

# Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes

## *(Techniques for setting evaluation of ceramic suspensions with different binders)*

**I. R. Oliveira, R. D. dos Anjos, V. C. Pandolfelli**

*Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de S. Carlos*

*Rod. Washington Luiz, km 235, C.P. 676, S. Carlos, SP 13565-905*

*ivone@iris.ufscar.br, vicpando@power.ufscar.br*

### Resumo

O desenvolvimento de concretos refratários avançados exige uma otimização simultânea das propriedades reológicas (fluidez e trabalhabilidade) e do tempo de desmoldagem desses materiais. Geralmente, tais propriedades, bem como as variáveis que as influenciam, são avaliadas diretamente no concreto refratário por meio de medidas de fluidez e da resistência mecânica. Tal procedimento demanda tempo e limita a investigação sobre todas as possíveis combinações de variáveis que podem influenciar o mecanismo de consolidação a partir de diferentes agentes ligantes. Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo apresentar técnicas alternativas que podem facilitar a avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes, correlacionando propriedades macroscópicas como trabalhabilidade e o tempo de desmoldagem de concretos refratários. Tais técnicas consistem em medidas de condutividade elétrica, da temperatura, dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) dos materiais (ensaios reológicos oscilatórios), e da resistência do material a uma deformação axial imposta (ensaios reológicos de força normal).

**Palavras-chave:** condutividade elétrica, temperatura, ensaios reológicos oscilatórios e de força normal.

### Abstract

*The development of advanced refractory castables demands a simultaneous optimization of rheological properties (fluidity and workability) and the time for demolding. Generally, such properties and the variables that influence them, (temperature and additives) are directly evaluated in the refractory castable. Nevertheless, such procedure demands time and limits the investigation related to the variables that can influence the suspensions consolidation mechanism. In this context, the objective of this work is to present alternative techniques that could better evaluate the setting of ceramic suspensions containing different binders. The results obtained can be correlated with castable macroscopic properties such as workability and demolding time. These techniques comprise the measurements of electrical conductivity, temperature, storage ( $G'$ ) and loss ( $G''$ ) modulus (oscillatory rheological tests) and material's resistance to an uniaxially imposed elastic deformation (normal force rheological tests).*

**Keywords:** electrical conductivity, temperature, normal force and oscillatory rheological tests.

## INTRODUÇÃO

Os concretos refratários se revelaram uma vantajosa alternativa aos refratários prensados devido, principalmente, ao seu custo inferior de fabricação, da possibilidade de se automatizar a etapa de instalação do revestimento e das suas propriedades termomecânicas a altas temperaturas. Esses materiais podem ser descritos como uma suspensão aquosa com alto teor de sólidos, composta pela combinação de partículas finas (matriz) e grosseiras (agregados) [1], cuja consolidação ocorre por meio da ação de agentes ligantes.

Os agentes ligantes são, em sua maioria, óxidos capazes de se re-hidratar promovendo a coesão das partículas do concreto refratário conformado. Além do desenvolvimento de resistência mecânica, determinante do

tempo de desmoldagem, os ligantes também influenciam as propriedades reológicas desses materiais, controlando sua trabalhabilidade. Nesta categoria, destacam-se os cimentos de alta alumina, também conhecidos como cimentos de aluminato de cálcio (CAC).

Os CACs constituem os agentes ligantes mais utilizados em aplicações industriais devido, principalmente, a sua disponibilidade, baixo custo, capacidade de conferir alta resistência mecânica a verde aos concretos e resistência ao ataque de agentes agressivos, quando em uso [2]. Por outro lado, sua utilização deve ser controlada devido à reação a alta temperatura do CaO, oriundo do cimento, com o  $Al_2O_3$  e o  $SiO_2$ , normalmente presentes nos concretos de alta alumina. Quando associados, estes óxidos formam compostos de baixo ponto de fusão que comprometem o desempenho do

material a elevadas temperaturas.

Entretanto, têm-se observado que composições refratárias sem cimento (CAC) apresentam macro defeitos e poros, deteriorando as propriedades mecânicas dos concretos [3]. Dessa forma, agentes alternativos vêm sendo utilizados como forma de substituir o cimento para promover a consolidação desses materiais. Este é o caso das aluminas hidratáveis e da sílica coloidal.

O processo de hidratação das partículas de cimento em água é composto por três períodos distintos: dissolução de íons, nucleação e precipitação de fases hidratadas. Tão logo as partículas de cimento entram em contato com a água, fases anidras de aluminato de cálcio começam a se dissociar e liberam íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e tetra hidróxido aluminato ( $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) no meio líquido (Equação A). O processo de dissolução ocorre até que a concentração desses íons na solução aquosa alcance um certo nível de saturação, promovendo a sua precipitação na forma de hidratos de aluminato de cálcio [4].



No entanto, antes da precipitação ocorre a nucleação, que, apesar de favorável, é um processo lento durante o qual não há precipitação. Esse tempo de espera para que se atinjam condições ideais para a precipitação é conhecido como “período de indução”, o qual é mantido até que se vença a barreira de energia de ativação ( $E_a$ ) necessária à formação dos primeiros germes dos cristais dos hidratos [5]. A partir desta formação, a precipitação passa a ocorrer por meio do crescimento destes germes. Dessa maneira, íons de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  são retirados da solução, proporcionando a retomada da dissolução das partículas de cimento, o que possibilita um contínuo crescimento dos hidratos [5]. Assim, o processo de dissolução-precipitação ocorre até que a maioria (ou toda) fase anidra tenha reagido formando uma rede interconectada a qual confere resistência mecânica ao corpo cerâmico.

A velocidade de dissolução dos íons e de precipitação dos hidratos formados é fortemente dependente das fases cristalinas que compõem o material de partida, bem como da estrutura dos produtos que se formam durante a precipitação. Este último aspecto é influenciado, principalmente, pelo teor de água disponível, pelo tempo de reação, pela temperatura, e pela relação entre as concentrações dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  que são geradas em solução durante o processo de dissolução das fases anidras [6].

