

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO	(10) A1
(21)	484136	
(22) FECHA DE PRESENTACION		
	- 5 SET. 1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que constan en la presente descripción y según el contenido de la memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
78 25 508	5 Septiembre 1978	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C04B 11/00, C04B 43/00	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MORTERO REFRACTARIO"

(71) SOLICITANTE (S)
LAFARGE, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
75016 PARIS (Francia) - 28 rue Emile Menier

(72) INVENTOR (ES)
D. Alain MATHIEU

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. Alfonso Durán Olivella

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un mortero refractario resistente a elevadas temperaturas, del orden de 1350 a 1400º C.

5. Los morteros convencionales constituyen excelentes materiales aislantes pero no están adaptados para su utilización a elevadas temperaturas. El $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$ semi-hidratado, cuando se hidrata para formar el mortero llega a mostrar grietas cuando se somete a temperaturas superiores a 200º C. Este deterioro se acentúa y la red de grietas es más importante cuando la temperatura alcanza un valor aproximado de 900º C, perdiendo entonces el material de referencia la totalidad de su cohesión. A temperaturas de unos 1200º C, el SO_2 se volatiliza y el mortero quedará afectado por hinchamientos debido a la rehidratación cuando la cal formada de esta manera se enfría.
- 10.
- 15.

- Se conocen los llamados "morteros retardadores del fuego" que por deshidratación del yeso ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) y por su capacidad aislante debido a la presencia de aditivos de peso reducido (tal como vermiculita, por ejemplo) muestran propiedades efectivas en cuanto a retardantes del fuego. Sin embargo, sufren una destrucción rápida cuando la temperatura alcanza valores superiores a 1000º C.
- 20.

- Es una finalidad de la presente invención el proporcionar un material que contiene mortero o yeso, que permite evitar los inconvenientes antes descritos de los materiales conocidos y que muestra propiedades satisfactorias a
- 25.

temperaturas del orden de 1350-1400º C.

El material que se puede fabricar de acuerdo con la presente invención retiene su estabilidad dimensional y no queda alterado cuando es sometido a temperaturas elevadas, incluso cuando éstas alcanzan los 1400º C. El material mencionado muestra además unas diferentes propiedades de resistencia a los choques térmicos en condiciones de elevación rápida de temperaturas y no es explosivo.

Las propiedades de aislamiento térmico y de retardo del fuego de un mortero según la presente invención son tales que éste último está particularmente bien adaptado para su utilización en la industria de la construcción. Se puede utilizar para la protección de paredes y/o vigas metálicas, para la fabricación de paneles estructurales, etc.

El material de acuerdo con la presente invención queda constituido por $\text{CaSO}_4, 1/2\text{H}_2\text{O}$, relleno aluminoso y fibras minerales. Dicho material constituye un mortero que contiene un material de relleno y que se puede utilizar exactamente del mismo modo que en los morteros o yesos habituales, en lo que respecta a las técnicas de moldeo y de proyección. La presencia de un relleno aluminoso lleva a la formación de $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ estable a temperaturas de hasta 1400º C. Cuando se encuentra un exceso de alumina y cuando la temperatura alcanza valores superiores a 1400º C, se observa la formación de CA_2 y CA_6 que son resistentes contra la humedad, después de la evaporación o volatización del SO_3 .

En la presente descripción se designa como $\text{C}_3\text{A}_4\text{S}$ el sulfo aluminato anhidro de calcio ($4\text{CaO}, 3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SO}_3$) mien-

tras que el CA_2 y CA_6 designan respectivamente el aluminato cálcico ($CaO, 2Al_2O_3$) y hexa-aluminato cálcico ($CaO, 6Al_2O_3$).

- La proporción de sulfato cálcico con respecto a la cantidad de material de relleno queda definida por la proporción " Al_2O_3/CaO " que puede variar de 1,20 a 12.
- 5.

Por otra parte, las fibras sirven para reforzar la estructura del material y evitar grietas variando la proporción de fibras entre 2 y 15%.

