



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 341 846**

51 Int. Cl.:

C04B 7/32 (2006.01)

C04B 28/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02292533 .3**

96 Fecha de presentación : **15.10.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1306356**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.05.2003**

54 Título: **Clinker sulfoaluminoso sin hierro y sin cal libre, su procedimiento de preparación y su utilización en aglomerantes blancos.**

30 Prioridad: **24.10.2001 FR 01 13711**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.06.2010

73 Titular/es: **CIMENTS FRANCAIS**
Tour Ariane, quartier Villon
5 place de la Pyramide
F-92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es: **Classen, Bruno y**
Colombet, Pierre

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Clinker sulfoaluminoso sin hierro y sin cal libre, su procedimiento de preparación y su utilización en aglomerantes blancos.

La presente invención se refiere a un nuevo clinker sulfoaluminoso, a su procedimiento de preparación y a su utilización en unos aglomerantes, en particular en unos aglomerantes poco teñidos, poco coloreados o blancos.

Los aglomerantes hidráulicos (que incluyen los cementos) son unos polvos minerales que reaccionan con el agua con el fin de formar una pasta maleable que se endurece después de algunas horas. Se confunden frecuentemente los términos “aglomerante hidráulico” y “cemento”. De manera general, los aglomerantes hidráulicos están compuestos por cementos y por aditivos minerales. La fabricación del cemento consiste en cocer un crudo, compuesto por los materiales apropiados en un horno rotativo, a alta temperatura (superior a 1.450°C). Los nódulos obtenidos después de la cocción, denominados nódulos de clinker, son triturados hasta una finura adecuada (o superficie específica) con el fin de activar la afinidad del cemento con el agua. El cemento es por lo tanto un clinker triturado, con añadidos minerales eventuales.

Los cementos se ilustran de manera habitual por dos tipos de cementos, los cementos Portland y los cementos aluminosos.

Para facilitar las explicaciones, las abreviaturas estándares utilizadas a continuación en el texto se recuerdan a continuación:

C representa CaO $\bar{S}$ representa SO₃

A representa Al₂O₃ H representa H₂O

S representa Si₂ O₂ T representa TiO₂

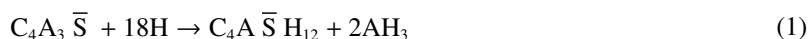
F representa Fe₂O₃

Los cementos de tipo Portland están compuestos por cuatro fases principales, alita C₃S (40-70%), belita C₂S (hasta 30%), aluminato tricálcico C₃A (2-15%) y ferrita C₄AF (hasta 15%). El yeso se añade habitualmente (hasta 5%) durante la trituración del clinker.

Los cementos de tipo aluminoso cubren una gama de aglomerantes que contienen aluminato monocálcico CA como constituyente principal. Las demás fases mayoritarias de esta gama de cemento son la fase ferrita C₄AF, y la fase dialuminato de calcio CA₂.

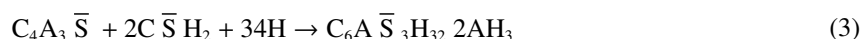
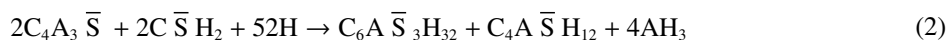
Un nuevo tipo de cemento se creó durante los años 70. Éste se caracteriza por una de sus fases denominada sulfoaluminato de calcio C₄A₃ $\bar{S}$ (fase de Klein). Las demás fases son generalmente C₂S, C₄AF, CA, CA₂, C₁₂A₇, C $\bar{S}$ y cal libre. El sulfoaluminato de calcio se hidrata de forma diferente en función de las demás fases presentes en el aglomerante (aglomerante = cemento + adición de los minerales activos):

- Si C₄A₃ $\bar{S}$ es la única fase hidráulica reactiva, los productos de hidratación son el monosulfoaluminato de calcio y el hidróxido de aluminio:



esta reacción comienza muy lentamente y la pasta permanece maleable durante un periodo de tiempo bastante largo.

- En presencia de yeso (u otras fases de sulfato de calcio) C₄A₃ $\bar{S}$ da lugar a la etringita si la relación molar yeso/sulfoaluminato de calcio es superior a 2, y da la etringita y el monosulfoaluminato de calcio en el caso contrario:

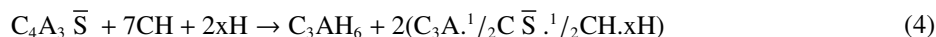


Las reacciones (2) y (3) empiezan más rápidamente que la reacción (1), y después de su inicio, son bastantes rápidas. En consecuencia, los cementos a base de C₄A₃ $\bar{S}$ en presencia de sulfato de calcio son unos cementos

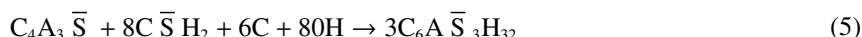
ES 2 341 846 T3

de fraguado rápido con un periodo de maleabilidad de más de 30 minutos. Además, en exceso de yeso (relación molar de sulfato de calcio/sulfoaluminato de calcio > 2), éstos aumentan de volumen.

