



# BOLETIM INFORMATIVO DE MICROSCOPIA

Nº1 JUNHO - 1983

## EDITORIAL

A técnica microscópica constitui um bom método para a avaliação da qualidade do clínquer de cimento portland, permitindo a observação de microestruturas e relações entre as fases coexistentes, que melhor traduzem a história térmica de um clínquer.

Muito embora a necessidade de laboriosa preparação de amostras, de técnico especializado e o tempo despendido nas análises imprimam ao método um caráter de semi-rotina, sua aplicação é relevante, na medida em que fornece um grande número de dados, possibilitando um bom diagnóstico sobre o andamento dos processos de produção.

Nesta última década, importante progresso tem sido observado na aplicação da microscopia na indústria do cimento, incluindo materiais como o clínquer, cimento e concreto, num esforço de desenvolver a técnica e, principalmente, de apresentar informações válidas no dia a dia na produção do cimento.

No Brasil, o Departamento de Físico-Química da Associação Brasileira de Cimento Portland é um dos poucos laboratórios nacionais onde esta técnica é encarada como um ensaio rotineiro e de pesquisa, procurando adquirir e transmitir informações e treinar pessoal interessado.

Dentro desta linha, no intuito de divulgar e estimular a implantação do método microscópico junto aos técnicos ligados ao setor cimenteiro, objetivou-se criar um veículo, sob forma de *Boletim Informativo*, que possa levar às Unidades de Produção conhecimentos no campo da microscopia do cimento portland e materiais correlatos.

Pretende o Boletim divulgar as experiências adquiridas, a bibliografia existente sobre o assunto e dar orientação, na medida do possível, sobre as aplicações e limitações da técnica microscópica.

Ao mesmo tempo, julga-se de fundamental importância promover um diálogo com os técnicos das fábricas, pois somente através da troca de conhecimentos e informações atingir-se-á um aperfeiçoamento recíproco.

Enfim, na busca constante de novas alternativas energéticas, poderá a microscopia contribuir como um método auxiliar para que as unidades cimenteiras atinjam os seus objetivos, quais sejam, a produção de um cimento de boa qualidade com um menor consumo de energia.

## SUMÁRIO

Editorial *- E. KIHARA*

Utilização da microscopia no acompanhamento da evolução da resistência *- E. KIHARA*

Ataque químico de seções polidas: fator importante no estudo da avaliação da resistência do clínquer por microscopia *- J. KIHARA*

O MgO no clínquer de cimento portland: suas origens e suas conseqüências *- J. KIHARA*

Como diagnosticar um clínquer *- J. KIHARA*

Como manter o microscópio em ordem *- J. KIHARA*

Curso de microscopia de clínquer *- J. KIHARA*

## BIBLIOTECA (SÍNTESES BIBLIOGRÁFICAS)

Influência do combustível e dos processos de queima nas estruturas microscópicas e nas características do clínquer *- J. KIHARA*

Alguns casos históricos que enfatizam a utilidade da microscopia no cimento *- J. KIHARA*

# UTILIZAÇÃO DA MICROSCOPIA NO ACOMPANHAMENTO DA EVOLUÇÃO DA RESISTÊNCIA

A microscopia de luz refletida tem se mostrado uma técnica relevante como um fator adicional no controle de qualidade do clínquer e conseqüentemente do cimento. A fim de ilustrar parte da potencialidade dessa técnica, apresenta-se, a seguir, um caso estudado no DEFIQ.

Foram encaminhadas a ABCP, algumas amostras de cimento portland comum — classe 320 que não apresentavam evolução satisfatória da resistência após 3 dias, culminando com a resistência a 28 dias situando-se abaixo do valor preconizado em norma. Tendo em vista que não se encontrou uma solução para o problema por meio dos ensaios físicos e químicos, decidiu-se pela execução de ensaios microscópicos com o objetivo de elucidar ou fornecer subsídios para o esclarecimento do problema. Foi estabelecido que seria enviado um clínquer e o respectivo cimento e em função dos resultados obtidos, tentar-se-ia efetuar as modificações sugeridas para o processo, de acordo com as conveniências e possibilidades da fábrica. Subseqüentemente seriam enviadas novas amostras de clínquer e cimento com o intuito de se acompanhar a evolução alcançada e estudar eventuais sugestões complementares.

