

SioxX[®]-Zero en el desarrollo de hormigones-Gel con Microsilica[®]

VII CONGRESO DE MATERIAS PRIMAS

Oviedo
19-06-2014



 **Elkem**
A Bluestar Company

Índice

En esta presentación daremos respuesta a los siguientes puntos :

- Introducción
- SioxX[®]-Zero: ¿Qué es?, ¿Cómo se debe utilizar?
- Ventajas del uso de SioxX[®]-Zero en hormigones-Gel
- Aplicaciones

Introducción

- Los Hormigones-Gel (Hormigones sin Cemento con Microsilica®) se consideran los refractarios más avanzados.
- Sin embargo, no se han utilizado extensamente hasta el día de hoy, principalmente porque nos enfrentamos a los siguientes retos :
 - I. Fraguados largos con comportamientos complejos.
 - II. Resistencias en verde insuficientes con el consecuente problema de manipulación.
- La Microsilica® como gelificante en hormigones refractarios sin Cemento se ha estudiado durante muchos años. Sus ventajas se pueden resumir en :
 - ✓ Procesos de calentamiento más rápidos después del secado, ya que no nos encontramos con los hidratos procedentes del cemento.
 - ✓ Mejora de las propiedades a alta temperatura (Hot-MOR), producto de la formación de mullita.
- Una nueva especialidad de Elkem (prototipo SioxX®-Zero) ha sido desarrollada recientemente basada en mas de 20 años de experiencia y conocimiento del papel de la Microsilica® en la producción de hormigones.

SioxX[®]-Zero – Descripción del producto

Definición:

- SioxX[®]-Zero es una nueva especialidad de Elkem, diseñada para la producción de hormigones-Gel en sistemas aluminosos sin cemento (NCC).

Propiedades :

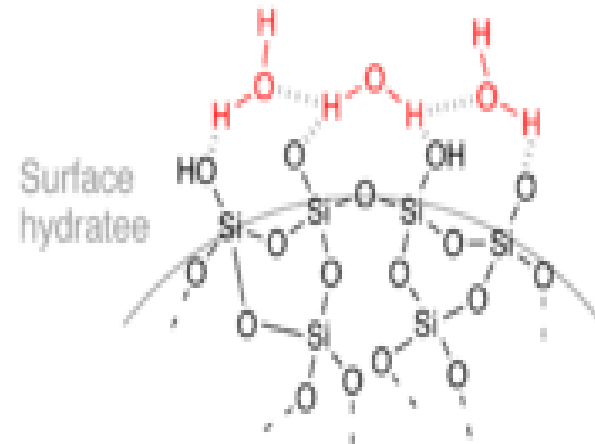
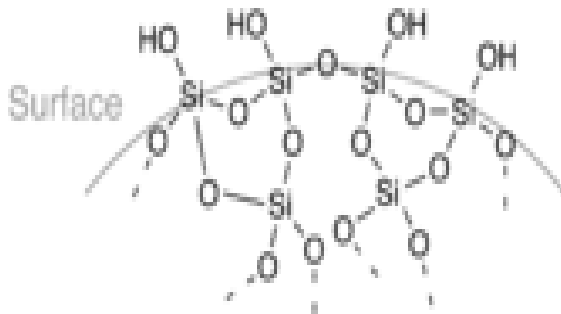
- ✓ Mejora la manejabilidad, crucial en el desarrollo de hormigones-Gel.
- ✓ Reduce la demanda de agua (o incrementa la fluidez) en comparación con Sílica Sol
- ✓ Permite controlar los tiempos de desmoldeo y trabajabilidad.
- ✓ Mejora la resistencia en verde a temperatura ambiente.
- ✓ Adecuadas Resistencias mecánicas a temperaturas intermedias y mejores propiedades (Hot-MOR, RUL) a alta temperatura (1400-1500°C) en comparación con LCC
- ✓ Rápido proceso de calentamiento tras evaporar el agua libre.

Hormigón-Gel: Formulación básica

- ✓ 0,5% CAC 70 (Necesitamos cationes polivalentes)
 - ✓ 3% SioxX[®]-Zero
 - ✓ 3-6% Microsilica[®] de alta pureza.
 - ✓ Min. 10% Alúmina Calcinada
 - ✓ Min. 10% Alúmina para la formación de Mullita
 - ✓ No es necesario alúmina hidratable (or max. 0,5%)
 - ✓ No son necesarias cantidades pequeñas de aditivos, que requieren alta precisión en el pesado
- Puede ser gunitado en húmedo mediante el uso de un acelerante.

Breve descripción del proceso de gelificación

- Aunque la composición de la Microsilica® es SiO_2 , las partículas de Microsilica® que se encuentran en la superficie son grupos siloxano parcialmente hidroxilados e hidratados.

