

BOLETIM INFORMATIVO DE MICROSCOPIA

Nº 21 NOVEMBRO/FEVEREIRO ANO 1990

EDITORIAL

Historicamente, verificava-se uma centralização de estudos microscópicos de clínqueres na Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), tendo em vista que as unidades produtoras não dispunham de microscópios e muitas delas apresentavam um certo ceticismo ou desconhecimento quanto à potencialidade da microscopia.

Mediante um trabalho constante de divulgação e conscientização, a técnica microscópica passou a ser implantada paulatinamente nas fábricas, alcançando atualmente um estágio bastante satisfatório de utilização.

A preocupação atual do Departamento de Físico-Química (DEFIQ) é evitar a acomodação natural que pode atingir aos usuários mais antigos da microscopia, face à repetição sistemática das feições observadas, gerando muitas vezes uma sensação de monotonia.

A microscopia é uma técnica analítica que apresenta potencialidades e limitações, as quais serão mais amplas ou não, dependendo de quem a utiliza. Para tanto, é necessário um acompanhamento permanente dos novos trabalhos que estão sendo divulgados e avaliações sistemáticas dos resultados obtidos. Eventuais redefinições de objetivos são igualmente importantes no relacionamento entre os membros do controle de qualidade e de produção.

Uma vez implantada a microscopia, com aquisição de equipamentos e treinamento dos técnicos, existe uma eta-

pa inicial dedicada ao reconhecimento das características do clínquer, detectando-se os problemas e atuando-se sobre os mais críticos e/ou sobre os de mais fácil resolução. Em suma, atuando no controle do processo pela reconstituição das condições de fabricação.

Numa segunda etapa é desejável que se faça um refinamento nas condições de fabricação, sendo que nessa fase o estudo quantitativo pode ser bastante útil. Pode-se tentar correlações com a moabilidade do clínquer, avaliação da reatividade dos cristais, adequação dos parâmetros químicos (FSC, MS e MA) etc.

Finalmente, numa etapa posterior, pode-se tentar ampliar o uso da microscopia, particularmente no que tange à previsão da resistência.

O que se tem observado na prática, é que são exceções as unidades que transpõem a primeira etapa. Pretende-se, no entanto, reverter essa situação, contando-se para tanto com o necessário respaldo técnico e com a maturidade adquirida pelo corpo técnico do DEFIQ, pela intensificação do contato entre a ABCP e suas associadas e por uma divulgação ainda maior de trabalhos, experiências e resultados nos meios de comunicação técnica disponíveis, em particular por esse periódico.

Geólogo Everaldo Marciano Junior

SUMÁRIO

- EDITORIAL
- AVALIAÇÃO DE CLÍNQUERES ESTUDADOS NO DEFIQ
- COMENTÁRIOS SOBRE O PROGRAMA DE INTERCÂMBIO DE MICROSCOPIA DE CLÍNQUER
- FEIÇÕES MICROESTRUTURAIS DO CONCRETO CELULAR AUTOCLAVADO

INFORMAÇÕES DIVERSAS

- PARTICIPANTES DO 28º CURSO DE MICROSCOPIA DE CLÍNQUER
- 29º CURSO DE MICROSCOPIA DE CLÍNQUER
- 34º CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA
- 12ª CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE MICROSCOPIA DE CIMENTO

O Programa foi instituído a partir de 1979 e consiste na análise de 3 amostras industriais de clínquer por ano. São fornecidos 300g de amostra previamente peneirada, segundo um intervalo granulométrico definido, de modo a minimizar erros de amostragem e eventuais flutuações granulométricas. Juntamente com a análise química correspondente, são fornecidas algumas informações relativas ao processo de fabricação e à finura do cru.

A amostra pode ser analisada qualitativa e quantitativamente, fornecendo-se valores de dimensão média dos cristais e das zonas, grau de decomposição do C_3S , digitação do C_2S e cristalização da fase intersticial. Eventuais indicações sobre ambiente redutor podem ser feitas bem como análises pelo método de *Ono* (birrefringência, coloração etc.).

O DEFIQ participou do 31º e 32º Programas, utilizando tão somente a técnica de luz refletida.

No 31º Programa foram convidados 26 laboratórios, tendo participado 18. Do total de participantes, 78% utilizaram o método de *Ono* e 94% empregaram a técnica da luz refletida (muitos laboratórios fizeram a análise pelos dois métodos). No 32º Programa, esses números mantiveram-se próximos. Interessante observar que o número de laboratórios que efetuaram o estudo quantitativo foi discreto (7 a 8 resultados).

