

Decomposição da fase majoritária do cimento Portland - Parte II: alita com adições de Fe e Al

Jorge Alberto Soares Tenório

Dr., Prof. Associado, EPUSP, REDEMAT

Fernando Gabriel da Silva Araújo

Dr., Prof. Adjunto, Dep. de Física, REDEMAT/UFOP

E-mail: fgabriel@iceb.ufop.br

Sérgio Sônego Raymundo Pereira

Bach. Química, Dep. Eng. Met. e de Materiais, EPUSP

Andréa Vidal Ferreira

M.Sc., CDTN/CNEN, doutoranda REDEMAT/UFOP

Denise Croce Romano Espinosa

Dr., Dep. Eng. Met. E de Materiais, EPUSP

Alexandre Barros

Dr., Dep. Eng. Met. e de Materiais, EPUSP

Resumo

As propriedades do cimento Portland estão diretamente relacionadas às concentrações de suas fases constituintes, principalmente a alita, a belita, a fase ferrítica e o aluminato. A alita, de composição $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e abreviada por C_3S , deve ser o constituinte majoritário do clínquer após o processamento, pois é sua reação de hidratação que confere a resistência mecânica ao cimento curado. A belita, de composição $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ e abreviada por C_2S , está presente como o primeiro complexo de cal e sílica formado no aquecimento e, sendo mais estável a baixas temperaturas que o C_3S , volta a se formar no resfriamento. O aluminato está presente principalmente na forma de $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, abreviado por C_3A , enquanto a ferrita aparece como constituinte principalmente na forma $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, abreviada por C_4AF . Os teores de ferrita e alumina, no entanto, alteram a estabilidade da alita, com conseqüentes alterações na reatividade do cimento. O presente trabalho estuda os efeitos de adições de Fe_2O_3 e Al_2O_3 sobre a estabilidade da alita e apresenta diagramas CCT para a decomposição da alita na presença desses compostos.

Palavras-chave: Cimento, decomposição da alita, efeitos de Fe e Al.

Abstract

The properties of Portland cement are directly related to the concentrations of its major phases, i.e., alite, belite, the ferritic phase and the aluminate phase. Alite, with the composition $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, known as C_3S , should be the major component of the clinker after processing, once its hydration produces the high yield strengths of cured cement. Belite, with the composition $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, known as C_2S , is the first lime and silica complex, formed during the heating process. It presents higher stability at low temperatures than C_3S , so that it tends to be formed again during the cooling cycle, from the decomposition of alite. The aluminate phase appears mainly with the composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, known as C_3A , and the ferritic phase appears with the composition $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, known as C_4AF . However, the ferrite and alumina contents affect the alite stability, and consequently, its reactivity. This paper studies the effects of Fe_2O_3 and Al_2O_3 additions over the alite stability and presents CCT diagrams for the alite decomposition in the presence of these compounds.

Keywords: Cement, alite decomposition, Fe and Al effects.

1. Introdução

As propriedades de hidratação e endurecimento do cimento Portland estão diretamente relacionadas à quantidade de aluminato tricálcico, ou alita, nele presente. Tenório et al.^[1] investigaram a influência da velocidade de resfriamento sobre o teor final de alita, em um clínquer de cimento contendo alita pura, monofásico a altas temperaturas, de composição $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Naquele trabalho, ficou demonstrado que praticamente toda a alita está decomposta já a 870°C , para uma velocidade de resfriamento de $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, enquanto, à mesma temperatura, menos de 20% em peso da alita se decompõem, para uma velocidade de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O clínquer industrial é formado por quatro constituintes principais: alita, belita, aluminato tricálcico e ferroaluminato tetracálcico, respectivamente $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, ou, ainda, C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF , na nomenclatura especial dos compostos do cimento Portland.

O C_3S é o principal constituinte do clínquer, sendo o maior responsável pelas propriedades mecânicas do cimento após hidratação e cura. Em trabalhos recentes, Stanik e Sulovsky^[2] estudaram os efeitos do polimorfismo da alita sobre a resistência do cimento, enquanto Velez et al.^[3] estudaram o módulo elástico de cada uma das fases constituintes do cimento, porém sem estudarem diretamente os efeitos do percentual de alita na amostra.