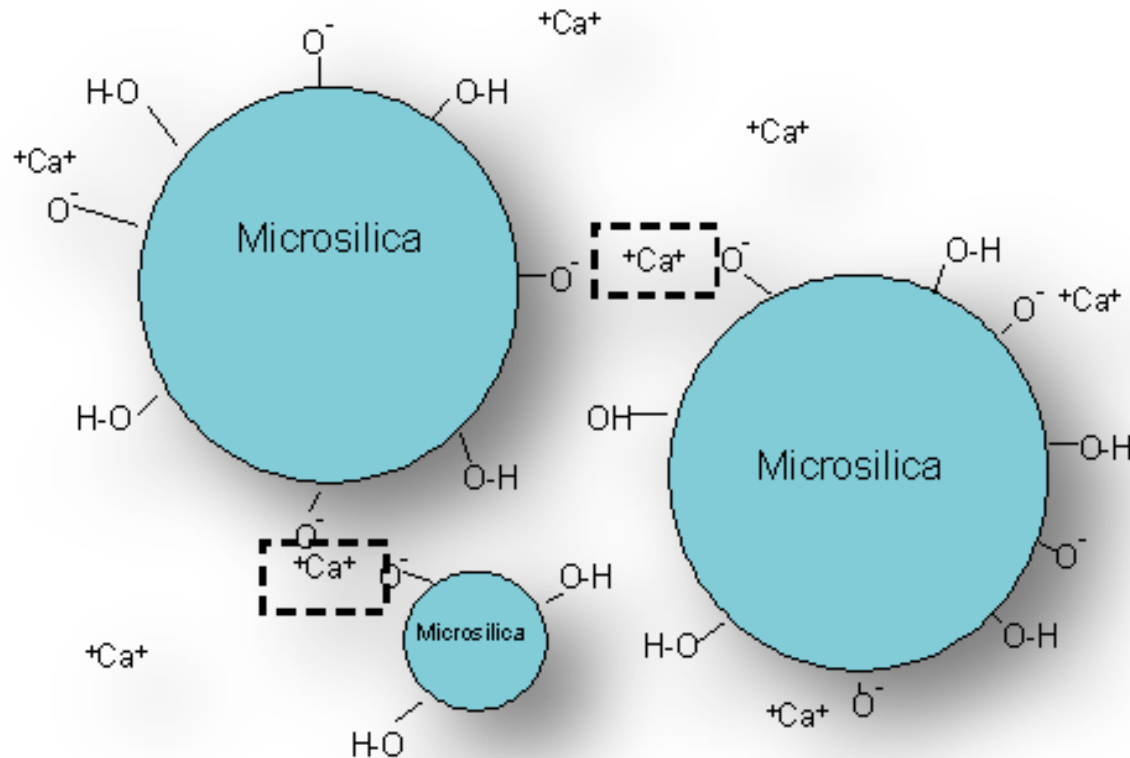


- La presencia de grupos silanol ayuda a dispersar la Microsilica® en sistemas acuosos. Dependiendo del pH, una fracción de los grupos silanol se disociará (a H^+ y -O^-) dando como resultado una superficie con carga negativa (grupos hidroxil (Si-OH))

Breve descripción del proceso de gelificación

- La carga negativa en la superficie de la Microsilica® hace posible la gelificación.
- Dicha carga puede reaccionar con cationes polivalentes generando un enlace entre dos partículas de Microsilica® adyacentes.
- La gelificación o endurecimiento de las fases viscosas que contienen Microsilica® es consecuencia de la generación de una red 3D de enlaces siloxanos (Si-O-Si)
- La adición de SioxX®-Zero facilita la consiguiente disolución del cemento al extraer los aluminatos del agua, acelerando el fraguado hasta su finalización.

Ilustración de la superficie de la Microsilica® durante la gelificación



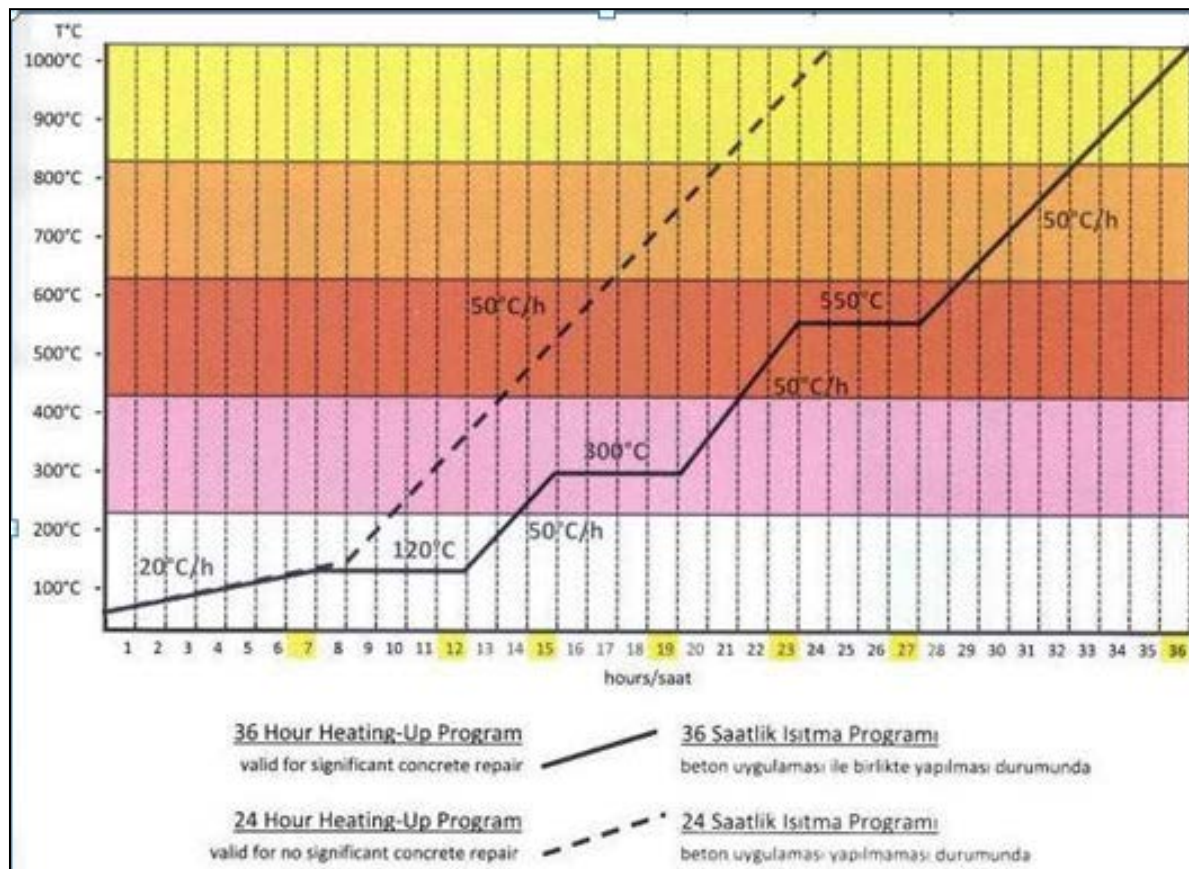
- *El fraguado no se realiza mediante la hidratación del Cemento, sino por la gelificación de la Microsilica®. El 0,5% de cemento sirve fundamentalmente como agente catalizador de gelificación , suministrando Ca²⁺ para la formación del gel.*

