

Avaliação *in-situ* do módulo de cisalhamento como ferramenta para a determinação da cinética de cura de concretos refratários

(*In-situ evaluation of shear modulus as a tool for setting kinetics determination of refractory castables*)

W. M. Silva¹, A. E. M. Paiva², E. L. G. Villaboim³,
M. D. M. Innocentini³, J. A. Rodrigues³, V. C. Pandolfelli³

¹Magnesita S/A

²Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão

³Departamento de Engenharia de Materiais
Universidade Federal de S. Carlos

Rod. Washington Luiz, km 235, C. P. 676, S. Carlos, SP, 13565-905
josear@power.ufscar.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

O presente trabalho procura avaliar a cinética de cura de um concreto refratário de alta alumina com ultrabaixo teor de cimento (2%) por meio da medida *in-situ* do módulo de cisalhamento, G , utilizando a técnica de ressonância mecânica de barras. As maiores vantagens do presente estudo com relação a outros semelhantes são a utilização de uma técnica não destrutiva que permite grande redução na quantidade de corpos de prova e a maior confiabilidade do resultado devido à maior sensibilidade do equipamento. Adicionalmente, o estudo sugere que o tempo para a desmoldagem seja baseado na rigidez elástica do concreto. Os resultados mostram que a taxa de variação do módulo de cisalhamento com o tempo apresenta picos associados aos processos desenvolvidos durante a cura dos concretos com e sem a adição de pó de alumínio como aditivo de secagem.

Palavras-chave: concreto refratário, cura, módulo elástico, ressonância de barras, pó de alumínio.

Abstract

This work attempts to evaluate the setting kinetics of a high-alumina refractory castable with ultra-low cement content (2 wt-%) via in-situ measurements of the shear modulus, G , applying a bar resonance method. The main advantages of the present study are the use of a non-destructive technique, which allows great reduction in the required number of samples and a better reliability in the results due to the higher sensitivity of the equipment. Moreover, the stiffness is suggested to be a more adequate parameter for castable demoulding. Results showed that temperature peaks are generated with the shear modulus changes along the setting time and that they were related to specific processes during castables setting, with or without aluminum powder added as drying agent.

Keywords: refractory castable, setting, elastic modulus, bar resonance, aluminum powder.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, diversos avanços na tecnologia de refratários monolíticos levaram à acentuada substituição de tijolos por estes materiais, cuja rápida instalação e grande versatilidade os tornam cada vez mais adequados para a aplicação industrial. No entanto, tal velocidade de desenvolvimento tecnológico não foi acompanhada por um correspondente desenvolvimento nas técnicas de caracterização, em especial durante o processamento e a cura de concretos refratários. A consequência imediata desta lacuna é a deficiência do conhecimento científico nesse assunto, induzindo práticas empíricas, em especial nas etapas mais críticas, como a aplicação do concreto, sua desmoldagem e secagem.

Nos últimos vinte anos, a experiência adquirida na área de reologia e os aditivos desenvolvidos especificamente para concretos refratários vêm levando à otimização de procedimentos tradicionais e têm possibilitado o surgimento

de novas tecnologias de aplicação, tais como a projeção a úmido e o bombeamento [1]. No entanto, atenção especial tem se dado às etapas de mistura, transporte e aplicação, colocando-se em segundo plano a cinética de cura do material [2]. Isto leva a propriedades inferiores do material curado, superiores tempos de espera entre a aplicação e a desmoldagem, e aumento de custos relacionados ao tempo ocioso de operação.

Para se determinar o tempo de desmoldagem, o método tradicionalmente empregado é a medida da temperatura do concreto [3]. Para concretos contendo cimento, um pico de temperatura é registrado quando da máxima taxa de formação de hidratos durante a cura do material. Este poderia ser considerado o tempo adequado para a desmoldagem do concreto. No entanto, dois aspectos indicam a inadequação de tal procedimento: (i) o pico de temperatura nem sempre possui correlação com a cinética de cura e (ii) em concretos de ultrabaixo teor de cimento e sem cimento tal pico pode ser imperceptível.

