

COMPOSICIONES CEMENTANTES DE BAJA DENSIDAD PARA USO EN ALTAS Y BAJAS TEMPERATURAS

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se relaciona a composiciones de cemento, concreto y mortero y, más particularmente, a composiciones de cemento de baja densidad para uso en altas y bajas temperaturas. La presente invención se relaciona también con métodos para cementación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las composiciones cementantes para fraguado se usan en el tratamiento y perforación de agujeros de pozos que se extienden desde la superficie de la tierra hasta formaciones subterráneas. En general, la perforación de un pozo para la recuperación de petróleo, gas o agua desde una formación subterránea involucra colocar y asegurar una placa de revestimiento en el agujero del pozo mediante cementación. En esta operación, se bombea el cemento desde la superficie de la
15 tierra hacia abajo en el fondo del pozo y después al espacio (anular) entre el revestimiento y la tierra. Después que la lechada de cemento (esto es, también referida a ella como una composición para fraguado de cemento) se ha bombeado entre el revestimiento y el pozo, se descontinúa el bombeo y se le permite al cemento asentarse en el lugar.

 En los procedimientos de cementación en un agujero de un pozo, es deseable en ocasiones
20 que la lechada de cemento tenga una baja densidad, por ejemplo, una densidad igual o menor a 1677.6 kg/m^3 (14 libras por galón (ppg)). Las lechadas de cemento de alta densidad requieren presiones de bombeo más altas con la finalidad de ponerlas en las posiciones deseadas en el agujero del pozo e imponer altas presiones estáticas y dinámicas en la formación a ser tratada. En los lugares en donde otras formaciones son porosas y/o débiles (desde un punto de vista geomecánico), las
25 altas presiones ejercidas en la superficie interna del pozo pueden dar como resultado una pérdida de la lechada de cemento en las formaciones y/o del agua desde la lechada de cemento hacia las formaciones. Como resultado, el cemento se puede asentar en posiciones / profundidades no deseadas en el agujero del pozo. Por lo tanto, se requerirá preparar muchas composiciones

cementantes para fraguado a bajas densidades. De manera adicional, cuando se diseñan composición cementantes para fraguado para aplicaciones subterráneas, los ingenieros de diseño deben asegurarse de que las composiciones proporcionan una fuerza de compresión y aislamiento de la zona adecuadas. Además de proporcionar fuerza y aislamiento de la zona uno debe asegurarse de que las composiciones seleccionadas cumplan con todos los lineamientos regulatorios para aislamiento de zona en las áreas respectivas. Otra área de interés es asegurar que el endurecimiento de la composición para fraguado de cemento seleccionada para proporcionar aislamiento de zona tenga la posibilidad de ser detectado por métodos de interpretación del fondo de agujero (registros de adherencia). Aún un área más de interés desde un punto de vista de la fabricación es asegurar que las composiciones cementantes para fraguado se mantienen uniformes y estables.

Existen tres vías que se siguen rutinariamente para producir lechadas o composición cementantes para fraguado con densidades por debajo de 1677.6 kg/m^3 (14ppg), las cuales se usan de manera convencional para cementar el agujero de los pozos.

La primera vía que se puede seguir es producir cementos espumosos mediante el uso de agentes espumantes para introducir y estabilizar un gas en una lechada de cemento. Los cementos espumosos alcanzan buenas propiedades mecánicas, pero requieren equipo especial en el sitio del pozo para inyectar el gas en la lechada base. Adicionalmente, el uso de agentes espumantes u otros químicos similares para reducir la densidad de las lechadas de cemento puede crear riesgos y plantear preocupaciones ambientales.

La segunda vía que se puede seguir es el uso de expansores para permitir el uso de una cantidad aumentada de agua sin separación o pérdida. Ejemplos típicos de expansores son arcillas (bentonita o atapulguita), silicato de sodio y puzolanas ceniza volante, diatomita y humo de sílice). Sin embargo, estos sistemas alcanzan bajas propiedades mecánicas para densidades por debajo de 1677.6 kg/m^3 (14ppg) (usualmente por debajo de 6.9 MPa (1000 psi) a 83°C (180 F) después de 48 horas) y se usan normalmente en aplicaciones en donde no se requiere un alto desempeño de la lechada.

Finalmente, la tercera vía que se puede seguir es el uso de partículas ligeras, tales como microesferas, perlita expandida, gilsonita o hulla en polvo, para reducir la densidad de la lechada.

Esos sistemas pueden alcanzar buen desempeño mecánico y reológico el cual se puede incrementar adicionalmente (por arriba de 13.8 MPa (2000 psi) a 83° C (180F) después de 24 horas) al optimizar el empaquetamiento de las partículas de los constituyentes. Sin embargo, su uso se limita normalmente a aplicaciones de baja presión debido a la susceptibilidad a la ruptura de esas partículas ligeras y a incrementar en densidad a altas presiones. Adicionalmente, los sistemas con microesferas tienen altos costos de producción.

En la publicación de EUA Núm. 2012/0012315 describes un aglutinante que contiene un aglutinante de cemento, humo de sílice, metacaolín, piedra caliza y un acelerador. Este aglutinante se puede usar para producir lechadas de cemento que tengan una densidad entre 1318 kg/m³ (11 ppg) y 1557.7 kg/m³ (13 ppg) al variar la cantidad de agua añadida mientras se mantiene una buena estabilidad de la lechada y una presión de al menos 3.4 MPa (500 psi) a 24 horas y 38° C (100 F). Las lechadas de cemento producidas con este aglutinante alcanzan buen desempeño mecánico para una variedad de aplicaciones hasta a 150 F, mientras que a altas temperaturas se puede observar una disminución en la fuerza de compresión.

Es deseable proporcionar composición cementantes para fraguado o lechadas de cemento que muestran desempeños compresivos mejorados mientras tienen el mayor contenido posible de agua y se pueden usar en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo, entre 38° C (100 F) y 110° C (230 F)) y para densidades tan bajas como 1437.9 kg/m³ (12 libras por galón (ppg)) sin usar un aditivo ligero. También es deseable que los desempeños compresivos mejorados se mantengan estables en el tiempo. El alto contenido de agua le permite a uno producir el peso más bajo de lechada, lo cual requiere entonces la cantidad más baja de aditivos ligeros para alcanzar la densidad deseada. Un aditivo ligero se definió en adelante como cualquier material distinto del agua que se usa para proporcionar una lechada de cemento que tiene una baja densidad y propiedades mecánicas y reológicas deseadas. Ejemplos de aditivos ligeros incluyen microesferas, agentes espumantes y semejantes. Se apreciará que cualquier microesfera, agente espumante y semejantes añadido a las composiciones cementantes para fraguado o lechada de cemento en una cantidad no suficiente para proporcionar unas propiedades mecánicas y reológicas de baja densidad deseadas no será considerado un aditivo ligero.

En particular, es deseable proporcionar composiciones cementantes para fraguado que se puedan usar en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo, entre 38° C (100F) y 110° C (230F) (110°C)) y que exhiban desempeños compresivos mejorados a corto y largo plazo a densidades iguales o menores a 1677.6 kg/m³ (14 libras por galón (ppg)) sin usar, o que incluye una cantidad

5 mínima de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. Adicionalmente, es deseable proporcionar composiciones cementantes para fraguado que se puedan usar en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo 38° C (100F) y 110°C (230F)) y que exhiban desempeños compresivos mejorados a corto y largo plazo a densidades iguales o menores a 1557.7 kg/m³ (13 libras por galón (ppg)), por ejemplo, igual o menor a 1437.9 kg/m³ (12 ppg), sin

10 usar o incluir una cantidad mínima de aditivos ligeros, tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. Es deseable proporcionar composiciones cementantes para fraguado que se puedan usar en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo, entre 38° C (100F) y 110° C (230F)) y que exhiban desempeños compresivos mejorados a corto y largo plazo a densidades menores a 1318 kg/m³ (11 ppg), que incluya una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas,

15 agentes espumantes o semejantes. Adicionalmente, es deseable proporcionar composiciones cementantes para fraguado que se puedan usar en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo, entre 38° C (100 F) y 110° C (230 F)) y que exhiban desempeños compresivos mejorados a corto y largo plazo a densidades menores a 1198 kg/m³ (10 ppg), preferentemente igual o menor a 1078.4 kg/m³ (9 ppg), más preferentemente igual o menor a 958.6 kg/m³ (8 ppg), que incluye una cantidad

20 mínima de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes.

Inesperadamente se encontró que es posible producir un aglutinante cementante sin usar ninguna microesfera el cual pueda alcanzar desempeños mecánicos similares a los de otros cementos utilizando microesferas (por arriba de 10.3 MPa (1500 psi)) para un amplio rango de temperaturas, diferentes tipos de agua para producir las lechadas, y densidades tan bajas como

25 1437.9 kg/m³ (12 ppg). Por ejemplo, las temperaturas pueden estar entre 38° C (100 F) y 110° C (230 F). Adicionalmente, la pureza y salinidad del agua para preparar las lechadas de cemento puede variar en diversas modalidades de la invención. La ausencia de aditivos ligeros le permite al aglutinante cementante ser usado en muchos tipos diferentes de aplicaciones, tales como

aplicaciones a alta presión / temperatura a diferencia de la lechada de cemento que contiene aditivos ligeros.

Inesperadamente se encontró que los altos desempeños mecánicos obtenidos con el aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención se puede mantener en un amplio rango de condiciones (esto es, utilizando diferentes tipos de agua (por ejemplo, agua dulce o agua de mar), que usa diferentes calidades de materiales, y en un amplio rango de temperaturas (por ejemplo a temperaturas entre 38° C (100F) y 110°C (230F)) al controlar la razón de $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ del aglutinante del cementante, lo cual incluye un aglutinante hidráulico, un primer material basado en sílice y un material basado en aluminio:

10 En donde $0.09 < Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF}) < 0.28$, donde

Al_{EFF} = contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico, y

Si_{EFF} = contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para partículas que tienen un tamaño menor a 3 μm + contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice.

El primer material basado en sílice del aglutinante del cementante tiene una razón (SiO_2) / (Al_2O_3) en peso mayor que 2.5 y está en una cantidad en el rango de 0.5 a 35 % en peso del aglutinante del cementante. El segundo material basado en sílice (el cual es diferente del primer material basado en sílice) del aglutinante del cementante está en una cantidad en el rango de 10 a 25 % en peso del aglutinante del cementante, el segundo material basado en sílice que es diferente del primer material basado en sílice y tiene (a) una razón (SiO_2) / (Al_2O_3) en peso mayor que 10 y (b) un área de superficie específica BET mayor que 5m²/g. El material basado en aluminio está en una cantidad en el rango de 0 a 10 % en peso del aglutinante del cementante y tiene una razón en peso de (SiO_2)/(Al_2O_3) menor a 2.5.

En particular, en un aspecto de la invención, se provee de un aglutinante del cementante fabricado que comprende un aglutinante hidráulico en una cantidad en el rango de 50 a 80 % en peso del aglutinante del cementante, un primer material basado en sílice en una cantidad en el rango de 0.5 a 35 % en peso del aglutinante del cementante, el primer material basado en sílice que tiene una razón en peso de (SiO_2)/(Al_2O_3) mayor que 2.5; un segundo material basado en sílice en un rango de 10 a 25 % en peso del aglutinante del cementante, el segundo material basado en sílice

que es diferente al primer material basado en sílice que tiene un (a) una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mayor que 10 y (b) un área de superficie específica BET mayor que $5\text{m}^2/\text{g}$; y un material basado en aluminio en el rango de 0 a 10 % en peso del aglutinante del cementante y que tiene una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ menor a 2.5, en donde $0.09 < \text{Al}_{\text{EFF}} / (\text{Al}_{\text{EFF}} + \text{Si}_{\text{EFF}}) < 0.28$,
 5 donde Al_{EFF} = contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico, y Si_{EFF} = contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para partículas que tienen un tamaño menor a $3\text{ }\mu\text{m}$ + contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice.

El aglutinante del cementante que se fabrica produce una composición de cementación de baja densidad o lechada de cemento que tiene excelentes propiedades de lechada de pozo tales
 10 como una baja pérdida de líquidos, baja agua libre, baja separación, tiempo de densificación ajustable, buena respuesta al mezclado, buena reología y altas propiedades mecánicas sin el uso, o al uso de pequeñas cantidades, de aditivos ligeros. De manera específica, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, obteniendo una densidad menor a 1677.6 kg/m^3 (14 libras por galón (ppg)).

