UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

VINÍCIUS FRANCO DO NASCIMENTO

Desenvolvimento de concreto de alta resistência mecânica

Lorena - SP

2010

Vinícius Franco do Nascimento

Desenvolvimento de concreto de alta resistência mecânica

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para o título de Mestre em Ciência de Materiais

Área de concentração: Ciência de Materiais Metálicos, Poliméricos e Cerâmicos

Orientador: Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr.

Lorena - SP

2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Nascimento, Vinicius Franco do

Desenvolvimento de concreto de alta resistência mecânica/Vinicius Franco do Nascimento ; orientador Fernando Vernilli Jr.--Lorena, 2010.
70f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)- Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. concreto refratário 2.aluminato de cálcio 3. siderurgia. I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Pascoal e Zuleika, minha avó, Antonia e irmãs Vanessa e Vânia, que sempre estiveram ao meu lado em toda minha vida ajudando em minhas conquistas e motivando a cada sinal de cansaço.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Vernilli Jr, que mais do que um professor se tornou um amigo, ensinando-me sobre a academia e a vida, sem sua participação não teria chegado ao estágio profissional e humano que tenho hoje.

Ao meu amigo Dr. Sidiney Nascimento, que me aconselhou e ajudou-me dar os primeiros passos na vida profissional com este trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Matérias Primas da CSN (Wilson, David, Paulo e Carlos) que me ajudaram a executar os ensaios de Laboratório.

A Togni Materiais Refratários, nas pessoas de Celso Amoedo e Eduardo Togni, que acreditaram na proposta e desenvolveram o trabalho em conjunto.

A todos os alunos do professor Vernilli, que me ajudaram em diversas etapas do trabalho.

À minha namorada Alexandra, que me apoiou ao longo do trabalho como companheira e amiga.

RESUMO

NASCIMENTO, V. F. Desenvolvimento de concreto refratário de alta resistência mecânica. 2010. 70f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

A constante busca por redução de custos e alternativas estratégicas por abastecimento de insumos refratários, tem levado as usinas siderúrgicas à buscar novos fornecedores para atender suas necessidades. Com base na necessidade da Companhia Siderúrgica Nacional (CSN), firmou-se uma parceria entre universidade e empresa, com intuito de desenvolver um novo fornecedor para um insumo refratário o qual só era fornecido por uma empresa. Foi então iniciado um trabalho de investigação das propriedades físico-químicas do material utilizado pela CSN (material de referência), utilizando-se a análise da distribuição granulométrica, composição mineralógica e propriedades mecânicas. A partir deste ponto, convidou-se uma empresa genuinamente nacional, para desenvolver um novo produto, com matérias primas nacionais, que tivesse as mesmas propriedades mecânicas do material de referência. O concreto nacional foi caracterizado da mesma forma que o material de referência, em suas propriedades físico-químicas e ensaios mecânicos. Com base nos resultados foi realizado um teste em escala piloto, com aprovação do material. A empresa parceira passou a ter um novo material em sua carteira de produtos comercializado no mercado nacional e a CSN está realizando testes em escala industrial para aprovar um novo fornecedor de concreto refratário de alta resistência mecânica.

Palavras chave: Concreto refratário, aluminato de cálcio, siderurgia.

ABSTRACT

NASCIMENTO, V. F. Development of the high mechanical resistance refractory castable. 2010. 70f. Dissertation (Master of Materials Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

The constant search for cost reduction and strategic alternatives for refractory raw materials supply, has led the steelplants to look for new suppliers to meet its needs. Companhia Siderurgica Nacional (CSN) has signed a partnership between universities and companies, aiming to develop a new supplier for a refractory raw material which was only supplied by one company. Then a research based on chemical-physical properties of material used by CSN (reference material) was started, using the analysis of particle size distribution, mineralogical composition and mechanical properties. From this point, a genuine national company was invited, to develop a new product, with national raw materials, which had the same mechanical properties of the reference material. The national castable was characterized in the same way as the reference material in their chemical-physical properties and mechanical tests. Based on the results a test was performed on a pilot scale, with the approval of the material. The partner company has taken on a new material in its portfolio of products marketed in the domestic market and CSN is conducting tests on an industrial scale to approve a new supplier of refractory concrete with high mechanical strength.

Keywords: Refractory castable, calcium aluminate, steel plant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. (GARCIA et al., 2007).....	17
Figura 2.2 - Variação do módulo de elasticidade – E em função da temperatura, (SORO et al., 2006).....	19
Figura 2.3 - Formação de microtrincas pela diferença de expansão térmica.....	20
Figura 2.4 - Hidratos formados na hidratação do CAC.....	23
Figura 2.5 - Gráfico esquemático da energia de ativação dos hidratos do CAC.....	24
Figura 2.6 - Desidratação do CAC.....	24
Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do material de referência.....	31
Figura 4.2 - Mapeamento EDS da fração de 1 mm.....	32
Figura 4.3 - Mapeamento EDS da fração de 10 mm.....	33
Figura 4.4 - Mapeamento EDS da fração global.....	33
Figura 4.5 - Difrátogramas de raios X das várias faixas granulométricas do material de referencia mostrando a similaridade mineralógica.....	36
Figura 4.6 - Difrátograma de raios X do material de Referência.....	36
Figura 4.7 - Imagem MEV/BSE da fração global do material de referência.....	38
Figura 4.8 - Imagem MEV/BSE do agregado de 1 mm.....	38
Figura 4.9 - Imagem MEV/BSE do agregado de 10 mm.....	39
Figura 4.10 - Micrografia do agregado de 10 mm.....	40
Figura 4.11 - Micrografia da fração de 1 mm.....	40
Figura 4.12 - Distribuição granulométrica comparativa entre os dois concretos.....	42
Figura 4.13 - Diagrama ternário do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-SiO}_2$	44
Figura 4.14 - Difrátograma do material de referência tratado à 25°C.....	45
Figura 4.15 - Difrátograma do material de referência tratado à 250°C.....	45
Figura 4.16 - Difrátograma do material de referência tratado à 500°C.....	46
Figura 4.17 - Difrátograma do concreto de referência tratado a 800°C.....	46

Figura 4.18 - Difratoograma do concreto de referência tratado a 1000 °C.....	47
Figura 4.19 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 25 °C.....	47
Figura 4.20 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 250 °C.....	48
Figura 4.21 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 800 °C.....	48
Figura 4.22 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 1000 °C.....	49
Figura 4.23 - Resultados de MER, MEA e PA do Material de referência.....	51
Figura 4.24 - Resultados de MER, MEA e PA do material nacional.....	51
Figura 4.25 - microscopia ótica do agregado Nacional 50 vezes.....	53
Figura 4.26 - Microscopia ótica do agregado nacional 100 vezes.....	53
Figura 4.27 - Ensaio de Compressão após cura do material.....	55
Figura 4.28 - Ensaio de Flexão após cura do material.....	55
Figura 4.29 - Resultados de Módulo de Ruptura a quente do material Nacional em diferentes temperaturas.....	56
Figura 4.30 - Resultados de Módulo de Ruptura a quente do material de referência em diferentes temperaturas.....	57
Figura 4.31 - Fotografia das amostras após o ensaio de MRQ.....	58
Figura 4.32 - Ensaio de erosão do material de referência a 25°C e a 500 °C.....	59
Figura 4.33 - Ensaio de erosão do material Nacional a 25°C e a 500 °C.....	59
Figura 5.1 - Visão externa das paredes do túnel da EDG.....	61
Figura 5.2 - Material sendo projetado nas paredes da EDG.....	61
Figura 5.3 – Aspecto da parede sul do túnel da EDG após a 1.ª aplicação do material N-GUN (após limpeza e umidificação).....	62
Figura 5.4 - Aspecto da parede sul do túnel da EDG após a 2.ª aplicação do material HARD-GUN (material remanescente em boas condições e baixo desgaste da base da parede).....	63
Figura 5.5 - Visão geral da Rampa do Kish Pit.....	64

