

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 359**

51 Int. Cl.:

**C04B 28/06** (2006.01)

**C04B 7/32** (2006.01)

**C09K 8/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2016 PCT/FR2016/051948**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017376**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2016 E 16757304 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 3328811**

54 Título: **Cemento de aluminatos de calcio de larga trabajabilidad y de endurecimiento favorecido por una elevación de temperatura y uso asociado**

30 Prioridad:

**27.07.2015 FR 1557167**

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

**26.11.2020**

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)  
43 Quai de Grenelle  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**ESPINOSA, BRUNO;  
FITZGERALD, MARK, WINSLOW;  
ALT, CHARLES, WALTER;  
THOUILLEUX, PHILIPPE;  
SOTH, RATANA y  
LIEVIN, MICHAËL**

74 Agente/Representante:

**SALVÀ FERRER, Joan**

ES 2 796 359 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

Cemento de aluminatos de calcio de larga trabajabilidad y de endurecimiento favorecido por una elevación de temperatura y uso asociado

5 CAMPO TÉCNICO AL QUE PERTENECE LA INVENCION

10 **[0001]** La presente invención se refiere de manera general al campo de los cementos en el que el endurecimiento en presencia de agua se favorece mediante una elevación de temperatura.

**[0002]** Se refiere en particular a un cemento de aluminatos de calcio que comprende un aluminato de calcio con una primera fase mineralógica cristalizada de dialuminato de calcio CA2 que incluye un óxido de calcio CaO por dos óxidos de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o una segunda fase mineralógica cristalizada de silicato de alúmina bicálcico C2AS que incluye dos óxidos de calcio CaO por un óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>.

15 **[0003]** Se refiere también a una composición de cemento que comprende dicho cemento de aluminatos de calcio, mezclado con agua y en su caso con otros compuestos tales como cenizas volantes, escorias granuladas siderúrgicas, una harina de sílice, humo de sílice, metacaolín, cuarzo, áridos finos, arena y adyuvantes.

20 **[0004]** La invención encuentra una aplicación especialmente ventajosa en cualquier aplicación en la que se necesita o se experimenta una elevación de la temperatura, como por ejemplo la consolidación de los pozos de perforaciones petrolíferas.

## ANTECEDENTES TECNOLÓGICOS

25 **[0005]** Un cemento es un polvo mineral adaptado para mezclarse con agua con el fin de formar una composición de cemento de consistencia pastosa o líquida que se endurece para formar un material final endurecido.

30 **[0006]** En el mercado existen numerosos cementos que se distinguen, por una parte, por sus propiedades reactivas con el agua, y, por otra parte, por las propiedades mecánicas y químicas de los materiales finales endurecidos que permiten obtener.

**[0007]** Se describen ejemplos de estos cementos en los documentos JP2004299951 y EP2105419.

35 **[0008]** Por ejemplo, además, los cementos de aluminatos de calcio procuran a los materiales finales endurecidos propiedades químicas específicas de resistencia elevada a la corrosión ácida y propiedades mecánicas de resistencia elevada a las altas temperaturas y presiones.

Cemento con el agua, es decir, la duración, también denominada «tiempo abierto», en la cual esta composición de cemento presenta una viscosidad adaptada a su uso, es decir, por ejemplo, una viscosidad baja que permita su inyección en fisuras, o una viscosidad moderada que permita su conformación en encofrados.

40 **[0009]** Estas propiedades reactivas determinan asimismo la cinética de endurecimiento de la composición de cemento durante fases posteriores de la reacción del cemento con el agua. Se trata en particular de las características del fraguado hidráulico de la composición de cemento, siendo el fraguado hidráulico una fase exotérmica acelerada de la reacción de hidratación del cemento por el agua, y de la velocidad a la que se produce el endurecimiento final del material después del fraguado hidráulico, es decir, durante cuánto tiempo el material final endurecido alcanza una resistencia mecánica deseada.

50 **[0010]** Por otra parte, se sabe que una temperatura relativamente elevada, es decir, superior a 50 °C aproximadamente, o incluso superior a 30 °C, puede acelerar la cinética de endurecimiento de una composición de cemento, y reducir sustancialmente su trabajabilidad favoreciendo en particular el espesamiento de la composición de cemento y desencadenando el fraguado hidráulico más rápidamente.

**[0011]** Para disminuir el efecto de la temperatura en la reactividad de las composiciones de cemento, es habitual añadir adyuvantes a las composiciones de cemento, tales como retardadores de fraguado.

60 **[0012]** Sin embargo, al poder usarse varios retardadores en una misma composición de cemento, estos retardadores pueden interactuar entre sí y/o con los otros aditivos de la composición de cemento, y se hace difícil entonces predecir la cinética de endurecimiento de esta composición de cemento.

**[0013]** Además, la presencia de retardador en la composición de cemento puede conducir a un descenso de la resistencia mecánica del material final endurecido.

**[0014]** Además, se sabe también que, debido a estas problemáticas de trabajabilidad y de cinética de endurecimiento, las composiciones de cemento a base de aluminatos de calcio se fabrican generalmente in situ, es

decir, el agua se añade al cemento directamente en el lugar de uso de las composiciones de cemento.

**[0015]** Sucede así regularmente que, in situ, las composiciones de cemento a base de cementos de aluminatos de calcio se preparan en las líneas de producción usadas habitualmente para preparar las composiciones de cemento a base de cemento Portland.

**[0016]** Al incluir las líneas de producción zonas muertas difíciles de purgar y/o de limpiar, puede quedar un poco de cemento de una campaña de producción a la siguiente. Así, durante la preparación de una composición de cemento a base de un cemento Portland, sucede que este cemento Portland puede estar contaminado con restos de cemento de aluminato de calcio, o a la inversa.

**[0017]** Ahora bien, se ha constatado que los cementos Portland y los cementos de aluminatos de calcio interaccionan entre sí, y que esta interacción acelera la cinética de endurecimiento de las composiciones de cemento obtenidas. Así, el fraguado hidráulico de una composición de cemento a base de una mezcla de cemento Portland y de cemento de aluminatos de calcio se inicia antes de lo que se espera para una composición de cemento a base de cemento Portland o de cemento de aluminatos de calcio solamente. Cuando esta mezcla procede de una contaminación involuntaria, la aceleración del fraguado puede conllevar un bloqueo de las instalaciones, lo que resulta muy problemático.

**[0018]** Una aplicación en la que intervienen generalmente temperaturas elevadas, y para la que es primordial controlar la trabajabilidad y la cinética de endurecimiento de las composiciones de cemento formadas es la consolidación de los pozos de perforación.

**[0019]** La perforación de pozos, y en particular pozos petrolíferos, es un proceso complejo que consiste principalmente en perforar la roca a la vez que se introduce en ella un cuerpo metálico tubular.

**[0020]** Se sabe cómo cimentar las paredes de los pozos de perforación a la vez que se refuerza el encofrado de estos pozos, para proteger de la corrosión el cuerpo tubular que se inserta en ellos, y para sellar este cuerpo tubular en la roca vecina.

**[0021]** Para ello, los fabricantes usan composiciones de cemento en forma de suspensiones acuosas denominadas comúnmente lechadas (o «slurry» en inglés), que comprenden principalmente un cemento, en su caso agregados o adiciones al cemento específicos, disperso en una cantidad relativamente grande de agua, que se inyectan en el cuerpo tubular hasta el fondo del mismo. La suspensión acuosa asciende entonces hacia la superficie, en el espacio existente entre la pared rocosa y el cuerpo tubular.

**[0022]** Se comprende así que la trabajabilidad de la suspensión acuosa debe ser de tal naturaleza que esta suspensión acuosa pueda ser inyectada hasta el fondo del cuerpo tubular, y que el fraguado hidráulico de la suspensión acuosa debe producirse en un momento controlado después del ascenso hacia la superficie de esta suspensión acuosa, y teniendo en cuenta las condiciones subterráneas de temperaturas y de presiones elevadas.

**[0023]** A partir del documento US20130299170 se conocen por ejemplo composiciones de cemento complejas en forma de suspensiones acuosas, adaptadas a la consolidación de los pozos de perforación petrolífera, que comprenden cementos de aluminatos de calcio y retardadores de fraguado que incluyen un ácido orgánico y una mezcla de polímeros.

**[0024]** A partir de los documentos US6143069 y US20040255822 se conocen también composiciones de cemento en forma de suspensión acuosa de baja densidad, adaptadas a la consolidación de los pozos de perforación petrolífera, que comprenden un aluminato de calcio comercial, de la marca SECAR-60™ o REFCO™, cenizas volantes, agua, retardadores tales como ácidos cítricos, glucónicos o tártricos y otros aditivos tales como agentes espumantes y agentes que impiden la pérdida de fluido.

**[0025]** Sin embargo, las composiciones de cemento así formuladas para reducir el efecto de la temperatura en su trabajabilidad y su cinética de endurecimiento son particularmente complejas. Además, generan el uso de numerosos compuestos químicos diferentes, lo que puede tener un efecto muy perjudicial para el medio ambiente.

**[0026]** Por tanto, existe la necesidad de poder aprovechar las propiedades aportadas por la hidratación de los aluminatos de calcio a la vez que se controla más fácilmente el periodo de trabajabilidad en particular cuando la temperatura es elevada, y se tolera una cierta contaminación por los cementos Portland o en los cementos Portland.

## OBJETO DE LA INVENCION

**[0027]** Para remediar los inconvenientes citados anteriormente del estado de la técnica, la presente invención propone un nuevo cemento de aluminatos de calcio, que presenta las propiedades ventajosas de resistencia química y de resistencia mecánica de este tipo de cemento, así como un tiempo abierto naturalmente largo sin adición de

retardador, e incluso en caso de mezcla involuntaria con cementos Portland.

- [0028]** Más en particular, se propone según la invención un cemento de aluminatos de calcio tal como se describe en la introducción, en el que la fracción de masa del conjunto de dichas fases mineralógicas primera y 5 segunda en dicho aluminato de calcio es superior o igual al 80 %.
- [0029]** Así, gracias a estas fases mineralógicas cristalizadas, el cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta una cinética de endurecimiento controlada, sin que haya necesidad de añadirle retardador.
- 10 **[0030]** Más en concreto, el solicitante ha constatado que los cementos de aluminatos de calcio que comprenden fases mineralógicas presentaban, a temperatura ambiente, una trabajabilidad extremadamente larga, y que la reactividad de estas fases con el agua se veía favorecida por una elevación de temperatura. Así, a temperatura ambiente, la reactividad del cemento de aluminatos de calcio según la invención con el agua es baja y la cinética de la reacción de hidratación es muy lenta. La trabajabilidad de la composición de cemento a base de este cemento se 15 controla así sin añadir retardadores de fraguado en forma de compuestos químicos adicionales.
- [0031]** Además, la cinética de endurecimiento está controlada ya que el fraguado hidráulico puede ser desencadenado y/o acelerado por una elevación de temperatura.
- 20 **[0032]** Además, estas fases mineralógicas garantizan al cemento de aluminatos de calcio según la invención interacciones reducidas con los cementos Portland, lo que reduce los problemas relacionados con la contaminación cruzada entre cementos Portland y cementos de aluminatos de calcio.
- [0033]** Finalmente, el cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta propiedades de resistencia mecánica a las altas temperaturas y a las altas presiones, y de resistencia química a la corrosión a los ácidos similares a las de los cementos de aluminatos de calcio ya conocidos en el estado de la técnica.
- 25 **[0034]** Otras características no limitativas y ventajosas del cemento de aluminatos de calcio de acuerdo con la invención, tomadas individualmente o según todas las combinaciones técnicamente posibles, son las siguientes:
- 30 - dicho aluminato de calcio comprende también una parte amorfa, cuya fracción de masa en dicho aluminato de calcio es inferior o igual al 20 %;
- dicho aluminato de calcio comprende además una tercera fase mineralógica cristalizada de aluminato de monocalcio CA que incluye un óxido de calcio CaO (denotado por C según la notación de las cementeras) por un óxido de aluminio 35  $Al_2O_3$  (denotado por A según la notación de las cementeras) y/o una cuarta fase mineralógica cristalizada de hexaaluminato de calcio CA6 que incluye un óxido de calcio CaO por seis óxidos de aluminio  $Al_2O_3$ , siendo la fracción de masa del conjunto de las fases mineralógicas tercera y cuarta en dicho aluminato de calcio inferior o igual al 20 %;
- dicho aluminato de calcio comprende además una fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$ que incluye cuatro óxidos de calcio CaO por tres óxidos de aluminio  $Al_2O_3$  y un óxido de azufre  $SO_3$  (denotado 40 por \$ según la notación de las cementeras);
- comprende, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio: del 0 % al 5 % de un óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , del 0 % al 5 % de un óxido de titanio  $TiO_2$ , del 0 % al 5 % de un óxido de azufre  $SO_3$ , del 0 % al 5 % de un óxido de magnesio MgO, del 0 % al 2 % de compuestos alcalinos;
- se presenta en forma de un polvo que tiene una superficie específica Blaine medida según la norma NF-EN-196-6 45 comprendida entre 2.200 centímetros cuadrados por gramo y 4.500 centímetros cuadrados por gramo, preferentemente entre 2.900 y 3.900 centímetros cuadrados por gramo;
- comprende, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio: del 50 % al 60 % de primera fase mineralógica cristalizada CA2, del 26 % al 32 % de segunda fase mineralógica cristalizada C2AS (S designa la sílice  $SiO_2$  según la notación de las cementeras), del 2,5 % al 3,5 % de tercera fase mineralógica cristalizada CA, del 0,5 % 50 al 1,5 % de una quinta fase mineralógica cristalizada de ferro-aluminato tetracálcico C4AF (F designa el óxido de hierro  $Fe_2O_3$  según la notación de las cementeras) y del 10 % al 15 % de fases mineralógicas cristalizadas suplementarias;
- el cemento de aluminatos de calcio según la invención comprende del 0,5 % al 15 % de fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio.
- 55 **[0035]** La invención propone igualmente una composición de cemento que comprende al menos el cemento de aluminatos de calcio según la invención mezclado con agua, y en su caso adiciones al cemento tales como cenizas volantes y/o escorias granuladas siderúrgicas y/o una harina de sílice y/o humo de sílice y/o metacaolín, granulados tales como cuarzo y/o áridos finos y/o arena, y adyuvantes.
- 60 **[0036]** La invención propone igualmente un uso del cemento de aluminatos de calcio tal como se describe anteriormente, según el cual
- a) se prepara una composición de cemento mezclando al menos dicho cemento de aluminatos de calcio con agua,  
 b) se coloca en su lugar dicha composición de cemento,
- 65 c) se calienta dicha composición de cemento a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C,

preferentemente entre 80 °C y 280° C, de manera que se favorezca el fraguado de la composición de cemento.

**[0037]** La composición de cemento puede comprender además agregados (por ejemplo, arena) y/o adyuvantes (por ejemplo, retardadores, acelerador u otros) conocidos para el experto en la materia.

5

**[0038]** En las condiciones de temperaturas de la etapa c), la presión se elige preferentemente elevada, es decir, superior o igual a la presión de vapor de saturación, de manera que el agua esté presente en forma líquida o al menos en forma de vapor de saturación.

10 **[0039]** En particular, este uso del cemento de aluminatos de calcio encuentra una aplicación particularmente ventajosa en la consolidación de los pozos de perforación, y especialmente de los pozos de perforación petrolífera.

**[0040]** Para ello, en la etapa a) del uso según la invención, la composición de cemento se presenta en forma de una suspensión acuosa, y en la etapa b), la composición de cemento se coloca en un pozo de perforación petrolífera. DESCRIPCIÓN DETALLADA DE UN EJEMPLO DE REALIZACIÓN

15

**[0041]** La descripción que se ofrece a continuación con respecto a los dibujos adjuntos, ofrecidos a modo de ejemplos no limitativos, permitirá comprender bien en qué consiste la invención y cómo puede llevarse a cabo.

20 **[0042]** En los dibujos adjuntos:

- la figura 1 es un diagrama ternario cal-alúmina-sílice, representado en fracción de masa de cal, de alúmina y de sílice;

- la figura 2 es una ampliación de la figura 1 en la zona de interés [II-II] para describir el intervalo de composición del aluminato de calcio según la invención.

25

**[0043]** En el sentido de la invención, y siempre que no se especifique lo contrario, se entiende la indicación de un intervalo de valores «X a Y» o «entre X e Y», en la presente invención, incluye los valores X e Y.

30 **[0044]** La presente invención se refiere a un cemento de aluminatos de calcio adaptado para ser mezclado con agua para formar una composición de cemento cuya trabajabilidad es naturalmente larga, y cuya reactividad se ve favorecida por una elevación de temperatura.

**[0045]** En lo que sigue de la descripción, el término «cemento» designará un polvo adaptado para mezclarse con agua con el fin de formar una composición de cemento susceptible de endurecerse para formar un material final duro.

35

**[0046]** El término «composición de cemento» designará la mezcla del cemento con agua y en su caso con otros compuestos adicionales.

40

**[0047]** Finalmente, como se explicará bien a continuación, la «reactividad» o las «propiedades reactivas» del cemento que caracterizan la aptitud de este cemento de reaccionar con agua.

**[0048]** Desde un punto de vista químico, el cemento de aluminatos de calcio según la invención comprende al menos un aluminato de calcio, es decir, un compuesto que comprende a la vez óxido de calcio y óxido de aluminio.

45

**[0049]** Más en concreto, en este caso, el aluminato de calcio del cemento según la invención comprende óxido de calcio denominado normalmente cal CaO, óxido de aluminio denominado normalmente alúmina  $Al_2O_3$  y dióxido de silicio denominado normalmente  $SiO_2$ .