Do ponto de vista qualitativo, os principais aspectos que geraram divergências foram:

- grau de idiomorfismo do C_3S ;
- grau de decomposição dos cristais de C_3S ;
- predominância do C_2S em zonas ou dispersos.

A dimensão média dos cristais é outro parâmetro suscetível a variações significativas, como se pode observar no Quadro 1. Presume-se, no entanto, que boa parte da dispersão encontrada possa ser atribuída a variações na metodologia de medida, podendo ocorrer que parte dos participantes tenha determinado o valor médio da *corda*^(*) dos cristais (particularmente no caso do C_3S) enquanto outros tenham obtido o valor médio a partir da maior dimensão do cristal, como é feito no DEFIQ.

QUADRO 1 — Resultados da dimensão média dos cristais de alita e belita

	Alita		Belita	
	31º Prog.	32º Prog.	31º Prog.	32º Prog.
Nº resultados	17	13	17	13
Valor médio	40 μm	51 μm	31 μm	24 μm
Valor mínimo	28 μm	20 μm	24 μm	15 μm
Valor máximo	51 μm	73 μm	42 μm	37 μm
Desvio padrão	7 μm	14 μm	6 μm	7 μm

(*) O valor da *corda* de um cristal corresponde ao comprimento do segmento de reta que se sobrepõe ao mesmo numa dada direção de análise (ver Boletim nº 20).

No Quadro 2, observam-se os valores relativos quantitativos ao 31º Programa de Intercâmbio de Microscopia de Clínquer. Os resultados do 32º Programa não foram discutidos, tendo em vista que os valores não foram apresentados de modo adequado.

QUADRO 2 — Resultados quantitativos do 31º Programa de Intercâmbio de Microscopia de Clínquer

Laboratório	% em massa					Fechamento (%)	Porosidade (em % volumétrica)	Total de pontos contados
	Alita	Belita	Fase intersticial	CaO livre	Periclásio			
1 ABCP	72,5	11,8	15,2	0,5	—	100,0	23,0	4000
2	63,1	14,4	9,9	n.e.	—	87,4	11,6	1000
3	63,0	12,0	15,0	n.e.	—	90,0	10,0	1200
4	55,5	15,3	11,8	2,0	—	84,6	15,0	3000
5	60,5	18,9	12,9	—	—	92,3	12,0	3500
6	65,0	16,0	19,0	—	—	100,0	—	1000
7	70,8	12,1	16,7	0,4	0,0	100,0	—	2000
8	55,0	25,0	20,8	—	—	100,8	10,0	564

NOTA: n.e. = Não especificado.

Os resultados apresentaram alta dispersão, pelo fato de estarem embutidos erros concentrais e metodológicos inadmissíveis, tais como:

- Número reduzido de pontos contados (lab. 2, 3, 6 e, em particular, o 8)

Do ponto de vista estatístico é recomendável que sejam contados pelo menos 2000 pontos.

- Erros expressivos de fechamento de análise (lab. 2, 3, 4 e 5)

O princípio do método prevê, necessariamente, o fechamento em 100%. Para o laboratório 8, o erro de fechamento decorre, presumivelmente, de aproximações incorretas.

- Considerar os poros como uma fase do clínquer (lab. 3)

A porosidade é expressa em volume e as fases do clínquer em massa.

- Determinação da porosidade na fração média

É recomendável que a porosidade seja determinada na fração 19 mm a 9,5 mm ou na fração 9,5 mm a 4,8 mm, pois nas frações mais finas ou na amostra média os valores são subestimados.

Em linhas gerais, os relatórios fornecidos limitam-se a apresentar os resultados, sem comentá-los e os resultados estão aquém do esperado. Todavia, a iniciativa de se promover eventos desse tipo é bastante válida e pode ser útil aos usuários da técnica.

FEIÇÕES MICROESTRUTURAIS DO CONCRETO CELULAR AUTOCLAVADO

Geólogo Yushiro Kihara

1 INTRODUÇÃO

O concreto é o material de construção mais utilizado pelo homem. Constitui-se de uma mistura adequadamente dosada e preparada de cimento portland, agregados e água. O cimento é o ligante hidráulico que em contato com a água, permite a cimentação entre as partículas do agregado e o endurecimento da mistura, resultando o concreto como produto final.

