

302921

P.- 27.338

302921-21451



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 7 de Agosto de 1.964, con el núm. 302.921

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CHEMICALLY PRESTRESSED CONCRETE CORP., entidad norteamericana, establecida en 14.656 Oxnard Street, Van Nuys, California, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO DE HACER UN CEMENTO DEL TIPO DE CEMENTO PORTLAND HIDRAULICO MODIFICADO"

Esta invención está relacionada con cementos hidráulicos.

En la patente española Nº. 281.632 se ha descri
to un cemento que tiene un componente de cemento Portland
común (a) y un componente expansivo (b). El componente ex
pansivo (b) consiste en su mayor parte de un sulfoalumina
to cálcico estable $(CaO)_4(Al_2O_3)_3SO_3$ en forma de un siste
ma ternario o complejo con cal extraíble asociada (CaO) y
sulfato cálcico anhidro extraíble asociado $(CaSO_4)$, deter
minándose la cal extraíble por el método C114-58 de ASTM

5

10



y determinándose el sulfato cálcico anhidro asociado por el método de Forsen modificado por Manabe y publicado en el A.C.I. Journal, Vol. 31, Nº 7, Enero 1960, bajo el título "Determinación de sulfoaluminato cálcico en pasta de cemento por técnica trazadora". En las formas específicas de la invención aquí descritas, el componente expansivo (b) se prepara como un clinker separado preparando una mezcla de materiales adecuados (v.g. piedra caliza, yeso y bauxita) que proporcionan los óxidos CaO , SO_3 y Al_2O_3 , siendo las proporciones tales que formen, por calcinación apropiada, un complejo o sistema que incluya un sulfoaluminato cálcico estable, y calcinando esta mezcla a una temperatura adecuada, v.g. aproximadamente 1370°C . El clinker resultante se muele y se mezcla con el componente de cemento Portland (a), o se entremuelen este clinker expansivo y el clinker de cemento Portland. En uno u otro caso, en la forma precedente de nuestra invención, resulta una mezcla mecánica en la que hay partículas separadas (a) de cemento Portland y partículas separadas (b) de componente expansivo. Dependiendo de la proporción de (b), la mezcla de cemento de (a) y (b) es, o (1) de retracción compensada (es decir, tensiones de retracción, que ocurren durante el secado y/o fraguado del hormigón, se compensan en parte o en su totalidad por tensiones compresivas desarrolladas por la restricción de expansión debida a (b)), o (2) la mezcla tiene una expansión neta suficiente bajo restricción para desarrollar un grado relativamente alto de pretensado por compresión del hormigón.

Tales fenómenos son útiles para evitar, o para inhibir el agrietamiento del hormigón debido a la retrac-

302921



ción del secado o para efectuar el pretensado de piezas de armadura a causa de la expansión del hormigón. Se supone que el mecanismo implicado es como sigue: Supóngase una losa de hormigón, tal como pavimento de hormigón. Por razón de simplicidad supóngase también que la losa no contiene armadura de acero. Sin embargo, tanto la expansión como la contracción de la losa son refrenadas hasta cierto punto por el subsuelo. (El acero de armadura, los moldes, etc., también ejercen restricción cuando están presentes). Si la losa se expande, la restricción se opone a la expansión y causa una tensión compresiva en el hormigón, cuya magnitud está relacionada con la expansión neta que se produce y con el grado de restricción. Si la losa se contrae, la restricción resiste la retracción y establece una fuerza tensora en el hormigón, cuya magnitud está relacionada con la retracción producida y con el grado de restricción. Supongamos ahora que se ha añadido suficiente componente expansivo (b) (o ha sido incorporado) al cemento Portland para causar, bajo una restricción dada, una expansión inicial de la losa de hormigón, antes de que se produzca la retracción del secado. Por consiguiente, se producirá en el hormigón una tensión compresiva, cuya magnitud, para un grado de restricción dado, varía con la magnitud de la expansión, estando tal tensión en oposición a la restricción del subgrado. A la retracción de secado subsecuente, esta tensión compresiva puede liberarse, pero si la tensión compresiva no se libera completamente, la losa permanecerá en compresión y no desarrollará grietas debidas a la retracción del secado, porque no existe retracción neta ni tensión de tracción. Si la retracción de se-

302921



5 cado es exactamente igual a la expansión neta inicial, bajo una nueva restricción no existirá tensión de tracción, ni por lo tanto grietas de retracción de secado. Aun cuando la retracción de secado subsiguiente exceda la expansión inicial, si la retracción de secado es pequeña y la tensión de tracción resultante es pequeña y no excede la resistencia a la tracción de la plancha de hormigón, no habrá grietas de retracción (o muy pocas).