50

**[0050]** Con el fin de simplificar las notaciones, como hacen clásicamente las cementeras en sus notaciones, en los sucesivos abreviaremos la cal CaO por la letra C, la alúmina  $Al_2O_3$  por la letra A y la sílice  $SiO_2$  por la letra S.

**[0051]** Estos tres compuestos, es decir, la cal C, la alúmina A y la sílice S, constituyen los compuestos mayoritarios presentes en el aluminato de calcio según la invención.

55

**[0052]** El aluminato de calcio según la invención puede comprender también, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio: - del 0 % al 5 % de un óxido de hierro  $Fe_2O_3$  (abreviado como F según la notación de las cementeras),

60

- del 0 % al 5 % de un óxido de titanio  $TiO_2$  (abreviado como T según la notación de las cementeras),
- del 0 % al 5 % de un óxido de azufre  $SO_3$  (abreviado como \$ según la notación de las cementeras),
- del 0 % al 5 % de un óxido de magnesio  $MgO$  (abreviado como M según la notación de las cementeras),
- del 0 % al 2 % de compuestos alcalinos.

65

**[0053]** Estos otros compuestos son minoritarios en el aluminato de calcio del cemento según la invención. Constituyen impurezas que provienen generalmente de las materias primas usadas para la fabricación del aluminato de calcio.

5 **[0054]** Desde un punto de vista mineralógico, el cemento de aluminatos de calcio según la invención comprende una parte cristalina y una parte amorfa.

**[0055]** Estas partes cristalina y amorfa caracterizan el estado microscópico del cemento de aluminatos de calcio según la invención: la parte cristalina de este cemento de aluminato de calcio comprende átomos y/o moléculas  
10 ordenados según una geometría particular, en fases mineralógicas cristalizadas, mientras que la parte amorfa de este cemento de aluminatos de calcio comprende átomos y/o moléculas que están dispuestos de manera desordenada unos con respecto a los otros, es decir, sin un orden particular.

15 **[0056]** En este caso, el aluminato de calcio del cemento según la invención es principalmente cristalino.

**[0057]** Más en concreto, de forma ventajosa, en el cemento de aluminatos de calcio según la invención, la fracción de masa de dicha parte cristalina en dicho aluminato de calcio es superior o igual al 80 %.

20 **[0058]** Dicho de otro modo, la masa de la parte cristalina con respecto a la masa total del aluminato de calcio del cemento según la invención, es superior o igual al 80 %.

**[0059]** Así, en el cemento de aluminatos de calcio según la invención, la fracción de masa de la parte amorfa es inferior o igual al 20 %.

25 **[0060]** La parte cristalina presenta fases mineralógicas cristalizadas que permiten describir más específicamente el aluminato de calcio del cemento según la invención.

**[0061]** De hecho, la cantidad y la naturaleza de las fases mineralógicas cristalizadas presentes en el cemento según la invención dan cuenta de la composición química de dicho aluminato de calcio.

30 **[0062]** En lo que sigue de la descripción, estas «fases mineralógicas cristalizadas» se denominarán a veces «fases mineralógicas».

**[0063]** En este caso en particular, las fases mineralógicas cristalizadas describen a la vez la estructura a escala atómica y la composición química del aluminato de calcio, en la medida en que en ellas intervienen varios compuestos diferentes.

**[0064]** En particular, en este caso, en las fases mineralógicas del aluminato de calcio del cemento según la invención intervienen la cal C, la alúmina A y la sílice S.

40 **[0065]** De forma general, las fases mineralógicas cristalizadas de los aluminatos de calcio son numerosas. Entre ellas se cuentan:

• fases que solo incluyen cal C y alúmina A, tales como:

- 45
- la fase de aluminato de monocalcio  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  denotada por CA, cuya malla cristalina incluye una molécula de cal C por una molécula de alúmina A,
  - la fase de dialuminato de calcio  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  denotada por CA2, cuya malla cristalina incluye una molécula de cal C por dos moléculas de alúmina A,
  - 50 - la fase de hexaaluminato de calcio denotada por CA6, cuya malla cristalina incluye una molécula de cal C por seis moléculas de alúmina A,
  - la fase de aluminato tricálcico denotada por C3A, cuya malla cristalina incluye tres moléculas de cal C por una molécula de alúmina A,
  - la fase de heptaaluminato de dodecacalcio denotada por C12A7, cuya malla cristalina incluye dos moléculas de  
55 cal C por siete moléculas de alúmina A;

• fases que solo incluyen cal C y sílice S, tales como:

- 60
- la fase de silicato monocálcico denotada por CS, cuya malla cristalina incluye una molécula de cal C por una molécula de sílice S;
  - la fase de silicato bicálcico denotada por C2S, cuya malla cristalina incluye dos moléculas de cal C por una molécula de sílice S,
  - la fase de silicato tricálcico denotada por C3S, cuya malla cristalina incluye tres moléculas de cal C por una molécula de sílice S;
  - 65 - la fase de bisilicato tricálcico denotada por C3S2, cuya malla cristalina incluye tres moléculas de cal C por dos

moléculas de sílice S;

• fases que solo incluyen de la alúmina A y de la sílice S, tales como:

- 5 - la fase de bisilicato de trialuminato denotada por A3S2, cuya malla cristalina incluye tres moléculas de alúmina A por dos moléculas de sílice S;

• fases que incluyen a la vez cal C, alúmina A y sílice S, tales como:

- 10 - la fase de silicato de alúmina bicálcico denotada por C2AS, cuya malla cristalina incluye dos moléculas de cal C por una molécula de alúmina A y una molécula de sílice S,  
 - la fase de bisilicato de alúmina monocálcico denotada por CAS2, cuya malla cristalina incluye una molécula de cal C por una molécula de alúmina A y dos moléculas de sílice S; de manera que esta lista no es exhaustiva.

- 15 **[0066]** Estas fases mineralógicas se eligen generalmente en función de las propiedades que procuran al cemento de aluminatos de calcio, especialmente en términos de reactividad y de propiedad mecánica del material final endurecido.

- 20 **[0067]** Es habitual representar gráficamente en un diagrama ternario las diferentes fases mineralógicas que puede adoptar un aluminato de calcio en función de la proporción relativa de cada uno de los tres compuestos cal C, alúmina A y sílice S en dicho aluminato de calcio.

- 25 **[0068]** Se ha representado dicho diagrama ternario en la figura 1 que presenta algunas de las diferentes fases mineralógicas que pueden coexistir en un aluminato de calcio, en función de la proporción en masa de cal C, alúmina A y sílice S contenida en dicho aluminato de calcio.

- 30 **[0069]** En este diagrama, se puede leer la fracción de masa de cal C contenida en el aluminato de calcio en el lado del triángulo situado entre los vértices A y C, la fracción de masa que designa la masa de cal C contenida en el aluminato de calcio con respecto a la masa total de cal C, de alúmina A y de sílice S contenida en dicho aluminato de calcio.

**[0070]** Esta fracción de masa de cal C se encuentra en el interior del diagrama ternario a lo largo de una recta paralela al lado del triángulo opuesto al vértice C.

- 35 **[0071]** Análogamente, se puede leer la fracción de masa de alúmina A contenida en el aluminato de calcio en el lado del triángulo situado entre los vértices S y A, y esta fracción de masa de alúmina A se encuentra en el interior del diagrama ternario a lo largo de la recta paralela al lado del triángulo opuesto al vértice A.

- 40 **[0072]** Asimismo, la fracción de masa de sílice S contenida en el aluminato de calcio en el lado del triángulo situado entre los vértices C y S, y esta fracción de masa de sílice S se encuentra en el interior del diagrama ternario a lo largo de la recta paralela al lado del triángulo opuesto al vértice S.

- 45 **[0073]** Además, en este diagrama ternario, aparecen puntos particulares que representan fases mineralógicas puras. Dicho de otro modo, si la composición de la parte cristalina del aluminato de calcio corresponde exactamente a la fracción molar de cal C, de alúmina A y de sílice S de este punto particular, entonces dicha parte cristalina del aluminato de calcio comprende el 100 % de esta fase mineralógica cristalizada particular. Así sucede por ejemplo en el punto C2AS, o el punto CA o incluso los puntos CA2 o CA6.

- 50 **[0074]** En la práctica, es raro que el aluminato de calcio comprenda una sola fase pura, más en general comprende varias fases que coexisten.

**[0075]** En este caso, en el aluminato de calcio según la invención, las fases mineralógicas cristalizadas mayoritarias son las siguientes:

- 55 - la fase CA2, llamada primera fase mineralógica cristalizada,  
 - la fase C2AS, llamada segunda fase mineralógica cristalizada.

- 60 **[0076]** Más en particular, de forma notable, la fracción de masa del conjunto de dichas fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS en dicho aluminato de calcio es superior o igual al 80 %.

**[0077]** Dicho de otro modo, la masa acumulada de las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS representa al menos el 80 % de la masa total del aluminato de calcio del cemento de aluminatos de calcio según la invención.

- 65 **[0078]** Así, al contrario que los aluminatos de calcio descritos en el estado de la técnica, cuya fase mineralógica

mayoritaria es la fase CA, en este caso, la o las fases mineralógicas mayoritarias son las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS.

5 **[0079]** El 20 % restante del aluminato de calcio del cemento según la invención, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio, puede comprender fases mineralógicas minoritarias tales como:

- la fase CA, llamada tercera fase mineralógica cristalizada, y
- la fase CA6, llamada cuarta fase mineralógica cristalizada.

10 **[0080]** De hecho, como muestra el diagrama ternario de las figuras 1 y 2, estas fases mineralógicas tercera y cuarta CA, CA6 se encuentran en proximidad directa de las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS, de manera que, durante la fabricación del aluminato de calcio del cemento según la invención, es muy probable formar estas fases mineralógicas tercera y cuarta CA, CA6.

15 **[0081]** Preferentemente, la fracción de masa del conjunto de las fases mineralógicas tercera y cuarta cristalizadas CA, CA6 en dicho aluminato de calcio del cemento de aluminatos de calcio según la invención es inferior o igual al 20 %.

20 **[0082]** El 20 % restante del aluminato de calcio del cemento según la invención puede comprender también los compuestos minoritarios que constituyen las impurezas del aluminato de calcio según la invención indicadas anteriormente: óxido de hierro  $Fe_2O_3$  (F), óxido de titanio  $TiO_2$  (T), óxido de azufre  $SO_3$  (\$), óxido de magnesio MgO o compuestos alcalinos.

25 **[0083]** En particular, los compuestos minoritarios pueden formar de las fases mineralógicas con al menos uno de los compuestos mayoritarios del aluminato de calcio que son la alúmina A, la cal C y la sílice S.

**[0084]** En particular, el 20 % restante del aluminato de calcio del cemento de aluminatos de calcio según la invención puede comprender una fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$ que incluye cuatro óxidos de calcio CaO para tres óxidos de aluminio  $Al_2O_3$  y un óxido de azufre  $SO_3$ .

30

**[0085]** Esta fase mineralógica suplementaria C4A3\$ que presenta una malla cristalina que incluye cuatro moléculas de cal C por tres moléculas de alúmina A y una molécula de óxido de azufre \$ se denomina también ye'elimita.

35 **[0086]** El cemento de aluminatos de calcio según la invención puede así comprender del 0,5 % al 15 %, preferentemente del 0,5 % al 12 %, de esta fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio.

40 **[0087]** Ventajosamente, la fase minoritaria de ye'elimita tiene un efecto en la reactividad de la composición de cemento. En particular, cuanto más aumenta la proporción de fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$ en la composición de cemento, más se incrementa la viscosidad, a temperatura ambiente, de esta composición de cemento. Este efecto es todavía más pronunciado cuando aumenta la temperatura en torno la composición de cemento.

45 **[0088]** La fase minoritaria de ye'elimita tiene asimismo un efecto en la reactividad de la composición de cemento a temperatura elevada. En particular cuanto más aumenta la proporción de fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$ en la composición de cemento, más se prolonga el tiempo de fraguado a temperatura elevada.

50 **[0089]** En el marco de la fabricación de un cemento adaptado a una aplicación en la perforación de pozos petrolíferos, la elección de una composición de aluminato de calcio que comprende una proporción no nula de fase minoritaria de ye'elimita parece especialmente ventajosa. En particular, es apropiada una proporción comprendida entre el 3 y el 5 %, por ejemplo, igual al 3 %, el 4 % o el 5 % de la fase de ye'elimita C4A3\$.

**[0090]** Este 20 % restante comprende igualmente la parte amorfa del aluminato de calcio del cemento según la invención, si existe una.

55

**[0091]** En el diagrama ternario de las figuras 1 y 2, se encuentra una recta particular D que une los puntos particulares que representan las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS.

60 **[0092]** Si el aluminato de calcio del cemento según la invención pertenece a esta recta en particular D, mientras que comprende entre el 100 % de primera fase mineralógica CA2 y el 100 % de segunda fase mineralógica C2AS.

**[0093]** Dicho de otro modo, si el aluminato de calcio del cemento según la invención pertenece a esta recta en particular D, este aluminato de calcio es cristalino, y la fracción de masa del conjunto de dichas fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS en el aluminato de calcio del cemento según la invención es igual al 100 %.

65

**[0094]** Así, para que la fracción de masa del conjunto de dichas fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS en dicho aluminato de calcio sea superior o igual al 80 %, este aluminato de calcio debe estar situado en una zona Z cercana a esta recta en particular D.

5 **[0095]** Esta zona Z se representa gráficamente en las figuras 1 y 2. Los puntos v, w, x e y de las figuras que corresponden a las composiciones mineralógicas siguientes:

- el punto v comprende el 80 % de primera fase mineralógica CA2 y el 20 % de cuarta fase mineralógica CA6,
- el punto w comprende el 80 % de primera fase mineralógica CA2 y el 20 % de tercera fase mineralógica CA,
- 10 - el punto x comprende el 80 % de segunda fase mineralógica C2AS y el 20 % de tercera fase mineralógica CA, y
- el punto y comprende el 80 % de primera fase mineralógica C2AS y el 20 % de cuarta fase mineralógica CA6.

**[0096]** Así, la superficie del diagrama ternario delimitada por el contorno que une los puntos [v - CA2 - w - x - C2AS - y - v] corresponde a la zona Z en el interior de la cual la suma de las fases primera y segunda CA2, C2AS es superior o igual al 80 %.

**[0097]** Además, es posible encontrar la composición química de un aluminato de calcio conociendo su posición en el diagrama ternario.

20 **[0098]** Por ejemplo, la composición del punto Y del diagrama ternario de las figuras 1 y 2 es del 34,4 % de cal C, el 48,1 % de alúmina A y el 17,5 % de sílice S.

**[0099]** Así, según el mismo principio, los intervalos de composición química de cal C, de alúmina A y de sílice S de cualquier aluminato de calcio que pertenezca a la zona Z pueden determinarse también gráficamente en el diagrama ternario con ayuda de la figura 2.

**[0100]** Naturalmente, cuando están presentes compuestos minoritarios en el aluminato de calcio, todavía es posible situar este aluminato de calcio en el diagrama ternario determinando las proporciones relativas de cal C, de alúmina A y de sílice S con respecto a la masa total de cal C, alúmina A y sílice S comprendida en este aluminato de calcio.

**[0101]** Además, de manera sorprendente, las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS presentan una reactividad particular cuando están en presencia de agua.

35 **[0102]** De hecho, estas fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS son poco reactivas con el agua a temperatura ambiente. En otros términos, están adaptadas para reaccionar muy lentamente con el agua a temperatura ambiente.

**[0103]** En este caso se entiende que una fase mineralógica reacciona con el agua cuando es hidratada por el agua, y es posible caracterizar esta reactividad mediante una magnitud denominada «grado de hidratación» de la fase mineralógica.

**[0104]** El grado de hidratación expresa la capacidad de una fase mineralógica que será hidratada por el agua, es decir, con la que las moléculas que constituyen la malla cristalina de dicha fase mineralógica pasan en solución en el agua en forma de iones, dicho de otro modo, se trata de evaluar la aptitud de las uniones existentes entre las moléculas que constituyen la fase mineralógica que se romperán por la interacción con el agua.

**[0105]** No obstante, como se mostrará en los ejemplos, las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS están adaptadas para reaccionar eficazmente con el agua bajo el efecto de una elevación de temperatura.

50 **[0106]** Dicho de otro modo, el grado de hidratación de estas fases mineralógicas primera y segunda aumenta con la temperatura.

**[0107]** En particular, estas fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS están adaptadas para reaccionar con el agua de manera mucho más rápida que a temperatura ambiente cuando la temperatura de cura está comprendida entre 50 grados Celsius (°C) y 300 °C, preferentemente entre 80 °C y 280 °C.

**[0108]** Ventajosamente, es posible además ajustar la cantidad relativa de cada una de las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS comprendidas en el cemento de aluminatos de calcio según la invención para ajustar la reactividad del cemento de aluminatos de calcio según la invención a esta temperatura, a partir del grado de hidratación de las fases mineralógicas primera y segunda cristalizadas CA2, C2AS a una temperatura dada.

**[0109]** Al contrario que las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS, la tercera fase mineralógica CA es conocida por ser muy reactiva a temperatura ambiente cuando está en presencia de agua, motivo por el cual su fracción de masa en el aluminato de calcio del cemento según la invención se mantiene inferior o igual al 20 % de

manera que se conservan las características de larga trabajabilidad del cemento según la invención.

**[0110]** La cuarta fase mineralógica CA6 es, por su parte, completamente inerte con independencia de la temperatura a la que se somete, ambiente o elevada. Así, no se hidrata ni siquiera durante una elevación de temperatura.

