

Concretos de alto desempenho - Um novo conceito em refratários (A new concept in refractories - High performance castables)

R. G. Pileggi, A. R. Studart, M. D. M. Inocentinni, V. C. Pandolfelli

Departamento de Engenharia de Materiais - DEMa

Universidade Federal de S. Carlos - UFSCar

Rod. Washington Luiz, km 235, CP 676, 13565-905, S. Carlos, SP

prgp@iris.ufscar.br; vicpando@power.ufscar.br

Resumo

A história recente da indústria de refratários tem sido caracterizada pela contínua evolução dos concretos. Atualmente, são comuns os auto-escoantes, os bombeáveis, os de projeção, além dos tradicionais vibráveis, entre outros. Contudo, a classe reológica de um concreto define sua distribuição granulométrica, a qual também é responsável pelo comportamento de mistura, velocidade de secagem, consumo de água, fluência do material, etc. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver um novo tipo de concreto, denominado de Alto Desempenho, o qual alia fácil mistura, fluidez elevada com baixo consumo de água, alta velocidade de secagem e reduzida deformação por fluência. As formulações estudadas foram projetadas no software PSDesigner, sendo misturadas e avaliadas em um reômetro para concretos. Os resultados demonstram que determinadas composições, baseadas no modelo de Andreasen com $q = 0,26$, resultam em concretos de alto desempenho.

Palavras-chave: concreto, alto desempenho, reômetro, secagem, fluência.

Abstract

The recent history of refractory industry has been characterized by a continuous evolution in castables' technology. Nowadays, self-flowing, pumpable and shotcreting castables usually replace the traditional vibrated materials. However, the rheological specification of a castable determines its particle size distribution characteristics, what directly influences its mixing behavior, water consumption, creep rate, drying speed, etc. The present work describes the development of a new class of refractory named as high-performance castable. This kind of material simultaneously combines easy mixing behavior, high fluidity, low water content, superior drying speed and low creep rate. In order to develop this material, distinct particle size distributions were formulated using PSDesigner software and experiments were performed to evaluate the high-performance specified properties. The mixing behavior, the rheology, and the water consumption were measured in a rheometer for refractory castables, whereas traditional techniques were employed to determine the drying speed and the creep rate. The results demonstrated that castables formulated according to Andreasen's model ($q = 0.26$) reached all the specifications desired for high-performance castables.

Keywords: castable, high performance, rheometer, drying, creep.

INTRODUÇÃO

O surgimento de diversos processos de aplicação e moldagem dos concretos refratários estimulou o desenvolvimento de materiais com comportamentos reológicos distintos e específicos para cada técnica, tais como, os auto-escoantes, os bombeáveis, os de projeção, além dos tradicionais vibráveis.

Uma vez que as propriedades reológicas de um concreto são diretamente influenciadas pela granulometria [1, 2], quando se elege uma técnica de aplicação, praticamente se define sua distribuição de tamanho de partículas.

Assim como a reologia, diversas características dos refratários são influenciadas pela granulometria, podendo-se destacar, entre outras, o comportamento de mistura, o consumo de água, a velocidade de secagem e a fluência do material.

Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da distribuição granulométrica sobre as propriedades citadas, culminando no desenvolvimento de uma nova classe de concreto refratário, denominado de Alto Desempenho, o qual alia fácil mistura, fluidez elevada com baixo consumo de água, alta velocidade de secagem e reduzida deformação por fluência.

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizando-se o software PSDesigner [3], foram formuladas três composições de concretos zero-cimento [4] ($100\% \text{Al}_2\text{O}_3$), com partículas na faixa de 0,1 a 4750 μm , segundo os coeficientes de distribuição de Andreasen [1, 2], $q = 0,21$; $0,26$ e $0,31$. Este modelo de empacotamento de partículas é descrito em termos da seguinte lei de potências:

$$\text{CPFT} = \left(\frac{D_p}{D_L} \right)^q \quad (\text{A})$$

onde CPFT é a porcentagem acumulada de partículas menores que D_p ; D_p é o diâmetro da partícula; D_L é o diâmetro da maior partícula e q é o módulo ou coeficiente da distribuição. A relação entre CPFT e D_p gera uma reta ao ser representada em um gráfico em escala log-log, cujo coeficiente angular representa o valor do coeficiente q .

