

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

**ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND COM
TRATAMENTO TÉRMICO POR MEIO DE SEGMENTAÇÃO DE IMAGENS E
ENSAIO DE ULTRA-MICRODUREZA**

Dayana Cristina Silva Garcia
Orientador: Prof. Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte
Janeiro/2015

Dayana Cristina Silva Garcia

ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND COM
TRATAMENTO TÉRMICO POR MEIO DE SEGMENTAÇÃO DE IMAGENS E
ENSAIO DE ULTRA-MICRODUREZA

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

Orientador: Prof. Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2015

Dayana Cristina Silva Garcia

**"ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE PASTA DE CIMENTO PORTLAND
COM TRATAMENTO TÉRMICO POR MEIO DE SEGMENTAÇÃO DE IMAGENS
E ENSAIO DE ULTRA-MICRODUREZA"**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais

Belo Horizonte, 08 de janeiro de 2015

Prof. Paulo Roberto Pereira Andery
Coordenador do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Roberto Braga Figueiredo
Orientador - (UFMG/DEMC)

Prof^a. Dr^a. Maria Teresa Paulino Aguilár
(UFMG/DEMC)

Prof^a. Dr^a. Marlova Piva Kulakowski
(UNISINOS/PPG em Engenharia Civil)

Dedico este trabalho à minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela ajuda e por estar sempre perto de mim, nunca me desamparando e me deixando sozinha.

Ao professor Roberto Braga Figueiredo por ter acreditado em mim, acreditado que eu era capaz de fazer o mestrado, por ter aceitado ser meu orientador. Por ter me orientado com muita dedicação, paciência, sugestões, competência e presença constante durante todo o processo de execução do trabalho.

À Prof^a. Maria Teresa Paulino Aguilari pelo incentivo e ajuda.

A minha família pelo apoio, orações, incentivo, compreensão e por me permitirem ser a pessoa que sou hoje.

À Marcela e à Raquel pela ajuda.

Aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG.

À Andréia, pela realização das difrações de raios X.

Ao Augusto por permitir a realização das imagens no microscópio eletrônico de varredura do Cefet-MG.

E a todas as pessoas que de alguma forma ou de outra contribuíram durante a minha formação.

Muito obrigada!

RESUMO

A compreensão dos mecanismos de hidratação do cimento Portland, a influência das adições e do tratamento térmico na formação dos compostos hidratados é de real importância para o entendimento do comportamento da estrutura dos materiais cimentícios. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tratamento térmico, nas pastas de cimento Portland com baixo fator água/aglomerante, na microestrutura e microdureza. As amostras foram moldadas com cimento Portland tipo CPV, fator água/aglomerante de 0,20 e 0,40 e teores de sílica ativa variando de 5% a 25%. Após um dia de cura, os corpos de prova sofreram tratamento térmico, por 24 horas, nas temperaturas de 100°C, 200°C ou 300°C e foram resfriadas por mais 24 horas. Foram realizados microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, ensaio de ultra-microdureza e difração de raios X. O tratamento térmico, em pastas de cimento acelerou as reações pozolânicas e as reações de hidratação do cimento Portland. Além do mais, a microdureza aumentou com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foi observada a aglomeração da sílica ativa em todas as amostras e isto prejudicou as reações pozolânicas. Além disso, as pastas de cimento não apresentaram modificações visíveis de sua microestrutura devido ao tratamento térmico e nem a presença de cristais de xonotlitas.

Palavras chaves: Tratamento térmico, pasta de cimento, análise de imagens, ultra-microdureza, sílica ativa.

ABSTRACT

The knowledge of Portland cement hydration, the influence of mineral admixtures and the heat treatment in hydrated products formation is very important to the understand of the properties and of the microstructure of cementitious materials. The aim of this work was to analyze the influence of heat treatment on the properties of the Portland cement pastes made with low water/binder ratio through image analyses and ultra-microhardness test. The samples were prepared with Ordinary Portland Cement (CPV), water/binder ratio of 0,20 and 0,40 and 5%, 10%, 15%, 20% and 25% wt. silica fume. The specimens were cast at room temperature, and after a day, they were placed in a furnace for 24 hours, at 100°C, 200°C or 300°C. Scanning electronic microscopy, optical microscopy, ultra-microhardness test and X ray diffraction were realized. The heat treatment increased the speed of pozzolanic reactions and the hydration of the Portland cement pastes prepared with low water/binder ratio. Moreover, the greatest values of microhardness were finding in high temperatures. Silica fume particles were agglomerated damaging the pozzolanic reaction. Furthermore, the microstructure of Portland cement did not present changes due to the heat treatment and xonotlite crystals were not formatted.

Key-words: Heat treatment, cement pastes, image analyses, ultra-microhardness test, silica fume.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 Cimento Portland	4
3.1.1 Composição química.....	5
3.1.2 Hidratação do cimento Portland.....	9
3.1.3 Influência da porosidade na resistência mecânica.....	14
3.1.4 Materiais cimentícios suplementares	15
3.2 Concreto de pós reativos	18
3.3.1 Influência do tratamento térmico.....	18
3.3 Técnicas de análises da microestrutura de pasta de cimento.....	28
3.2.1 Difração de Raios X	28
3.2.2 Microscopia eletrônica de varreduras	30
3.2.3 Segmentação de Imagem	34
3.2.4 Microdureza	37
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 Materiais.....	41
4.2 Métodos	42
4.2.1 Confeção dos corpos de provas.....	43

4.2.2	Microscopia.....	46
4.2.3	Microdureza	50
4.2.4	Difração de raios X.....	51
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
5.1	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura	52
5.2	Caracterização por microscopia ótica	62
5.3	Ultra-microdureza da fase hidratada	65
5.4	Ultra-microdureza das diferentes fases.....	70
5.5	Difração de raios X.....	73
6.	CONCLUSÕES	75
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Evolução da resistência à compressão devido a cada fase do cimento	7
Figura 3.2 – Taxa de hidratação dos compostos do cimento	8
Figura 3.3 – Evolução das fases hidratadas na pasta de cimento em função do tempo	13
Figura 3.4 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland	14
Figura 3.5 – Microestrutura de pasta de cimento	17
Figura 3.6 – Curva tensão-deformação para RPC 200 RPC 800 sobre compressão uniaxial.	20
Figura 3.7 – Influência do tipo de cura na resistência à compressão do CPR.	20
Figura 3.8 – Resistência à compressão para diferentes temperaturas e tempo de duração	21
Figura 3.9 – Diferentes microestruturas desenvolvidas com diferenças no tratamento térmico	22
Figura 3.10 – Espectro de difração de raios X para as amostras de RPC.	23
Figura 3.11 – Termogravimetria da amostra D	23
Figura 3.12 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 100°C	24
Figura 3.13 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 150°C	25
Figura 3.14 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 200°C	25

Figura 3.15 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 250°C	26
Figura 3.16 – Porcentagem do Q ⁰ até Q ⁴ submetidas a diferentes temperaturas.	27
Figura 3.17 – Porcentagem do Q ⁰ até Q ⁴ submetidas a diferentes tempos de duração.	28
Figura 3.18 – Determinação das fases hidratadas utilizando a difração de raios X	30
Figura 3.19 – Imagem gerada por BSE do clínquer	32
Figura 3.20 – Imagens geradas por BSE de uma pasta de cimento	33
Figura 3.21 – Microestrutura de pasta de cimento com adição de sílica ativa	34
Figura 3.22 – Histograma em escala de cinza e suas respectivas linhas de divisão	35
Figura 3.23 – Histograma de imagem típico das pastas de cimento.....	36
Figura 3.24 – Histograma em escala de cinza para amostras com 15 KV e 20KV	37
Figura 3.25 – Imagem (a) obtida no MEV e mapas de (b) módulo de elasticidade e (c) dureza	38
Figura 4.1 – (a) Curva Granulométrica e (b) difração de raios X da SA e do cimento Portland	42
Figura 4.2 – Metodologia adotada.....	42
Figura 4.3 – Misturador Mecânico.....	44
Figura 4.4 – Forno tipo mufla utilizado para o tratamento térmico	44
Figura 4.5 – Regime de temperatura	44
Figura 4.6 – Corpo de prova cortado para o tratamento térmico	45

Figura 4.7 – Equipamento utilizado para corte.....	46
Figura 4.8 – Modelo esquemático da análise de imagens obtidas no MEV	47
Figura 4.9 – Linhas de divisão de cada uma das regiões para realizar a segmentação das imagens	48
Figura 4.10 – Modelo esquemático da análise de imagens obtidas no microscópio ótico	48
Figura 4.11 – Marcas para a identificação da mesma região no MEV e no microscópio ótico	49
Figura 4.12 – Imagem editada para a análise da região localizada no interior das quatro marcas	49
Figura 4.13 – Equipamento de ultra-microdureza	50
Figura 5.1 – Pasta de cimento com fator água/aglomerante de 0,2:.....	53
Figura 5.2 – Pasta de cimento com fator água/aglomerante de 0,2:.....	53
Figura 5.3 – Segmentação de imagens:	54
Figura 5.4 – Diferenciação da alita e belita	55
Figura 5.5 – Pasta de cimento com tratamento térmico a 100°C (a) sem adição de sílica ativa e (b) com 10% sílica ativa	56
Figura 5.6 – Amostra com fator água/aglomerante de 0,40, 20% de SA e a 300°C:	57
Figura 5.7 – Histograma em escala de cinza e a divisão das regiões para a segmentação da amostra confeccionada com 10% de sílica ativa e tratamento térmico a 100°C	58
Figura 5.8 – Segmentação de imagens da amostra com 15% de sílica ativa:	58
Figura 5.9 – MEV e segmentação de imagens das pasta de cimento	60
Figura 5.10 – MEV e segmentação de imagens das pasta de cimento	61

Figura 5.11 – Comparação da mesma região das pasta de cimento	62
Figura 5.12 – Superfície da pastas de cimento com adição de 10% de sílica ativa	63
Figura 5.13 – Imagens geradas em microscópio ótico das amostras com diferentes teores de sílica ativa e diferentes temperaturas de tratamento térmico	64
Figura 5.14 – Gráfico força/profundidade da amostra com fator água/aglomerante de 0,2	66
Figura 5.15 – Gráfico força/profundidade da amostra com fator água/aglomerante de 0,4	67
Figura 5.16 – Dureza média em função da temperatura de tratamento térmico ...	69
Figura 5.17 – Indentações na amostra com tratamento térmico a 300°C e sem sílica ativa	71
Figura 5.18 – Indentações na amostra com tratamento térmico a 300°C e com 20% de sílica ativa	72
Figura 5.19 – Difração de raios X para amostras com tratamento térmico	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Componentes do cimento Portland.	6
Tabela 3.2 – Compostos do clínquer e suas respectivas abreviações.....	6
Tabela 3.3 – Características de hidratação dos constituintes do cimento Portland	12
Tabela 3.4 – Características do RPC 200 e RPC 800	19
Tabela 3.5 – Composição das amostras de cimento de pós reativos	22
Tabela 3.6 – Módulo de Elasticidade e dureza dos constituintes puros do Cimento	39
Tabela 3.7 – Módulo de Elasticidade dos constituintes do cimento Portland hidratado	39
Tabela 3.8 – Módulo de Elasticidade e dureza	40
Tabela 4.1 – Composição química do cimento Portland.....	41
Tabela 5.1 – Média da dureza (kgf/mm ²)	68
Tabela 5.2 – Microdureza (kgf/mm ²) em função da temperatura e da quantidade de sílica ativa	68
Tabela 5.3 – Dureza de cada indentação da Figura 5.17	71
Tabela 5.4 – Dureza de cada indentação da Figura 5.18	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
BSE – *Backscattered electron*
Cefet – Centro Federal de Educação e Tecnológica de Minas Gerais
CPI – Cimento Portland Comum
CPR – Concreto de pós reativos
DEMC – Departamento de Engenharia de Materiais e Construção
XRD – Difração de raios X
 d – Distância interplanar
SE – Elétrons secundários
BSE – Elétrons retroespalhados
EDS – *Energy dispersive spectroscopy*
GPa – Gigapascal
ICDD – *International Center for Diffraction Data*
MEV – Microscópio Eletrônico de Varredura
 n – Número inteiro
RPC – Reactive Powder Concrete
rpm – Rotações por minuto
SEM – *Scanning electron microscopy*
SE – *Secondary electrons*
UFMG – Universidade Federal de Minas Gerais
WDS – *Wavelength dispersive spectroscopy*

LISTA DE SÍMBOLOS

H – Água

H₂O – Água

C₃A – Aluminato tricálcico

Θ – Ângulo de difração

Ca – Cálcio

μ – Comprimento de onda dos raios X incidente

CO₂ – Dióxido de carbono

S – Dióxido de silício

SiO₂ – Dióxido de silício

T – Dióxido de titânio

TiO₂ – Dióxido de titânio

H – Dureza

C₆A \bar{S} ₃H₃₂ – Etringita

f a/c – Fator água/cimento

C₄AF – Ferroaluminato tetracálcico

Ca(OH)₂ – Hidróxido de cálcio

CH – Hidróxido de cálcio

C₃AH₆ – Katoite

μm – Micrômetro

E – Módulo de Elasticidade

C₄A \bar{S} H₁₂ – Monosulfato

SiO₄⁻⁴ – Ortosilicato

A – Óxido de alumínio

Al₂O₃ – Óxido de alumínio

C – Óxido de cálcio

CaO – Óxido de cálcio

F – Óxido Férrico

Fe₂O₃ – Óxido Férrico

M – Óxido de magnésio

MgO – Óxido de magnésio
Mn₂O₃ – Óxido de magnésio (III)
N – Óxido de sódio
Na₂O – Óxido de sódio
K – Óxido de potássio
K₂O – Óxido de potássio
 \bar{S} – Óxido sulfúrico
SO₃ – Óxido sulfúrico
O – Oxigênio
P – Porosidade;
 P_{CR} – Porosidade com resistência igual a zero;
pH – Potencial hidrogeniônico
C/S – Relação carbono silício
 σ_0 – Resistência à compressão com porosidade igual a zero
C₂S – Silicato dicálcico
C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
Ca₃SiO₅ – Silicato tricálcico
C₃S – Silicato tricálcico
Si – Silício
Ca₅Si₆O₁₆(OH).5H₂O – Tobermorita

1. INTRODUÇÃO

Hoje em dia é notável a necessidade do desenvolvimento de novos materiais, tecnologias e processos produtivos para suprir as falhas dos já existentes e isto não seria diferente no concreto, segundo produto mais consumido no mundo (METHA e MONTEIRO, 2013). O principal constituinte e responsável pelas características do concreto é o cimento Portland. Sendo assim, nesta área foram desenvolvidos vários métodos para a obtenção de melhores propriedades de pastas de cimento, sendo o processo mais comum à redução da quantidade de água da mistura.