10 Será evidente que, usando una cantidad apropiada de componente expansivo con cemento portland, puede producirse un hormigón de retracción compensada (es decir, un hormigón que esté libre de grietas de retracción o que tenga menos de ellas); o si se desea, puede producirse un hormigón que tenga una expansión neta sustancial y sea, por lo tanto, autotensador, bajo restricción adecuada y apropiada.

20 Es un objeto de la presente invención proveer de un medio con el que puedan prepararse cementos para hormigón de retracción compensada y hormigones de pretensado expansivo, sin necesidad de preparar un componente expansivo especial (b) y mezclar seguidamente o entremoler tal componente con cemento Portland (a).

25 Entre las ventajas de un método de fabricación y de un producto final que satisfagan este objeto, están las siguientes:

30 Si un cemento del carácter descrito se prepara como una mezcla de cemento Portland y aditivo expansivo para impartir propiedades expansivas o de retracción compensadas a la mezcla, habrá que proveer instalaciones de fábrica adicionales para preparar el aditivo expansivo, o



tendrán que pararse o modificarse de cuando en cuando la
operación normal de una fábrica de cemento Portland, para
permitir la fabricación del aditivo expansivo. Fabricando
el producto final deseado sin necesidad de fabricar un
5 aditivo especial, se evita sustancialmente esta dificul-
tad.

También, seleccionando las materias primas y un
método de tratamiento de las mismas que dé por resultado
el producto final deseado (una mezcla bruta tipo-Portland
10 modificada para producir un cemento capaz de formar un
hormigón de retracción compensada o de pretensado), se
salvan los problemas de ajustar las cantidades y finura de
un material aditivo con varios cementos Portland. Por ejem-
plo, la cantidad de aditivo expansivo requerida para pro-
15 ducir, digamos, un hormigón de retracción compensada pue-
de variar entre cementos Portland de diferentes composi-
ciones. También, la finura óptima del componente aditivo
puede variar con la finura del cemento Portland, y la fi-
nura del cemento Portland puede variar de fábrica en fá-
20 brica y con el tipo de cemento ASTM. Otras ventajas se
pondrán de manifiesto por la siguiente descripción.

Hemos descubierto que puede producirse un clin-
ker que contenga (a) compuestos tipo-cemento Portland, ta-
les como silicato tricálcico y/o silicato dicálcico en
25 cantidad suficiente para convertir al clinker (cuando es-
tá convenientemente molido) en un cemento hidráulico com-
parable a un cemento Portland, y (b) un sistema o comple-
jo de sulfoaluminato cálcico que sea de un carácter y es-
té en una proporción tal que el hormigón hecho del cemen-
30 to sea o de retracción compensada o expansivo, dependien-

302921

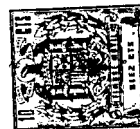


do de las proporciones de (a) y (b). Cuando tal clinker se muele de la forma usual hasta una finura comparable a la del cemento Portland típico, cada partícula contiene ambos componentes (a) y (b) en la misma proporción general que todas las demás partículas. Esto puede demostrarse y el cemento puede distinguirse de las mezclas mecánicas de (a) y (b), por métodos conocidos, tales como examen con un microscopio petrográfico (que revela la homogeneidad o heterogeneidad de las partículas), por medida del índice de refracción, por resistencia a la separación por floculación, y por centrifugación en un líquido pesado que tenga una densidad entre la de los componentes conocidos tipo cemento Portland (a) (típicamente sobre 3,2) y la de los componentes expansivos (b) (típicamente sobre 2,8).

Ha de entenderse que no excluimos la adición de un componente expansivo preparado separadamente (v.g. el complejo sulfoaluminato cálcico, como se describe en la solicitud americana Nº. 145.964) a nuestro cemento integral u homogéneo para aumentar su expansividad; ni excluimos la adición de nuestro cemento integral u homogéneo al cemento Portland común para disminuir o eliminar la retracción de secado del hormigón o para producir hormigón de pretensado.

De acuerdo con nuestra presente invención, preparamos un clinker que incluye en su composición combinada (a) uno o más compuestos tipo cemento Portland, que son predominantemente silicato tricálcico $\lceil(\text{CaO})_3\text{SiO}_2 \text{ ó } \text{C}_3\text{S}$ de acuerdo con la nomenclatura del cemento Portland \rceil y/o silicato dicálcico $\lceil(\text{CaO})_2\text{SiO}_2 \text{ ó } \text{C}_2\text{S}\rceil$, estando los mismos presentes en cantidad suficiente para dar al clin-

302921



ker, cuando está convenientemente molido, propiedades hidrúlicas típicas del cemento tipo Portland; y (b) un sulfatoaluminato cálcico estable, $(CaO)_4(Al_2O_3)_3SO_3(C_4A_3\bar{S})$ en la nomenclatura del cemento Portland 7; estando presentes
5 cada uno de éstos en cantidad significativa.