Ventajas de los hormigones-Gel.

Permeabilidad y porosidad.

- En hormigones-Gel el agua no se encuentra químicamente ligada, la mayor parte del agua en la estructura de gel (aprox. mas del 90%) se eliminará a bajas temperaturas (110°C).
- Una cantidad muy pequeña de agua se encuentra en la forma de grupo hidroxil que puede ser eliminada a más altas temperaturas. Al eliminar esta agua, como resultado se generarán uniones adicionales de Si-O-Si que incrementarán la resistencia.
- Al carecer de fases hidratadas dan como resultado una mayor permeabilidad (reducimos la posibilidad de “spalling”) y una mayor facilidad en el paso del vapor a temperaturas de secado"
- Tan pronto como el agua libre se ha eliminado, la porosidad se mantiene relativamente constante hasta temperaturas muy superiores.
- La baja porosidad a temperaturas intermedias conllevará una mayor Resistencia a la oxidación, ataques de gases y ataques de las escorias.
- El calentamiento para alcanzar la temperatura de trabajo puede ser mucho mas rápida. En algunos casos, puede reducirse a la mitad.

Ejemplo: Rampa de calentamiento en un horno rotatorio



Para hormigones-Gel, las uniones siloxano (Si-O-Si) se generarán al evaporarse el agua libre a 110°C. Tras ello, la temperatura de calentamiento para alcanzar la temp. de trabajo puede acelerarse.

Ventajas de los hormigones-Gel.

Resistencia y choque térmico

- Aunque los hormigones-Gel presentan una resistencia inicial baja, muestran una muy buena progresión y a temperaturas moderadas ($<600^{\circ}\text{C}$) su comportamiento es similar a los hormigones con cemento (LCC)
- A temperaturas elevadas, las diferencias en la Resistencia es mucho mayor. Fases como $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ asociadas con el CAC son las responsables de la formación de fases líquidas que producirán bajas resistencias a alta temperatura.
- Ya que los hormigones-Gel no tienen CaO no generarán estas fases líquidas y mostrarán una mayor resistencia a altas temperaturas. Ello comportará una mayor resistencia a la erosión y un refractario más longevo.
- La formación de fases con bajo punto de fusión y su inestabilidad volumétrica asociada por la presencia de CAC a menudo causan degradación de las propiedades en los ciclos térmicos. Hormigones-Gel han mostrado mayor Resistencia al choque térmico.
- Tras unos pocos ciclos térmicos, el refractario con cemento presenta una pérdida superior al 85% de su resistencia inicial, mientras que los hormigones-Gel muestran una reducción de la Resistencia inferior y mucho más predecible

Ventajas del sistema SioxX[®]-Zero frente a otros sistemas

- **SioxX[®]-Zero** es una nueva especialidad de Elkem diseñada para la producción de hormigones-Gel en sistemas aluminosos sin cemento.
- La sílice coloidal se está utilizando actualmente en la producción de hormigones sin Cemento, PERO los tiempos de fraguado y resistencia en verde son aún un reto, sin olvidar los problemas que conlleva el transporte de un material líquido.
- Los Hormigones-Gel realizados con SioxX[®]-Zero y Microsilica[®] nos aportan:
 - ✓ Mayor fluidez,
 - ✓ Mayor tiempo de manejabilidad
 - ✓ Mejora las propiedades mecánicas en verde
 - ✓ Calentamiento rápido para alcanzar la temp. de trabajo (ahorro energético).
 - ✓ Propiedades superiores (Hot-MOR, RUL) a altas temperaturas (1400-1500°C) que LCC
 - ✓ Supera todas las desventajas que conlleva la sílice coloidal o la sílica sol (ver siguiente diapositiva)