- El material de relleno aluminoso puede ser alúmina o bauxita o una mezcla de ambas. Preferentemente la proporción de Al_2O_3/CaO contenido en el nuevo mortero queda comprendido entre 1,2 y 12 (en peso) y preferentemente entre 2,5 y 5 aproximadamente.
- 10.

- El sulfato cálcico utilizado de acuerdo con la presente invención es preferentemente un sulfato cálcico de grado granulométrico fino, tal que por cribado utilizando mallas de 100 micras, la parte rechazada no excede una proporción de 25%, por ejemplo, un sulfato cálcico semihidratado C o un sulfato cálcico B pueden ser utilizados, es decir un producto cuyas características granulométricas determinadas por utilización de rayos laser corresponden a las indicadas en la tabla A siguiente:
- 15.
- 20.

Tabla A

5.	Granulometría Laser						Paso por una criba de malla 100 μ
	2 μ	4 μ	8 μ	16 μ	32 μ	64 μ	
C	6	14	24	36	53	77	97
B	9	20	32	45	59	80	98

10. Dicho sulfato cálcico puede subsistir también en forma de yeso fosforoso, es decir, en forma de un mortero obtenido a partir de yeso fosforoso que es un subproducto bien conocido en la industria de fabricación de ácido fosfórico.

15. El relleno aluminoso de acuerdo con la invención puede quedar constituido por cualquier material aluminoso que posea, después de la calcinación de un material considerado, un contenido de alúmina superior al 80%, siendo más particularmente dicho componente de alúmina la alúmina A y/o bauxita retriturada a superficie específica Blaine 6000

20. cm^2/g siendo menor de 10% el rechazo en el cribado a través de una malla de 100 micras.

25. Las fibras utilizadas en una proporción comprendida entre 2 y 15% en peso de la mezcla y utilizadas preferentemente en una proporción comprendida entre 4 y 6% son fibras que contienen sílice, utilizándose fibras que contienen sílice y aluminio de manera habitual en los campos técnicos de la construcción y de los materiales refractarios. Dichas fibras pueden quedar también constituidas por fibras que contienen síli-

ce y calcio.

- Como ejemplo de fibras convenientes son las comercializadas con las designaciones comerciales FIBRAL (por la firma Société d'Etude de Produits R fractaires (SEPR)), SAFFIL (ICI), KERLANE (SEPR), SEM-FIL (de FIBER GLASS), STRATIFIL (de Saint-Gobain).

De manera preferente se prepara un mortero de acuerdo con la presente invención incorporando los diferentes componentes del mismo y quedando compuesto del modo siguiente:

10. - directamente en forma de copos durante la mezcla del mortero,
- o después de descargado o eliminación de cargas de la mezcla seca.

- La invención se describir  de manera más detallada a continuación haciendo referencia a los ejemplos siguientes, que se citan a título ilustrativo pero no limitativo.

EJEMPLO 1

Se preparó un mortero de acuerdo con la presente invención con el siguiente contenido:

20. - 40,27% de sulfato cálcico B,
- 54,97% de alumina A retriturada poseyendo una superficie específica Blaine $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$,
- 4,76% de fibras de mineral Kerlane distribuidas al azar (designación comercial), poseyendo la siguiente composición química (en peso):

5.	SiO ₂	2.89	por lo tanto una proporción de Al ₂ O ₃ /CaO = 3,40
	Al ₂ O ₃	57.04	
	CaO	16.74	
	SO ₃	22.83	
	TiO ₂	0.20	
	Fe ₂ O ₃	0.10	
	Sustancias Alcalinas }	0.20	
	100%		

10. Se observa que este mortero después de su mezcla en un aparato convencional, con la adición de 37% de agua (W/P = 0,37) y 0,1% de agente fluidificante convencional de mortero, tal como un hidrolizado proteínico, por ejemplo el hidrolizado comercializado bajo la designación "RETARDAN"

15. da lugar a las propiedades indicadas en la tabla 1.

De manera general, se aprecia que las propiedades mecánicas no varían con la temperatura. Este material es un material aislante (porosidad = 50%). Además su conductibilidad térmica es aproximadamente de 0,25 y 0,30 kcal.m⁻¹.h⁻¹.°C⁻¹ de manera que este material forma parte de los hormigones aislantes conocidos y es ligeramente superior a los llamados morteros retardantes del fuego.