Figura 5.6 - Forma metálica para vertimento dos concretos.....	65
Figura 5.7 - Ancoragem em malha de aço carbono, instalada na região a ser reparada.....	65
Figura 5.8 - Visão geral da rampa do Kish Pit com a forma montada e com os misturadores utilizados na aplicação dos concretos testados.....	67
Figura 5.9 – Superfície da rampa do Kish Pit após a remoção da forma, mostrando os defeitos decorrentes da aplicação do N-CAST - vazios”.....	67
Figura 5.10 - Superfície da rampa do Kish Pit após a eliminação dos defeitos – “vazios”	68
Figura 5.11 – Superfície da rampa do Kish Pit 65 dias após a aplicação.....	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Tabela de propriedades do Concreto de Referência.....	25
Tabela 3.2 - Formatos e dimensões dos corpos de prova preparados.....	27
Tabela 4.1 - Análise Química Elementar Qualitativa por EDS.....	34
Tabela 4.2 - Análise Química Quantitativa por Absorção Atômica em [%].....	35
Tabela 4.3: Massa específica real do material de referência [g/cm ³].....	37
Tabela 4.4 - Análise química dos óxidos constituintes no concreto.....	43
Tabela 4.5 - Tabela comparativa de fases nas amostras de concreto em diversas temperaturas.....	50
Tabela 4.6 - Resultados de Microdureza dos Agregados [HV].....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

CAC -	Cimento de Aluminato de Cálcio
ABCP -	Associação Brasileira de Cimento Portland
$C_{12}A_7$ -	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$
C_3A -	$3CaO \cdot Al_2O_3$
CA -	$CaO \cdot Al_2O_3$
CA_2 -	$CaO \cdot 2Al_2O_3$
E -	Módulo de Young
C_2AH_8 -	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$
CAS_2 -	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
C_2AS -	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$
σ -	Resistência do Material
σ_{P0} -	Resistência do material pós cura do material
P -	Porosidade do material
P_0 -	Porosidade do material pós cura
CAH_{10} -	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$
C_3AH_6 -	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
AH_3 -	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
DTGA -	Análise Termogravimétrica diferencial
K -	Unidade Temperatura Absoluta, Kelvin
CSN -	Companhia Siderúrgica Nacional
MEA -	Massa Específica Aparente

RCTA -	Resistência a Compressão em Temperatura Ambiente
MRF -	Módulo de Ruptura a Frio
MRQ -	Módulo de Ruptura a Quente
CPD -	Centro de Pesquisas
MEV -	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS -	Energy Dispersive Spectroscopy – Espectroscopia de Energia Dispersiva
NBR -	Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas
MER -	Massa específica Real
CR#1 -	Fração de 1 mm do material de referência
CR#10 -	Fração de 10 mm do material de referência
CR#Fundo -	Fração do fundo do material de referência
CR#Global -	Fração global do material de referência
BSE -	Back Scattered Electron
HV -	Hardness Vickers
EDG -	Estação de Distribuição de Gusa
CR -	Concreto de Referência
N-CAST -	Concreto aplicado por Vertimento comercial
N-GUN -	Concreto aplicado por projeção comercial

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	16
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Fases do Aluminato de Cálcio.....	17
2.2 Comportamento Mecânico	18
2.2.1 Módulo de Elasticidade	18
2.2.2 Porosidade e Resistência Mecânica	20
2.3 Hidratação e Desidratação do Aluminato de Cálcio	21
2.3.1 Hidratação do Aluminato de Cálcio	21
2.3.2 Desidratação do Aluminato de Cálcio	24
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	25
3.1 - Materiais	25
3.2 – Métodos	26
3.2.1 - Preparação dos corpos de prova.....	27
3.2.2 – Ensaio de caracterização.....	27
3.2.2.1 – Materiais não conformados.....	27
3.2.2.1.1 - Difratometria de Raios X.....	27
3.2.2.1.2 - Microdureza Vickers	28
3.2.2.1.3 - Distribuição Granulométrica:	28
3.2.2.1.4 - Massa específica Real.....	28
3.2.2.1.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura/Microscopia Ótica	29
3.2.2.2 – Materiais conformados.....	29
3.2.2.2.1 - Ensaio de resistência mecânica à Flexão em três pontos e à Compressão	29
3.2.2.2.2 - Determinação do Módulo de Ruptura à Quente.....	30
3.2.2.2.3 - Porosidade Aparente e Massa específica aparente.....	30
3.2.2.2.4 - Ensaio de Erosão a 25 °C e 500 °C.....	30
3.3 Observações	30

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
4.1 - Material de referência	31
4.1.1 - Análise Granulométrica	31
4.1.2 - Análise Química Qualitativa.....	32
4.1.3 - Análise Química Quantitativa	34
4.1.4 – Análise por Difractometria de Raios X.....	35
4.1.5 – Massa específica real	37
4.1.6 – Análise por Microscopia ótica e eletrônica.....	37
4.2 - Resultados Comparativos	41
4.2.1 - Distribuição granulométrica	41
4.2.2 - Análise Química	42
4.2.3 - Difractometria de raios X.....	44
4.2.4 - Massa Específica e Porosidade Aparente.....	50
4.2.5 - Microdureza Vickers	52
4.2.6 – Microscopia ótica do agregado nacional.....	52
4.2.7 - Resistência à Compressão e Flexão à Temperatura Ambiente.....	54
4.2.8 – Módulo de Ruptura a quente	56
4.2.9 - Ensaio de Erosão	58
 5 - TESTES INDUSTRIAIS	60
5.1 Aplicação do Concreto N-GUN.....	60
5.1.1 - Dados da Aplicação	60
5.1.2 - Aplicação	60
5.2 - Aplicação do Concreto N-CAST.....	63
5.2.1 - Dados da Aplicação	63
5.2.2 - Aplicação	66
 6 CONCLUSÕES	69
 REFERÊNCIAS.....	70

1 - INTRODUÇÃO

No Egito antigo já se conhecia uma forma primitiva de cimento, que era basicamente uma pasta de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), que de forma lenta adquiria resistência mecânica ao ar em contato com o CO_2 . Um avanço significativo neste processo foi a o conhecimento da pega hidráulica do silicato de cálcio, denominado atualmente como Cimento Portland (ABCP, 2007).