As distribuições granulométricas discretas, tanto das partículas da matriz ($< 100 \mu\text{m}$), como dos agregados ($> 100 \mu\text{m}$), foram

mantidas constantes, variando-se apenas a proporção entre as mesmas para obtenção dos distintos valores de q . As características gerais das composições e as respectivas distribuições são apresentadas na Tabela I e na Fig. 1.

A porosidade teórica foi calculada segundo o modelo de Westman e Hugill [2] e a área superficial volumétrica (VSA), pelo produto entre a área superficial específica (B.E.T) e a densidade aparente (picnometria de Hélio) das composições.

As composições foram processadas em teores de água distintos, entre 13 e 16% em volume (Tabela II), sendo utilizado ácido cítrico

Tabela I – Características gerais concretos zero-cimento (100% Al_2O_3) formulados: teores de matriz (partículas < 100 μm) e agregados em porcentagem em volume, área superficial volumétrica (VSA) e porosidade teórica das composições (P_0).

[Table I – General features of the zero-cement (100% Al_2O_3) compositions: matrix (< 100 μm) and aggregate (> 100 μm) volumetric content, volumetric surface area (VSA) and theoretical porosity (P_0).]

Propriedades	q		
	0,21	0,26	0,31
Físicas	0,21	0,26	0,31
% vol.matriz	45	39	31
% vol. agregados	55	61	69
VSA (m^2/cm^3)	7,36	6,73	5,81
P_0 (%)	9,16	8,14	6,74

Obs: matriz: alumina calcinadas A 1000 SG e A 3000 FL (Alcoa - EUA); agregados: alumina eletrofundida branca (Alcoa - Brasil). VSA = Área superficial específica (B.E.T) x Densidade aparente (picnometria de Hélio). P_0 calculado segundo o modelo de Westman e Hugill [2].

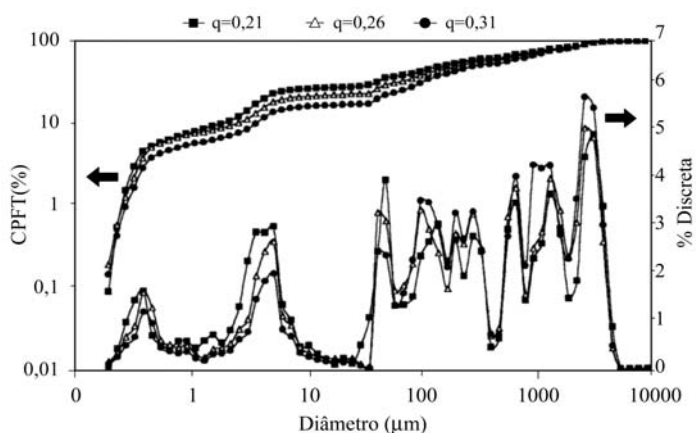


Figura 1: Distribuições granulométricas acumulada e discreta das composições formuladas com partículas entre 0,1 e 4750 μm , segundo os coeficientes de Andreasen [1, 2] $q = 0,21, 0,26$ e $0,31$. Obs.: CPFT = porcentagem acumulada de partículas menores que um determinado diâmetro; % Discreta = porcentagem volumétrica de partículas em um determinado diâmetro.

[Figure 1: Cumulative and discrete particle size distributions of the zero-cement (100% Al_2O_3) compositions formulated according to the Andreasen [1, 2] coefficients $q = 0,21, 0,26$ and $0,31$ (particles size range: 0.1 to 4750 μm). CPFT = cumulative percentage of particles finer than a specific diameter; Diameter % = percentage of particles in a specific diameter.]