En la forma preferida de la presente invención, los compuestos de cemento Portland (a) son bajos en C_3A (aluminato tricálcico) y el compuesto expansivo (b) contiene cal extraíble sustancial (extraíble por el método
10 C114-58 de ASTM) y $CaSO_4$. Es este complejo $(C_4A_3\bar{S} + \text{cal extraíble (c) y sulfato cálcico anhidro (C}\bar{S})$) el que se cree imparte propiedades expansivas al cemento. De esta manera, según manifestaron Halstead y Moore, en una comunicación titulada "La composición y cristalografía de un
15 sulfatoaluminato cálcico anhidro que aparece en el cemento de expansión", publicado en el Journal of Applied Chemistry, de Septiembre 1962, Vol. 12, páginas 413-417, el compuesto estable $4CaO, 3Al_2O_3, SO_3 (C_4A_3\bar{S})$ "contiene alúmina en exceso de lo que se requiere para uno u otro de los hidratos de sulfatoaluminato cálcico, y podría por lo tanto re-
20 querir cal extra y SO_3 extra para la total utilización de su potencial expansivo".

De este modo para lograr la expansión potencial máxima, debería haber cantidades sustanciales de cal y
25 sulfato cálcico. Sin embargo, la presencia en el clinker de sulfatoaluminato cálcico sin cal ni sulfato cálcico, es útil porque dará por resultado un desarrollo más rápido de la resistencia del hormigón hecho del cemento; o porque los reaccionantes que se forman harán posible una
30 temperatura de combustión menor en la fabricación del

302921



clinker; o porque la inclusión en la mezcla bruta de los
ingredientes que reaccionan para producir el sulfoalumina
to cálcico permitirá una elección amplia de materias pri-
mas, v.g. caolín bruto o arcilla altamente aluminica. Tam
5 bién moliendo tal clinker (que contiene sulfoaluminato
cálcico, pero no cal asociada ni sulfato cálcico asocia-
do) con, por ejemplo, 5-15% de yeso, pueden impartirse
propiedades expansivas, porque se libera cal en la hidra-
tación de los silicatos cálcicos, y por lo tanto, se pro-
10 porcionarán tanto sulfato cálcico (añadido como yeso) co
mo cal (suministrada por hidratación de los silicatos cálcicos).

El clinker (y el cemento integral u homogéneo
fabricado moliendo el clinker) de nuestra presente inven-
15 ción, oscila, respecto al contenido de sulfoaluminato cálcico,
de un clinker que contenga una cantidad significan-
te (v.g. 10% o más) de $C_4 A_3 \bar{S}$ con poca o nada de cal
(CaO) y/o poco o nada de sulfato cálcico anhidro, a un
clinker que contenga bastante cal y sulfato cálcico anhi-
20 dro para conseguir el potencial expansivo total del sulfo
aluminato cálcico.

Típicamente, para producir un clinker de acuer-
do con nuestra presente invención, se prepara una mezcla
de una fuente de óxido cálcico (C), una fuente de sílice
25 (S), una fuente de alúmina (A) y una fuente de SO_3 (\bar{S}) y
se calcina esta mezcla en un horno, como en la fabrica-
ción usual de clinker de cemento Portland, aunque a tempe-
ratura algo más baja, preferiblemente no por encima de
aproximadamente 1.600°C. Una mezcla adecuada es piedra ca-
30 liza (como fuente de C), yeso (como fuente de C y \bar{S}), cao



lín (como fuente de alúmina, A, y de sílice, S). El óxido de hierro (Fe_2O_3) estará generalmente presente como impureza en las materias primas. Puede añadirse óxido de hierro adicional para propósitos tales como reducción del contenido de C_3A . También pueden mezclarse en proporciones y combinaciones adecuadas, piedra caliza sílicea (fuente de C y S), creta aluminosa (fuente de C y A), bauxita sílicea (fuente de S y A) y arcilla aluminica (fuente de A y S). Tales mezclas se calcinan a temperaturas que causen o se aproximen a la fusión incipiente, es decir, suficiente para formar los compuestos deseados (los silicatos cálcicos y el sulfoaluminato cálcico).