As propriedades do concreto dependem fundamentalmente das características morfológicas e estruturais dos produtos de hidratação formados, da relação entre eles na formação de uma microtextura e do volume e distribuição de poros. Dentre os produtos de hidratação, a fase sílico-cálcica hidratada, abreviada de CSH, constitui o principal produto de reação, representando 50% a 60% do volume sólido da pasta de cimento hidratada, com papel importante no desenvolvimento das resistências mecânicas. O CSH caracteriza-se por um baixo grau de cristalização, dimensão coloidal (ordem de 0,1 μm), relação CaO/SiO₂ variando de 1,5 a 2,0, facilidade em incorporar outros elementos (Al₂O₃, Fe₂O₃, SO₃ e álcalis) e conteúdos variáveis de água na sua constituição.

Em condições de cura acelerada, a cinética de hidratação é modificada, objetivando a formação de produtos de hidratação mais desenvolvidos e cristalizados, distintos daqueles observados em condições de cura normal. Quando da cura em autoclave, o silicato de cálcio hidratado apresenta-se bem cristalizado e desenvolvido, com estrutura similar ao mineral tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

A cura por autoclave permitiu o desenvolvimento de produtos cimentícios comerciais como concreto celular, blocos de concreto, tijolo de sílica-cal, produtos de fibrocimento etc.

O estudo da microestrutura e composição de concretos celulares autoclavados, com ênfase na correlação entre os produtos de hidratação formados e as propriedades do concreto, constituem o objetivo deste trabalho.

2 CONCRETO CELULAR AUTOCLAVADO

O concreto celular autoclavado é um concreto leve, homogêneo, com estrutura granular fina, de natureza sílica e inclusões de células esféricas de ar, resultado de uma cura acelerada de mistura de cimento e agregado (Foto 1).

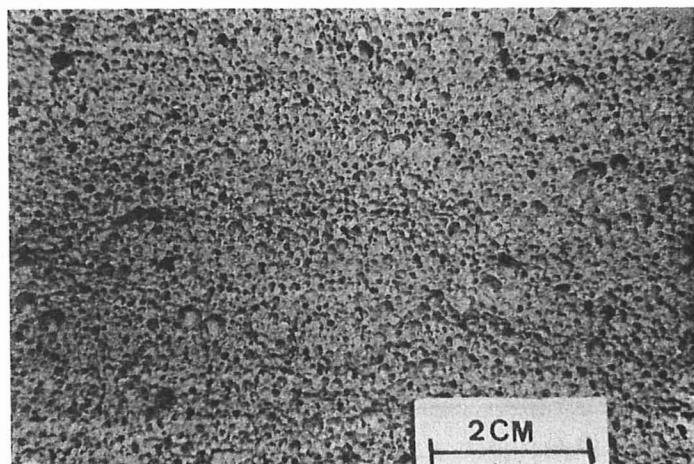


FOTO 1 — Aspecto geral da superfície de um concreto celular autoclavado

A química da cura hidrotermal do concreto decorre essencialmente da reação do Ca(OH)₂ com SiO₂ ou silicatos, em cura a vapor à alta temperatura (180°C a 200°C) e pressão (11 a 15 atmosferas). O cimento portland pode fornecer todo cálcio requerido para a reação ou complementado pela adição de cal. Parte da sílica necessária à reação é complementada pela adição de quartzo ou materiais silicosos como cinzas volantes, pumicito, escórias de alto-forno, argilas calcinadas etc. Uma das grandes vantagens da cura hidrotermal é a possibilidade de atingir, em 24 ho-

ras, resistências mecânicas equivalentes àquelas obtidas aos 28 dias, pela cura normal do concreto.

A tecnologia de produção de concreto celular autoclavado foi desenvolvida na Suécia, em 1929, a partir dos trabalhos de Axel Eriksson. Fundamenta-se na mistura de cimento e/ou cal com areia ou outros materiais silicosos, acrescida da incorporação de ar ou gás (comumente hidrogênio) que, ao ser submetida a condições de cura por autoclave, origina um material uniforme de estrutura alveolar.