- Las mezclas de $C_4A_3\bar{S}$ y de cal (óxido de calcio) dan lugar a una fase hidrogarnet (C_3AH_6) y a una fase Afm ($C_3A \cdot \frac{1}{2}C_2\bar{S} \cdot \frac{1}{2}CH \cdot xH$):



- Las mezclas de $C_4A_3\bar{S}$, de cal y de sulfato de calcio se hidratan muy rápidamente para formar la etringita:



De nuevo en este caso, unas propiedades de expansión se pueden obtener si la cal y el sulfato de calcio están en exceso.

Las reacciones (4) y (5) son muy rápidas y conducen muy rápidamente al fraguado (es decir, en algunos minutos) y dan lugar a unos cementos que se endurecen muy rápidamente. La cal puede estar presente en el aglomerante como parte de la composición, o puede ser el resultado de la disolución de otra fase: la fase principal del cemento Portland C_3S , una vez en contacto con agua, libera hidróxido de calcio (la forma hidratada de la cal) que a su vez acelera la formación de hidratos según las reacciones (4) ó (5).

En consecuencia, las cinéticas de hidratación de $C_4A_3\bar{S}$ dependen ampliamente de las fases presentes en el aglomerante. Esto conduce a diferentes aplicaciones dependiendo de si se desea obtener un endurecimiento rápido, un fraguado rápido y/o unas propiedades de expansión. Se citan a continuación algunos ejemplos:

- las patentes US nº 3.251.701, US nº 3.155.526, US nº 4.419.136 y US nº 3.857.714 describen unos aglomerantes expansivos producidos a partir de un clínker que contiene sulfoaluminato de calcio que contiene un clínker que está mezclado con otros constituyentes (por ejemplo yeso y cemento Portland) con el fin de producir la etringita (reacción (3) ó (5)) con un exceso de yeso y/o de cal. Este clínker no contiene únicamente $C_4A_3\bar{S}$ sino también cal y anhídrido tiene aplicaciones limitadas puesto que unos tiempos de fraguado largos (reacción (1)), necesarios para numerosas aplicaciones son imposibles de obtener.
- La patente US nº 3.860.433 describe un cemento de alta resistencia, y de fraguado rápido compuesto por 20 a 40% de $C_4A_3\bar{S}$, por 10 a 35% de $C_2\bar{S}$, siendo el resto esencialmente C_2S . Puesto que el contenido en C_2S es elevado, el clínker triturado se hidrata según las reacciones (2) ó (3). La obtención de un aglomerante de tiempo de fraguado largo, de forma que la reacción (1) sea favorecida, es imposible.
- Los clínker ferro- y sulfoaluminosos desarrollados por CBMA (China Building Materials Academy) están compuestos principalmente por $C_4A_3\bar{S}$, C_2S y C_4AF (véase la tabla 1). Éstos son muy útiles para unas aplicaciones generales y específicas tales como la construcción en invierno, la fabricación de estructuras subterráneas, la construcción marina y las aplicaciones con hormigón reforzado resistente a la corrosión. Sin embargo, su contenido en C_4AF es todavía superior a 3%, lo que les confiere un color oscuro. Por lo tanto, no es interesante incorporar estos clínker en unos aglomerantes que deben quedar poco coloreados o pigmentados, tales como unos enlucidos.

TABLA 1

Composiciones de los clínker ferro- y sulfoaluminosos de CBMA

	$C_4A_3\bar{S}$	C_2S	C_4AF
Sulfoaluminosos	50-70%	10-25%	3-10%
Ferroaluminosos	45-60%	10-20%	15-25%

- el documento WO 90/15033 describe un clínker cocido entre 1.000 y 1.200°C, compuesto por una cantidad elevada en $C_4A_3\bar{S}$, con una relación molar A/F superior a 0,64. Existe por lo tanto una fase ferrita en este clínker. Al ser muy baja la temperatura de cocción, la cal libre debe estar presente de manera sustancial en el clínker, lo que impide su utilización para aplicaciones de tiempo de fraguado largo.

- La patente EP 0 181 739 describe asimismo un clínker que presenta una alta cantidad en $C_4A_3\bar{S}$, con menos de 1% de cal libre. Sin embargo, este clínker contiene hierro (fase ferrita) lo que le confiere un color oscuro (véase

ES 2 341 846 T3

más adelante la Tabla 7), y otras fases tales como CA_2 , CA y C_2AS en cantidades importantes (del orden de 20%).

5 La patente JP 57-200252 describe asimismo un clinker de fraguado rápido que contiene en particular de 19 a 70% de $C_4A_3\bar{S}$, y un contenido en $C\bar{S}$ inferior o igual a 35. Sin embargo, este clinker contiene asimismo una proporción importante en belita C_2S (10-65%) (35% en el ejemplo presentado), así como hierro $C_4AF = 4\%$ (es decir, aproximadamente 1,3% en Fe_2O_3), lo que le confiere un color oscuro.

10 Parece, por lo tanto, que cada cemento a base de sulfoaluminato de calcio está adaptado a unas aplicaciones limitadas. El fabricante debe presentar a los usuarios una gama de clinker sulfoaluminosos de diferentes tipos para adaptarse a las diversas aplicaciones deseadas (tiempo de fraguado corto o largo, expansivo, a endurecimiento rápido, a resistencia elevada, etc.).