A diminuição da relação água/cimento possibilita a redução da porosidade promovendo o aumento da resistência mecânica e da durabilidade. Contudo, existem outros métodos para melhorar as propriedades da matriz cimentícia. Um processo que vem sendo empregado ultimamente é a utilização do tratamento térmico em concreto de pós reativos.

O tratamento térmico é uma técnica que vem sendo empregada nos concretos de pós reativos, que é um tipo especial de concreto cujas propriedades são melhoradas por meio da modificação da microestrutura. O concreto de pós reativos é moldado com baixo teor água/cimento, materiais pulverulentos (sem adição de agregado graúdo), adição de sílica ativa, tratamento térmico e aplicação de pressão (YAZICI, *et al.*, 2009).

O tratamento térmico proporciona várias vantagens para o concreto de pós reativos. As reações pozolânicas são aceleradas e além do mais, temperaturas elevadas diminuem a quantidade de água livre das pastas, aumentando a durabilidade do concreto. Além disso, em temperaturas superiores a 250°C, o silicato de cálcio hidratado começa a se cristalizar em xonotlita, que é um dos fatores responsáveis pelo aumento da resistência mecânica deste tipo de

concreto (CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995) (OERTEL, HUTTER, *et al.*, 2013).

Sabe-se que as características da microestrutura interferem nas propriedades dos concretos, existindo uma inter-relação entre elas. Então, a compreensão dos mecanismos de hidratação do cimento, a influência das adições e do tratamento térmico na formação dos compostos hidratados é de real importância para o entendimento do comportamento da estrutura dos materiais cimentícios, tanto ao nível microscópico, quanto ao nível macroscópico.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência do tratamento térmico na microestrutura de pastas de cimento com baixo fator água/cimento e com adição de sílica ativa.

2.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos são:

- Avaliar a influência do tratamento térmico nas características das pastas de cimento;
- Avaliar a influência do teor de sílica ativa na microestrutura e microdureza das pastas de cimento;
- Verificar a transformação do C-S-H em cristais de xonotiltas devido ao tratamento térmico;
- Analisar a influência da temperatura de tratamento térmico na microdureza de pastas de cimento;
- Relacionar as características avaliadas por técnicas de análise de imagens e microdureza das pastas de cimento.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir será apresentada a fundamentação teórica que serviu como base para as discussões dos resultados do presente trabalho. O enfoque principal foi o cimento Portland e a influência do tratamento térmico em suas propriedades. Por se tratar de um estudo voltado para as microanálises serão apresentados alguns tópicos a respeito da microdureza, microscopia e difração de raios X, assim como trabalhos realizados em cada área e que foram relevantes para o desenvolvimento da pesquisa.

3.1 Cimento Portland

A palavra cimento vem do latim *Caementu* e significa lascas e pó de pedra (ABCP, 2013). A utilização de materiais cimentícios não é uma exclusividade das civilizações atuais, entretanto, é difícil determinar com precisão as primeiras construções que adotaram este tipo de material. Os assírios e babilônios faziam uso de argamassas provenientes da mistura de argilas não calcinadas com fibras vegetais; os egípcios empregaram uma mistura de compostos de gesso e areia para a construção das pirâmides; as civilizações grega e romana usavam solos de origem vulcânica das proximidades da cidade italiana de *Pozzuoli* (HEWLETT, 2003).

Em 1796, o inglês James Parker patenteou o cimento natural produzido a partir de rochas calcárias com argila. Em 1813, resultados similares também foram obtidos pelo francês Vicat (MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2002). Entretanto, foi apenas em 1824 que foi desenvolvido o cimento Portland, material que após ser calcinado, misturado com água e curado apresentava dureza similar ao das rochas utilizadas nas construções daquela época (ABCP, 2013). O nome Portland foi patenteado pelo inglês Joseph Aspdin e recebe esta definição devido à

semelhança com as rochas da ilha de Portland, localizada na província de *Dorset*, na Inglaterra (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1986).

O cimento Portland pode ser definido como um material pulverulento, rico em sílica e cal e que apresenta propriedades aglutinantes. Ao ser misturado com a água, forma uma pasta com consistência plástica, reage quimicamente, endurece e adquire resistência mecânica (SCANDIUZZI e ANDRIOLO, 1986). É produzido através do aquecimento da mistura de rochas calcárias com argilas em temperaturas de aproximadamente 1450°C, onde acontece então, a fusão parcial dos constituintes, formando o clínquer. Este será resfriado, moído e misturado com pequena quantidade de sulfato de cálcio, para o controle do tempo de pega (ABNT NBR 5732, 1991; TAYLOR, 1997).

3.1.1 Composição química

A matéria prima utilizada para a confecção do cimento Portland é composta basicamente por calcário, sílica, alumina e ferro. Assim, a composição típica do clínquer, em óxidos, é representada por aproximadamente: 67% de CaO, 22% de SiO₂, 5% de Al₂O₃, 3% de Fe₂O₃ e 3% de outros componentes (TAYLOR, 1997). Esta outra parcela é representada por MgO, TiO₂, Mn₂O₃, K₂O e Na₂O, sendo os dois últimos conhecidos como os álcalis do cimento (METHA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE e BROOKS, 2013).

A nomenclatura da química do cimento é diferente da química convencional, sendo geralmente expressa em termos de óxidos. Assim, o silicato tricálcico, Ca₃SiO₅, é escrito como 3CaO.SiO₂. Por questões de simplificação, ela também utiliza abreviações, sendo que cada óxido é expresso por uma letra em maiúsculo, conforme esquematizado na Tabela 3.1 (METHA e MONTEIRO, 2013).

Tabela 3.1 – Componentes do cimento Portland.
Adaptado (TAYLOR, 1997; METHA e MONTEIRO, 2013)

Óxido	Abreviação
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
MgO	M
SO ₃	S̄
H ₂ O	H
K ₂ O	K
Na ₂ O	N
TiO ₂	T

O clínquer é formado por vários compostos e os principais responsáveis pelo endurecimento e propriedades das pastas de cimento estão na Tabela 3.2, juntamente com suas respectivas abreviações. Entretanto, a composição química dos constituintes do cimento não é exatamente aquela expressa pelas fórmulas C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF, uma vez que existem alguns óxidos secundários na solução sólida oriundos da alteração da estrutura e composição química durante o processo de fabricação. Isto acontece como consequência das altas temperaturas que permitem a formação de solução sólida entre os átomos de soluto e os hospedeiros. Entretanto, pequenas quantidades de impurezas não interferem significativamente na reatividade de hidratação e nem na natureza cristalográfica do composto (METHA e MONTEIRO, 2013). Assim sendo, o clínquer Portland é formado essencialmente por quatro fases principais que são: alita, belita, celita e ferrita, que corresponde às formas impuras do C₃S, C₂S, C₃A e C₄AF, respectivamente. Outras fases também estão presentes, como o óxido de cálcio e os sulfatos alcalinos, mas em pequenas quantidades (TAYLOR, 1997).

Tabela 3.2 – Compostos do clínquer e suas respectivas abreviações.
Adaptado (METHA e MONTEIRO, 2013)

Compostos	Nome	Abreviação	Fase impura
3CaO . SiO ₂	Silicato tricálcico	C ₃ S	Alita
2CaO . SiO ₂	Silicato dicálcico	C ₂ S	Belita
3CaO . Al ₂ O ₃	Aluminato tricálcico	C ₃ A	Celita
4CaO .Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃	Ferroaluminato tetracálcico	C ₄ AF	Ferrita

O conhecimento da composição química do cimento, assim como a influência de cada constituinte é de grande importância, pois possibilita a compreensão dos mecanismos envolvidos no desenvolvimento das propriedades. Desta forma, podem ser utilizadas técnicas para a modificação da composição química, visando à obtenção de características desejáveis. A seguir serão descritas as principais fases do cimento Portland e a sua importância nas propriedades das pastas de cimento.

Silicatos de cálcio

Os silicatos de cálcio são os mais abundantes no clínquer Portland e são provenientes das etapas finais do processo de clínquerização, sendo caracterizados por apresentarem cristais bem formados (TAYLOR, 1997). São os principais responsáveis pelas características e resistência mecânica do cimento hidratado, conforme pode ser observado na Figura 3.1, que mostra a contribuição das fases puras do cimento na resistência à compressão das pastas (NEVILLE e BROOKS, 2013).

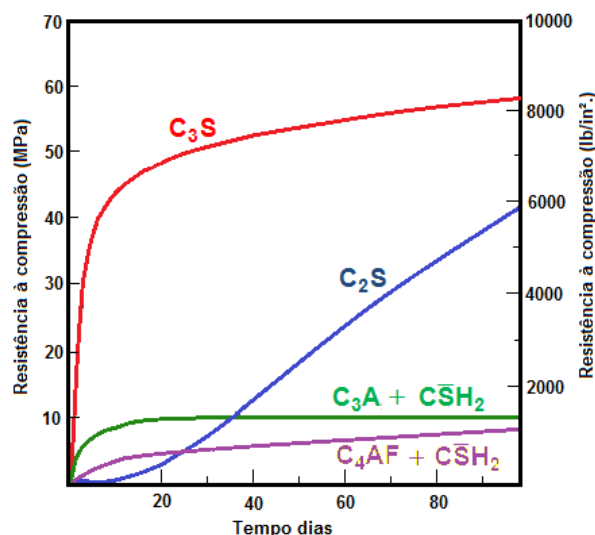


Figura 3.1 – Evolução da resistência à compressão devido a cada fase do cimento (MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2002)

O silicato tricálcico (C₃S) é o composto encontrado em maior quantidade no cimento, variando entre 50% a 70% em volume, sendo fundamental para o endurecimento e resistência mecânica nas primeiras idades. Os seus cristais são

tabulares e idiomórficos. A sua fase impura, a alita apresenta três formas polimórficas (triclínica, monoclínica e trigonal) que apresentam estruturas formadas a partir de pequenas modificações da estrutura do C_3S , composta por tetraedros de SiO_4^{-4} , íons cálcio e íons oxigênio (HEWLETT, 2003).

O silicato dicálcico (C_2S), como forma impura a belita, constitui aproximadamente 15% a 30% em volume do cimento Portland. Os seus cristais são arredondados e idiomórficos e possuem várias lamelas com orientações distintas. Embora gere produtos similares ao da hidratação da alita, suas reações são mais lentas, contribuindo para a resistência mecânica em idades avançadas. Esta menor reatividade pode ser atribuída aos vazios intersticiais que são menores na belita (TAYLOR, 1997).

Aluminatos

Os aluminatos de cálcio (C_3A), como fase impura a celita, representam cerca de 5 a 10% do volume do clínquer. Assim como nos silicatos, apresentam impurezas como magnésio, sódio, potássio e sílica. Suas estruturas exibem grandes quantidades de vazios que são os responsáveis pela elevada reatividade do C_3A . Por serem considerados os constituintes mais reativos são os principais responsáveis pela pega do cimento (Figura 3.2)(KIHARA e CENTURIONE, 2005).