A alita representa 50% a 70% do peso do clínquer, enquanto o C_2S representa 15% a 30%, o C_3A 5% a 10% e o C_4AF representa 5% a 15%. O C_3S é um composto metaestável à temperatura ambiente, podendo se decompor em C_2S e CaO , e sua incorporação ao clínquer é feita através do resfriamento rápido da carga do forno.^[4,5]

No aquecimento de uma mistura contendo apenas carbonato de cálcio e sílica, para a formação de alita pura^[1], a formação de C_2S se dá principalmente entre 1100 e 1200°C , enquanto a formação de C_3S se inicia apenas a 1400°C e segue lentamente até temperaturas su-

periores a 1500°C . A formação dessas fases se dá por difusão no estado sólido, o que explica as baixas velocidades de reação observadas.

O clínquer industrial, por sua vez, é produzido a partir de uma mistura contendo calcário, argila e, eventualmente, bauxita, que contribuem também com outros elementos metálicos importantes no processo, como o alumínio, o ferro e o magnésio, além de outros metais na forma de impurezas^[6,7]. O alumínio e o ferro estão presentes em concentrações relativamente altas e formam o aluminato tricálcico, C_3A , e o ferroaluminato tetracálcico, C_4AF , que são fases intersticiais entre os cristais de alita e belita. Os efeitos da presença de impurezas, nas concentrações de alita e belita nos clínqueres, vêm sendo estudados por vários autores, como Masaki e Maki^[8], que mostram a influência da presença de MgO e SO_3 , durante o reaquecimento prolongado, e Altun^[9], que estuda a influência dos teores de CaF_2 e MgO . Ambos concluem que os efeitos estão relacionados a alterações na viscosidade das fases líquidas, provocadas pelas impurezas. Entretanto não há trabalhos estudando as implicações diretas dos teores dos próprios constituintes das fases líquidas do cimento.

A formação de C_4AF se dá a temperaturas na faixa entre 1100 e 1250°C , enquanto a formação de C_3A se dá tipicamente na temperatura de 1100°C , quando ocorre a conversão do C_{12}A_7 , formado entre 900 e 1100°C ^[4,5]. A temperaturas próximas de 1300°C , o C_3A e o C_4AF começam a se fundir, formando uma fase líquida, localizada na interface dos grãos, que envolve os cristais de C_2S já formados. A presença dessa fase líquida acelera a reação de formação do C_3S , posto que a difusão é acelerada. A velocidade de difusão e, conseqüentemente, a capacidade de clínquerização, está relacionada à quantidade e à viscosidade da fase líquida.

O C_3A pode apresentar-se sob três formas: cúbica, ortorrômbica e tetragonal. Duas formas sempre podem coexistir e existem diferenças de reatividade entre as três formas: a cúbica hidrata-se mais rapidamente que as duas outras

formas, que são semelhantes^[10]. O ferro-aluminato apresenta-se com a estrutura ortorrômbica e constitui-se de uma solução sólida de composição $\text{C}_2(\text{A}_x\text{F}_{1-x})_2\text{O}_5$, sendo que x varia entre 0 e 0,7, e o C_4AF é a composição predominante, com $x = 1/2$ ^[11]. O C_4AF apresenta valor hidráulico baixo e tem pequena participação na resistência aos esforços mecânicos do cimento. Sua propriedade principal é a resistência à corrosão química e é também responsável pela coloração cinzenta do clínquer^[11].

O Al e o Fe, presentes na mistura para a produção do clínquer, além de terem papel fundamental na formação da alita, são essenciais às propriedades finais do cimento, pois determinam as fases presentes e suas concentrações no clínquer após o resfriamento. O resfriamento do clínquer é uma das fases mais importantes da sua formação, pois dele depende a estabilidade, o idiomorfismo e a decomposição dos cristais de alita, a formação de belita secundária, o conteúdo de cal livre secundária e a formação do aluminato cálcico, sendo que estes dois últimos componentes condicionam os fenômenos de expansão no cimento.^[11]

No presente trabalho, serão estudados os efeitos das concentrações de ferro e alumínio sobre a estabilidade da alita pura durante o resfriamento, em várias velocidades. São geradas curvas CCT para a alita na presença de Fe_2O_3 e Al_2O_3 .