Hemos obtenido un sistema de ecuaciones (que son comparables a las muy conocidas ecuaciones de Bogue), aplicables al cemento Portland convencional) que nos permiten calcular, con bastante aproximación, la composición combinada del clinker, referida a la composición en óxido de los materiales de partida. En relación con estas ecuaciones, se ha encontrado que el Fe_2O_3 (F en la nomenclatura usual) ha de considerarse como una fase ferrita, probablemente $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$, a causa del alto contenido de alúmina del clinker. También se consigue mayor precisión eliminando el TiO_2 (si está presente) de la alúmina (con la que está normalmente incluida). Sobre esta base, las ecuaciones son las siguientes:

$$(1) \quad \text{C}_6\text{A}_2\text{F} = 4,39\text{F}$$

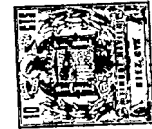
$$(2) \quad \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} = 2,00\text{A} - 2,56\text{F}$$

$$(3) \quad \text{CS} = 1,70\bar{\text{S}} - 0,45\text{A} + 0,57\text{F}$$

$$(4) \quad \text{CaO extraíble (C}_\text{E}) = \text{CaO extraíble observa}$$

30

do por el método C144-58
de ASTM. 302951



(5) Complejo o sistema

$$\text{expansivo total} = 1,70\bar{S} + 1,55A - 2,00F + C_E$$

El CaO neto (C_{neto}) disponible para formar C_3S y C_2S con sílice se calcula de la siguiente ecuación (en la que C_{total} es el CaO total determinado por análisis o por formulación de la mezcla bruta):

5

$$(6) C_{\text{neto}} = C_{\text{total}} - 0,70\bar{S} - 0,56A - 1,40F - C_E$$

Las proporciones de C_3S y C_2S se dan entonces por las siguientes ecuaciones:

10

$$(7) C_3S = 4,07 C_{\text{neto}} - 7,60S$$

$$(8) C_2S = 2,87S - 0,75 C_3S$$

Ha de entenderse que estas ecuaciones (como las ecuaciones de Bogue) son aproximadas y que el análisis del compuesto del cemento de la invención estará influenciado por varios factores que incluyen la naturaleza y cantidades de impurezas y las condiciones de la calcinación. Pero, en cualquier caso, cada partícula del clinker molido contendrá (a) uno o más silicatos cálcicos del tipo presente en el cemento Portland, en cantidad suficiente para hacer un cemento hidráulico, y (b) una cantidad significativa de sulfoaluminato cálcico que, en la forma preferida de la invención, está asociado con cal y $CaSO_4$ suficientes para ser lo bastante expansivo como para compensar la retracción de los silicatos cálcicos o para causar una expansión neta.

15

20

25

Típicamente, los cementos integrales de la presente invención tienen el siguiente intervalo de composiciones:



TABLA I

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>	
		Intervalo general	Intervalo preferido
	$C_4A_3\bar{S} + C\bar{S} + C_E$	10-90	10-50
5	$C_3S + C_2S$	10-90	50-90
	Fase ferrita (más probablemente C_6A_2F o C_6AF_2)	0-20	0-20
	Si C_3A no es cero, la Tabla I debe entonces modificarse como sigue:		

10

TABLA I-A

	<u>Componente</u>	<u>Cantidad (% en peso)</u>	
		Intervalo general	Intervalo preferido
	$C_4A_3\bar{S} + C\bar{S} + C_E$	10-90	10-50
15	$C_3S + C_2S$	10-90	50-90
	C_3A	hasta aprox. 5	hasta aprox. 5
	C_4AF	0-15	0-15

Los siguientes ejemplos específicos servirán para ilustrar más la presente invención.

20

Ejemplo 1

25

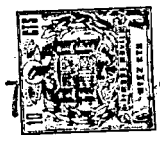
Las materias primas fueron carbonato cálcico de calidad de blanco de España, yeso de elevada pureza, caolín de elevada pureza, sílice de grado elevado y óxido de hierro puro, cuyos análisis están dados a continuación en la Tabla II, en donde los porcentajes están dados en peso y sobre base calcinada:

TABLA II

Oxido	Piedra caliza de calidad para blanco	Silice	Caolin	Yeso	Fe ₂ O ₃
SiO ₂	0,9	98,1	53,2		
Al ₂ O ₃	0,3		46,3		
Fe ₂ O ₃	0,3				100,0
CaO	97,6			41,0	
MgO	0,9				
SO ₃				58,5	
Alcalis y no determinados		1,9	0,5	0,5	
Pérdida en la calcinación, utilizada en los cálculos para la base calcinada	43,45	0,34	14,00	19,80	0,00

1
12
1

302921





Estas materias primas se mezclaron en las proporciones indicadas en la Tabla III.

TABLA III

5	Proporciones de la mezcla bruta, base bruta	
	<u>Porcentaje en peso</u>	
	Piedra caliza	59,89
	Sílice	2,53
	Caolín	22,19
10	Yeso	13,76
	Oxido de hierro	1,63

El óxido de hierro se añadió en cantidad comparable a la que se introduciría como impureza por las materias primas industriales usuales.