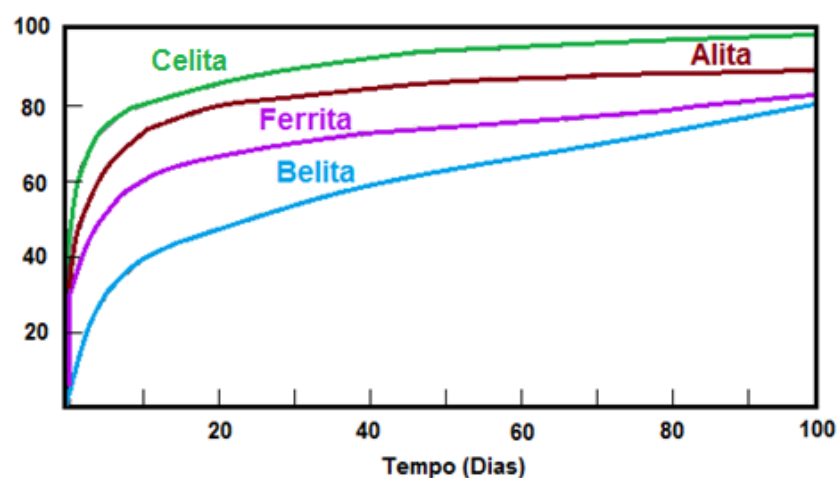


Figura 3.2 – Taxa de hidratação dos compostos do cimento (MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2002)

O ferroaluminato de cálcio (C_4AF) representa cerca de 5 a 15% da massa do clínquer e tem papel fundamental na resistência ao ataque químico, principalmente aos sulfatos. A sua taxa de reatividade é variável, mas de maneira geral, é mais rápida inicialmente e diminui com o tempo (TAYLOR, 1997).

3.1.2 Hidratação do cimento Portland

Quando o cimento Portland é misturado com água, os seus constituintes sofrerão uma série de reações químicas que permitirão o desenvolvimento das propriedades do cimento endurecido (BULLARD, *et al.*, 2011). De acordo com Taylor (1997), a palavra hidratação, na química do cimento, significa as mudanças ocorridas quando o cimento anidro é misturado com água, formando outros compostos. É claro que estas reações são mais complexas do que a simples transformação de partículas anidras em hidratadas. Além do mais, segundo Metha e Monteiro (2013), existem vários fatores que afetam a reatividade do cimento Portland, como a forma, tamanho e estrutura cristalina de suas partículas. Isto explica porque os compostos com a mesma composição química apresentam reatividades distintas.

O mecanismo de hidratação pode acontecer tanto por fenômeno químico como físico. O primeiro processo é o químico, caracterizado pela hidratação das partículas do clínquer, seguido pelo processo físico de cristalização e entrelaçamento das fibras capilares (PAULON, 2005).

De acordo com Bullard *et al.* (2011), a hidratação do cimento envolve várias reações químicas, que acontecem com cinética diferentes devido a natureza e ao estado do sistema no momento da hidratação. Essas reações são: dissolução/dissociação, nucleação, crescimento, difusão, complexação e adsorção.

O mecanismo, conhecido como topoquímico ou hidratação no estado sólido, é caracterizado pelas reações que acontecem na superfície das partículas anidras, sem que haja a formação de solução. O mecanismo de dissolução-precipitação acontece, com maior frequência, nos estágios iniciais da hidratação, sendo que o topoquímico será predominante quando acontecer a redução da mobilidade iônica, podendo neste caso acontecer reações de hidratação no estado sólido, por meio da difusão (METHA e MONTEIRO, 2013).

Por ser um processo extremamente complexo, a reação de hidratação do cimento geralmente é explicada em termos de hidratação individual dos compostos do clínquer. Contudo, este processo não é tão simples assim, sendo simplificado para uma melhor compreensão do assunto. A seguir serão descritos este processo dos compostos isolados.

Hidratação dos aluminatos e ferroaluminatos

A reação entre o C₃A com água é instantânea e libera uma grande quantidade de calor de hidratação. Segundo Neville e Brooks (2013), a reação do aluminato tricálcico pode ser simplificada pela Equação 3.1. No entanto, a simples reação entre a água e o C₃A não é uma característica muito desejável, já que neste caso a pega do cimento irá acontecer quase que imediatamente, inviabilizando a utilização do cimento em várias obras de engenharia. Para contornar esta questão, o sulfato de cálcio é adicionado, retardando a reação e controlando o tempo de pega (Equação 3.2). É por isto que as reações do C₃A são sempre tratadas em conjunto com a gipsita (METHA e MONTEIRO, 2013).



Os produtos formados pela hidratação do C_3A dependerão da quantidade de aluminato e de íons sulfatados da solução, podendo formar trissulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita - $C_6A\bar{S}_3H_{32}$) ou monossulfato ($C_4A\bar{S}H_{12}$). A etringita é o primeiro produto resultante, sendo consequência do elevador teor sulfato/aluminato nas primeiras horas (Equação 3.2). Ela é responsável pelo desenvolvimento da resistência inicial e perda de resistência plástica do cimento (BULLARD *et al.*, 2011).

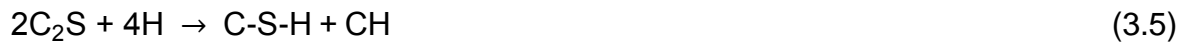
A formação da etringita acontece em camadas ao redor do C_3A , criando uma barreira para a sua hidratação. Esta barreira será rompida durante a conversão da etringita em monossulfato, permitindo novamente que aconteçam reações entre o C_3A e água (MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2002). A Equação 3.3 apresenta esta conversão.



A hidratação do ferroaluminato é similar a do C_3A , entretanto as suas reações são mais lentas e liberam menor quantidade de calor de hidratação. No entanto, sua reatividade cresce com o aumento do teor de alumina (KIHARA e CENTURIONE, 2005).

Hidratação das fases silicato de cálcio

De acordo com Neville e Brooks (2013) os principais produtos da hidratação dos silicatos de cálcio são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). As reações de hidratação aproximadas da alita e da belita são apresentadas nas Equações 3.4 e 3.5, respectivamente. É possível observar que a quantidade de água necessária para a reação dos dois compostos é praticamente a mesma, contudo, a quantidade de CH formado é praticamente o dobro nas reações do C_3S .



O principal produto de hidratação dos silicatos, o C-S-H, apresenta composição variável, pois depende da relação cálcio/silício (C/S), cujo valor geralmente está entre 1,5 e 2,0. A sua morfologia é praticamente indistinguível, variando entre fibras pouco cristalinas até reticulado cristalino. Por representar cerca de 50% a 60% do volume total de sólidos no cimento hidratado, é o principal responsável pelas características da matriz cimentícia (TAYLOR, 1997).

Os produtos das reações de hidratação da alita e belita são similares. Levando em consideração que o CH não contribui para a resistência mecânica da pasta de cimento, além de solubilizar facilmente e prejudicar a durabilidade, o cimento que apresentar maior quantidade de C₂S será mais durável e com resistência mecânica final maior (NEVILLE, 1997).

O hidróxido de cálcio, também denominado por portlandita, é o principal responsável pela manutenção do pH alcalino das pastas de cimento. São responsáveis pela composição de 20% a 25% do volume da pasta hidratada. Diferentemente do C-S-H, forma grão grandes e cristalinos (METHA e MONTEIRO, 2013). As características de hidratação de cada uma das fases isoladas do clínquer podem ser resumidas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características de hidratação dos constituintes do cimento Portland
(MINDESS, YOUNG e DARWIN, 2002)

Fase	Taxa de reação	Quantidade de calor liberada	Contribuição para a resistência da pasta de cimento
C ₃ S	Moderada	Moderada	Alta
C ₂ S	Baixa	Baixa	Primeiras idades baixa e em idades avançadas alta
C ₃ A+C ₃ S̄H ₂	Rápida	Muito alta	Baixa
C ₄ AF+C ₃ S̄H ₂	Moderada	Moderada	Baixa

Como o cimento Portland é um material extremamente heterogêneo, o processo de hidratação das fases do clínquer acontece simultaneamente, mas com velocidades distintas. Assim, este processo não é linear ao longo tempo. A seguir serão descritos a evolução das fases de hidratação do cimento com o passar do tempo.

Evolução das fases de hidratação do cimento Portland

A Figura 3.3 mostra a evolução das fases hidratadas, enquanto que a Figura 3.4 apresenta o desenvolvimento da microestrutura em função do tempo de hidratação. A porosidade diminui com o passar do tempo devido o preenchimento dos espaços vazios por compostos hidratados. Nos primeiros minutos de hidratação, as fases aluminatos reagem com o sulfato de cálcio proporcionando a nucleação e crescimento de grãos de etringita e simultaneamente surge uma fina camada de gel de C-S-H, devido à reação dos silicatos. Entre o período de 3 a 24 horas, aproximadamente 30% dos silicatos reagem e formam CH e C-S-H e em aproximadamente 18 horas, a etringita se apresentará em forma de longas agulhas. Passado de um a três dias, o C_3A reage com a etringita e forma monossulfato (BISHOP, BOTT e BARRON, 2003; KIHARA e CENTURIONE, 2005).

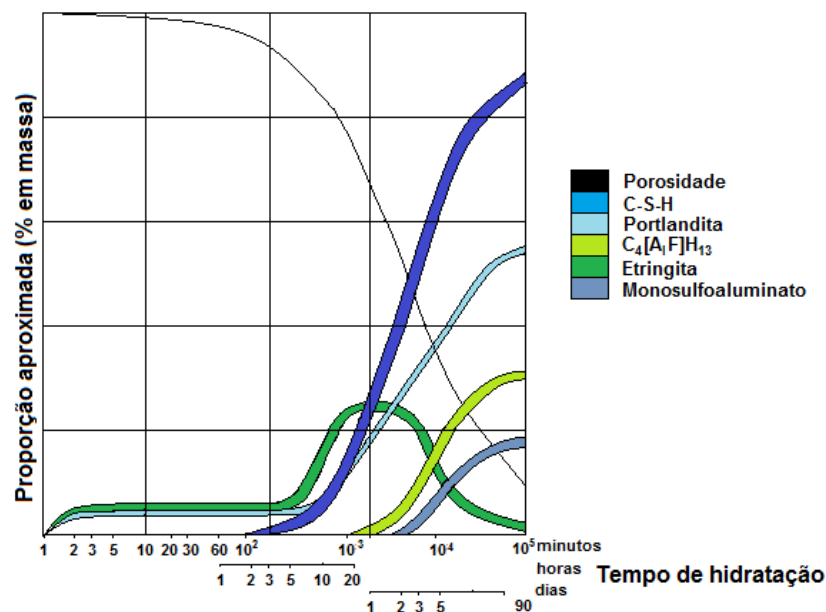


Figura 3.3 – Evolução das fases hidratadas na pasta de cimento em função do tempo. Adaptado (ZAMPIERE, 1989)

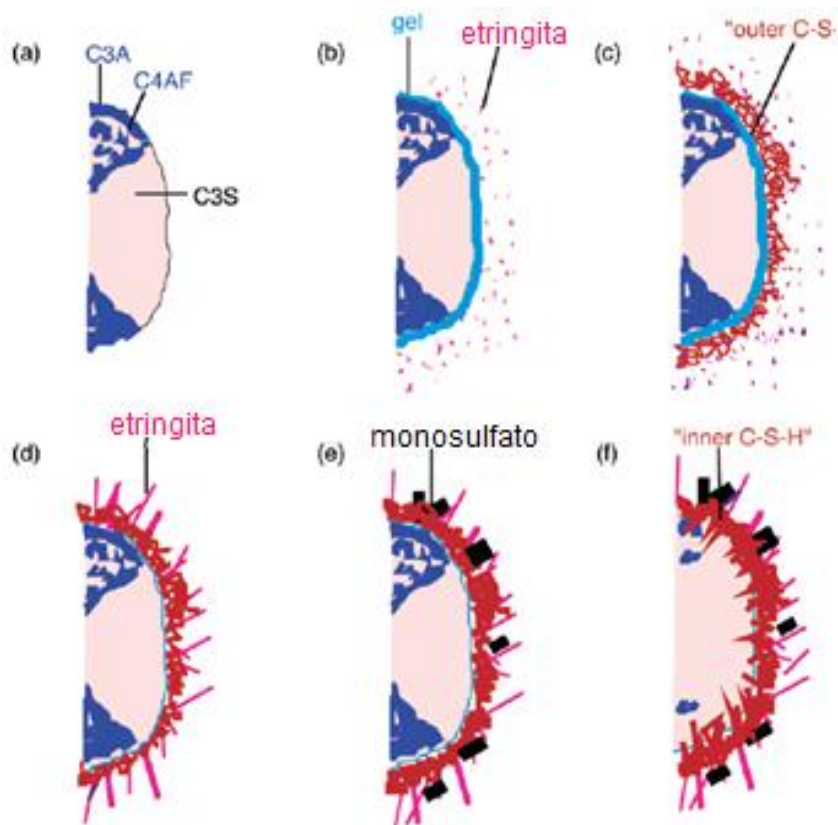


Figura 3.4 – Desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland (a) Partícula anidra; e efeito da hidratação depois de (b) 10 minutos (c) 10 h, (d) 18h, (e) 1-3 dias e (f) 2 semanas (BISHOP, BOTT e BARRON, 2003).