15 Un primer objetivo de la invención es, por lo tanto, proponer un clinker sulfoaluminoso único, que permite, combinándolo con sulfato de calcio y/o con cemento Portland en unas proporciones apropiadas, obtener unos aglomerantes que presentan las propiedades deseadas, en particular en términos de retracción/expansión, tiempo de fraguado, endurecimiento y resistencia mecánica.

20 Otro objetivo de la invención es proponer un clinker sulfoaluminoso de color claro, incluso casi blanco, es decir, en el que los óxidos de hierro o los demás óxidos coloreados tales como, por ejemplo, el óxido de cromo, de manganeso, están prácticamente ausentes.

25 Estos objetivos se alcanzan mediante el clinker sulfoaluminoso según la invención, que contiene

- más de 55% en peso de fase sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\bar{S}$)
- más de 10% en peso de fase belita ($C_2\bar{S}$)
- 30 - menos de 10% en peso de anhidrita ($C\bar{S}$)

y que no contiene prácticamente ninguna fase ferrita, ni fase gellenita (C_2AS), ni cal libre.

35 Con este clinker prácticamente blanco (véase más adelante la tabla 7), es posible fabricar unos aglomerantes muy claros, o unos aglomerantes más coloreados u oscuros, añadiendo simplemente un agente colorante, lo que es imposible con unos clinkers de color oscuro.

40 No conteniendo el clinker según la invención prácticamente ninguna cal libre, su utilización no se limita a las aplicaciones en las que se necesita un fraguado rápido. En efecto, en presencia de cal libre, las reacciones (4) y (5) no se pueden evitar. Así, la reacción (1) está favorecida, lo que permite que el cemento fragüe lentamente, propiedad generalmente requerida en numerosas aplicaciones.

45 Un bajo contenido en anhidrita (< 10%) permite que el usuario elija por ejemplo entre la reacción (1) y las reacciones (2) y (3), o entre la reacción (4) y la reacción (5) como reacción predominante. Así, el usuario puede controlar el fenómeno de expansión o de retracción, que depende principalmente de la relación molar sulfato de calcio/sulfoaluminato de calcio ($C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$).

50 Además, si el contenido en anhidrita es superior a 10%, la reacción (1) no es nunca predominante, y no se pueden obtener jamás unos aglomerantes de fraguado lento con este clinker.

Un contenido elevado en $C_4A_3\bar{S}$ (> 55% en peso) según la invención amplía la gama de las propiedades de este clinker durante su utilización en un aglomerante. En efecto, por un lado, la relación $C\bar{S}/C_4A_3\bar{S}$ se puede ajustar más fácilmente si el contenido en $C_4A_3\bar{S}$ es elevado, lo que permite al usuario un mejor control del fenómeno expansión/retracción. Por otro lado, unos ensayos han mostrado que el contenido en $C_4A_3\bar{S}$ en el clinker debe ser superior a 55% para obtener unos aglomerantes (compuestos por dicho clinker, por cemento Portland y/o por sulfato de calcio) con unas propiedades de fraguado y de endurecimiento muy rápidas según la reacción (5).

60 Por ejemplo, una mezcla de 30% de un clinker sulfoaluminoso con 60% de cemento Portland y 10% de yeso no conduce a un tiempo de fraguado muy corto (inferior a 10 minutos) si el contenido en $C_4A_3\bar{S}$ del clinker es inferior a 55%.

65 Se encontró que la presencia de belita (C_2S) en el clinker es muy beneficiosa. Por un lado, esta fase atrapa la cal y es por lo tanto más fácil obtener un clinker sin cal libre cuando el crudo contiene sílice. Por otro lado, la belita se hidrata muy lentamente y es por lo tanto responsable de los rendimientos mecánicos elevados a largo plazo.

ES 2 341 846 T3

De manera ventajosa, el clinker sulfoaluminoso según la invención contiene:

- de 55% a 72% aproximadamente en peso de fase sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\bar{S}$)
- de 10% a 20% aproximadamente en peso de fase belita (C_2S)
- de 2% a 9% aproximadamente en peso de anhidrita ($C\bar{S}$).

Preferentemente, contiene menos de 5% en peso de fase gelenita (C_2AS). Por debajo de este valor de 5% la fase gelenita no es prácticamente detectable por los métodos actuales de detección por difracción X. Preferentemente, encierra un contenido en cal libre inferior a 0,2%, ventajosamente inferior a 0,15%, incluso inferior a 0,10% en peso aproximadamente, y un contenido en hierro (expresado en Fe_2O_3) inferior a 0,3%, ventajosamente 0,25%, incluso inferior a 0,20% en peso aproximadamente.

Para obtener un color lo más claro posible, el contenido total en óxidos teñidos diferentes del óxido de hierro del clinker es preferentemente inferior a 0,7%, ventajosamente inferior a 0,5% en peso aproximadamente (a saber, en particular un contenido inferior a 0,5%, ventajosamente inferior a 0,3% en TiO_2 , inferior a 0,1% en MnO , inferior a 0,05% en Cr_2O_3 ...).

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento de preparación de dicho clinker sulfoaluminoso.

La preparación de clinker sulfoaluminoso que contiene más de 55% de $C_2A_3\bar{S}$ y prácticamente nada de cal libre a partir de un crudo que no contiene Fe_2O_3 no es fácil.