O concreto celular autoclavado caracteriza-se pelas seguintes propriedades:

- 1) *Massa específica*: a baixa massa específica é uma das principais características, estando compreendida entre 300 kg/m³ e 1000 kg/m³. Dessa baixa massa específica resulta a facilidade de transporte e uma sensível redução de carga nas fundações de uma edificação.

A umidade do material quando retirado da autoclave é de 20% a 35%, reduzindo-se para 4% a 6% após um a dois anos.

A massa específica real do material sólido silicático é de 2500 kg/m³.

- 2) *Resistência à compressão*: existe uma correlação direta entre a massa específica do concreto celular autoclavado e a resistência à compressão.

A Figura 1 apresenta a evolução da resistência mecânica de concretos celulares autoclavados secos, com massas específicas variando de 500 kg/m³ a 800 kg/m³.

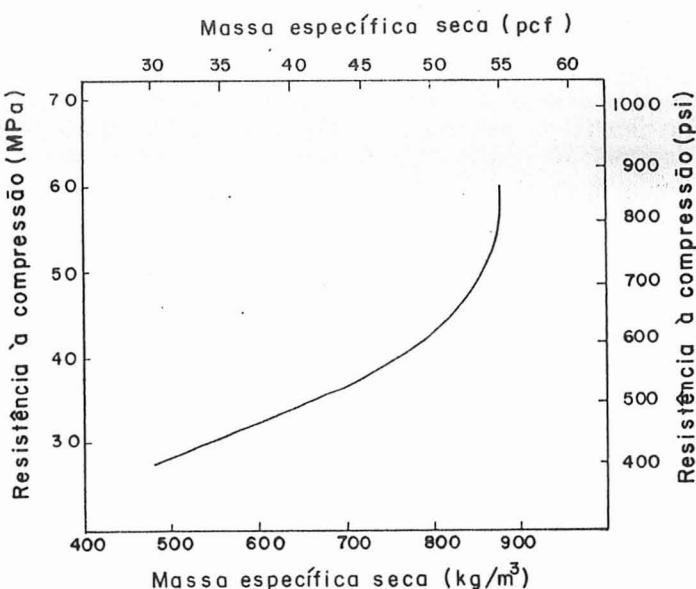


FIGURA 1 — Relação entre a massa específica e a resistência à compressão de concretos celulares autoclavados

- 3) *Retração e expansão*: todos os produtos cimentícios são sensíveis a mudanças de volume, acompanhadas de variações nas condições de umidades. Estas mudanças são de grande importância no comportamento de concretos e argamassas, pois podem provocar fissuramentos.

Concreto celular obtido por cura normal tem alta retração à secagem, podendo ocorrer fissuramentos. Entretanto, o mesmo material submetido à cura hidrotermal por autoclave, reduz a retração a níveis de 20% a 25% do valor correspondente.

A dilatação térmica do concreto celular autoclavado é igual a $0,8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$. Comparativamente, verifica-se que o coeficiente do concreto comum é igual a $1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$.

- 4) *Condutibilidade térmica*: constitui uma das principais características, que depende principalmente da massa específica. A estrutura alveolar do concreto representa uma barreira para as variações térmicas.

De um modo geral, a capacidade de isolamento térmico de um concreto celular é dez vezes superior à de um concreto convencional.

- 5) *Resistência ao fogo*: são materiais incombustíveis e, devido a sua baixa condutibilidade térmica, são adequados para a proteção de outras estruturas frente à ação do fogo.

- 6) *Trabalhabilidade*: trabalha-se com o concreto celular de modo semelhante à madeira (pode ser serrado, pregado, furado e lixado).

O desenvolvimento da indústria de materiais de construção fundamentado na tecnologia de cura hidrotermal, teve grande crescimento após a 2^a guerra mundial, principalmente nos seguintes países: Rússia, Alemanha, Ingla-

terra, Holanda, Suécia, Dinamarca, Finlândia e Noruega. No Brasil, são duas as fábricas que produzem concreto celular: a *SIPOREX*, mais antiga (1978), com tecnologia sueca e a *SICAL*, mais nova (1983), com tecnologia dinamarquesa da *STEMA*.

O processo de fabricação pode ser sucintamente descrito pelas seguintes etapas (*Figura 2*):

- Preparação da areia
 - (1) silo de areia
 - (2) moagem de areia por via úmida
 - (3) tanque de homogeneização
- Preparação da mistura
 - (4) dosagem e mistura de cimento, cal, areia e pó-de-alumínio
- Processo de pré-cura e corte
 - (5) pré-cura (início de endurecimento) com expansão do material.
 - (6) operação de corte em blocos ou painéis
- Processo de cura definitiva com vapor saturado a alta temperatura e pressão.