3.1.3 Influência da porosidade na resistência mecânica

As propriedades mais importantes de materiais a base de cimento Portland, como por exemplo, a resistência à compressão, durabilidade e permeabilidade, dependem da porosidade e da estrutura dos poros da matriz cimentícia. Ao passo que, a porosidade está diretamente relacionada com o fator água/cimento ($f_{a/c}$) e com o grau de hidratação da pasta (NEVILLE, 1997; JACINTO e GIONGO, 2005).

Comparando as amostras com o mesmo tempo de cura, quanto menor o $f_{a/c}$, menor será a porosidade e conseqüentemente maior será a resistência à compressão e à tração e maior será a dureza também. Esses valores se tornam mais expressivos com o passar do tempo. Assim, a porosidade total aumenta com o aumento da relação água/cimento e diminuem com o tempo de hidratação (ROBLER e ODLER, 1985; BÁHGEL' e ZIVICA, 1997).

Segundo Beaudon, Feldman e Tumidajski (1994), vários estudos foram realizados para tentar determinar uma relação entre a porosidade e resistência mecânica. As mais aceitas e aplicadas são as equações de Balshin, Ryshkewitch, Schiller, apresentadas pelas Equações 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^A \quad (3.6)$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP} \quad (3.7)$$

$$\sigma = C \cdot \ln \left(\frac{P_{CR}}{P} \right) \quad (3.8)$$

Em que:

σ_0 – Resistência à compressão com porosidade igual a zero;

P – Porosidade;

P_{CR} – Porosidade com resistência igual a zero;

A, B e C – Constantes que dependem do material.

De acordo com as equações anteriores, a resistência mecânica diminui exponencialmente com o aumento da porosidade. Contudo, os poros interferem no processo de hidratação, uma vez que, quando o volume específico dos produtos de hidratação são superiores aos anidros, os poros serão preenchidos por produtos hidratados (OKPALA, 1989).

3.1.4 Materiais cimentícios suplementares

Adições minerais podem ser definidas como materiais suplementares introduzidos no cimento para promoverem a melhoria de suas propriedades, tanto no estado fresco como no estado endurecido. A utilização deste tipo de material é vantajosa em vários aspectos, pois aumenta a durabilidade, a viabilidade econômica, além

de diminuir os impactos ambientais. A substituição parcial da massa de cimento Portland diminui a demanda de energia, além de liberar menor quantidade de CO₂ na atmosfera (SILVA, 2007).

As adições minerais reagem química e fisicamente com os constituintes do cimento Portland durante o processo de hidratação, alterando a microestrutura do material. Reduzem a porosidade, diminuem o calor de hidratação e também o surgimento de microfissuras. De acordo com suas características são classificadas em três grupos: fíler, materiais cimentantes e pozolânicos (DAL MOLIN, 2011).

O fíler é um material inerte, finamente moído, com função de preenchimento de poros e ação de pontos de nucleação para hidratação das partículas de cimento; enquanto que os cimentantes não necessitam de hidróxido de cálcio para formar C-S-H, entretanto, sua hidratação é lenta quando comparada com a do cimento convencional (SILVA, 2007).

As pozolanas são materiais silicosos ou alumino-silicosos, com pouca ou nenhuma característica cimentante, que na temperatura ambiente, na forma de pó e na presença de umidade se solubilizam e reagem com o hidróxido de cálcio levando a precipitação do C-S-H (ABNT NBR 5736, 1991). Geralmente, o tratamento térmico é utilizado em concretos de pós reativos, que é um tipo especial de concreto com adição de sílica ativa, e esta pozolana será descrita a seguir.

Sílica Ativa

A sílica ativa (SA) é um material extremamente fino e pozolânico, composto essencialmente por partículas vítreas. A quantidade de sílica amorfa é dependente do tipo de silício metálico produzido, assim, as ligas de silício apresentam uma concentração menor de material vítreo, enquanto que o silício

puro é responsável por uma concentração em torno de 98%. A sílica ativa geralmente apresenta tamanho inferior a 1 μm (LUZ, 2005).

A sílica ativa interfere física e quimicamente na microestrutura da pasta de cimento. O primeiro caso acontece devido ao efeito fíler (preenchimento), explicado pelo tamanho reduzido de suas partículas, que irão preencher os espaços vazios da pasta de cimento, aumentando a densidade. Isto irá provocar a diminuição da permeabilidade, que está diretamente relacionada com a durabilidade do concreto, pois dificulta a penetração de agentes agressivos como íons cloretos e sulfatos. Além do mais, a adição de sílica ativa diminui a espessura da zona de transição (BENTZ, *et al.*, 2000; LUZ, 2005).

A Figura 3.5 corresponde à microestrutura da pasta de cimento (a) com adição de sílica ativa e (b) sem adição. A microestrutura está com menor quantidade de vazios na amostra com adição de sílica ativa. Além do mais, as partículas de sílica ativa podem ser facilmente vistas como compostos arredondados e com cor de cinza escuro (OERTEL, HUTTER, *et al.*, 2013).

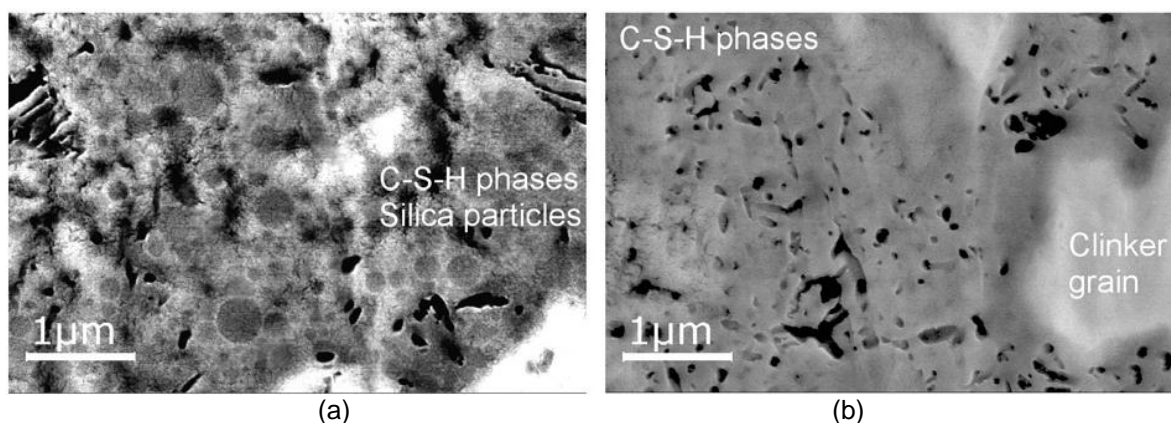


Figura 3.5 – Microestrutura de pasta de cimento
(a) Com adição de sílica ativa e (b) sem adição de sílica ativa
(OERTEL, HUTTER, *et al.*, 2013)

O efeito químico acontece por causa da alta reatividade pozolânica e corresponde a reação química da sílica ativa com o hidróxido de cálcio, formando C-S-H. No entanto, o C-S-H proveniente das reações pozolânicas é diferente daquele produzido pela reação de hidratação do cimento Portland (BENTZ, *et al.*, 2000;

OERTEL, HELBIG, *et al.*, 2014). As partículas de sílica ativa também aceleram as reações de hidratação do cimento, funcionando como centros de nucleação para a formação do C-S-H. No entanto, o aumento da densidade das pastas de cimento irá influenciar no crescimento dos grãos, pois, irá diminuir os espaços que serviriam para o desenvolvimento desses grãos (OERTEL, HUTTER, *et al.*, 2013; OERTEL, HUTTER, *et al.*, 2014).

3.2 Concreto de pós reativos

O concreto de pós reativos (CPR) ou em inglês *reactive powder concrete (RPC)* é um tipo de concreto de alto desempenho, com elevada resistência mecânica e durabilidade, obtido a partir do tratamento térmico e otimização da granulometria. Em alguns casos é também utilizada a aplicação de pressão que irá expulsar o excesso de água e melhorar a densidade da pasta. Os seus materiais são praticamente os mesmos do concreto convencional, entretanto o agregado graúdo é substituído por quartzo moído e areia de quartzo. Existem estudos em que este concreto atinge resistência à compressão na ordem de 200 a 800 MPa e energia de fratura superior a 40 K.J.m⁻² (RICHARD e CHEYREZY, 1995).

Nos CPRs é comum a utilização do tratamento térmico para melhorar as propriedades da matriz cimentícia. O tratamento térmico influencia diretamente as propriedades das pastas de cimento Portland. Quando são empregadas temperaturas em torno de 90°C as reações pozolânicas são aceleradas devido à modificação da microestrutura dos compostos hidratados que tinham sido formados, no entanto, os produtos ainda continuam amorfos. Com temperaturas a partir de 200°C, o C-S-H começa a se cristalizar, seguido pela desidratação da pasta de cimento endurecida (COURTIAL, *et al.*, 2011).

3.3.1 Influência do tratamento térmico

Como dito anteriormente, o tratamento térmico modifica a microestrutura das pastas de cimento. Vários estudos têm demonstrado que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, em concretos de pós reativos, a resistência à compressão também aumentou.

Resistência à compressão

Richard e Cheyrezy (1995) realizaram pesquisas em dois tipos de CPR, designado por eles como RPC 200 e RPC 800. Os tratamentos utilizados e as características de cada tipo estão esquematizados pela Tabela 3.4. Comparando as suas propriedades é possível observar que o RPC 800 apresenta valores mais relevantes, embora seja feito com aplicação de pressão e introdução de fibras de aço, o que não é observado no RPC 200. Mesmo assim, fica claro que a temperatura de tratamento térmico tem influência direta nas características da pasta de cimento.

Tabela 3.4 – Características do RPC 200 e RPC 800
(RICHARD e CHEYREZY, 1995)

	RPC 200	RPC 800
Aplicação de pressão	Não	50 MPa
Tratamento Térmico	20 a 90°C	250 a 400°C
Resistência à Compressão	170 a 230 MPa	650 a 810 MPa *
Resistência à Flexão	30 a 60 MPa	45 a 141 MPa
Energia de Fratura	20 a 40 KJ.m ⁻²	1,2 a 20 KJ.m ⁻²
Modulo de Elasticidade	50 a 60 GPa	65 a 75 GPa

* Utilizando fibras de aço. Caso elas não fossem utilizadas este valor ficaria em torno de 490 a 680 MPa

Resultados similares, entretanto menores, foram obtidos por Dugat, Roux e Benier (1996). A dosagem, condições de execução e nomenclatura adotados (RPC 200 e RPC 800) foram iguais às utilizadas por Richard e Cheyrezy (1995). A Figura 3.6 apresenta as curvas tensão deformação (longitudinal, transversal e volumétrica) à compressão uniaxial para os dois tipos, sendo possível notar que o RPC 800 apresenta valores mais altos do que o RPC 200.

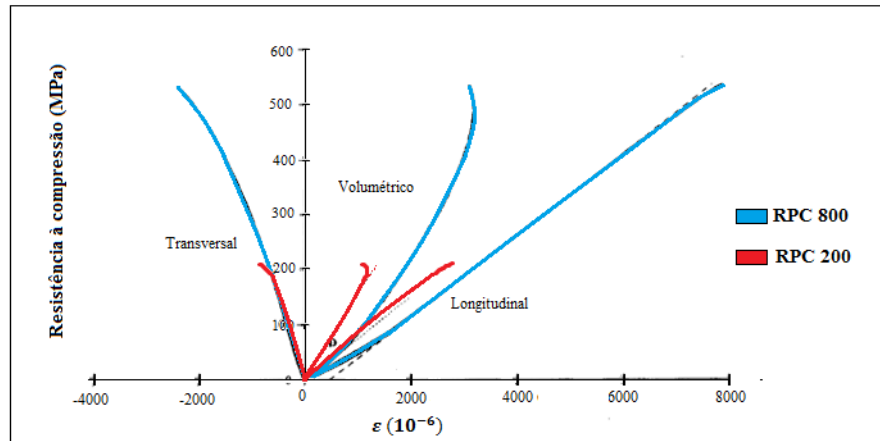


Figura 3.6 – Curva tensão-deformação para RPC 200 RPC 800 sobre compressão uniaxial. Adaptado (DUGAT, ROUX e BERNIER, 1996)

Yazici, *et al.* (2009) verificaram a influência de diferentes tipos de cura nas propriedades mecânicas do CPR contendo adições minerais. Eles empregaram a letra F para cinza volante e G para escória de alto forno, assim sendo a amostra G10F20, significa a substituição de cimento, em peso, por 10% de escória e 20% de cinza volante. Quatro tipos diferentes de cura foram estudados: cura submersa em água por 2 e 28 dias; autoclave sob pressão de 2 MPa a 210°C por 8 horas; e cura a vapor em 100°C por três dias. A resistência à compressão das diferentes misturas após a cura é apresentada na Figura 3.7. No caso da utilização de temperaturas mais elevadas, em todas as amostras o valor da resistência à compressão foi superior a 200 MPa. Comparando a cura a vapor com a cura em autoclave, os valores mais significativos foram obtidos no segundo caso.