(0,26 mg/m^2) como dispersante. Na Tabela II também são apresentados os valores calculados de distância de separação entre as partículas da matriz (IPS) e entre os agregados (MPT) [1, 2].

Os concretos foram misturados diretamente em um reômetro [5], segundo os procedimentos desenvolvidos anteriormente [6], a uma rotação constante de 33 rpm. Durante a mistura, foram registrados os esforços (torque) e o tempo necessário para a homogeneização do material, além do respectivo aquecimento.

Após a mistura, a fluidez de cada composição foi medida segundo a norma ASTM C-860 adaptada para concretos auto-escoantes. Em seguida, os concretos foram submetidos a dois ciclos de rotação (entre

Tabela II - Teor de água empregado no processamento das composições e os respectivos valores de distância média de separação entre as partículas da matriz (IPS) e dos agregados (MPT).

[Table II - Water content of the castables and its influence on the mean distances between matrix particles (IPS) and aggregates (MPT).]

q	Água (% vol.)	IPS (μm)	MPT (μm)
0,21	15	0,032	0,605
	14	0,028	0,588
	13	0,023	0,571
0,26	16	0,051	0,471
	15	0,044	0,455
	14	0,038	0,439
0,31	16	0,077	0,334
	15	0,069	0,320
	14	0,061	0,305

2 e 75 rpm), sendo que no segundo foi utilizado um dispositivo para restrição de volume durante o cisalhamento [7].

Ao término dos ensaios reológicos, adicionou-se 1% em peso de cimento (CA270 – Alcoa) aos concretos processados com 14% em volume de água, além da quantidade de água necessária para manter o teor original das composições. A mistura do cimento nos concretos foi realizada no reômetro a uma rotação de 33 rpm, com duração de 3 minutos.

Em seqüência, foram moldados corpos de prova para realização de ensaios de permeabilidade, secagem e resistência a fluência, os quais foram curados a 40 $^{\circ}C$ por 24 horas em uma câmara com umidade ambiente de 98%. Excetuando-se os corpos utilizados nos ensaios de secagem, os demais foram secos por 24 horas a 110 $^{\circ}C$, sendo determinada a porosidade aparente pelo princípio de Arquimedes.

Corpos de prova cilíndricos (75 mm diâmetro x 25 mm espessura – 14% em volume de água) foram avaliados quanto à permeabilidade ao ar e em temperatura ambiente. As medidas foram efetuadas em um permeâmetro, de acordo com os procedimentos desenvolvidos [8].

Os ensaios de secagem, em corpos de prova cilíndricos (ϕ 20 x 20 mm), curados e úmidos (14% em volume de água), foram realizados a 110 $^{\circ}C$ em uma termobalança, sendo registrada a perda de massa em função do tempo.

Finalmente, a avaliação do comportamento das composições em relação à deformação por fluência em temperaturas elevadas foi realizada em corpos de prova cilíndricos (ϕ 50 x 50 mm) vazados (12 mm diâmetro interno) sob a carga compressiva de

0,2 MPa. A temperatura de ensaio foi 1600 °C por um período de 20 horas para corpos previamente sinterizados (1650 °C / 24 h) e de 40 h em corpos à verde.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

MISTURA

O esforço realizado para mistura de um concreto refratário com a água, é máximo no instante de sua virada, quando o mesmo tem seu comportamento alterado de um sistema particulado para um fluido viscoso. Nesta condição, ocorre a formação de pontes líquidas atrativas de ligação entre a superfície das partículas devido a ação das forças capilares [6].

O aumento no teor de partículas finas eleva a área superficial e a conseqüente quantidade de pontes líquidas na composição, resultando em maiores esforços para mistura de um concreto. Conforme se observa (Fig. 2), os valores de torque na virada apresentaram uma relação inversa com o coeficiente de distribuição, uma vez que a composição $q = 0,21$ (VSA = 7,36 m²/cm³) resultou em um maior torque na virada que a $q = 0,26$ (VSA = 6,73 m²/cm³) e a com $q = 0,31$ (VSA = 5,81 m²/cm³).