En efecto, sería deseable aumentar la temperatura de cocción con el fin de combinar la totalidad de la cal durante un tiempo razonable, pero la fase belita corre el riesgo de descomponerse para dar la gelenita.

A temperaturas más bajas, la descomposición de la sulfoespurrita para formar la belita está facilitada por la presencia de óxidos de hierro, que baja la temperatura de descomposición de la sulfoespurrita $C_5S_2\bar{S}$ a 1230°C. Así, el hierro facilita la cocción de los clinkers sulfoaluminosos. Pero la presencia de óxidos de hierro en el clinker de la invención es precisamente lo que los inventores desean evitar.

Sin embargo, se ha descubierto que el clinker sulfoaluminoso según la invención se podía preparar mediante un procedimiento que comprende:

- la mezcla de materias primas, por ejemplo caliza, bauxita, arena y yeso, en concentraciones tales que se respeten las proporciones ponderales siguientes en óxidos:
 - $4 \leq S \leq 10$
 - $34 \leq A \leq 49$
 - $37 \leq C \leq 45$
 - otros óxidos ≤ 2
 - siendo $\bar{S}$ el complemento hasta 100
- y después la cocción de esta mezcla entre 1.250°C y 1.350°C aproximadamente, durante un tiempo suficientemente largo para combinar toda la cal, seguida de un enfriamiento rápido de la mezcla en una atmósfera no oxidante.

De manera ventajosa, la mezcla cumple además las proporciones ponderales en óxidos C, A y S siguientes:

- $A \leq 1,33*S + 41$
- $A \leq -2,33*S + 62$
- $C \leq 0,83*S + 37$
- $C \geq 3*S - 13$
- $C \geq -0,81*A + 72$

ES 2 341 846 T3

$$- C \leq -0,6 \cdot A + 67$$

Es esencial que la temperatura de cocción esté comprendida entre 1.250 y 1.350°C. En efecto, por debajo de 1.250°C puede formarse sulfoespurrita $C_5S_2\bar{S}$, que tiene muy bajas propiedades hidráulicas. Por encima de 1350°C se forma la gelenita C_2AS , que no es reactiva al agua. Entre 1.250 y 1.350°C se forma la belita como fase silicato mayoritaria. Además, a una temperatura superior a 1.350°C, el sulfato es volátil en forma de gas SO_2 , que favorece la descomposición de la fase sulfoaluminato de calcio, y que es un gas nocivo del que se debe limitar la emisión en el medioambiente.

La duración de la cocción debe ser suficientemente larga para combinar toda la cal y para obtener un clinker que tiene menos de 10% de anhidrita. Esta duración depende de las condiciones de cocción, en particular del caudal de aire en el horno y de la temperatura de llama, sin embargo, un tiempo de 30 minutos a 1 hora es generalmente suficiente.

La cocción está seguida de un enfriamiento rápido. En efecto, se encontró que las condiciones de remojo influyen en la coloración del clinker según la invención. Un enfriamiento rápido en una atmósfera no oxidante hace el clinker ligeramente menos coloreado. El enfriamiento se puede efectuar mediante remojo con agua, o bajo una atmósfera de nitrógeno.

La última etapa consiste en triturar el clinker hasta la finura necesaria para activar sus propiedades hidráulicas. Cuanto más elevada sea la superficie específica del clinker (medida mediante el método de Blaine), mejor es su reactividad desde el punto de vista hidráulico. Preferentemente, el clinker se tritura hasta la obtención de una superficie específica Blaine superior a 3.000 cm²/g aproximadamente, ventajosamente superior a 5.000 cm²/g aproximadamente.

La presente invención se refiere asimismo a la utilización del clinker según la invención para la preparación de un aglomerante mediante la mezcla de dicho clinker con un material fuente de óxido de calcio (por ejemplo cemento Portland) y/o con una fuente de sulfato de calcio (por ejemplo yeso). Según las proporciones de estos tres componentes, los aglomerantes obtenidos pueden presentar diferentes propiedades, por ejemplo:

- el clinker sulfoaluminoso triturado según la invención, solo, es un cemento con fraguado y endurecimiento lentos (por lo menos 5 horas);
- un aglomerante que comprende de 75 a 90% de clinker sulfoaluminoso según la invención, y de 25 a 10% en peso de una fuente de sulfato de calcio presenta un tiempo de fraguado inferior o igual a tres horas y permite preparar, según la norma EN 196, un mortero que presenta una resistencia a la compresión a 28 días superior o igual a aproximadamente 50 MPa;
- un aglomerante de 20 a 40% (preferentemente aproximadamente 30%) de clinker sulfoaluminoso según la invención, de 50 a 70% (preferentemente aproximadamente 60%) de cemento Portland y de 5 a 25% (preferentemente aproximadamente 10%) de una fuente de sulfato de calcio presenta un tiempo de fraguado inferior o igual a 10 minutos, y permite preparar, según la norma EN 196, un mortero que presenta unos rendimientos mecánicos elevados a corto plazo;
- un aglomerante que comprende de 55 a 90% (preferentemente aproximadamente 60%) de clinker sulfoaluminoso según la invención, de 5 a 30% (preferentemente aproximadamente 20%) de cemento Portland y de 10 a 30% (preferentemente aproximadamente 20%) de una fuente de sulfato de calcio presenta un tiempo de fraguado comprendido entre 30 minutos y una hora aproximadamente, y permite preparar, según la norma EN 196, un mortero que presenta una resistencia a la compresión a 5 horas superior a aproximadamente 20 MPa.