**[0111]** En cambio, cuando está presente en el aluminato de calcio, contribuye significativamente al coste elevado de producción de dicho aluminato de calcio ya que contiene mucha alúmina que es la parte más cara de dicho aluminato de calcio. Por este motivo su fracción de masa en el aluminato de calcio del cemento según la invención se mantiene inferior o igual al 20 %.

**[0112]** Así, de forma muy ventajosa, el cemento según la invención que comprende pocas de estas fases tercera y cuarta CA, CA6 reacciona lentamente cuando se mezcla con agua a temperatura ambiente, sin tener necesidad de añadir retardador, y es ventajoso desde un punto de vista económico.

**[0113]** Por ejemplo, un cemento de aluminatos de calcio según la invención especialmente interesante comprende, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio:

- del 50 % al 60 % de primera fase mineralógica cristalizada CA2;
- del 26 % al 32 % de segunda fase mineralógica cristalizada C2AS;
- del 2,5 % al 3,5 % de tercera fase mineralógica cristalizada CA;
- del 0,5 % al 1,5 % de una quinta fase mineralógica cristalizada de ferro-aluminato tetracálcico C4AF;
- del 10 % al 15 % de fases mineralógicas cristalizadas suplementarias.

**[0114]** Así, esta composición según la invención presenta a la vez una mayoría de fases mineralógicas primera y segunda cristalizadas CA2, C2AS y una minoría de fases mineralógicas cristalizadas CA, CA6.

**[0115]** Más en concreto, un ejemplo de cemento de aluminato de calcio según la invención que puede plantearse comprende exactamente, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio:

- el 55 % de primera fase mineralógica cristalizada CA2;
- el 29 % de segunda fase mineralógica cristalizada C2AS;
- el 3 % de tercera fase mineralógica cristalizada CA;
- el 1 % de una quinta fase mineralógica cristalizada de ferro-aluminato tetracálcico C4AF;
- el 12 % de fases mineralógicas cristalizadas suplementarias.

**[0116]** Las fases mineralógicas cristalizadas suplementarias comprenden en particular por ejemplo la fase de ye'elimita C4A3\$. Este ejemplo de cemento de aluminato de calcio según la invención comprende, por ejemplo, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio, entre el 0,5 y el 12 % de esta fase de ye'elimita C4A3\$.

**[0117]** Más en concreto, en el ejemplo ofrecido anteriormente, el cemento de aluminatos de calcio comprende por ejemplo el 4 % de esta fase de ye'elimita, comprendido en el 12 % de fases mineralógicas cristalizadas suplementarias.

**[0118]** En el diagrama de la figura 2, se encuentra esta composición particular al punto I. Es muy cercana a la recta particular D y parece incluso pertenecer a esta recta particular D en la figura 2.

**[0119]** Además, para fabricar el cemento de aluminatos de calcio según la invención, un operador cotritura, es decir, mezcla y tritura en una sola operación, bauxita y áridos hasta obtener un polvo que comprende partículas cuyo diámetro máximo es inferior o igual a 100 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ).

**[0120]** La operación de cotrituración puede realizarse por medio de un triturador de bolas o cualquier otro triturador conocido para el experto en la materia.

**[0121]** El polvo obtenido como resultado de esta operación de cotrituración se granula a continuación con agua, es decir, las finas partículas de polvo se aglomeran con agua para formar gránulos de diámetro superior al del polvo.

**[0122]** A continuación, estos gránulos se introducen en un crisol de alúmina que a su vez se introduce en un horno eléctrico. El horno eléctrico que contiene el crisol se lleva a una temperatura de 1.400 °C según una rampa de temperatura de 600 °C por hora. Cuando el horno eléctrico ha alcanzado 1.400 °C, se aplica un intervalo de cocción de 6 horas.

**[0123]** En salida del horno eléctrico, los gránulos de aluminato de calcio se Trituran finamente de manera que forman el polvo que constituye el cemento de aluminatos de calcio según la invención.

**[0124]** De forma ventajosa, el polvo de cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta una superficie específica Blaine medida según la norma NF-EN-196-6, comprendida entre 2.200 centímetros cuadrados por gramo y 4.500 centímetros cuadrados por gramo.

5

**[0125]** Preferentemente, la superficie específica Blaine del cemento de aluminatos de calcio según la invención está comprendida entre 2.900 y 3.900 centímetros cuadrados por gramo.

**[0126]** Cuanto más elevada es la superficie Blaine, más finos son los granos que constituyen el polvo.

10

**[0127]** Además, ventajosamente, el cemento según la invención que presenta dicha superficie específica Blaine se adapta durante su mezcla con agua, para tener una superficie de contacto óptima con esta agua.

**[0128]** Además, el cemento según la invención que presenta esta superficie específica Blaine se adapta para mezclarse de forma homogénea con una gran cantidad de agua, es decir, el cemento se adapta para ser dispersado en una gran cantidad de agua de forma equivalente en cualquier punto de la mezcla.

15

**[0129]** Dicho de otro modo, incluso en presencia de una cantidad importante de agua, el cemento según la invención no exuda.

20

**[0130]** El cemento de aluminatos de calcio según la invención puede ser mezclado con agua para formar una composición de cemento.

**[0131]** Más en concreto, la composición de cemento según la invención puede comprender otros compuestos que el cemento de aluminatos de calcio según la invención, tales como:

25

- adiciones al cemento elegidas entre: cenizas volantes y/o escorias granuladas siderúrgicas y/o una harina de sílice y/o humo de sílice y/o metacaolín,

30 - granulados de diámetros mayores o menores elegidos entre: cuarzo y/o áridos finos y/o arena, y

- adyuvantes de cualquier clase conocidos por el experto en la materia, por ejemplo, fluidificantes o retardadores de fraguado.

**[0132]** Estas listas de otros compuestos comprendidos en su caso en la composición de cemento no son limitativas.

35

**[0133]** Las cenizas volantes corresponden a las cenizas obtenidas durante la combustión a altas presiones y temperaturas del carbón pulverizado.

40

**[0134]** En particular se pueden añadir cenizas volantes muy finas llamadas cenizas volantes pulverizadas (denominadas «pulverized fuel ash» en inglés) o cenizas volantes de dimensiones mayores (denominadas «Furnace Bottom Ash» en inglés). Los productos comerciales EN4750"N" fly ash® de la empresa Scotash, o class F bottom ash® de la empresa FlyAshDirect son ejemplos de las mismas.

45

**[0135]** La tabla 1 mostrada a continuación indica las principales características fisicoquímicas de estas cenizas volantes.

Tabla 1

Cenizas volantes	EN450"N" fly ash	Class F bottom ash
Empresa	Scotash	FlyAshDirect
Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	3.110	2.000
d50(μm)	14,0	23,1
Densidad	2,27	2,49
LOI 1.000 °C (%)	4,8	na

50

**[0136]** La línea LOI, que significa «Loss of Ignition» en inglés, o pérdida a la ignición, agrupa en este caso elementos volátiles.

**[0137]** Las escorias granuladas siderúrgicas provienen de la capa superficial que se forma durante la fusión del

55

hierro en los altos hornos, estando dicha capa superficial separada del hierro en fusión y enfriada a continuación en forma de gránulos para formar dichas escorias.

[0138] El producto comercial Slag® de la empresa Ecocem es un ejemplo de las mismas.

5

[0139] La tabla 2 mostrada a continuación indica las principales características fisicoquímicas de estas escorias.

Tabla 2

Escorias	Slag
<b>Empresa</b>	Ecocem
<b>Superficie específica Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	4.500
<b>d50(μm)</b>	12,7
<b>Densidad</b>	2,93

10

[0140] El humo de sílice es un material puzolánico que comprende sílice amorfa. Se trata generalmente de un producto secundario de la producción de aleaciones de silicio y/o de ferrosilicio en los hornos de arco eléctrico. Puede adoptar aspectos diferentes: en particular se puede encontrar en forma de polvo muy fino, o de gránulos duros de algunos milímetros de diámetro.

15

[0141] Los productos comerciales 971U® de la empresa Elkem y Dray Powder S® de la empresa Norchem en son ejemplos del mismo.

20

[0142] La tabla 3 mostrada a continuación indica las principales características fisicoquímicas de estos humos de sílice.

Tabla 3

Sílice ahumada	971U	Dry Powder S
<b>Empresa</b>	Elkem	Norchem
<b>Superficie específica Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	16.400	1.640
<b>d50(μm)</b>	10,3	~560
<b>Densidad</b>	2,24	2,29

25

[0143] El metacaolín es un silicato de aluminio anhidro y débilmente cristalino producido por deshidroxilación del caolín a altas temperaturas.

[0144] El producto comercial Metasial V800® de la empresa Soka (Société Caolinière Armoricaine) es un ejemplo del mismo.

30

[0145] La tabla 4 mostrada a continuación indica las principales características fisicoquímicas de este metacaolín.

Tabla 4

Metacaolín	Metasial V800
<b>Empresa</b>	Soka
<b>Superficie específica Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	14.100
<b>d50(μm)</b>	4,0
<b>Densidad</b>	2,75

35

[0146] En la práctica, la composición de cemento puede comprender, por ejemplo:

- del 0 % al 50 % de adiciones al cemento, en masa con respecto a la masa en seco de la composición de cemento,

y/o

- del 50 % al 100 % de cemento de aluminatos de calcio según la invención, en masa con respecto a la masa en seco de la composición de cemento;

5 de manera que la masa en seco de la composición de cemento corresponde a la masa total del conjunto de los compuestos comprendidos en dicha composición de cemento excepto el agua.

**[0147]** Así, la composición de cemento puede comprender por ejemplo el 0 %, el 5 %, el 10 %, el 15 %, el 20 %, el 25 %, el 30 %, el 35 %, el 40 %, el 45 % o el 50 % de adiciones al cemento, en masa con respecto a la masa en seco de la composición de cemento, y/o el 50 %, el 55 %, el 60 %, el 65 %, el 70 %, el 75 %, el 80 %, el 85 %, el 90 %, el 95 % o el 100 % de cemento de aluminatos de calcio según la invención, en masa con respecto a la masa en seco de la composición de cemento.

**[0148]** Con independencia de cuáles sean los compuestos comprendidos en la composición de cemento, el cemento de aluminatos de calcio presente reacciona con el agua, es decir, se produce una reacción química, denominada normalmente «hidratación», entre el cemento de aluminatos de calcio y el agua, en el curso de la cual las moléculas que constituyen las partes cristalina y/o amorfa del cemento según la invención son hidratadas por el agua, es decir, pasan a una solución en agua en forma de iones.

**[0149]** De forma clásica, debido a esta reacción química, la consistencia de la composición de cemento formada por la mezcla entre el agua y el cemento según la invención es susceptible de evolucionar en el curso del tiempo.

**[0150]** Más en concreto, se pueden reseñar tres fases de evolución de dicha composición de cemento, constituyendo estas tres fases el «endurecimiento global» de la composición de cemento:

25 - una primera fase, llamada fase de espesamiento, en el curso de la cual la viscosidad de la composición de cemento aumenta lentamente, sin impedir su implementación;

- una segunda fase, llamada fase de fraguado o fase de fraguado hidráulico, en el curso de la cual la composición de cemento se endurece rápidamente; y,

30 - una tercera fase, llamada fase de endurecimiento final, en el curso de la cual la composición de cemento sigue endureciéndose más lentamente.

**[0151]** La duración de la fase de espesamiento puede variar de un cemento a otro en la medida en que depende mucho de la reactividad del cemento usado.

35 **[0152]** El tiempo abierto corresponde globalmente a la duración de esta fase de espesamiento. En general es del orden de varias horas.

**[0153]** En la práctica, la duración de la fase de espesamiento puede variar de varios minutos a varias horas en función de la aplicación contemplada, del cemento y de los adyuvantes añadidos en su caso.

**[0154]** En el caso de una aplicación en los pozos de perforaciones petrolíferas, la fase de espesamiento dura generalmente unas horas.

45 **[0155]** La duración de la fase de espesamiento depende también de parámetros exteriores tales como la presión, la temperatura y la proporción relativa entre el agua y el cemento.

**[0156]** Durante la fase de fraguado hidráulico, la composición de cemento pasa rápidamente de un estado líquido a un estado sólido, estando estos estados definidos en el sentido mecánico en el sentido mecánico del término, es decir, que el estado líquido es un estado en el que la composición de cemento se deforma de manera irreversible cuando se somete a una deformación, mientras que el estado sólido es un estado en el que la composición de cemento puede deformarse elásticamente cuando se somete a una deformación.

**[0157]** En la práctica, se considera que la composición de cemento ha alcanzado su estado sólido cuando, sometida al ensayo de Vicat según la norma ASTM C91 descrita más adelante en la parte de ejemplo, la aguja de Vicat es incapaz de atravesar completamente la composición de cemento. Por el contrario, se considera que la composición de cemento está en su estado líquido cuando, sometida a este mismo ensayo de Vicat, la aguja de Vicat atraviesa completamente la composición de cemento.

60 **[0158]** Así, al final de la fase de fraguado hidráulico, la composición de cemento presenta ya un aspecto endurecido, de manera que puede considerarse un material final endurecido. Sin embargo, sigue endureciéndose durante la fase de endurecimiento final.

**[0159]** En la práctica, en este caso, la invención propone un uso del cemento de aluminatos de calcio según la invención, en virtud del cual

- a) se prepara una composición de cemento mezclando dicho cemento de aluminatos de calcio con agua,  
b) se coloca en su lugar dicha composición de cemento,  
c) se calienta dicha composición de cemento a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C,  
5 preferentemente entre 80 °C y 280 °C, de manera que se favorezca el fraguado de la composición de cemento.

**[0160]** En la etapa a), un usuario forma la composición de cemento mezclando el cemento de aluminatos de calcio con todos dichos otros compuestos comprendidos en su caso en la composición de cemento, y con el agua.

- 10 **[0161]** Inicialmente, es decir, en el momento en que se mezclan el agua, el cemento y en su caso dichos otros compuestos, la consistencia de la composición de cemento formada es más o menos fluida en función de la masa de agua que contiene con respecto a la masa total de dicha composición de cemento.

- [0162]** La cantidad de agua añadida al cemento según la invención y a dichos posibles otros compuestos  
15 dependen principalmente de la aplicación a la que está destinada la composición de cemento.

**[0163]** Por ejemplo, un usuario puede elegir obtener una composición de cemento en forma de una pasta bastante poco fluida.

- 20 **[0164]** Según un uso particular del cemento de aluminatos de calcio según la invención, en la etapa a), el usuario puede formar una suspensión acuosa de cemento.

- [0165]** Más en concreto, en el caso en que la composición de cemento es una suspensión acuosa exclusivamente formada por agua y el cemento según la invención, la fracción de masa del agua en dicha suspensión  
25 acuosa está comprendida entre el 15 % y el 45 %.

- [0166]** La fracción de masa del agua en esta suspensión acuosa, comprendida entre el 15 % y el 45 %, vuelve a una proporción agua/cemento comprendida entre el 20 % y el 70 %, siendo dicha proporción la relación entre la masa de agua y la masa de cemento en seco que forma la suspensión acuosa.  
30

- [0167]** En el caso en que la composición de cemento es una suspensión acuosa y comprende agua, el cemento de aluminatos de calcio según la invención y adiciones al cemento, la fracción de masa del agua en dicha suspensión acuosa está comprendida entre el 20 % y el 60 %, por ejemplo, igual al 29 %, el 31 %, el 33 %, el 37 %, el 52 % o el 55 %.  
35

- [0168]** La fracción de masa del agua en esta suspensión acuosa, comprendida entre el 20 % y el 60 %, vuelve a una proporción de proporción agua/compuestos en seco comprendida entre el 25 % y el 150 %, siendo dicha proporción la relación entre la masa de agua y la masa en seco de composición de cemento, que comprende el cemento y las adiciones al cemento. Por ejemplo, la relación agua/compuestos en seco de la suspensión acuosa es  
40 igual al 41 %, el 48 %, el 60 %, el 80 %, el 110 % o el 120 %.

- [0169]** Estas consideraciones generales son conocidas por el experto en la materia y en lo sucesivo no se detallará la proporción de agua para añadir al cemento  
45 y a los posibles otros compuestos con el fin de obtener una composición de cemento cuya consistencia está adaptada a cada tipo de aplicación.

- [0170]** En la etapa b), mientras la composición de cemento está en la fase de espesamiento, el usuario puede colocar en su lugar la composición de cemento.  
50

**[0171]** Por ejemplo, si la composición de cemento se presenta en forma de una suspensión acuosa, el usuario puede verter la composición de cemento en una hendidura.

- [0172]** En particular, según el uso particular del cemento de aluminatos de calcio según la invención en forma de suspensión acuosa, en la etapa b), dicha suspensión acuosa es inyectada en un pozo de perforación petrolífera.  
55

- [0173]** Esta inyección se lleva a cabo por medio de una o de varias bombas que impulsan la suspensión acuosa en un cuerpo tubular hasta el fondo del pozo de perforación. Una vez alcanzado el fondo del pozo de perforación, esta suspensión puede volver a ascender de forma natural hacia la superficie, entre la pared rocosa y el cuerpo tubular.  
60

**[0174]** Cuando la composición de cemento se encuentra en forma de una pasta, el usuario puede conformarla de tal manera que se prefabriquen objetos de tipo viga o losa.

- [0175]** En la etapa c), la activación de la fase de fraguado hidráulico de la composición de cemento se ve favorecida por un calentamiento de la composición de cemento a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C,  
65

preferentemente entre 80 °C y 280 °C.