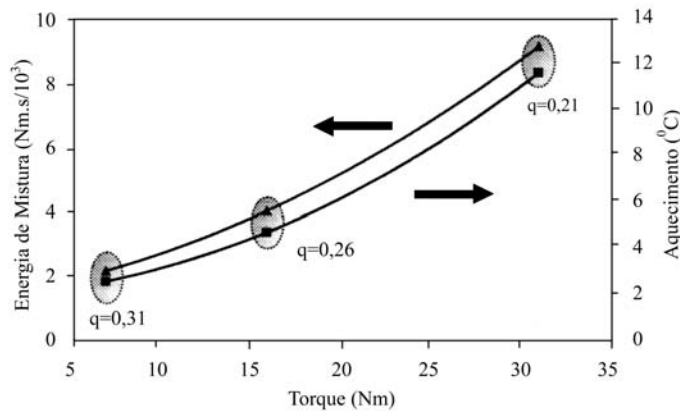


Figura 2: Valores obtidos de torque na virada comparados com a energia de mistura e aquecimento resultante nas composições $q = 0,21$; $0,26$ e $0,31$ processadas com 14% em volume de água.

[Figure 2: Torque values at turning point compared with the mixing energy and the resultant temperature increase in compositions $q = 0,21$, $0,26$ and $0,31$, produced with a 14% vol. amount of water.]

Resultados apresentados em literatura [6, 7] atestam que a energia dispendida durante este processo e o aquecimento resultante no material são proporcionais ao torque em sua virada, fato que foi confirmado pelos resultados obtidos.

COMPORTAMENTO REOLÓGICO

A caracterização reológica das composições iniciou-se pela avaliação da fluidez nos diversos teores de água utilizados (Fig. 3). O concreto $q = 0,21$, devido à elevada distância de separação entre seus agregados [1, 2] (MPT), apresentou comportamento auto-escoante (fluidez entre 80 e 110%) com 13% em volume de água, atingindo fluidez excessiva (> 110%), propícia a segregação, com 15% de água.

Nos teores de água empregados, a composição $q = 0,26$ mostrou comportamento multifuncional [9], sendo vibrável com 14% de água,

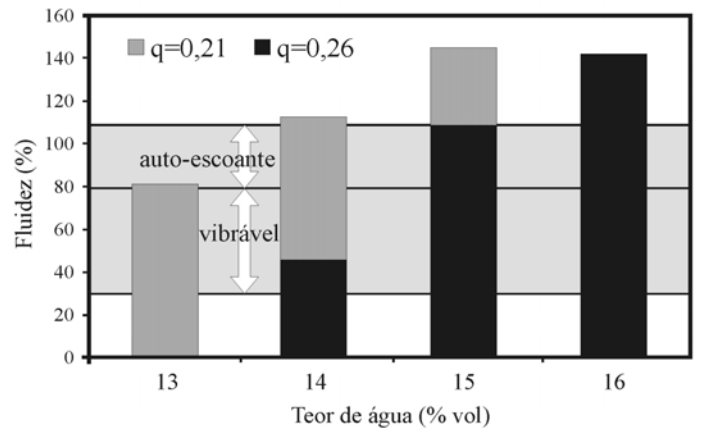


Figura 3: Fluidez dos concretos $q = 0,21$ e $0,26$ para os diversos teores de água utilizados.

[Figure 3: Flow values measured after mixing castables $q = 0,21$ and $0,26$ produced with different water contents.]

auto-escoante com 15%, que ainda é um teor de água bastante reduzido, atingindo fluidez excessiva com 16%. O concreto $q = 0,31$, por sua vez, apresentou fluidez nula para todos os teores de água e por essa razão encontra-se representado na Fig. 3.

Em seqüência, as composições processadas com 14% de água foram avaliadas, no reômetro para concretos [5], quanto ao comportamento frente às solicitações de cisalhamento, tanto na condição de livre mobilidade entre as partículas, como na presença de restrição volumétrica [7] (Fig. 4).