20. Las pruebas de aplastamiento bajo una carga de 0,5 bar muestran un valor de aplastamiento de 4 a 5% a una temperatura aproximada de 1400° C, mientras que las mismas pruebas llevadas a cabo con el mortero B solo antes mencionado muestran aplastamiento a 950° C.

25. Paneles con dimensiones 54 x 27 x 4 cm no mos-

traron signo alguno de deterioro después de las pruebas de resistencia al calor. Estas pruebas consisten esencialmente en situar el panel comprobado delante de la entrada o abertura de un horno de gas.

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

TABLA I

	4h*		24h*		110°C		600°C		1000°C		1200°C		1400°C	
	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C	F	C
Resistencia mecánica...	27	30	29	35	27	28	22	25	13	20	13	20	18	30
Densidad	1.39						1.45		1.39		1.28		1.11	
Variación dimensional después del curado %...							-0.65		-0.90		-0.65		+1.25	
Porosidad%.....	57.05						55.05		58.50		67		66.88	
* Determinado después del secado a 40-50g C														

La figura 1 adjunta muestra la evolución comparada de las respectivas temperaturas en la cara expuesta a la llama y en la cara opuesta del panel.

De dicha figura es evidente que la cara no expuesta del panel probado alcanzó una temperatura de 1400° C después de 90 minutos cuando el panel tenía un espesor de 4 cm;

- no se observó deterioro alguno de los paneles incluso cuando la superficie expuesta al calor alcanzó 1400° C;

- cuando se alcanzó la temperatura de 1400° C en la superficie expuesta al calor durante 30 minutos, la superficie no expuesta al calor presentaba una temperatura de 350° C;

- cuando se mantenía un nivel de temperatura de 1400° C durante 30 minutos, se obtuvo una temperatura de 350° C en la superficie no sometida a exposición de los paneles realizados con la presente invención.

Las pruebas de retraso del fuego llevadas a cabo con una composición que no comprende fibras han llevado a la formación de grietas debido a la dilatación diferencial.

Dichas pruebas justifican por lo tanto la utilización de las fibras.

EJEMPLOS 2 a 6

De acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1 se prepararon mezclas, incluyendo el compuesto indicado en la tabla II.

Las fibras de los ejemplos 2 a 6 eran fibras silicoaluminosas comercializadas con el Nombre Comercial "Kerlane".

Las mezclas de los ejemplos 2 a 6 tenían la siguiente composición química respectivamente (ver tabla III adjunta).

TABLA II

Composición de la mezcla	E J E M P L O				
	2	3	4	5	6
5. Sulfato cálcico	41.46	35.96	41.46	40.22	35.96
Alumina (6000cm ² /g SSB) ...	56.54	49.04	0	0	0
Bauxita blanca (6000cm ² /g SSB) ...	0	0	56.54	54.87	49.04
Fibras	2	15	2	4.91	15

10.

TABLA III

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Ejemplo 2	1.51	57.68	17.25	23.56	-	-
Ejemplo 3	8.03	56.45	14.96	20.56	-	-
Ejemplo 4	4.99	51.22	17.25	23.56	2.23	0.75
15. Ejemplo 5	6.41	51.20	16.73	22.83	2.16	0.67
Ejemplo 6	11.05	50.85	14.96	20.56	1.93	0.65

20. Estos morteros, cuando se probaron de acuerdo con el ejemplo 1, mostraron propiedades sustancialmente similares a las indicadas en el ejemplo 1.

En los ejemplos 2 a 6 la proporción Al₂O₃/CaO de las mezclas probadas quedaba comprendida entre 3 y 4.

EJEMPLOS 7 a 9

25. En el presente procedimiento se llevó a cabo de acuerdo con el método descrito en el ejemplo 1, utilizando mezclas que tenían la composición indicada en la siguiente tabla 4, siendo las proporciones A/C de 2 y 12 aproximadamente.