O cimento de aluminato de cálcio (CAC) surgiu como uma necessidade de um material com resistência a altos teores de sulfatos. Na década de 50, ao ser produzido com elevados níveis de pureza, o CAC passou a ser utilizado pela indústria de refratários como ligante.

O CAC pode ser produzido por duas formas: fusão ou calcinação. No processo de fusão uma mistura de alumina (Al_2O_3) e carbonato de cálcio (CaCO_3) são misturadas e fundidas em temperaturas entre 1450 e 1550 °C. Entretanto este processo tem um custo energético muito elevado. O processo mais comum e viável para produção do CAC é a Calcinação, neste processo a mistura é elevada à temperaturas em torno de 1380 °C e ocorre a formação do aluminato de cálcio segundo a Equação 1.1.

O CAC é utilizado na área de concretos refratários, por conferir propriedades especiais a esses materiais tais como desenvolvimento de resistência mecânica a verde e alta resistência a agentes corrosivos, quando em uso (SORRENTINO et al., 1995).

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FASES DO ALUMINATO DE CÁLCIO

Garcia et al. (2007) apresentaram em seu trabalho as principais fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ como pode ser observado na Figura 2.1.

Figura 2.1 - Diagrama de fases do sistema Al_2O_3 - CaO . (GARCIA et al., 2007)

Dentre as fases do sistema as mais comuns são:

- C_{12}A_7 ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$): É o aluminato de menor ponto de fusão e é comumente encontrado nos cimentos de aluminato de cálcio.
- C_3A ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$): é o aluminato mais reativo, entretanto apresenta-se em pequenas quantidades, pois os cimentos de aluminato são elaborados com altos teores de alumina;

- CA (CaAl_2O_4): apresenta uma temperatura de fusão em torno de 1600°C , entretanto apresenta uma hidratação mais lenta quando comparada a fase C_3A . É a fase de maior fração mássica nos cimentos;
- CA_2 (CaAl_4O_7): é a fase mais refratária, e também a mais lenta para se hidratar;
- $\text{A}(\text{Al}_2\text{O}_3)$: Adicionada para aumentar a refratariedade.

Apesar do grande número de fases possíveis, os cimentos comerciais são constituídos geralmente por três fases principais, as quais são responsáveis pelo processo de pega hidráulica (LEE, 2001, PARKER, 1982): a fase estequiométrica, CA, que constitui cerca de 40 a 70% do cimento obtido; a fase CA_2 , que é a segunda em proporção (> 25%) e a fase C_{12}A_7 , que constitui entre 1 e 10% dos cimentos.

2.2 - COMPORTAMENTO MECÂNICO

2.2.1 MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de Young ou Elasticidade – (E) varia de acordo com uma série de parâmetros, entre eles a temperatura e a presença dos hidratos. Soro et al. (2006) determinaram o módulo de elasticidade em função da variação da temperatura, utilizando a técnica de ultra som.

A Figura 2.2 mostra a variação de E em função da temperatura, em dois caminhos aquecimento e resfriamento. Pode ser observado que nas Zonas 1 e 2

ocorre uma brusca variação no módulo de Young por ação da desidratação, principalmente pela decomposição de hidratos menos estáveis, como o C_2AH_8 (SORO et al., 2006). Nas Zonas 3 e 4 ocorre desidratação mas também sinterização, os dois fenômenos simultâneos mantêm o módulo de elasticidade praticamente estável. Na Zona 5, ocorre uma redução da resistência pela formação de fases líquidas. Na Zona 6, ocorre o resfriamento do material, com congelado das fases líquidas dando uma maior resistência ao cimento, pelo selagem das trincas.

Figura 2.2 - Variação do módulo de elasticidade – E em função da temperatura, (SORO et al., 2006)

Entretanto, pode se observar que a resistência mecânica diminui a partir de 900 °C, este fato é explicado pela formação de trincas causadas pela incompatibilidade entre a expansão térmica da material e das fases formadas em conjunto com a sílica ($CAS_2 - CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ e $C_2AS - 2CaO.Al_2O_3.SiO_2$). As trincas podem ser observadas na Figura 2.3

Figura 2.3 - Formação de microtrincas pela diferença de expansão térmica.

2.2.2 - POROSIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA

Um dos fatores mais importantes que mais afetam a resistência mecânica é a porosidade. Matusinovic et al. (1964) realizou um trabalho correlacionando resistência mecânica e porosidade. A partir dos resultados experimentais foi proposto um novo modelo, Equação 2.1, para estimar a relação entre porosidade e resistência mecânica para CAC.

$$\sigma = \sigma_{P_0} \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)^2 \quad (2.1)$$

Onde: σ : Tensão de Compressão, σ_{P_0} : Constante Empírica,

P: Porosidade, P_0 : Porosidade a verde.

Este modelo adequou-se bem ao comportamento do material, mesmo com altas porosidades. Entretanto neste trabalho não foi realizado nenhum teste no material com variações de temperatura, fator importante que afeta muito na resistência e porosidade, pois reações de decomposição ocorrem com o aumento da temperatura.

2.3 - HIDRATAÇÃO E DESIDRATAÇÃO DO ALUMINATO DE CÁLCIO

2.3.1 - HIDRATAÇÃO DO ALUMINATO DE CÁLCIO

O processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio se dá pela dissolução das fases anidras do CAC como é demonstrado na equação 2.1, e por algumas outras reações secundárias. O processo continua até que a solução atinja a saturação dos produtos desta reação, interrompendo a dissolução das fases anidras do CAC.

No entanto, a solubilidade das diferentes fases cristalinas do aluminato de cálcio anidro, apesar de pequena, é maior do que a solubilidade dos produtos da reação desses compostos com a água (chamados de hidratos de aluminato de cálcio) (PENA et al., 1999). Portanto, em relação aos produtos da reação, o equilíbrio alcançado não é estável. Na verdade, na situação de saturação da solução, em relação à dissolução do cimento, a solução está supersaturada em relação aos produtos de hidratação (GEORGE, 1926) e, por esse motivo, existe uma tendência natural para que ocorra precipitação destes produtos.

Dentre os principais hidratos, podemos citar:

- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}): Formado no início da precipitação, e quando as temperaturas são mais baixas, é o hidratado menos denso ($1,72 \text{ g/cm}^3$).
- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8): Forma-se em temperaturas intermediárias, entre 22 e 35 °C, tem massa específica de $1,95 \text{ g/cm}^3$.
- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6): é o hidratado mais denso, formando-se majoritariamente quando as temperaturas são superiores a 35 °C. É o hidratado mais denso ($2,52 \text{ g/cm}^3$) e o menos solúvel.
- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (AH_3): Forma-se em toda faixa de temperatura, e pode modificar sua estrutura de amorfo para cristalino (NISHIKAMA, 1984)

A ordem de formação destes compostos, pode melhor compreendida observando –se a Figura 2.4. A formação dos compostos também está em ordem de estabilidade, sendo que o AH_3 torna-se mais estável transforma em cristal. Com base nas explicações anteriores pode-se dizer que o composto C_3AH_6 , apesar de ser o mais estável, só se forma em temperaturas mais altas, ou tempos mais longos.