Os resultados obtidos sem restrição de volume, nos quais as partículas possuem uma maior liberdade para movimentarem-se umas em relação às outras, mostram que o concreto com $q = 0,21$ apresentou comportamento Newtoniano e os menores valores de torque nas rotações aplicadas, o que é compatível com sua elevada fluidez. A composição com $q = 0,26$ apresentou pseudoplasticidade, atingindo em elevadas rotações níveis de torque similares aos de $q = 0,21$.

Por sua vez, o concreto com $q = 0,31$ obteve torque elevado nas menores rotações, de acordo com sua fluidez nula, mas seu comportamento em maiores rotações, sem restrição de volume, não pôde ser considerado, uma vez que o material perdeu a coesão durante o ensaio, devido a seu reduzido teor de matriz.

Os ensaios realizados sem restrição de volume não permitem avaliar o efeito que a fricção entre as partículas exerce sobre o comportamento dos concretos, sobretudo quando aplicados em condições onde tais interações estão presentes, como o bombeamento ou a projeção.

Como se observa, as composições $q = 0,21$ e $0,31$ passaram a apresentar um comportamento dilatante quando cisalhados em volume restrito. Para $q = 0,21$, a redução da mobilidade, devido a restrição de volume, dificultou a movimentação entre as partículas de sua matriz, em conseqüência da pequena distância de separação entre as mesmas (IPS = 0,028 μm). Por outro lado, na composição $q = 0,31$, a restrição de volume além de impedir a perda de coesão entre as partículas, intensificou os contatos de fricção entre os agregados, em virtude da reduzida distância de separação entre os mesmos (MPT = 0,305 μm).

O concreto formulado com o coeficiente de distribuição $q = 0,26$ manteve praticamente o mesmo comportamento pseudoplástico, indicando que seus valores intermediários de IPS e MPT resultaram em uma baixa sensibilidade ao escoamento em condições de volume restrito.

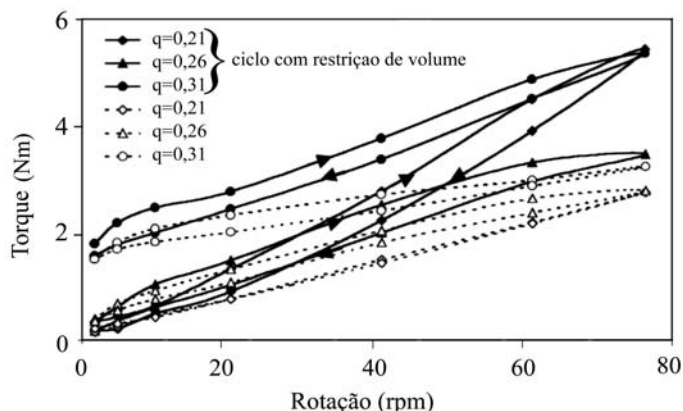


Figura 4: Ciclos de cisalhamento realizados nas composições $q = 0,21$, $0,26$ e $0,31$, (14% em volume de água), tanto na condição de livre mobilidade entre as partículas (linhas pontilhadas), como na presença de restrição volumétrica (linhas cheias).
 [Figure 4: Rheological behavior of $q = 0,21$, $0,26$ and $0,31$ (14% vol. of water) castables subjected to restricted volume shearing cycles (full lines), compared with results obtained without volumetric restriction (dotted lines). Arrows indicate the shearing cycle route.]

PERMEABILIDADE

A permeabilidade dos concretos está relacionada à quantidade de poros abertos conectados presentes no material. Teoricamente, distribuições distintas deveriam resultar em diferentes porosidades (vide valor de P_0 na Tabela I). Contudo, composições processadas com uma mesma quantidade de água (14% em volume) obtiveram valores semelhantes de porosidade aparente ($\approx 11,9\%$), indicando que os poros abertos resultaram da saída de água do material [8].