15 En una modalidad de la invención, el primer material basado en sílice se selecciona del grupo que consiste de escoria, puzolana silíceas, harina de sílice y mezclas de las mismas. Adicionalmente, en una modalidad de la invención el segundo material basado en sílice se selecciona del grupo que consiste de humo de sílice, sílice precipitado, cenizas de cáscara de arroz, y mezclas de los mismos y de las mismas. En aún otra modalidad de la invención, el material basado en aluminio se selecciona
 20 del grupo que consiste de metacaolín, arcilla calcinada, ceniza volante, puzolana natural basada en aluminio y mezclas de los materiales enlistados previamente para el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material basado en aluminio se engloba por varias modalidades de la presente invención hasta el punto de que la relación $0.09 < \text{Al}_{\text{EFF}} / (\text{Al}_{\text{EFF}} + \text{Si}_{\text{EFF}}) < 0.28$ se satisface mediante las mezclas.

25 En una modalidad de la invención, el aglutinante hidráulico está en una cantidad en el rango de 55 a 78 % en peso del aglutinante del cementante y más preferentemente en el rango de 58 a 75%.

En una modalidad de la invención, los primeros materiales basados en sílice están en una

cantidad en el rango de 5 % a 30 %, preferentemente de 8 a 30 % en peso del aglutinante del cementante y más preferentemente en el rango de 10 a 25 %. Adicionalmente, en una modalidad de la invención, el primer material basado en sílice está en una cantidad mayor al 0.5 % en peso del aglutinante de cementación y hasta el 35 % en peso del aglutinante de cementación.

5 En una modalidad de la invención, el segundo material basado en sílice está en una cantidad en el rango de 10 a 20 %, preferentemente de 15 % a 19 %, en peso del aglutinante del cementante.

En una modalidad de la invención, el material basado en aluminio está en una cantidad en el rango de 0 a 7 % en peso del aglutinante de cementación. Adicionalmente, en una modalidad de la invención, el material basado en aluminio está en una cantidad mayor que 0.5% en peso del
10 aglutinante del cementante y hasta el 10% en peso del aglutinante del cementante.

En una modalidad de la invención, el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material basado en aluminio se engloban en varias modalidades de la presente invención por varias modalidades de la presente invención hasta el punto de que la relación $0.09 < Al_{EFF} / (Al_{EFF} + Si_{EFF}) < 0.26$ se satisface mediante las mezclas.

15 En una modalidad preferida de la invención, el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material basado en aluminio se engloban en varias modalidades de la presente invención por varias modalidades de la presente invención hasta el punto de que la relación $0.09 < Al_{EFF} / (Al_{EFF} + Si_{EFF}) < 0.19$ se satisface mediante las mezclas.

En una modalidad de la invención, el aglutinante hidráulico es cemento Portland que tiene
20 una superficie específica Blaine (BSS) mayor que 4,000 cm²/g.

En una modalidad preferida de la invención, el aglutinante hidráulico es el cemento Portland que tiene un contenido de SO₃ menor a 6 % en peso.

En una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado cuando se le añade agua, que tiene una fuerza de
25 compresión de 24 horas a 83° C (180 F), al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi).

En una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado cuando se le añade agua, para dar una densidad de 1677.6 kg/m³ (14 libras por galón (ppg)) a 1318 kg/m³ (11 libras por galón (ppg)). Tal densidad se puede

obtener sin el aditivo ligero o al usar una cantidad reducida de aditivo ligero. Las composiciones cementantes para fraguado exhiben una fuerza de compresión de 24 horas a 83°C (180F), al endurecido de al menos 10.3 MPa (1500 psi).

Otro aspecto de la invención se dirige a una composición cementante para fraguado que incluye agua; and a aglutinante del cementante que se fabrica como se describió previamente, en donde la composición cementante para fraguado tiene una densidad menor a 1677.6 kg/m³ (14 ppg). En particular, la composición cementante para fraguado tiene una densidad de 1318 kg/m³ (11 ppg) a 1677.6 kg/m³ (14 ppg). De manera ventajosa, la composición cementante para fraguado está libre de aditivos ligeros.

En una modalidad de la invención, para una densidad de 1437.9 kg/m³ (12 libras por galón) obtenida sin un aditivo ligero, la composición cementante para fraguado exhibe una fuerza de compresión de 24 horas a 83° C (180 F), al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi).

Otro aspecto de la invención está dirigido a un método para cementación que incluye proporcionar una composición cementante para fraguado como se describió previamente; e introducir la composición cementante para fraguado en una formación subterránea.

En una modalidad de la invención, la formación subterránea es un agujero de un pozo.

La Figura 1 muestra las variaciones de un patrón de difracción de rayos X como una función de tiempo de una muestra preparada con una lechada de baja densidad de un aglutinante del cementante;

La Figura 2 muestra las variaciones de un patrón de rayos X como una función de tiempo de una muestra preparada con otra lechada de baja densidad de un aglutinante del cementante;

La Figura 3 muestra las variaciones de un patrón de rayos X como una función de tiempo de una muestra preparada con la composición de baja densidad de acuerdo con una modalidad de la invención;

La Figura 4 muestra la fuerza de compresión después de 72 horas a dos diferentes temperaturas de curado (60° C (140 F) y 83° C (180 F)) obtenido con varios aglutinantes del cementante;

La Figura 5 muestra la fuerza de compresión después de 7 días a 83° C (180F) obtenida con

varios aglutinantes del cementante;

Las Figuras 6A - B muestran las variaciones de la fuerza de compresión como una función de la razón molar de la masa $Al/(Al + Si)$ (Figura 6A) y una razón molar modificada $Al_{CEMENT}/(Al_{CEMENT} + Si_{SILICEFUME})$ (Figura 6B) para varios aglutinantes del cementante;

5 La Figura 7 muestra las variaciones de un patrón de difracción de rayos X como una función del tiempo de la muestra preparada con la composición de baja densidad de acuerdo con una modalidad de la invención;

Las Figuras 8A y 8B muestran las variaciones de la fuerza de compresión como una función de la razón molar del $Al_{EFF}/(Al_{EFF} + Si_{EFF})$ para varias lechadas curadas a alta temperatura (83°C (180F)) y preparadas con agua de mar, y

Las Figuras 9A y 9B muestran las variaciones de la fuerza de compresión como una función de la razón molar del $Al_{EFF}/(Al_{EFF} + Si_{EFF})$ para varias lechadas a alta temperatura (83°C (180F)) y preparadas con agua dulce.

Varios aspectos de la presente invención se relacionan con un aglutinante del cementante que se fabrica, un método para fabricar el aglutinante del cementante, una composición cementante para fraguado (lechada de cemento) y un método de cementación. De acuerdo con una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante y/o la composición cementante para fraguado se pueden usar en una variedad de aplicaciones que incluyen, por ejemplo, aplicaciones subterráneas, aplicaciones en superficie y aplicaciones en construcción. Las aplicaciones subterráneas pueden incluir, por ejemplo, cementación primaria, cementación remedial y operación de perforación. En la cementación primaria, por ejemplo, tuberías de revestimiento tales como placas de revestimiento y tuberías cortas se cementan en los agujeros del pozo. Los agujeros del pozo pueden incluir agujeros de pozos de petróleo, agujeros de pozos de gas, agujeros de pozos geotérmicos, y semejantes. Al llevar a cabo la cementación primaria, se bombea una lechada de cemento hacia el espacio entre las paredes del agujero de un pozo y la superficie exterior de la tubería de revestimiento dispuesta en el mismo. Se permite colocar la lechada de cemento en el espacio, que forma ahí un espacio anular de cemento endurecido, substancialmente impermeable que soporta substancialmente y da posición a la tubería de revestimiento en el agujero del pozo y adhiere la superficie externa de la

tubería de revestimiento a las paredes del agujero del pozo. Las lechadas de cemento se usan también en las operaciones de taponado y de abandono, así como en operaciones de cementación remedial tales como zonas de taponado permeable o fracturas en el agujero del pozo, grietas en el taponado y orificios en la tubería de revestimiento, y semejantes.

5 En un aspecto de la invención, el aglutinante del cementante que se fabrica se configura para proporcionar una composición cementante para fraguado que tiene una baja densidad y posee una fuerza de compresión alta mediante el ajuste de la cantidad de agua añadida y sin usar, o al incluir una cantidad reducida de agentes espumantes, aditivos ligeros tales como microesferas, o semejantes. Estas características de cementación son particularmente deseables en operaciones de
10 cementación para aplicaciones subterránea. De hecho, cuando se inyecta una composición cementante para fraguado en el agujero del pozo y se coloca en la zona que se cementará, es deseable que la composición presente una viscosidad relativamente baja y que tenga propiedades reológicas efectivamente constantes. Una vez que está en su lugar, una composición de cementación ideal debe desarrollar rápidamente una alta fuerza de compresión y mantener una
15 buena integridad de la zona. También es muy importante que las fuerzas compresivas de largo plazo (por ejemplo, a los 7 días y a 30 días) permanecen a alto nivel (en una modalidad por arriba de 10.3MPa (1500 psi)) y no disminuye con el tiempo.

 Como se apreciará por una persona experta en la técnica, hay numerosos beneficios proporcionados por tal aglutinante del cementante. Por ejemplo, hay una disminución significativa
20 del costo en la fabricación del aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención y la preparación de la composición cementante para fraguados de acuerdo con una modalidad de la invención, ya que se puede preparar simplemente al mezclar el aglutinante del cementante con agua sin el uso, o con el uso de una pequeña cantidad de aditivos ligeros. Adicionalmente, es posible ajustar los requerimientos de cambio en la densidad de la lechada de
25 cemento en el sitio del pozo al modificar la cantidad de agua añadida al aglutinante del cementante en vez de requerir la producción de un nuevo aglutinante del cementante, lo que lleva a un ahorro considerable en los costos.

 Como otro ejemplo, en virtud del desarrollo de excelentes fuerzas compresivas de corto y

largo plazo a altas temperaturas, por ejemplo, a temperaturas mayores de 60° C (140F), de acuerdo con una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante se puede usar en muchas aplicaciones. Por ejemplo, el uso del aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención es extremadamente benéfico al cementar un agujero de pozo debido a que desarrolla y mantiene excelentes fuerzas compresivas en un amplio rango de temperaturas y presiones, y por lo tanto, en las profundidades del agujero del pozo. Como resultado, el número de composiciones cementantes para fraguado / lechadas que se necesitarían de otra manera para cementar el agujero del pozo se reduce significativamente.

Los inventores concibieron que tales composiciones cementantes ligeras para fraguados, las cuales poseen fuerzas compresivas a corto plazo y a largo plazo (por ejemplo, fuerzas compresivas a 24 horas y 30 días a 83° C (180F), al endurecido, de al menos 10.3MPa (1500 psi) en una modalidad) en un amplio rango de temperaturas de curado (por ejemplo, entre 60°C (140F) y 110°C (230F)), se puede obtener sorprendentemente, sin usar, o que incluya una cantidad reducida, de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes, con un aglutinante del cementante en el cual la razón de $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ en el aglutinante del cementante se mantiene dentro de un rango específico. Como se explicó en la presente descripción, Al_{EFF} representa el contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico del aglutinante del cementante, y Si_{EFF} representa la suma del contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para particular que tienen un tamaño menor a 3 μ m y el contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice.

La formación de hidrogarnet de sílice ($C_3(Al,Fe)Si_{3-x}(OH)_{4x}$ en donde $x<3$; C:CaO, Al:Al₂O₃, Fe: Fe₂O₃ and Si: SiO₂) se considera dañino para la fuerza de compresión de muestra ya que posee una densidad mucho más alta (usualmente entre 2.6 and 3.2 g/cm³ dependiendo de su composición exacta) comparada con otras fases de aluminio hidratado de calcio tal como las llamadas fases 'AFt' (por ejemplo etringita) o fases 'AFm' (por ejemplo, monosulfato (MS), monocarboaluminato, hemicarboaluminato) (con densidades entre 1.8 y 2.2 g/cm³).