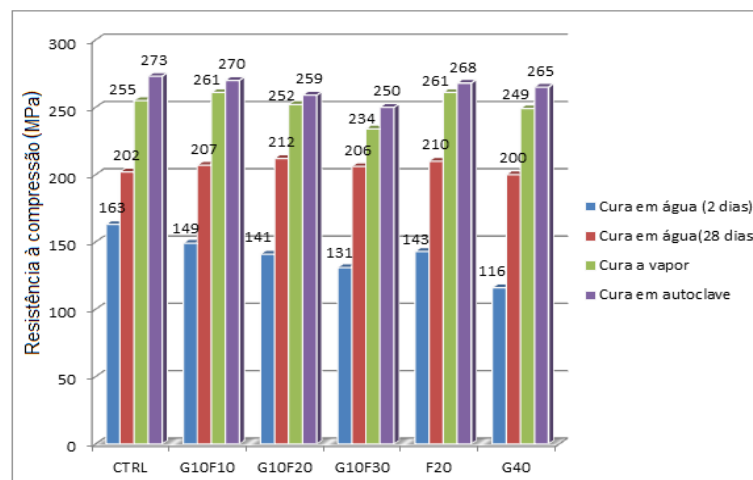


Figura 3.7 – Influência do tipo de cura na resistência à compressão do CPR. Adaptado (YAZICI, *et al.*, 2009)

Os estudos realizados por Cheyrezy, Maret e Frouin (1995) demonstraram que as propriedades mecânicas podem ser melhoradas e alcançadas em baixas idades devido ao tratamento térmico. De acordo com experimentos realizados por Tam e Tam (2012), a resistência à compressão aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico e também com o tempo de duração, conforme demonstrado na Figura 3.8.

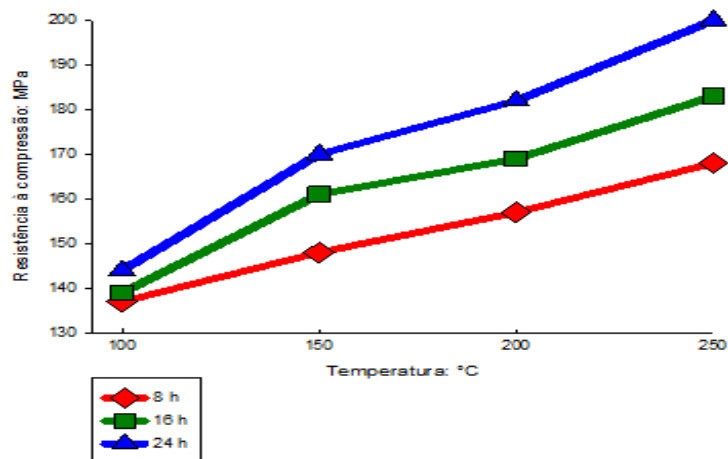


Figura 3.8 – Resistência à compressão para diferentes temperaturas e tempo de duração (TAM e TAM, 2012)

Desenvolvimento da microestrutura

Famy, *et al.* (2002) analisaram os efeitos do tratamento térmico na microestrutura e na composição química dos produtos de pastas de cimento curadas a 90°C. A Figura 3.9 apresenta (a) a microestrutura de uma amostra curada a 20°C por 28 dias, (b) curada por um dia e submetida a tratamento térmico a 90°C por 12 horas e (c) curada por 28 dias a 20°C e depois com tratamento térmico a 90° por 12 horas. Na primeira é possível observar a formação de uma fina camada de C-S-H ao redor dos grãos de cimento, sendo que na (b) esta é mais espessa. Isto mostra que as reações de hidratação foram aceleradas devido ao aumento de temperatura. Na (c), em torno dos grãos não hidratados existem duas camadas, uma mais clara e a outra escura. A primeira, mais fina, corresponde ao C-S-H, proveniente do tratamento térmico. A camada mais escura foi desenvolvida em torno do grão alita durante os 28 dias a 20 °C e é definido como pré-curado.

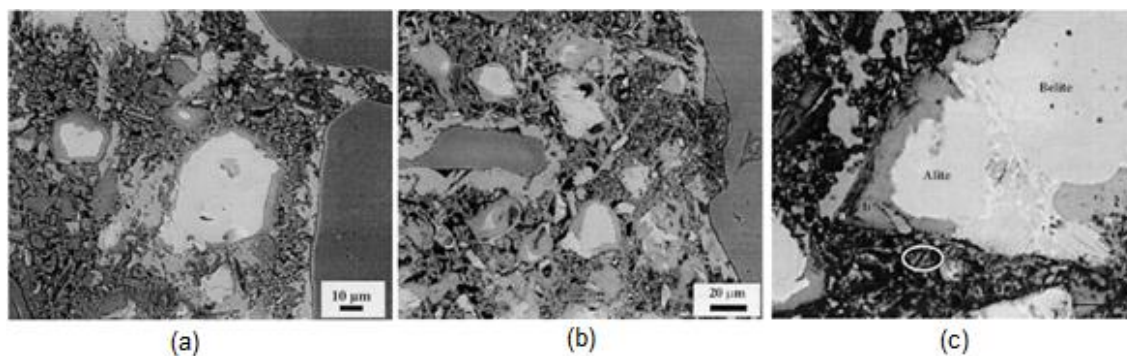


Figura 3.9 – Diferentes microestruturas desenvolvidas com diferenças no tratamento térmico (a) curada na temperatura de 20°C, 28 dias, (b) 90°C em 12h e (c) 28 dias a 20°C e 12h a 90°C (FAMY, *et al.*, 2002)

Cheyrezy, Maret e Frouin (1995) realizaram difração de raios X em compostos cimentícios com diferentes temperaturas de tratamento térmico. A composição das amostras está presente na Tabela 3.5. De acordo com a Figura 3.10, é possível observar que na amostra A, curada a 20°C, existe um pico de hidróxido de cálcio que não é observado nas outras. Isto pode ser explicado devido à reação pozolânica entre a SA e o CH que ocorreu com o aumento de temperatura. Picos de C_3S e C_2S estão presentes em todas as amostras, mostrando a parcela de cimento que não reagiu. Os picos de quartzo são similares em todas as amostras, indicando a sua baixa reatividade. Em temperaturas a partir de 250°C é possível observar a formação de cristais de C-S-H (xonotlitas). Os autores também realizaram a termogravimetria da amostra D (Figura 3.11), sendo o pico a 800°C atribuído a água eliminada dos cristais de xonotlitas, formados na parte interior das amostras. De acordo com Tam e Tam (2012), as melhores propriedades dos concretos tratados termicamente são conseguidas por causa da formação destes cristais.

Tabela 3.5 – Composição das amostras de cimento de pós reativos (CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995)

Cimento	Sílica Ativa	Areia	fa/c	Quartzo móido (% por massa de cimento)	Fibras de aço (% por volume de cimento)	Temperatura
A	1	0,25	1,1	0,12	-	20°C
B	1	0,25	1,1	0,12	40	200°C
C	1	0,25	1,1	0,12	-	250°C
D	1	0,25	1,1	0,12	40	400°C

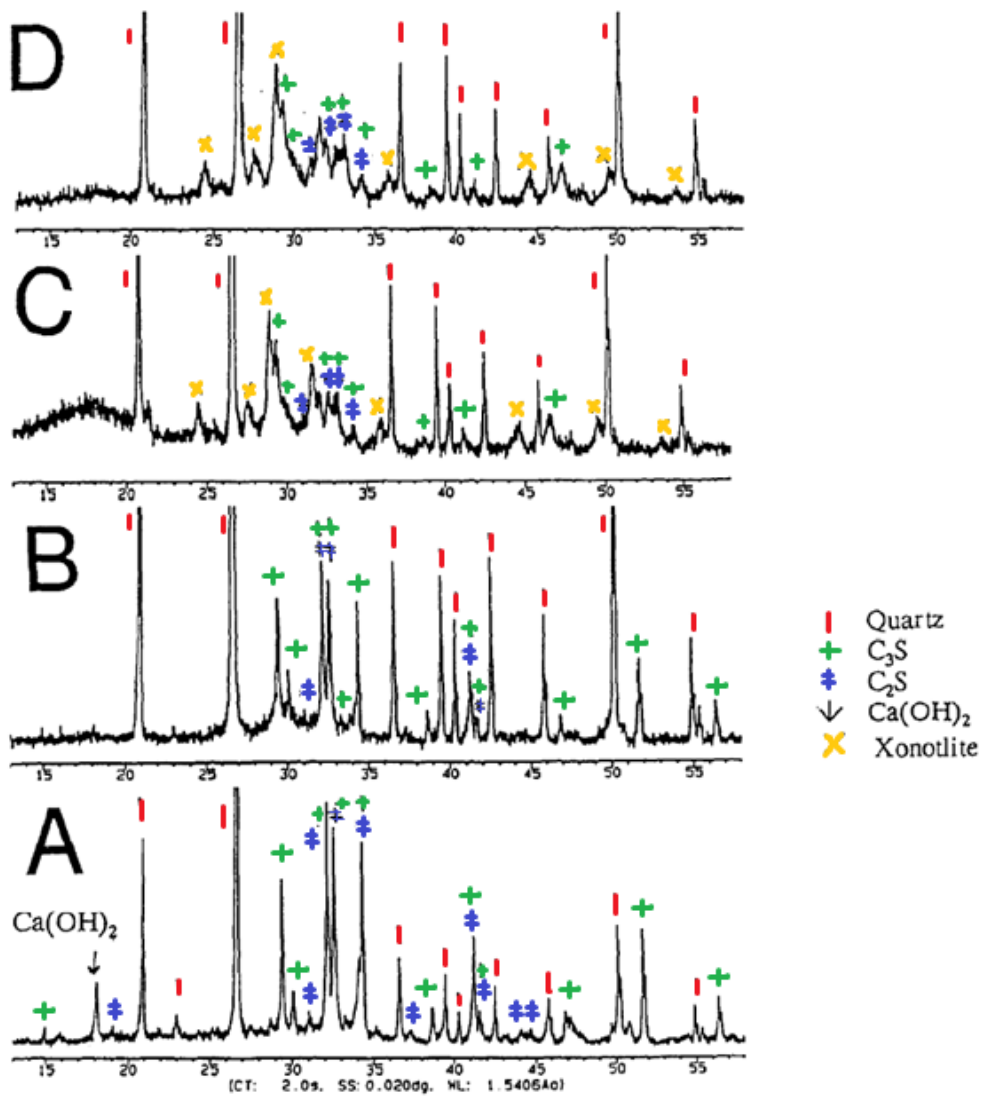


Figura 3.10 – Espectro de difração de raios X para as amostras de RPC. Adaptado (CHEYREZY, MARET, FROUIN, 1995)

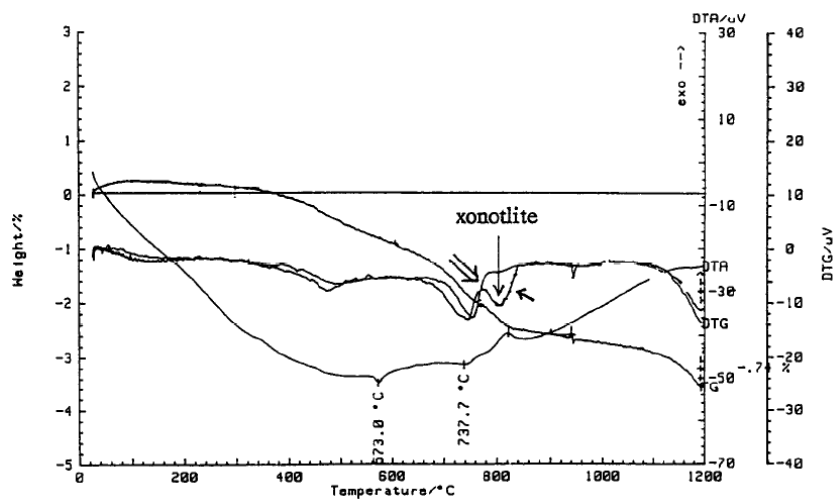


Figura 3.11 – Termogravimetria da amostra D (CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995)

A transformação do C-S-H em cristais pode ser observado também no trabalho de Tam e Tam (2012). Eles analisaram o desenvolvimento da microestrutura do concreto de pós reativos sobre diferentes regimes de temperatura. As temperaturas empregadas foram: 100°C, 150°C, 200°C e 250°C. As micrografias do CPR sobre diferentes temperaturas e tempos de duração estão representadas pelas figuras a seguir. A Figura 3.12 apresenta a amostra aquecida em 100°C por um período de tempo de (a) 8 horas e (b) e 24 horas, respectivamente. Pequenas fissuras aparecem em ambas, mas nenhuma modificação significativa é observada entre as imagens, apenas a presença de grãos mais desenvolvidos em (b). Neste caso não houve também modificações significativa de resistência à compressão entre os dois casos.