Figura 2.4 - Hidratos formados na hidratação do CAC.

Pelo panorama descrito acima se pode concluir que o C_3AH_6 é maior a energia de formação do que para a formação do CAH_{10} , isto por que aquele só se forma em temperaturas mais altas e tempos longos, e este em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos. A Figura 2.5 pode exemplificar melhor as questões de Energia de ativação.

Figura 2.5 - Gráfico esquemático da energia de ativação dos hidratos do CAC.

2.3.2 DESIDRATAÇÃO DO ALUMINATO DE CÁLCIO

Durante a desidratação do material, observação a transformação dos hidratos em hidratos mais estáveis até a formação do CA anidro (MAITRA et al., 2004). A Figura 2.6 mostra os picos de DTGA de 200 a 1400 K. Nesse diagrama observa-se cinco regiões relevantes, que são, respectivamente:

1. Remoção da água residual, ligada a superfície
2. Desidratação do AH_3
3. Desidratação do CAH_{10} para C_2AH_8
4. Desidratação do C_2AH_8 para C_3AH_6
5. Desidratação do C_3AH_6 para CA anidro

Figura 2.6 - Desidratação do CAC

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

Para desenvolvimento do concreto com alta resistência mecânica para temperaturas moderadas, foi utilizado como referencia o concreto correntemente utilizado pela CSN, o qual é composto predominantemente de matéria prima importada.

O material utilizado, doravante chamado de material de referência, é um concreto a base de aluminato de cálcio, com alta resistência à abrasão e com resistência a esforço mecânico à quente. A Tabela 3.1 apresenta as algumas propriedades da folha de dados técnicos fornecida pelo fabricante.

Tabela 3.1 - Tabela de propriedades do Concreto de Referência.

Propriedade	Valor
Resistência à Compressão [MPa]	40
Massa específica Aparente – MEA – [g/cm ³]	2,65
Dureza do agregado [Mohs]	7-7,5

A partir destas propriedades, iniciou-se um trabalho que constituiu na caracterização completa do material de referência e transferir a tecnologia para um fornecedor de refratários nacional. Após a formulação preparada pelo fornecedor nacional, os materiais foram comparados em laboratório antes dos testes práticos na CSN.

O material de referencia tem no seu descritivo técnico, como sendo formulado totalmente baseada em Aluminato de Cálcio, tanto na matriz, como nos seus agregados. Segundo o fabricante, a resistência mecânica está atrelada à alta compatibilidade mecânica entre os agregados e a matriz, ambos de materiais da mesma constituição química, no entanto devemos considerar que quando um concreto é solicitado por erosão, o agregado possui papel fundamental na performance do material, pois quanto maior for a dureza do agregado tanto melhor deverá seu desempenho quando solicitado por um meio abrasivo.

A segunda etapa os materiais estudados foram preparados em conjunto, e analisados comparativamente, em alguns casos com tratamentos térmicos, conforme será descrito.

3.2 – MÉTODOS

A primeira etapa do trabalho foi a caracterização do material de referência, com varredura geral de suas propriedades. Foram analisados os materiais antes e depois da conformação.

A segunda etapa os materiais foram preparados em conjunto, e analisados comparativamente, em alguns casos com tratamentos térmicos, conforme o descrito.

3.2.1 - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a realização dos ensaios de caracterização físico-química e de avaliação do comportamento sob abrasão a quente, ensaios termomecânicos, foram conformados corpos de prova dos concretos refratários em moldes de aço inox nos formatos e dimensões da Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Formatos e dimensões dos corpos de prova preparados

Ensaio	Formato	Dimensão [mm]
Abrasão à quente	Placa	100x100x25
RCTA e MRF	Prima	40 x40 x 160
MRQ	Prisma	25 x 25 x 160
Microdureza Vickers	Acicular	~ 1 cm ³
RCTA – Resistência à compressão na Temperatura Ambiente, MRF - Módulo de Resistência à Flexão, MRQ – Módulo de resistência à Flexão a quente.		

3.2.2 – ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.2.2.1 – MATERIAIS NÃO CONFORMADOS

3.2.2.1.1 – DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Este ensaio foi realizado para se determinar as fases mineralógicas dos concretos e também dos produtos formados após conformação (hidratos) e evolução da composição mineralógica após tratamento térmico. Este ensaio foi realizado no

centro de pesquisas CSN no equipamento Siemens modelo D5000, e analisado com o Software High Score Plus da PANalytical.

3.2.2.1.2 – MICRODUREZA VICKERS

A dureza do agregado citada na ficha técnica do produto de referência está na escala Mohs. Para que se tenha um valor com maior reprodutibilidade, ambos os agregados foram comparados usando a microdureza Vickers. Este ensaio também foi realizado dentro do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento CSN (CPD-CSN).

3.2.2.1.3 – DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA:

Este ensaio foi realizado para se conhecer quais a distribuição das frações de agregado e matriz, no laboratório de Matérias Primas CPD-CSN.

3.2.2.1.4 – MASSA ESPECÍFICA REAL

Para avaliar a massa específica real, foi realizado a picnometria de hélio, permitindo conhecer a real condição de massa dos concretos realizado no laboratório de caracterização microestrutural do CPD-CSN com o equipamento Micromeritics Accupyc 1330.

3.2.2.1.5 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)/ MICROSCOPIA ÓTICA

A análise MEV foi realizada com o intuito não só de conhecer a morfologia do material, mas também a sua composição química, de forma qualitativa com o EDS (do inglês Energy Dispersive Spectroscopy). Foi utilizada também a microscopia ótica, para avaliar a superfície dos materiais no equipamento Zeiss modelo DSM 962.

3.2.2.2 – MATERIAIS CONFORMADOS

3.2.2.2.1 – ENSAIOS DE RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS E À COMPRESSÃO

Para se conhecer as propriedades mecânicas do material após serem submetidos à alta temperatura, os materiais foram tratados termicamente à 250, 500, 800 e 1000°C, e após resfriamento controlado ensaiados mecanicamente realizados segundo as normas NBR 6673 (flexão) e NBR 6113 (compressão)

Os materiais foram aquecidos em um forno Lindberg Blue modelo Box Furnace com uma curva de 5°C/min e resfriados lentamente dentro do próprio forno, no laboratório de matérias primas do CPD-CSN.

As temperaturas de ensaio foram determinadas a partir do estudo mostrado por Soro anteriormente, com objetivo de observar os pontos críticos do material.

3.2.2.2.2 – DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DE RUPTURA À QUENTE

Para se entender os resultados de resistência mecânica à quente os materiais foram ensaiados à 500, 800 e 1000°C, todos realizados com a colaboração da Saint Gobain Refratários em Vinhedo-SP.

3.2.2.2.3 – POROSIDADE APARENTE E MASSA ESPECÍFICA APARENTE

Este ensaio foi realizado pelo Método de Archimedes para obter a porosidade e a massa específica dos corpos de prova para determinar suas propriedades, realizado no laboratório de Matérias Primas CPD-CSN.