As aluminas hidratáveis podem ser compostas por uma variedade de fases de transição da alumina, principalmente a alumina  $\rho$ , que apresenta baixa cristalinidade e alta área superficial. A capacidade ligante deste material deriva da sua fácil re-hidratação quando em contato com a água a temperatura ambiente [7]:

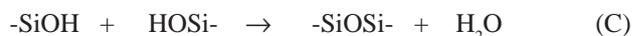


Nos primeiros estágios da hidratação da alumina  $\rho$ , uma espessa camada de alumina gel é formada e, com o decorrer

da reação, parte deste gel é transformado em boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1 \approx 2 \text{H}_2\text{O}$ ) e principalmente baierita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Os cristais interligados de baierita e o gel conferem resistência mecânica a verde aos refratários por meio do preenchimento de poros e redução dos defeitos superficiais. Tal cristalização também favorece a ligação entre os agregados, unindo os grãos adjacentes à matriz circundante [8].

A sílica coloidal, por sua vez, constitui-se de uma dispersão estável de nanopartículas discretas de sílica amorfa, com tamanho médio da ordem de 10-15 nm. Seu efeito ligante advém da agregação de suas partículas principalmente pelo mecanismo de gelificação. Essa agregação é influenciada por fatores como pH, tamanho e concentração de partículas, presença de eletrólitos e líquidos orgânicos, além da temperatura [9].

No processo de gelificação, ocorre a formação de ligações siloxano, unindo as partículas de sílica em cadeias ramificadas que preenchem todo o volume do sol (Equação C). O gel formado é uma rede organizada de partículas, que por ação de capilaridade retém o líquido e/ou outras partículas que possam estar no meio, gerando uma estrutura rígida tridimensional [9].



Entretanto, a presença de um aditivo que acelere a reação de gelificação da sílica coloidal é necessária para viabilizar a consolidação de suspensões em tempos reais de processo. Esta reação é mais rapidamente desencadeada pela adição de um agente acelerador como o  $\text{MgO}$ , cuja afinidade por hidrogênios ionizáveis dos grupos Si-OH da superfície das partículas de sílica facilita a formação de ligações siloxano (Si-O-Si) entre partículas adjacentes, acelerando o início da reação de gelificação [10].

Geralmente, o processo de consolidação bem como as variáveis que o influencia, são avaliadas diretamente no concreto refratário por meio de medidas de fluidez e da resistência mecânica. Tal procedimento exige tempo, inibindo a investigação sobre as possíveis combinações de variáveis que podem influenciar o mecanismo de consolidação a partir dos diferentes ligantes.

Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo apresentar técnicas alternativas que podem facilitar a avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes, correlacionando propriedades macroscópicas como trabalhabilidade e tempo de desmoldagem. Tais técnicas consistem em medidas de condutividade elétrica, de temperatura, dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) dos materiais (ensaios reológicos oscilatórios) e da resistência do material a uma deformação axial imposta (ensaios reológicos de força normal).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ligantes avaliados foram cimento de aluminato de cálcio CA14M (Almatis, US), alumina hidratável Alphabond

Tabela I - Composição química e propriedades físicas dos ligantes estudados.

[Table I - Chemical composition and physical properties of studied binders.]

Fases (%)	CA14M	Alphabond 300	Sílica coloidal
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	88	-
CaO	27	0,1	-
SiO <sub>2</sub>	0,3	0,3	100
Na <sub>2</sub> O	0,3	0,6	-
25-250 °C*	-	4,5	-
250-1100 °C*	-	6,5	-
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	2,96	3,20	1,30
ASE BET (m <sup>2</sup> /g)	1,87	194	220
D <sub>50</sub> (µm)	9,4	3,3	0,015

\*Perda de massa no intervalo de temperatura.

Tabela II - Composição química e propriedades físicas das aluminas calcinadas.

[Table II - Chemical composition and physical properties of calcined aluminas.]

Fases (%)	Esy Pump 1000	A17-NE
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,4	99,8
CaO	-	0,02
SiO <sub>2</sub>	0,10	0,03
Na <sub>2</sub> O	0,30	0,10
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,99	3,94
ASE BET (m <sup>2</sup> /g)	3,3	2,9
D <sub>50</sub> (µm)	2,6	4,0

300 (Almatis, US) e sílica coloidal Bindzil 40/220 (Nalco) com concentração 40%p de sílica, cujas características são apresentadas na Tabela I. As aluminas calcinadas usadas (Tabela II) foram o Esy Pump 1000 e a A17-NE (Almatis, US), representativas da matriz de concretos refratários. Como aditivos foram utilizados um polímero baseado em poliglicol fornecidos pela SKW Polymers (FS 10) e o óxido de magnésio grau PA (Synth).

Os ensaios realizados foram medidas de condutividade elétrica, de temperatura, dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') dos materiais (ensaios reológicos oscilatórios) e da resistência do material a uma deformação axial imposta (ensaios reológicos de força normal), com controle de temperatura em 50 °C.

Para as medidas de condutividade elétrica e de temperatura em função do tempo foram utilizados, respectivamente, um eletrodo de condutividade e um termopar, conectados a um sistema automático de aquisição de dados (ESA 9800, Matec Applied Sciences, UK).

Os ensaios reológicos oscilatórios e de força normal em função do tempo foram feitos com o equipamento Rheostress 300, ThermoHaake. A ferramenta de medição foi a vane, a qual oferece vantagens como a eliminação de

efeitos de parede, mínima ruptura da estrutura do material sob carregamento, facilidade de preparação de amostra e alta velocidade de análise. Esta ferramenta possui geometria multifacetada e quando imersa em uma amostra é rotacionada, provocando cisalhamento [11, 12].

Para os ensaios de força normal adotou-se a seguinte metodologia [13]: a suspensão a ser analisada é dividida em vários recipientes; as amostras são cobertas com óleo para evitar a secagem e mantidas em temperatura constante em uma câmara climática (Vötsch, modelo 20-20). Em intervalos de tempo iguais, ao longo de um período pré-determinado (maior que o tempo para a gelificação) as amostras são, uma a uma, submetidas às medidas de força normal (cada amostra é ensaiada em um tempo de espera diferente após a mistura da suspensão). A ferramenta, um indetador em forma de lâmina, move-se com taxa de penetração previamente ajustada a fim de evitar a formação de trincas nas amostras. Os resultados obtidos de força normal em função do tempo de coleta para cada amostra foram derivados em função do tempo, gerando uma taxa de força normal.