Parr conjuntamente com outros pesquisadores desenvolveram métodos de avaliação da cinética de todo o processo de endurecimento de concretos, empregando o tempo de trabalho, decaimento da fluidez, perfil exotérmico, condutividade elétrica, resistência mecânica e velocidade de propagação de ultra-som [2]. Por meio dessa medida da velocidade, para os modos longitudinal e transversal, estes pesquisadores [2] acompanharam as várias etapas da cura de concretos e calcularam o módulo de Young e a razão de Poisson. Uma técnica de ressonância livre excitada por leve impacto sobre o corpo de prova para obter valores do módulo de Young foi também usada [4]. Esta metodologia possui o inconveniente de não ser *in-situ* e exige a desmoldagem do corpo de prova somente quando este já tenha desenvolvido significativa resistência mecânica. Uma outra metodologia (pulso-transmissão-deteção) utiliza-se de moldes, dentro dos quais o concreto é curado. Orifícios permitem o contato dos transdutores de ultra-som com o concreto durante a cura. Embora essa técnica seja *in situ*, ela é sensível à presença de bolhas no interior do concreto.

O presente trabalho propõe uma técnica de determinação da cinética de cura de concretos refratários através da avaliação quase totalmente *in-situ* de suas propriedades elásticas por meio da ressonância mecânica de corpos de prova na forma de barra. Tal técnica permite a avaliação da evolução das frequências de ressonância, flexionais e torcionais, de forma simultânea e rápida e possibilita o estudo da influência de diversos fatores (efeito de aditivos, temperatura de cura, entre outros) nos fenômenos que regem o endurecimento do concreto. Portanto, torna factível e científica a otimização do tempo entre aplicação e desmoldagem de produtos monolíticos. Adicionalmente, permite a redução do número de corpos de prova necessários para uma avaliação completa da cinética de cura, já que simultaneamente à ela são medidas as frequências de ressonância em função do tempo num único corpo de prova, para cada temperatura de cura.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado foi um concreto refratário com distribuição granulométrica seguindo o modelo de Andreassen

com o coeficiente de distribuição, q , igual a 0,21. As matérias-primas usadas foram as aluminas (Alcoa Alumínio S/A) eletrofundida branca (com diâmetro máximo de partícula, D_1 , de 5,6 mm), calcinada A3000FL e A1000SG e cimento de aluminato de cálcio CA-14 (Alcoa-USA), combinadas de forma a se obter 45% em peso de matriz (parte fina com $D < 100 \mu\text{m}$) e 55% em peso de agregados (parte grosseira do concreto com $D > 100 \mu\text{m}$). O teor de cimento foi de 2% em peso e o de água destilada 4,76% em peso, que foi adicionada durante a mistura. Como dispersante, foi utilizado o ácido cítrico anidro no teor de 0,03% em peso. Em algumas amostras utilizou-se 0,3% em peso de pó de alumínio (Alcoa 101) como gerador de gás e, portanto, de canais para a aceleração da secagem.

Os corpos de prova foram produzidos em moldes de aço em formato de barra com seção retangular e com dimensões mostradas na Tabela I. Ao adquirir resistência mecânica suficiente para não fletirem sobre o próprio peso (entre 30 a 120 min, dependendo das condições experimentais), os corpos foram desmoldados e colocados no equipamento de ressonância de barras.

O equipamento empregado na medida das propriedades elásticas foi desenvolvido [5] e está ilustrado esquematicamente na Fig. 1. No presente trabalho, os apoios do corpo de prova foram colocados a $0,224 \times L$ das extremidades do mesmo e as hastes excitadora e captadora de sinal a $0,320 \times L$ dessas extremidades, sendo que L é o comprimento da barra. Um software possibilita a geração automática de uma rotina contínua de ensaios, de forma que se pode realizar repetidas varreduras de frequência a tempos programados durante a cura do concreto. No presente estudo, o tempo total de ensaio foi de 6 e 17 h para as temperaturas de cura de 50 °C e 30 °C, respectivamente. A varredura na frequência é feita em variações de 10 Hz a cada 330 ms, entre 1 kHz e 30 kHz, de modo que o registro completo dos três valores de ressonância do modo flexional e dos três torcionais leva em torno de 20 min, tendo-se, portanto, boa resolução no tempo em termos de identificação das ressonâncias em comparação com todo o processo de cura.

Todo o sistema de excitação e detecção, incluindo o suporte da amostra, encontra-se dentro de um forno, com o qual pode-se estabelecer uma condição isotérmica para a cura do concreto.

A partir dos valores das três primeiras frequências de

Tabela I - Parâmetros de ensaio, dimensões e densidade dos corpos de prova.
[Table I - Testing parameters, sample dimensions and density.]