3.2.2.2.4 – ENSAIO DE EROSÃO A 25 °C E 500 °C

Este ensaio foi realizado para se observar o comportamento do material sob a ação de agentes abrasivos (SiC).

O resultado também foi realizado na temperatura de 500 °C conforme o com auxílio de uma mufla para aquecimento.

3.3 - OBSERVAÇÕES

Os ensaios a quente foram concebidos com base na curva de resistência mostrada por Soro et al. (2006), a partir desta curva foram determinadas as regiões críticas dos materiais, e portanto ensaiadas.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - MATERIAL DE REFERÊNCIA

4.1.1 - ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A Figura 4.1 apresenta a distribuição granulométrica do material de referência. Pode-se observar que em torno de 30% em peso do material encontra-se na fração mais fina (0,075 mm), denominada cimento. O restante do material encontra-se na fração grossa, denominada agregado.

Figura 4.1 - Distribuição granulométrica do material de referência

O agregado está distribuído em 11 frações granulométricas assim distribuídas para ter um melhor empacotamento.

4.1.2 - ANÁLISE QUÍMICA QUALITATIVA

Para que as análises de Difractometria e Análise química pudessem ser mais facilmente orientadas foi realizada primeiramente uma análise por Energia Dispersiva, para que os elementos químicos presentes no material fossem conhecidos e orientar a determinação de fases e análise química do material.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram o mapeamento por EDS do material em frações granulométricas diferentes. Por esta técnica foram analisadas os agregados de 1 e 10 mm e uma mistura com a fração global do material. Pode-se observar em ambas 3 figuras que o material é constituído basicamente de O, Al, Ca e Fe. Sendo o Al e Ca e O, com maior distribuição. Pela combinação dos elementos pode-se também observar que ele é basicamente compostos por óxidos.

Figura 4.2 - Mapeamento EDS da fração de 1 mm

Figura 4.3 - Mapeamento EDS da fração de 10 mm

Figura 4.4 - Mapeamento EDS da fração global

Para uma melhor compreensão dos resultados, estes foram colocados na Tabela 4.1. Como pode ser notado, todas as frações são constituídos dos mesmos elementos químicos. Um indicativo que o material é constituído por um só material como é descrito pelo fabricante.

Tabela 4.1 - Análise Química Elementar Qualitativa por EDS

Fração Granulométrica	Elementos Químicos Determinados						
Fração Global	Al	Si	O	Ca	Ti	Fe	C
1 mm	Al	Si	O	Ca	Ti	Fe	C
10 mm	Al	Si	O	Ca	Ti	Fe	C

4.1.3 - ANÁLISE QUÍMICA QUANTITATIVA

A análise química quantitativa mostrada na Tabela 3.2, está dividida em quatro faixas granulométricas. Como pode ser observado o material apresenta composição química muito parecida em todas as faixas granulométricas analisadas. Pode se observar que ocorre um aumento significativo de SiO_2 no material da fração do fundo, já que o SiO_2 é um material de baixa resistência mecânica sendo pulverizado no processo fabril para frações granulométricas menores. Analisando o material pela relação $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$ pode se observar que ele está no campo bifásico $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA) + $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7), como mostrado no diagrama de Garcia et al. (2007) sendo o eutético, em torno de 1400° , o limite teórico de trabalho. A Tabela 4.2 mostra que tanto a fração de agregados quanto a fração cimento, majoritariamente, são materiais com composições semelhantes.

Tabela 4.2 - Análise Química Quantitativa por Absorção Atômica em [%]

Amostra	CaO	Al₂O₃	SiO₂	TiO₂	Fe₂O₃
1 mm	36,28	35,70	4,19	2,30	14,37
10 mm	36,07	35,70	2,67	2,29	14,29
Fundo	32,33	34,68	7,33	2,11	13,84
Global	34,57	31,62	3,44	2,17	14,34

4.1.4 – ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A análise de fases por difratometria de raios X permite demonstrar que as quatro frações granulométricas do material de referência possuem a mesma composição mineralógica, como pode ser observado na Figura 4.5. Os difratogramas apresentam picos na mesma posição, e com intensidade semelhantes, isso confirma que o concreto é composto pelo mesmo material em todas as suas faixas granulométricas.

A análise em grupo, prévia a análise individual, mostra que os materiais possuem intensidades e composição semelhante. Tanto os agregados quanto a matriz (cimento) são constituídos pelo mesmo grupo de fases mineralógicas.

4.1.5 – MASSA ESPECÍFICA REAL

Os resultados de massa específica real (MER) são apresentados na Tabela 4.3, como pode ser observado os resultados são bem próximos com exceção do fundo. Por apresentar uma maior concentração de SiO_2 , o fundo tem uma massa específica menor que as demais frações, já que a sílica se concentra em geral nas frações mais finas.

Tabela 4.3: Massa específica real do material de referência [g/cm^3].

Amostra	MER	Desvio
CR#1	3,20	0,003
CR#10	3,28	0,007
CR#Fundo	3,07	0,002
CR#Global	3,23	0,004

CR#1 é a fração de 1mm, CR#10 é fração de 10 mm,
CR#Fundo é a fração do fundo e CR#Global é a mistura global

4.1.6 – ANÁLISE POR MICROSCOPIA ÓTICA E ELETRÔNICA

Juntamente com a análise química qualitativa (EDS) foi realizado um exame microscópico no MEV (microscópio eletrônico de varredura) juntamente com a análise de EDS. As imagens feitas no MEV fora feitas no modo BSE (Back Scattered Electron), que permite diferenciar os elementos presentes nos materiais por peso atômico por tonalidade da imagem, com objetivo de identificar diferenças entre a matriz e os agregados. As Figuras 4.7, 4.8 e 4.9 mostram as imagens feitas no MEV do material de referência, como pode ser observado em todos as imagens, não existe diferença significativa de tonalidade, o que confirma as informações já

mostradas em análise química e difratometria. Também é possível notar que os agregados tem uma morfologia lamelar. Para uma melhor análise foi realizado uma análise de microscopia ótica.

Figura 4.7 - Imagem MEV/BSE da fração global do material de referência.

Figura 4.8 - Imagem MEV/BSE do agregado de 1 mm

Figura 4.9 - Imagem MEV/BSE do agregado de 10 mm

Para analisar a morfologia dos agregados foi feito um exame com microscopia ótica. As amostras foram embutidas e polidas para um melhor resultado. Foram analisadas os agregados de 10 mm, Figura 4.10, e 1 mm, Figura 4.11. No agregado de maior diâmetro, Figura 4.10, observa-se alguns poros na superfície do material. No agregado de 1 mm nota-se a mesma condição de distribuição, porém o material não apresenta porosidade. Em ambas as figuras, no canto superior direito, existe um detalhe com ampliação de 500 vezes. Nestes detalhes é possível observar uma estrutura lamelar, típica de uma estrutura de eutético. Esta estrutura é uma estrutura comumente encontrada em materiais formados por solidificação eutética, o que está de acordo com o diagrama de fases apresentado por Garcia et al. (2007). Entretanto como visto nos resultados de difratometria de raios X, não foi encontrada a fase $C_{12}A_7$.