De manera ventajosa, la fuente de sulfato de calcio es yeso.

Otras propiedades del aglomerante, así como otras ventajas de la invención se presentan en los ejemplos ilustrativos siguientes, en asociación con la figura 1 que muestra el comportamiento expansión/retracción de un aglomerante en el diagrama ternario: cemento Portland - clinker sulfoaluminoso - yeso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de un clinker sulfoaluminoso según la invención y de aglomerantes a base de este clinker.

Un crudo constituido por caliza, por arena, por alúmina blanca y por yeso, según la composición presentada en la tabla 2, se cuece a 1.300°C durante una hora.

ES 2 341 846 T3

TABLA 2

Composición del crudo

	Caliza	Arena	Alúmina blanca	Yeso	Crudo
% en peso del crudo	43,1	4,9	19,6	32,4	100
Pérdida al fuego	43,43	0,14	0,63	21,39	23,10
SiO ₂	0,00	98,09	0,08	0,59	4,97
Al ₂ O ₃	0,06	0,61	98,65	0,05	32,1
Fe ₂ O ₃	0,04	0,06	0,09	0,01	0,05
TiO ₂	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01
MnO	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
CaO	55,78	0,02	0,15	33,09	30,57
MgO	0,61	0,00	0,03	0,14	0,29
SO ₃	0,00	0,00	0,07	44,89	8,79
K ₂ O	0,01	0,42	0,00	0,00	0,03
Na ₂ O	0,00	0,02	0,35	0,00	0,10
P ₂ O ₅	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
SrO	0,00	0,01	0,00	0,08	0,01

El análisis por difracción X del clinker muestra la presencia de $C_4A_3\bar{S}$, C_2S , $C\bar{S}$, CA, CA_2 , de cuarzo residual y de corindón. No se ha detectado ninguna fase ferrita, ni gelenita, ni cal libre. Los análisis muestran que la composición del clinker obtenido es:

- $C_4A_3\bar{S}$ = 66%
- C_2S = 15%
- $C\bar{S}$ = 3%
- Fases residuales = 16% (CA, CA_2 , cuarzo, corindón).

Se han preparado diferentes aglomerantes con el clinker sulfoaluminoso anterior, en mezcla con yeso y cemento Portland blanco. Sus tiempos de fraguado han sido medidos mediante textuometría sobre unas pastas y sus rendimientos mecánicos han sido determinados sobre unos morteros preparados según la norma EN 196, a saber, con arena silícea CEN de 0 a 2 mm, una relación másica agua/aglomerante de 0,5 y una relación másica aglomerante/arena de 1/3. Los resultados se presentan en la tabla 3 a continuación.

TABLA 3

Composición y rendimientos de los aglomerantes

Aglomerante nº	1	2	3	4	5
% de composición					
- Clinker sulfoaluminoso	100	75	60	70	30
- Yeso	/	25	20	10	10
- Cemento Portland blanco	/	/	20	20	60
Tiempo de fraguado					
- Principio	23 h	2 h 10	30 min.	50 min.	4 min.
- Fin	23 h 15	3 h	60 min.	110 min.	6 min.
Resistencia a la compression (MPa)					
- a 3 horas	-	-	4,7	-	-
- a 5 horas	-	-	24	5,2	9
- a 1 día	-	26	-	37	18
- a 7 días	-	67	-	-	-
- a 28 días	50	74	57	45	54
(-) = no medido					

ES 2 341 846 T3

Se observa en particular la rapidez de fraguado del aglomerante 5 sin perjuicio de una resistencia a la compresión elevada a largo plazo.

5 Ejemplo 2

Este ejemplo tiene como objetivo mostrar el efecto de la presencia de belita comparado con el de la gelenita sobre los rendimientos mecánicos a largo plazo de los clinkers sulfoaluminosos de la presente invención.

10 El clinker de la presente invención difiere del clinker sulfoaluminoso descrito en la patente EP-B-0 181 739 por la naturaleza de la fase silicato principal; el documento EP-B-0 181 739 contiene gelenita C_2AS mientras que el clinker de la invención contiene más de 10 de belita (véase la tabla 4).

15 TABLA 4

Comparación de la composición mineralógica de los clinkers según la invención (ejemplo 1) y según el documento EP-B-0 181 739

Constituyentes	Clinker según la invención	Clinker según el documento EP-B-0 181 739
C_4A_3S	66%	60%
CA, CA_2 , $C_{12}A_7$	15%	14%
C_2S (belita)	15%	-
C_2AS (gelenita)	(nd)	17%
CS	3%	-
C_4AF	-	3%
CT	-	4%
otros (Ca, Mg, K, Na, etc.)	1%	2%
(nd = no detectada)		

A estos dos clinkers se ha añadido yeso (10% en peso) con el fin de obtener un aglomerante que presenta una relación molar de sulfato de calcio sulfoaluminato sustancialmente igual a 2 (proporciones estequiométricas según la reacción (3)).