Designação	0A130C	0A150C	3A130C	3A150C
Temperatura de cura (°C)	30	50	30	50
Teor de pó de alumínio (% em peso)	0	0	0,3	0,3
Comprimento, L (mm)	142,6	142,6	142,4	141,5
Largura, b (mm)	26,9	25,5	25,1	25,1
Espessura, s (mm)	10,9	10,9	10,8	10,8
Densidade aparente (g/cm ³)	3,29	3,25	3,27	3,27

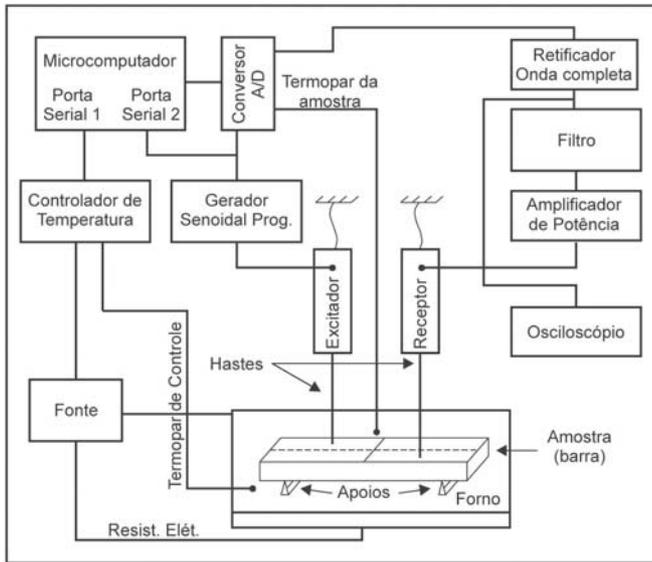


Figura 1: Representação esquemática do equipamento de ressonância de barras para medida das propriedades elásticas [5].

[Figure 1: Schematic representation of the equipment for elastic property measurement based on the principle of bar resonance [5]].

ressonância torcional, calcula-se o valor médio de G através das seguintes equações [6, 7]:

$$G = \rho \cdot \left(\frac{2 \cdot L \cdot f_n}{n} \right)^2 \cdot R_n \quad (A)$$

$$R_n = R_0 \cdot \left[1 + n^2 \cdot \left(\frac{b}{L} \right)^2 \cdot (0,01746 + 0,00148 \cdot n + 0,00009 \cdot n^2) \right] \quad (B)$$

$$R_0 = \frac{1 + \left(\frac{b}{s} \right)^2}{4 - 2,521 \cdot \left(\frac{s}{b} \right) \cdot \left(1 - \frac{1,991}{e^{\pi \cdot \left(\frac{s}{b} \right)} + 1} \right)} \quad (C)$$

onde f_n é a n -ésima frequência de ressonância do modo torcional, ρ é a densidade aparente e b , s e L são largura, altura (espessura) e comprimento da amostra, respectivamente.

A vantagem de se trabalhar com o módulo de cisalhamento ao invés do módulo de Young é que G pode ser calculado independentemente do valor da razão de Poisson do material, o que não acontece com E .

Para a caracterização da evolução da temperatura do concreto durante a cura, foi utilizado um equipamento desenvolvido por Innocentini e outros [8], que faz uma análise térmica simples (termometria). Um termopar é colocado no interior do corpo de prova, o qual se encontra dentro de uma

câmara metálica hermeticamente fechada. Essa câmara é imersa em um banho termostatizado com a temperatura de cura que se deseja. Os corpos de prova foram preparados na forma aproximada de um cilindro, com massa de 500 g. Após a colocação do termopar na amostra e o seu fechamento dentro da câmara, esta é imersa no banho termostatizado, já com a temperatura de cura estabilizada. No início ocorre um rápido transiente de aquecimento da amostra, até que ela atinja a temperatura constante de cura, que leva em torno de 50 min.

As barras ensaiadas no equipamento de ressonância tiveram sua densidade aparente medida pelo método de Arquimedes, com o uso de querosene (densidade de $0,8 \text{ g/cm}^3$) como líquido de imersão. Os valores da densidade aparente estão mostrados também na Tabela I.