2. Procedimento experimental

Alita pura pulverizada, produzida com o procedimento descrito por Tenório et al.^[3], foi dopada com 0,8% de Fe_2O_3 . Após a dopagem, a mistura foi homogeneizada por cerca de 1 hora e foram produzidos cinco conjuntos de 6 briquetes cada. Cada conjunto foi mantido a 1450°C , por cerca de 20 minutos, e resfriado com velocidades de 10, 8, 5, 3 e $1^\circ\text{C}/\text{minuto}$ respectivamente. Para cada velocidade de resfriamento foi retirado um briquete, nas temperaturas de 1200, 1120, 1040, 960, 880 e 800°C , seguido de têmpera em álcool e estocagem em estufa.

Foi feita uma análise química de cada um dos briquetes, para a determinação do teor de CaO e cálculo do teor de C_3S , conforme descrito por Tenório et al.^[3].

Alita pura foi também dopada com 0,8% de Al_2O_3 . A composição 0,8% foi escolhida para que se possa fazer a comparação com os resultados obtidos para a alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 . Para a alita dopada com Al_2O_3 , realizou-se o mesmo procedimento experimental que para a alita dopada com Fe_2O_3 .

A partir dos dados obtidos, foram construídas curvas CCT para a alita dopada com Fe e para a alita dopada com Al, que foram comparadas às curvas de decomposição da alita pura, apresentadas por Tenório et al.^[3].

3. Resultados e discussão

As Figuras 1 e 2 mostram o percentual, em peso da amostra, de cal livre resultante da decomposição das amostras de

alita dopada, respectivamente, com 0,8% de Fe_2O_3 e com 0,8% de Al_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C, para as velocidades de resfriamento de 10, 8, 5, 3 e 1°C/min, nas temperaturas de 1200, 1120, 1040, 960, 880 e 800°C.

A porcentagem em peso de C_3S decomposto foi calculada a partir da equação $C_3S \Rightarrow CaO + C_2S$. Como o peso molecular do C_3S é de 228 g/mol, o do CaO é de 56 g/mol e o do C_2S é de 172 g/mol, verifica-se que o CaO que pode ser liberado da decomposição da alita representa 24,6% da massa total. Desta forma, cada 1% em peso de CaO liberado corresponde a 4,065% em peso de C_3S .

As Figuras 3 e 4 mostram o percentual em peso de alita decomposta durante o resfriamento de amostras de alita dopada, respectivamente, com 0,8% de Fe_2O_3 e com 0,8% de Al_2O_3 , no processo de resfriamento a partir de 1450°C, em função da velocidade de resfriamento.

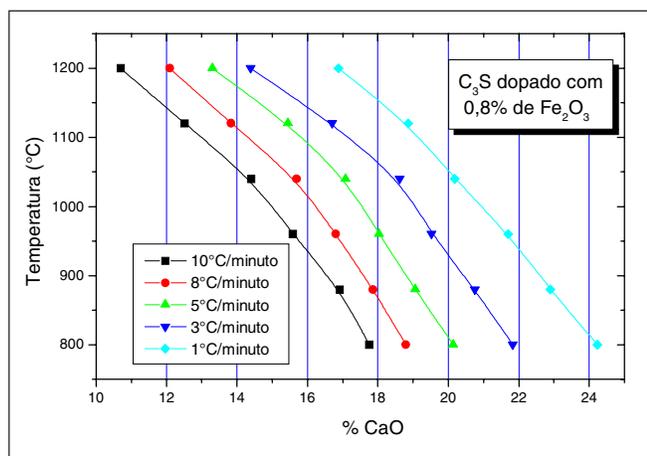


Figura 1 - Percentual, em peso da amostra, de cal livre resultante da decomposição de amostras de alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C, em função da velocidade de resfriamento.

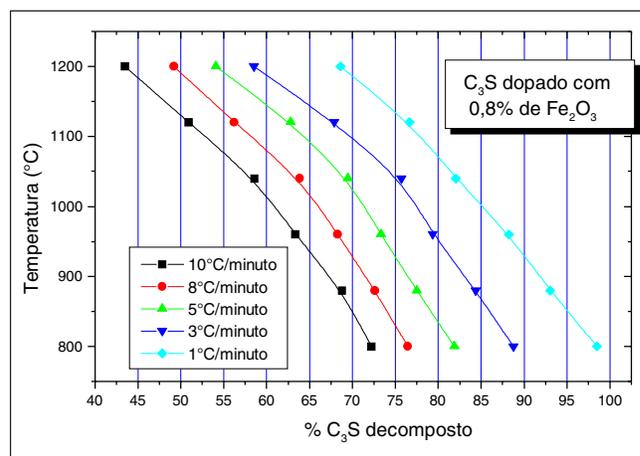


Figura 3 - Percentual em peso de alita decomposta durante o resfriamento de alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C, em função da velocidade de resfriamento.