**[0176]** Más en concreto, este calentamiento de la composición de cemento puede ser voluntario o inducido.

5 **[0177]** Así, en la práctica, según el uso particular de la composición de cemento en forma de suspensión acuosa para los pozos de perforación petrolífera, esta suspensión acuosa de cemento se calienta naturalmente entre 50 °C y 300 °C por la roca del entorno, después de su ascenso hacia la superficie.

10 **[0178]** Por ejemplo, a una profundidad situada entre 3.000 m y 5.000 m bajo la superficie, la temperatura está comprendida generalmente entre 120 °C y 180 °C, y se produce entonces el calentamiento de la composición de cemento.

15 **[0179]** Así, ventajosamente, según el uso particular del cemento de aluminatos de calcio según la invención, la suspensión acuosa presenta una trabajabilidad satisfactoria a temperatura ambiente, es decir, que su viscosidad a temperatura ambiente es suficientemente baja para permitir su inyección por medio de bombas, y el endurecimiento de dicha suspensión acuosa se produce después de su inyección en el pozo, cuando la temperatura ambiental se eleva.

20 **[0180]** De forma ventajosa, no hay necesidad de añadir retardador a la suspensión acuosa así formada.

**[0181]** El usuario puede elegir también activar el fenómeno de fraguado hidráulico de la composición de cemento según la invención calentando dicha composición de cemento a una temperatura elegida entre 50 °C y 300 °C. Se trata así de un calentamiento voluntario.

25 **[0182]** Ventajosamente, el usuario puede elegir así el momento en el cual se activa la fase de fraguado hidráulico, eligiendo en el momento en el cual se calienta la composición de cemento.

**[0183]** Con independencia de que el calentamiento sea voluntario o inducido, la fase de espesamiento, que corresponde globalmente al tiempo abierto, se consigue en el momento de este calentamiento.

30

#### Ejemplos

**[0184]** En la parte que se ofrece a continuación se han implementado ejemplos para evaluar las propiedades del cemento de aluminatos de calcio según la invención y para compararlos con los de otros cementos existentes.

35

**[0185]** Para ello, se han formado diferentes composiciones de cemento a partir de diferentes cementos de aluminatos de calcio, entre ellos el cemento según la invención, y estas composiciones de cemento se han caracterizado con ayuda de varias pruebas.

40 **[0186]** Dos aspectos principales permiten caracterizar una composición de cemento: su trabajabilidad que se expresa en el tiempo abierto durante el que la composición de cemento presenta una viscosidad adaptada a su uso, y su cinética de endurecimiento.

45 **[0187]** La cinética de endurecimiento refleja a la vez la velocidad de espesamiento de la composición de cemento, el instante a partir del cual se inicia su fraguado hidráulico y la resistencia mecánica alcanzada por el material final endurecido obtenido a partir de la composición de cemento después de que haya reaccionado con el agua añadida disponible, en caso de que se desee en función de la aplicación.

50 **[0188]** Las características de trabajabilidad y de cinética de endurecimiento pueden cuantificarse de diferentes maneras, por diferentes métodos de ensayo y en función de diferentes normas. Así, estas características de trabajabilidad y de cinética de endurecimiento pueden cuantificarse por diferentes tiempos característicos medidos, por ejemplo, un tiempo de gel, un tiempo de fraguado inicial o un tiempo de espesamiento, tal como se definen a continuación.

55 **[0189]** Naturalmente, en función de los usos pretendidos para las composiciones de cemento, la trabajabilidad y la cinética de endurecimiento buscadas pueden variar.

#### I. Ensayos preliminares

##### 60 1/ Cementos comparados

**[0190]** En la práctica, en este caso, se ha usado un primer, un segundo y un tercer cemento de aluminatos de calcio (Cemento1, Cemento2, Cemento3) para formar diferentes composiciones de cemento cuyas propiedades se han comparado.

65

**[0191]** Más en concreto, los cementos primero y segundo (Cemento1, Cemento2) son cementos de aluminatos de calcio de la técnica anterior conocidos por las denominaciones comerciales de Ciment fondu® y SECAR®71.

**[0192]** El tercer cemento (Cemento3) es un cemento de aluminatos de calcio según la invención.

5

**[0193]** Se obtiene de acuerdo con el procedimiento industrial descrito anteriormente, cotriturando el 63,5 % de bauxita y el 36,5 % de áridos, en masa con respecto a la masa total de los materiales cotriturados.

**[0194]** La tabla «Composición» mostrada a continuación presenta la composición química medida de este tercer cemento según la invención Cemento3, así como la composición química de las materias primas usadas para obtenerlo (Bauxita y Áridos). Estas composiciones se proporcionan en porcentaje en masa (%), es decir, que indican la masa de compuesto con respecto a la masa total en seco de cemento o de la materia prima usada.

Tabla «Composición»

	<b>Cemento3</b>	<b>Bauxita</b>	<b>Áridos</b>
<b>SiO2 (%)</b>	7,02	7,67	0,30
<b>Al2O3 (%)</b>	58,90	77,59	0,20
<b>Fe2O3 (%)</b>	2,85	2,30	0,08
<b>CaO (%)</b>	26,62	3,69	55,52
<b>MgO (%)</b>	0,52	0,39	0,28
<b>SO3 (%)</b>	0,20	0,16	0,03
<b>K2O (%)</b>	0,55	0,91	0,02
<b>Na2O (%)</b>	0,07	0,16	0,00
<b>TiO2 (%)</b>	2,78	3,72	0,00
<b>P2O5 (%)</b>	0,17	0,15	0,00
<b>Mn2O3 (%)</b>	0,01	0,02	0,00
<b>Cr2O3 (%)</b>	0,03	0,08	0,00
<b>LOI (%)</b>	0,28	2,78	43,54

15

**[0195]** La línea LOI, es decir, Loss of Ignition, o pérdida a la ignición, agrupa en este caso los elementos volátiles tales como la humedad residual en el caso de la bauxita o el dióxido de carbono CO2 en el caso de los áridos.

**[0196]** La tabla 5 mostrada a continuación proporciona las fases mineralógicas contenidas en estos cementos primero, segundo y tercero (Cemento1, Cemento2, Cemento3). Las fases mineralógicas se han medido mediante una técnica conocida de difracción de rayos X (abreviada a menudo como DRX).

Tabla 5:

	<b>CA</b>	<b>CA2</b>	<b>C2AS</b>	<b>C2S</b>	<b>Ferritas</b>	<b>Otros</b>
<b>Cemento 1</b>	55 %	na	3 %	9 %	11 %	22 %
<b>Cemento 2</b>	60 %	40 %	na	na	na	na
<b>Cemento 3</b>	3 %	55 %	29 %	na	1 %	12 %

25

**[0197]** La notación *na* significa que el cemento no comprende la fase mineralógica correspondiente o que estas fases están presentes en cantidades muy bajas no medidas.

**[0198]** La fase mineralógica Ferritas comprende esencialmente la fase mineralógica de Ferro-aluminato tetracálcico C4AF, denominada en lo sucesivo sexta fase mineralógica cristalizada. La malla cristalina de esta sexta fase mineralógica cristalizada comprende cuatro moléculas de cal C por una molécula de alúmina A y un óxido de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, abreviado como por la letra F.

30

**[0199]** La columna «otros» agrupa las impurezas comprendidas en estos cementos, es decir, al menos uno de los compuestos siguientes: óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , óxido de titanio  $TiO_2$ , óxido de azufre  $SO_3$ , óxido de magnesio  $MgO$  y compuestos alcalinos.

5 **[0200]** En particular, la columna «Otros» del cemento Cemento1 de la técnica anterior comprende las fases mineralógicas CA6 y C4A3\$. Más en concreto, el cemento Cemento1 comprende el 0 % de fase CA6 y aproximadamente el 0,7 % de C4A3\$, en masa con respecto a la masa total del conjunto de las fases contenidas en dicho Cemento1.

10 **[0201]** El cemento Cemento3 comprende el 3 % de fase CA6 y el 4 % de fase C4A3\$, en masa con respecto a la masa total del conjunto de las fases mineralógicas contenidas en dicho Cemento3.

**[0202]** Teniendo en cuenta la fabricación industrial de este tercer cemento de aluminato de calcio según la invención, la proporción de las fases mineralógicas que comprende puede variar ligeramente de una campaña de fabricación a otra.

**[0203]** Así, otro cemento según la invención Cemento3bis que presenta las proporciones de fases mineralógicas descritas en la tabla 6 se ha obtenido igualmente en condiciones similares a las condiciones de obtención del tercer cemento según la invención Cemento3.

20

Tabla 6

<b>CA2 (%)*</b>	<b>59,2</b>
<b>C2AS (%)*</b>	<b>22,5</b>
CT orto. (%)	4,6
CA6 (%)	5,4
CA (%)	0,9
Espinela MA (%)	1,2
<b>C4A3S\$ (%)</b>	<b>4,2</b>
C4AF (%)	0,6
Hierro espinela (%)	0,7
Alu $\alpha$ (%)	0,5
C12A7 (%)	0,0
MgO (%)	0,2
CaO (%)	0,2

**[0204]** Este otro cemento de aluminato de calcio según la invención, comprende así el 72,5 % de fase mineralógica CA2 y el 27,5 % de fase mineralógica C2AS, en masa con respecto a las únicas dos fases mineralógicas CA2, C2AS.

**[0205]** Se ha usado asimismo un cemento de referencia (CementoRef) en comparación de los cementos primero, segundo y tercero de aluminatos de calcio Cemento1, Cemento2, Cemento3.

30

**[0206]** Este cemento de referencia CementoRef es un cemento Portland de clase G conocido clásicamente por el experto en la materia y usado a menudo en aplicaciones de tipo perforación petrolífera.

**[0207]** El cemento de referencia CementoRef presenta una superficie específica Blaine del orden de 3.010  $cm^2/g$ .

35

## 2/ Tiempo de espesamiento

**[0208]** Una primera prueba que permitió caracterizar los cementos estudiados consistió en medir el tiempo de espesamiento de diferentes composiciones de cemento obtenidas mezclando estos cementos con agua.

40

**[0209]** El tiempo de espesamiento es un dato que permite apreciar la trabajabilidad de la composición de cemento, en particular cuando se presenta en forma de una suspensión acuosa.

**[0210]** En el sentido en que se entiende en este caso, el tiempo de espesamiento es una estimación de la duración al cabo de la cual la composición de cemento no puede ser ya bombeada. Dicho de otro modo, se trata de la duración al cabo de la cual una suspensión acuosa es demasiado viscosa para poder ser desplazada por medio de una bomba.

**[0211]** Más en concreto, el tiempo de espesamiento corresponde a la duración que transcurre entre el momento en que el agua y el cemento se han mezclado para formar la composición de cemento en forma de suspensión acuosa, y el momento en que la consistencia, llamada consistencia Bearden (Bc), de la composición de cemento ha alcanzado un valor tal que esta composición de cemento no puede ser ya bombeada, de manera que la consistencia Bearden se expresa por medio de una magnitud sin unidad.

**[0212]** En este caso, la medida del tiempo de espesamiento se realiza según la norma ISO 10426-1, cláusula 10.3, obtenida del documento «*Petroleum and natural gas industries - Cement and materials for well cementing*», cuya primera parte NF-EN-ISO-10426-1 se titula «Parte 1 - Especificaciones» y se basa en la norma ISO 10426-1:2005, y el tiempo de espesamiento es tal que la composición de cemento ha alcanzado una consistencia Bearden de 100 Bc, a 23 °C, a presión atmosférica de 1 atmósfera (atm).

**[0213]** En la práctica, la medida de este tiempo de espesamiento se efectúa por ejemplo por medio de una pala de agitación adaptada para girar en la composición de cemento a la vez que mide un par. Este par medido permite apreciar la fuerza que la pala debe ejercer en la composición de cemento para poder girar. Este par está así relacionado con la consistencia Bearden de la composición de cemento.

**[0214]** La tabla 7 mostrada a continuación presenta diferentes composiciones de cemento que se formaron formadas a partir de los tres cementos de aluminatos de calcio Cemento1, Cemento2, Cemento3, y del cemento Portland CementoRef, así como el tiempo de espesamiento que se les asocia, a temperatura ambiente (23 °C).

**[0215]** En la práctica, estas composiciones de cemento se formaron a 23 °C, mezclando el cemento con la cantidad de agua apropiada (indicada en la tabla 7) durante 15 segundos en agitación a 4.000 revoluciones por minuto. A continuación, se efectuó una agitación suplementaria a 12.000 revoluciones por minuto durante 35 segundos.

**[0216]** En esta tabla 7, la proporción agua/cemento representa la masa de agua que se introdujo para formar la composición de cemento, con respecto a la masa de cemento en seco.

35 Tabla 7:

Nombre de la composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua/ cemento	Tiempo de espesamiento (horas: minutos)
Compo1	Cemento1	0,5	1: 21
Compo2	Cemento2	0,5	0: 48
Compo3	Cemento3	0,38	10 : 26
CompoRef	CementoRef	0,44	5: 38

**[0217]** En la tabla 7, se puede ver que las composiciones de cemento Compo1 y Compo2 formadas a partir de los cementos de aluminatos de calcio de la técnica anterior Cemento1 y Cemento2 presentan tiempos de espesamiento relativamente cortos (inferiores a 2 horas) a temperatura ambiente (23 °C). Si el usuario necesita un tiempo superior a estos tiempos de espesamiento para poder usar las composiciones de cemento que comprenden los dos cementos Cemento1 y Cemento2, deberá añadir retardadores de fraguado.

**[0218]** La composición de cemento CompoRef que comprende el CementoRef confirma que los cementos Portland presentan un tiempo de espesamiento medio (alrededor de 5 horas) a temperatura ambiente (23 °C). Por tal motivo estos cementos se usan a menudo en las aplicaciones que necesitan un tiempo de implementación bastante largo.

**[0219]** La composición de cemento Compo3 que comprende el cemento de aluminato de calcio según la invención Cemento3 presenta un tiempo de espesamiento superior a 10 horas, lo que ofrece la posibilidad al usuario de usar -por ejemplo, de transportar, verter, inyectar, bombear, etc.- esta composición de cemento Compo3 durante un tiempo prolongado, y sin tener que añadirle retardador.

**[0220]** Además, presenta un tiempo de espesamiento cerca de dos veces superior al de la composición de cemento CompoRef a temperatura ambiente (23 °C), de manera que comprende menos agua y por tanto debería ser más reactiva que la composición de cemento CompoRef.

**[0221]** El cemento según la invención Cemento3 presenta así una trabajabilidad muy grande sin adición de retardador de fraguado. De este modo, es conveniente especialmente para las aplicaciones que necesitan un tiempo abierto muy prolongado, y sin contaminación química relacionada con el uso de retardadores de fraguado.

5  
3/ Viscosidad

**[0222]** Una segunda prueba que ha permitido caracterizar los cementos estudiados consistió en medir la viscosidad de determinadas composiciones de cemento.

10  
3a. Viscosímetro Fann®35

**[0223]** La viscosidad permite apreciar la cinética de endurecimiento y la trabajabilidad de estas composiciones de cemento.

15  
**[0224]** Se trata en este caso de medir la reología de las composiciones de cemento, es decir, su aptitud para fluir y/o deformarse.

**[0225]** En el sentido en que se entiende en este caso, la medida de la viscosidad se realiza según la norma ISO 10426-2, cláusula 12. Esta norma proviene de la segunda parte del documento «Petroleum and natural gas industries - Cement and materials for well cementing», estando dicha parte titulada «Part 2 - Testing of well cements» y basada en la publicación API RP 10B, 22ª edición, de diciembre 1997, anexo 1, de octubre 1999.

**[0226]** Más en concreto, la implementación de la prueba de viscosidad se realiza del modo siguiente: el cemento se mezcla en la cantidad elegida de agua para formar la composición de cemento (modo operativo detallado anteriormente), y después esta composición de cemento se coloca en un viscosímetro rotatorio de la marque FANN®, modelo 35.

**[0227]** El viscosímetro rotatorio FANN®35 se llama «de indicación directa». En la práctica, se sumergen dos cilindros coaxiales verticalmente en la composición de cemento. El cilindro –también denominado manguito- exterior es arrastrado en rotación por un motor a una velocidad elegida por el operador. El manguito interior está unido al bastidor por un muelle de torsión. La composición de cemento, puesta en movimiento por el cilindro exterior, ejerce un par sobre el manguito interior, y este par es proporcional al ángulo de torsión de dicho muelle.

35  
**[0228]** La lectura directa del ángulo de torsión del muelle (en grado) está relacionada con la limitación de cizalla (en Pascal) de la composición de cemento, que refleja la viscosidad de dicha composición de cemento. Esta medida se denomina comúnmente «medida FANN®35» (*FANN®35 reading*).

**[0229]** En la práctica, el cilindro exterior gira a una velocidad de rotación elegida por el operador con un potenciómetro, comprendida entre 3 y 300 revoluciones por minuto, y una retícula permite medir visualmente en un disco graduado el ángulo de rotación del muelle unido al manguito interior, siendo este ángulo de torsión proporcional al par generado por la composición de cemento en movimiento en el manguito interior.

**[0230]** Entonces es posible seguir la evolución del ángulo de torsión del muelle unido al manguito interior, en función de la velocidad de rotación del cilindro exterior.

**[0231]** Además, es posible probar puntualmente la composición de cemento para estimar su viscosidad directamente después de la mezcla entre el cemento y el agua (Viscosidad inicial V1), o después de un periodo de reposo de 10 minutos (Viscosidad V2), a una temperatura de 23 °C, de 50 °C o de 80 °C y a presión atmosférica de 1 atmósfera (atm) aproximadamente, para una velocidad de rotación del viscosímetro de 3 revoluciones por minuto (rpm).