Inconvenientes de la Sílice Coloidal

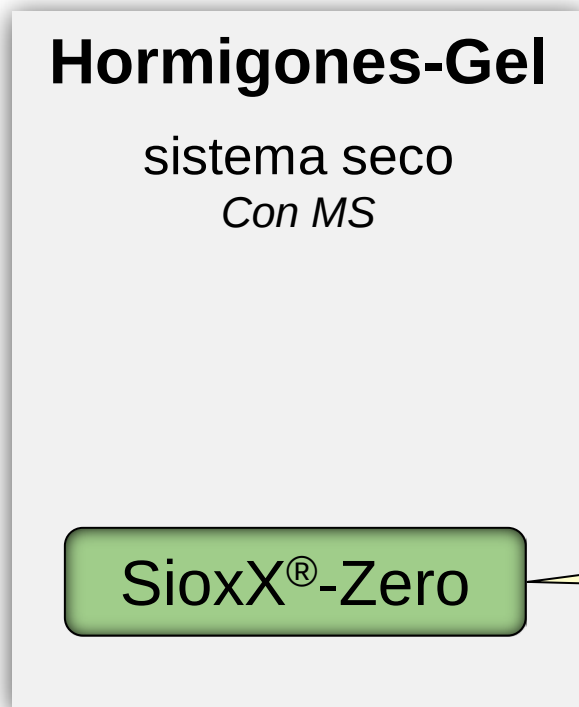
Sílice Coloidal es conocida también como Sol o Sílica Sol

- Sílice Coloidal es una suspensión acuosa de partículas finas de sílica amorfa (con un contenido de hasta un 50 wt% de partículas esféricas con un diámetro inferior a los 100 nanómetros).
- Componente Extra: Ligante líquido que debe añadirse separadamente a la mezcla. Se debe transportar y almacenar en el lugar de aplicación.
- La suspensión debe protegerse de temperaturas muy bajas ya que se puede producir una floculación irreversible
- Problemas durante la producción :
 - Es necesario un equipamiento especial para el mezclado
 - La sílice coloidal es más viscosa que el agua. Difícil mezclado.
 - Baja fluidez y bajos tiempos de trabajabilidad
 - Baja resistencia en verde y posible aparición de grietas durante el fraguado.
- Coste superior aproximadamente de 20% frente a los hormigones con cemento y materias primas parecidas.

¿Por qué hormigones-Gel con Microsilica® y SioxX®-Zero son mejores que los hormigones silica sol?

“Añadir agua y listo”

Obtenemos hormigones-Gel con excelente fluidez, un fraguado bajo control y rápido secado y calentamiento



- ✓ “Todo en un saco”
- ✓ Mayor Permeabilidad
- ✓ Mejora la resistencia en verde
- ✓ Rápido secado y calentamiento

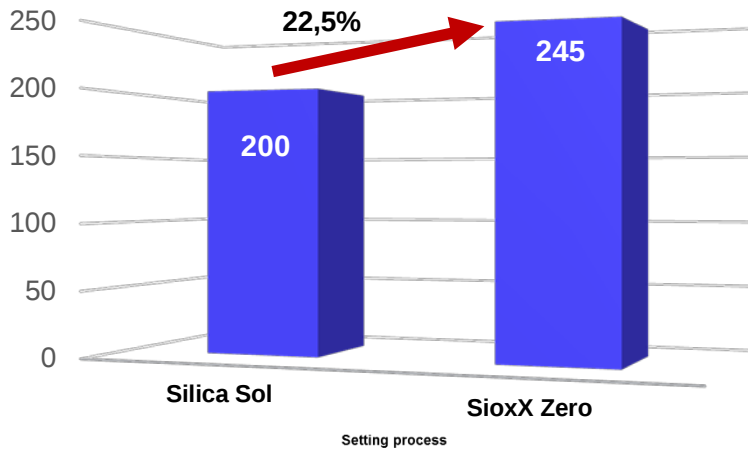
- Fluidez
- t mezclado
- t trabajabilidad
- Control fraguado
- Interacción en la Matriz