La Figura 1 muestra las variaciones de un patrón de difracción de rayos X como una función del tiempo de una muestra preparada con una lechada de cemento de baja densidad lechada de un

Componentes	Muestra 1
-------------	-----------

aglutinante del cementante. La Figura 1 ilustra la influencia de la formación de hidrogarnets de sílice en la fuerza de compresión del producto curado. La composición es como se presenta a continuación (Tabla 1):

5

10

Tabla 1

Se proveen los resultados para una densidad de lechada de 1437.9 kg/m³ (12ppg) y una temperatura de curado de 83°C (180F). La fuerza inicial de la muestra es relativamente baja (7.82 MPa (1135 psi) al día 1) y disminuye con el tiempo (6.2MPa (903psi) a los 28 días). La pérdida de fuerza se puede correlacionar a la formación del hidrogarnet de sílice que contiene la fase a expensas de otras fases de contenido de aluminio tal como C₄AH₁₃ (C: CaO, A: Al₂O₃ and H: H₂O). En particular, la Figura 1 muestra que al día 35, las únicas fases detectables AFt o AFm que quedan en el producto curado es la fase de hidrogarnet de sílice.

Los inventores concibieron que las fuerzas compresivas a corto y mediano plazo de una muestra preparada con composiciones cementantes de baja densidad para fraguado se pueden mejorar significativamente en altas temperaturas de curado (esto es, por arriba de 65.6° C (150 F)) al impedir la formación de la fase que contiene el hidrogarnet de sílice. Una manera de alcanzar ello es mediante el uso de humo de sílice más reactivo en la composición aglutinante (Tabla 2).

25

Componentes	Muestra 2
Microcemento 650 (superficie específica Blaine: 6500 cm ² /g)	71 % en peso
Piedra caliza	10 % en peso
Metacaolín	5 % en peso

Componentes	Muestra 2
Fuente de sílice	
Humo de sílice (de la producción de silicio y aleación de ferrosilicio; Silicio SF (ES))	0 % en peso
Humo de sílice (de la producción de circonia; circonia SF)	14 % en peso
Fuerza medida a 83° C (180F) La lechada se preparó utilizando agua desionizada y 0.45% de antiespumante (FP-6L) pero sin el retardante. La muestra no se acondicionó, se coló en cilindros y se curó en baño maría)	
1 día	9.44 MPa (1370 psi)
7 días	15.30 MPa (2220psi)
28 días	14.68 MPa (2130psi)
Presencia de hidrogarnet de sílice	Baja

Tabla 2

La composición del aglutinante del cementante en la Tabla 2 difiere de la que aparece en la Tabla 1 únicamente en que se usó una fuente diferente de humo de sílice (de Zirconia en vez de producción de la aleación de silicio/ ferrosilicio) para preparar la muestra. Como se muestra en la

5 Figura 2, el uso de un humo de sílice más reactivo (de la producción de Zirconia) reduce la formación de C_4AH_{13} y de las fases de hidrogarnet de sílice. Como se puede apreciar en la Tabla 2, mientras que la fuerza de compresión inicial de la muestra se mantiene relativamente baja (9.44MPa (1370psi)), a diferencia de la muestra de la Tabla 1 /Figura 1, donde su fuerza de compresión se incrementa en el tiempo.

10 La reducción de la fase no deseada de hidrogarnet de sílice se puede alcanzar además al reemplazar la piedra caliza de la composición de la Tabla 2 con harina de sílice. La Tabla 3 muestra la composición de un aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención en la cual la piedra caliza se reemplaza con harina de sílice.

Componentes	Sample 3
Microcemento 650 (superficie específica Blaine: 6500 cm ² /g)	71 % en peso
Piedra caliza	
Metacaolín	5 % en peso
Fuente de sílice	
Humo de sílice (de la producción de silicio y aleación de ferrosilicio; Silicio SF (ES))	0 % en peso

Componentes	Sample 3
Humo de sílice (de la producción de circonia; circonia SF)	14 % en peso
Harina de sílice (SFL fino)	10 % en peso
Fuerza medida a 83° C (180F) La lechada se preparó utilizando agua desionizada y 0.45% de antiespumante (FP-6L) pero sin el retardante. La muestra no se acondicionó, se coló en cilindros y se curó en baño maría)	
1 día	16.31 MPa (2367 psi)
7 días	17.23 MPa (2500 psi)
28 días	17.52 MPa (2542 psi)
Presencia de hidrogarnet de sílice	Bajo

Tabla 3

La Figura 3 muestra las variaciones de un patrón de difracción de rayos X como una función del tiempo de la muestra preparada con el aglutinante del cementante de la Tabla 3. Como se puede ver en la Figura 3, se forman bajas cantidades de hidrogarnet de sílice. Como resultado, las fuerzas

5 compresivas a corto plazo y a largo plazo de la muestra curada son muy buenas (ver Tabla 3).

Los resultados de las Figuras 1-3 muestran que hay una correlación directa entre el desarrollo de fuerzas mecánicas bajas y la formación de hidrogarnets de sílice. En consecuencia, se puede esperar que la reducción adicional de la razón molar de la masa $Al/(Al + Si)$ en el aglutinante del cementante mejorará adicionalmente los resultados de la fuerza mecánica, al tiempo que reducirá

10 la propensión a la formación del hidrogarnet de sílice. De hecho, al formar menor contenido de aluminio de las fases AFm y AFT, debe haber menos material para convertir a la fase de contenido de hidrogarnet de sílice. Sin embargo, contrario a la intuición, se encontró que la razón de la masa $Al/(Al + Si)$ no se puede usar correctamente para predecir el desempeño de una muestra. Por ejemplo, la Tabla 4 muestra dos composiciones cementantes en las cuales la cantidad de metacaolín

15 se redujo para reducir la razón de masa $Al/(Al + Si)$ en el aglutinante del cementante.

Microcemento 650 (superficie específica Blaine: 6500 cm ² /g) (% en peso)	Metacaolín (% en peso)	Humo de sílice (Silicon SF (ES) (% en peso)	Harina de sílice (SFL fino) (% en peso)	Masa $Al/(Al + Si)$
71	5	14	10	0.126
73	3	14	10	0.109

Tabla 4

Las dos composiciones de la Tabla 4 se usaron para preparar composiciones cementantes

para fraguados que tienen una densidad de 1437.9 kg/m^3 (12 ppg). Se usó agua desionizada, antiespumante al 0.45% (FP-6L) y retardante al 0.5% (que contiene lignosulfonato de sodio y gluconato de sodio). Las lechadas se acondicionaron a 60°C (140F) o a 83°C (180F) en un consistómetro atmosférico y se curaron a baño maría. No se aplicó presión durante el curado. La

5 Figura 4 muestra la fuerza de compresión después de 72 horas a dos diferentes temperaturas de curado (60°C (140F) y 83°C (180F)) que se obtiene con las muestras preparadas con las dos composiciones de la Tabla 4. Como se puede observar en la Figura 4, al disminuir la razón molar de la masa $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ del aglutinante del cementante no impacta la fuerza de compresión.

La Tabla 5 muestra tres composiciones de un aglutinante del cementante en las cuales la

10 cantidad de metacaolín se redujo para disminuir la razón de la masa $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$.

Microcemento 650 (superficie específica Blaine: $6500 \text{ cm}^2/\text{g}$) (% en peso)	Metacaolín (% en peso)	Humo de sílice (Silicon SF (ES) (% en peso)	Harina de sílice (SFL fino) (% en peso)	Masa $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$
60	5	18	17	0.099
64	3	18	15	0.088
64	0	18	18	0.058

Tabla 5

Las tres composiciones de la Tabla 5 se usaron para preparar composiciones cementantes para fraguados que tienen una densidad de 1437.9 kg/m^3 (12 ppg). Se usó agua de mar, antiespumante al 0.45% (FP-6L) y retardante al 0.8% (que contiene lignosulfonato de sodio y

15 gluconato de sodio). Las muestras se acondicionaron a 83°C (180F) y se curaron a presión en un autoclave a 20.7MPa (3000 psi). La Figura 5 muestra la fuerza de compresión después de 7 días a 83°C (180F) obtenida con las muestras preparadas con las tres composiciones de la Tabla 5. Como puede observarse en la Figura 5, de manera inesperada, al disminuir la razón de masa $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ de la composición cementante se reduce significativamente la fuerza de compresión a los 7 días.

20 Análisis adicionales mostraron que, contrario a la intuición, no hubo correlación entre la razón molar de masa $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ del aglutinante del cementante y la fuerza de compresión alcanzada con el aglutinante. Sin embargo, de manera inesperada, como se muestra en las Figuras 6A-B, los inventores encontraron que la fuerza de compresión de un aglutinante de baja densidad del cementante se puede predecir muy bien al usar una razón molar modificada $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ que solo toma

en cuenta el aluminio del aglutinante hidráulico (por ejemplo, el cemento Portland) y la sílice del material basado en sílice (por ejemplo, humo de sílice). Inesperadamente se encontró que, en el contexto del aglutinante del cementante de baja densidad, no todas las fuentes de alúmina y sílice en el aglutinante del cementante tienen el mismo efecto en su desempeño de fuerza de compresión.

- 5 Específicamente, se encontró que el origen del aluminio del aglutinante hidráulico (por ejemplo, cemento Portland) es mayormente responsable de la formación de la fase indeseable de hidrogarnet de sílice mientras que la sílice del humo de sílice será el material más reactivo para impedir la formación de hidrogarnet de sílice.

10 Las Figuras 6A-B muestran las variaciones de la fuerza de compresión como una función de la razón molar de masa $Al/(Al + Si)$ (Figura 6A) y la razón molar modificada $Al_{CEMENT}/(Al_{CEMENT} + Si_{SÍLICE FUME})$ (Figura 6B) para las composiciones de la Tabla 6.

Microcemento 650 (superficie específica Blaine: 6500 cm ² /g) (% en peso)	Metacaolín (% en peso)	Humo de sílice (Silicon SF (ES) (% en peso)	Harina de sílice (SFL grueso) (% en peso)	Razón molar de masa $Al/(Al+Si)$	Razón molar $Al_{CEMENT}/(Al_{CEMENT} + Si_{SÍLICE FUME})$
68	5	18	9	0.118	0.150
65	5	16	14	0.110	0.159
68	5	18	9	0.118	0.150
60	5	18	17	0.099	0.134
64	3	18	15	0.088	0.142
64	0	18	18	0.058	0.142

Tabla 6

15 En la Tabla 6, las muestras se produjeron al utilizar agua de mar, antiespumante (FP-6L) al 0.45% y retardante al 0.8% (que contiene lignosulfonato de sodio y gluconato de sodio) y se curó a 83° C (180F) bajo presión en autoclave a 20.7MPa (3000 psi). Se proporcionan los resultados después de 7 días. Al_{CEMENT} corresponde al contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico (cemento) and $Si_{SÍLICE FUME}$ corresponde al contenido molar de sílice en humo de sílice. Como se puede observar en las Figuras 6A-B, de manera inesperada, la selección de la razón molar

20

modificada de $Al_{CEMENT}/(Al_{CEMENT} + Si_{SÍLICE\ FUME})$ para las composiciones de la Tabla 6 están mejor correlacionadas al desempeño de la fuerza de la muestra curada comparada con la razón de la masa $Al/(Al + Si)$.

- Se apreciará que los materiales alternativos *in lieu* del humo de sílice se pueden usar en el aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención. Por ejemplo, se obtienen resultados similares en términos fuerzas de compresión con un aglutinante del cementante que incluyen ceniza de cáscara de arroz. La composición de la Tabla 7 difiere de la de la Tabla 3 en que el humo de sílice se reemplaza con ceniza de cáscara de arroz.

Componentes	Muestra 4
Microcemento 650 (superficie específica Blaine: 6500 cm ² /g)	71 % en peso
Piedra caliza	0% en peso
Metacaolín	5 % en peso
Fuentes de sílice	
Humo de sílice (de la producción de la aleación de silicio y ferrosilicio; Silicio SF (ES))	0% en peso
Humo de sílice (de la producción de circonia; circonia SF)	0% en peso
Ceniza de cáscara de arroz	14 % en peso
Harina de sílice (SFL fino)	10 % en peso
Fuerza medida a 83° C (180F)	
La lechada se preparó utilizando agua desionizada y 0.45% de antiespumante (FP-6L) pero sin el retardante. La muestra no se acondicionó, se coló en cilindros y se curó en baño maría)	
1 día	18.01 MPa (2613 psi)
7 días	18.17 MPa (2636 psi)
28 días	-
Presencia de hidrogarnet de sílice	Bajo

Tabla 7

- La Figura 7 muestra las variaciones de un patrón de difracción de rayos X como una función del tiempo de la muestra preparada con el aglutinante del cementante de la Tabla 7. Como se puede ver en la Figura 7, no se formó la fase que contiene hidrogarnet de sílice en el tiempo. Como resultado, las fuerzas de compresión a corto plazo y a largo plazo de la muestra curada son muy buenas (ver Tabla 7).