**[0232]** En la práctica, como se indica anteriormente, los valores obtenidos son los del ángulo de torsión del muelle unido al manguito interior del viscosímetro Fann®35.

55  
**[0233]** La tabla 8 mostrada a continuación presenta las diferentes composiciones de cemento probadas y proporciona valores del ángulo de torsión del manguito interior representativos de su viscosidad respectiva V1 y V2 a 23 °C, la tabla 9 presenta composiciones de cemento similares y valores del ángulo de torsión del manguito interior representativos de su viscosidad a 50 °C, y la tabla 10 presenta las mismas composiciones de cemento que las de la tabla 9 y los valores del ángulo de torsión del manguito interior representativos de sus viscosidades a 80 °C.

**[0234]** En estas tres tablas 8, 9 y 10, las composiciones de cemento probadas dependen a la vez del cemento usado, de la superficie específica Blaine elegida para el cemento y de la proporción agua/cemento elegida.

65  
**[0235]** Los valores indicados para las viscosidades V1 y V2 son en este caso los valores del ángulo de torsión

medidos.

Tabla 8

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua/cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	Viscosidad inicial V1	Viscosidad V2
Compo5	Cemento2	0,41	4.000	14	>300
Compo6	Cemento3	0,41	2.200	6	21
Compo7	Cemento3	0,41	3.080	10	37
Compo8	Cemento3	0,41	3.470	13	38
Compo9	Cemento3	0,41	3.700	14	36
Compo10	Cemento3	0,41	4.100	18	58

5 [0236] Así, la composición de cemento Compo5 que comprende el cemento de aluminato de calcio de la técnica anterior Cemento2 presenta una viscosidad inicial V1 aceptable para poder ser manipulada, es decir, para una colocación en su lugar por ejemplo por bombeo, pero su viscosidad después de 10 minutos es la de una composición de cemento gelificada. En consecuencia, cuando la composición de cemento Compo5 se deja inmóvil durante  
10 desplazar dicha composición de cemento por medio de bombas, que correrían el riesgo de resultar dañadas en el re arranque después de una parada temporal.

[0237] Por el contrario, las composiciones de cemento según la invención Compo6 a Compo10 son especialmente ventajosas en la medida en que sus viscosidades inicial V1 son bajas (inferiores a 20), lo que facilita  
15 su transporte por medio de bomba. Su viscosidad V2 tras un tiempo de pausa sigue siendo también suficientemente baja para que no se puedan bombear.

[0238] Así, la cinética de endurecimiento de las composiciones de cemento que comprenden el cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 es bien más lenta, a temperatura ambiente, que las de las  
20 composiciones de cemento de la técnica anterior, lo que supone una ventaja para usos que necesitan una larga manipulación.

[0239] Además, la tabla 8 proporciona igualmente una indicación de la reactividad del cemento de aluminatos de calcio Cemento3 según la invención en función de la superficie específica Blaine. Se observa de hecho que cuanto  
25 más aumenta la superficie específica Blaine, más aumentan la viscosidad inicial y la viscosidad después de la pausa. Así, la cinética de endurecimiento se acelera cuando aumenta la superficie específica Blaine, lo que refleja el hecho de que los granos de polvo más finos se hidratan más fácilmente por la acción del agua ya que presentan una mayor superficie reactiva.

30

Tabla 9

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	Viscosidad inicial V1	Viscosidad V2
Compo11	Cemento2	0,48	4.000	24	>300
Compo12	Cemento3	0,48	3.470	13	67
Compo13	Cemento3	0,48	4.100	20	121
Compo14	Cemento3	0,48	4.400	27	145

[0240] Comparando las tablas 8 y 9, se constata que la viscosidad inicial de la composición de cemento Compo11 de la tabla 9 que comprende el cemento de aluminatos de calcio de la técnica anterior Cemento2 aumenta  
35 cuando aumenta la temperatura, a la vez que comprende más agua que la composición de cemento similar Compo5 de la tabla 8.

[0241] Además, como en el caso de la composición de cemento Compo5, la viscosidad V2 después de la pausa de la composición de cemento Compo11 es también demasiado importante para que esta composición de cemento Compo11 pueda usarse en bombas sin añadirle retardador de fraguado.  
40

[0242] Además, las composiciones de cemento según la invención Compo12 a Compo14 presentan

viscosidades iniciales V1 bajas y viscosidades V2 después de un tiempo de pausa que permiten todavía su uso así como su transporte por medio de bombas.

[0243] Además, a esta temperatura (50 °C), la superficie específica Blaine desempeña un papel importante en la viscosidad: cuanto más aumenta la superficie específica Blaine, más aumenta la viscosidad.

Tabla 10

Composición de cemento	Viscosidad inicial V1	Viscosidad V2
Compo11	>300	>300
Compo12	7	138
Compo13	14	195
Compo14	28	270

[0244] La tabla 10 muestra que a 80 °C, la composición de cemento Compo11 que comprende el cemento de aluminato de calcio de la técnica anterior Cemento2 no puede usarse ya que su viscosidad es demasiado importante desde la mezcla con el agua.

[0245] La viscosidad inicial V1 de las composiciones de cemento que comprenden el cemento según la invención Cemento3 a 80 °C es del mismo orden de magnitud que a 50 °C.

[0246] Por el contrario, la elevación de temperatura influye en la viscosidad V2 después de un tiempo de pausa de las composiciones de cemento Compo12 a Compo14. De hecho, la viscosidad después de la pausa aumenta claramente entre 50 °C y 80 °C, y más aún si la superficie específica Blaine es grande. Esto confirma el hecho de que la temperatura favorece la reacción entre el agua y el cemento según la invención Cemento3.

### 3b. Viscosímetro Anton Paar

[0247] Además, pueden efectuarse otras medidas de viscosidad con un viscosímetro (o reómetro) Anton Paar.

[0248] En la práctica, el reómetro Anton Paar usado se referencia como MCR\_302®. Está provisto de una copa CC27 y de una hélice de mezcla de 6 palas rectangulares rectas de 16 milímetros (mm) de altura por 9 mm de longitud, alrededor de un eje de 4 mm de diámetro.

[0249] El viscosímetro Anton Paar permite seguir la evolución de la viscosidad en función del tiempo, a una temperatura dada, cuando la pala gira a una velocidad elegida.

[0250] Para ello, el reómetro mide en realidad el par aplicado por la composición de cemento en la pala en rotación en dicha composición de cemento.

[0251] El par medido es representativo de la viscosidad de la composición de cemento.

[0252] En este caso, se ha seguido la evolución de este par en función del tiempo, a 80 °C, cuando la pala impone una tasa de cizalla de 500 s<sup>-1</sup>.

[0253] Gracias a la curva obtenida, es posible remontarse al inicio del fraguado, es decir, al tiempo llamado «de gel» que corresponde al lugar del cambio de pendiente de la curva que representa el par en función del tiempo.

[0254] La tabla 11 siguiente presenta en paralelo la viscosidad medida por el viscosímetro Fann®35 después de 10 minutos de reposo (V2), y el tiempo de gel de las dos composiciones de cemento según la invención que comprenden el cemento Cemento3bis, y de la composición de cemento de la técnica anterior que comprende el cemento Portland CementoRef.

Tabla 11

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción Agua / cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	Viscosidad V2 (Fann®35, 23 °C)	Tiempo de gel (minutos) (Anton Paar, 80 °C)
Compo15	Cemento3bis	0,41	3.070	38	48
Compo16	Cemento3bis	0,48	3.070	25	77
CompoRef	CementoRef	0,44	3.010	30	90

**[0255]** Además, los resultados experimentales muestran que las composiciones de cemento que comprenden el cemento Cemento3bis según la invención son menos viscosas en tiempos cortos que la que comprende el cemento Portland de referencia.

5

**[0256]** Además, las composiciones de cemento compo15 y compo16 según la invención muestran un fraguado claro y rápido en comparación con la composición CompoRef. La ruptura de pendiente de la curva experimental entre la fase de espesamiento y la fase de fraguado es entonces muy acusada.

10 **[0257]** Finalmente, se observará que el tiempo de gel depende de la proporción agua/cemento aplicada al cemento según la invención.

4/ Medida de exudación

15 **[0258]** La medida de exudación consiste en determinar la masa de agua que aparece en la superficie de una cantidad dada de suspensión acuosa, después de inmovilización de esta suspensión acuosa durante 2 horas.

**[0259]** El agua que aparece en la superficie se indica en porcentaje (%), en masa con respecto a la masa de agua total añadida a la suspensión acuosa.

20

**[0260]** Para que la suspensión acuosa sea aceptada desde el punto de vista de los estándares del «American Petroleum Institute (API)», el porcentaje máximo de agua exudada permitido es del 5,9 %.

25 **[0261]** En la práctica, la medida de exudación se efectúa en este caso a 23 °C, en un recipiente cilíndrico de 250 mililitros (ml) de contenido.

**[0262]** La tabla 12 siguiente ofrece los porcentajes de agua exudada de las tres composiciones Compo15, Compo16 y CompoRef estudiadas anteriormente.

30

Tabla 12

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g <sup>-1</sup> )	Agua exudada (%)
Compo15	Cemento3bis	0,41	3.070	1,0
Compo16	Cemento3bis	0,48	3.070	2,8
CompoRef	CementoRef	0,44	3.010	4,8

**[0263]** En este caso se observa que el cemento según la invención exuda menos que el cemento de referencia, incluso en proporciones de agua/cementos superiores, lo que es favorable para asegurar su conformidad con los estándares API.

35

5/ Resistencia mecánica

**[0264]** Por otra parte, es posible también apreciar la cinética de endurecimiento de las composiciones de cemento midiendo la resistencia mecánica alcanzada por el material final endurecido obtenido después de la reacción entre el agua y el cemento.

40

**[0265]** En la práctica, la composición de cemento se forma mezclando el agua y el cemento, y después se deja reposar la composición de cemento durante 24 horas, a una temperatura elegida y una presión elegida, antes de medir la resistencia mecánica según la norma ISO 10426-1, cláusula 9.2.

45

**[0266]** La tabla 13 presenta las resistencias mecánicas de las tres composiciones de cemento Compo1, Compo2 y Compo3 después de 24 horas a 37 °C y a presión atmosférica (R1), después de 24 horas a 60 °C y a presión atmosférica (R2), y después de 24 horas a 110 °C y a presión de 20,7 megapascales (R3).

50 **[0267]** Las resistencias mecánicas R1, R2 y R3 se indican en megapascales (MPa).

Tabla 13

Composición de cemento	Resistencia mecánica R1 (MPa)	Resistencia mecánica R2 (MPa)	Resistencia mecánica R3 (MPa)
Compo1	6,3	6,4	11,8
Compo2	17,4	21,5	25,2
Compo3	0	0,8	23,6

**[0268]** A partir de 37 °C, la resistencia mecánica desarrollada por las composiciones de cemento Compo1 y Compo2 que comprenden los cementos de aluminatos de calcio según la técnica anterior Cemento1 y Cemento2 es importante, lo que confirma el hecho de que estas composiciones de cemento Compo1 y Compo2 reaccionan a baja temperatura.

**[0269]** Por el contrario, la composición de cemento Compo3 que comprende el cemento según la invención Cemento3 presenta una resistencia mecánica nula a 37 °C, y casi nula a 60 °C, lo que indica que este cemento es muy poco reactivo por debajo de 60 °C. Así, este resultado está de acuerdo con el hecho de que la reacción del cemento según la invención con el agua se retarda naturalmente a temperaturas inferiores a 60 °C, sin tener necesidad de añadir retardador.

**[0270]** Después de 24 horas a 110 °C, las resistencias mecánicas de las composiciones de cemento Compo1 y Compo2 son más elevadas, lo que demuestra que estas composiciones de cemento reaccionan más rápidamente a esta temperatura que a una temperatura de 37 °C.

**[0271]** A 110 °C, la composición de cemento Compo3 desarrolla igualmente una resistencia mecánica del orden de una veintena de megapascals. Así, la reacción entre el cemento según la invención y el agua se ve favorecida por altas temperaturas.

**[0272]** En consecuencia, el cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta una cinética de endurecimiento controlada naturalmente por la temperatura, sin tener necesidad de añadir retardador.

**[0273]** Además, a 110 °C, la resistencia mecánica R3 desarrollada por la composición de cemento Compo3 que comprende el cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 es similar a la de los cementos de aluminatos de calcio usados habitualmente y conocidos hoy en día (del orden de 20 MPa).

**[0274]** Por tanto, está adaptada a aplicaciones similares.

6/ Tiempo de fraguado y contaminación 6a. Prueba con aguja de Vicat

**[0275]** Otra prueba se realizó acerca del efecto de la contaminación de un cemento Portland por un cemento según la invención.

**[0276]** Para este fin, se midió el tiempo de fraguado de diferentes composiciones de cemento que comprendían a la vez un cemento Portland y un cemento de aluminatos de calcio.

**[0277]** En el sentido en que se entiende en este caso, el tiempo de fraguado se mide según la norma ASTM C91, con ayuda de una aguja de Vicat.

**[0278]** El ensayo de Vicat consiste en mezclar el agua y el cemento para formar la composición de cemento, y después en dejar caer una aguja de Vicat en la composición de cemento, que es estática, en intervalos de tiempo regulares. Cuando la aguja se hunde hasta el fondo de la composición de cemento, se considera que el tiempo de fraguado no se ha alcanzado, cuando se hunde sin poder llegar hasta el fondo de la composición de cemento, se ha alcanzado el tiempo de fraguado.

**[0279]** En la práctica, el tiempo de fraguado corresponde así a la duración que transcurre entre el momento en que el cemento y el agua se han mezclado para formar la composición de cemento en un estado líquido, y el momento en que la composición de cemento pasa a un estado suficientemente sólido para que la aguja de Vicat no pueda ya atravesarla por completo sino solo de forma parcial, a una temperatura de 23 °C y a presión atmosférica (1 atm).

**[0280]** La tabla 14 mostrada a continuación presenta los tiempos de fraguado, en minutos, de diferentes composiciones de cemento que comprenden una determinada proporción de cemento de aluminatos de calcio mezclada con un cemento Portland. El cemento Portland usado es un cemento Portland de clase H.

**[0281]** En esta tabla 14, los porcentajes indican la masa de cemento de aluminatos de calcio añadida con

respecto a la masa total en seco de cemento usado. Así, el complemento para alcanzar el 100 % corresponde a la masa de cemento Portland contenida en la masa total en seco de cemento.

**[0282]** La proporción agua/cemento es de 0,38, es decir, la masa de agua usada representa el 38 % de la masa total en seco de cemento usado.

Tabla 14

<b>Cemento de aluminatos de calcio usado</b>	<b>0 %</b>	<b>5 %</b>	<b>8 %</b>	<b>15 %</b>
<b>Cemento1</b>	400	310	220	20
<b>Cemento2</b>	400	190	45	10
<b>Cemento3</b>	400	340	320	300

**[0283]** La tabla 14 presenta el efecto en el tiempo de fraguado de la contaminación de un cemento Portland por un cemento de aluminatos de calcio.

**[0284]** Según la tabla 14, los cementos de aluminatos de calcio de la técnica anterior Cemento1 y Cemento2 tienen un efecto consiguiente en el tiempo de fraguado del cemento Portland usado. De hecho, mientras que el cemento Portland solo, que corresponde a la primera columna, presenta un tiempo de fraguado relativamente largo de 400 minutos, el tiempo de fraguado observado para una mezcla con el 15 % de cemento de aluminatos de calcio Cemento1 y Cemento2 es muy corto (20 y 10 minutos respectivamente). Esto significa que una composición de cemento que contiene un cemento Portland y un cemento de aluminatos de calcio de la técnica anterior reacciona de forma ultrarrápida, impidiendo el uso de dicha composición de cemento para aplicaciones que necesitan implementaciones largas. Por tanto, dichas composiciones de cemento no pueden usarse en aplicaciones de tipo pozos de perforación, por ejemplo.

**[0285]** Por el contrario, la contaminación del cemento Portland por el cemento según la invención Cemento3 tiene un efecto escaso, a temperatura ambiente, en el tiempo de fraguado de la composición de cemento. De hecho, el tiempo de fraguado de una composición de cemento que comprende el 15 % de Cemento3 y el 85 % de cemento Portland corresponde al 75 % del tiempo de fraguado de una composición de cemento que comprende el 100 % de cemento Portland.

**[0286]** En consecuencia, el uso del cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 se ve facilitado con respecto a los otros cementos de aluminatos de calcio en la medida en que no es necesario limpiar perfectamente las instalaciones antes de poder usar estas instalaciones para un cemento Portland.

#### 6b. Prueba por reómetro Anton Paar

**[0287]** Además, otros ensayos permitieron medir el efecto de la contaminación de un cemento Portland por un cemento según la invención, o de la contaminación de un cemento según la invención por un cemento Portland.

**[0288]** Estos ensayos consistieron en seguir el par ejercido por las composiciones de cemento en la pala del reómetro Anton Paar girando a una velocidad de cizalla constante de  $500 \text{ s}^{-1}$ , en función del tiempo, a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  o a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**[0289]** La curva obtenida permite deducir el tiempo de gel (como se explicó en el punto 3b. Viscosímetro Anton Paar anterior).

**[0290]** La curva obtenida permite también determinar el tiempo que transcurre entre la formación de la composición de cemento y el momento en que el par alcanza  $4 \text{ mN.m}$ .