TABLA IV

No.	Composición			SiO	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃	A/C
	P	A	F					
5. 7	53.92	41.18	4.90	3.14	44.07	22.44	30.35	1.96
8	17.12	77.98	4.90	2.70	79.93	7.12	10.25	11.23
9	62.24	32.86	4.90	3.21	35.67	25.72	35.40	1.38
P: Mortero B antes citado A: Alumina alfa retriturada a 6000 cm ² /g F: Fibras silico-aluminosas tipo Kerlane (R)								

10.

Las muestras obtenidas de acuerdo con los ejemplos 7 a 9 mostraron propiedades similares a los de los materiales conseguidos de acuerdo con el ejemplo 1 a 6.

EJEMPLO 10

15.

Se aplicó el procedimiento descrito en el ejemplo 1 si bien las fibras Kerlane (designación comercial) se sustituyeron por fibras que contenían silicio-calcio habitualmente utilizadas en la industria de construcción. Se obtuvo un material que a una temperatura de 1100° C mostró una verdadera

20.

mejora en lo que respecta a las propiedades de retraso del fuego, en comparación con las propiedades de los morteros convencionales.

25.

Sin embargo este material no permitió alcanzar temperaturas mayores de 1400° C, contrariamente a los ejemplos anteriores en los que se utilizaron las fibras antes descritas.

EJEMPLO 11

Tal como se describe en el ejemplo 1, se preparó un mortero de acuerdo con la presente invención a partir de

una mezcla que posee la siguiente composición:

- 40,27% de sulfato cálcico B tal como se ha mencionado,
- 54,97% de alumina A retriturada con un tamaño de partículas: $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (superficie específica Blaine),
- 4,76% de fibras aluminosas minerales de designación comercial fibral, con la siguiente composición:
 SiO_2 : 1,20 Al_2O_3 : 59.19 CaO : 16,76 SO_3 : 22,65
sustancias alcalinas: 0.2.

10. Estas fibras aluminosas dan resultados, en lo que resulta al mortero obtenido, que son similares a los conseguidos de acuerdo con el ejemplo 1; sin embargo puesto que su coste es mucho más elevado que las fibras KERLANE silico-aluminosas utilizadas en el ejemplo 1, esto dio lugar a un
15. sensible aumento de los costes de fabricación de un material final.

EJEMPLO 12

Se preparó un mortero esponjoso a partir de la composición conseguida de acuerdo con el ejemplo 1, es decir:

20. - 40,27% de sulfato cálcico hidratado tipo C de la mezcla antes mencionada;
- 54,97% de alumina retriturada a $6000 \text{ cm}^2/\text{g}$ (Blaine),
 - 4,76% de fibras KERLANE.

después de la añadidura de una espuma constituida por:

25. - 800 cm^3 de agua,
- 20 cm^3 de Millifoam (designación comercial)

alcanzando una altura de 20 cm,

la relación "agua/mortero" (W/P) era de 0,55.

Este mortero esponjoso resistió temperaturas hasta 1400° C y mostró propiedades refractarias equivalentes a las de los morteros comerciales. El coeficiente de conductibilidad térmica ($\text{Kcal.m}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{°C}^{-1}$) era igual aproximadamente

5. 0,15-0,2.

TABLA V

EJEMPLO 11	24h	600°c	1000°c	1400°c
10. Densidad...	0.989	0.880	0.928	0.657
Porosidad%	64.40	71.10	71.20	79.70
Variación dimensional después del curado, %	-	-0.61	-1.34	-6.4

15.

Dicho mortero esponjoso tenía excelentes propiedades aislantes mostradas por la prueba de retardo del fuego (figura 2).

Desde luego la invención no queda limitada a las realizaciones mostradas y descritas anteriormente, pudiendose prever numerosas variantes por los técnicos en la materia dentro del campo de la invención definida según las reivindicaciones adjuntas.

Así por ejemplo, el nuevo mortero se puede utilizar de la misma manera y en los mismos campos que los morteros convencionales; de hecho, este nuevo mortero da a los materiales, obtenidos después de la mezcla, propiedades de retraso del fuego (o sea propiedades refractarias) simila-

res a las de la composición ternaria original.