Os diferentes tipos de ensaios foram realizados para: a) suspensões das aluminas calcinadas puras (Esy Pump e A17NE) com teores de sólidos de 4,2 vol% para medidas de condutividade, 16,8 vol% para medidas de temperatura e 50 vol% para ensaios reológicos oscilatórios e de força normal; b) suspensões Esy Pump-CA14M e Esy Pump-Alphabond 300 (50:50 em massa) com teor de sólidos de 8,4 vol% para medidas de condutividade, e 26 vol% para medidas de temperatura e ensaios reológicos oscilatórios e de força normal; c) suspensão A17NE-sílica coloidal (80:20 em massa) com teor de sólidos de 32 vol% para medidas de condutividade, e 57 vol% para medidas de temperatura e ensaios reológicos oscilatórios e de força normal, contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO como aditivos dispersante e acelerador da gelificação, respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Medidas de condutividade elétrica

A condutividade elétrica é a capacidade que o meio líquido possui de conduzir corrente elétrica. Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos, que são partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica do meio líquido. As curvas de condutividade realizadas para as suspensões dos diferentes ligantes apresentadas na Fig. 1 revelam que somente para o caso do cimento de aluminato de cálcio ocorre uma alteração significativa das medidas ao longo do tempo, a qual pode ser correlacionada ao seu processo de hidratação.

De fato, medidas de condutividade elétrica vêm sendo usadas para caracterizar a reatividade de cimentos de aluminato de cálcio [14]. Pode-se monitorar a cinética de dissolução das fases anidras e a precipitação de hidratos numa suspensão contendo cimento. A dissolução dos íons Ca<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> das partículas de cimento em água causa um

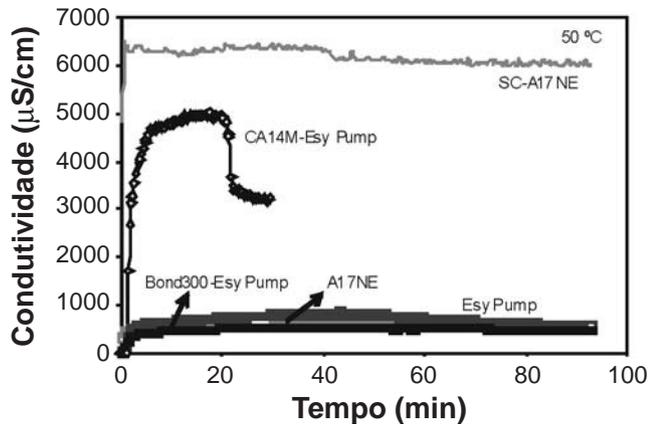


Figura 1: Curvas de condutividade elétrica em função do tempo com controle de temperatura em 50 °C, obtidas para suspensões aquosas de Esy Pump e A17NE com um teor de sólidos de 4,2 vol%, suspensões de Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (8 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-silica coloidal (32 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO como aditivos dispersante e acelerador, respectivamente.

[Figure 1: Electrical conductivity profiles as a function of the time at 50 °C, for aqueous suspensions of Esy Pump and A17NE with the solids content of 4.2 vol%, suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 (8 vol% solids) and suspension of A17NE-colloidal silica (32 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3wt%) as dispersant and gelling additives, respectively.]

aumento da condutividade elétrica das suspensões aquosas de cimento no estágio inicial do processo de hidratação, sendo que posteriormente verifica-se uma queda de condutividade relacionada à precipitação de hidratos.

Os cimentos aluminosos comerciais (70% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são constituídos principalmente pelas fases: CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA), cerca de 40 a 70% do produto; CaO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CA<sub>2</sub>), que é a segunda em proporção (< 25%) e a fase 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>), em teores de 3% ou menos. A fase CA<sub>2</sub> é a mais refratária das três, requerendo um longo tempo para completar sua hidratação. Já a fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, ao contrário, possui baixa refratariedade, entretanto, necessita de um tempo curto para se hidratar e pode acelerar o tempo de pega da fase CA [6]. Dessa forma, quanto maior o teor da fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> presente no cimento, mais rápido ocorrerá a saturação e a precipitação de hidratos. Além disso, a diferença imposta pelo processo de hidratação das diferentes fases anidras está relacionada com a quantidade relativa entre as concentrações de Ca<sup>2+</sup> e Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> que cada uma delas pode gerar em solução. Como por exemplo, a dissolução da fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> levará a uma solução mais rica em Ca<sup>2+</sup>.

Conseqüentemente, a relação entre as concentrações dos íons em solução, decorrente da dissolução das fases anidras do cimento, determina qual hidrato será formado em uma determinada temperatura [15]. Para a temperatura de 25 °C e relação entre [Ca<sup>2+</sup>] e [Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>] próximas a 1, a formação do hidrato CAH<sub>10</sub> é favorecida. Com o aumento dessa relação, ou seja, para maiores teores de Ca<sup>2+</sup>, passa-se a favorecer a formação de C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>. Já para maiores concentrações de Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> é predominante a formação de AH<sub>3</sub>. Esses tipos de hidratos