SioxX[®]-Zero frente Sílica Sol en hormigones-Gel con Bauxita

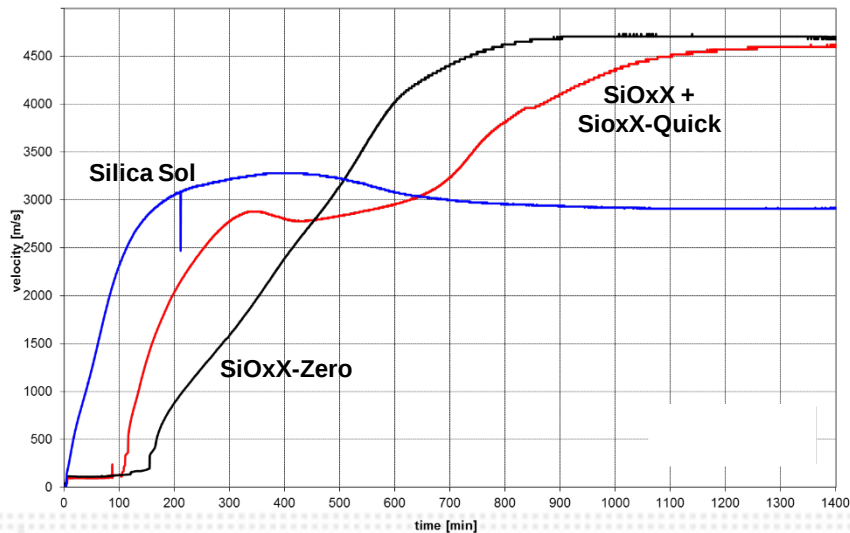
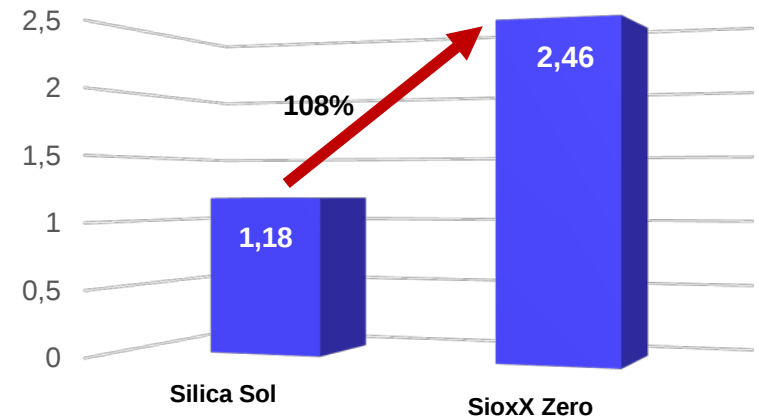
Formulaciones		peso %	
		1	2
Bauxita	Diff gruesos	68	68
BFA	Finos	12	12
Cianita Cruda	-100 mesh	2	2
Alumina Calcinada	D50: 2-3 micras	10,5	11,5
Cemento	70% Alumina	0,5	
Elkem Microsilica	971U	4	2,7
SioxX-Zero		3	
Sílica Sol	40/100		8,3
Otros (Cación Polivalente...)			0,5
Total		100	105
Agua a añadir		5,0	0
Agua Total		5,0	5,0

SioxX[®]-Zero frente Sílica Sol en hormigones-Gel con Bauxita

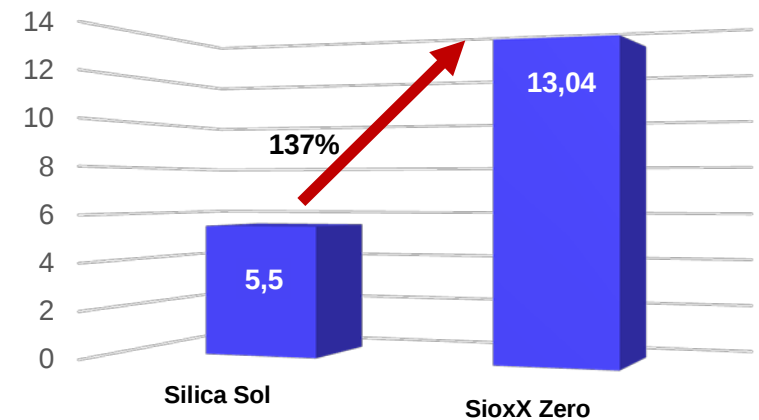
Fuidez bajo vibración con Cono Alto



Cold M.O.R. (MPa)

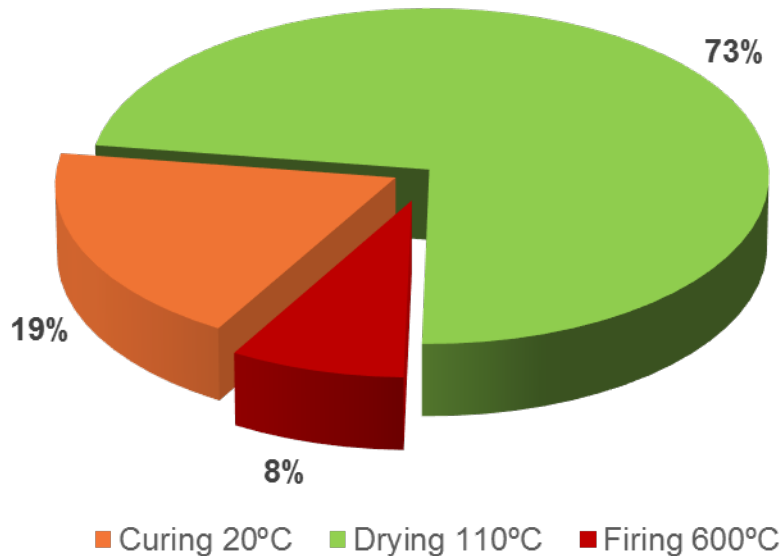


Cold C.C.S. (MPa)