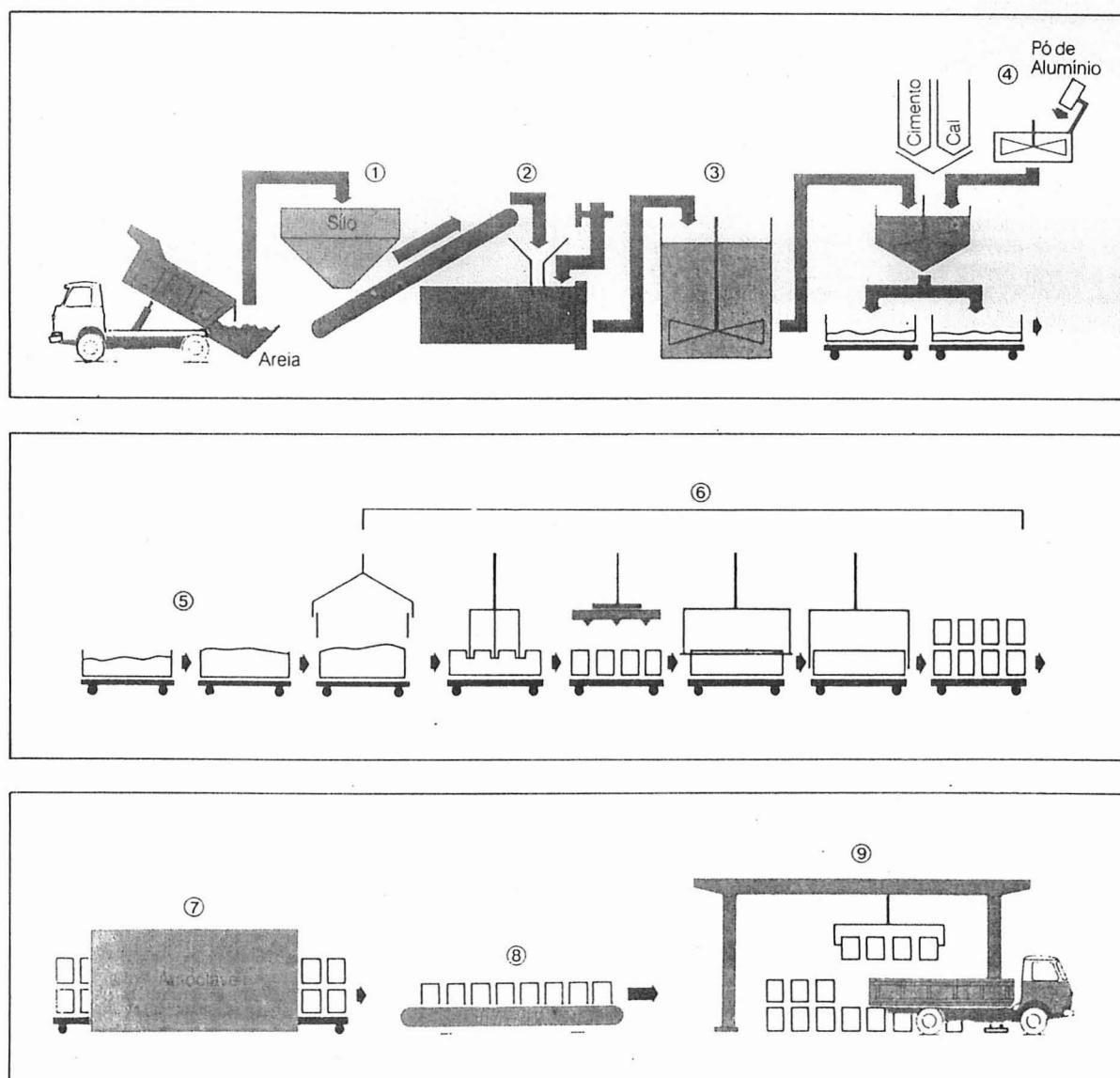


FIGURA 2 — Esquema de produção de concreto celular autoclavado

(7) autoclavagem durante 10 a 18 horas, a temperatura de 180°C a 210°C e pressão de 10 a 15 atmosferas