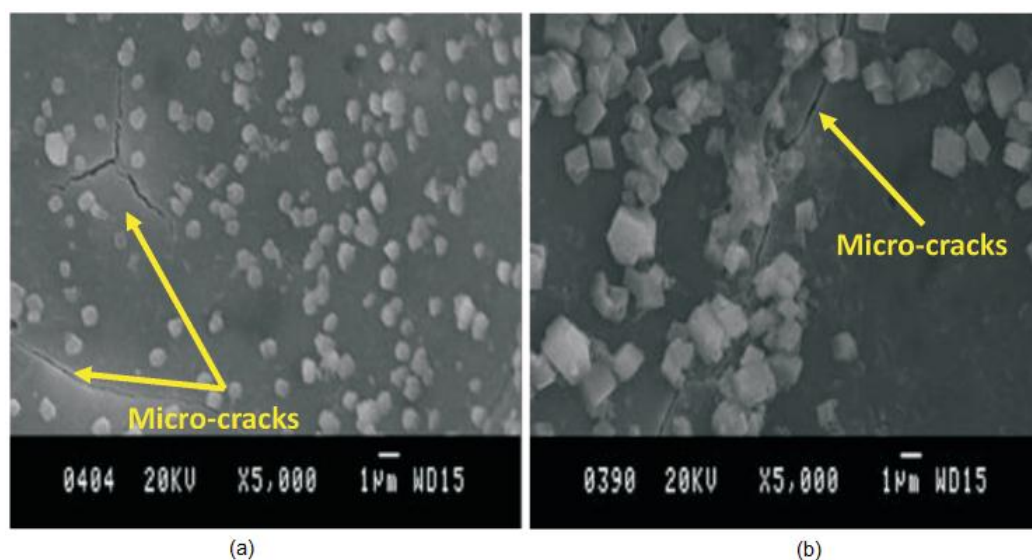


Figura 3.12 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 100°C por (a) 8 horas e (b) 24 horas (TAM e TAM, 2012)

Na temperatura de 150°C e duração de 8 horas (Figura 3.13 (a)) é possível observar a existência de fissuras e vazios na microestrutura. Além disso, nesta etapa, partículas com formato de placas começam a ser formadas (cristais de tobermoritas), sendo mais visíveis no tempo de 24 horas (Figura 3.13 (b)). Estes cristais apresentam dureza de 2,5 na escala de Mohs e sua composição química é $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Quando o tempo de duração do tratamento térmico foi maior, a microestrutura ficou mais densa, rígida e regular (TAM e TAM, 2012).

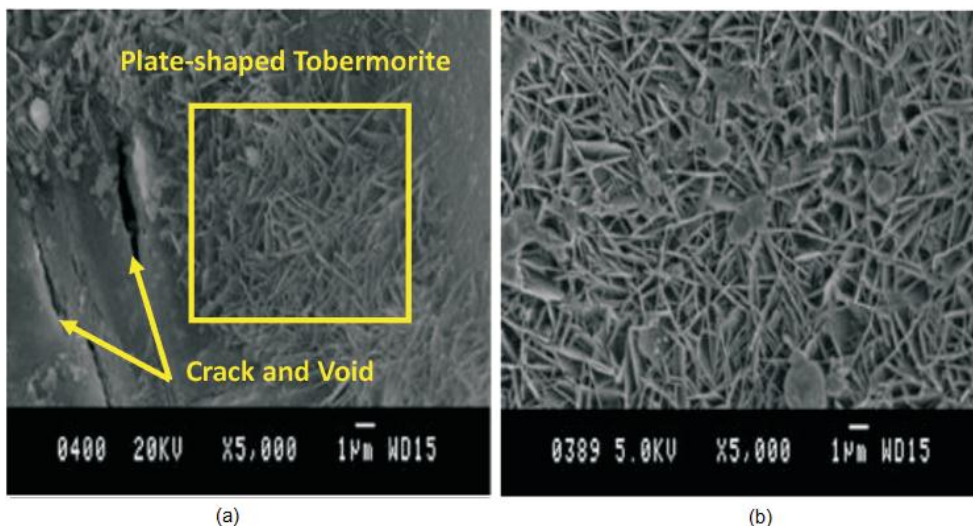


Figura 3.13 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 150°C por (a) 8 horas e (b) 24 horas (TAM e TAM, 2012)

Analisando as amostras com tratamento térmico a 200°C é possível observar a presença de tobermorita (Figura 3.14). Contudo, quando foi realizado tratamento térmico por 24 horas, cristais com formato de agulha também foram visíveis. Estes cristais são conhecidos como xonotlitas. Neste caso a resistência à compressão da amostra de tratamento térmico por 24 horas foi superior em 15% ao da amostra com 8 horas. Isto acontece, pois diferentes tipos de tobermoritas são formados com a alteração das temperaturas e período de tempo, contribuindo de maneiras distintas nas propriedades das pastas de cimento. Além do mais, as xonotlitas também contribuem na resistência à compressão (TAM e TAM, 2012).

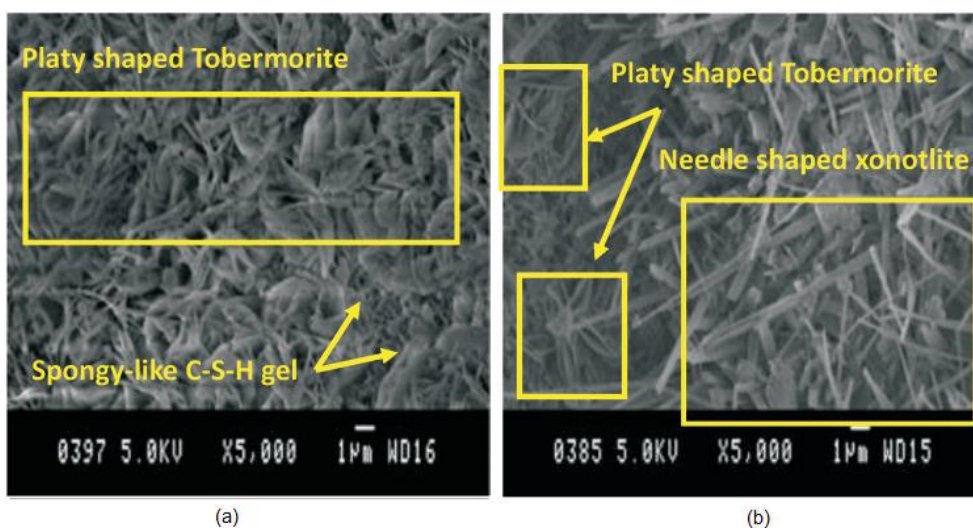


Figura 3.14 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 200°C por (a) 8 horas e (b) 24 horas (TAM e TAM, 2012)

As amostras B (tratamento térmico a 200°C) de Cheyrezy, Maret e Frouin (1995) apresentaram expansão residual ao retornarem a temperatura de 20°C. Os autores explicam que esta não foi proveniente de fissuras, mas sim, pela formação de compostos hidratados menos densos do que o C-S-H, a tobermorita. A densidade destes dois compostos na temperatura ambiente é de 2,67 g/cm³ e 2,45 g/cm³, respectivamente. Os efeitos do tratamento térmico neste caso serão benéficos, pois, menores valores de porosidade são conseguidos devido ao refinamento do tamanho dos poros, obtidos pela formação de compostos hidratados com menor densidade.

Cristais de xonotlitas foram observados quando foi empregado tratamento térmico, a 250°C, por um período de tempo de 8 horas (Figura 3.15 (a)). Estas estavam mais desenvolvidas quando o tratamento foi estendido para 24 horas (Figura 3.15 (b)). A diferença entre a resistência à compressão nestes dois casos é muito significativa, apresentando um aumento de aproximadamente 18,5%. Isto pode ser explicado, pois, a temperatura contribuiu com a densidade, qualidade e quantidade da xonotlita formada. As xonotlitas apresentam dureza na escala de Mohs de 6,5 (TAM e TAM, 2012).

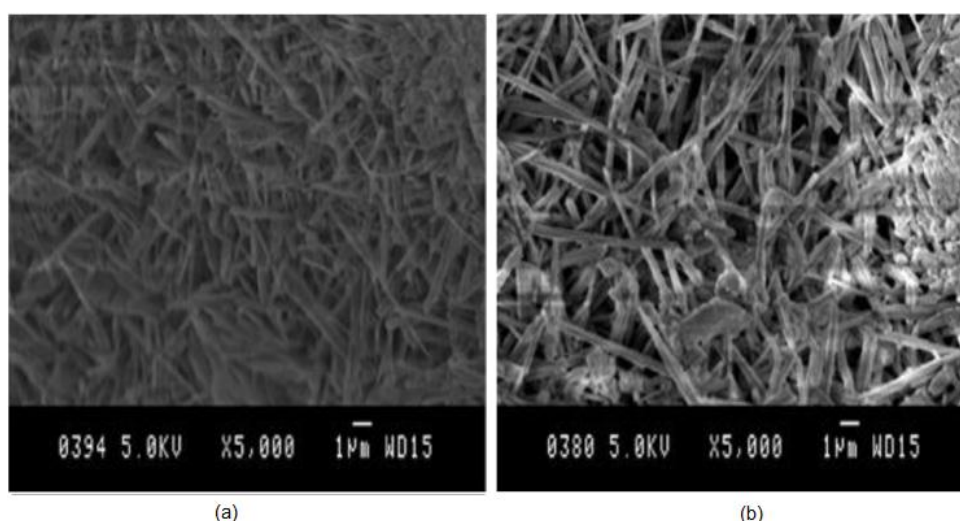


Figura 3.15 – Microestrutura da pasta de cimento com tratamento térmico a 250°C por (a) 8 horas e (b) 24 horas (TAM e TAM, 2012)

Zanni, *et al.* (1995) estudaram a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico nas reações de hidratação do concreto de pós reativos. As

temperaturas adotadas variaram entre 20°C e 250°C. $^{29}\text{SiNMR}$ é uma técnica que permite a investigação das reações de hidratação e pozolânicas de concretos. As análises são realizadas com base na classificação Q^n , onde Q representa SiO_4^{-4} e n o número de ligações entre o oxigênio e SiO_4^{-4} . O pico Q^0 é atribuído aos componentes anidros do cimento; Q^4 a sílica ativa ou quartzo; enquanto que Q^1, Q^2 e Q^3 são os compostos hidratados. A Figura 3.16 permite identificar a influência da temperatura nas reações de hidratação, sendo possível observar que as reações acontecem de maneira mais rápida com o aumento da temperatura. Assim, a quantidade de compostos hidratados nas amostras C2/250°C/8h, C2/200°C/8h e C2/90°C/8h são respectivamente 55%, 40% e 10%. Isto mostra que a quantidade de C-S-H aumentou, havendo mudanças na microestrutura em temperaturas mais elevadas. É possível observar também a existência de um pico em Q^3 que acontece apenas na temperatura de 250°C. Este pico é atribuído à presença de cristais de xonotlitas, cuja estrutura apresenta tetraedros de silício conectados com mais três vizinhos tetraedros (espécies Q^3).

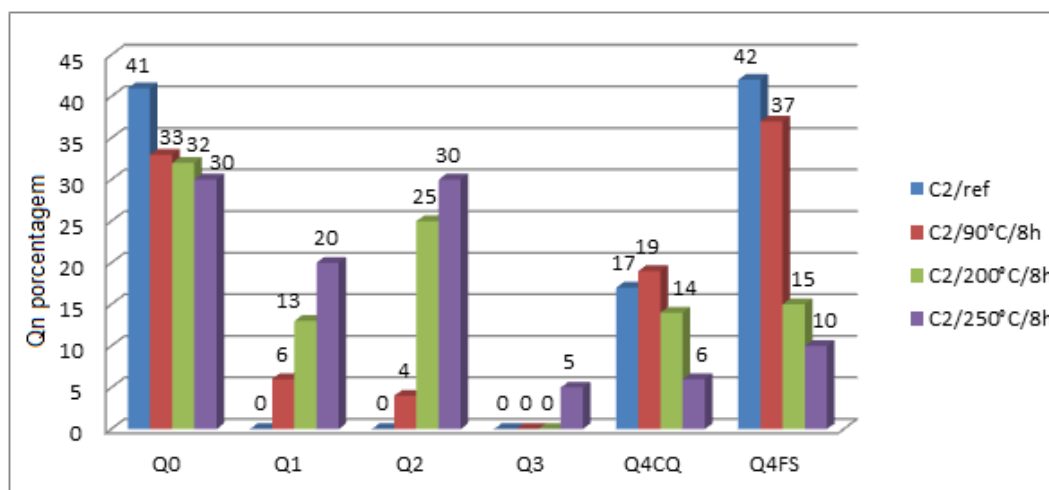


Figura 3.16 – Porcentagem do Q^0 até Q^4 submetidas a diferentes temperaturas. Adaptado (ZANNI, *et al.*, 1995)

A Figura 3.17 analisa a influência do tempo de duração do tratamento térmico. Para isto, foi adotada como constante a temperatura de 90°C. Observa-se que, quanto maior o tempo de tratamento térmico, maior foi a quantidade de compostos hidratados formados (ZANNI, *et al.*, 1995).