15 Esta mezcla se molió a tamaño de grano del 80 % más fino que el tamiz de malla de 44 micras y se mezcló entonces con agua y se convirtió en pastillas de 6,3 mm de grueso y 51 mm de lado. Estas pastillas se calcinaron en un horno eléctrico Global a 1450°C. Las composiciones en
20 óxidos, calculadas y reales, (determinadas por análisis) de la mezcla calcinada o clinker fueron las siguientes:



TABLA IV

	Oxido	Composición de óxido potencial calculada.	Composición real de óxido, después de la calcinación a 1450°C en un horno eléctrico Globalar.
5	SiO ₂	19,0	18,6
	Al ₂ O ₃	13,1	13,0
	Fe ₂ O ₃	2,5	2,3
	CaO	55,1	54,9
	MgO	0,5	0,9
10	SO ₃	9,5	9,3
	Pérdida por calcinación	0,0	0,5
	Alcalis y no determinados	0,3	0,5
	TOTAL	100,0	100,0
15	CaO extraíble observado (C114-58 de ASTM)	-	0,5
	CaSO ₄ (determinado por el método de Forsen modificado por Manabe; ver A.C.I. Journal, Vol. 31, nº 7, Enero de 1960)	-	2,8

20

Ejemplo 2

Se emplearon las mismas materias primas que en el Ejemplo 1, pero en las proporciones detalladas en la Tabla V:

25

TABLA V

	Piedra caliza	64,32
	Sílice	1,81
	Caolín	18,71
	Yeso	13,56
30	Oxido de hierro	1,60



5 Esta mezcla se trató como en el Ejemplo 1, excepto en que se dividió en una porción relativamente pequeña, que se calcinó en un horno eléctrico Gloadar a 1370°C, y en una porción mayor, que se calcinó en un horno rotatorio a 1370°C. Las composiciones en óxido, calculada y observada, del clinker fueron las siguientes:

TABLA VI

Oxido	Composición de óxido potencial calculada.		Composiciones reales de óxido después de la calcinación a 1370°C en:	
	Horno eléctrico	Globar	Horno rotatorio	Horno rotatorio
SiO ₂	15,9	15,6	15,7	15,7
Al ₂ O ₃	11,3	11,3	11,7	11,7
Fe ₂ O ₃	2,5	2,0	2,4	2,4
CaO	59,9	60,2	59,4	59,4
MgO	0,5	0,3	0,1	0,1
SO ₃	9,5	9,3	9,2	9,2
Pérdida por calcinación	-	0,9	0,6	0,6
Alcalis y no determinado	0,4	1,4	0,9	0,9
TOTAL	aprox. 100,0	aprox. 100,0	aprox. 100,0	aprox. 100,0
CaO extraíble observado (C114-58 de ASTM)	-	8,9	10,8	10,8
CaSO ₄ (método de Forsen modificado)	-	4,4	3,8	3,8

302821





Con referencia a las Tablas IV y VI, se determinó el sulfato cálcico libre por el método de Forsen utilizando agua de cal saturada, como se describe en A.C.I. Journal, Vol. 31, Enero de 1960. El CaO extraíble y los demás óxidos presentes se determinaron de acuerdo con las especificaciones C114-58 de ASTM para el análisis de cemento Portland. El valor "Forsen" de CaSO_4 no es, sin embargo, una medida del CaSO_4 total disponible; es decir, existe más CaSO_4 en el cemento, que está listo para combinarse con el exceso de alúmina del $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ para causar posterior expansión.

Aplicando las ecuaciones (1) a (8) antes mencionadas, los cementos de los Ejemplos 1 y 2 tienen los siguientes análisis de compuestos:

15

TABLA VII

<u>Compuesto</u>	<u>Cemento del Ejemplo 1</u>	<u>Cemento del Ejemplo 2</u>
$\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ (composición más probable de la fase ferrita)	10,1	8,8
$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (sulfoaluminato cálcico)	19,3	16,7
$\text{C}\bar{\text{S}}$	11,5	12,1
C_E (cal extraíble, ASTM C114-58)	0,5	8,9
C_3S	11,9	27,9
C_2S	44,4	23,7
$\text{TiO}_2 + \text{MgO} + \text{álcalis} + \text{pérdida por calcinación} + \text{no determinados}$	<u>2,3</u>	<u>2,0</u>
TOTAL	100,0	100,1
Complejo expansivo total		
$(\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + \text{C}\bar{\text{S}} + \text{C}_\text{E})$	31,3	37,7

25

30

392921



Estos ejemplos muestran que se forma una cantidad sustancial de complejo expansivo de sulfoaluminato cálcico en el clinker de cemento, pero que la composición del clinker (excluido el complejo de sulfoaluminato cálcico) puede ser típica de composiciones de cemento Portland en todo el intervalo de proporciones de C_3S y C_2S que se encuentran el cemento Portland producido en todo el mundo.