formados a 25 °C diferem quanto ao grau de solubilidade, na seguinte ordem C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> < CAH<sub>10</sub> < AH<sub>3</sub>. A formação do tipo menos solúvel implica numa alta velocidade de precipitação reduzindo o tempo de pega do cimento. Um raciocínio semelhante pode ser aplicado para se entender o atraso no tempo de pega quando o hidrato favorecido é o AH<sub>3</sub>, que inicialmente tem uma solubilidade maior que CAH<sub>10</sub> e por esse motivo requer um maior período de indução. Um outro fator que determina o tipo de hidrato formado é a temperatura. Em baixas temperaturas (5-10 °C), a fase majoritária formada é o hidrato CAH<sub>10</sub> (CaO. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.10H<sub>2</sub>O) que é o menos denso (1,72 g.cm<sup>-3</sup>) e o mais solúvel. O C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.8H<sub>2</sub>O) forma-se entre 22 e 35 °C e possui valores intermediários de densidade (1,95 g.cm<sup>-3</sup>) e de solubilidade. Já o hidrato C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (3CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) é aquele formado majoritariamente em temperaturas acima de 35 °C, sendo o mais denso (2,52 g.cm<sup>-3</sup>) e o menos solúvel dos três [5, 16]. Esses fatos podem explicar a forma característica da curva de condutividade em função do tempo, obtida para uma suspensão de cimento padrão na temperatura de 25 °C [14]. No esquema apresentado na Fig. 2 observa-se um rápido aumento da condutividade, devido a rápida dissolução da fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (região I), seguida de uma queda rápida na condutividade referente a precipitação do hidrato (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>) majoritariamente formado nesta temperatura. Entretanto após essa queda, a condutividade volta a aumentar (região II) devido a reação de dissolução da fase estequiométrica CA. A dissolução desta fase prossegue até atingir um valor constante de condutividade que é mantido por um período de tempo muito maior que o observado no caso da fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Isso se deve a necessidade de um processo de nucleação mais longo, já que a formação do hidrato mais solúvel (CAH<sub>10</sub>) é favorecida. A formação deste hidrato resulta em uma nova queda no valor de condutividade, conforme indicado na região III da Fig. 2.

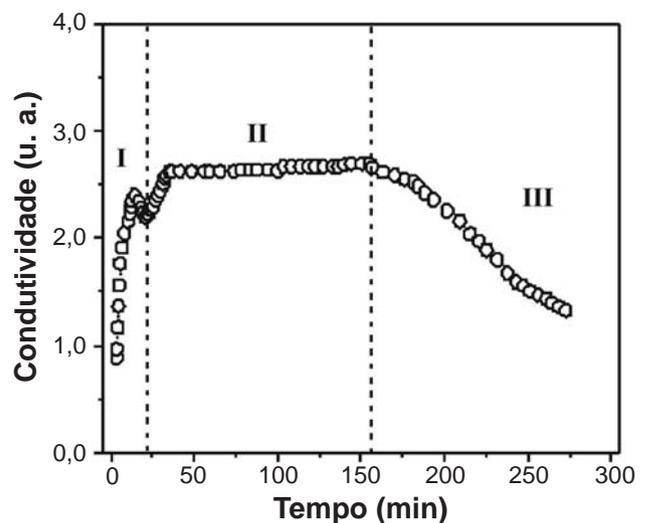


Figura 2: Esquema representativo do perfil da curva de condutividade em função do tempo obtida para a suspensão de um cimento de aluminato de cálcio padrão na temperatura de 25 °C [13].

[Figure 2: Schematic representation of the conductivity profile as a function of the time for a calcium aluminate cement paste [13], at 25 °C.]

Baseado nestas colocações, também é possível entender o perfil de condutividade medido para a suspensão do cimento CA14M (Fig. 1). Este tipo de cimento é constituído majoritariamente pelas fases anidras CA e CA<sub>2</sub>, sendo portanto não detectado o primeiro pico de condutividade, característico do hidrato formado devido a rápida dissolução da fase C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>. Entretanto, verifica-se que o segundo pico de condutividade ocorre num tempo significativamente menor. Isto porque na temperatura de ensaio utilizada, 50 °C, é favorecida a precipitação do hidrato C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Este tipo de hidrato apresenta uma solubilidade menor que o CAH<sub>10</sub> e até mesmo do C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>, explicando o curto período de indução observado na Fig. 1 quando comparado à Fig. 2. Com relação aos demais ligantes, alfabond 300 e sílica coloidal, as medidas de condutividade não se mostraram úteis para monitoramento do seu processo de hidratação e gelificação, respectivamente, uma vez que tais processos não envolvem a dissolução de íons e precipitação de fases hidratadas (Fig. 1).

#### Medidas de temperatura

A hidratação do cimento é caracterizada pela soma das hidratações de cada um dos seus componentes. Durante a hidratação das fases mais reativas, certa quantidade de calor é liberada (reação exotérmica) fazendo com que a temperatura da pasta de cimento aumente, assegurando assim a reação até mesmo das fases mais inertes [17]. Geralmente, na hidratação de um cimento de aluminato de cálcio se verifica, inicialmente, uma pequena geração de calor. Segue um período dormente após o qual a precipitação de hidratos ocorre e um correspondente aumento na evolução de calor é observado. As reações de re-hidratação das aluminas de transição transformando-se parcialmente em gel e posteriormente em diferentes hidróxidos de alumínio, também são exotérmicas [18]. Dessa forma, por meio da introdução de um termopar na pasta de ligante hidráulico, o aumento de temperatura pode ser detectado e usado como medida da reação dos cimentos e aluminas hidratáveis. As medidas de temperatura das suspensões de ligante também têm se mostrado muito útil para o acompanhamento das reações de hidratação desses materiais, principalmente para o caso das aluminas hidratáveis para as quais os ensaios de condutividade não se aplicam. O aumento de temperatura característico das reações de hidratação dos ligantes (Fig. 3) mostrou-se bem definido e uma técnica muito simples. Comparativamente, ao cimento CA14M, o Alfabond 300 apresentou um menor tempo de reação, uma vez que as aluminas hidratáveis apresentam um processo de hidratação bem mais simples. Além disso, a alta área superficial desse ligante facilita a reação com a água.