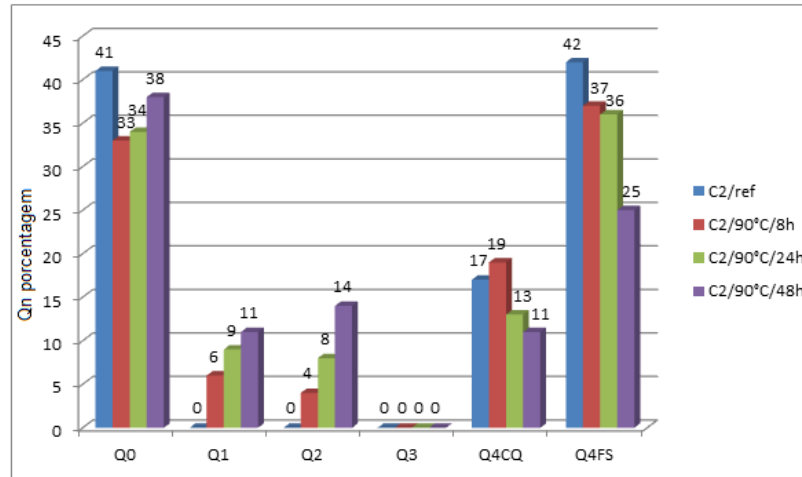


Figura 3.17 – Porcentagem do Q⁰ até Q⁴ submetidas a diferentes tempos de duração. Adaptado (ZANNI, *et al.*, 1995)

3.3 Técnicas de análises da microestrutura de pasta de cimento

Existem várias técnicas para analisar a microestrutura de pastas de cimento Portland. Contudo, neste trabalho serão abordadas apenas três: difração de raios X, microscopia e ultra-microdureza.

3.2.1 Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização da microestrutura de materiais cristalinos. Este fenômeno consiste na interação dos feixes de raios X, com o mesmo comprimento de ondas (μ) e da mesma ordem dos espaçamentos atômicos, com os elétrons dos átomos do material. O processo faz com que uma parcela desses raios seja dispersa em várias direções e estes sejam captados por um detector (CALLISTER, 2012).

O fenômeno de difração obedece à lei de Bragg (Equação 2.6) que relaciona o ângulo de difração (Θ) e a distância entre os planos que o originou. O valor do Θ dos raios emergentes indica a distância entre os átomos na estrutura cristalina (CALLISTER, 2012).

$$n\mu=2d\text{sen}\theta \quad (2.6)$$

Em que,

n – número inteiro;

μ - comprimento de onda dos raios X incidente;

d – distância interplanar;

Θ - ângulo de difração.

Uma das técnicas mais empregadas é a utilização de amostras pulverulentas expostas à radiação monocromática de raios X. O difratômetro irá determinar o ângulo de difração, sendo os resultados expressos em difratogramas. A identificação dos compostos é feita por meio da comparação do difratograma da amostra com um banco de dados fornecidos pelo *International Center for Diffraction Data* (ICDD). Para a realização dos experimentos é preciso que o material apresente tamanho de partículas adequado para a análise de raios-X. Neste caso, cuidado especial deve ser dado ao tempo de moagem, pois períodos longos destroem a estrutura cristalina (GOBBO, 2009).

Um método confiável e preciso para quantificar as fases presentes no cimento Portland é a utilização conjunta da difração de raios X com o método de Rietveld. O princípio das análises de Rietveld é comparar de forma iterativa o padrão experimental com o padrão simulado com base nos valores presumidos (WALENTA e FULLMANN, 2004).

Gobbo (2009) verificou ser de grande importância a utilização da técnica de difração de raios X para a determinação das reações de hidratação do cimento. Os resultados de suas pesquisas são expressos na Figura 3.18. Através de análises quantitativas foi possível observar a existência de etringita até 15 horas, com ausência de gipsita após quatro horas de hidratação, sendo que a formação do hidróxido de cálcio aconteceu após três horas, com aumento de concentração

de 1% para 14,2% após 15 horas de ensaio. A alita foi consumida desde o início, sendo observada a formação do C-S-H devido a reação de hidratação da alita.

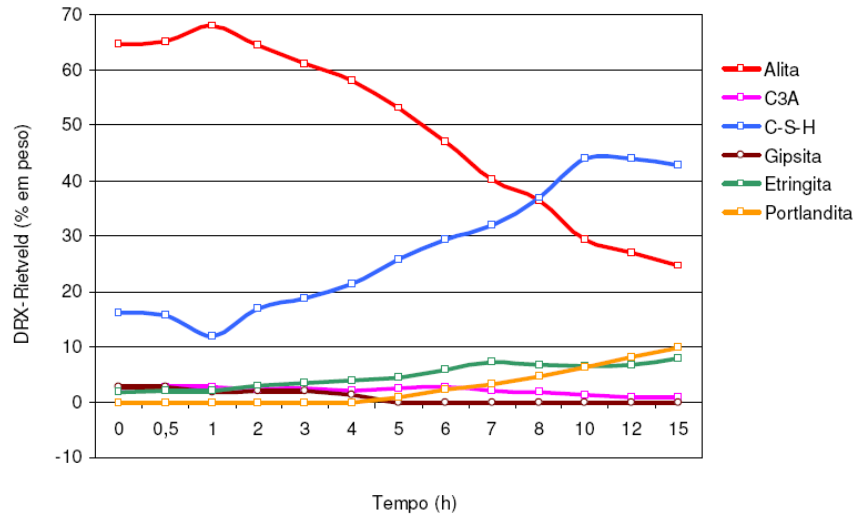


Figura 3.18 – Determinação das fases hidratadas utilizando a difração de raios X (GOBBO, 2009)

3.2.2 Microscopia eletrônica de varreduras

A microscopia é uma técnica fundamental de análise das pastas de cimento Portland, pois permite a identificação das fases e de seus respectivos tamanhos. O estudo das seções polidas revela vários detalhes da morfologia, quantidade e distribuição das partículas.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) – em inglês *scanning electron microscopy* (SEM) – é um tipo de microscópio utilizado para a caracterização e análise da microestrutura de uma amostra. É empregado em vários campos do conhecimento, pois, além de gerar imagens com aspecto tridimensional e com alta resolução, fornece informações sobre a natureza química do material, além de permitir a identificação da estrutura, da morfologia, dos elementos químicos e da topografia da superfície da amostra (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

De acordo com Oatley (1982) e Hawkes (2004), a história do microscópio eletrônico iniciou-se na segunda década do século XX, com os estudos

desenvolvidos pelos físicos Louis de Broglie e Hans Busch. Em 1925, Louis de Broglie descobriu que os elétrons apresentavam um comportamento idêntico aos raios luminosos e logo em seguida, em 1927, Hans Busch mostrou ser possível focar um feixe de elétrons com lentes esféricas. Com estas duas descobertas a ideia de um microscópio eletrônico começou a ganhar forma.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na interação de um feixe fino de elétrons sobre a superfície da amostra, provocando uma série de emissão de radiação. Esta será coletada por um detector que transformará o sinal captado em imagem de elétrons retroespalhados (*backscattered electron* - BSE) ou imagem de elétrons secundários (*secondary electrons* - SE). As imagens de BSE permitem a caracterização da composição química da amostra, enquanto que as de SE, além de apresentarem alta resolução, fornecem a topografia da superfície. A emissão de raios X é utilizada para a identificação qualitativa ou quantitativa dos elementos químicos da amostra. Neste caso a captação dos sinais poderá ser realizada por dois tipos de detectores: dispersão de energia (EDS) ou dispersão em comprimentos de ondas (WDS) (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Os primeiros trabalhos que utilizavam o MEV em materiais cimentícios usavam imagens geradas por SE (superfície das amostras eram fraturadas), mas estas apresentavam poucas informações. A utilização de BSE começou a ser adotada no início da década de 80 nas pesquisas de Scrivener e Pratt (1984).

De acordo com Diamond(2004) as imagens produzidas por BSE são geradas através da variação do coeficiente dos elétrons retroespalhados, que varia de acordo com a composição química. Scrivener (2004) cita como principal desvantagem a baixa resolução das imagens, não sendo possível analisar a topografia da superfície. Contudo, a reprodução de contraste permite a identificação dos diferentes constituintes da microestrutura.

As imagens geradas por BSE são monocromáticas e, por serem digitais, são feitas por pixels, sendo que cada um corresponde a um dos 256 níveis de

intensidade. Consequentemente, os pixels são representados pela escala de cinza, sendo que o valor 0 representa a cor preta, enquanto que o 255 corresponde ao branco absoluto (SULTZMAN, 2004). Como a intensidade do sinal de BSE é em função da média do número atômico, cores mais claras indicam um composto químico com alta densidade (OUELLET, BUSSIÈRE e AUBERTIN, 2008).

Imagens de pastas de cimento

Nas imagens produzidas por BSE de pastas de cimento é possível observar diferentes compostos com cores e morfologias distintas. As partículas do clínquer apresentam coloração mais clara, sendo a ferrita a mais brilhante das fases anidras, seguida pela alita. A belita e o aluminato geralmente apresentam níveis similares. Na Figura 3.19, correspondente ao clínquer, é possível diferenciar partículas de alita, belita, ferroaluminato, aluminatos tricálcico e vazios. A alita é caracterizada por apresentar formato prismático, enquanto que a belita possui formato arredondado e com ranhuras na sua superfície e com coloração mais escura (SULTZMAN, 2004).

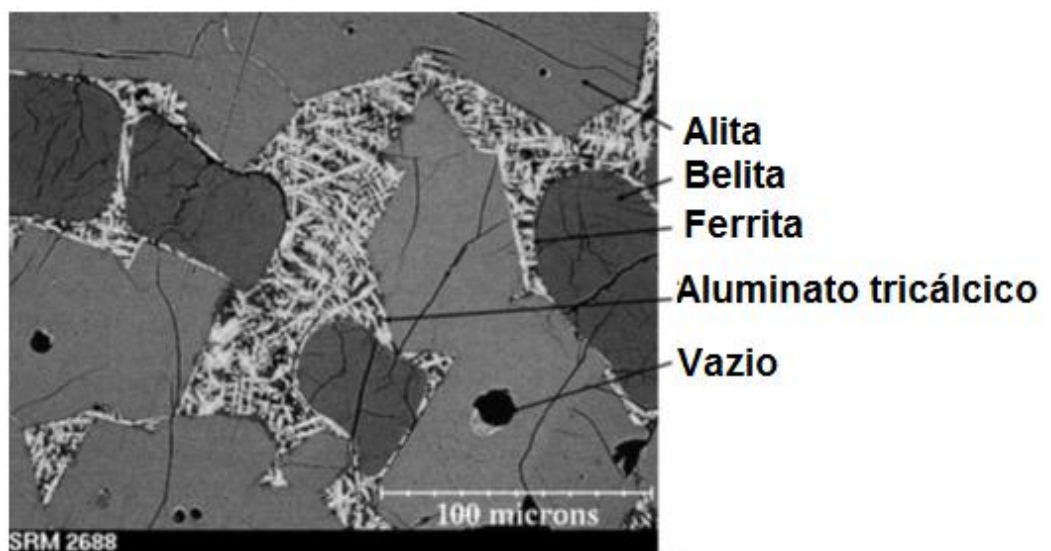
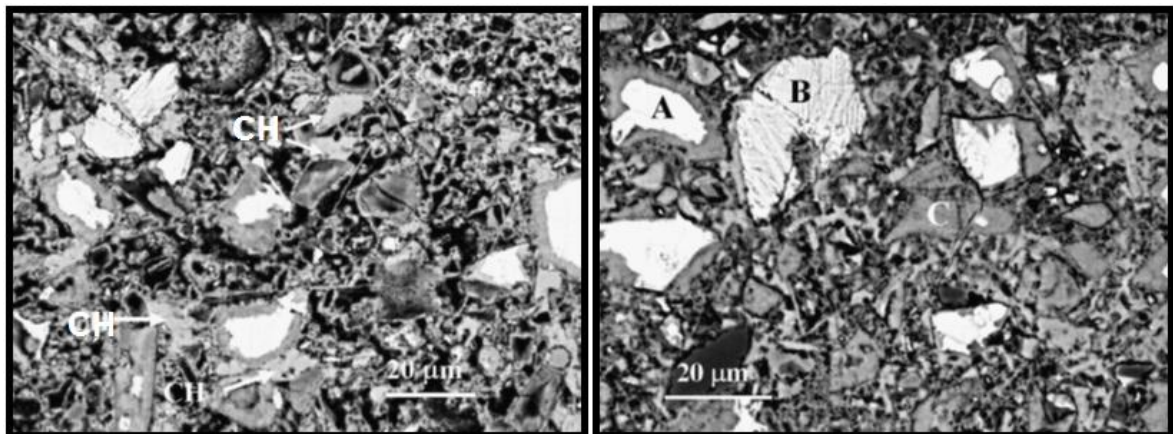


Figura 3.19 – Imagem gerada por BSE do clínquer
Adaptado (SULTZMAN, 2004)

Os produtos hidratados apresentam valores na escala de cinza menores do que o das partículas anidras. Dentro dos produtos de hidratação, o hidróxido de cálcio apresenta brilho mais intenso, sendo indistinguível a diferença entre o C-S-H, etringita e monossulfato (SCRIVENER, 2004). Como o C-S-H apresenta diferentes morfologias e composição química, os seus níveis de cinza não são constantes. Na Figura 3.20 (a) é possível observar partículas de hidróxido de cálcio, com superfície lisa e coloração uniforme em todo o grão, mas com tonalidade mais escura do que as das partículas anidras. Na Figura 3.20 (b) é possível observar a presença de três tipos diferentes de grãos. Os grãos A e B são partículas residuais de cimento, enquanto que a C é uma partícula totalmente hidratada. Ao redor de A e B existem camadas de cor cinza escuro (C-S-H). A diferença entre estes grãos está na espessura de C-S-H que é mais proeminente no A do que no B, sendo o primeiro representado pela alita e o segundo pela belita (DIAMOND, 2004).