Ejemplo 3

10 Utilizando clinkers preparados en el horno eléctrico Global, se molieron separadamente una cantidad del clinker del Ejemplo 1 y una cantidad del clinker del Ejemplo 2 en un molino de bolas hasta un tamaño de grano de 3100 centímetros cuadrados por gramo, según se midió por el método de ASTM C204-55 de permeabilidad al aire. Se prepararon mezclas de hormigón de cada uno de estos clinkers molidos, como sigue:

7 sacos de clinker molido por 0,765 metros cúbicos de hormigón. (No se añadió yeso durante la molienda).

20 La relación agua - clinker molido es igual a 0,385 en peso. Se utilizó como árido una mezcla de arena local y grava, que tenía un tamaño máximo de 19 milímetros. La arena constituyó el 40 por ciento en peso del árido total.

25 Se moldearon probetas de estos hormigones, con una sección transversal de 50,8 mm. por 50,8 mm. y una longitud de 305 mm. Se proveyó a cada probeta con puntos de calibrado en las dos caras opuestas para dar una longitud de calibración de 254 mm. que permitía las medidas con una plantilla Whittemore de cambio axial de longitud.

30



Todas las muestras se fraguaron en niebla a 21,1 °C. y 100 % de humedad relativa para envejecer 7 días.

Después de ésto, la mitad de cada serie de muestras se sometió a secado a 21,1°C. y 50% de humedad relativa. La otra mitad de cada serie se sometió a las mismas condiciones de fraguado (niebla, 21,1°C., 100% de humedad relativa) que durante los 7 primeros días

Los resultados se exponen en la única gráfica.

Con referencia a esta gráfica, las abscisas indican el tiempo después del vaciado y las ordenadas representan el porcentaje de expansión o retracción. Como se muestra, hay una línea de referencia cero que indica la longitud de la probeta al comienzo del fraguado. Los puntos por encima de esta línea de referencia indican la expansión, mientras que los puntos por debajo indican la retracción. La curva A representa el comportamiento de las probetas preparadas de idéntica manera, pero utilizando cemento Portland convencional. La curva B representa el comportamiento de las probetas hechas del cemento del Ejemplo 1 (C_2S relativamente alto). La porción continua de la curva B, que está a la derecha de la abcisa del 7º día, corresponde al fraguado al 50% de humedad relativa y, 21,1°C. La porción discontinua de la curva B corresponde al fraguado continuo en niebla a 21,1°C y 100% de humedad relativa. La curva C representa el comportamiento de las barras preparadas con cemento calcinado en Gload del Ejemplo 2 (C_3S relativamente alto). Como en el caso de la curva B, la porción continua de la curva a la derecha de la abcisa del 7º día corresponde al fraguado a 21,1°C. y 50% de humedad relativa en ausencia de niebla, mientras la



porción discontinua de la misma corresponde al fraguado con-
tinuo a 21,1°C. en niebla a 100% de humedad relativa. Tam-
bién debe observarse que las escalas de las curvas A y B
aparecen a la izquierda y la escala para la curva C a la
5 derecha.

Como se observó anteriormente, no se añadió ye-
so al clinker del Ejemplo 3 durante la molienda. El signi-
ficado de esto es el siguiente: En la fabricación de ce-
mento Portland es costumbre añadir aproximadamente un 5%
10 de yeso durante la molienda del clinker, para actuar como
retardador. Este diluye el cemento en un 5%. Hemos encon-
trado que la adición de yeso como retardador es innecesaria
en el caso de los cementos de la presente invención.
Esto representa, por lo tanto, una ventaja adicional de
15 los cementos de la invención. Sin embargo, puede ser de-
seable añadir yeso por otras razones distintas al retardo,
tales como proporcionar un control óptimo con respecto a
resistencias a la compresión, retracción del secado o po-
tencial expansivo.

20

Ejemplo 4

El cemento del Ejemplo 1 tiene, como fase sili-
cato cálcico, betasilicato dicálcico predominantemente,
mientras que los cementos del Ejemplo 2 tienen partes más
25 aproximadamente iguales de silicato tricálcico y betasili-
cato dicálcico. Hemos encontrado que aumentando la propor-
ción de silicato tricálcico en el cemento del tipo aquí
descrito (es decir, un cemento que contiene sulfoalumina-
to cálcico como agente expansivo) puede aumentarse la mag-
30 nitud de expansión y también el grado de expansión. Se de

302921



tallan a continuación en la Tabla VIII las proporciones en peso calculadas de ingredientes adecuados para preparar un cemento altamente expansivo rico en silicato tricálcico, para utilización en cementos de retracción compensada o de pretensados, dependiendo de la riqueza de la mezcla en los hormigones.