- Se propone en un aspecto de la invención preparar un aglutinante del cementante de baja

densidad para usarlo a densidades iguales o menores a 1677.6 kg/m^3 (14 ppg) y en un rango de temperatura amplio, por ejemplo, por debajo de 110° C (230° F), lo cual proporciona un producto curado que substancialmente carece de una fase que contiene hidrogarnet de sílice. Las fuerzas de compresión a corto plazo y a largo plazo alcanzadas con un aglutinante del cementante que incluyen

5 un aglutinante hidráulico, un primer material basado en sílice, un segundo material basado en sílice y un material basado en alúmina, y en el cual la razón $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ se controla dentro de una rango específico, en donde Al_{EFF} = contenido molar de aluminio en el aglutinante hidráulico, y Si_{EFF} = contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para partículas que tienen un tamaño menor a $3\mu\text{m}$ + contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice. En la

10 razón previa, únicamente las partículas del primer material basado en sílice que tienen un tamaño menor a $3\mu\text{m}$ se toman en cuenta en el cálculo. En consecuencia, si todas las partículas del primer material basado en sílice tienen un tamaño igual o mayor a $3\mu\text{m}$, Si_{EFF} corresponderá únicamente al contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice.

Por ejemplo, en una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante que se fabrica

15 incluye un aglutinante hidráulico en una cantidad en el rango de 50 a 80 % en peso del aglutinante del cementante, un primer material basado en sílice en una cantidad en el rango de 0.5 a 35 % en peso del aglutinante del cementante y que tiene una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mayor que 2.5; un segundo material basado en sílice en una cantidad en el rango de 10 a 25 % en peso del aglutinante del cementante, el segundo material basado en sílice que es diferente del primer material

20 basado en sílice and que tiene (a) una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mayor que 10 y (b) una superficie de área BET mayor que $5\text{m}^2/\text{g}$; y un material basado en aluminio en el rango de 0 a 10 % en peso del aglutinante del cementante y que tiene una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ menor a 2.5, en donde $0.09 < Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF}) < 0.28$, donde Al_{EFF} = contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico, y Si_{EFF} = contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para

25 partículas que tienen un tamaño menor a $3\mu\text{m}$ + contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice.

En particular, en una modalidad, el aglutinante del cementante incluye un aglutinante hidráulico en una cantidad en el rango desde 55 % a 78 %, preferentemente de 58 % a 75 %, en

peso del aglutinante del cementante; un primer material basado en sílice en una cantidad en el rango desde 5 % a 30 %, preferentemente desde 8 % a 30 %, preferentemente desde 10 % a 25 % en peso del aglutinante del cementante; un segundo material basado en sílice en una cantidad en el rango desde 10 % a 20 %, preferentemente desde 15 % a 19 % en peso del aglutinante del cementante; y un material basado en aluminio en el rango desde 0 % a 7 %, preferentemente desde 2 % a 6 % en peso del aglutinante del cementante. La razón $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ puede ser desde 0.09 a 0.21 para una lechada de cemento preparada con agua dulce y desde 0.11 a 0.16 para una lechada de cemento preparada con agua de mar, donde Al_{EFF} = contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico, y Si_{EFF} = contenido molar de sílice en el primer material basado en sílice para partículas que tienen un tamaño menor a $3\mu m$ + contenido molar de sílice en el segundo material basado en sílice. Por ejemplo, en una modalidad, la razón de $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ puede ser desde 0.09 a 0.19, preferentemente desde 0.09 a 0.17, más preferentemente desde 0.09 a 0.15 para una lechada de cemento preparada con agua dulce. En una modalidad, la razón de $Al_{EFF}/(Al_{EFF}+Si_{EFF})$ puede ser desde 0.09 a 0.16, preferentemente desde 0.09 a 0.15, más preferentemente desde 0.09 a 0.14 para una lechada de cemento preparada con agua de mar. Por otra parte, en una modalidad, la razón de en peso de $(SiO_2)/(Al_2O_3)$ del primer material basado en sílice puede ser desde 2.5 a 10, en una modalidad mayor que 5, por ejemplo mayor que 10, y aún mayor que 100 y, en una modalidad, hasta 800. En una modalidad, la razón en peso de $(SiO_2)/(Al_2O_3)$ del segundo material basado en sílice puede ser mayor que 20, preferentemente mayor que 100, aún más preferentemente mayor que 200 y, en una modalidad, hasta 2000. En una modalidad, la razón en peso de $(SiO_2)/(Al_2O_3)$ del material basado en aluminio puede ser menor a 2, preferentemente menor a 1.5, aún más preferentemente mayor que 1.

En una modalidad, el aglutinante del cementante consiste esencialmente, o aún consiste de, un aglutinante hidráulico en una cantidad en el rango desde 50 a 80 % en peso del aglutinante del cementante, un primer material basado en sílice en una cantidad en el rango desde 0.5 a 35% en peso del aglutinante del cementante y que tiene una razón en peso de $(SiO_2)/(Al_2O_3)$ mayor que 2.5; un segundo material basado en sílice en una cantidad en el rango desde 10 a 25% en peso del aglutinante del cementante, el segundo material basado en sílice que es diferente del primer material

basado en sílice y que tiene (a) una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ mayor que 10 y (b) un área de superficie específica BET mayor que $5\text{m}^2/\text{g}$; y un material basado en aluminio en el rango desde 0 a 10 % en peso del aglutinante del cementante y que tiene una razón en peso de $(\text{SiO}_2)/(\text{Al}_2\text{O}_3)$ menor a 2.5, en donde $0.09 < \text{Al}_{\text{EFF}} / (\text{Al}_{\text{EFF}} + \text{Si}_{\text{EFF}}) < 0.28$, en donde Al_{EFF} = contenido molar de alúmina en el aglutinante hidráulico, y Si_{EFF} = contenido molar sílice en el primer material basado en sílice para partículas que tiene un tamaño menor a $3\mu\text{m}$ + contenido molar sílice en el segundo material basado en sílice, y aditivos opcionales diferentes a aditivos ligeros.

En una modalidad de la invención, la suma en porcentaje de peso del aglutinante hidráulico, el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice, el material basado en aluminio y aditivos diferentes a aditivos ligeros es 80, ventajosamente 85, más ventajosamente 90, más ventajosamente 95, más ventajosamente 100,

En una modalidad de la invención, $0.09 < \text{Al}_{\text{EFF}} / (\text{Al}_{\text{EFF}} + \text{Si}_{\text{EFF}}) < 0.26$. En una modalidad preferida de la invención, $0.09 < \text{Al}_{\text{EFF}} / (\text{Al}_{\text{EFF}} + \text{Si}_{\text{EFF}}) < 0.19$.

El término “aglutinante del cementante” ha de entenderse como la mezcla, en forma seca, de al menos el aglutinante hidráulico, el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material opcional basado en aluminio. El aglutinante del cementante excluye agregados. En una modalidad, se provee el aglutinante del cementante como una mezcla previa que se mezcla con agua para alcanzar una densidad deseada (usualmente menos de 1677.6 kg/m^3 (14 ppg), por ejemplo 1437.9 kg/m^3 (12 ppg)) para formar una composición cementante para fraguado (también referida como una “lechada”). En una modalidad, la mezcla previa está libre de aditivos ligeros y las lechadas a densidades tan bajas como 1437.9 kg/m^3 (12ppg) se preparan sin aditivos ligeros.

El término “aglutinante hidráulico” ha de entenderse como un material que se asienta y se endurece mediante hidratación, por ejemplo, un cemento.

En una modalidad, el aglutinante hidráulico es cemento Portland seleccionado de los cementos Portland estándar tipo CPA (Cemento Artificial Portland), y en particular de los cementos descritos en la Norma Europea EN 197-1. En una modalidad, el aglutinante hidráulico se puede seleccionar de los cementos Clase A, B, C, G, H de acuerdo con el Instituto Americano del Petróleo (API). El clinker Portland se obtiene al fabricar a alta temperatura una mezcla que comprende piedra

caliza y, por ejemplo, arcilla. El cemento Portland es un cemento del tipo CEM I, CEM II, CEM III, CEM IV o CEM V de acuerdo con el la Norma NF EN 197-1. Es posible usar por ejemplo un cemento CEM1 o CEM2 52.5 N o R o PM (para construcciones marítimas) o PMES (para construcciones marítimas, en aguas sulfatadas). El cemento puede ser de tipo HRI (Alta Fuerza Inicial). En algunas

5 instancias, notablemente para el tipe CEM2, el cemento Portland no está hecho de clinker puro sino que está provisto de mezclas adicionadas con al menos un material adicional (escoria, humo de sílice, puzolana, ceniza volante, esquisto calcinado, piedra caliza, etc.) en una cantidad de hasta 37 %. En estos casos, se apreciará que el contenido de puzolanas, escoria y ceniza volante de los cementos mezclados se cuentan hacia el respectivo contenido del primer material basado en sílice,

10 del segundo material basado en sílice o del material basado en aluminio del aglutinante del cementante, más que en el contenido del aglutinante hidráulico.

En una modalidad de la invención, el aglutinante hidráulico es cemento Portland que tiene una superficie específica Blaine (BSS) mayor que 4,000 cm²/g.

En una modalidad preferida de la invención, el aglutinante hidráulico es cemento Portland

15 que tiene un contenido SO₃ menor a 6% en peso.

La superficie específica Blaine está determinada de acuerdo con la norma EN 196-6 de agosto de 1990, párrafo 4. La superficie específica Blaine de un material particular está determinada mediante el uso de un aparato de medición que comprende: una celda de medición cilíndrica con un diámetro interno de 12.7mm ± 0.1mm; un disco de metal perforado de cierre por ajuste en la parte

20 inferior de la celda; un pistón que se desliza en la celda de medición y el cual se detiene a una distancia de 15mm ± 1mm desde la superficie superior del disco perforado a la base del pistón cuando se oprime el pistón; el pistón permite el paso de aire; un manómetro que comprende un tubo de vidrio en forma de U, una derivación la cual se une a la parte inferior de la celda de medición, la misma derivación comprende una línea grabada con tres líneas grabadas adicionales espaciadas

25 generalmente con 15, 70 y 110 mm por arriba de ella y una unión T a un lado del tubo el cual se conecta por arriba de la línea que está más arriba en el tubo por una válvula hacia un medio de succión (tal como un tubo de hule y un bulbo de succión).

La superficie interna del manómetro se humedece con un líquido manométrico (por ejemplo,

dibutil ftalato). Se llena entonces el manómetro con el líquido manométrico hasta la línea grabada más baja.

Se coloca un disco de papel filtro en el disco perforado en la celda de medición; la muestra se coloca en la celda; un segundo disco de papel filtro se coloca en la parte superior de la muestra la cual entonces se compacta utilizando el pistón.

La porosidad del lecho del material (e) en la celda de medición se deriva de la masa del material (m en g), la densidad del material (ρ en g/cm³), y el volumen total del lecho del material compactado (V en cm³) al usar la fórmula: $m = \rho \times V \times (1-e)$.

La densidad del material se determina al usar un picnómetro.

El volumen del lecho del material está determinado al medir la diferencia entre la cantidad de mercurio requerida para llenar la celda vacía y la cantidad para llenar el espacio por arriba de la muestra a ser probada.

La medición de la permeabilidad del aire se lleva a cabo al usar una cantidad de material suficiente para dar una porosidad del lecho $e = 0.500$. Con la parte superior de la celda de medición tapada se ajusta el nivel del líquido manométrico hacia la línea grabada más alta al usar los medios de succión y la válvula. Se quita entonces la tapa para permitir que el aire permee a través del lecho del material de prueba. Conforme el aire fluye a través del lecho el nivel del líquido manométrico desciende. Se registra el tiempo (t) para que el líquido descienda desde la tercera línea grabada hacia la segunda línea. El procedimiento se lleva a cabo a $20^\circ \text{C} \pm 2^\circ \text{C}$ y a una humedad relativa de $\leq 65\%$. La temperatura para cada medición se mide y se toma un valor promedio.