Quatro ensaios foram realizados ao todo. A temperatura de cura e o efeito da adição de pó de alumínio foram os aspectos usados como variáveis de estudo. O alumínio empregado sofre uma reação fortemente exotérmica devido à sua reação com a água. Por isso, na análise termométrica, em princípio, poderiam aparecer picos devido à reação do alumínio e do cimento com a água.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas da frequência fundamental de ressonância torcional e do módulo de cisalhamento são apresentadas na Fig. 2. Nota-se o aumento da frequência e, conseqüentemente, do módulo de cisalhamento com o passar do tempo de cura, como era de se esperar. Para os concretos curados a 30°C , um valor quase constante de módulo é atingido após cerca de 750 min. A partir deste instante, há apenas um leve aumento de seu valor. Por sua vez, os concretos curados a 50°C apresentaram o patamar já a partir de cerca de 250 min.

A Fig. 3 mostra o gráfico da derivada temporal de G em função do tempo de cura, dG/dt . Essa derivada representa a taxa de endurecimento do concreto, já que G está diretamente associado à rigidez do sistema. O comportamento dos concretos durante a cura segue um mesmo padrão, independentemente da presença de pó de alumínio. O que se observa é uma tendência inicial para o decréscimo da taxa de endurecimento no começo da cura, até um determinado instante (de 300 a 400 min para a cura a 30°C e de 80 a 100 min para a cura a 50°C), no qual ocorre um aumento dessa taxa. Somente então, há nova queda gradual da taxa de endurecimento até um valor próximo ou igual a zero. Pode-se levantar a hipótese de que tal aumento da taxa de endurecimento seja devido aos processos exotérmicos que ocorrem durante a cura, a saber, formação de hidratos a partir do cimento e reação do alumínio com água para a sua oxidação e/ou formação de hidratos com a conseqüente liberação de hidrogênio. Curtos intervalos de tempo ocorrem, nos quais há grande liberação de energia, aquecendo momentaneamente a amostra acima da temperatura isotérmica de cura. Essa elevação de temperatura acelera, momentaneamente, o processo de cura e, por sua vez, o endurecimento da amostra. Para se confirmar tal hipótese, foram realizados ensaios de análise térmica simples para o registro da evolução da temperatura nos concretos estudados,

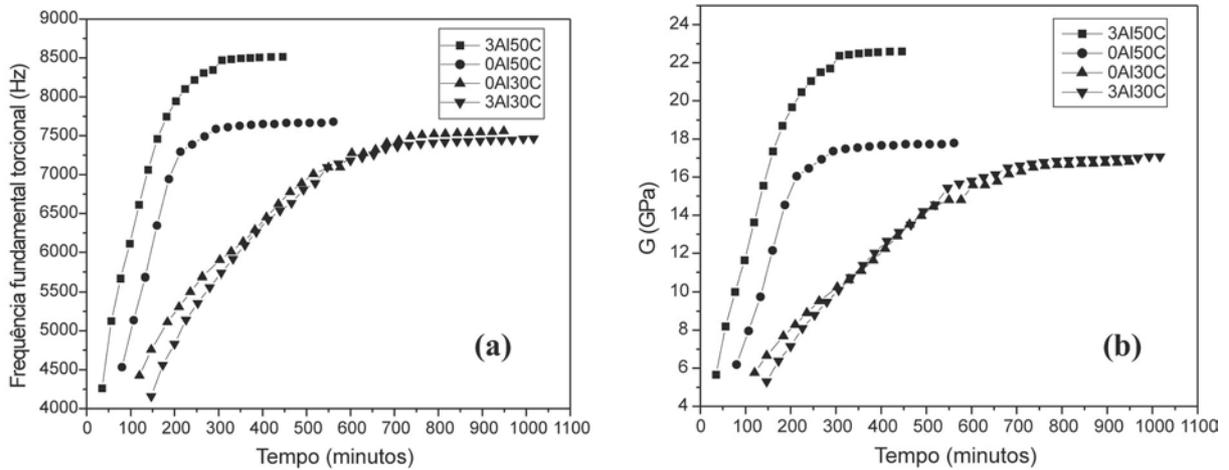


Figura 2: Evolução (a) da frequência fundamental de ressonância torcional e (b) do módulo de cisalhamento durante a cura, a 30 °C e a 50 °C, dos concretos estudados.

[Figure 2: Fundamental frequency of resonance (a) and shear modulus (b), both as a function of setting time, at 30 °C and 50 °C, of the tested castables.]