TABLA VIII

	Piedra caliza	72,0
10	Caolín	15,0
	Yeso	11,5
	Oxido de hierro	1,5

Los cálculos han indicado que un cemento preparado por el método descrito anteriormente de tal mezcla de materias primas podría tener una composición potencial de óxido, según se muestra en la Tabla IX y una composición potencial combinada, según se muestra en la Tabla X.

TABLA IX

	Oxido	Porcentaje en peso
20	SiO ₂	11,2
	Al ₂ O ₃	9,5
	Fe ₂ O ₃	2,5
	CaO	67,7
	MgO	0,6
25	SO ₃	8,4
	Alcalis y no determinados	<u>0,4</u>
		aprox. 100,0



7 NOV.

TABLA X

	<u>Compuesto</u>	<u>Porcentaje en peso</u>
	C_6A_2F (composición más probable de la fase ferrita)	11,0
5	$C_4A_3\bar{S}$ (sulfoaluminato cálcico)	12,0
	$C\bar{S}$	11,6
	C_E (cal extraíble, ASTM C114-58)	21,7
	C_3S	42,6
	C_2S	poco o nada
10	TiO ₂ + MgO + álcalis + pérdida en la calcinación + no determinados	1,0
	Complejo expansivo total ($C_4A_3\bar{S}$ + $C\bar{S}$ + C_E)	45,3

En los ejemplos precedentes las materias primas fueron de carácter relativamente puro. Así, se utilizó

15 piedra caliza de elevado grado (grado para blanco) como fuente de óxido de calcio, caolín de elevado grado como fuente de alúmina y sílice, y yeso de elevado grado como fuente de SO₃ y como fuente adicional de óxido de calcio. También se añadió óxido de hierro de calidad para reactivos

20 como medio de reducción del contenido de C₃A, para permitir el clinkering a temperaturas más bajas y para simular las impurezas de óxido de hierro en las materias primas industriales.

No es necesario que se empleen ingredientes de tan elevada calidad. Por ejemplo, puede utilizarse piedra

25 caliza silícea para proporcionar tanto el óxido de calcio como el dióxido de silicio. Pueden usarse creta aluminosa, bauxita silícea y arcillas para proporcionar dos o más de los óxidos esenciales. Así, la creta aluminosa podría proporcionar tanto alúmina como óxido cálcico; la bauxita si

30



líceas podría proporcionar tanto sílice como óxido aluminico. En efecto, es una ventaja de la presente invención el que haga posible el empleo de materias primas que tengan impurezas que impedirían su uso en la fabricación de cemento Portland convencional.

Será, por lo tanto, manifiesto que hemos proporcionado un cemento caracterizado por el hecho de que el clinker del que se hace el cemento por molienda, y cada partícula del cemento, contiene proporciones significativas de (a) uno o más silicatos de calcio del tipo que actúa como cemento hidráulico y (b) sulfoaluminato cálcico estable. El clinker o partículas de cemento también contienen preferiblemente cal y CaSO_4 sustanciales asociadas y como parte del sistema o complejo (b), pero pueden ser deficientes o estar ausentes, en cuyo caso la cal puede suministrarse por liberación durante la hidratación de los silicatos de calcio, y el sulfato cálcico puede añadirse en forma de yeso. En aquellos casos en donde hay cantidades sustanciales de silicatos de calcio (a), el cemento es un cemento completo listo para su utilización en forma de cemento Portland. En aquellos casos en donde predomine el complejo o fase sulfoaluminato cálcico, el cemento puede añadirse al cemento Portland para compensar la retracción del secado, o para hacer expansivo el cemento Portland.

Los cementos de la presente invención pueden no sólo utilizarse como tales o añadirse a cemento Portland, sino que pueden añadirse a otros cementos hidráulicos, tales como cementos de aluminato cálcico, cementos Rosendale, cementos Portland-puzolana, cementos de escoria de al

12



to horno de insuflado-Portland, etc. También en los cemen-
tos de la presente invención, el compuesto o compuestos de
silicato cálcico (a) pueden reemplazarse, en parte o en
su totalidad, por aluminatos de calcio, tales como $C_{12}A_7$,
5 CA, CA_2 y otros compuestos de sistemas binarios de alumi-
nato cálcico; efectuándose esto por elección adecuada de
los materiales de partida.