Figura 4.10 - Micrografia do agregado de 10 mm

Figura 4.11 - Micrografia da fração de 1 mm

Pelo tipo de estrutura formada entende-se que o material é fabricado por fusão, e não por calcinação, processo geralmente aplicado ao cimento de aluminato de cálcio. Motivo pelo qual o material apresenta alta resistência mecânica.

4.2 - RESULTADOS COMPARATIVOS

A partir dos resultados encontrados na caracterização do material, no laboratório CSN, uma empresa nacional foi convidada a desenvolver um novo material para as aplicações da CSN. Foi transferido o conhecimento das propriedades físicas e químicas do material e o iniciou-se o processo de desenvolvimento.

A empresa desenvolveu um novo material, inédito no mercado, com foco em resistência. O material foi desenvolvido com foco na criação de um agregado de alta resistência mecânica e com matriz de aluminato de cálcio. Como grande parte do aluminato do mundo é detida pela empresa que fabrica o material de referência, o novo material foi trabalhado para ter um agregado à base de argila refratária, sinterizado em alta temperatura e com alta resistência mecânica.

4.2.1- DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

A Figura 4.6 mostra as curvas de distribuição granulométrica acumuladas dos dois concretos. Da análise da curva, pode-se observar que o material Nacional, não apresenta a fração igual ou superior a 12,5 mm. O novo material também tem uma maior concentração de sua massa nos agregados, por questões de redução de custo o material foi direcionado a possuir uma maior concentração de agregados, como pode ser observado na Figura 4.12, já o material de referência apresenta concentrações maiores na fração de cimento.

Figura 4.12 - Distribuição granulométrica comparativa entre os dois concretos.

4.2.2 - ANÁLISE QUÍMICA

Para se comparar os dois os dois produtos foi realizada a análise química dos dois concretos com os compostos encontrados na difratometria de raios X. O resultado apresentado na Tabela 4.4, mostra que o novo material apresenta um maior teor de Al_2O_3 fato explicado pela constituição do agregado que é um material a base de argila refratária. Outro fato importante esta relacionado à refratariedade do material, pois como o material nacional possui um teor maior de Al_2O_3 , ele apresenta uma tendência a ter uma temperatura de trabalho mais alta que o material de referência. A suposição tem base na região do diagrama que o concreto nacional está posicionado. Considerando-se apenas os componentes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ o material nacional encontra-se na região $\text{CA}_6\text{-CA}_2$, cuja formação de fase líquida apresenta-se por volta de 1700° .

Tabela 4.4 - Análise química dos óxidos constituintes no concreto

Óxidos	Referência [%]	Nacional [%]	Diferença [%]
Al ₂ O ₃	34,67	59,78	25,11
SiO ₂	5,42	4,48	0,94
Fe ₂ O ₃	14,37	16,66	2,29
TiO ₂	2,12	3,13	1,01
CaO	39,93	14,43	25,5
MgO	2,63	0,61	-2,02

A partir dos resultados obtidos, e levando-se em consideração que a variação significativa no sistema foi no teor de CaO, ou seja na fração de cimento, pode-se admitir um Sistema Al₂O₃-CaO-SiO₂, já que a sílica geralmente se encontra combinada. Analisando o digrama da Figura 4.13 o sistema migra do campo α CaSiO₄ para o campo 2CaO.SiO₂.Al₂O₃, fase que é possui baixo ponto de fusão. Sendo este um ponto negativo para o sistema, se confirmado pela difratometria de raios X.

Figura 4.13 - Diagrama ternário do sistema Al_2O_3 - CaO - SiO_2

4.2.3 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Para o estudo de fases formadas, foram preparados corpos de prova e posteriormente tratados em temperaturas semelhantes às que o material é submetido em campo. Em temperatura ambiente, a principal diferença entre os concretos é que o material Nacional possui um Al_2O_3 na forma de Coríndon, livre e o concreto de referência apenas CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), mas ambos possuem C_3AH_6 ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como hidrato. A partir de 500°C já se observa, no material Nacional, a formação de C_2S , ou seja, um início de reação entre os componentes da matriz iniciando a pega cerâmica, Tabela 4.5. A partir de 800°C não é observada mais a presença de hidratos o que pode ocasionar perda de resistência mecânica

Figura 4.18 - Difratoograma do concreto de referência tratado a 1000 °C

Figura 4.19 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 25 °C

Figura 4.22 - Difratoograma do concreto de nacional tratado a 1000 °C

Como pode ser observado nos difratogramas o material de referência não apresenta uma variação de fases significativa confirmando sua constituição com material a base de Aluminato de Cálcio. Já o material nacional, como pode ser melhor observado na Tabela 4.5, o material nacional tem a presença de alumina pura e CA, tendo também como hidrato majoritário o C_3AH_6 . Um fato importante é a formação de silicatos e alumino-silicatos. Com a evolução da temperatura ocorre a formação de C_2S ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) e C_2AS ($2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) como mostrado no estudo conduzido por Maitra et al. (2004). A formação de C_2AS , após o resfriamento do material, pode ser danosa, pois a fase possui coeficiente de expansão térmica diferente do matriz de cimento formando microtrincas e diminuindo a resistência mecânica. Esta fato importante deve ser observado para aplicação do material.

Tabela 4.5 - Tabela comparativa de fases nas amostras de concreto em diversas temperaturas.

Temperatura [°C]	A	CA	C ₃ AH ₆	C ₂ S	C ₂ AS
25	N	R	R, N	-	-
250	N	R	R, N	-	-
500	N	R	R, N	N	-
800	N	R	-	N	-
1000	N	R	-	-	N

N= Amostra de Concreto Nacional e R=Amostra de Concreto de Referência

4.2.4 - MASSA ESPECÍFICA E POROSIDADE APARENTE

Os resultados dos ensaios apresentados nas Figuras 4.23 e 4.24, mostram os resultados relativos à massa e porosidade dos concretos. O Concreto nacional apresenta uma massa específica real maior que o material de referência e também uma menor porosidade. A diferença na MER é principalmente pela redução do CaO, óxido de menor massa. Já as informações relativas à diferença em relação à massa específica aparente e a porosidade aparente estão também relacionadas ao teor de água do material. Entre outras características, a porosidade afeta diretamente a resistência do material, como foi mostrado por Soro et al. (2006)

O material nacional foi desenhado com um menor teor de água como pode se observado se compara às Figuras 4.23 e 4.24. Aqui são refletidas não só as alterações de propriedades químicas, como também as alterações em distribuição granulométricas e o como já comentando. Essas alterações refletem fortemente no

comportamento mecânico do material, principalmente quando submetido a temperaturas mais elevadas, como será observado nos resultados apresentados mais adiante.