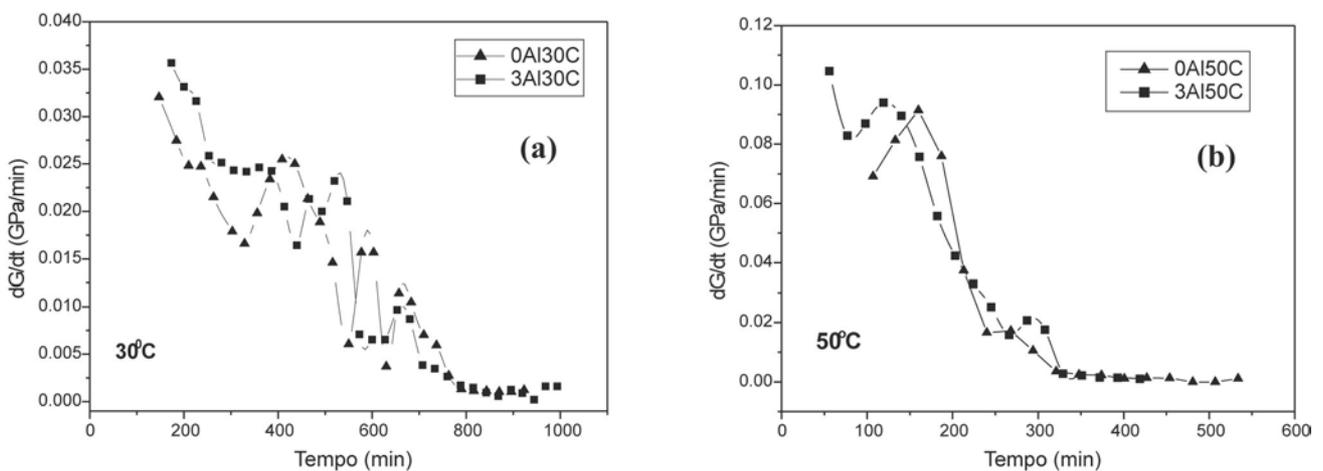


Figura 3: Gráficos da derivada temporal do módulo de cisalhamento em função do tempo de cura. (a) Cura a 30 °C e (b) cura a 50 °C.

[Figure 3: Shear modulus change rate, dG/dt , as a function of setting time at 30 °C (a) and 50 °C (b).]

durante o tratamento isotérmico de cura e o resultado é mostrado na Fig. 4.

Nos concretos sem alumínio, nenhuma variação de temperatura pôde ser identificada, além do próprio aquecimento do material para atingir a temperatura do tratamento isotérmico de cura, que levou em torno de 50 min. Isso, provavelmente, ocorreu por causa do baixo teor de cimento nos concretos, levando à certa insensibilidade do sistema à hidratação desse cimento. Já nos concretos com alumínio (Fig. 4), percebe-se um considerável pico exotérmico durante a cura, que pode ser atribuído à reação entre o alumínio e a água, gerando hidróxido de alumínio e hidrogênio gasoso. Para a cura a 50 °C, o pico de temperatura surge após 90 min e a 30 °C, após 420 min, o que são próximos aos tempos registrados para o aumento de dG/dt .

Outro fato observado é um aumento anormal de G para o

concreto contendo pó de alumínio e curado a 50 °C (Fig. 2). É improvável que o aumento de temperatura gerado pela reação exotérmica do alumínio com a água, elevando-a até 60 °C por alguns minutos (Fig. 4), influencie de tal forma no módulo de cisalhamento. Resultados de termometria, de evolução de hidrogênio e de permeabilidade de concreto semelhante ao aqui estudado foram apresentados [8, 9], que revelam que há uma mútua influência do Al sobre o processo de cura do concreto e do cimento na reação entre o Al e a água. O Al acaba acrescentando material cementante ao sistema (aluminogel) e causando variações do pH que interferem nas reações do cimento e do alumínio com a água.

Novos estudos vêm sendo realizados para se verificar, com maiores detalhes, a influência do pó de alumínio na cinética de cura e nas propriedades elásticas dos concretos.