Se lleva a cabo el procedimiento en una segunda muestra de material, dos veces en cada muestra. También se lleva a cabo el procedimiento en tres muestras de un material de referencia de superficie específica conocida Blaine.

La superficie específica Blaine (S) del material se calcula utilizando la fórmula:

$$S = \frac{S_o \rho_o (0.9 - e_o) \sqrt{\eta_o} \sqrt{e^3} \sqrt{t}}{\rho (0.9 - e) \sqrt{e_o^3} \sqrt{t_o} \sqrt{\eta}}$$

S_o = masa superficial del material de referencia (cm²/g),

e = porosidad del material probado,

e_o = porosidad del material de referencia

t = tiempo promedio medido para el material o los materiales probados

t_0 = promedio de las tres mediciones del material o los materiales de referencia

ρ = densidad del material de prueba (g/cm^3),

ρ_0 = densidad del material de referencia (g/cm^3),

5 η = viscosidad del aire a la temperatura de prueba para el material de prueba (Pa)

η_0 = viscosidad del aire a la temperatura de prueba para el material de referencia (Pa).

En una modalidad de la invención, el primer material basado en sílice se selecciona del grupo que consiste de escoria, puzolana de sílice, harina de sílice y mezclas de los mismos o de las mismas.

10 La escoria puede incluir el subproducto parecido al vidrio del proceso de fusión ferroso y no ferroso, y es usualmente una mezcla de óxidos metálicos y de dióxido de silicón con una pequeña cantidad de sulfatos metálicos y metales elementales. Para uso en cemento, la escoria fundida se enfría rápidamente con grandes cantidades de agua para producir un gránulo parecido a la arena que entonces se muele a un grano mucho más fino.

15 Una puzolana de sílice tiene ventajosamente una razón en peso $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mayor a 2.5. Una puzolana de sílice puede incluir materiales de origen volcánico tales como piedras basálticas, piedra pómez, toba volcánica y ceolitas. Esos materiales poseen en sí mismos poco o ningún valor para el cemento, pero los cuales, en una forma finamente dividida y con presencia de agua, reaccionarán químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ordinaria para formar compuestos
20 que poseen propiedades cementantes. La definición más amplia de una puzolana puede no dar luz sobre el origen del material, solo en su capacidad para reaccionar con hidróxido de calcio y con agua.

La harina de sílice, también conocida por el nombre de micro arena, es un producto obtenido al molido de la arena de sílice.

Además, en una modalidad de la invención el segundo material basado en sílice se
25 selecciona del grupo que consiste de humo de sílice, sílice precipitado, ceniza de cáscara de arroz, y mezclas de los mismos.

El humo de sílice, también conocido por el nombre de micro sílice, es un producto formado en la producción de silicio o de aleaciones de silicio ferroso o de Zirconia y se recoge mediante

filtración de gases que dejan el horno eléctrico de arco. Usualmente contiene al menos 75 %, en peso, de dióxido de sílice y consiste de partículas esféricas muy finas de menos de 0.1µm.

La sílice precipitada es una sílice producida por precipitación a partir de una solución que contiene sales de silicato mediante el uso de ácidos minerales. El precipitado blanco resultante se filtra, lava y seca. Las partículas finales son de consistencia porosa de partículas primarias aglomeradas con un diámetro de 5 - 100 nm.

La ceniza de cáscara de arroz es un subproducto de la molienda del arroz. La cáscara que rodea al arroz se quema para producir energía y convertirla en ceniza que contiene al menos 85 % de sílice amorfo.

10 En aún otra modalidad de la invención, el material basado en aluminio se selecciona del grupo que consiste de metacaolín, arcilla calcinada, ceniza volante, puzolana natural basada en aluminio y mezclas de los mismos y de las mismas.

El metacaolín es una forma dehidroxilada del mineral arcilla caolinita. Es un material finamente dividido el cual reacciona químicamente con hidróxido de calcio en presencia de agua a temperatura ordinaria para formar compuestos que poseen propiedades cementantes.

La arcilla calcinada puede incluir el producto dehidroxilado de minerales de arcilla tales como illita y montmorillonita. Son materiales divididos finamente los cuales reaccionan químicamente con hidróxido de calcio en presencia de agua a temperatura ordinaria para formar compuestos que poseen propiedades cementantes.

20 La ceniza volante es un material que se obtiene mediante precipitación electrostática o mecánica de partículas pulverulentas contenidas en el humo de los calentadores alimentados con hulla pulverizada (véase Norma EN 197-1, párrafo 5.2.4).

Una puzolana basada en aluminio tiene ventajosamente una razón en peso de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ por debajo de 2.5. La puzolana natural basada en aluminio puede incluir materiales de origen volcánico tales como piedras basálticas, piedra pómez, tuba volcánica y ceolítas. Esos materiales en sí mismos poseen poco o ningún valor cementante pero que, de forma dividida finamente y en presencia de agua, reacciona químicamente con hidróxido de calcio a temperatura ordinaria para formar compuestos que poseen propiedades cementantes. La definición más amplia de una

puzolana puede no dar luz sobre el origen del material, solo en su capacidad para reaccionar con hidróxido de calcio y con agua.

Se apreciará que cualquier mezcla de los primeros materiales basados en sílices que aparecen arriba, los segundos materiales basados en sílices, materiales basados en aluminio se pueden usar para preparar el aglutinante del cementante hasta que un alcance de la relación $0.09 < A_{\text{IEFF}} / (A_{\text{IEFF}} + S_{\text{IEFF}}) < 0.28$ sea satisfecho por las mezclas.

El área de superficie específica BET es una medición del área de superficie total de las partículas la cual toma en cuenta la presencia de relieves, irregularidades, cavidades superficiales o internas, y porosidad. El área de superficie BET se puede medir al usar métodos convencionales, por ejemplo, con base en la adsorción del nitrógeno de la muestra a una temperatura dada.

Por ejemplo, la superficie específica BET de polvos se mide como aparece a continuación. Se toma una muestra de polvo de la masa que aparece a continuación: 0.1 a 0.2 g para una superficie específica estimada de más de 30 m²/g; 0.3 g para un área de superficie específica de 10-30 m²/g; 1 g para un área de superficie específica de 3-10 m²/g; 1.5 g para un área de superficie específica estimada de 2-3 m²/g; 2 g para un área de superficie específica estimada de 1.5-2 m²/g; 3 g para un área de superficie específica estimada de 1-1.5 m²/g.

Se usa una celda de 3 cm³ o de 9 cm³ dependiendo del volumen de la muestra. El ensamble de medición de celda se pesa (celda + varilla de vidrio). Entonces se añade la muestra a la celda: el producto no debe estar a menos de un milímetro de la parte superior de la garganta de la celda. Se pesa el ensamble (celda + varilla de vidrio + muestra). La celda de medición se coloca en una unidad de desgasificación y la muestra se desgasifica. Los parámetros de desgasificación son 30 min / 45° C para cemento Portland, yeso, puzolanas; 3 h/200° C para escorias, humo de sílice, cenizas volantes, cemento alúmina, piedra caliza; y 4 h/300° C para una muestra de control de alúmina. La celda se cierra rápidamente con un tapón después de desgasificar. Se pesa el ensamble y el resultado se registra. Todo el pesado se lleva a cabo sin el tapón. La masa de la muestra se obtiene al restar la masa de la celda de la masa de la celda+ muestra desgasificada.

Se lleva a cabo entonces el análisis de la muestra se lleva a cabo después de colocarlo en la unidad de medición. El analizador es un modelo Beckman Coulter SA 3100. La medición se basa

en la absorción de nitrógeno por parte de la muestra a una temperatura dada, en este caso la temperatura de nitrógeno líquido, esto es -196°C . El dispositivo mide la presión de la celda de referencia en la cual el adsorbato está en su presión de saturación de vapor y el de la celda de muestra en la cual se inyectan volúmenes conocidos de adsorbato. La curva resultante de esas mediciones es la isoterma de adsorción. En el método de medición, es necesario saber el volumen de espacio muerto de la celda: la medición de este volumen se lleva a cabo, por lo tanto, con helio antes del hacer el análisis.

La masa de muestra previamente calculada se introduce como parámetro. La superficie específica BET se determina mediante el software de regresión lineal a partir de la curva experimental. La desviación estándar de reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones en una superficie específica de sílice $21.4\text{ m}^2/\text{g}$ es 0.07. La desviación estándar de reproducibilidad obtenida a partir de 10 mediciones en un cemento de área de superficie específica $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ es 0.02. Se lleva a cabo un control cada dos semanas en un producto de referencia. Dos veces al año se lleva a cabo con la alúmina de control provista por el fabricante.

La composición cementante para fraguado o aglutinante del cementante también puede comprender un superplastificante. El término “superplastificante” como se utiliza en esta especificación ha de entenderse que incluye tanto reductores de agua y superplastificantes como se describe en Concrete Admixtures Handbook, Properties Science and Technology, V.S. Ramachandran, Noyes Publications, 1984.

Un reductor de agua se define como un aditivo que reduce la cantidad de agua mezclada de concreto para una maleabilidad dada usualmente en 10 – 15 %. Los reductores de agua incluyen, por ejemplo, lignosulfonatos, ácidos hidroxicarboxílicos, carbohidratos, y otros compuestos orgánicos especializados, por ejemplo glicerol, alcohol polivinílico, silicato metilo aluminato sódico, ácido sulfanílico y caseína.

Los superplastificantes pertenecen a una nueva clase de reductores de agua químicamente diferentes de los reductores de agua normales y capaces de reducir el contenido de agua en aproximadamente 30 %. Los superplastificantes han sido ampliamente clasificados en cuatro grupos: condensado de formaldehído naftaleno sulfonato (SNF) (generalmente una sal sódica); o

condensado de formaldehído de melamina sulfonato (SMF); lignosulfonatos modificados (MLS); y otros. Más recientemente los superplastificantes incluyen componentes policarboxílicos tales como poliacrilatos. El superplastificante puede ser un superplastificante de nueva generación, por ejemplo, un copolímero que contiene polietilenglicol como injerto de cadena y funciones carboxílicas en la cadena principal tal como un éter policarboxílico. Los derivados del ácido fosfónico también se pueden usar. También se pueden usar los polisulfonatos- policarboxilato sódicos y los poliacrilatos sódicos.

Se pueden incluir otros aditivos en el aglutinante del cementante o la composición cementante para fraguado de acuerdo con la invención, por ejemplo, un agente antiespumante (por ejemplo, polidimetilsiloxano). Este también incluye silicios en forma de una solución, un sólido o preferentemente en forma de una resina, un aceite o una emulsión, preferentemente en agua.

El aglutinante del cementante o composiciones cementantes para fraguado pueden incluir un acelerador de cementación para acelerar la hidratación. Un acelerador de cementación se define en la presente como cualquier aditivo o aditivos se añaden al aglutinante y que se adaptan para acelerar la hidratación de la composición cementante de una manera controlada. Como se apreciará por alguien experto en la técnica, el controlar la hidratación del aglutinante del cementante puede ser deseable en varias circunstancias para obtener las propiedades mecánicas y reológicas pretendidas. De esta manera, de acuerdo con varias modalidades de la invención, el acelerador del cementante se puede seleccionar y añadir al aglutinante del cementante en una cantidad controlada para acelerar la hidratación. El acelerador del cementante como se define en la presente y que se abarcan en varias modalidades de los apartados de la invención para el químico o los químicos y/o el componente o los componentes presentes en otros productos (por ejemplo, subproductos), cuyo químico o químicos y/o componente o componentes pueden exhibir propiedades aceleradas en algunas circunstancias pero que no se proporcionan en una cantidad controlada en la composición.

El acelerador de cementación se puede añadir por separado durante o después del molido en conjunto y/o después de mezclar los diversos ingredientes del aglutinante del cementante. Por ejemplo, el acelerador del cementante se puede añadir al tiempo de preparar la lechada. De esta manera, el acelerador de cementación se puede añadir a la mezcla y que incluye el aglutinante

hidráulico, el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material opcional basado en aluminio al tiempo de preparar la lechada.