**[0291]** Esta duración permite cuantificar el «tiempo de fraguado» de la composición de cemento. Se trata de un valor de este tiempo de fraguado que no es forzosamente igual al valor de tiempo de fraguado medido por el ensayo de Vicat.

**[0292]** Para esta medida, las composiciones de cemento se preparan del modo siguiente: se mezclan 100 g de cemento con 44 g de agua (es decir, una proporción agua/cemento de 0,44), con ayuda de una mezcladora Rayneri Turbotest, durante 15 segundos a 1.000 revoluciones por minuto, y después durante 120 segundos a 3.300 revoluciones por minuto.

**[0293]** La tabla 15 mostrada a continuación presenta los resultados obtenidos.

Tabla 15

Cementos usados			Tiempo medidos a 20 °C	
CementoRef (%)	Cemento3bis (%)	Cemento2 (%)	20 °C gel (min)	20 °C fraguado (min)
0	100	0	420	420
10	90	0	420	420
25	75	0	190	260
90	10	0	420	420
90	0	10	10	10
100	0	0	420	420

**[0294]** En esta tabla 15, los porcentajes se proporcionan en masa con respecto a la masa total de cemento.

5

**[0295]** Cuando el valor de los tiempos de gel y/o de fraguado es de 420 minutos, esto significa que el experimento se interrumpió antes de que el material hubiera experimentado una gelificación o un fraguado. En estos casos, los tiempos de gel y de fraguado son en realidad muy superiores a 420 minutos.

10 **[0296]** Se observa que cuando el cemento Portland CementoRef está contaminado con hasta el 10 % de cemento según la invención Cemento3bis, a 20 °C, los tiempos de gel y fraguado no se ven afectados, es decir, son similares a los obtenidos para el cemento Portland CementoRef en solitario.

15 **[0297]** Por el contrario, cuando el cemento Portland está contaminado con el 10 % del cemento de la técnica anterior Cemento2 a 20 °C, los tiempos de fraguado y de gel descienden drásticamente: los dos son de 10 minutos.

**[0298]** Además, cuando el cemento según la invención Cemento3bis está contaminado con hasta el 10 % de Cemento Portland CementoRef a 20 °C, los tiempos de gel y de fraguado no se ven afectados, es decir, son similares a los obtenidos para el cemento Cemento3bis en solitario.

20

**[0299]** Cuando el cemento según la invención Cemento3bis está contaminado con el 25 % de cemento Portland CementoRef, los tiempos de gel y de fraguado se mantienen satisfactorios: son respectivamente del orden de 190 minutos y 260 minutos.

25 **[0300]** Así, el uso del cemento de aluminato de calcio según la invención se ve facilitado a temperatura ambiente con respecto a los cementos de la técnica anterior en la medida en que no es necesario limpiar las instalaciones después o antes de usar estas instalaciones con cemento Portland.

### 7/ Grado de hidratación

30

**[0301]** Una última prueba consistió en evaluar la influencia de la temperatura en el grado de hidratación del cemento según la invención Cemento3.

35 **[0302]** Esta prueba se basa en observaciones con microscopio electrónico de barrido que permiten un análisis químico elemental, así como en medidas de difracciones de rayos X que permiten una cuantificación de las fases mineralógicas según el método Rietveld.

40 **[0303]** En la práctica, se formó una composición de cemento Compo15 mezclando agua con el cemento según la invención Cemento3 en una proporción agua/cemento de 0,44, es decir, de manera que el agua representa el 44 % en masa con respecto a la masa total en seco de cemento.

**[0304]** Se formó igualmente una composición de cemento Compo16 mezclando agua con el cemento de la técnica anterior Cemento2 en una proporción agua/cemento de 0,44.

45 **[0305]** Estas composiciones de cemento Compo15 y Compo16 se sometieron a continuación a una prueba de difracción de rayos X desde que se formaron (D1), después de una cura, es decir, un reposo a 23 °C durante 24 horas (D2), tras un paso por el autoclave durante 24 horas a 120 °C (D3), y después de un paso por el autoclave durante 24 horas a 180 °C (D4).

**[0306]** Los resultados de esta prueba de difracción de rayos X permiten estimar el porcentaje de cada fase mineralógica presente en las composiciones de cemento Compo15 y Compo16, así como el agua libre restante, en masa con respecto a la masa total de la composición de cemento Compo15, en función del tratamiento que han experimentado.

5

**[0307]** Los resultados permiten igualmente estimar el porcentaje de hidratos formados durante la reacción de hidratación del agua con los cementos Cemento3 y Cemento2, en función de los diferentes tratamientos experimentados. Los hidratos son compuestos formados entre el agua (denotada por H) y los compuestos químicos hidratados obtenidos de las fases mineralógicas comprendidas inicialmente en los cementos estudiados.

10

**[0308]** Dicho de otro modo, los resultados de la prueba de difracción de rayos X permiten estimar el grado de hidratación de las fases mineralógicas del cemento según la invención Cemento3 o del cemento de la técnica anterior Cemento2, en función de la temperatura.

15 **[0309]** Se entiende por «agua libre» el agua que no está implicada en uniones con los iones procedentes de las diferentes fases mineralógicas hidratadas, es decir, que no pertenece ya a un hidrato formado. Dicho de otro modo, se trata del agua todavía disponible para reaccionar con (o hidratar) las fases mineralógicas anhidras todavía existentes.

20 **[0310]** En las tablas 16 y 17, la fase «otros» agrupa las posibles impurezas (óxido de hierro  $Fe_2O_3$ , óxido de titanio  $TiO_2$ , óxido de azufre  $SO_3$ , óxido de magnesio  $MgO$  y compuestos alcalinos).

**[0311]** La tabla 16 mostrada a continuación presenta los resultados de la prueba de difracción de rayos X, es decir, el porcentaje de cada fase mineralógica y de cada hidrato presente después de cada tratamiento a que se somete la composición de cemento Compo15.

25

**[0312]** Por su parte, la tabla 17 presenta los resultados de la prueba de difracción de rayos X, después de cada tratamiento a que se somete la composición de cemento Compo16.

30

Tabla 16

Fases	D1	D2	D3	D4
CA2	39 %	36 %	0 %	0 %
C2AS	20 %	20 %	14 %	11 %
Otros	10 %	8 %	8 %	8 %
Agua libre	31 %	26 %	16 %	19 %
CAH10	0 %	6 %	0 %	0 %
C3AH6 Katoíta	0 %	0 %	27 %	22 %
C3AS(3-x)H4x Hibshita	0 %	0 %	0 %	7 %
AH3 Gibbsita	0 %	4 %	14 %	0 %
AH Boehmita	0 %	0 %	21 %	33 %

**[0313]** En esta tabla 16, la fase «otros» comprende también la fase CA. Esta fase CA está presente inicialmente durante la mezcla entre el cemento3 y el agua (columna D1), y está ausente en la mezcla después de 24 horas de reacción (columnas D2, D3 y D4) ya que ha reaccionado totalmente con el agua, con independencia de la temperatura.

35

**[0314]** La línea «Otros» comprende además la fase CA6. En este caso, la fase CA6 representa el 2,3 %, en masa, del conjunto de las fases comprendidas en la composición Compo15 en el momento de la difracción D1, el 2,6 % en masa, del conjunto de las fases comprendidas en esta composición en el momento de la difracción D2, el 2,2 % en masa, del conjunto de las fases comprendidas en esta composición en el momento de la difracción D3 y el 2 % en masa del conjunto de las fases comprendidas en esta composición en el momento de la difracción D4.

40

**[0315]** Como muestra la tabla 16, las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS reaccionan poco, o incluso nada, por debajo de 120 °C.

45

**[0316]** Por el contrario, la primera fase mineralógica CA2 reacciona completamente a partir de 120 °C. Dicho de otro modo, a partir de 120 °C, la primera fase mineralógica CA2 está completamente hidratada por el agua.

**[0317]** La segunda fase mineralógica C2AS reacciona a partir de 120 °C, pero es menos reactiva que la primera fase mineralógica CA2.

**[0318]** Así, la reactividad de la primera fase mineralógica CA2 se ve favorecida por una temperatura inferior a la que favorece la reactividad de la segunda fase mineralógica C2AS.

**[0319]** El CA6 no reacciona con independencia de la temperatura, siendo variaciones de composición atribuidas a las incertidumbres inherentes al procedimiento de medida.

10

Tabla 17

Fases	D1	D3	D4
CA	40 %	0 %	0 %
CA2	27 %	0 %	0 %
Otros	2 %	0 %	0 %
Agua libre	31 %	2 %	11 %
C3AH6 Katoíta	0 %	45 %	44 %
AH3 Gibbsita	0 %	41 %	0 %
AH Boehmita	0 %	12 %	45 %

**[0320]** Comparando las tablas 16 y 17, se observa que los hidratos C3AH6, AH3, y AH formados por la reacción de hidratación del cemento de aluminato de calcio de la técnica anterior Cemento2 con el agua se forman también por la reacción de hidratación del cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 con el agua.

**[0321]** Además, durante la reacción de hidratación del cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 con el agua, se forma también un hidrato suplementario  $C3AS_{(3-x)}H_{4x}$ .

**[0322]** Así, la presencia de los mismos hidratos en el material final endurecido obtenido a partir del cemento de aluminatos de calcio de la técnica anterior Cemento2 y en el material final endurecido obtenido a partir del cemento de aluminatos de calcio según la invención Cemento3 muestra que las propiedades de resistencia química de estos materiales finales endurecidos son similares.

**[0323]** En consecuencia, el cemento según la invención presenta propiedades de resistencia química similares a las de los cementos de aluminatos de calcio ya conocidos.

**[0324]** Así, el conjunto de los experimentos efectuados muestra que el cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta una cinética de endurecimiento lenta a temperatura ambiente, lo que permite usarlo sin retardador de fraguado.

**[0325]** Esta cinética de endurecimiento puede ajustarse en función de la temperatura y eligiendo la proporción relativa de las fases mineralógicas primera y segunda CA2, C2AS.

**[0326]** Además, a temperatura ambiente, el cemento de aluminatos de calcio según la invención presenta un bajo poder contaminante en los cementos Portland.

**[0327]** Finalmente, las propiedades mecánicas del material final endurecido obtenido a partir del cemento de aluminatos de calcio según la invención son semejantes a las de los materiales finales endurecidos obtenidos a partir de los cementos de aluminatos de calcio conocidos.

8/ Masa en volumen de la composición de cemento

**[0328]** En el caso de las aplicaciones de perforaciones petrolíferas, la masa en volumen determina la capacidad de la composición de cemento usada en los pozos de perforaciones petrolíferas de retener los gases y el petróleo contenidos en dichos pozos.

**[0329]** La masa en volumen se evalúa refiriendo la masa de la suspensión acuosa con respecto a su volumen.

**[0330]** En la práctica, en este caso se mide la masa de 250 ml de suspensión acuosa.

**[0331]** La masa en volumen se expresa en «pounds per gallon (ppg)», sabiendo que 1 ppg vale 0,12 kilogramos por decímetro cúbico (kg/dm<sup>3</sup>) o 0,12 gramos por centímetro cúbico (g/cm<sup>3</sup>).

**[0332]** La tabla 18 siguiente presenta la densidad propia de las composiciones de cemento que incluye el 5 Cemento3bis según la invención y el cemento Portland CementoRef.

Tabla 18

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Masa en volumen (ppg)
<b>Compo15</b>	Cemento3bis	0,41	3.070	16,0
<b>Compo16</b>	Cemento3bis	0,48	3.070	15,3
<b>CompoRef</b>	CementoRef	0,44	3.010	15,8

10 **[0333]** Así, se observa que las masas en volumen de las composiciones de cemento Compo15 y Compo16 según la invención son similares a la del cemento Portland de referencia y están por tanto adaptadas a las aplicaciones en las perforaciones petrolíferas.

II. Ensayos complementarias 1/ Cementos comparados

15

**[0334]** Se usaron un cuarto, un quinto y un sexto cemento de aluminatos de calcio según la invención (Cemento4, Cemento5, Cemento6) para formar diferentes composiciones de cemento cuyas propiedades se compararon.

20 **[0335]** Los cementos cuarto, quinto y sexto Cemento4, Cemento5, Cemento6 se obtienen en laboratorio a partir de las materias primas prácticamente puras siguientes: la fuente de sílice Millisil E400®, la fuente de alúmina AL170® y la fuente de áridos Calcite Normapu®. Las composiciones exactas de estas materias primas se indican en la tabla 19 mostrada a continuación.

25 **[0336]** En la práctica, los cementos Cemento4, Cemento5 y Cemento6 se obtienen según el modo operativo siguiente:

- Pesada de las materias primas;
- Cotrituración de las materias primas en torno, en una cuba de 6 litros, de la marca Linatex, durante aproximadamente

30

- 16 h, hasta obtener un polvo que comprende partículas cuyo diámetro máximo es inferior o igual a 100 micrómetros (µm);
- Granulación en agua según una técnica conocida por el experto en la materia llamada de «granulación en plato» para obtener gránulos de 1 cm a 3 cm de diámetro aproximadamente;

35 - Secado por calor de estos gránulos a 110° C, durante al menos 15 h;

- Cocción en un crisol de alúmina introducido en un horno eléctrico;

- Desmenuzamiento;

40

- Trituración fina en triturador de bolas de acero de modelo BB10® para obtener una superficie específica Blaine cercana a 3.000 cm<sup>2</sup>/g.

45 **[0337]** Para alcanzar la temperatura de cocción deseada, la rampa de temperatura aplicada es de 600 °C por hora.

**[0338]** La tabla 19 siguiente resume las condiciones operativas y las masas de materias primas mezcladas para formar los cementos Cemento4, Cemento5 y Cemento6.

50

Tabla 19

	Cemento4	Cemento5	Cemento6
<b>Alúmina Al170</b>	720,0 g	500,0 g	662,0 g
<b>Sílice E400</b>	35,0 g	150,0 g	63,0 g
<b>Áridos Normapur</b>	429,8 g	614,0 g	480,7 g

(continuación)

	<b>Cemento4</b>	<b>Cemento5</b>	<b>Cemento6</b>
<b>Cocción (tiempo en horas y temperatura en grados Celsius)</b>	12 h 1.550 °C	16 h 1.525 °C	16 h 1.525 °C
<b>Número de revoluciones durante la trituración fina</b>	7.500	9.000	8.000

**[0339]** La tabla 20 mostrada a continuación proporciona la composición química de las materias primas usadas para obtener los cementos de laboratorio Cemento4, Cemento5, Cemento6, así como la composición de los cementos 5 Cemento4, Cemento5 y Cemento6 obtenidos efectivamente.

Tabla 20

	<b>Fuente de sílice Millisil E400</b>	<b>Fuente de alúmina Al170</b>	<b>Fuente de áridos CaCO<sub>3</sub></b>	<b>Cemento4</b>	<b>Cemento5</b>	<b>Cemento6</b>
<b>PaF (%)</b>	0,29	0,63	43,93	na	na	na
<b>SiO<sub>2</sub> (%)</b>	98,51	na	0,06	3,4	15,1	6,2
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	na	99,17	0,1	72,3	50,6	66,5
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	0,06	0,03	0,14	1,1	0,2	0,7
<b>CaO (%)</b>	0,02	0,02	55,32	24,3	34,9	27,2
<b>MgO (%)</b>	na	0,01	na	na	na	na
<b>SO<sub>3</sub> (%)</b>	0,08	0,07	0,05	0,1	0,1	0,1
<b>K<sub>2</sub>O (%)<sup>2</sup></b>	na	na	na	na	na	na
<b>Na<sub>2</sub>O (%)<sup>2</sup></b>	0,08	0,05	na	0,1	0,1	0
<b>TiO<sub>2</sub> (%)<sup>2</sup></b>	0,03	0,02	0,02	na	na	na
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%)</b>	0,01	0,01	na	na	na	na
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	0,01	0,01	0,01	na	na	na
<b>Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%)</b>	0,02	0,01	0,02	na	na	na

**[0340]** La tabla 21 mostrada a continuación proporciona las fases mineralógicas contenidas en los cementos 10 cuarto, quinto y sexto (Cemento4, Cemento5, Cemento6).

Tabla 21

	<b>Cemento4</b>	<b>Cemento5</b>	<b>Cemento6</b>
<b>CA (%)</b>	0	0,1	0,4
<b>CA6</b>	0	0	0,4
<b>CA2 (%)</b>	<b>84,8</b>	<b>32,6</b>	<b>70</b>

(continuación)

	<b>Cemento4</b>	<b>Cemento5</b>	<b>Cemento6</b>
<b>C2AS (%)</b>	<b>15</b>	<b>66,9</b>	<b>28,8</b>
<b>C2S (%)</b>	0	0	0
<b>Ferritas (%)</b>	0	0	0
<b>C4A3\$</b>	0	0	0
<b>Alúmina (%)</b>	0	0,3	0,1
<b>Cal (%)</b>	0,1	0,2	0,1
<b>Cuarzo (%)</b>	0,1	0	0,2
<b>Otros (%)</b>	0	0	0

**[0341]** Las líneas «alúmina» y «cal» representan los restos de materias primas que no han formado fases mineralógicas.

5

**[0342]** Los cementos Cemento4, Cemento6 y Cemento5 se representan respectivamente en el diagrama de la figura 2 en los puntos J, K y L de la recta D.

**[0343]** La tabla 22 siguiente proporciona la superficie específica Blaine, la densidad y el diámetro d50 (µm) de los cementos Cemento4, Cemento5, Cemento6 obtenidos.

10

**[0344]** En la práctica, la densidad corresponde a la masa en volumen del cemento en relación con la masa en volumen del agua pura. La densidad se mide con el picnómetro.