- Transporte e controle de qualidade

(8) transporte por correia transportadora

(9) carregamento mecânico precedido do controle de qualidade do produto geral

3 MICROESTRUTURA E MINERALOGIA DO CONCRETO CELULAR AUTOCLAVADO

A tobermorita é o principal produto de reação nos concretos celulares autoclavados. Foi descrita pela primeira vez em 1880 por *Hendle*, em amostras coletadas em cavidades de rochas provenientes de *Tobermory* (Escócia). Em 1953, *Taylor* demonstrou que o silicato de cálcio hidratado bem cristalizado, obtido sinteticamente, era similar ao mineral tobermorita de 11 Å. Cristaliza-se no sistema triclinico e apresenta-se normalmente em formas laminares, com clivagem no plano (001).

Nos concretos celulares autoclavados, dependendo das condições de cura hidrotermal e da relação CaO/SiO₂ da mistura, podem estar presentes os seguintes compostos: CSH (I), CSH (II), α C₂S hidratado (C₂SH), xonotlita (C₆A₆H), gyrolita (C₃S₄H₃) e hillebrandita (C₂SH).

As principais reações do sistema cal-quartzo podem ser assim sintetizadas:

- a) Na etapa inicial da reação forma-se o gel de CSH ou CSH (II) com relação CaO/SiO₂ de no mínimo 1,5.
- b) A partir de baixas relações CaO/SiO₂ (próxima a 0,8), o CSH (II) reage com mais sílica para formar CSH (I).
- c) O CSH (I) recristaliza-se em tobermorita com o aumento da temperatura. A 175°C a tobermorita pode ser detectada a partir de 12 horas.
- d) A tobermorita se transforma em xonotlita a temperaturas suficientemente altas. Não se forma significativamente em menos de 24 horas a uma temperatura inferior a 180°C a 190°C.
- e) Para relações CaO/SiO₂ abaixo de 0,8, a tobermorita formada pode combinar lentamente com o quartzo residual formando gyrolita. Essa reação ocorre possivelmente na interface entre o grão de quartzo e a tobermorita formada.
- f) Para relações CaO/SiO₂ acima de 1,2 a 1,3, a formação de 2C₂S hidratado ocorre a partir da recristalização do CSH (II), pois não há quartzo suficiente para promover a conversão de todo CSH (II) em CSH (I).
- g) A fase F (C₅S₃H₂) pode ser um produto alternativo na recristalização do CSH (II).
- h) O α C₂S hidratado e a fase F podem transformar-se em hillebrandita, em condições de temperatura suficientemente alta. O seu conteúdo é significativo em pastas curadas durante 1 a 2 dias, a 165°C a 200°C.

Estudos desenvolvidos em blocos de concreto celular autoclavado da *SICAL* e *SIPOREX*, com o apoio da difratometria de raios X e da microscopia eletrônica de varredura, permitiram determinar a mineralogia e caracterizar as feições microestruturais formadas.

A análise por difratometria de raios X indicou composição similar entre as amostras, com a presença de tober-

morita bem cristalizada de 11 Å como principal produto de reação e a ocorrência subordinada de quartzo residual, calcita, portlandita e mica. Não foi constatada a presença de produtos de reação característicos de alta relação CaO/SiO₂, nem daqueles que indiquem tempo longo e temperatura alta de reação. Embora não apresentem diferenças significativas de composição, a relação entre as intensidades das raias de difração sugere maior proporção de quartzo residual, portlandita e calcita na amostra da *SICAL*, possivelmente decorrentes de diferenças de dosagem e de condição de preparação da mistura entre os dois fabricantes.

Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu o estudo da morfologia e microestrutura dos cristais de tobermorita, bem como de sua relação com os grãos de quartzo residual.

As imagens obtidas pelo MEV revelam que os cristais de tobermorita são preferencialmente tabulares e alongados, formando agregados cristalinos justapostos, sem orientação preferencial, com um aspecto de *castelo de cartas* (Foto 2).