Se han comparado las evoluciones de la resistencia a la compresión de los dos aglomerantes (medida sobre un mortero preparado según la norma EN 196) durante el primer mes (tabla 5).

45 TABLA 5

Comparación de la evolución de la resistencia a la compresión

Tiempo	Clinker según la invención	Clinker descrito en el documento EP-B-0 181 739
1 día	28 M Pa	38 MPa
7 días	65 M Pa	57 MPa
28 días	74 M Pa	58 MPa

Se puede observar que las resistencias mecánicas del aglomerante que contiene el clinker según el documento EP-B-0 181 739 no evolucionan después de 7 días mientras que las del aglomerante que corresponde a la presente invención siguen aumentando, para dar una resistencia a la compresión superior a más de 25% al cabo de cuatro semanas.

ES 2 341 846 T3

Ejemplo 3

Se preparó un crudo a base de yeso, de alúmina blanca, de caliza y de caliza que contiene sílice. La composición de este crudo se presenta en la tabla 6.

TABLA 6

Composición del crudo

	Caliza	Caliza que contiene sílice	Alumina blanca	Yeso	Crudo
% en peso del crudo	17,8	29,6	30,3	29,3	
Pérdida al fuego	43,29	35,10	0,63	20,30	23,05
SiO ₂ (S)	0,34	19,24	0,08	1,97	6,35
Al ₂ O ₃ (A)	0,08	0,47	98,65	0,37	29,43
Fe ₂ O ₃ (F)	0,11	0,15	0,09	0,11	0,12
TiO ₂	0,01	0,03	0,00	0,01	0,01
MnO	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01
CaO (C)	55,89	44,83	0,15	33,11	30,9
MgO	0,20	0,21	0,03	1,38	0,41
SO ₃ (S)	0,08	0,05	0,07	41,90	9,4
K ₂ O	0,00	0,04	0,00	0,05	0,02
Na ₂ O	0,00	0,01	0,35	0,03	0,11
P ₂ O ₅	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
SrO	0,02	0,08	0,00	0,60	0,16

Este crudo contiene por lo tanto las proporciones ponderales en óxidos siguientes (%): S = 8,25; A = 38,26; F = 0,16 C = 40,17; $\bar{S}$ = 12,22; otros = 0,95.

Esta mezcla se ha cocido a 1.300°C durante media hora. Después, el clinker se ha triturado hasta una superficie específica Blaine igual a 5.000 cm²/g.

El análisis por difracción X del clinker muestra que está compuesto por sulfoaluminato de calcio, por belita, por anhidrita y por fases aluminato de calcio (CA, CA₂). Se observa asimismo la presencia de alúmina no combinada. No se han detectado ni cal libre ni fase ferrita. El contenido en C₄A₃ $\bar{S}$, C₂S y CS es:

- C₄A₃ $\bar{S}$ = 57%
- C₂S = 18%
- C $\bar{S}$ = 8%
- Fases residuales = 17%

El índice de blanqueo de la muestra se mide según la norma CIE 1931 bajo iluminante C (próxima a la luz natural) bajo un ángulo de 45°. Las características de colores se dan en el sistema L-a-b y son comparadas a las de un cemento Portland blanco y a las de un clinker sulfoaluminoso que contiene hierro (véase la tabla 7). El valor L cuantifica la luminiscencia de la muestra, mientras que a y b describen el color. Así, las muestras estudiadas son tanto más blancas por cuanto que L está próximo a 100 y que a y b están próximos a cero.

ES 2 341 846 T3

TABLA 7

Características de color de cementos

	Clinker sulfoaluminoso según la invención	Cemento Portland blanco	Clinker sulfoaluminoso según el documento EP-B-0 181 739 (que contiene hierro)
L	96,22	93,65	78,1
a	-1,21	-2,54	0,1
b	2,05	4,33	15,4

Ejemplo 4

Preparación de otros clinkers según la invención.

Se han preparado tres clinkers a partir de yeso, de alúmina blanca y de dos calizas diferentes: una que contiene sílice y otra que no la contiene.

El crudo se ha cocido a 1.300°C durante 30 minutos. Después, cada clinker ha sido triturado hasta una superficie específica Blaine igual a 5.000 cm²/g. Sus composiciones mineralógicas (contenido en belita, anhidrita y sulfoaluminato de calcio) se presentan en la tabla 8.

TABLA 8

Composición de los clinkers obtenidos

Clinker	C ₂ S (%)	C $\bar{S}$ (%)	C ₄ A ₃ $\bar{S}$ (%)	Fases residuales
1	11,5	4	70	15,5
2	12,5	7	61,5	19
3	17,5	7,5	57,5	17,5

A partir de estos clinkers, se han preparado dos tipos de aglomerantes:

- aglomerante de tipo A: aglomerante de fraguado y endurecimiento rápidos compuesto por 60% de cemento Portland, 30% del clinker sulfoaluminoso según la invención y 10% de yeso;
- aglomerante de tipo B: aglomerante constituido por cada clinker y yeso en las proporciones estequiométricas según la reacción (3), que se endurece lentamente.

Para cada aglomerante A, se ha determinado el tiempo de fraguado (inicial y final) y la resistencia a la compresión después de 5 horas de hidratación, y para cada aglomerante B los tiempos de fraguado y la resistencia a la compresión a 28 días (en unos morteros preparados según la norma EN 196). Los resultados se presentan en las tablas 9 y 10.