Por outro lado, este tipo de ensaio também não se mostrou útil para a avaliação do processo de gelificação da suspensão contendo sílica coloidal. Dessa forma, a necessidade de caracterizar o comportamento de consolidação de suspensões cerâmicas na presença de ligantes como a sílica coloidal tem gerado muito interesse no desenvolvimento de novos tipos de ensaio. Os ensaios reológicos oscilatório e de

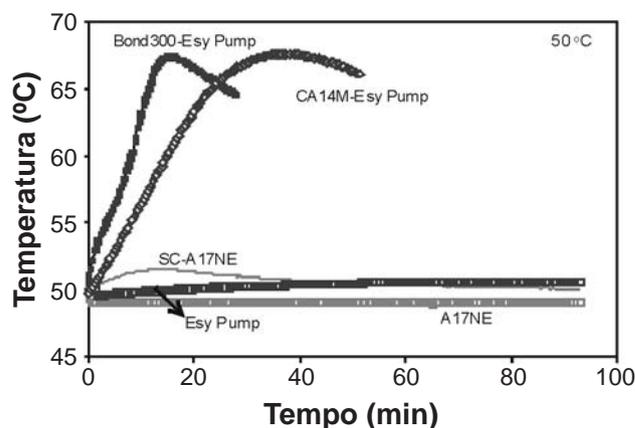


Figura 3: Curvas de temperatura em função do tempo com controle de temperatura em 50 °C, obtidas para suspensões aquosas de Esy Pump e A17NE com um teor de sólidos de 16,8 vol%, suspensões de Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (26 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-sílica coloidal (57 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO como aditivos dispersante e acelerador, respectivamente.

[Figure 3: Temperature profiles as a function of the time at 50 °C for aqueous suspensions of Esy Pump and A17NE with the solids content of 16.8 vol%, suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 (26 vol% solids), and suspension of A17NE-colloidal silica (57 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3wt%) as dispersant and gelling additives, respectively.]

força normal, podem atender esta necessidade, uma vez que medem a elasticidade de suspensões com alta concentração de sólidos [19].

#### Ensaio oscilatório

Nesse tipo de ensaio, a tensão aplicada obedece a uma função senoidal do tempo e os dados de viscosidade e elasticidade gerados são relacionados à frequência aplicada. Esse método é especialmente adequado para sistemas que, através de um processo físico ou químico, gradualmente passam do estado líquido para o sólido. Também apresenta a vantagem de poder utilizar deformações tão pequenas que não alterem significativamente o sistema [20]. Em testes oscilatórios, a resposta do material a tensão aplicada é diretamente proporcional ao módulo complexo ( $G^*$ ), o qual representa a resistência total de uma substância a uma deformação aplicada.

O módulo complexo também pode ser expresso como  $G^* = G' + iG''$ , onde  $G'$  é o módulo de armazenamento e  $G''$  o de perda. O módulo  $G'$  relaciona-se ao armazenamento de energia elástica durante a deformação e sua liberação após a retirada da sollicitação. O módulo de perda é associado à dissipação de energia como calor durante a deformação do material [11]. Quando  $G'' > G'$  durante todo o espectro de frequência, pode-se dizer que o material responde como líquido. Já no estado sólido observa-se que  $G' > G''$  [21]. Dessa forma, a medida de ambos os módulos também pode ser utilizada para avaliação do processo de consolidação de

suspensões contendo diferentes ligantes. Isso porque tal reação é acompanhada do aumento da viscosidade e do módulo de armazenamento durante a transição do material entre um fluido viscoso e um sólido elástico. Durante essa transição, a viscosidade do sistema aumenta com o tempo. Nesse estágio, com o aumento do número de ligações entre as partículas, há o fortalecimento da rede, que se reflete no aumento do  $G'$  até um valor constante, denominado  $G'_{\text{equilíbrio}}$  [21].

As medidas do módulo de armazenamento permitem verificar a influência do fenômeno de hidratação nas interações coloidais e comportamento de pega inicial. Com a consolidação da suspensão é verificado um aumento de  $G'$  e uma dispersão dos valores de  $G''$ , a medida que o módulo de armazenamento se aproxima de um valor constante (aproximadamente  $10^6$  Pa para os ensaios realizados). Entretanto, as medidas obtidas por meio desses ensaios ( $G'$  e  $G''$ ) devem ser realizadas em uma região onde o material apresenta um regime viscoelástico linear, ou seja, para uma combinação de tensão ( $\tau$ ) e frequência ( $f$ ) em que  $G'$  permaneça constante preservando assim a estrutura do material (sem deformação permanente significativa como trincas ou quebra das amostras) em curtos intervalos de tempo. Dessa forma, testes preliminares foram realizados para cada tipo de suspensão a fim de determinar os valores a serem adotados em cada caso. Medidas de  $G'$  em função da tensão (0,01 – 10 Pa) e da frequência (0,01 – 10 Hz) foram

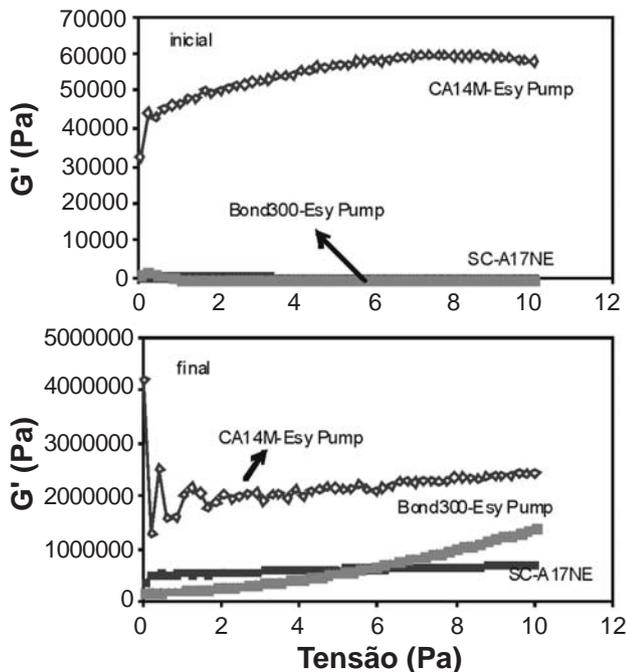


Figura 4: Módulo de armazenamento ( $G'$ ) a 50 °C em função da tensão para suspensões Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (26 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-sílica coloidal (57 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO. [Figure 4: Storage modulus ( $G'$ ) at 50 °C as a function of stress for suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 binders (26 vol% solids), and suspension of A17NE-colloidal silica (57 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3 wt%).]

realizadas para as suspensões dos diferentes ligantes, antes (inicial) e após (final) a reação de hidratação ou de gelificação e são apresentadas nas Figs. 4 e 5, respectivamente. Tal procedimento se deve a necessidade de assegurar que até mesmo após a ocorrência das reações os valores de tensão e frequência estejam numa variação de regime linear. Valores de  $G'$  constantes com variação de tensão (mantendo-se a frequência constante) ou variação de frequência (mantendo-se a tensão constante) indica que o material se encontra em regime viscoelástico linear [11]. Os valores adotados para os ensaios oscilatórios em função do tempo foram tensão (2, 2 e 1 Pa) e frequência (2, 7 e 1 Hz) para os ligantes CA14M, Alphabond 300 e sílica coloidal, respectivamente.