Son ejemplos de aceleradores de cementación adecuados, pero no limitados, se proporciona una fuente de cloruros en una cantidad controlada, trietanolamina, tiocianato sódico, formiato de calcio, nitrito de calcio, nitrato de calcio, sales alcalinas, aceleradores no basados en cloruro tales como los productos Grace Construction Products Polarset® o cualquier combinación de los mismos o de las mismas. Esto no es limitante. Aceleradores adicionales de cementación se pueden usar en otras modalidades de la invención.

De manera opcional, se pueden añadir otros aditivos adicionales a la composición cementante para fraguados de la presente invención cuando se considere adecuado por un experto en la técnica con el beneficio de esta descripción. Ejemplos de tales aditivos incluyen, pero no están limitados a, retardantes, pérdida de líquidos, extendedores, agentes de carga, agentes que impiden la pérdida de circulación, etc., combinaciones de los mismo y semejantes. En una modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, esto tiene una densidad menor a 1677.6 kg/m^3 (14 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500psi) y para una temperatura en el rango por debajo de 110° C (230° F), por ejemplo, entre 54.4° C (130° F) y 110° C (230° F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición libre de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En aún otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, esta tiene una densidad menor a 1557.7 kg/m^3 (13 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi), y para una temperatura en un rango por debajo de 110° C (230° F), por ejemplo, entre 54.4° C (130° F) y 110° C (230° F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición libre de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, que tiene una densidad menor a 1437.9 kg/m^3 (12 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500psi) y para una

temperatura por debajo del rango de 110° C (230F), por ejemplo, entre 54.4° C (130 F) y 110° C (230 F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición que utiliza una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En aún otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, que tiene una densidad menor a 1318 kg/m³ (11 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi) y para un rango de temperatura por debajo de 110° C (230 F), por ejemplo, entre 54.4° C (130 F) y 110° C (230 F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición que utiliza una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En aún otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, que tiene una densidad menor a 1198 kg/m³ (10 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi) y para un rango de temperatura por debajo de 110° C (230 F), por ejemplo, entre 54.4° C (130 F) y 110° C (230 F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición que utiliza una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En aún otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, que tiene una densidad menor a 1078.44 kg/m³ (9 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión a 24 horas y 7 días, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi) y para un rango de temperatura por debajo de 110° C (230 F), por ejemplo, entre 54.4° C (130 F) y 110° C (230 F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición que utiliza una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes. En aún otra modalidad de la invención, el aglutinante del cementante proporciona una composición cementante para fraguado, cuando se le añade agua, que tiene una densidad menor a 1198 kg/m³ (8 libras por galón (ppg)) y una fuerza de compresión de 24 horas y 7 día, al endurecido, de al menos 10.3 MPa (1500 psi) y para un rango de temperatura por debajo de 110° C (230 F), por ejemplo, entre 54.4° C (130 F) y 110° C (230 F). Tales propiedades se pueden obtener para una composición que utiliza una cantidad reducida de aditivos ligeros tales como microesferas, agentes espumantes o semejantes.

Se apreciará que una cantidad reducida de aditivos ligeros (por ejemplo, microesferas) es una cantidad menor a la que es necesaria para obtener los mismos resultados de fuerza cuando se utilizan composiciones cementantes de baja densidad.

Ventajosamente, la composición contendrá menos de 50 % en peso, comparada con el peso del aglutinante del cementante, de aditivos ligeros, más ventajosamente menos del 45 % en peso, más ventajosamente menos del 40 % en peso, más ventajosamente menos del 35 % en peso, más ventajosamente menos del 30 % en peso, más ventajosamente menos del 25 % en peso, más ventajosamente menos del 20 % en peso, más ventajosamente menos del 15 % en peso, más ventajosamente menos del 10 % en peso, más ventajosamente menos del 5 % en peso, más ventajosamente menos del 2 % en peso,

El agua usada en la composición cementante para fraguados de las modalidades de la presente invención puede incluir agua dulce, agua de mar (por ejemplo, agua que contiene una o más sales disueltas en ella), salmuera (por ejemplo, agua de mar saturada producida de formaciones subterráneas), agua de mar, o combinaciones de las mismas. Uno de los beneficios significativos del aglutinante cementante de acuerdo con una modalidad de la invención es que las fuerzas de compresión a corto plazo y a largo plazo se mantienen a altas temperaturas (por ejemplo, entre 54°C y 110° C (130 y 230 F)) independientemente del tipo de agua que se usa para preparar la composición cementante para fraguado. En consecuencia, se apreciará que el agua provenga de cualquier fuente, una vez que no contiene un exceso de compuestos que puedan afectar de manera adversa otros componentes de la composición cementante para fraguado. En algunas modalidades, el agua se puede incluir en una cantidad suficiente para formar una lechada que se pueda bombear. En algunas modalidades, el agua se puede incluir en la composición cementante para fraguados de las modalidades de la presente invención en una cantidad en el rango de aproximadamente 55 % a aproximadamente 200 % en peso. Como se usa en la presente descripción, el término “en peso,” cuando se usa en la presente se refiere al porcentaje de un componente en la composición cementante para fraguado, significa en peso incluido en la composición cementante para fraguados de la presente invención relacionada con el peso de los componentes secos en la composición cementante para fraguado. En algunas modalidades, el agua puede estar incluida en una cantidad

en el rango de aproximadamente 55 % a aproximadamente 140% en peso.

Mientras que el presente aglutinante del cementante de acuerdo con una modalidad de la invención se formula para preparar composiciones cementantes para fraguados a densidades por debajo de 1677.6 kg/m^3 (14 ppg), por ejemplo a 1437.9 kg/m^3 (12ppg), sin utilizar aditivos ligeros, y que exhiben altos resultados de fuerza, se prevé que las composiciones cementantes para fraguados tengan una densidad por debajo de aproximadamente 1318 kg/m^3 (11ppg) y que se puedan obtener al usar una cantidad reducida de aditivos ligeros, tales como microesferas. Se apreciará que la cantidad de aditivos ligeros (por ejemplo, microesferas) para preparar composiciones cementantes para fraguados a esas bajas densidades (esto es, menos de 1318 kg/m^3 (11 ppg), por ejemplo, menos que 1198 kg/m^3 (10 ppg)) es menos que lo que sería necesario para obtener los mismos resultados de fuerza que cuando se usan composiciones cementantes convencionales de baja densidad. Una formulación de composiciones cementantes para fraguado ultraligeras (por ejemplo, 1198 kg/m^3 (10ppg), 1078.4 kg/m^3 (9ppg) y 958.6 kg/m^3 (8ppg)) se pueden obtener al determinar primero el contenido de agua requerido para alcanzar la fuerza de compresión en una composición cementante para fraguado sin aditivos ligeros tales como microesferas. La cantidad requerida de aditivos ligeros (por ejemplo, microesferas) se calcula entonces para alcanzar el peso meta de la composición cementante para fraguado. Hasta cierto contenido, los aditivos ligeros, tales como microesferas, se consideran como rellenos que tienen un impacto mínimo en el contenido de agua y en la reología y por lo tanto mantendrá cualquier fuerza meta diseñada.

El término "aditivo ligero" se refiere a un aditivo que tiene una densidad específica verdadera menor a 2000 kg/m^3 o una densidad específica aparente menor a 1200 kg/m^3 . Los aditivos ligeros se definen por ejemplo en la norma NF EN 13055-1, de diciembre de 2002. Un ejemplo de aditivo ligero son las microesferas, esto es, esferas que tienen un diámetro inferior a 1000 micras. Las cuentas de cerámica huecas tienen generalmente un diámetro de aproximadamente 25 a 300 micras.

Las microesferas huecas de vidrio generalmente tienen un diámetro de 10 a 90 micras.

Se puede utilizar una variedad de microesferas de acuerdo con las modalidades de la presente invención, que incluye microesferas huecas, sólidas, y/o porosas. Las microesferas adecuadas pueden incluir una variedad de materiales, que incluyen, pero no está limitado a,

microesferas que comprenden vidrio, vidrio de borosiliceto de cal sodada, cenizas volantes, poliestireno de cerámica, poliestireno, otros materiales poliméricos, y mezclas de los mismos y de las mismas. En algunas modalidades de las composiciones cementantes ligeras para fraguados de la presente invención, las microesferas son microesferas huecas, de vidrio. En algunas modalidades, las microesferas pueden comprender un material polimérico reticulado, tal como un poliestireno reticulado con divinilbenceno (por ejemplo, cuentas de plástico). Las microesferas se pueden obtener de cualquier fuente adecuada. Las microesferas huecas adecuadas, de vidrio de borosiliceto de cal sodada incluyen burbujas de vidrio de 3M™ SCOTCHLITE™. En una modalidad preferida, las microesferas de vidrio de borosiliceto (3M™ cuentas) producidas por la compañía 3M™ pueden usarse benéficamente para producir composiciones cementantes ligeras para fraguados que producen unas fuerzas de compresión mejoradas a 24 horas.

En una modalidad de la invención, se pueden añadir las microesferas en el molino de terminado de cemento, en el separador de cemento, en el enfriador de cemento o mediante el uso de una mezcladora por separado en la operación de molido del cemento. En esas modalidades, la mezcla previa resultante incluye microesferas antes de ser entregadas al usuario. De manera alternativa, en otra modalidad, las microesferas se pueden mezclar con el aglutinante del cementante / premezclada por el usuario para disminuir adicionalmente la densidad de la composición cementante para fraguado, por ejemplo, para obtener una disminución en la densidad menor a aproximadamente 1198 kg/m^3 (10ppg), o disminuir a menos de 1078.4 kg/m^3 (9ppg) (por ejemplo, aproximadamente 958.6 kg/m^3 (8ppg)).

Se prevé en una modalidad de la invención espumar la composición cementante para fraguado con un gas para disminuir aún más su densidad. El gas usado en las composiciones de fraguado espumadas de acuerdo con las modalidades de la presente invención puede ser cualquier gas adecuado para el espumado de una composición cementante para fraguado, que incluye, pero no está limitado a, aire, nitrógeno, o combinaciones de los mismos. Generalmente, el gas debe estar presente en composiciones cementantes para fraguados espumadas de acuerdo con las modalidades de la presente invención en una cantidad suficiente para formar la espuma deseada. La composición cementante para fraguados de las modalidades de la presente invención incluye

adicionalmente un surfactante. En algunas modalidades, el surfactante incluye un espumante y una composición surfactante estabilizadora para facilitar el espumado de una composición cementante para fraguado y para estabilizar las composiciones cementantes para fraguado espumadas. Cualquier espumado adecuado y composición surfactante estabilizadora se puede usar en la

5 composición cementante para fraguados de acuerdo con las modalidades de la presente invención.

En una modalidad, los aglutinantes de cementantes se preparan de moler el aglutinante hidráulico (por ejemplo, Cemento Portland), el primer material basado en sílice, el segundo material basado en sílice y el material basado en aluminio opcional. Sin embargo, esto no es limitante. Se prevé que dos o más de los materiales del aglutinante del cementante se muelan en conjunto

10 previamente y entonces se mezclen con los materiales restantes del aglutinante del cementante. Las mezclas adicionales (por ejemplo, acelerador, plastificante, retardante, etc.) se pueden añadir al proceso de mezclado después del molido de terminado antes de que se vaya al silo o simplemente se puede mezclar con una mezcladora o añadido cuando se prepara la lechada.

Modalidades de la presente invención se ilustrarán adicionalmente a más detalle utilizando

15 los siguientes ejemplos, pero no es limitativo. Una serie de composiciones cementantes para fraguado se prepararon y curaron a varias temperaturas (38° C (o 100 F), 60° C (o 140 F), 83° C (o 180 F) y 110° C (o 230 F)). En las Tablas 9-13, se proporcionan los resultados de la fuerza de compresión para diferentes tiempos de curado (1 día, 3 día, 7 día, 14 día). Se proporcionan los resultados para densidades en ppg (1 libra/galón [EUA] = 119.826 426 81 kilogramos/metro cúbico).

