flujo de 15 puntos. Temperatura, humedad, y mezcla de mortero fueron los mismos que esos en el ensayo de resistencia a la compresión. Se usó arena estándar para el ensayo.

Tabla 4

Experimento No.	Aditivo de cemento										Proporción de adición de material expansivo (partes)	Evaluación				Comentarios		
	Composición mineral (partes)				Composición química		Área de superficie específica de Blaine (cm ² /g)	A/B	Prueba de flujo (mm)			Cambio de longitud en porcentaje (× 10 ⁻⁶)		Resistencia a la compresión (N/mm ²)				
	Compuesto hidráulico				SrO	ZrO ₂			0 min	60 min		7d	28d		Diferencia de 7d a 28d			
	Ye'elimita	C3A	C2S	Total														
1-12	90	0	5	5	10	0,010	0,0000	3.500	2,1	7	180	160	1400	1045	-355	27,2	48,2	Ejemplo de referencia
2-1	90	0	5	5	10	0,001	0,0001	3.500	2,1	7	185	175	1402	1066	-336	27,4	49,2	Ejemplo
2-2	90	0	5	5	10	0,010	0,0001	3.500	2,1	7	190	185	1398	1090	-308	27,1	48,7	Ejemplo
2-3	90	0	5	5	10	0,010	0,0500	3.500	2,1	7	200	200	1401	1101	-300	26,9	49,2	Ejemplo

Aplicabilidad industrial

- 5 El aditivo de cemento de la presente invención se puede usar ampliamente en los campos de ingeniería y construcción porque es capaz de dar una gran expansión al hormigón sobre una edad de material inicial de 2 días a 7 días después de la colocación de hormigón e inhibir una deformación por contracción de secado, y está libre de una disminución de las propiedades de desarrollo de resistencia a largo plazo.

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo de cemento que comprende cal libre y un compuesto hidráulico y que también comprende SrO como un compuesto químico, en donde
 - 5 el contenido de cal libre es de 10 a 98 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento **caracterizado por** comprender además ZrO_2 como el componente químico, en donde el contenido del ZrO_2 es de 0,0001 a 5,0 partes en masa basado en 100 partes de aditivo de cemento.
2. El aditivo de cemento según la reivindicación 1, en donde el contenido del SrO es de 0,001 a 5,0 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento.
3. El aditivo de cemento según la reivindicación 1 o 2, que además comprende yeso anhidro.
4. El aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el contenido de cal libre es de 10 a 95 partes en masa basado en 100 partes en masa del aditivo de cemento.
5. El aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un área de superficie específica de Blaine es de 2.000 a 6.000 cm^2/g .
6. El aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la razón de contenido de partículas de 10 μm o menos es del 30 al 60 % en volumen en una base de volumen, y la proporción de la razón de contenido A de partículas de 100 μm o menos y la razón de contenido B de partículas de 10 μm o menos (A/B) es de 1,5 a 4,0.
7. El aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que contiene, como el compuesto hidráulico, uno o más seleccionados del grupo que consiste en $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $6\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $6\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, y $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$.
8. El aditivo de cemento según la reivindicación 7, que contiene como el compuesto hidráulico, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.
9. Uso del aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como un material expansivo.
10. Una composición de cemento que comprende el aditivo de cemento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 y un cemento.