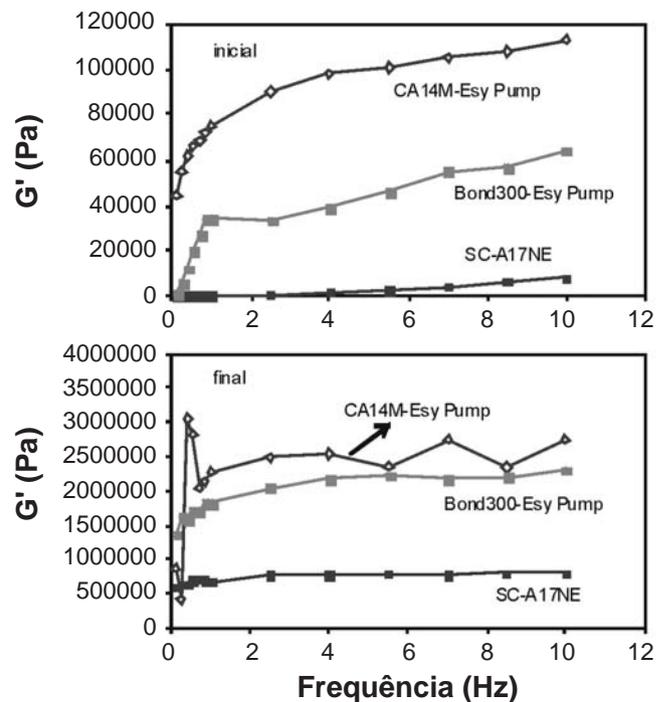


Figura 5: Módulo de armazenamento ( $G'$ ) a 50 °C em função da frequência para suspensões Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (26 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-sílica coloidal (57 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO. [Figure 5: Storage modulus ( $G'$ ) at 50 °C as a function of frequency for suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 binders (26 vol% solids), and suspension of A17NE-colloidal silica (57 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3 wt%).]

Os ensaios reológicos oscilatórios se mostraram particularmente importantes na determinação da ocorrência da consolidação de suspensões dos ligantes. A Fig. 6 apresenta as medidas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) em função do tempo para suspensões de Esy Pump com os ligantes CA14M e alphabond 300, e também de A17NE com sílica coloidal. Em todos os casos foi observada alteração significativa nas medidas dos módulos ao longo do tempo, quando comparado as medidas para a suspensão de A17NE. Isso indica que a alteração nos valores dos módulos

deve-se a ação do ligante como consolidador das suspensões. Entretanto, quando comparado com os tempos observados para os ligantes CA14M e alphabond 300 por meio de medidas de temperatura (Fig. 3), observa-se que os ensaios oscilatórios revelam tempos de reação significativamente inferiores. Tal comportamento pode ser entendido visto que tão logo os cristais de hidratos começam a precipitar (início do aumento de temperatura), eles crescem a partir das partículas de alumina ocorrendo o entrelaçamento deles devido a reduzida distância entre as partículas, o que resulta no aumento de  $G'$  (consolidação da suspensão), mesmo antes de se atingir o máximo de temperatura. Isso pode explicar porque é verificado um tempo de pega tão rápido quando medido por meio dos ensaios reológicos [22]. Portanto, o ensaio de temperatura pode ser correlacionado diretamente com o processo de hidratação do cimento enquanto o ensaio oscilatório com a consolidação da suspensão, ou seja, os ensaios são sensíveis a fenômenos distintos. Desse modo, pode-se concluir que o ensaio oscilatório pode determinar mais precisamente a trabalhabilidade da suspensão.

Uma vez que concretos refratários podem ser considerados como uma suspensão com alta concentração de sólidos, a determinação das características reológicas é de grande importância em seu projeto, principalmente as características

da suspensão matriz-ligante, uma vez que é ela quem controla o comportamento de fluidez, envolvendo os agregados e determinando a trabalhabilidade do material [23].

Dessa forma, a determinação das características reológicas das suspensões contendo os diferentes ligantes por meio dos ensaios oscilatórios, mostra-se muito útil quanto à avaliação da influência de diversas variáveis (temperatura, tipos de aditivos e de matriz) no aumento da consistência das suspensões. Conseqüentemente, esse aumento refletirá no decréscimo da fluidez do concreto e, portanto, na sua trabalhabilidade.

Entretanto, embora o aumento de  $G'$  (atingindo um patamar próximo ao valor de  $10^6$  Pa) tenha indicado um aumento da sua consistência, nem sempre as suspensões possuíam rigidez suficiente para a desmoldagem (verificado empiricamente com uma espátula). Sendo assim, um ensaio adicional é necessário para indicar o tempo de desmoldagem.