O estudo microscópico inicial, evidenciou que algumas condições de fabricação do clínquer não estavam adequadas, podendo-se citar que a moagem do cru estava deficiente, tanto para sílica como para cálcio, originando zonas individualizadas de  $C_2S$  e  $CaO$  livre, respectivamente, devido à incompleta assimilação dos grãos maiores durante o processo de clínquerização. Da mesma forma a homogeneização do cru estava deficiente, propiciando o aparecimento de zonas amplas e interligadas de  $C_2S$  e, finalmente, verificava-se que o tempo de clínquerização estava curto, originando o aparecimento de cristais de  $C_3S$  bem pouco desenvolvidos. Partindo-se do pressuposto que as condições do clínquer necessitavam ser otimizadas, foram feitas modificações no clínquer, acompanhadas mediante o estudo microscópico, que redundaram na melhoria das condições de moagem da sílica, na otimização significativa da homogeneização e no aumento do tempo de clínquerização. Paralelamente, atuou-se nos módulos químicos, elevando-se o FSC e reduzindo o MA, modificações que puderam ser caracterizadas através da microscopia, pelo aumento da relação  $C_3S/C_2S$  associada à elevação do teor de  $CaO$  livre e pela di-

minuição da relação  $C_3A/C_4AF$ , respectivamente. Os dados microscópicos quantitativos relativos aos clínqueres estudados são apresentados a seguir:

Clínquer	A	B	C (Final)
$C_3S$	50,0%	55,5%	63,2%
$C_2S$	29,9%	23,3%	14,2%
$C_3A$	9,0%	4,9%	6,1%
$C_4AF$	8,7%	11,9%	12,1%
$CaO$ livre	2,4%	4,4%	4,4%
$C_3S + C_2S$	79,9%	78,8%	77,4%
$C_3A + C_4AF$	17,7%	16,8%	18,2%
$C_3S/C_2S$	1,7	2,4	4,5
$C_3A/C_4AF$	1,0	0,4	0,5

As mudanças efetuadas, possibilitaram a obtenção de um clínquer (amostra C) com uma proporção  $C_3S/C_2S$  bem maior (4,5 contra 1,7) mais homogêneo e com cristais de  $C_3S$  mais desenvolvidos.

No quadro a seguir, são apresentados os valores de resistência dos respectivos cimentos, evidenciando uma boa correlação entre a evolução da resistência e a melhoria dos clínqueres.

Cimento	Finura Blaine (g/cm <sup>2</sup> )	Resistência à compressão (kgf/cm <sup>2</sup> )		
		3 dias	7 dias	28 dias
A	3740	146	201	278
B	3760	160	217	311
C (Final)	3890	184	240	332

O cimento C final obtido apresentou uma evolução generalizada na resistência, atingindo a 28 dias, um valor da ordem de 34MPa (332kgf/cm<sup>2</sup>), representando um aumento de quase 20% em relação à amostra A, que lhe permitiu ultrapassar o mínimo preconizado em norma. Esse valor poderia ser ainda sensivelmente maior se certas condições fossem melhor otimizadas, particularmente quanto à moagem.

Verifica-se, portanto, por meio deste exemplo e de vários outros já conhecidos, que a microscopia pode contribuir para a obtenção de um produto de boa qualidade, da mesma forma que pode auxiliar na otimização do processo de fabricação no tocante ao consumo de energia ou no acompanhamento de eventuais modificações introduzidas no processo.