Figura 4.23 - Resultados de MER, MEA e PA do Material de referência

Figura 4.24 - Resultados de MER, MEA e PA do material nacional

4.2.5 - MICRODUREZA VICKERS

O concreto de referência apresenta seu valor de dureza de agregado em escala Mohs, entretanto, esta escala não permite uma comparação precisa entre os materiais. Como se pode observar o agregado nacional apresenta praticamente o dobro de resistência do material nacional. Um fato a ser notado na Tabela 4.6 é que o agregado nacional apresenta um desvio ligeiramente maior de 9,07% contra 5,64% do material nacional. Este fato pode estar associado ao processo de fabricação do agregado. Como o material nacional é feito por processo de sinterização, a homogeneidade é menor do que no agregado de referência que é fabricado por fusão.

Tabela 4.6 - Resultados de Microdureza dos Agregados [HV]

	Microdureza	Desvio Padrão
Referência	921,52	52,94
Nacional	1884,15	171,98

4.2.6 – MICROSCOPIA ÓTICA DO AGREGADO NACIONAL

Como citado anteriormente o agregado nacional é fabricado com argila refratária sinterizada, nas Figuras 4.25 e 4.26 pode se observar a superfície do material. O agregado apresenta-se com porosidade superficial com variações de 15 a 500 μm , esta variação é típica em materiais fabricados por este processo.

Figura 4.25 - microscopia ótica do agregado Nacional 50 vezes.

Figura 4.26 - Microscopia ótica do agregado nacional 100 vezes.

4.2.7 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO E FLEXÃO À TEMPERATURA AMBIENTE

As principais aplicações deste material envolvem solicitação mecânica. Portanto para reproduzir as condições de aplicação foram realizados ensaios de compressão e flexão em corpos de prova tratados termicamente.

Na Figura 4.27 pode-se observar o resultado de resistência a compressão após tratamento. Nota-se que o material vai perdendo resistência mecânica até a temperatura de 500 °C, perto desta temperatura é que se retira toda a água dos materiais, como foi mostrado na difratometria dos materiais. Após 800 °C nota-se um aumento de resistência mecânica, este fato está ligado ao início da chamada pega cerâmica ou o processo de sinterização.

O resultado é refletido também no ensaio de flexão, como pode ser observado na Figura 4.28. Também é possível perceber que o material apresenta uma queda de resistência mecânica, principalmente o material nacional. Esta queda é resultado das trincas geradas pela diferença de coeficiente de expansão térmica da fase guelenita formada durante o aquecimento.

Mesmo com a brusca variação de temperatura o material nacional apresenta um desempenho superior ao material de referência. Sendo assim um substituto completo para o material de referência para aplicações com solicitações de tração e compressão.

Os resultados apresentados após tratamentos também chamam a atenção quanto à aplicação do material em campo. Locais onde o material está submetido a ciclos de temperatura, acima de 1000 °C podem apresentar problemas se a solicitação do material for superior à 40 MPa.

Para uma melhor compreensão dos resultados mecânicos também foram realizados testes de resistência a flexão em alta temperatura.

Figura 4.27 - Ensaio de Compressão após cura do material

Figura 4.28 - Ensaio de Flexão após cura do material

4.2.8 – MÓDULO DE RUPTURA A QUENTE

Algumas das aplicações do material são realizadas sob temperatura, para determinar este comportamento, realizou-se, no Laboratório da Saint Gobain em Vinhedo, o ensaio para determinação do módulo de ruptura a quente.

Os ensaios das Figuras 4.29 e 4.30 mostram o comportamento dos materiais sob temperatura. Nota-se um comportamento semelhante ao ocorrido com os ensaios à temperatura ambiente. Entretanto, neste caso, a redução de resistência mecânica na temperatura de 1000°C é devida a formação de fase líquida, que durante o resfriamento transforma-se em guelenita.

Figura 4.29 - Resultados de Módulo de Ruptura a quente do material Nacional em diferentes temperaturas.

Figura 4.30 - Resultados de Módulo de Ruptura a quente do material de referência em diferentes temperaturas.

Após a execução dos ensaios os corpos de prova foram fotografados, como pode ser observado nas Figuras 4.31. Observa também, pelas fotografias que a posição de rompimento no material nacional tem menor variação que no material de referência. E ambos os materiais não apresentaram esboroamento nem fracionamento múltiplo.

Figura 4.31 - Fotografia das amostras após o ensaio de MRQ

4.2.9 - ENSAIO DE EROSÃO

Em alguns casos este material é submetido ao tráfego de equipamentos pesados, sendo solicitado ao atrito. Em algumas destas aplicações o material também está sob solicitação de temperatura.

Foi então realizado o ensaio de erosão a temperatura ambiente em ambos os materiais, como reflexo dos resultados mecânicos, o ensaio de erosão teve um comportamento semelhante. Neste ensaio mede-se o quanto de volume de material se perde no desgaste, portanto, quanto menor o valor melhor. Como observado nas figuras 4.32 e 4.33 o material nacional apresentou uma grande vantagem sobre o material de referência, praticamente o resultado a 500 °C do material nacional se igualou ao material de referência em temperatura ambiente. Para o ensaio de erosão

a resistência do agregado é fundamental, e neste caso como o agregado é formado de argila refratária, possui alta resistência ao desgaste.

Figura 4.32 - Ensaio de erosão do material de referência a 25°C e a 500 °C

Figura 4.33 - Ensaio de erosão do material nacional a 25°C e a 500 °C

5 - TESTES INDUSTRIAIS

Para efeito de comparação e aprovação final dos produtos pela CSN, o concreto nacional, ajustado para aplicação por projeção convencional, doravante chamado N-GUN, foi testado em escala industrial no túnel da Estação de Dessulfuração de Gusa em Carros Torpedo, EDG, e o concreto nacional, ajustado para aplicação vertido e vibrado, doravante chamado N-CAST, foi testado na rampa do kish Pit.

5.1 - APLICAÇÃO DO CONCRETO N-GUN

5.1.1 - DADOS DA APLICAÇÃO

- Local de aplicação: parede sul do túnel da EDG.
- Empresa responsável pela aplicação: Reframon.
- Data: 1.^a aplicação em 25/03/09 e 2.^a aplicação em 17/04/09.
- Quantidade de material aplicado: 1 tonelada / aplicação.

5.1.2 - APLICAÇÃO

O material desenvolvido N-GUN foi aplicado em 25/03/09 na parede sul do túnel da EDG, Figura 5.1, enquanto que na parede norte aplicou-se o concreto de referência, CR, para efeito de comparação de desempenho. As paredes norte e sul apresentavam boas condições de ancoragem, devido ao perfil de desgaste existente. Antes da aplicação do material, as paredes foram umidificadas, Figura 5.2.

Durante a 1.^a aplicação, visualmente, os materiais se comportaram de forma semelhante, principalmente com relação ao índice de rebote, Figura 5.3.

Figura 5.1 - Visão externa das paredes do túnel da EDG

Figura 5.2 - Material sendo projetado nas paredes da EDG.

Após 23 dias, em 17/04/09, realizou-se a primeira inspeção. Observou-se que a parede sul, revestida com o material N-GUN, localizada mais próxima à linha férrea, é submetida a condições de serviço mais severas que a parede norte, revestida com o concreto de referência, CR. Aplicou-se novamente 1 tonelada do material N-GUN, principalmente para avaliação da sua aderência ao material residual – N-GUN sobre o concreto de referência e vice-versa.