#### Ensaio de força normal

A medida da força normal pode ser utilizada como indicativo da resistência à deformação de suspensões cerâmicas. Existem vários métodos para a realização dessa medida os quais geralmente utilizam as geometrias cone-placa ou placa-placa. Entretanto, um método inédito foi desenvolvido [13] no qual a ferramenta utilizada consiste em um indetador em forma de lâmina medindo-se a resistência do material a deformação axial imposta pela ferramenta, ou seja, é detectada a força normal gerada pela amostra em resposta a atuação de uma força exercida pela penetração da ferramenta. Para a realização das medidas de força normal é necessário que o equipamento possua bastante rigidez na direção axial, isto é, sua rigidez deve ser bem maior que a da ferramenta de medida e sua deformação na direção axial deve ser a menor possível para não influenciar os resultados. Os ensaios de força normal mostraram-se bastante efetivos na determinação do tempo de desmoldagem das suspensões. Através desses ensaios pode-se determinar em que momento as suspensões apresentaram a máxima resistência à deformação imposta. Na Fig. 7 são apresentadas as taxas de força normal em função do tempo total de ensaio para suspensões dos diferentes ligantes. Observa-se que em todos os casos a taxa de força normal aumenta com o tempo, indicando aumento da resistência à deformação da suspensão imposta pela ação do ligante, quando comparado a suspensão de A17NE. Para os diferentes ligantes, a ordem de consolidação das suspensões foi a mesma verificada quanto a trabalhabilidade, ou seja, o ligante Alphabond 300 promoveu a consolidação no menor tempo enquanto para o cimento CA14M o aumento da taxa de força normal foi o mais lento.

Verificou-se empiricamente por meio de testes de moldagem das diferentes suspensões, que o tempo no qual as suspensões apresentaram a máxima resistência, ou seja, atingiram valores constantes de taxa de força normal, os corpos apresentaram resistência suficiente para

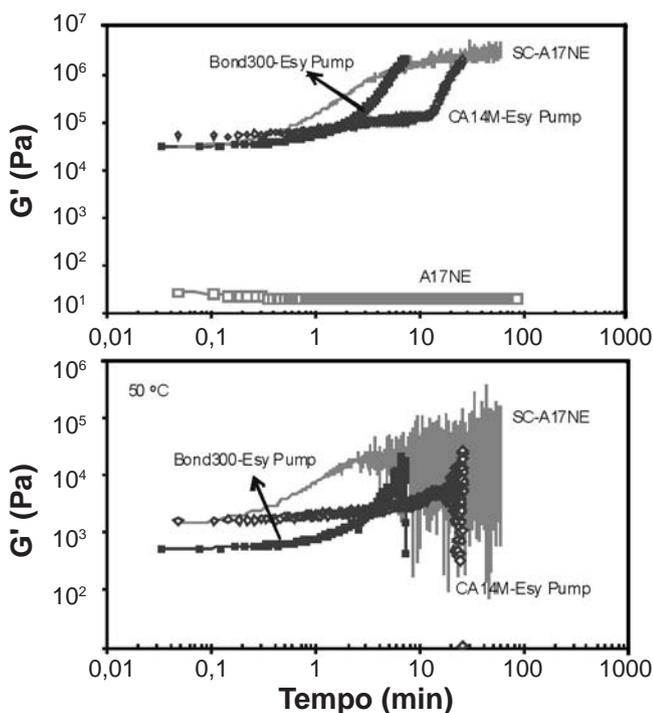


Figura 6: Módulos de armazenamento e perda ( $G'$ ,  $G''$ ) a 50 °C em função do tempo para suspensão de A17NE (50 vol% de sólidos), suspensões Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (26 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-silica coloidal (57 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3%-p de MgO.

[Figure 6: Storage and loss moduli ( $G'$ ,  $G''$ ) at 50 °C as a function of the time for A17NE suspension (50 vol% solids), suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 binders (26 vol% solids), and suspension of A17NE-colloidal silica (57 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3 wt%).]

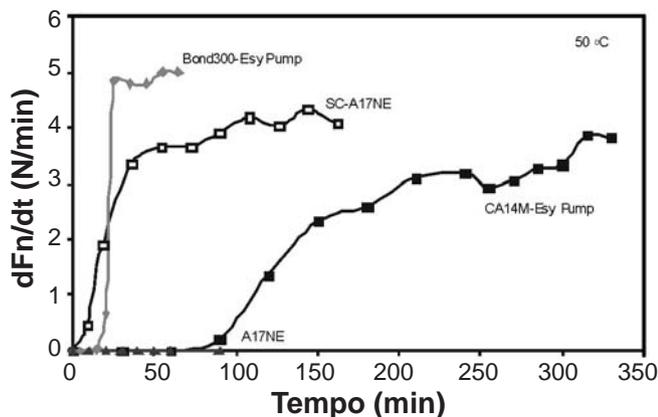


Figura 7: Taxa de força normal ( $dF_n/dt$ ) a 50 °C em função do tempo para suspensão de A17NE (50 vol% de sólidos), suspensões Esy Pump-CA14M e Esy-Alphabond 300 (26 vol% de sólidos), e suspensão de A17NE-silica coloidal (57 vol% de sólidos) contendo 1,9 mg/m<sup>2</sup> de FS10 e 0,3% -p de MgO.

[Figure 7: Normal force rate ( $dF_n/dt$ ) at 50 °C as a function of the time for A17NE suspension (50 vol% solids), suspensions of Esy Pump-CA14M and Esy-Alphabond 300 binders (26 vol% solids), and suspension of A17NE-colloidal silica (57 vol% solids) containing FS10 (1.9 mg/m<sup>2</sup>) and MgO (0.3wt%).]

a desmoldagem. Frente a esses fatos, pode-se determinar que os tempos verificados para atingir valores máximos de  $G'$  e da taxa de força normal podem ser relacionados aos tempos limite de moldagem (perda de trabalhabilidade) e desmoldagem (desenvolvimento de resistência mecânica) de suspensões, respectivamente. As técnicas de ensaio oscilatório e de força normal são, portanto, complementares no estudo do fenômeno de consolidação de suspensões.

Por fim, considerando o sistema CA14M-Esy Pump, o qual é possível ser avaliado por meio de todas as técnicas apresentadas neste trabalho, dois conjuntos de análises complementares podem ser estabelecidos. O primeiro deles envolve a avaliação do fenômeno de hidratação do ligante e das variáveis que o influencia por meio de medidas de condutividade e de temperatura. O aumento de temperatura indica o tempo no qual ocorre a hidratação (quantitativo) sendo que por meio de medidas de condutividade a informação é mais qualitativa por revelar em qual estágio do processo de hidratação um particular efeito é verificado [22]. Já o segundo conjunto envolve a avaliação quanto à consequência da hidratação do ligante por meio dos ensaios reológicos oscilatórios e de força normal. As informações obtidas podem ser usadas para prever o comportamento de concretos refratários quanto à perda de trabalhabilidade e ganho de resistência mecânica.