# ATAQUE QUÍMICO DE SEÇÕES POLIDAS: FATOR IMPORTANTE NO ESTUDO DA AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA DO CLÍNQUER POR MICROSCOPIA

Kihara, Yushiro

O bom rendimento de uma análise por microscopia de luz refletida, entre outros fatores, depende, em grande parte, da qualidade da superfície polida e da técnica de ataque empregada. Como se sabe, o objetivo primordial da microscopia de clínquer é o de avaliar as condições do processo de fabricação no que se refere à preparação do *cru* e condições de queima, por meio das características texturais dos minerais que compõem o clínquer. Portanto, para uma avaliação segura dessas condições, é preciso que os compostos mineralógicos sejam delineados com precisão e nitidez. Ressalta-se aqui a importância do ataque químico, cuja aplicação inconveniente dificulta a observação microscópica, podendo até mesmo distorcer algumas feições aos olhos do observador, levando-o a conclusões errôneas ou equivocadas.

A essência do ataque químico baseia-se no princípio de que os diferentes minerais de clínquer apresentam comportamento característico frente a um determinado meio de ataque, o que permite diferenciá-los e ressaltar seus detalhes texturais. Dentre os inúmeros reagentes químicos empregados, salientam-se a água,  $\text{HNO}_3$ , bórax e  $\text{HF}$ , por sua comprovada eficiência. Outros, menos conhecidos, constituem também opções interessantes, destacando-se entre eles o  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que vem merecendo atenção especial do DEFIQ. Estudos preliminares evidenciaram as vantagens da utilização da solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , entre elas a possibilidade de avaliar qualitativamente a resistência potencial do clínquer. A seguir, são comentadas, sucintamente, suas características e propriedades:

1. deve ser utilizada sempre em forma de solução aquosa, com concentração que pode variar de 0,1 a 0,3%. Nessas concentrações e à temperatura de aproximadamente  $22^\circ\text{C}$ , o tempo ótimo de ataque está entre 10 e 30 segundos; no DEFIQ tem-se utilizado solução aquosa 0,1% com tempo médio de ataque de 20 segundos;
2. com a progressão do tempo de ataque, a cor dos cristais de  $\text{C}_3\text{S}$  muda constantemente, na seguinte ordem:

marrom claro  
marrom escuro  
azul escuro  
azul claro  
azul claro esverdeado  
amarelo esverdeado  
amarelo alaranjado

aumento do  
tempo de  
ataque

Considera-se tempo ótimo de ataque, aquele que confere a coloração azul escuro para a maioria dos cristais de  $\text{C}_3\text{S}$ ;

3. o grau de reprodutibilidade do ataque é muito bom, podendo-se obter a reprodução da mesma cor e tonalidade para um mesmo cristal, após repolimento e novo ataque;

4. em estruturas zonadas de cristais de  $\text{C}_3\text{S}$ , as regiões mais azuladas indicam maior susceptibilidade ao ataque, sugerindo tratar-se de zonas hidraulicamente mais reativas, em relação às regiões de coloração marrom;

5. após ataque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , observa-se que em um mesmo grão de clínquer, cristais de  $\text{C}_3\text{S}$  pouco desenvolvidos são mais facilmente atacados do que aqueles de dimensões maiores. Por exemplo, enquanto os cristais menores apresentam coloração azul escuro ou azul claro, os mais desenvolvidos exibem, ainda, coloração marrom, o que atesta a maior reatividade dos primeiros. Este fato vem corroborar observações realizadas por diversos autores a respeito da influência da dimensão dos cristais de  $\text{C}_3\text{S}$  na resistência do cimento. Presume-se que cristais pequenos, mal formados, com tenham mais defeitos no seu retículo cristalino, tornando-os hidraulicamente mais reativos, ao passo que cristais maiores, mais perfeitos e estáveis, tornam-se menos reativos.

Por fim, embora careçam de resultados mais conclusivos, os primeiros ensaios realizados em clínqueres brasileiros de diferentes fábricas, sugerem que há uma relação entre a cor adquirida pelo cristais de  $\text{C}_3\text{S}$ , após ataque de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , e sua resistência mecânica. Fixando o tempo de ataque, verificou-se que os clínqueres mais



facilmente atacados, isto é, aqueles que apresentam maior frequência de cristais de  $C_3S$  de coloração azulada, são os que possuem maior resistência mecânica. Por outro lado, clínqueres de menor resistência são constituídos de cristais de  $C_3S$  de coloração marrom, e portanto, menos suscetíveis ao  $NH_4Cl$ .