TABLA 9

Aglomerantes de tipo A

Aglomerante	nº de clinker utilizado	Tiempo de fraguado		Resistencia a la compresión a 5 horas
		Inicial	Final	
A1	1	5 min. 30s	7 min.	5,5 MPa
A2	2	8 min.	10 min.	6 MPa
A3	3	7 min.	10 min.	5 MPa

ES 2 341 846 T3

TABLA 10

Aglomerantes de tipo B

Aglomerante	nº de clinker utilizado	Tiempo de fraguado inicial	Resistencia a la compresión a 28 días
B2	2	110 min.	67 MPa
B3	3	110 min.	63 MPa

Así, con cada clinker, es posible fabricar un aglomerante de fraguado y endurecimiento rápidos, así como un aglomerante de fraguado lento que tiene una buena resistencia a la compresión a largo plazo. Haciendo variar el contenido en cemento Portland y en sulfato de calcio del aglomerante, se pueden fijar los tiempos de fraguado así como el tiempo de endurecimiento para responder a las exigencias de cualquier aplicación deseada. Este clinker es de alguna manera un clinker “universal”.

Ejemplo 5

El clinker sulfoaluminoso del ejemplo 1 ha servido para preparar cinco aglomerantes diferentes con el fin de ensayar sus propiedades de retracción y de expansión. Las composiciones de los aglomerantes se presentan en la tabla 11.

TABLA 11

Composición de los aglomerantes (% en peso)

	Aglomerante 1	Aglomerante 2	Aglomerante 3	Aglomerante 4	Aglomerante 5
Cemento Portland	60%	0%	20%	20%	35%
Clinker sulfoaluminoso	30%	73%	55%	40%	65%
Yeso	10%	27%	25%	40%	0%

Los morteros hidratados, preparados según la norma EN 196 (relaciones ponderales aglomerante/arena = 0,33 y agua/aglomerante = 0,5) han sido dispuestos bajo atmósfera controlada (50% de humedad relativa a 20°C) para medir la retracción, o sumergidos en agua a 20°C para medir su expansión. Los resultados se reúnen en las tablas 12 y 13 siguientes.

TABLA 12

Medición de la expansión (µm/m)

Duración del tratamiento	Aglomerante 1	Aglomerante 2	Aglomerante 3	Aglomerante 4	Aglomerante 5
2 días	40	60	-30	620	-70
7 días	60	50	-10	760	10
28 días	-20	20	10	820	

ES 2 341 846 T3

TABLA 13

Medición de la retracción ($\mu\text{m}/\text{m}$)

Duración del tratamiento	Aglomerante 1	Aglomerante 2	Aglomerante 3	Aglomerante 4	Aglomerante 5
2 días	60	160	245	105	270
7 días	250	350	315	150	500
28 días	390	510	380	240	

Tal como se puede observar en la figura 1, unos aglomerantes que tienen unas propiedades de baja retracción/expansión son unas composiciones próximas de la línea D en el sistema ternario cemento Portland-clinker sulfoaluminoso-yeso.

En la zona 1, los aglomerantes correspondientes presentan unas propiedades de expansión (véase el aglomerante 4). Al contrario, en la zona 2, se observa una retracción notable (véase el aglomerante 5).

El diagrama ternario de la figura 1 permite por lo tanto:

- conociendo la composición de un aglomerante, es decir, sus proporciones en yeso, en clinker sulfoaluminoso según la invención y en cemento Portland, prever su comportamiento: retracción o expansión;
- o a la inversa, en función de las especificaciones técnicas que imponen unos valores de retracción o de expansión, elegir la composición apropiada en yeso, en clinker sulfoaluminoso según la invención y en cemento Portland del aglomerante a utilizar.

REIVINDICACIONES

1. Clinker sulfoaluminoso que contiene:

- más de 55% en peso de fase sulfoaluminato de calcio ($C_4A_3\bar{S}$),
- de 10% a 20% en peso de fase belita (C_2S),
- menos de 10% en peso de anhidrita ($C\bar{S}$),
- menos de 5% en peso de fase gellenita (C_2AS),

una cantidad de cal libre inferior a 0,2% en peso y una cantidad de hierro (expresado en Fe_2O_3) inferior a 0,3% en peso.

2. Clinker sulfoaluminoso según la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene:

- de 55% a 72% en peso de fase sulfoaluminato de calcio ($CaA_3\bar{S}$)
- de 2% a 9% en peso de anhidrita ($C\bar{S}$).

3. Clinker según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque su contenido total en óxidos coloreados diferentes del óxido de hierro es inferior a 0,7% en peso.

4. Procedimiento de preparación del clinker según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende la mezcla de materias primas en concentraciones tales que se respeten las proporciones ponderales siguientes en óxidos:

$$4 \leq S \leq 10$$

$$34 \leq A \leq 49$$

$$37 \leq C \leq 45$$

$$\text{Otros óxidos} \leq 2$$

siendo $\bar{S}$ el complemento hasta 100, y después la cocción de esta mezcla entre 1.250°C y 1.350°C, durante un tiempo suficientemente largo para combinar toda la cal, seguida de un enfriamiento rápido de la mezcla en una atmósfera no oxidante.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque la mezcla cumple además las proporciones ponderales en óxidos C, A y S siguientes:

$$A \leq 1,33*S + 41$$

$$A \leq -2,33*S + 62$$

$$C \leq 0,83*S + 37$$

$$C \geq 3*S$$

$$C \geq -0,81*A + 72$$

$$C \leq -0,6*A + 67$$

6. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque el enfriamiento se lleva a cabo mediante remojo en agua.