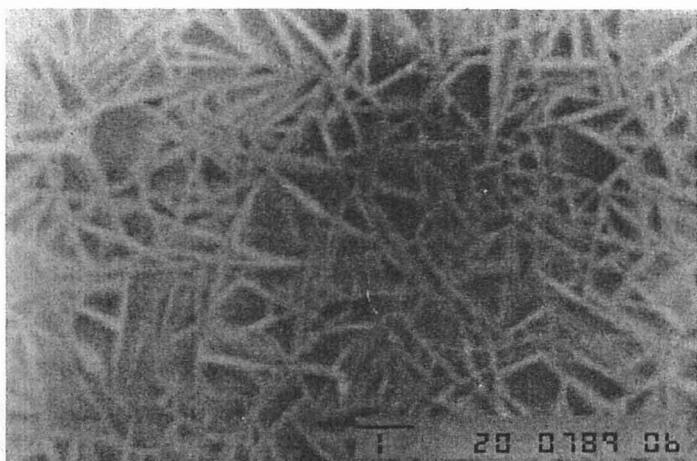


FOTO 2 — Região de poro do concreto celular autoclavado, caracterizada por cristais tabulares e alongados de tobermorita. (Aumento: 10000x)

Em algumas regiões são observados vazios com cristalização de tobermorita em geodo. Os cristais são, via de regra, mais desenvolvidos, com formas que lembram folhas (*aspecto foliar*) (Fotos 3 e 4).

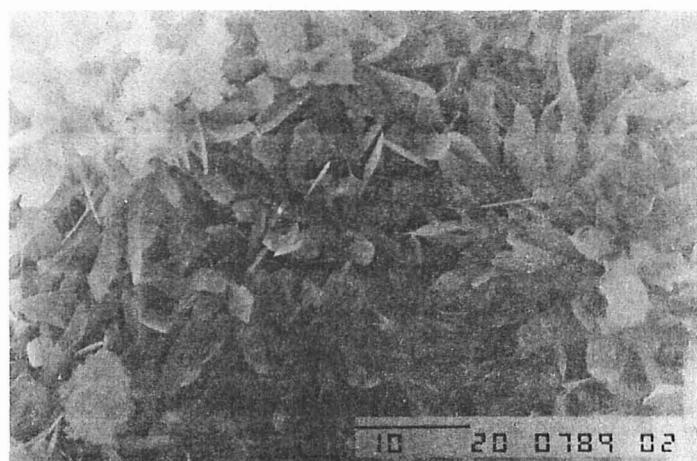


FOTO 3 — Cristalização de tobermorita *foliar*, em vazios, sem justaposição de cristais. (Aumento: 2000x)

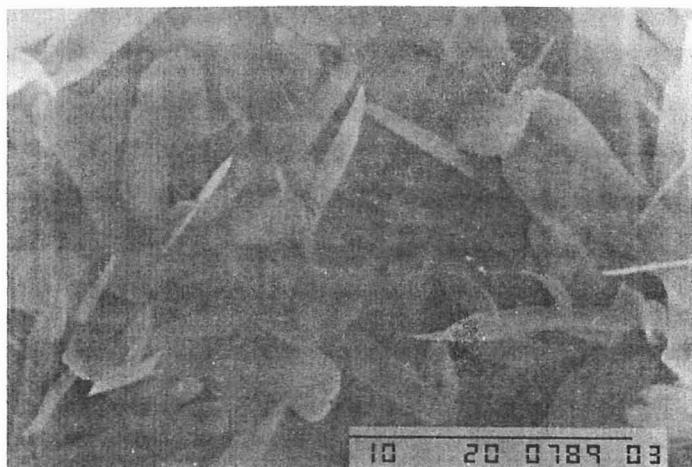


FOTO 4 — Detalhe do aspecto *foliar* dos cristais de tobermorita. (Aumento: 5000x)

A presença de grãos de quartzo residual é relativamente comum. Caracterizam-se por não apresentarem borda de reação na superfície dos grãos. A região de interface entre o grão de quartzo e a cristalização de tobermorita é descontínua, mais porosa, com orientação da cristalização das placas de tobermorita perpendicular à superfície do grão (Foto 5).