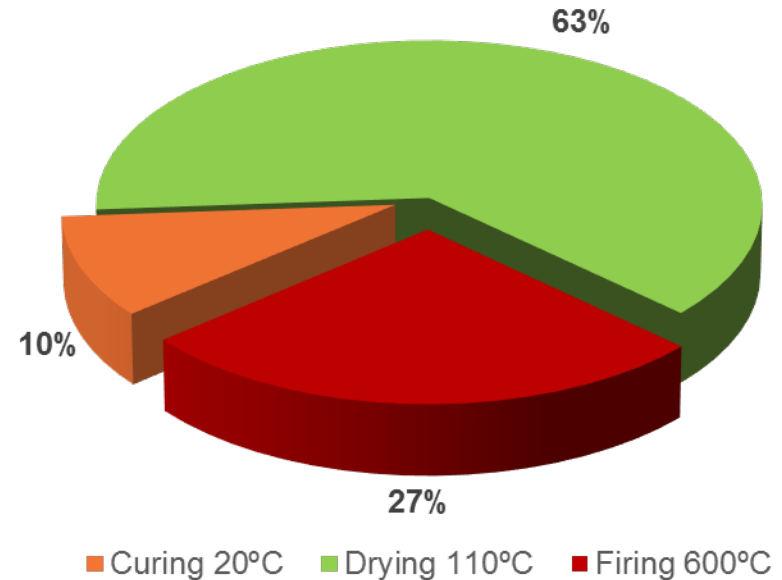
Pérdida de peso durante el Calentamiento y el secado. Comparación entre Hormigones-Gel y LCC

NCC



Hormigón-Gel WFA - 4.15% Agua

LCC - 6% CAC

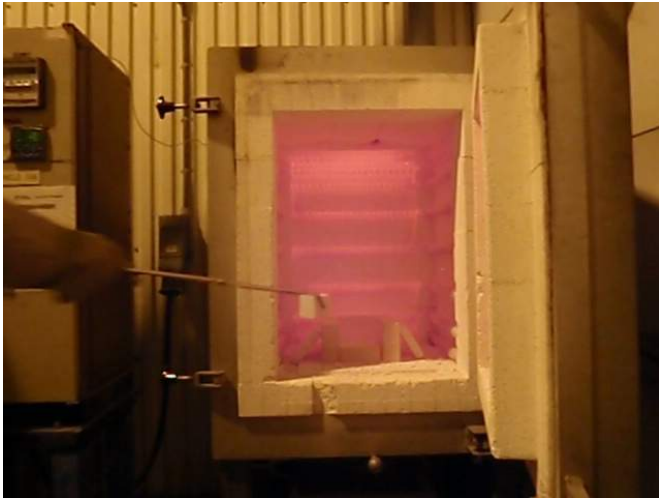


La permeabilidad de hormigones-gel será superior que en LCC tras secado a 110°C; esto nos permitirá un calentamiento mucho mas rápido.

Test de Explosión en hormigones-Gel

Comparación con LCC con 6% CAC .

Test de Resistencia a la explosión : Cubo 50mm en verde introducido en el horno durante 30 min. Estándar Chino YB/T 4117-2003