20 Las presiones se proporcionan en psi (1 libra/pulgada cuadrada = 6 894.757 28 pascal). Las lechadas que no contienen aditivos ligeros, tales como microesferas, se prepararon de acuerdo con la cláusula 5 de la especificación API 10B-2 utilizando el tipo de agua o aditivos especificados en cada prueba. Las lechadas que contienen aditivos ligeros, tales como microesferas, se prepararon de acuerdo con la cláusula 5 de la especificación API 10B-2 pero se limita la velocidad de mezcla a 4000 +/- 200 rpm

25 para evitar la ruptura de las microesferas. Estas lechadas se prepararon también utilizando el tipo de agua o aditivos especificados en cada prueba. Las lechadas se acondicionaron para la temperatura requerida por 20 minutos (más el tiempo de arranque) y se vertieron en cubos de 2". Se llenaron los cubos de 2" conforme a las cláusulas 7.5.1 y 7.5.2 de la especificación API 10B-2.

Después del llenado, se curaron los cubos en baño maría o en auto clave. Las muestras en el baño maría se removieron 45 min previo a la edad en la cual serían probadas y se enfriaron en baño maría a 27° C (80 F). Las muestras en el autoclave se enfriaron 27° C (80 F) utilizando una velocidad de enfriamiento de -17.22°C/min (1F/min) y se despresurizó lentamente (50psi/min).

- 5 En las siguientes modalidades que se discuten a continuación, las mediciones de la fuerza de compresión se llevaron a cabo de acuerdo con el estándar definido por la Especificación API 10A, Sec 7, 9. Las modalidades se proporcionan para diferentes tipos de agua: agua de mar y agua desionizada.

Las materias primas y su composición para los experimentos se proporcionan en la Tabla 8.

- 10 En ciertos ejemplos descritos a continuación, se utilizó bentonita para reducir el agua libre de una lechada, mientras que las burbujas de vidrio huecas (microesferas) de 3M, con densidad de 460 kg/m³ (código HGS6000), se usaron para alcanzar densidades por debajo de 13 ppg. FP-6L es un antiespumante, RET es un lignosulfonato sódico y el retardante está basado en gluconato sódico y DIS es un dispersante de sulfonato de polinaftaleno.

- 15 “LD” se refiere al límite de detección. “BSS” se refiere a la superficie específica Blaine (cm²/g). “LOI” se refiere a la pérdida en la ignición. “OPC” se refiere a Cemento Portland ordinario. BET se refiere al área de superficie específica (m²/g) y el agua dulce se refiere a agua desionizada (DI). El agua de mar (SEA) se produjo al disolver 41.953 g de Sal de Mar (de Lake Products Company LLC) en agua desionizada con suficiente agua desionizada añadida para hacer un litro de solución
- 20 total. Después de mezclar, el pH se ajustó a 8.2 al usar 0.1 N de solución ya sea de hidróxido de sodio o de ácido clorhídrico.

“BWOC” = en peso de cemento

“BWOB” = en peso de aglutinante

Categoría	Categoría del producto	Razón SiO ₂ / Al ₂ O ₃	BET	Código del producto	BS S	% del material más pequeño que 3µm (% en	Composición química (% en peso)										
							SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	LOI	Total

					peso)												
Aglutina nte hidráulic o	OPC			Cemento base no. 1	650 0		20.9 4	3.40	4.63	63.7 0	3.00	0.2 5	0.15	2.4 8	0.2 4	1.19	100.0 9
Aglutina nte hidráulic o	OPC			Microce mento 650	650 0		20.2 5	3.72	3.53	63.2 8	1.97	0.8 7	0.25	3.4 3	0.1 9	1.60	99.42
Aglutina nte hidráulic o	OPC			Cemento base n°3	650 0		20.8 4	3.60	3.57	64.1 2	1.93	0.8 0	0.25	2.8 1	0.1 9	0.78	99.24
Aglutina nte hidráulic o	OPC			Cemento base n°4	550 0		20.8 0	3.67	3.59	63.8 1	1.96	0.7 8	0.26	2.9 1	0.1 9	1.50	99.39
1er material de sílice	Harina de sílice	354.1	0.6	SFL grueso		9.28	99.1 4	0.28	<LD	<LD	<LD	0.1 2	<LD	<LD	<LD	0.11	99.77
1er material de sílice	Harina de sílice	224.9	2.5	SFL extra fino		40.80	98.9 4	0.44	0.08	0.04		0.0 6	<LD	<LD	0.0 3	0.56	100.2 4
1er material de sílice	Harina de sílice	711.4	1.2	SFL fino		9.30	99.5 9	0.14	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0.11	99.94
1er material de sílice	Puzolan a	5.9	26.1	Zeolita		16.89	67.6 8	11.4 6	1.16	3.16	0.87	2.9 2	0.50	0.0 5	0.1 4	11.7 9	99.89
1er material de sílice	Escoria	3.2	1.0	Escoria de alto horno		26.90	35.7 9	11.0 2	0.42	41.4 7	7.69	0.4 5	0.22	2.2 1	0.5 8	0.00	100.4 6
2o material de sílice	Humo de sílice	409.1	24.9	Silicio SF (ES)			94.1 0	0.23	0.16	0.56	0.23	0.4 1	0.15	<LD	<LD	3.43	99.38
2o material de sílice	Humo de sílice	52.6	13.2	Zirconia SF			88.3 3	1.68	0.32	0.09	0.05	0.0 8	<LD	<LD	0.0 5	0.65	98.88
2o material de sílice	Humo de sílice	140.0	24.9	Silicio SF (US)			88.1 8	0.63	4.90	1.16	0.51	0.7 6	0.20	0.0 7	<LD	2.76	99.68
2o material de sílice	Sílice precipita do	1996. 0		Aerosil			99.8 0	0.05									99.85
2o material de sílice	Ceniza de cáscara de arroz	216.0	17.7				92.9 0	0.43	0.28	0.74	0.43	1.5	0.06	0.0 8	0.0 3	2.94	100.5 1
Material basado en aluminio	Metacao lín	1.2	12.1				51.7 0	44.3 7	0.42	<LD	0.03	0.1 9	0.27	0.0 8	1.3 8	1.65	100.2 5
Material basado en aluminio	Ceniza volante	1.5	1.6				51.8 3	33.8 7	3.25	4.27	1.19	0.6 3	0.31	0.5 0	1.6 9	1.07	99.88
Aglutina nte hidráulic o	OPC			Clase G (ES)	353 0		21.8 5	3.39	4.24	64.1 6	1.08	0.6 5	0.15	2.7 2	0.1 9	0.16	0.18

Tabla 8 (materiales – composiciones químicas)

Las tablas 9 y 10 muestran los resultados con agua de mar para dos diferentes fuentes del segundo material basado en sílices (humo de sílice de la producción de Zirconia y humo de sílice de la producción de aleación de silicio/ferrosilicio). Los resultados se proporcionan a diferentes temperaturas de curado (38° C (100 F), 60° C (140 F) y 83° C (180 F)). Las figuras 8A-B muestran las variaciones correspondientes de la fuerza de compresión como una función de la razón $A_{\text{EFF}}/(A_{\text{EFF}}+S_{\text{IEFF}})$ a 1 día, 3 días y 7 días, y a 83° C (180 F). Las muestras a 1 y 3 días se curaron en baño maría mientras que las muestras a 7 días se curaron en autoclave. Como se puede ver en la Figura 8A, los mejores resultados a altas temperaturas para fuerzas de compresión a largo plazo y a corto plazo (a 1 día y 3 días) se obtuvieron para la razón $A_{\text{EFF}}/(A_{\text{EFF}}+S_{\text{IEFF}})$ menor a 0.14 dentro del rango de razón deseado de 0.09-0.28. La Figura 8A muestra adicionalmente que los resultados de fuerza de compresión a corto plazo y a largo plazo a alta temperatura se mantienen muy bien (esto es una fuerza de compresión de al menos aproximadamente 13.8MPa (2000 psi) se obtiene a 83° C (180F) – 1 día y 3 días) para una razón tan alta como 0.14 y una disminución de los valores de la razón mayores a 0.14, a pesar de que los valores de las fuerzas de compresión se mantienen altos (por arriba de 10.3MPa (1500psi)). Como se muestra en la Figura 8B, las fuerzas de compresión a 7 días disminuyen para valores de razón mayores a $A_{\text{EFF}}/(A_{\text{EFF}}+S_{\text{IEFF}})$ 0.15.

Las tablas 9 y 10 muestran adicionalmente que las fuerzas de compresión a corto plazo y a largo plazo son excelentes en los rangos de 0.09-0.28 a temperaturas bajas (menores que 60° C (140 F)).

$A_{\text{eff}}/ (A_{\text{eff}}+ S_{\text{eff}})$	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de Humo de sílice	Humo de sílice % en peso	Tipo de Harina de sílice	Harina de sílice % en peso	Aditivos (y BWC)	1D 10F	1D 14F	1D 18F	3D 10F	3D 14F	3D 18F	3D 220-230 F	7D 10F	7D 14F	7D 18F	7D 220 - 230 F	14D 18F
0.189	12	Microcemento 650	71	5	Zirconia SF	14	SFL fino	10	0.45 % FP-6L 0.5% RET			22 43			16 65						
0.121	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45 % FP-6L 0.4% RET	92 2	22 35	20 41	23 51	27 27	20 83	135 6(a 230 F)	28 41	24 15	19 85	193 3 (a 230 F)	18 11
0.112	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	20	SFL fino	15	0.45 % FP-6L 0.4%	95 6	24 79	21 97	24 41	29 04	22 00	153 0 (a 230 F)	30 39	25 05	18 53	192 6 (a 230 F)	20 65

									RET										
0.147	12	Cemento base 3	71	5	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	6	0.45 % FP-6L 0.4% RET			22 35			16 91				
0.116	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	19	SFL grueso	16	0.45 % FP-6L 0.4% RET		25 23	21 15		29 75	21 81	213 0 (a 220 F)	28 22	21 77	189 7 (a 220 F)
0.126	12	Cemento base 4	60	10	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	12	0.45 % FP-6L 0.4% RET			20 65			21 43				
0.101	12	Cemento base 4	50	7	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	25	0.45 % FP-6L 0.4% RET			16 72			19 39				
0.096	12	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES)	25	SFL grueso	10	0.45 % FP-6L 0.4% RET			18 68			23 48				

Tabla 9 (resultados de agua de mar)

$\frac{Al_{eff}}{(Al_{eff} + Si_{eff})}$	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de humo de sílice	Humo de sílice % en peso	Tipo de harina de sílice	Harina de sílice % en peso	Aditivos (y BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F	7D 180F (auto-clave)
0.142	12	Cemento base 4	68	5	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	9	0.45% FP-6L 0.8% RET										1540
0.123	12	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	17	0.45% FP-6L 0.8% RET										2310
0.131	12	Cemento base 4	64	3	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	15	0.45% FP-6L 0.8% RET		1710				1514			1681	2002
0.130	12	Cemento base 4	64	0	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	18	0.45% FP-6L 0.8% RET									1750	1618

Tabla 10 (resultados de agua de mar)

Las tablas 11 y 12 muestran los resultados de la fuerza de compresión a diferentes temperaturas para tres diferentes muestras del segundo material basado en sílices (un humo de sílice de producción de Zirconia y dos humos de sílice de la producción de la aleación de silicio/ferrosilicio). Las Figuras 9A-B muestran las variaciones correspondientes de la fuerza de compresión como una función de la razón $\frac{Al_{eff}}{(Al_{eff} + Si_{eff})}$ a 1 día y 3 días y una temperatura alta 82.2° C (180F). La Figura 9A muestra los resultados obtenidos con humo de sílice

predominantemente de la producción de Zirconia y la Figura 9B muestra los resultados obtenidos con el humo de sílice de la producción de la aleación de silicio/ferrosilicio). La Figura 9A muestra que los resultados de la fuerza de compresión a corto plazo y a largo plazo se mantienen muy bien (esto es, una fuerza de compresión de al menos aproximadamente 10.3 MPa (1500psi) se obtiene a 83° C (180F)– 1 día y 3 días) para una razón tan alta como 0.28 y disminución de los valores de la razón mayores a 0.28 (por ejemplo, 0.5). Los mejores resultados para el humo de sílice de la producción de Zirconia se obtienen para una razón de alrededor de 0.2. Como se muestra en la Figura 9B, la razón máxima que se acepta para el humo de la producción de la aleación de silicio/ferrosilicio es de aproximadamente 0.20 y los mejores resultados se alcanzan para la razón dentro del rango de 0.12-0.15.