Acredita-se que estudos minuciosos e sistemáticos do emprego do  $NH_4Cl$  possam fornecer subsídios importantes para relacionar os dados microscópicos obtidos em seções polidas com a resistência mecânica do clínquer, possibilitando, assim, a estimativa da resistência por meio da microscopia de luz refletida.

## O $MgO$ NO CLÍNQUER DE CIMENTO PORTLAND; SUAS ORIGENS E SUAS CONSEQUÊNCIAS

Os clínqueres brasileiros, particularmente da região sul e sudeste do Brasil são ricos em  $MgO$ , atingindo teores de até 6,5%, decorrentes da utilização de calcários magnesianos, onde o  $MgO$  encontra-se na forma de dolomita  $[(Ca, Mg) CO_3]$  e secundariamente na forma de silicatos com magnésio (tremolita, talco, antigorita, etc.).

É conhecido o fato de que até 1,5 a 2% de  $MgO$  encontram-se incorporados na forma de solução sólida, aos componentes do clínquer. O excesso de  $MgO$ , não combinado, encontra-se sob a forma de periclásio, cujas características dependem das condições de resfriamento do clínquer, do grau de moagem do calcário e do teor de  $MgO$  no cru.

Segundo alguns autores, a elevação do teor de  $MgO$  de 2% para 10%, não afeta a resistência aos 7 dias, porém provoca uma redução marcante da resistência aos 28 dias, devido ao incremento da quantidade de materiais hidraulicamente inertes, com ligeiro decréscimo no conteúdo de alita.

Além disso, o magnésio tem influência importante nas reações de clinquerização, pois devido à semelhança de raio iônico, pode substituir o cálcio na formação de  $C_3S$ , atuando como fundente, reduzindo a quantidade máxima de  $CaO$  combinado e melhorando a aptidão à clinquerização das farinhas.

O  $MgO$  no clínquer, quando ocorre em altos teores sob a forma livre (periclásio), é considerado indesejável e deletério no cimento, devido à expansão causada por condições especiais de hidratação em autoclave, que pode acarretar um aumento do volume molar de até 117%. Esse ensaio de expansão é considerado um assunto polêmico, na medida em que sendo exigência da norma ASTM, não se tem constatado, no Brasil, nenhum caso de fissuramento de concreto decorrente da transformação do periclásio

em brucita ( $Mg(OH)_2$ ) em condições normais de hidratação.

A expansão em autoclave de cimentos ricos em magnésio é variável de cimento para cimento, e depende da dimensão, frequência e modo de ocorrência do periclásio no clínquer.

O desenvolvimento dos cristais de periclásio (forma e dimensão) depende das condições de resfriamento do clínquer; quanto mais lento o resfriamento, principalmente no resfriador industrial, maiores e melhor formados (idiomórficos) serão os cristais de periclásio, ao passo que, em condições de resfriamento rápido, os cristais são pouco desenvolvidos e mal formados (xenomórficos). É notável a influência do resfriador de grelhas, quando comparado ao resfriador de satélites, no crescimento e cristalização do periclásio.

Alguns pesquisadores admitem que as dimensões dos cristais de periclásio são também influenciadas pelo tamanho dos cristais de dolomita e pelas condições de temperatura de clinquerização.

O teor de periclásio determinado ao microscópio é sempre menor que o teor de  $MgO$  da análise química, principalmente devido ao fato de que parte do  $MgO$  encontra-se combinado, em solução sólida, nos componentes do clínquer. Entretanto, quanto mais lentas forem as condições de resfriamento, menores serão as diferenças entre o teor de periclásio determinado por microscopia e o teor de  $MgO$  da análise química.

Quanto ao modo de ocorrência, o periclásio pode se apresentar disperso ou agrupado em zonas, dependendo das condições de moagem da matéria-prima. Quando o calcário utilizado é adequadamente moído ( $< 100\mu m$ ), a combinabilidade dos grãos é total, não apresentando dificuldades nas reações de clinquerização. Zonas de

periclásio associadas à cal livre, com estrutura reliquiar do grão original de cálcio, indicam condições inadequadas de moagem, ao passo que, cristais de periclásio individualizados e homogeneamente distribuídos no clínquer, indicam condições de moagem adequadas do calcário magnesiano.