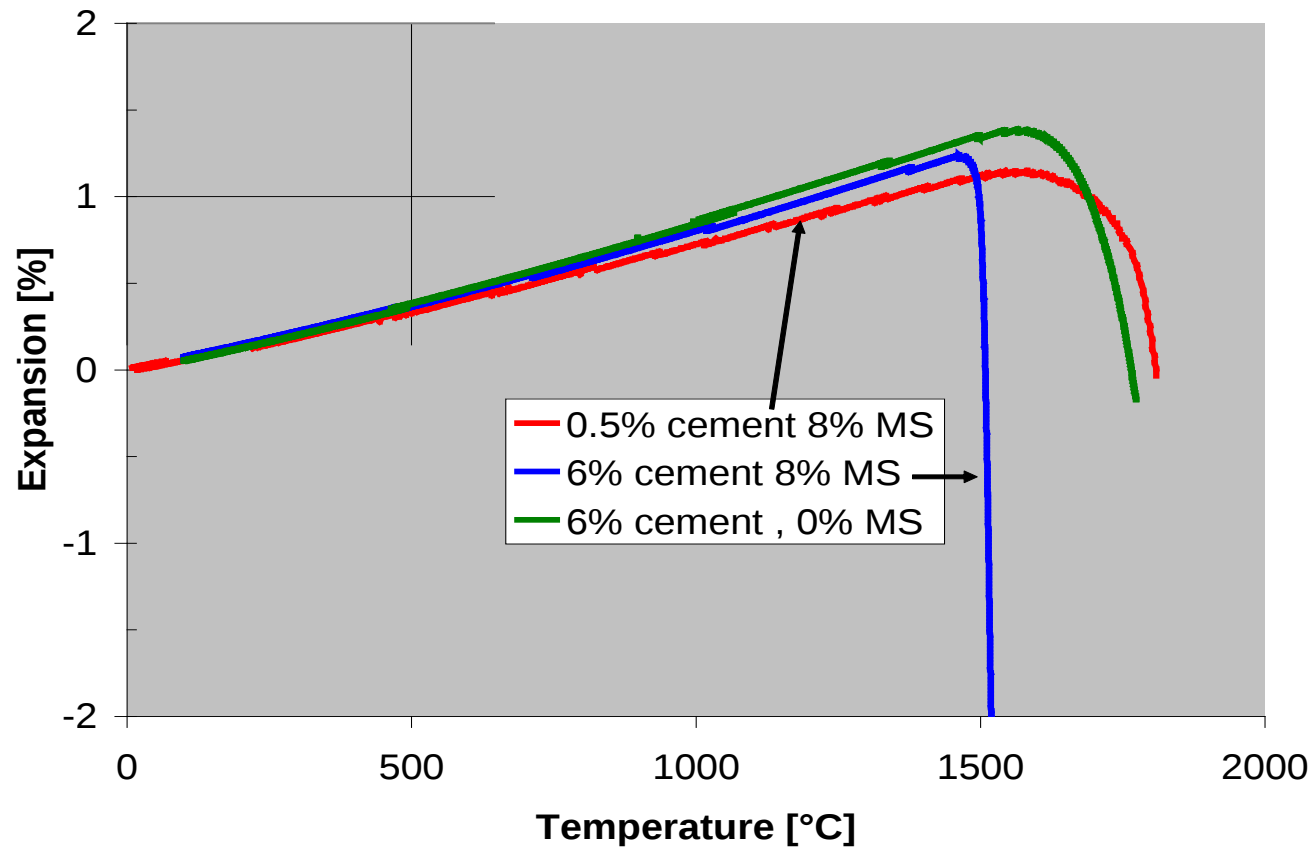


Temp.[°C]	Before drying		After drying at 110°C	
	LCC	NCC	LCC	NCC
200		v		
250		v		
300		v		
350		x		
400	v	x	v	v
500	v	x		
550	v			
600	x		x	v
800				v
1000				v
1200				v

v:sample passed the test, x:sample did not pass

Hormigones-Gel tras el secado a 110°C contienen menos agua que los LCC. La resistencia a la explosión de los hormigones-Gel supera significativamente las obtenidas con LCC.

RUL (0.2MPa) en hormigón-Gel con corindón blanco puede superar hasta los sistemas sin Microsílica



La Refractariedad bajo carga de hormigones-Gel tras secado a 110°C no solo es superior que en LCC con 8% Microsílica®, sino que puede ser superior también a sistemas sin Microsílica.

Aplicaciones de hormigones-Gel

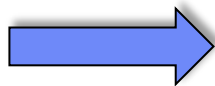
- **Cemento** – Zona de alta Temperatura, zona de incineración en el horno rotatorio.
- **Vidrio** - Horno-tanque (excluyendo la zona de fusión), pared y techo.
- **Hierro & Acero**
 - **Ruta Principal de Colada de Alto horno** – la mayor fluidez nos permitirá una instalación más fácil por bombeo (que nos permitirá reducir el tiempo de trabajo).
 - **En cucharas torpedo, cucharas de transporte, recubrimientos de seguridad en artesas, en secciones deltas de hornos eléctricos y en rutas.**
 - **En operaciones secundarias:** Horno de solera o de reverbero, techo de hornos de recalentamiento....

La instalación de hormigones-Gel ha mostrado una mejora significativa especialmente en el techo de los hornos de calentamiento. Tanto en la instalación como en el secado (se ha visto que requiere un 60% menos de tiempo que las convencionales masas apisonables).

Ventajas de los hormigones-Gel con Microsilica® y SioxX®-Zero

- ✓ Carecer de agua químicamente ligada (i.e. cemento)
- ✓ Reducen tiempos de secado y los problemas de calentamiento (i.e. spalling)
- ✓ No son necesarios tiempos de curado.
- ✓ Mejor permeabilidad (al vapor/gases) a bajas temperaturas.
- ✓ Excelentes propiedades a alta temperatura: mejora significativamente HMOR y Refractariedad bajo carga. (Incrementan la vida del refractario y la temperatura de servicio en comparación con LCC)
- ✓ Mayor resistencia al choque térmico
- ✓ Mayor resistencia a la oxidación y ataque ácido (infiltración , Resistencia a las escorias)
- ✓ Mejora las propiedades a alta temperatura del hormigón, principalmente por :
 - ✓ i) la ausencia de fases de bajo punto de fusión (CA, CA2, C12A7, C2AS, C4AF) y
 - ✓ li) la formación de mullita debido a la Microsilica® y las alúminas finas.
- ✓ Reducción significativa de la energía necesaria
- ✓ **Secado y calentamiento puede llevarse a cabo mucho más rápidamente si lo comparamos con un LCC standard.**

▪ LCC
▪ ULCC



Hormigón-Gel
Secado rápido

Gracias por su atención

Elkem Silicon Materials

Dehidratación del Cemento Aluminoso

Temperature dependency

Hydration /dehydration reactions in a CAC / tabular alumina mix (24h cure; >90% r.H.)