Após limpeza com auxílio de pá mecânica, observou-se que o material N-GUN apresentou uma boa aderência ao material residual. Outro ponto que merece destaque foi o baixo desgaste da base da parede, região crítica, avaliado visualmente, Figura 5.4.

Figura 5.3 – Aspecto da parede sul do túnel da EDG após a 1.^a aplicação do material N-GUN (após limpeza e umidificação).

Figura 5.4 - Aspecto da parede sul do túnel da EDG após a 2.^a aplicação do material HARD-GUN (material remanescente em boas condições e baixo desgaste da base da parede).

5.2 - APLICAÇÃO DO CONCRETO N-CAST

5.2.1 - DADOS DA APLICAÇÃO

- Local de aplicação: Rampa do Kish Pit – volume de 5.000x2.700x250mm, Figura 5.5.
- Tipo de forma: metálica, Figura 5.6
- Tipo de ancoragem: malha de aço carbono, Figura 5.7.
- Empresa responsável pela Aplicação: Reframon.

- Data: 25/03/09.
- Quantidade de material aplicado: 3 toneladas.
- Quantidade de água: 8%.
- Procedimento de mistura: 2 minutos a seco, 3 minutos a úmido com adição de 100% da água.
- Aplicação: vertido e vibrado.

Figura 5.5 - Visão geral da Rampa do Kish Pit

Figura 5.6 - Forma metálica para vertimento dos concretos

Figura 5.7 - Ancoragem em malha de aço carbono, instalada na região a ser reparada.

5.2.2 - APLICAÇÃO

Para efeito de comparação, os dois concretos, N-CAST e de referência, CR, foram vertidos simultaneamente, cada um preenchendo cerca de metade do volume da área reparada, Figura 5.8. Todavia, devido à quantidade insuficiente do concreto N-CAST, um volume de 5.000x800x250mm foi revestido com o concreto de referência, CR. Uma tábua de madeira foi usada para evitar a mistura dos materiais. Na concretagem do fundo, uma boa parte do concreto de referência, CR, aderiu à rampa, diminuindo a espessura de 250mm. Antes de iniciar a aplicação do material N-CAST, observou-se que o concreto de referência, CR, já havia iniciado o processo de pega, liberando calor suficiente para comprometer a água de amassamento do material N-CAST a ser aplicado. Apesar disso, o material N-CAST foi aplicado rapidamente para evitar a ocorrência de defeitos de “laminação” na interface entre os concretos. Como consequência, após a retirada da forma foram observados defeitos (“vazios”), Figura 5.9, sendo necessária a reaplicação de material para a sua eliminação, Figura 5.10.

Após 65 dias, em 20/05/09, realizou-se a inspeção da superfície da rampa de Kish Pit. Verificou-se que os diferentes materiais, HARD-CAST e concreto de referência, CR, apresentavam desgastes semelhantes, Figura 5.11

Figura 5.8 - Visão geral da rampa do Kish Pit com a forma montada e com os misturadores utilizados na aplicação dos concretos testados.

Figura 5.9 – Superfície da rampa do Kish Pit após a remoção da forma, mostrando os defeitos decorrentes da aplicação do N-CAST - vazios”.

Figura 5.10 - Superfície da rampa do Kish Pit após a eliminação dos defeitos – “vazios”.

Figura 5.11 – Superfície da rampa do Kish Pit 65 dias após a aplicação.

6 – CONCLUSÕES

A relevância deste trabalho está na parceria entre Universidade e Empresa. O projeto foi criado a partir de uma necessidade da empresa e a universidade desenvolveu em conjunto com um parceiro da CSN um novo material para que as necessidades fossem atendidas, dentro de um cronograma pré-estabelecido.

Também é importante ressaltar a geração de conhecimento para indústria nacional, uma vez que este material, até então, só era fornecido por empresas multinacionais, portanto o trabalho contribuiu para a evolução da indústria brasileira de refratários. Este material já está em escala de produção e é um produto comercializado nacionalmente.

O Concreto Nacional supera o material de referência em todos os aspectos. O ponto forte foi romper o mito em torno deste tipo de material onde a grande atenção era a compatibilidade entre matriz e agregado, permitindo uma maior adesividade, conseqüentemente maior resistência mecânica. Neste trabalho desenvolveu-se um novo agregado, de maior resistência mecânica a partir de matéria prima nacional, com alta resistência mecânica e alta refratariedade.

Um fato importante a ressaltar para este tipo de material, é que apesar do elevado teor de Al_2O_3 , comparado com o material de referência, a resistência mecânica elevada mesmo em altas temperaturas só é mantida se a temperatura de trabalho não reduzir abaixo de 900°C , já que a incompatibilidade entre matriz e as fases formadas e altas temperaturas podem danificar o material.

REFERÊNCIAS

ABCP. Associação Brasileira de Cimento Portland. Disponível em: www.abcp.org.br/basico_sobre_cimento/historia.shtml. Acesso em: 23 ago. 2007.

DOMONE, P. L.. A review of the hardened mechanical properties of self-compacting concrete. Cement & Concrete Composites, v. 29, p. 1–12, 2007.

GARCIA, J. R.; OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio. Cerâmica, v. 53, p. 42-56, 2007.

GEORGE, C. M. Aspects of calcium aluminat cement (CAC) hydration. Refractories Symp. St. Louis: Am. Ceram. Soc., 1926.

LEE W. E.; ZHANG W.; VIEIRA, A. S.; SARPOOLAKY, K. G.; PARR, H. C. Castable refractory concretes. Int. Mater. Rev., v. 46, p. 145-152, 2001.

LEVIN, E M.; ROBBINS, R. C; MCMURDIE, F. H. Phase Diagramas for Ceramists. s.l. American Ceramic Society, 1964.

MAITRA, S.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, N.; ROYCHOUDHURY, A. Dehydration kinetics of calcium aluminate cement hydrate under non-isothermal conditions. Ceramics International. v. 31, p. 371–37, 2004.

MATUSINOVIC, T.; SIPUSIC, J.; VRBOS, N. Porosity–strength relation in calcium aluminate cement pastes. Cement and Concrete Research, v. 33, p. 1801–06, 2003.

NISHIKAMA, A. Technology of monolithic refractories, Plibrico Japan Company. 1984, 598p.

PARKER, K. M.; SHARP, J. H. Refractory calcium aluminate cements. Brit. Ceram. Trans. J., v. 81, p.35-42, 1982.

PENA, P.; AZA, A. H. Cemento de Aluminatos Cálcicos: Constitución, Características y Aplicaciones, In: BAUDIN, C. Refractarios Monolithics. Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, 1999.

SORO, J.; SMITH, A.; GAUT, C. Thermomechanical characteristics of calcium aluminate cement and sand tapes prepared by tape casting. Journal of the European Ceramic Society, v. 26, p. 3799–07, 2006.

SORRENTINO D.; SORRENTINO F.; GEORGE M. Mechanisms of Hydration of Calcium Aluminate Cements. In: SKALNY, J.; MINDESS, S. , Eds. Material Science of Concrete IV, Westerville: ACS, 1995, v. 41.