7. Procedimiento según la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque el enfriamiento se lleva a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado** porque el clinker se tritura después hasta la obtención de una superficie específica Blaine superior a 3.000 cm²/g.

ES 2 341 846 T3

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el clinker se tritura hasta la obtención de una superficie específica Blaine superior a 5.000 cm²/g.

5 10. Utilización del clinker según una de las reivindicaciones 1 a 3, u obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, para la preparación de un aglomerante mediante la mezcla de dicho clinker con un material fuente de óxido de calcio y/o una fuente de sulfato de calcio.

10 11. Utilización según la reivindicación 10, para la preparación de un aglomerante mediante la mezcla de dicho clinker con cemento Portland y/o una fuente de sulfato de calcio.

15 12. Aglomerante que comprende de 75 a 90% de clinker sulfoaluminoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, u obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, y de 25 a 10% en peso de una fuente de sulfato de calcio, que presenta un tiempo de fraguado inferior o igual a tres horas y que permite preparar, según la norma EN 196, un mortero que presenta una resistencia a la compresión a 28 días superior o igual a 50 MPa.

20 13. Aglomerante que comprende de 20 a 40% de clinker sulfoaluminoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, u obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, de 50 a 70% de cemento Portland y de 5 a 25% de una fuente de sulfato de calcio, que presenta un tiempo de fraguado inferior o igual a 10 minutos.

25 14. Aglomerante según la reivindicación 13, que comprende 30% de clinker sulfoaluminoso, 60% de cemento Portland y 10% de una fuente de sulfato de calcio.

30 15. Aglomerante que comprende de 55 a 90% de clinker sulfoaluminoso según una de las reivindicaciones 1 a 3, u obtenido mediante el procedimiento según una de las reivindicaciones 4 a 9, de 5 a 30% de cemento Portland y de 10 a 30% de una fuente de sulfato de calcio, que presenta un tiempo de fraguado comprendido entre 30 minutos y 1 hora, y que permite preparar, según la norma EN 196, un mortero que presenta una resistencia a la compresión a 5 horas superior a 20 MPa.

35 16. Aglomerante según la reivindicación 15, que comprende 60% de clinker sulfoaluminoso, 20% de cemento Portland y 20% de una fuente de sulfato de calcio.

40 17. Aglomerante según una de las reivindicaciones 12 a 16, **caracterizado** porque la fuente de sulfato de calcio es yeso.

45

50

55

60

65

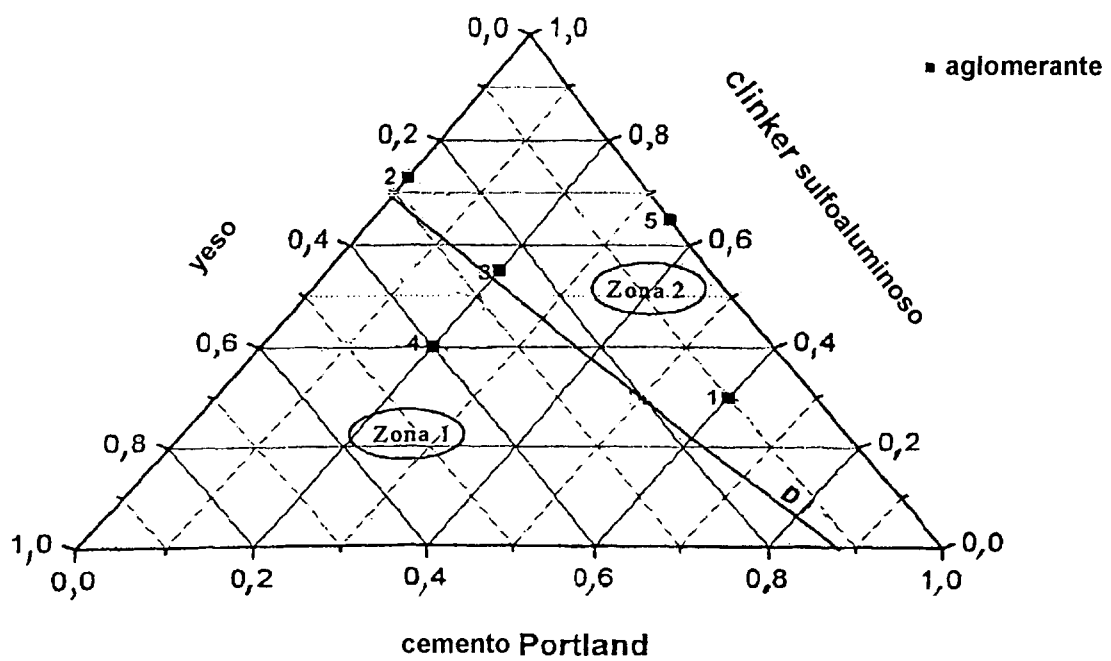


Fig. 1