Portanto, as diferenças de permeabilidade observadas nos concretos estudados (Fig. 5) não são associadas à porosidade total do sistema, mas sim às distintas distribuições de poros geradas pelas diferentes granulometrias.

Os parâmetros de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2), respectivamente relacionados com os fenômenos de atrito sólido/fluido e com o grau de tortuosidade no sistema [8], apresentaram uma relação crescente com o coeficiente de distribuição q (Fig. 5), para os concretos processados com 14% em volume de água. Observa-se que k_1 aumentou aproximadamente 6 vezes entre $q = 0,21$ e $q = 0,31$ enquanto k_2 apresentou aumento de 55 vezes no mesmo intervalo.

O comportamento observado resulta do menor grau de empacotamento, das partículas da matriz na superfície dos agregados, devido ao efeito de parede [1, 2, 8]. Devido a este efeito, a porosidade, que é máxima na interface, diminui à medida que se afasta da superfície dos agregados em direção à matriz. Uma vez que são conectados, os poros na interface aumentam a permeabilidade da estrutura.

Assim, o incremento na quantidade relativa de agregados no concreto, que ocorre em virtude do aumento no coeficiente q , intensifica a presença de regiões interfaciais matriz-agregado susceptíveis à ocorrência do efeito de parede. Essa fração de poros menos tortuosos e interconectados é, portanto, responsável pelo aumento das constantes da permeabilidade.

SECAGEM

A velocidade de secagem de um concreto refratário tende a estar relacionada com sua permeabilidade [8]. De fato, as

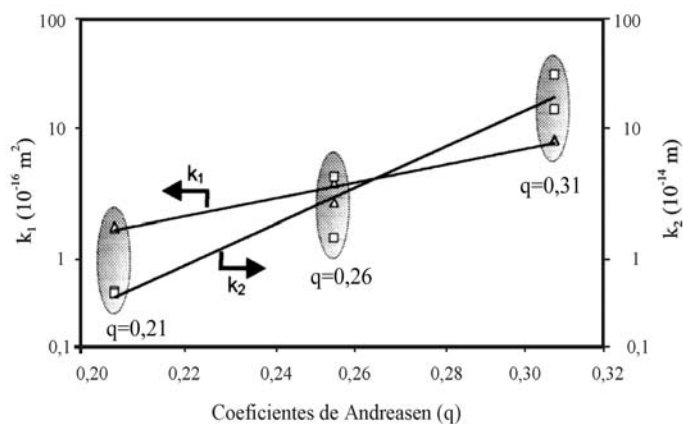


Figura 5: Constantes de permeabilidade Darciana (k_1) e não-Darciana (k_2) em função do coeficiente de distribuição q , para os concretos processados com 14% de água.

[Figure 5: Darcian (k_1) and non-Darcian (k_2) permeability constants for castables prepared with 14% vol. of water and distinct Andreassen distribution coefficients (q).]

curvas de secagem ($110\text{ }^\circ\text{C}$) dos concretos $q = 0,21$; $0,26$ e $0,31$ processados com 14% em volume de água (Fig. 6), confirmam esta hipótese. Nestas, o parâmetro adimensional M_{res} (Equação B), o qual representa a fração residual da massa de água livre no material, é avaliado em função do tempo de secagem.

$$M_{\text{res}} = \frac{M - M_s}{M_i - M_s} \quad (1)$$

onde M = massa variável, M_s = massa seca e M_i = massa úmida inicial do concreto.

Como se observa, o aumento no coeficiente de distribuição acelera a perda relativa de massa de água nos concretos, sendo $q = 0,31$ a composição que seca mais rapidamente e $q = 0,21$ a mais lenta. Esse comportamento está associado à região de interface matriz-agregado responsável pela geração de uma fração de poros menos tortuosos e de maior facilidade de acesso à superfície. O incremento no coeficiente q de $0,21$ para $0,31$ resultou no aumento dessa região interfacial, aumentando a permeabilidade e a velocidade de secagem do material.