## CONCLUSÃO

As técnicas apresentadas neste trabalho, medidas de condutividade elétrica e temperatura, ensaios oscilatórios e de força normal, mostraram-se muito úteis para o estudo do processo de consolidação das suspensões cerâmicas. Por serem medidas mais simples e com menor consumo

de material, quando comparadas a medidas de fluidez e resistência mecânica realizadas diretamente em concretos refratários, possibilitam uma investigação sistemática sobre as variáveis, bem como a combinação delas, que podem influenciar o mecanismo de consolidação devido a atuação de diferentes agentes ligantes.

Por meio das medidas de condutividade elétrica pode-se monitorar a cinética de dissolução das fases anidras e a precipitação de hidratos numa suspensão contendo cimento. As reações de hidratação dos cimentos, bem como das aluminas hidratáveis, também podem ser adequadamente acompanhadas pela introdução de um termopar na pasta de ligante hidráulico medindo-se o aumento de temperatura. As medidas dos módulos de armazenamento ( $G'$ ) e de perda ( $G''$ ) são indicativas da ocorrência da consolidação das suspensões e podem ser utilizados na determinação do tempo limite para a moldagem, enquanto, as medidas de força normal apresentam uma estreita relação com a evolução da resistência mecânica dos corpos conformados podendo ser um indicativo do tempo mínimo necessário para a desmoldagem.

Sendo assim, as diferentes técnicas apresentadas permitem que determinadas condições experimentais sejam definidas previamente visando a adequação das propriedades macroscópicas do concreto refratário (trabalhabilidade e tempo de desmoldagem) com a sua aplicação.

## AGRADECIMENTOS

À Almais pelo fornecimento das matérias-primas e à FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- [1] I. R. Oliveira, A. R. Studart, R. G. Pileggi., V. C. Pandolfelli, "Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico", Fazenda Arte Editorial, S. Paulo (2000) 224 p.
- [2] T.A. Bier, N. E. Bunt, C. Parr, "Calcium aluminate bonded castables: their advantages and applications", Proc. The Latin-American Association of Refractory Manufacturers Meeting, Buenos Aires, ALAFAR (1996) 75-84.
- [3] M. V. Gerotto, A. R. Studart, R. G. Pileggi., V. C. Pandolfelli, "Zero-cement, high-alumina castables", Am. Ceram. Soc. Bull. **79**, 9 (2000) 75-83.
- [4] K. M. Parker, J. H. Shsrp, "Refractory calcium aluminate cements", Trans. J. Brit. Ceram. Soc. **81** (1982) 35-42.
- [5] C. M. George, "Aspects of calcium aluminate cement hydration", in Refractories Symp., The Am. Ceram. Soc., St. Louis (1994) 1-21.
- [6] J. R. Garcia, I. R. Oliveira, V. C. Pandolfelli, "Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores de pega do cimento de aluminato de cálcio", Cerâmica **53**, 325 (2007) 42-56.
- [7] W. Ma, P. W. Brown, "Mechanisms of reaction of hydratable aluminas", J. Am. Ceram. Soc. **82**, 2 (1999) 453-456.
- [8] Y. Hongo, "p-Alumina bonded castable refractories",

Taikabutsu Overseas **9**, 1 (1988) 35-38.

[9] R. K. Iler, "The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry", John Wiley & Sons, New York (1979) 359 p.

[10] R. D. dos Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Sol de sílica como agente ligante em suspensões cerâmicas", Cerâmica **52**, 322 (2006) 161-166.

[11] G. Schramm, "A practical approach to rheology and rheometry", 2<sup>nd</sup> Ed., Gebrueder Haake GmbH, Karlsruhe (1998) 291 p.

[12] C. Servais, "Rheological methods for multiphase materials", Int. Symp. Food Rheology and Structure 3, Zurich (2003) 137-141.

[13] R. D. dos Anjos, R. Salomão, V. C. Pandolfelli, "Novas técnicas de reometria aplicadas a suspensões cerâmicas", Cerâmica **51**, 315 (2005) 173-179.

[14] T. A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa, J. P. Bayoux, "The use of conductimetry to characterize the reactivity of calcium aluminate cements", Proc. Un. Int. Tech. Conf. Refractories, S. Paulo (1993) 705-716.

[15] D. Sorrentino, F. Sorrentino, M. George, "Mechanisms of hydration of calcium aluminate cements", Mater. Sci. Concrete IV, Ed. J. Skalny, S. Mindess, Am. Ceram. Soc., Weterville, Ohio (1995) 41-90.

[16] C. D. Parr, C. Alt, C. Wohrmeyer, E. Nonnet, "Calcium

aluminate cement hydration and its influence on the placing and high temperature properties of reduced cement castable systems", Proc. 39<sup>th</sup> Ann. Symp. Refractories, St. Louis, USA (April 9-10, 2003).

[17] C. Alt, L. Wong, C. Parr, "Measuring castable rheology by exothermic profile", Refractories Appl. News **8**, 2 (2003) 15-18.

[18] W. Mista, J. Wrzyszczyk, "Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite", Thermochemica Acta **331** (1999) 67-72.

[19] J. Nijman, "Introduction to normal stress", Cat. Thermo Haake, 16 p.

[20] G. W. S. Blair, "Elementary rheology", Academic Press Inc., London (1969) 158 p.

[21] J. A. Lewis, "Colloidal processing of ceramics", J. Am. Ceram. Soc. **83**, 10 (2000) 2341-2359.

[22] I. R. Oliveira, J. R. Garcia, V. C. Pandolfelli, "Influência de aditivos dispersantes e/ou acelerador na hidratação de cimento e cimento-matriz", Cerâmica **52**, 323 (2006) 184-193.

[23] C. Parr, C. Wohrmeyer, B. Valdelievre, A. Namba, "Effect of formulation parameters upon the strength development of calcium aluminate cement containing castables", J. Tech. Assoc. Refractories **23**, 4 (2003) 231-238.

(Rec. 30/01/2006, Ac. 26/05/2006)