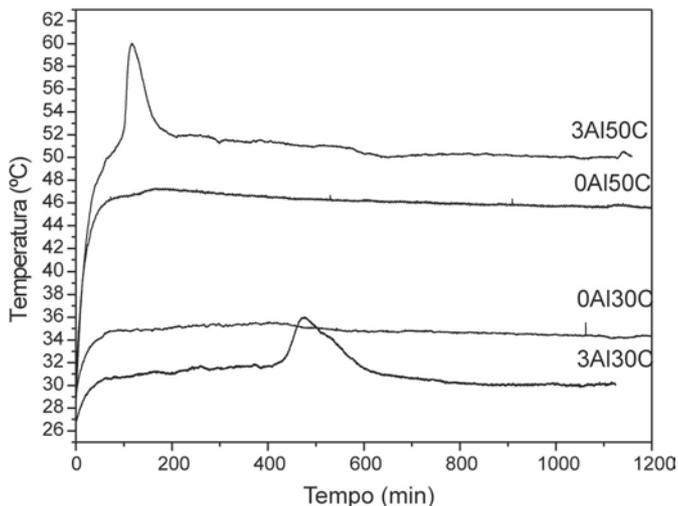


Figura 4: Gráficos de temperatura em função do tempo de cura, resultantes de tratamentos isotérmicos a 30 °C e a 50 °C, para concretos com e sem pó de alumínio.

[Figure 4: Isothermal thermal analysis at 30 °C and 50 °C during the setting stage of castables with and without aluminum powder.]

CONCLUSÕES

A técnica utilizada mostrou-se útil à identificação de diversas características cinéticas da cura dos concretos utilizados, bem como da influência da adição de pó de alumínio a estes.

Observou-se que a 50 °C a cura ocorre cerca de 3 vezes mais rapidamente do que a 30 °C. Em ambos os casos, pouco se pôde averiguar com relação ao início da cura devido a limitações da montagem experimental, pois os corpos de prova só podem ser retirados dos moldes, para o ensaio de ressonância mecânica, após adquirirem uma certa rigidez, correspondente a valores de G entre 5 e 6 GPa.

Os concretos com adição de pó de alumínio apresentaram queda inicial da velocidade de endurecimento com um pico de aumento dessa taxa no instante de liberação de calor associada à reação do alumínio com a água.

Não foi possível o registro experimental de nenhum pico de temperatura no concreto sem pó de alumínio, nem a 30 °C e nem a 50 °C, muito provavelmente devido ao baixo teor de cimento.

A maior limitação da técnica aqui empregada, até o presente momento, é o fato do ensaio de ressonância mecânica poder ser iniciado apenas após o desenvolvimento de uma certa resistência mecânica no concreto, perdendo-se assim o início do processo de cura. Por outro lado, uma vez resolvido esse detalhe experimental, essa metodologia se coloca como muito promissora para a caracterização detalhada do processo de cura de concretos refratários.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências financiadoras FAPESP, processos 01/04324-8 e 02/03756-4, e CNPq pelo suporte a esta pesquisa e à Alcoa Alumínio S. A. pela doação das matérias-primas.

REFERÊNCIAS

- [1] W. E. Lee, R. E. Moore, J. Am. Ceram. Soc. **81**, 6 (1998) 1385-1410.
 - [2] C. D. Parr, H. Fryda, R. Roesky, Anais do UNITECR' 01, Berlim (2001) 1633-1649.
 - [3] T. D. Robson, High Alumina Cements and Concretes, Contractors Record Limited, Londres, Inglaterra (1962) pp. 51-66 e pp. 79-81.
 - [4] C. Parr, C. Wöhrmeyer, B. Touzo, D. Bell, publicação restrita.
 - [5] A. E. M. Paiva, J. A. Rodrigues, Anais do 45° Cong. Bras. de Cerâmica, Florianópolis, SC, Brasil (2001) cd-rom, 2200301-2200313.
 - [6] American Society for Testing Materials, Standard Designation: C 23-92, (1995), 1-6.
 - [7] S. Spinner, W. E. Tefft, Am. Soc. Test. Mat. Proc. **61** (1961) 1221-1238.
 - [8] M. D. M. Innocentini, L. A. Nascimento, A. E. M. Paiva, V. C. Pandolfelli, B. A. Menegazzo, L. R. M. Bittencourt, "Aluminum-containing refractory castables. Part 1 - Evaluation of hydrogen gas generation", Am. Ceram. Soc. Bull. **82**,6 (2003) 45-51.
 - [9] M. D. M. Innocentini, L. A. Nascimento, A. C. Rizzi Jr., V. C. Pandolfelli, B. A. Menegazzo, L. R. M. Bittencourt, "Aluminum-containing refractory castables. Part 2 - Evaluation of drying performance", Am. Ceram. Soc. Bull. (2002) submetido.
- (Rec. 05/03/03, Ac. 04/07/03)