Las tablas 11 y 12 muestran adicionalmente que las fuerzas de compresión a corto plazo y a largo plazo son excelentes sobre el rango de 0.09-0.28 a temperaturas bajas (menores a 60°C (140F)). Los dos últimos ejemplos de la Tabla 11 son ejemplos comparativos.

$\frac{Al_{eff}}{(Al_{eff}+Si_{eff})}$	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de Humo de sílice	Humo de sílice %	Tipo de harina de sílice	Harina de sílice %	Aditivos (y BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F
0.189	12	Microcemento 650	71	5	Zirconia SF	14	SFL fino	10	0.45% FP-6L 0.5% RET			210			192
0.234	12	Microcemento 650	71	5	Zirconia SF	10	SFL fino	14	0.45% FP-6L 0.5% RET		837	151		174	
0.177	12	Microcemento 650	71	5	Zirconia SF	10	SFL extrafino	14	0.45% FP-6L 0.5% RET		107	185		196	174
0.503	12	Cemento base no. 1	67	14	Silicio SF (US)	3	-	-	0.45% FP-6L			807			100
0.321	12.00	Microcemento 650	86	5	Zirconia SF	9	-	-	0.45% FP-6L 0.36% RET			177			144

Tabla 11 (resultados de agua dulce)

$\frac{Al_{eff}}{(Al_{eff}+Si_{eff})}$	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de Humo de sílice	Humo de sílice % en peso	Tipo de harina de sílice	Harina de sílice % en peso	Aditivos (% BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F	14D 180 F
0.159	12	Microcemento 650	69	5	Silicio SF	16	SFL fino	10	0.45% FP-		207	170		193	164				

La Tabla 13 muestra los resultados de la fuerza de compresión a 83° C (180 F) para diferentes tipos del segundo material basado en sílices. La Tabla 13 muestra que se han alcanzado buenos resultados cuando el humo de sílice se reemplaza completamente por ceniza de cáscara de arroz o se reemplaza parcialmente por sílice precipitado. La tabla 14 muestra los resultados de la fuerza de compresión 83° C (180 F) para diferentes tipos del primer material basado en sílices. La Tabla 14 muestra que se han alcanzado buenos resultados cuando la harina de sílice se reemplaza completamente por puzolana (ceolita natural) o por escoria.

diferentes tipos de materiales basados en aluminio. La Tabla 15 muestra que se han alcanzado Buenos resultados cuando el metacaolín se remueve o se reemplaza por ceniza volante.

La Tabla 16 muestra los resultados de la fuerza de compresión a 83° C (180 F) para dos aglutinantes de cementantes diferentes que cada uno proporciona una composición cementante para fraguado con una densidad de 1437.9 kg/m³ (12ppg) y una densidad de 1557.7 kg/m³ (13 ppg).

La Tabla 17 muestra los resultados de la fuerza de compresión a 83° C (180 F) para una composición cementante para fraguado preparada a una densidad de 1677.6 kg/m³ (14 ppg) que usa agua dulce o agua de mar. Ambas muestras mostraron una alta fuerza de compresión y no hubo retrogresión de la fuerza.

La Tabla 18 muestra los resultados de una comparación de la fuerza de compresión a 83° C (180F) y 1042.5 kg/m³ (8.7 ppg) de dos composiciones cementantes para fraguados preparadas con microesferas a una fracción de volumen sólido (SVF) de 46% (razón de agua/ aglutinante de 1.6; el aglutinante contiene todos los componentes cementantes y el cemento, pero no las microesferas). Los resultados muestran que se alcanza 50% más fuerza con la modalidad de esta aplicación comparada con la composición hecha con el cemento Clase G, mientras se usa una cantidad baja de microesferas.

La Tabla 19 muestra una comparación de los resultados de la fuerza de compresión a 83° C (180 F) y a 1437.9 kg/m³ (12 ppg) de dos composiciones cementantes para fraguados preparadas con microesferas a diferentes fracciones de volumen de sólidos (SVF) y por tanto a diferentes razones de agua/ aglutinante (el aglutinante contiene todos los componentes cementantes y el cemento, pero no la bentonita o las microesferas). Los resultados muestran que se necesita una mucho mayor cantidad de microesferas con la finalidad de alcanzar la misma fuerza para el Sistema basado en el cemento Clase G cemento.

Al _{eff} / (Al _{eff} +Si _{eff})	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Meta caolín % en peso	Tipo de 2º material basado en sílice	2º Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivos (y BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F
0.121	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET	92 2	223 5	204 1	235 1	272 7	208 3	284 1	241 5	198 5

0.125	12	Cemento base 4	60	5	Ceniza de cáscara de arroz	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET		2606		2713			
0.122	12	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES) (14%) & Precipitado SiO ₂ (4%)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET		1751		1953			

Tabla 13 (resultados de agua de mar – sustitución de material)

$Al_{eff}/(Al_{eff}+Si_{eff})$	Densidad de la lechada	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de 2º material basado en sílice	2º Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivos (y BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F
0.121	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET	922	2235	2041	2351	2727	2083	2841	2415	1985
0.121	12	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES)	18	Pozzolán	17	0.45% FP-6L 0.4% RET			2492			2676			
0.139	12	Cemento base 4	50	5	Silicio SF (ES)	10	Pozzolán	35	0.45% FP-6L 0.4% RET			2598			2635			
0.123	12	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES)	18	Slag	17	0.45% FP-6L 0.4% RET			1724			2539			

Tabla 14 (resultados de agua de mar – sustitución de material)

$Al_{eff}/(Al_{eff}+Si_{eff})$	Densidad de la lechada	Cemento base type	Cemento base % en peso	Material basado en aluminio % en peso	Tipo de 2º material basado en sílice	2º Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivos (& BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F
0.121	12	Cemento base 3	60	Metacaolín (5%)	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET	922	2235	2041	2351	2727	2083	2841	2415	1985
0.123	12	Cemento base 4	60	Ceniza volante (5%)	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET				1674		1652			
0.120	12	Cemento base 3	60	0	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	22	0.45% FP-6L 0.4% RET				1574		1721			

Tabla 15 (resultados de agua de mar – sustitución de material)

$Al_{eff}/(Al_{eff}+Si_{eff})$	Densidad de la lechada (ppg)	Cemento base type	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de 2º material basado en sílice	2º Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivos (& BWOC)	1D 100 F	1D 140 F	1D 180 F	3D 100 F	3D 140 F	3D 180 F	7D 100 F	7D 140 F	7D 180 F
--------------------------------	------------------------------	-------------------	------------------------	----------------------	--------------------------------------	--	---------------------------------------	---	-------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

					silíce	% en peso	silíce	% en peso										
0.121	12	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 0.4% RET	92	223	204	235	272	208	284	241	198
0.123	13	Cemento base 4	60	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	17	0.45% FP-6L 1.1% DIS 0.5% RET			282			302			
0.147	12	Cemento base 3	71	5	Silicio SF (ES)	18	SFL fino	6	0.45% FP-6L 0.4% RET			223			169			
0.149	13	Cemento base 4	71	5	Silicio SF (ES)	18	SFL grueso	6	0.45% FP-6L 1.1% DIS 0.59% RET			303			229			

Tabla 16 (resultados de agua de mar – diferentes densidades)

$\frac{Al_{eff}}{Al_{eff}+Si_{eff}}$	Densidad de la lechada (ppg)	Tipo de agua	Agua (% BWOC)	Micro-esferas (% BWOC)	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de 2° material basado en sílice	2° Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivo (% BWOC)	24HR -180F	72HR -180F
0.116	14	DI	0.58	-	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	19	SFL grueso	16	0.45% FP-6L 1.1% DIS 0.40% RET	4375	5051
0.116	14	SE A	0.58	-	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	19	SFL grueso	16	0.45% FP-6L 1.1% DIS 0.55% RET	3577	4431

Tabla 17 (resultados de agua de mar y agua dulce – 14 ppg)

$\frac{Al_{eff}}{Al_{eff}+Si_{eff}}$	Densidad de la lechada (ppg)	Tipo de agua	Agua (% BWOC)	Micro-esferas (% BWOC)	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de 2° material basado en sílice	2° Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivo (% BWOC)	24HR -180F	72HR -180F
0.116	8.7	SE A	1.60	48.5	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	19	SFL grueso	16	0.45% FP-6L 1.1% DIS 0.40% RET	1804	
1.000	8.7	SE A	1.60	51.5	Clase G (ES)	100	-	-	-	-	-	0.45% FP-6L	1273	

Tabla 18 (resultados de agua de mar – Comparación con la Clase G y el sistema de microesferas a 8.7 ppg)

$\frac{Al_{eff}}{Al_{eff}+Si_{eff}}$	Densidad de la lechada (ppg)	Tipo de agua	Agua (% BWOC)	Microesferas (% BWOC)	Tipo de cemento base	Cemento base % en peso	Metacaolín % en peso	Tipo de 2º material basado en sílice	2º Material basado en sílice % en peso	Tipo de 1er Material basado en sílice	1er Material basado en sílice % en peso	Aditivos (% BWOC)	24HR-180F	72HR-180F
0.116	12	DI	1.11	-	Cemento base 3	60	5	Silicio SF (ES)	19	SFL grueso	16	0.45% FP-6L 0.40% RET	2279	
1.000	12	DI	1.18	-	Clase G (ES)	100	-	-	-	-	-	4% bentonite 0.45% FP-6L 0.40% DIS 0.05% RET	588	
1.000	12	DI	0.97	5	Clase G (ES)	100	-	-	-	-	-	2% bentonite 0.45% FP-6L 0.39% DIS 0.05% RET	1 008	
1.000	12	DI	0.73	10	Clase G (ES)	100	-	-	-	-	-	2% bentonite 0.45% FP-6L 0.37% DIS 0.05% RET	2 212	

Tabla 19 (resultados de agua dulce – Comparación con la Clase G y el sistema de microesferas a 12 ppg)

La composición cementante para fraguados de acuerdo con las modalidades de la invención se puede usar en una variedad de aplicaciones. Por ejemplo, la composición cementante para fraguados se puede usar en cementación primaria, cementación remedial, y operaciones de perforación.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la composición cementante para fraguado se introduce en la formación del subsuelo en un agujero de pozo entre una placa de revestimiento y una pared del agujero del pozo para llevar a cabo la cementación primaria. En otra modalidad, la composición cementante para fraguado se puede introducir en la formación del subsuelo para reparar la placa de revestimiento y/o para alcanzar aislamiento zonal. Por ejemplo, la composición

cementante para fraguado se puede usar con propósitos que incluyen, pero no se limitan a, sellado de perforaciones, reparación de fugas de placas de revestimiento (que incluye fugas de áreas dañadas de la placa de revestimiento), taponado o sellado de la sección baja de un agujero de pozo, y sellado del interior de un agujero de pozo durante las operaciones de abandono. Ejemplos de aplicaciones específicas incluyen, pero no se limitan, a placa de revestimiento de cementación y líneas de tubería corta, empaquetadores inflables, perforaciones de vaciado y fugas de la placa de revestimiento.

También se prevé en otras modalidades de la invención el uso de la composición cementante para fraguados en aplicaciones diferentes a las aplicaciones subterráneas. Por ejemplo, la composición cementante para fraguados se puede usar en las cementaciones de construcción cuando las composiciones tienen bajas densidades y se desea unas fuerzas de compresión mejoradas. Sin embargo, esto no es limitante. Por ejemplo, también se prevé en una modalidad de la invención utilizar el aglutinante para preparar composiciones de fraguado a densidades mayores a aproximadamente 1557.7 kg/m^3 (13 ppg) para su uso en una variedad de aplicaciones, que incluyen aplicaciones de superficie y aplicaciones de construcción.

Mientras que la invención se puede adaptar a varias modificaciones y formas alternativas, las modalidades específicas se han mostrado a manera de ejemplo y se describen en la presente descripción. Sin embargo, debe entenderse que la invención no tiene la intención de estar limitada a las formas particulares descritas. Aún más, la invención ha de cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que caigan dentro del espíritu y el alcance de la invención como se defino en las reivindicaciones que se anexan. Más aún, los diferentes aspectos de las composiciones y los métodos descritos se pueden utilizar en varias combinaciones y/o de manera independiente. De esta manera, la invención no está limitada a únicamente aquellas combinaciones que se muestran en la presente, sino que pueden incluir además otras combinaciones.