La presente solicitud que corresponde a la pre-
sentada en los Estados Unidos de América, el 8 de Agosto
10 de 1.963, bajo el número 300.874, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
Industrial.

15

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten-
20 te de Invención en España, por VEINTE años, son los si-
guientes:

1.- Un método de hacer un cemento del tipo de
cemento Portland hidráulico modificado, que comprenda for-
mar una mezcla de un suministro de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y SO_3 ,
25 calentar la mezcla hasta una temperatura suficiente para
formar silicato dicálcico o silicato tricálcico o ambos,
y también para formar un sulfoaluminato cálcico estable,
enfriar luego el producto calentado para formar un clin-
ker y moler el clinker.

30 2.- Un método de acuerdo con el punto 1 en el

120 

que dicha mezcla es una mezcla de materiales seleccionados del grupo que consta de caliza, otras formas de carbonato cálcico, alúmina, bauxita, caolín, yeso, sílice, caliza silícea, creta aluminosa, bauxita silícea y arcilla, estando seleccionados tales materiales para proporcionar CaO , Al_2O_3 , SO_3 y SiO_2 para formar silicatos cálcicos y sulfoaluminato cálcico.

3.- Un método de acuerdo con los puntos 1 ó 2 en el que las proporciones de materiales seleccionados son tales que producen, al calentarlos en la forma indicada, al menos uno de los silicatos cálcicos mencionados, y el compuesto $(\text{CaO})_4 (\text{Al}_2\text{O}_3)_3 \text{SO}_3$ y cantidades significativas de CaO y CaSO_4 asociadas.

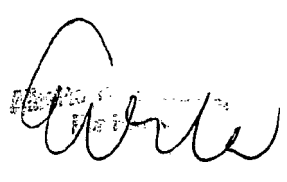
4.- Un método de hacer un cemento del tipo de cemento Portland hidráulico modificado.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

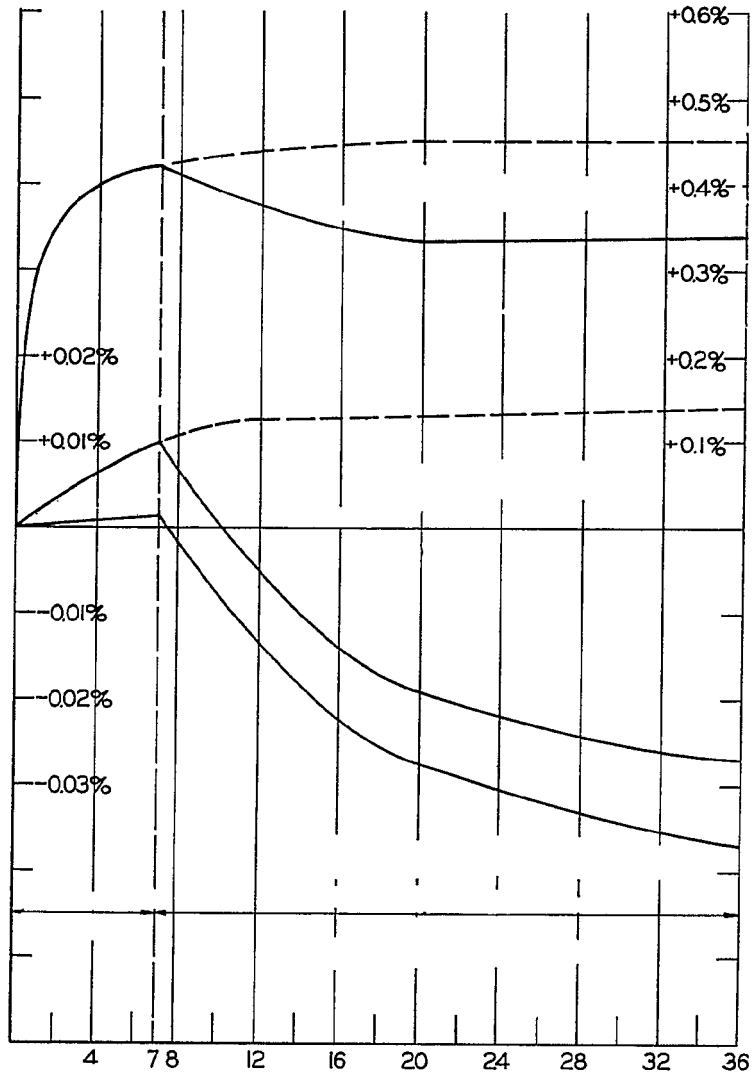
12 DIC. 1921


G.D.S.

302921



302921



302921

Altero de Eje
Por Poder