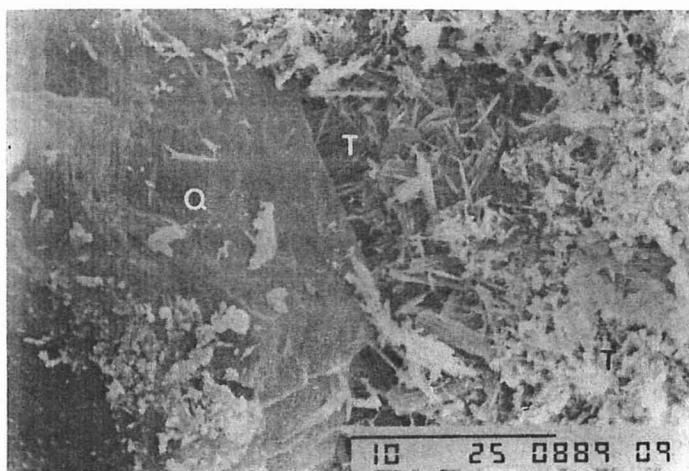


FOTO 5 — Grão de quartzo (Q) residual, sem borda de reação, com desenvolvimento da cristalização da tobermorita (T) perpendicular à superfície do grão

As imagens de MEV analisadas indicam as mesmas feições microestruturais nas duas amostras, caracterizadas pela justaposição dos cristais de tobermorita, ausência de bordas de reação nos grãos de quartzo e geodos de tobermorita de hábito foliar.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O concreto celular autoclavado é um concreto leve, obtido em condições especiais de cura (autoclave), cujas características e propriedades são decorrentes fundamentalmente do grau de cristalização e da microestrutura desenvolvida pelos cristais de tobermorita.

O estudo de duas amostras de concreto celular autoclavado de produtores nacionais indicou composição e microestrutura similares, caracterizada pela alta freqüência de cristais alongados tabulares de tobermorita, arranjados entre si na forma de um *castelo de cartas*, assegurando uma estrutura que permita uma melhor distribuição de esforços. A estrutura celular com poros esféricos confere propriedades particulares ao material (massa específica, condutibilidade térmica e acústica).

O uso combinado da difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura permite uma melhor caracterização dos produtos de hidratação do cimento, bem como maior conhecimento da influência da textura e estrutura formada nas diferentes propriedades do concreto celular autoclavado.

A cinética de reação de formação da tobermorita e a definição de parâmetros mineralógicos que permitam atuar no controle de qualidade e desenvolvimento tecnológico do material são temas futuros de investigação.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

1. MEHTA, P.K. *The structure of concrete*. In: *Concrete: structure, properties and materials*. New Jersey, Prentice-Hall, 1986.
2. RAMACHANDRAN, V.S. *Applications of differential thermal analysis in cement chemistry*. New York, Chemical Publishing, 1969.
3. SHORT, A. & KINNIBURGH, W. Aerated, concrete; manufacture and properties. In: *Lightweight concrete*. London, Applied Science, 1978.
4. COMITÉ EURO-INTERNATIONAL DU BÉTON (CEB). *Autoclaved aerated concrete: manual of design and technology*. London, Construction Press, 1978. (Bulletin d'Information nº 122)
5. CLARINGBULL, G.F. & HEY, M.H. *A re-examination of tobermorite*. *Mineralogical Magazine*, (29): 960-62, 1953.
6. McCONNELL, J.D.C. *The hydrate calcium silicate rivesideite, tobermorite and plumbierite*. *Mineralogical Magazine*, (30): 293-305, 1954.
7. TAYLOR, H.F.W. *Hidrotermal reactions in the system CaO — SiO₂ — H₂O and the steam curing of cement and silica products*. In: *INTERNATIONAL symposium on the chemistry of cement*, 4th, Washington, 1960. v. 1, p. 167-90.
8. KALOUSEK, G.L. *High-temperature steam curing of concrete at high pressure*. In: *INTERNATIONAL symposium on the chemistry of cement*, 5th, Tokyo, 1968. v.3, p. 523-62.

INFORMAÇÕES DIVERSAS

PARTICIPANTES DO 28º CURSO DE MICROSCOPIA DE CLÍNUQUER

Realizou-se no período de 04 a 08 de dezembro de 1989 o 28º Curso de Microscopia de Clínquer. O evento ocorrido nas dependências do Centro Tecnológico do Cimento (CTC) em São Paulo (SP), foi organizado e ministrado pelo corpo técnico do Departamento de Físico-Química (DEFIQ) com a colaboração do Departamento de Cursos e Treinamentos (DECET), da Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), tendo contado com a participação de oito técnicos de fábricas. A seguir é apresentada a relação dos participantes:

- *Antonio Lacerda de Menezes*
Companhia de Cimento Portland Paraíso/Alvorada
- *Augusto Nascimento Tulha Sobrinho*
Serrana S.A. de Mineração