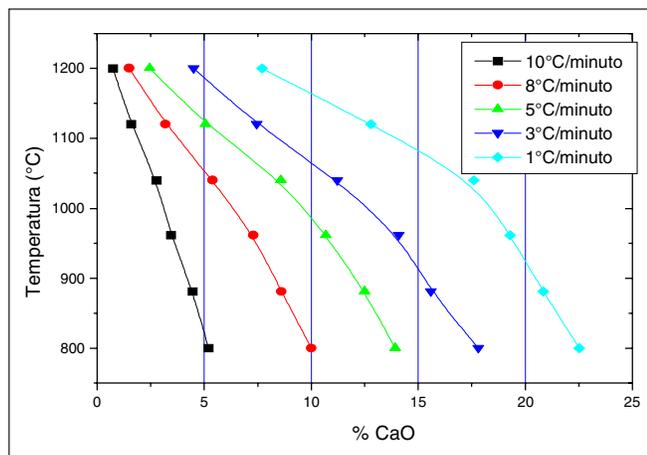


Figura 2 - Percentual, em peso da amostra, de cal livre resultante da decomposição de amostras de alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C, em função da velocidade de resfriamento.

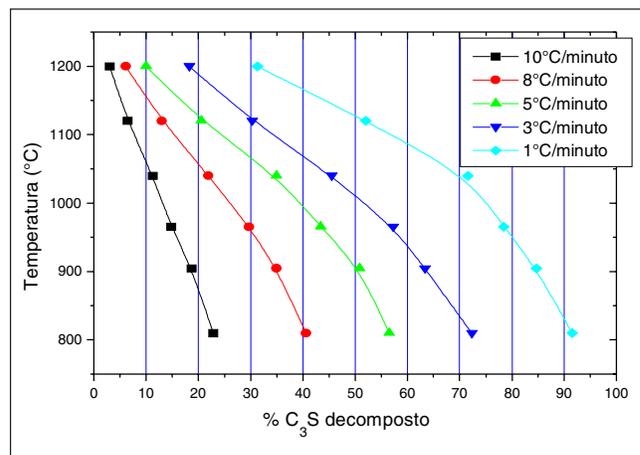


Figura 4 - Percentual em peso de alita decomposta durante o resfriamento de alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C, em função da velocidade de resfriamento.

Com base na extrapolação dos dados das Figuras 3 e 4, foram construídos os diagramas CCT (transformação em resfriamento contínuo) apresentados nas Figuras 5 e 6, mostrando a dissociação de alita dopada, respectivamente, com 0,8% de Fe_2O_3 e com 0,8% de Al_2O_3 , em belita e cal livre, no resfriamento a partir de 1450°C .

Uma comparação das curvas CCT para o C_3S , da alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 e da alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , com as curvas CCT de decomposição da alita pura obtidas por Tenório et al.^[3], revela que a adição de alumina as desloca para tempos mais longos, enquanto a adição de ferrita as desloca para tempos mais curtos, ou seja, a adição de alumina estabiliza a alita, enquanto a adição de ferrita acentua sua decomposição no resfriamento.

Embora os efeitos de estabilização da alita pela alumina e de desestabilização pela ferrita sejam opostos, eles não se cancelam, pois são de intensidades diferentes, sendo o efeito da ferrita mais pronunciado, como mencionado na literatura^[1]. Isto pode ser visto na figura 7, que mostra a quantidade de CaO , resultante da decomposição da alita no resfriamento a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em função da temperatura, para a alita pura e para as alitas dopadas com 0,8% de Fe_2O_3 e com 0,8% de Al_2O_3 .

A Figura 7 mostra que, para uma taxa de resfriamento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, a adição de 0,8% de Al_2O_3 ao clínquer reduz em aproximadamente 0,5% o teor de CaO gerado pela decomposição da alita, enquanto a mesma adição de Fe_2O_3 aumenta esse mesmo teor em quase 12%. A adição de 0,8% de alumina, portanto, promove a diminuição de 2% no C_3S decomposto, enquanto a adição de 0,8% de ferrita promove o aumento de 48% no C_3S decomposto.