Todos estes parâmetros podem ser observados através de estudos microscópicos, os quais permitem a obtenção das seguintes informações:

1. a presença de periclásio indica geralmente teor de MgO maior que 2%;
2. cristais bem formados (quadrangulares ou pseudo-hexagonais) e de dimensões maiores que 10µm indicam condições lentas de resfriamento industrial;
3. cristais de periclásio pouco desenvolvidos (< 7µm) e mal formados (xenomórficos) indicam condições rápidas de resfriamento industrial;
4. zonas de periclásio, associadas ou não à cal livre, indicam a utilização de cal

cário magnesiano de granulação inadequada (moagem insatisfatória);

5. cristais de periclásio dispersos e abundantes no clínquer indicam uma moagem insatisfatória do calcário magnesiano;

6. cristais irregulares a arredondados de periclásio, bem desenvolvidos (> 15µm), indicam assimilação de refratário cromo-magnesiano pelo clínquer;

7. inclusões de periclásio corroído em cristais de  $C_3S$  (alita) com estrutura zonal, indicam condições de queima variáveis e pouco controladas;

8. cristais dendríticos de periclásio, associados às condições de resfriamento lento, sugerem origem a partir de exsolução de MgO em  $C_3S$ .

Dessa forma, a análise microscópica constitui o único método que permite observar a frequência, distribuição e morfologia dos cristais de periclásio, fornecendo subsídios para o conhecimento de sua origem e suas consequências na hidratação do cimento portland.

#### ERRATA:

p.	onde se lê	lê-se
5 item 5	insatisfatória	satisfatória
7 foto 5	dolimítica	dolomítica

São apresentadas, a seguir, algumas feições fotomicrografadas que merecem constante atenção do microscopista, pois podem atuar como detectores de anomalias nos processos de fabricação do clínquer:

$C_3S$  — Um termômetro na estrutura do clínquer

O tempo e a temperatura de clinquerização são dois fatores inter-relacionados, responsáveis pela formação e desenvolvimento dos cristais de  $C_3S$  sendo que o primeiro age predominantemente no desenvolvimento dos cristais de  $C_3S$  e o segundo atua no alongamento dos cristais. Desta forma, clínquer com  $C_3S$  de dimensão média entre 25 - 35µm caracterizam um tempo de clinquerização normal, ao passo que, cristais menores que 15µm ou maiores que 60µm indicam um tempo curto ou longo, respectivamente.

Por outro lado, uma temperatura de clinquerização elevada condiciona a formação de cristais alongados, sendo que numa temperatura normal os cristais são equidimensionais. Fotos 1 e 2.

#### ICAR UM CLÍNQUER

*Fase intersticial e estabilidade de silicatos — Retratos do resfriamento*

O primeiro resfriamento, que ocorre entre a zona de clinquerização e a boca de saída do forno (1500°C - 1200°C), condiciona a estabilidade dos silicatos (alita e belita). Por outro lado, o segundo resfriamento (1200°C - 50°C), realizado no resfriador industrial, condiciona principalmente a cristalização ou vitrificação da fase intersticial. O primeiro resfriamento adequado é caracterizado pela presença de cristais de  $C_3S$  subidiomórficos e cristais de  $C_2S$  arredondados ou em início de digitação. Em condições de resfriamento lento, a alita apresenta-se decomposta, com presença ou não de  $C_2S$  secundário nas bordas, e a belita ocorre com formas digitadas. O segundo resfriamento é considerado normal, quando o aluminato cálcico apresenta-se semi-cristalizado. A presença de cristais regulares de aluminato, bem desenvolvidos, é indicativa de um resfriamento lento, ao passo que, em casos de resfriamento rápido, o aluminato apresenta-se pequeno, mal formado e de aspecto dendrítico. Fotos 3 e 4.