FLUÊNCIA

As propriedades até aqui avaliadas, sobretudo o comportamento reológico, têm demonstrado profunda dependência da distribuição granulométrica dos concretos. Como visto, quanto maior o teor de matriz, maior a distância de separação entre os agregados (MPT) e maior a fluidez da composição.

Entretanto, o efeito que o teor de matriz exerce sobre o comportamento de deformação por fluência nos concretos precisa ainda ser analisado, visto que partículas finas são mais susceptíveis a este tipo de deformação que os agregados [9], em virtude dos mecanismos de escorregamento entre grãos, além de outros.

Para melhor entendimento dos fenômenos envolvidos neste processo, os ensaios de fluência ($0,2\text{ MPa} / 1600\text{ }^\circ\text{C} / 40\text{ h}$) foram inicialmente realizados com os corpos à verde. Como se observa (Fig. 7), o aumento no teor de matriz, o qual decorre da diminuição

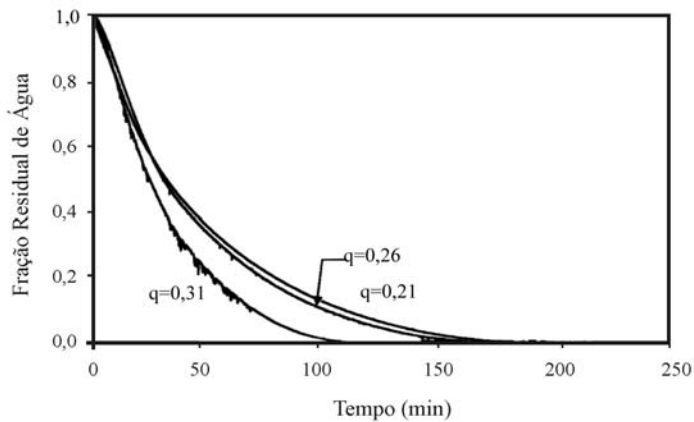


Figura 6: Fração residual de água (M_{res}) em função do tempo de secagem (110 °C), para os concretos $q = 0,21$; $0,26$ e $0,31$ processados com 14% em volume de água.

[Figure 6: Residual water fraction (W_{res}) for $q = 0,21$, $0,26$ and $0,31$ castables (14% vol. of water) dried at 110 °C for 240 minutes.]

do valor de q , resultou efetivamente em maiores taxas de fluência sob temperatura elevada.

Após sinterização, os concretos apresentaram taxas de fluência equivalentes, provavelmente devido à maior sinterabilidade dos concretos com maior teor de matriz, a qual, em função de alterações microestruturais (aumento no tamanho de grão), compensa os efeitos negativos do excesso de finos.

Tão importante quanto o teor de matriz, sua distribuição também influencia o comportamento de fluência. Como se observa (Fig. 7), um segundo concreto $q = 0,26$, cuja matriz foi formulada com um elevado teor de partículas menores que $1 \mu m$ (8,85% em volume), apresenta uma taxa de fluência superior a de $q = 0,21$ nas maiores deformações. Isto confirma que a reatividade da matriz é fundamental na deformação por fluência dos concretos.