4. Conclusões

- Foi construído um diagrama CCT do C_3S , para a alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , para resfriamentos a partir de 1450°C , a partir da análise química para medida da formação de cal livre.

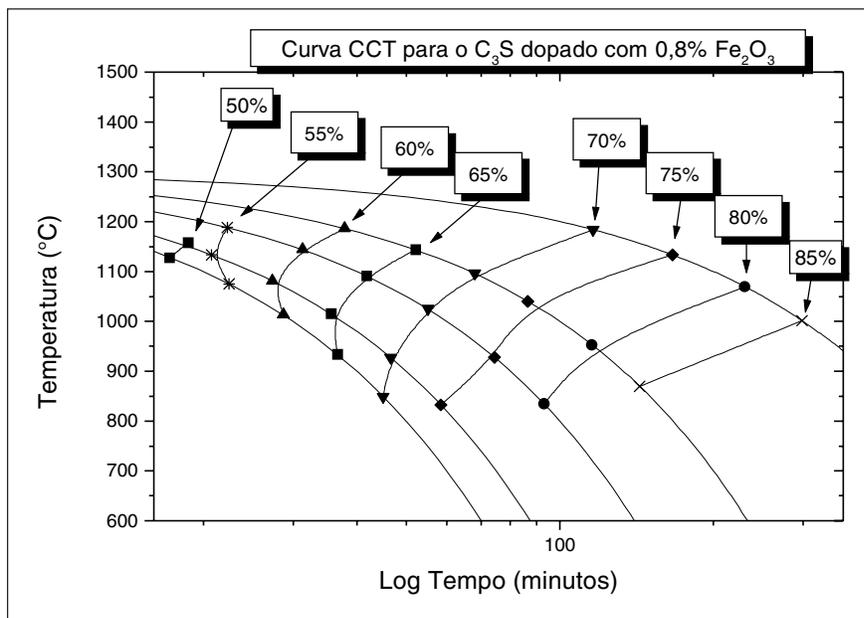


Figura 5 - Curvas CCT para o C_3S , de amostras de alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C , com velocidades de resfriamento de 10, 8, 5, 3 e $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

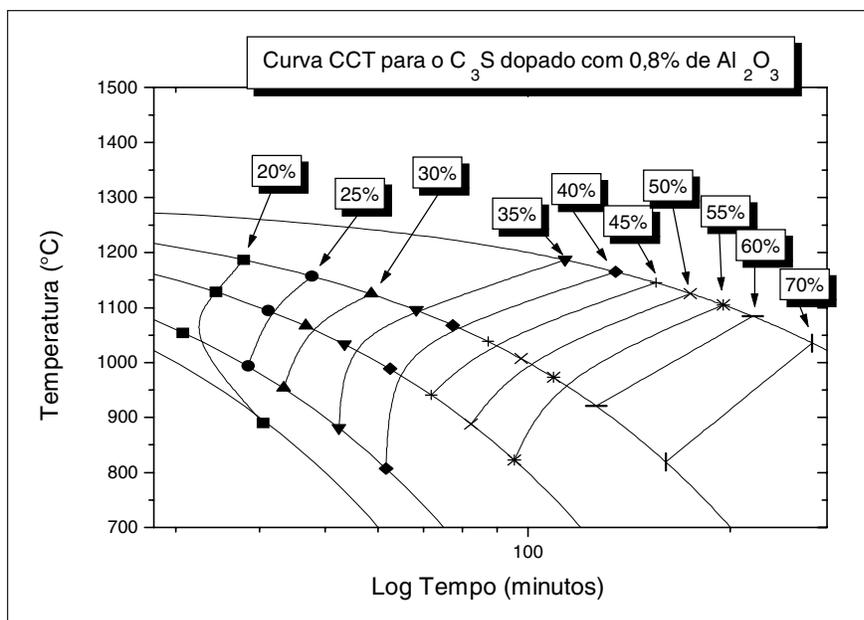


Figura 6 - Curvas CCT para o C_3S , de amostras de alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 , no resfriamento a partir de 1450°C , com velocidades de resfriamento de 10, 8, 5, 3 e $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

- Foi construído um diagrama CCT do C_3S , para a alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 , para resfriamentos a partir de 1450°C , a partir da análise química para medida da formação de cal livre.
- O diagrama de resfriamento contínuo do C_3S , para a alita dopada com 0,8% de Fe_2O_3 , apresenta uma velocidade de decomposição mais elevada do que

a da alita pura, enquanto, para a alita dopada com 0,8% de Al_2O_3 , a velocidade de decomposição é menor.