**[0345]** El diámetro d50 corresponde al diámetro medio d50 de un conjunto cualquiera de partículas. Se trata de una magnitud representativa de la distribución estadística de los tamaños de estas partículas, dicho de otro modo de la granulometría de este conjunto de partículas.

15

**[0346]** El diámetro medio d50 es un diámetro de referencia definido como el diámetro por debajo del cual se sitúa el 50 % de las partículas estudiadas, en volumen con respecto al volumen total del conjunto de dichas partículas estudiadas.

20

**[0347]** Dicho de otro modo, para un conjunto de partículas que presenta un diámetro medio d50 dado, el 50 % en volumen de estas partículas presenta un diámetro inferior a este diámetro medio d50 dado, y el 50 % en masa de estas partículas presenta un diámetro superior a este diámetro medio d50 dado.

25

**[0348]** En este caso se entiende por «diámetro» la mayor dimensión de la partícula, con independencia de su forma.

30

Tabla 22

	<b>Superficie específica Blaine (cm<sup>2</sup>/g)</b>	<b>d50(µm)</b>	<b>Densidad</b>
<b>Cemento4</b>	3.110	33	2,94
<b>Cemento5</b>	3.690	16	3,00
<b>Cemento6</b>	3.070	25	2,95

**[0349]** Se formaron composiciones de cemento a partir de los cementos según la invención Cemento4, Cemento5 y Cemento6.

**[0350]** Estas composiciones de cemento se formaron a 23 °C mezclando 346 gramos de cemento con 142 gramos de agua (es decir, una proporción agua/cemento de 0,41) durante 15 segundos en agitación a 4.000 revoluciones por minuto, y después durante 35 segundos en agitación a 12.000 revoluciones por minuto.

35

2/ Ensayos reológicos

40

**[0351]** Los ensayos reológicos se realizaron mediante un viscosímetro Anton Paar.

**[0352]** Como antes, el reómetro Anton Paar usado se refiere como MCR\_302®. Está provisto de una copa

CC27 y de una hélice de agitación de 6 palas rectangulares rectas de 16 milímetros (mm) de altura en 9 mm de longitud alrededor de un eje de 4 mm de diámetro.

**[0353]** Se trazó la evolución, en función del tiempo, del par generado por las diferentes composiciones de cemento en la pala del viscosímetro que ejercen una velocidad de cizalla de  $500 \text{ s}^{-1}$ , a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**[0354]** Las tres composiciones de cemento que comprenden cada una los cementos Cemento4, Cemento5 y Cemento6 presentan tiempos de gel relativamente cortos: 7 minutos para las composiciones que comprenden los cementos Cemento4 y Cemento6, y 9 minutos para la composición que comprende el cemento Cemento5. Se trazó la evolución, en función del tiempo del par generado por la composición de cemento que comprende el cemento según la invención Cemento4 en la pala del viscosímetro que ejerce una velocidad de cizalla de  $500 \text{ s}^{-1}$ , a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**[0355]** A  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ , la composición experimenta una gelificación de aproximadamente 30 minutos después de la mezcla entre el agua y el cemento Cemento4. Sin embargo, a esta temperatura, la composición no experimenta fase de fraguado en las 8 horas del experimento.

**[0356]** Por el contrario, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , el fraguado es relativamente rápido: el tiempo de gel observado es del orden de 7 minutos seguido de una fase de fraguado.

**[0357]** Así, la reactividad de la composición que comprende el cemento según la invención Cemento4 aumenta por la temperatura, dado que el tiempo de gel es más corto y el fraguado más rápido.

### 3/ Exudación

**[0358]** El experimento de exudación descrito anteriormente se volvió a realizar en las composiciones de cemento que comprendían los cementos según la invención Cemento4, Cemento5 y Cemento6.

La tabla 23 siguiente presenta los resultados de este experimento.

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua/cemento	Superficie específica Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Agua exudada (%)
Compo17	Cemento4	0,41	3.110	0
Compo18	Cemento5	0,41	3.690	0,4
Compo19	Cemento6	0,41	3.070	0,2

**[0359]** Se observa que los porcentajes de agua exudada son muy bajos y totalmente satisfactorios para responder a los estándares API.

### 4/ Masa en volumen de las composiciones de cemento

**[0360]** Como se explica en el punto I.8, se midió la masa en volumen de las composiciones de cemento Compo17 a Compo19. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 24 siguiente.

Tabla 24

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua/cemento	Superficie específica Blaine ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	Masa en volumen (ppg)
Compo17	Cemento4	0,41	3.110	16,6
Compo18	Cemento5	0,41	3.690	16,4
Compo19	Cemento6	0,41	3.070	16,1

**[0361]** Así, se observa que las masas en volumen de las composiciones de cemento Compo17 a Compo19 según la invención son similares a la del cemento Portland de referencia y por tanto están adaptadas a las aplicaciones en las perforaciones petrolíferas.

### 5/ Hidratación y resistencia mecánica 5a. Prueba por ultrasonidos según la norma API RP 10B-2

**[0362]** Se trata de una prueba no destructiva que consiste en medir el tiempo de propagación de los ultrasonidos a través de una muestra de material de cemento, en este caso a través de las lechadas de inicio, de dimensión conocida, en curso de fraguado y de endurecimiento.

**[0363]** De una manera general, cuanto más se endurece el material, más corto es el tiempo necesario para que

los ultrasonidos atraviesen este material.

**[0364]** Así, se pueden seguir las etapas de estructuración del material sometido a diferentes condiciones de temperatura y de presión elegidas.

5

**[0365]** A continuación, se compara este tiempo de propagación con los tiempos de propagación obtenidos en probetas estándar cuya resistencia mecánica se evalúa mediante ensayos de ruptura clásicos.

**[0366]** De este modo es posible deducir el valor de la resistencia mecánica del material, llamada «resistencia mecánica por ultrasonidos», comparándola con las medidas efectuadas en las probetas estándar.

10

**[0367]** Para implementar esta prueba, conviene en un primer momento fabricar las composiciones de cemento.

**[0368]** En la práctica, la fabricación de las composiciones de cemento es similar a la indicada en la parte I.2 de los ejemplos, lo que corresponde a una fabricación según la norma API RP 10B-2 Cláusula 5.

15

**[0369]** Las composiciones obtenidas son las ofrecidas en las tablas 23 y 24 mostradas anteriormente.

**[0370]** La medida de los tiempos de propagación de los ultrasonidos a través de la mezcla se realiza según la norma API RP 10B-2 Cláusula 8, es decir, que se mezclan el agua y el cemento, se introduce la composición de cemento en la celda de medida en la que se coloca bajo una rampa de temperatura comprendida entre 26,6 °C y 121 °C en 4 horas, y después a una temperatura constante de 121 °C durante 20 horas, y en la que se aplica una presión de 20,68 MPa (3.000 psi) desde la introducción en la celda de medida. La resistencia mecánica por ultrasonidos se evalúa durante la evolución del material por elevación de la temperatura y de la presión.

20

**[0371]** En este caso, las resistencias mecánicas de las diferentes composiciones de cemento Compo15 y Compo17 a Compo19 se miden 12 horas después del comienzo del tratamiento térmico, es decir, después de las 4 horas de rampa de temperatura y las 8 primeras horas del intervalo de temperatura, y 24 horas después del inicio del tratamiento térmico, es decir, al final del tratamiento térmico que comprende las 4 horas de rampas de temperaturas y las 20 horas del intervalo de temperatura.

25

**[0372]** Las resistencias mecánicas de las composiciones de cemento son las siguientes

- después de 12 horas de tratamiento: 34 megapascascales (MPa) para la Compo17, 1,5 MPa para la Compo18, 17 MPa para la Compo19 y 16 MPa para la Compo15;  
- después de 24 horas de tratamiento: 34 MPa para la Compo17, 3 MPa para la Compo18, 19 MPa para la Compo19 y 21 MPa para la Compo15.

30

**[0373]** Como muestran estos resultados, la composición Compo19 que comprende el Cemento6 fabricado en laboratorio presenta una resistencia mecánica por ultrasonidos comparable a la de la composición Compo15 que comprende el Cemento3bis fabricado industrialmente, ya que estos cementos presentan un contenido equivalente en fase CA2 y C2AS.

40

**[0374]** Además, se puede observar que la resistencia mecánica por ultrasonidos de la composición Compo14 que comprende el Cemento4 es claramente superior a la resistencia mecánica de la composición Compo19 que comprende el Cemento6, a su vez claramente superior a la resistencia mecánica de la composición Compo18 que comprende el Cemento5.

45

**[0375]** En consecuencia, se puede deducir que la resistencia mecánica por ultrasonidos aumenta con la proporción en masa CA2/C2AS de los cementos usados.

50

**[0376]** Sin embargo, la resistencia mecánica de la composición Compo18 que comprende el Cemento5 es todavía muy baja, al no estar todavía avanzada probablemente la hidratación de la composición correspondiente en el instante de la medida (24 horas).

55

#### 5b. Ensayo en autoclave

**[0377]** Las composiciones de cemento se preparan según el mismo protocolo que para los ensayos con viscosímetro Anton Paar.

60

**[0378]** Las composiciones de cemento se introdujeron en un molde que incluía tres celdas cilíndricas (diámetro 40 mm, altura 50 mm), y después se colocó en el autoclave regulado a 180 °C con una presión de 10 bares (145 psi) generada por la presión de vapor.

65

**[0379]** Después de 24 horas de permanencia en el autoclave, se mide la resistencia a la compresión de las

composiciones de cemento por medio de un módulo de prensa. La velocidad de compresión es de 2,4 kiloNewtons por segundo.

5 **[0380]** La composición Compo17 que comprende el cemento Cemento4 presenta una resistencia mecánica a la compresión de 164,6 MPa (2.113 psi), la que comprende el cemento Cemento5 (Compo18) de 3,9 MPa (561 psi) y la que comprende el cemento Cemento6 (Compo19) de 16,0 MPa (2.330 psi).

10 **[0381]** Mientras que después de una cura a una temperatura de 120 °C, tal como la experimentada durante la prueba realizada por ultrasonidos descrita anteriormente, la composición Compo18 que comprendía el cemento Cemento5 según la invención desarrollaba una resistencia mecánica por ultrasonidos igual al 10 % de la de la composición Compo17 que comprendía el cemento Cemento4, la resistencia mecánica de esta misma composición Compo18 que comprende el Cemento5 después de un tratamiento a 180 °C al autoclave es igual al 25 % de la que comprende el Cemento4 (Compo17).

15 **[0382]** Así, cuanto más elevada es la temperatura, más tendencia muestra a reducirse la diferencia de resistencia mecánica entre la composición de cemento que comprende un cemento según la invención rico en C2AS y la composición de cemento que comprende un cemento según la invención rico en CA2.

20 **[0383]** Los cementos según la invención están destinados a aplicaciones diferentes para las que se busca una resistencia más o menos grande, en un instante dado.

III Efectos de la fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$ 1/ Cementos comparados

25 **[0384]** Además, se han fabricado también otros tres cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9.

**[0385]** Se trata de cementos fabricados en laboratorio y que pretenden reproducir los cementos obtenidos industrialmente por el procedimiento según la invención, cuando las materias primas usadas contienen óxido de azufre SO<sub>3</sub>, o cuando se introduce óxido de azufre por el procedimiento industrial.

30 **[0386]** En la práctica, los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9 se obtienen a partir de las materias primas siguientes: áridos, bauxita A, bauxita B y sulfato de calcio anhidro (abreviado como C\$), cuyas composiciones químicas respectivas se indican en la tabla 26 mostrada a continuación.

35 **[0387]** En la práctica, se obtienen 5 kg de cada uno de los cementos Cemento7, Cemento8 y Cemento9 según el modo operativo siguiente:

- Secado por calor de las materias primas a 110 °C durante 24 horas para secarlas;
- Cotrituración de las materias primas en un triturador de bolas de laboratorio de tipo «Blue Circle», a 1.500 revoluciones, seguido de la apertura del triturador para limpiar la trampilla y de una trituración suplementaria durante 40 400 revoluciones suplementarias.
- Granulación de las materias primas con agua según una técnica conocida por el experto en la materia llamada de «granulación en plato» para obtener gránulos de 5 mm a 20 mm de diámetro aproximadamente;
- Secado por calor de los gránulos a 110° C durante 24 horas para secarlos;
- 45 - Cocción de los gránulos en tres crisoles de alúmina, en un horno de la marca Nabertherm® a 1.375 °C durante 12 horas (una vez alcanzada la temperatura de 1.375 °C) con una rampa de ascenso de temperatura de 10 °C por minuto;
- Enfriamiento por inercia en el horno;
- Desmenuzamiento del material obtenido para formar granos de diámetro inferior a 3,15 mm;
- Trituración fina de los granos obtenidos en el triturador de bolas de tipo «Blue Circle» hasta la obtención de un polvo de superficie específica Blaine de 3.000 cm<sup>2</sup>/g aproximadamente.

50 **[0388]** La tabla 25 siguiente resume las condiciones operativas y las masas de materias primas mezcladas para formar los cementos Cemento7, Cemento8 y Cemento9.

Tabla 25

	<b>Cemento7</b>	<b>Cemento8</b>	<b>Cemento9</b>
<b>Áridos (g)</b>	34	34	33,4
<b>Bauxita A (g)</b>	58,6	58,6	58,2
<b>Bauxita B (g)</b>	7	6	6
<b>Anhidrita C\$ (g)</b>	0,4	1,4	2,4

55

(continuación)

	<b>Cemento7</b>	<b>Cemento8</b>	<b>Cemento9</b>
<b>Cocción (tiempo en horas y temperatura en grados Celsius)</b>	Un intervalo de 12 horas a 1.375° C, con una rampa de temperatura de 600 °C por hora.		

**[0389]** La tabla 26 mostrada a continuación proporciona la composición química de las materias primas usadas para obtener los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9 así como la de los cementos Cemento7, Cemento8, 5 Cemento9 obtenidos.

Tabla 26

	<b>Áridos</b>	<b>Bauxita A</b>	<b>Bauxita B</b>	<b>Cemento 7</b>	<b>Cemento 8</b>	<b>Cemento 9</b>
<b>SiO2 (%)</b>	0,13	7,66	0,93	6,5	4,9	4,9
<b>Al2O3 (%)</b>	0,29	68,86	77,80	64,3	66,0	64,0
<b>Fe2O3 (%)</b>	0,10	2,36	0,61	0,4	0,4	0,5
<b>CaO (%)</b>	56,21	0,54	0,02	25,9	25,7	26,0
<b>MgO (%)</b>	0,11	0,27	0,08	0,2	0,4	0,4
<b>SO3 (%)</b>	0,05	0,12	0,07	0,2	0,6	1,1
<b>K2O (%)</b>	0,00	0,87	0,05	na	na	na
<b>Na2O (%)</b>	0,05	0,09	0,19	na	na	na
<b>TiO2 (%)</b>	0,02	3,57	4,45	2,4	3,0	2,9
<b>P2O5 (%)</b>	0,01	0,21	0,17	na	na	na
<b>Mn2O3 (%)</b>	0,01	0,03	0,01	na	na	na
<b>Cr2O3 (%)</b>	0,01	0,03	0,02	na	na	na
<b>FeO</b>	na	na	na	0,1	0,1	0,1
<b>H2O</b>	na	na	na	0	0	0
<b>LOI (%)</b>	43,02	15,39	15,61	na	na	na

10 **[0390]** La tabla 27 mostrada a continuación proporciona las fases mineralógicas contenidas en los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9. Las fases mineralógicas se midieron mediante una técnica conocida de difracción de rayos X (a menudo abreviada como DRX).

Tabla 27

	<b>Cemento7</b>	<b>Cemento8</b>	<b>Cemento9</b>
<b>CA2</b>	<b>54</b>	<b>60</b>	<b>54</b>
<b>C2AS</b>	<b>30</b>	<b>23</b>	<b>22</b>
<b>CA6</b>	9	7	8
<b>CT orto</b>	4	5	5
<b>C4A3\$</b>	<b>1</b>	<b>4</b>	<b>8</b>
<b>MA</b>	1	1	1
<b>CA</b>	0	0	0
<b>Ferrita</b>	1	0	1

15

**[0391]** La fase MA corresponde a una fase que comprende una molécula de óxido de magnesio MgO (denotado por M según la notación de las cementeras) por una molécula de alúmina A.

**[0392]** Cada uno de los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9 comprende aproximadamente el 70 % de primera fase mineralógica CA2 y el 30 % de segunda fase mineralógica C2AS, con respecto a la masa total de estas dos fases mineralógicas.

5

**[0393]** Así, son comparables, por su composición en estas dos fases, a los cementos Cemento3, Cemento3bis y Cemento6 según la invención.

**[0394]** Como se puede ver en la tabla 27, los cementos Cemento7, Cemento8 y Cemento9 comprenden diversas proporciones de la fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$, es decir, respectivamente el 1 %, el 4 % y el 8 % de fase mineralógica C4A3\$, en masa con respecto a la masa total del cemento de aluminato de calcio, respectivamente Cemento7, Cemento8 y Cemento9.

**[0395]** Así, las proporciones en fases mineralógicas del Cemento 8 lo hacen asimilable a los cementos de aluminato de calcio según la invención Cemento3 y Cemento3bis.

**[0396]** La tabla 28 proporciona la superficie específica Blaine y el diámetro d50 (µm) de los cementos Cemento7, Cemento8 y Cemento9 obtenidos

20

Tabla 28

	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	d50(µm)
<b>Cemento7</b>	2.950	34
<b>Cemento8</b>	3.000	28
<b>Cemento9</b>	3.080	24

**[0397]** Se formaron las composiciones de cemento a partir de los cementos según la invención Cemento7, Cemento8 y Cemento9.