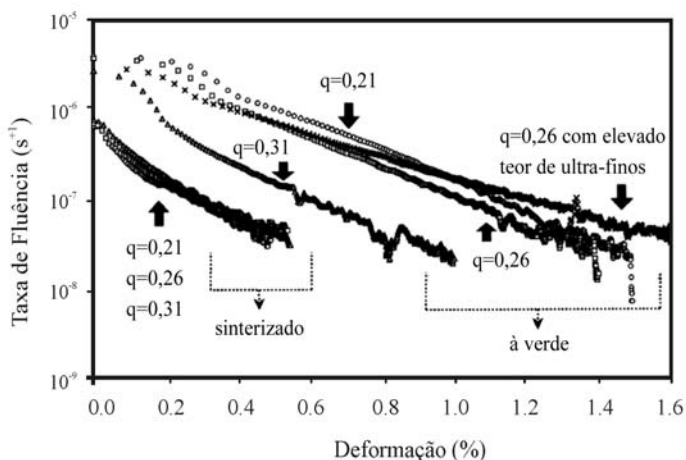


Figura 7: Taxa de fluência a 1600 °C (0,2 MPa) para os concretos $q = 0,21$, $0,26$ e $0,31$ (14% em volume de água) à verde e sinterizados a 1650 °C (24 h). Neste gráfico também está apresentada a curva de fluência para uma segunda composição $q = 0,26$ formulada com um elevado teor (8,85%) de partículas ultra-finas ($< 1 \mu m$).

[Figure 7: Creep rate of castables at 1600 °C (under a compressive load of 0.2 MPa) for samples subjected or not to a pre-firing treatment at 1650 °C (24 h). This graph also illustrates the creep behavior of the second $q = 0,26$ composition, which was formulated with a large amount (8.85% vol.) of particles smaller than $1 \mu m$.]

CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE O CONCRETO DE ALTO DESEMPENHO

O conjunto de resultados obtidos permite concluir que as granulometrias $q = 0,21$ e $0,31$, apresentaram comportamentos extremos em relação às propriedades estudadas.

O aumento no teor de matriz, apesar de resultar em concretos com elevada fluidez com um mínimo teor de água, provocou a elevação dos esforços necessários para mistura, diminuiu a velocidade de secagem e acentuou a deformação por fluência nos concretos. Por outro lado, o excesso de agregados inibe a fluidez, inviabilizando a utilização deste material em bombeamentos.

O concreto de alto desempenho foi então obtido com teores intermediários de matriz e agregados ($q = 0,26$). O comportamento deste material alia facilidade de mistura com fluidez elevada em baixos teores de água, comportamento reológico pseudoplástico, inclusive sob restrição de volume, além de velocidade de secagem e deformação por fluência intermediárias.

Contudo, mesmo em concretos $q = 0,26$, excesso de ultra-finos na matriz pode provocar alterações no comportamento do material, como demonstrado na fluência.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, ao CNPq e a Alcoa Alumínio S.A. pelo apoio dado à execução deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Reflexões sobre distribuição granulométrica e sua correlação com a reologia de concretos refratários", Ceramic News, Special South America, (1999) 6–13.
 - [2] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Dispersão e empacotamento de partículas – princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico", Fazendo Arte Editorial (2000) 224.
 - [3] R. G. Pileggi, F. Ortega, R. Morabito, S. L. Vendrasco, V. C. Pandolfelli, "Desenvolvimento e aplicação de um software que automatiza o processo de combinação de matérias-primas na obtenção de produtos cerâmicos", Cerâmica **44** (1998) 189-195.
 - [4] A. R. Studart, R. G. Pileggi, W. Zhong, V. C. Pandolfelli, "Processing of zero-cement self-flow alumina castable", Am. Ceram. Soc. Bull. **77**, 12 (1998) 60-66.
 - [5] R. G. Pileggi, A. E. Paiva, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, "Novel rheometer for refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **79**, 1 (2000) 54 -58.
 - [6] R. G. Pileggi, A. R. Studart, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, "Mixing effects on the rheology of refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 6 (2001) 27-31.
 - [7] R. G. Pileggi, V. C. Pandolfelli, "Rheology and particle size distribution of pumpable refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 10 (2001) 52-57.
 - [8] M. D. M. Inocentini, R. G. Pileggi, A. R. Studart, V. C. Pandolfelli, "PSD effect on the permeability of refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 5 (2001) 31-36.
 - [9] A. R. Studart, R. G. Pileggi, J. Gallo, V. C. Pandolfelli, "High-alumina multifunctional refractory castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **80**, 11 (2001) 34-40.
- (Rec. 19/04/01, Rev. 10/07/01, Ac. 17/08/01)