- A adição de 0,8% de alumina promove a diminuição de 2% no C_3S decomposto, enquanto a adição de 0,8% de ferrita promove o aumento de 48% no C_3S decomposto.

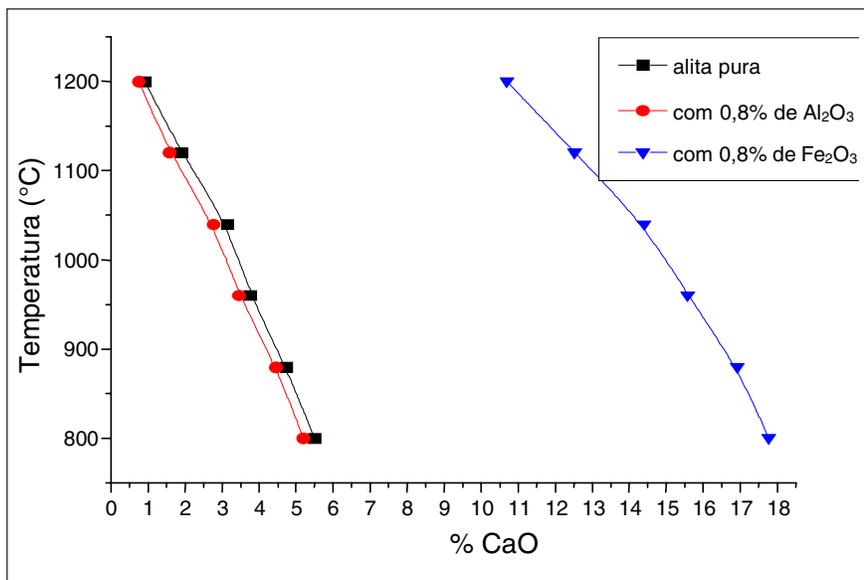


Figura 7 - CaO resultante da decomposição da alita no resfriamento a 10°C/min, em função da temperatura, para a alita pura e para a alita dopada com 0,8% de Fe₂O₃ e alita dopada com 0,8% de Al₂O₃.

5. Referências bibliográficas

1 TENÓRIO, J.A.S., ARAUJO, F.G.S., PEREIRA, S.S.R., FERREIRA, A.V., ESPINOSA, D.C.R., BARROS, A.M. Decomposição da fase majoritária do cimento Portland, Parte I: alita pura, neste número, **REM**, 2003.

2 STANIČ T. and SULOVSÝ P. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement, *Cement and Concrete Research*, v. 32, Issue 7, p. 1169-1175, July 2002.

3 VELEZ, K., MAXIMILIEN, S., DAMIDOT, D., FANTOZZI, G., SORRENTINO, F. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure

constituents of Portland cement clinker, *Cement and Concrete Research*, v. 31, Issue 4, p. 555-561, April 2001.

4 TAYLOR, H.F.W. *Cement Chemistry*. 2nd ed., London: Academic Pres, 1992.

5 LEA, F. M. *The chemistry of cement and concrete*. 3º ed. New York: Chemical Publishing Co., 1970.

6 STEPHAN, D. et al. *Cement and Concrete Research*. v. 29, p. 1949-1957, 1999.

7 STEPHAN, D. et al. *Cement and Concrete Research*. v. 29, p.1959-1967,1999.

8 MASAKI, K. and MAKI, I. Effect of prolonged heating at elevated temperatures on the phase composition and textures of portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 32, Issue 6, p. 931-934, June 2002.

9 ALTUN, A. Effect of CaF₂ and MgO on sintering of cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 29, Issue 11, p. 1847-1850, November 1999.

10 ABCP: *Microscopia de clínquer de cimento Portland*. Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT, 1994.

11 REGOURD, M. Crystal chemistry of Portland cement phases. In: *Structure and Performance of cements*, 1983.

12 MOHAN, K., GLASSER, F. *Cement and Concrete Research*. v. 7, p.1-8, 1977.

Artigo recebido em 18/05/2003 e
aprovado em 30/07/2003.

1936 - 2003

Rem

67 anos



www.rem.com.br

www.scielo.br