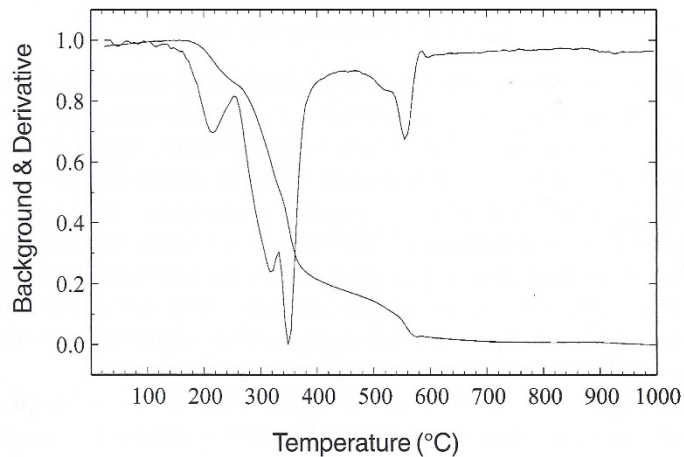
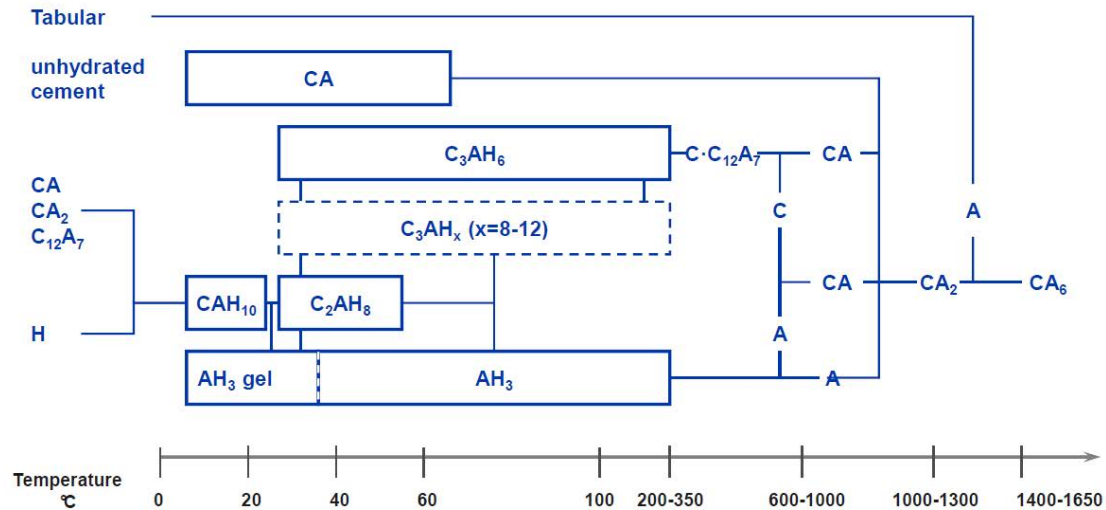
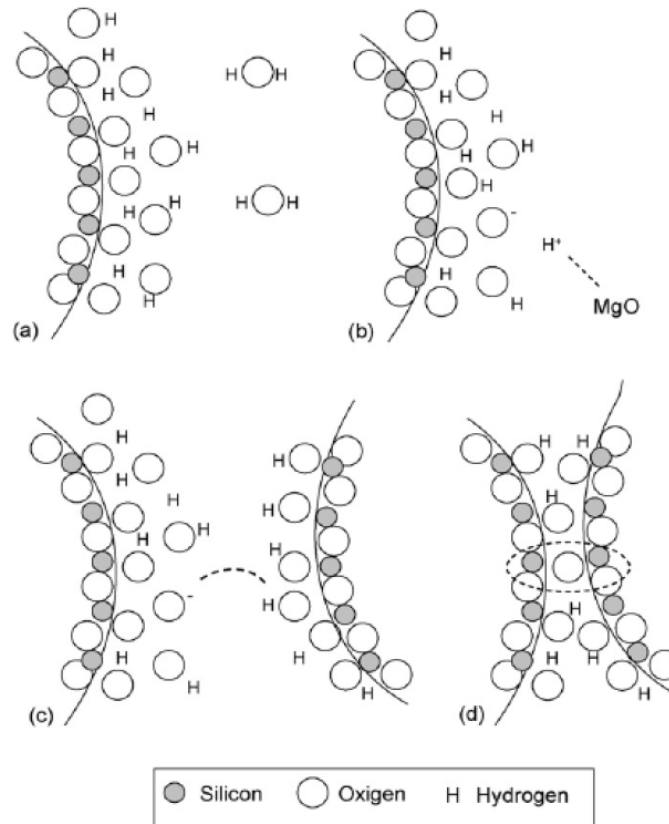


Table I. Thermal Decomposition Temperatures for CA-Cement Bond Phases in Dried Concrete¹

Compound*	Temperature Range (°C)	Peak Reaction Temperature (°C)
AH ₃	210 – 240	~ 230
C ₃ AH ₆	240 – 370	~315
AH	480 – 565	~525
C ₄ A ₃ H ₃	565 – 620	~600
CaCO ₃	650 - 790	~745

* C = CaO; A = Al₂O₃; H = H₂O

Illustration of microsilica surface with negative charges being linked (gelled) by MgO



- Schematic representation of silica consolidation through the Gelling mechanism: (a) microsilica particle surface, (b) MgO addition, (c) siloxane bonds formation and (d) siloxane bonding (-Si-O-Si-)