**[0398]** Estas composiciones de cemento se formaron a 23 °C, mezclando 346 gramos de cemento con 152 gramos de agua (es decir, una proporción agua/cemento de 0,44) durante 15 segundos en agitación a 4.000 revoluciones por minuto, y después durante 35 segundos en agitación a 12.000 revoluciones por minuto.

2/ Ensayos reológicos 2a. Viscosímetro Fann@35

30

**[0399]** Como se explica anteriormente en la parte *I. Ensayos preliminares*, gracias al viscosímetro FANN@35, es posible seguir la evolución del par generado por la composición de cemento en el manguito interior, en función de la velocidad de rotación del cilindro exterior, y probar puntualmente la composición de cemento para estimar su viscosidad directamente después de la mezcla entre el cemento y el agua (Viscosidad inicial V1), o después de un periodo de reposo de 10 minutos (Viscosidad V2), a una temperatura de 23 °C.

35

**[0400]** La tabla 29 presenta los valores del ángulo de torsión del muelle de mantenimiento unido al manguito interior representativos de la viscosidad V1 y V2 de las composiciones de cemento que comprenden los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9, así como los de las composiciones de cemento que comprenden el cemento Cemento3bis.

40

Tabla 29

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Fase C4A3\$ (%)	Viscosidad V1	Viscosidad V2
<b>Compo15</b>	Cemento3 bis	0,41	3.070	4	17	38
<b>Compo16</b>	Cemento3 bis	0,48	3.070	4	9	25
<b>Compo20</b>	Cemento7	0,44	2.950	1	13	32
<b>Compo21</b>	Cemento8	0,44	3.000	4	15	46
<b>Compo22</b>	Cemento9	0,44	3.080	8	17	58

**[0401]** Así, como muestra la tabla 29, las viscosidades V1 y V2 de las composiciones de cemento 20 a 22 que

## ES 2 796 359 T3

comprenden los cementos Cemento7, Cemento8, Cemento9 son satisfactorias ya que permiten el bombeo de estas composiciones de cemento a temperatura ambiente.

5 **[0402]** A 23 °C, en las viscosidades V1 y V2 influye ligeramente el porcentaje de fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$: las viscosidades V1 y V2 aumentan con el aumento de fase de ye'elimita.

**[0403]** La tabla 30 siguiente proporciona la viscosidad de las diferentes composiciones de cemento Compo16 y Compo20 a Compo22, a 23 °C, cuando el cilindro exterior del reómetro gira a 300 revoluciones por minutos (en curso de ascenso) y después a 600 revoluciones por minuto.

10

Tabla 30

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Fase C4A3\$ (%)	Viscosidad a 300 revoluciones por minuto
Compo16	Cemento3 bis	0,48	3.070	4	62
Compo20	Cemento7	0,44	2.950	1	75
Compo21	Cemento8	0,44	3.000	4	100
Compo22	Cemento9	0,44	3.080	8	103

15 **[0404]** De nuevo, se puede observar que, a 23 °C, en la viscosidad sometida a fuertes restricciones influye ligeramente el porcentaje de fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$: la viscosidad aumenta con el aumento de la fase de ye'elimita.

### 2b. Viscosímetro Anton Paar

20 **[0405]** Como se explica anteriormente, el viscosímetro Anton Paar permite seguir la evolución de la viscosidad en función del tiempo, a una temperatura dada, cuando la pala gira a una velocidad elegida.

**[0406]** En este caso, la hélice gira a 500 s<sup>-1</sup>, y la temperatura es de 80 °C aproximadamente.

25 **[0407]** Gracias a la curva obtenida, es posible remontarse al inicio del fraguado, es decir, al tiempo llamado «de gel» que corresponde al lugar del cambio de pendiente de la curva.

**[0408]** Se midió la evolución en función del tiempo del par generado por las composiciones de cemento Compo20 a Compo22 en la pala del reómetro Anton Paar, a 80 °C.

30

**[0409]** El efecto de la fase minoritaria de ye'elimita C4A3\$ es importante a 80 °C, tanto en el tiempo de gel (que marca el inicio de la fase de fraguado) como en la viscosidad global de las composiciones.

35 **[0410]** De hecho, los tiempos de gel son respectivamente de aproximadamente 30 minutos para la composición Compo20 que comprende el 1 % de fase C4A3\$, 5 horas y 20 minutos para la composición Compo21 que comprende el 4 % de fase C4A3\$, y 6 horas y 30 minutos para la composición Compo22 que comprende el 8 % de fase C4A3\$.

40 **[0411]** Así, de forma sorprendente, cuanto más aumenta la cantidad de fase minoritaria de ye'elimita en la composición de cemento, mayor es la trabajabilidad, es decir, más largo es el tiempo abierto, o más larga es la fase de espesamiento.

**[0412]** En consecuencia, parece que la fase minoritaria C4A3\$ tiene un efecto retardador, a alta temperatura, en el fraguado de las composiciones de cemento según la invención.

45 **[0413]** Además, las restricciones de cizalla a 500 s<sup>-1</sup>(relacionadas con la viscosidad dinámica) de las composiciones de cemento durante la fase de espesamiento son mayores cuando las composiciones de cemento comprenden más fase minoritaria C4A3\$: 150 Pa para la Compo20, alrededor de 250 Pa para la Compo21 y alrededor de 500 Pa para la Compo22.

50 **[0414]** Así, a 80 °C, en la viscosidad dinámica de las composiciones de cemento durante la fase de espesamiento parece influir de manera importante el aumento de fase minoritaria de ye'elimita.

### 3/ Exudación

55 **[0415]** El experimento de exudación descrito anteriormente se volvió a realizar en las composiciones de

cemento que comprendían los cementos según la invención Cemento7, Cemento8 y Cemento9.

[0416] La tabla 31 presenta los resultados de este experimento.

5

Tabla 31

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua/cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Agua exudada (%)
Compo20	Cemento7	0,44	2.950	0,3
Compo21	Cemento8	0,44	3.000	1,1
Compo22	Cemento9	0,44	3.080	0,7

[0417] Se observa que los porcentajes de agua exudada son muy bajos y totalmente satisfactorios para responder a los estándares API.

10

4/ Masa en volumen

[0418] Como se explica en el punto 1.8, se midió la masa en volumen de las composiciones de cemento Compo20 a Compo22. Los resultados se presentan en la tabla 32 siguiente.

15

Tabla 32

Composición de cemento	Cemento usado	Proporción agua / cemento	Superficie específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	Densidad propia (ppg)
Compo20	Cemento7	0,44	2.950	15,8
Compo21	Cemento8	0,44	3.000	15,5
Compo22	Cemento9	0,44	3.080	15,6

[0419] Así, se observa que las masas en volumen de las composiciones de cemento Compo20 a Compo22 según la invención están adaptadas a una aplicación en las perforaciones petrolíferas.

[0420] La presencia de la fase minoritaria C4A3\$ no tiene por tanto influencia en la masa en volumen de las composiciones de cemento según la invención.

25 5/ Contaminación cruzada

[0421] Como se ha explicado anteriormente en el punto 1,6b, el efecto de la contaminación de un cemento Portland por un cemento según la invención, o de la contaminación de un cemento según la invención por un cemento Portland se evaluó mediante el viscosímetro Anton Paar.

30

[0422] Como recordatorio, se mide el tiempo de gel correspondiente al momento del cambio de pendiente de la curva (representativo del paso de la fase de espesamiento a la fase de fraguado), y el tiempo de fraguado que corresponde al tiempo que transcurre entre la formación de la composición de cemento y el momento en que el par alcanza 4 mN.m.

35

[0423] Para esta medida, las composiciones de cemento se preparan del modo siguiente: se mezclan 100 g de cemento con 44 g de agua (es decir, una proporción agua/cemento de 0,44), con ayuda de una mezcladora Rayneri Turbotest, durante 15 segundos a 1.000 revoluciones por minuto, y después durante 120 segundos a 3.300 revoluciones por minuto.

40

[0424] La tabla 33 mostrada a continuación presenta los resultados obtenidos.

Tabla 33

Cementos usados			Fase C4A3\$ en la mezcla Cemento3bis + CSA (%)	Tiempo medidos	
CementoRef (%)	Cemento3bis (%)	CSA (%)		20 °C	
				Gel (min)	Fraguado (min)
25	69	6	8 %	240	280
25	75	0	4 %	190	260

**[0425]** El cemento CSA corresponde a un cemento de sulfoaluminato de calcio clásico que se encuentra en el comercio.

5

**[0426]** Se trata por ejemplo del cemento KTS 100 comercializado por la empresa Polar Bear, que tiene una superficie específica Blaine de 4.900 cm<sup>2</sup>/g. Este cemento comercial comprende aproximadamente el 55 % de fase C4A3\$, en masa con respecto a la masa total de cemento.

10 **[0427]** La adición del cemento de sulfoaluminato de calcio permite introducir una cantidad dada de fase C4A3\$ en la composición de cemento y evaluar el efecto de esta fase en la contaminación de un cemento Portland por un cemento según la invención y a la inversa.

15 **[0428]** En este caso, la mezcla de cemento Cemento3bis según la invención y de cemento CSA comprende aproximadamente el 8 % de fase C4A3\$, en masa con respecto a la masa total de dicha mezcla de cemento. Esta mezcla de cementos experimenta una contaminación por cemento Portland a la altura del 25 % aproximadamente, o contamina un cemento Portland, a la altura del 25 % aproximadamente.

20 **[0429]** Cuando la mezcla de cemento está contaminada por cemento Portland, se observa que los tiempos de gel y de fraguado se prolongan claramente y pasan de 190 minutos y 260 minutos a 240 minutos y 280 minutos.

**[0430]** Así, el aumento de la fase minoritaria C4A3\$ permite disminuir aún más el efecto de la contaminación de un cemento según la invención por un cemento Portland.

25 **[0431]** Así, no es necesario limpiar las instalaciones entre un uso de un cemento según la invención y un uso de un cemento Portland.

**REIVINDICACIONES**

1. Cemento de aluminatos de calcio, que comprende un aluminato de calcio con una primera fase mineralógica cristalizada de dialuminato de calcio CA2 que incluye un óxido de calcio CaO para dos óxidos de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y una segunda fase mineralógica cristalizada de silicato de alúmina bicálcico C2AS que incluye dos óxidos de calcio CaO para un óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>,  
**caracterizado porque** la fracción de masa del conjunto de dichas fases mineralógicas primera y segunda en dicho aluminato de calcio es superior o igual al 80 %.
2. Cemento de aluminatos de calcio según la reivindicación 1, en el que dicho aluminato de calcio comprende también una parte amorfa, cuya fracción de masa en dicho aluminato de calcio es inferior o igual al 20 %.
3. Cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 y 2, en el que dicho aluminato de calcio comprende además una tercera fase mineralógica cristalizada de aluminato de monocalcio CA que incluye un óxido de calcio CaO para un óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y/o una cuarta fase mineralógica cristalizada de hexaaluminato de calcio CA6 que incluye un óxido de calcio CaO para seis óxidos de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siendo la fracción de masa del conjunto de las fases mineralógicas tercera y cuarta en dicho aluminato de calcio inferior o igual al 20 %.
4. Cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho aluminato de calcio comprende además una fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$ que incluye cuatro óxidos de calcio CaO para tres óxidos de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un óxido de azufre SO<sub>3</sub>.
5. Cemento de aluminatos de calcio, según una de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio:
  - del 0 % al 5 % de un óxido de hierro Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,
  - del 0 % al 5 % de un óxido de titanio TiO<sub>2</sub>,
  - del 0 % al 5 % de un óxido de azufre SO<sub>3</sub>,
  - del 0 % al 5 % de un óxido de magnesio MgO,
  - del 0 % al 2 % de compuestos alcalinos.
6. Cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 5, que se presenta en forma de un polvo que tiene una superficie específica Blaine medida según la norma NF-EN-196-6 comprendida entre 2.200 centímetros cuadrados por gramo y 4.500 centímetros cuadrados por gramo, preferentemente entre 2.900 y 3.900 centímetros cuadrados por gramo.
7. Cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende, en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio:
  - del 50 % al 60 % de primera fase mineralógica cristalizada CA2,
  - del 26 % al 32 % de segunda fase mineralógica cristalizada C2AS,
  - del 2,5 % al 3,5 % de tercera fase mineralógica cristalizada CA,
  - del 0,5 % al 1,5 % de una quinta fase mineralógica cristalizada de ferro-aluminato tetracálcico C4AF,
  - del 10 % al 15 % de fases mineralógicas cristalizadas suplementarias.
8. Cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende del 0,5 % al 15 % de fase mineralógica suplementaria de sulfoaluminato de calcio C4A3\$ en masa con respecto a la masa total de dicho aluminato de calcio.
9. Composición de cemento que comprende al menos el cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 8 mezclado con agua, y en su caso adiciones al cemento tales como cenizas volantes y/o escorias granuladas siderúrgicas y/o una harina de sílice y/o humo de sílice y/o metacaolín, granulados tales como cuarzo y/o áridos finos y/o arena, y adyuvantes.
10. Uso del cemento de aluminatos de calcio según una de las reivindicaciones 1 a 8, según el cual:
  - a) se prepara una composición de cemento mezclando al menos dicho cemento de aluminatos de calcio con agua,
  - b) se coloca en su lugar dicha composición de cemento,
  - c) se calienta dicha composición de cemento a una temperatura comprendida entre 50 °C y 300 °C, preferentemente entre 80 °C y 280 °C, de manera que se favorezca el fraguado de la composición de cemento.
11. Uso del cemento de aluminatos de calcio según la reivindicación 10, según el cual, en la etapa a), la composición de cemento se presenta en forma de una suspensión acuosa, y según el cual en la etapa b), la composición de cemento se coloca en un pozo de perforación petrolífera.

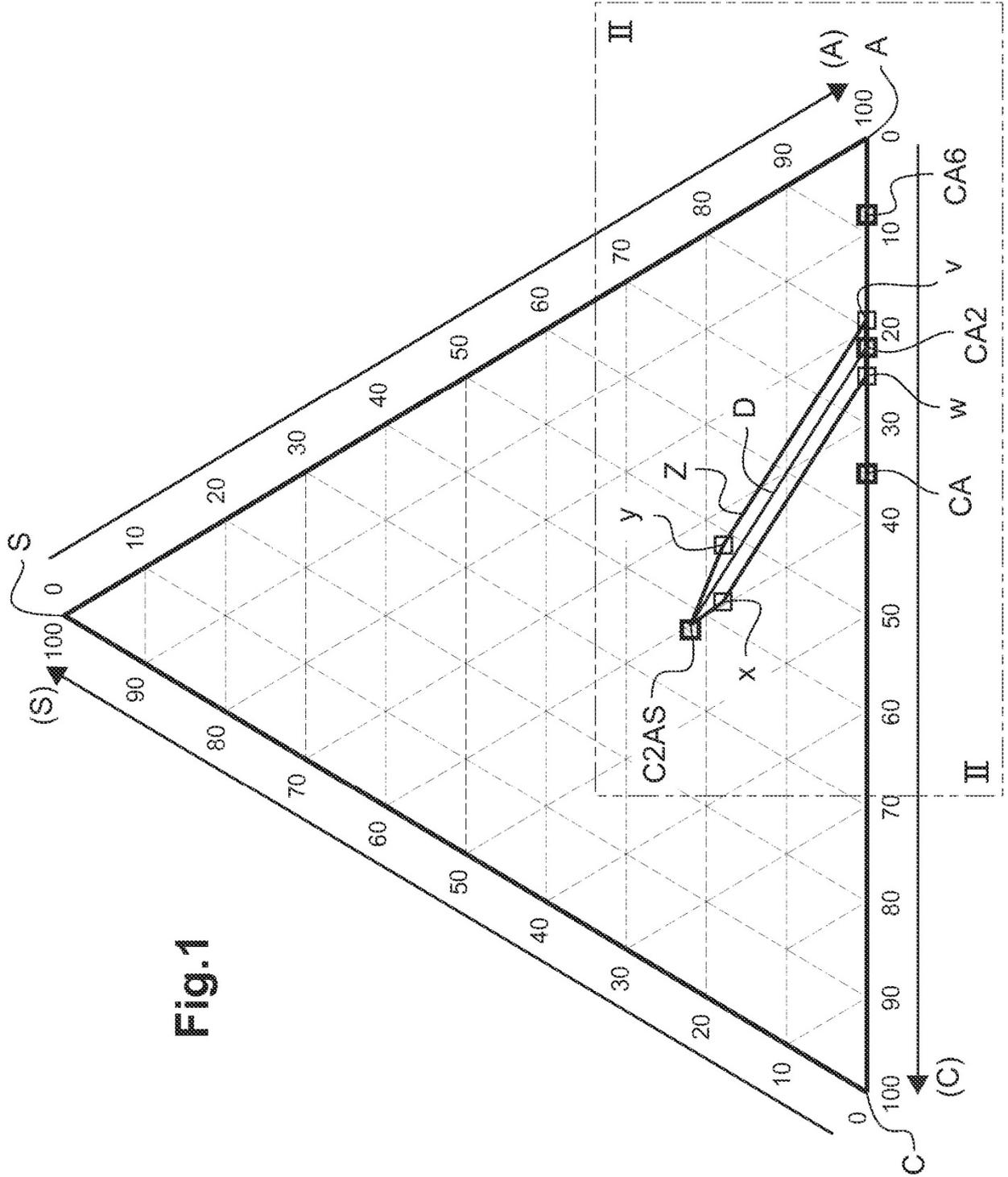


Fig.1

Fig.2