Las figuras 1 y 2 son esquemas que muestran según abcisas el tiempo (en horas) y en las ordenadas la temperatura de las caras de los paneles del mortero con un espesor de 4 cm.

5. La curva 1 representa la evolución de la temperatura en la cara expuesta a la llama, en función de tiempo, mientras que la curva 2 representa la evolución de la temperatura en la cara opuesta (no expuesta a la llama), en función del tiempo.

10. La figura 1 se refiere a paneles de mortero según el ejemplo 1 y la figura 2 muestra paneles de mortero según el ejemplo 12.

El inventor ha llevado a cabo un análisis de las fibras utilizadas, siendo los resultados obtenidos en la tabla 6.

15.

TABLA VI

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Alkali	MgO	ZrO ₂
KERLANE	50.60	48.50	0.20	0.30			
FIBRAL	14.80	85.10	-	0.10			
20. SEMFIL	60.80	4.60	3.60	-	14.20		16.8
SILICO-CALCIC	42.70	11.40	38.80	1.50	0.60	5.0	

25. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia del procedimiento descrito, será variable a los efectos de la actual Patente.

N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de
Invención:

5. 1.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, que comprende la combinación de sulfato cálcico semihidratado, fibras minerales y un material de relleno aluminoso.
10. 2.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según la reivindicación 1, en el que dicho material aluminoso de relleno contiene como mínimo 83% Al_2O_3 determinado sobre el producto calcinado, siendo el tamaño de partículas de dicho material de relleno tal que un máximo de 10% del mismo es rechazado por una criba de 100 micras.
15. 3.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que contiene sulfato cálcico semihidratado, fibras minerales y un material de relleno aluminoso, cuyo material de relleno comprende por lo menos 85% Al_2O_3 determinado en el producto calcinado, siendo tal el tamaño de partículas del material de relleno que como máximo el 10% queda rechazado por una criba de malla de 100 micras.
20. 4.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según la reivindicación 1, en el que la proporción Al_2O_3/CaO está comprendida entre 1,2 y 12, y de manera preferente entre 2,5 y 5.
25. 5.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, que comprende sulfato cálcico semihidratado, fibras

minerales y un material de relleno aluminoso, siendo la proporción Al_2O_3/CaO comprendida entre 1,8 y 12 y preferentemente entre 2,5 y 5.

5. 6.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 ó 5, en el que la proporción de fibras queda comprendida entre 2 y 25% y preferentemente entre 4 y 6%.

10. 7.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, que contiene sulfato cálcico semihidratado, fibras minerales y un material de relleno aluminoso, estando comprendida la cantidad de fibras minerales entre 2 y 15% y preferentemente 4 y 6%.

15. 8.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que dichas fibras son fibras silíceas, poseyendo dicho mortero propiedades satisfactorias retardantes del fuego a temperaturas hasta 1400º C.

20. 9.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que dichas fibras minerales son fibras silicoaluminosas, poseyendo dicho mortero propiedades satisfactorias retardantes del fuego a temperaturas hasta 1400º C.

25. 10.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que dichas fibras minerales son fibras aluminosas, poseyendo el mortero propiedades satisfactorias retardantes del fuego a temperaturas hasta 1400º C.

11.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7, en el que dichas fibras son fibras que contienen silicio y calcio, poseyendo dicho mortero propiedades satisfactorias retardantes del fuego a temperaturas hasta 1100º C.

12.- Procedimiento para la fabricación de mortero refractario, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sulfato cálcico tiene un tamaño de partículas tal que como máximo el 25% son rechazadas cuando se criban con una malla de 100 micras.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de Invención, definida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

13.- "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE MORTERO REFRACTARIO".

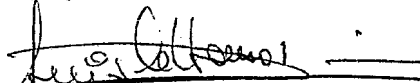
Consta la presente memoria de dieciocho hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara y de los dibujos unidos a la misma.

Barcelona, - 5 SET. 1979

P.A. de LAFARGE, S.A.

ALFONSO DURÁN

p. p.



Fdo.: Luis A. Durán Moya

JR/cb.