(a) (b)
Figura 3.20 – Imagens geradas por BSE de uma pasta de cimento
(DIAMOND, 2004)

A Figura 3.21 corresponde à microestrutura de uma pasta de cimento Portland com adição de sílica ativa. Na imagem é possível observar a presença de compostos não hidratados, como a alita e o ferroaluminato. Partículas de sílica ativa são caracterizadas pela forma esférica e coloração de cinza escuro (OERTEL, HELBIG, *et al.*, 2014).

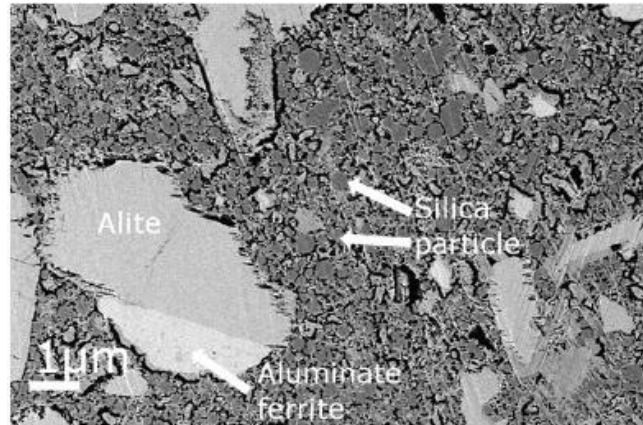


Figura 3.21 – Microestrutura de pasta de cimento com adição de sílica ativa (OERTEL, HELBIG, *et al.*, 2014).

3.2.3 Segmentação de Imagem

A segmentação é uma técnica utilizada para a análise de imagens. O processo consiste na divisão de uma imagem em regiões homogêneas de acordo com características pré-estabelecidas. No caso das pastas de cimento, com imagens geradas no MEV, a segmentação é realizada em função da escala de cinza que consiste na divisão dos pixels de cada um dos componentes da imagem (COSTER e CHERMANT, 2001).

Para realizar a segmentação, primeiramente é necessário que a imagem passe por processos de filtragem, para eliminar possíveis ruídos provocados durante a sua confecção. Neste processo são empregados softwares especializados em processamento de imagens (COSTER e CHERMANT, 2001). Um exemplo deste tipo de programa é o *ImageJ*, que é um software de processamento e análises de imagens baseado na programação Java, desenvolvido pelo *National Institutes of Health*. Sua primeira versão foi lançada em setembro de 1997. O *ImageJ* suporta vários formatos de imagem e permite a manipulação de *pixels* isolados ou de uma região específica. Várias operações básicas podem ser realizadas como a detecção de contornos, análises de partículas, contagem de grãos, histograma, edição de cor, entre outras (ABRÀMOFF, MAGALHÃES e RAM, 2004).

Após a filtragem da imagem é realizado o processo de separação dos pixels. Existem vários tipos de segmentação, contudo, uma das mais utilizadas é a segmentação binária que permite calcular a quantidade de cada constituinte em função da área total do histograma em escala de cinza. Vários métodos podem ser utilizados para realizar este tipo de segmentação, no entanto a divisão manual é a mais simples de todas e consiste na adoção dos valores mais baixos dos vales do histograma. Na segmentação manual os limites (“*threshold*”) são estabelecidos pelo operador, que escolhe as cores das áreas do histograma dos níveis de cinza a partir da imagem original em preto e branco. Esta técnica é utilizada para melhor visualização das fases (KJELLEN, DETWILER e GJORV, 1991; COSTER e CHERMANT, 2001).

A Figura 3.22 corresponde ao histograma em escala de cinza, com a delimitação de cada uma de suas regiões, de um concreto moldado com adição de agregado de escória de alto forno. As linhas GL_1 e GL_2 são as linhas de delimitação (*threshold*) de cada uma das três regiões que foram segmentadas. As regiões A, B e C correspondem aos poros, produtos hidratados e partículas anidras, respectivamente. O valor de TL corresponde à média aritmética dos valores de GL_1 e GL_2 (OUELLET, BUSSIÈRE e AUBERTIN, 2008).

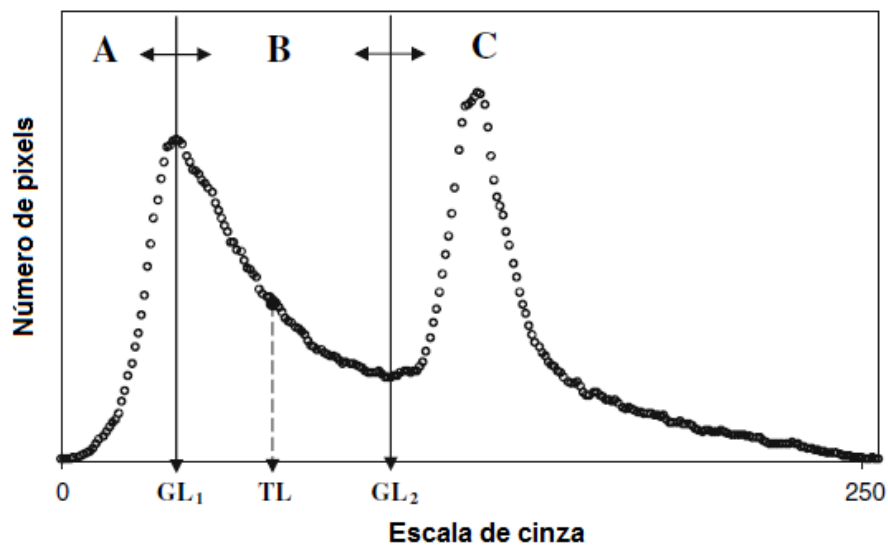


Figura 3.22 – Histograma em escala de cinza e suas respectivas linhas de divisão de cada uma das regiões do concreto confeccionado com adição de escória de auto forno (OUELLET, BUSSIÈRE e AUBERTIN, 2008)

O histograma típico para pastas de cimento está apresentado na Figura 3.23, composto por três picos distintos. O pico mais claro corresponde às partículas anidras, seguidas por outro, com menores valores, o pico do CH. O pico de hidróxido de cálcio é o único da fase hidratada que pode ser determinado com precisão. Não existe uma distinção muito clara entre os compostos hidratados e os poros. Contudo, estes últimos geralmente são expressos pelos valores mais baixos, ou seja, o terceiro pico (BONEN, 1993; DIAMOND, 2001). Por causa da fronteira difusa entre o C-S-H e os poros e por causa da coloração escura dos poros, não existe um pico pertencente exclusivamente aos vazios (KJELLSSEN, DETWILER e GJORV, 1991).

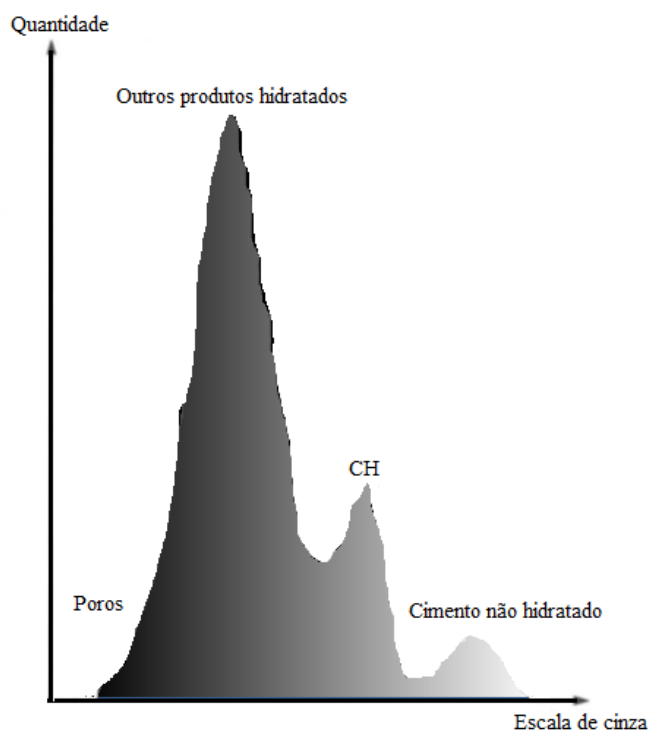


Figura 3.23 – Histograma de imagem típico das pastas de cimento. Adaptado (KJELLSSEN, DETWILER e GJORV, 1990; BONEN, 1993)

A voltagem utilizada para gerar as imagens de BSE também interfere no formato do histograma de cinza, conforme pode ser observado na Figura 3.24. Os histogramas são similares em ambas as voltagens, contudo, quando é utilizada 20 KV os picos são menos proeminentes (FENG, WANG e LIU, 2013).

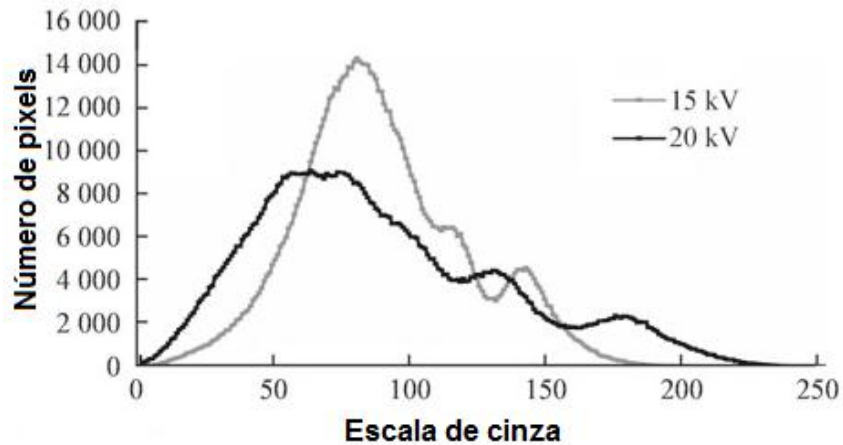


Figura 3.24 – Histograma em escala de cinza para amostras com 15 kV e 20kV (FENG, WANG e LIU, 2013)

3.2.4 Microdureza

A dureza pode ser definida como a resistência à penetração de um corpo rígido na superfície de um material sólido (ASKELAND e PHULÉ, 2008). Frequentemente, a microdureza (H) é determinada pela nanoindentação que é uma técnica utilizada para analisar as propriedades mecânicas de pequenos volumes de uma amostra. É comum também empregar este ensaio para determinar o módulo de elasticidade (E). Os primeiros trabalhos foram realizados pelo engenheiro sueco Brinell que, em 1900, os publicou no Congresso Internacional de Paris. Ele pressionou uma pequena esfera de aço ou de carboneto de tungstênio na superfície de um material e fez uma correlação, de maneira empírica, entre a forma da impressão e a força aplicada (CONSTANTINIDES e ULM, 2004).

Os ensaios de microdureza são realizados principalmente em materiais metálicos, mas também podem ser empregados em cimentícios. O ensaio consiste na aplicação de cargas de baixo valor na superfície da amostra, sendo medida a marca da penetração, que neste caso fica na ordem de 10 μm a 20 μm de comprimento. Em relação à pasta de concreto, a dureza é mais utilizada para

estimar as propriedades mecânicas mais sensíveis à caracterização da microestrutura (IGARASHI, BENTUR e MINDESS, 1996)

Estudos de microdureza em materiais cimentícios

Zhu, *et al.* (2007) realizaram um estudo para avaliar os mapas das propriedades mecânicas da pasta de cimento (dureza e módulo de elasticidade), obtidos a partir da nanoindentação, para elaborar uma correlação entre as propriedades mecânicas de diferentes fases com a morfologia da superfície da amostra obtida pelo MEV. A Figura 3.25 corresponde à imagem (a) obtida no MEV, (b) aos mapas de módulo de elasticidade e (c) de dureza. Na Figura 3.25 (a) é possível observar que a parte mais clara corresponde às fases não hidratadas do cimento. Comparando a imagem obtida no MEV com os mapas, nota-se uma relação entre as propriedades mecânicas e as diferentes fases da pasta de cimento. Os maiores valores de módulo de elasticidade e de dureza estão localizados nas fases anidras ou parcialmente hidratadas da pasta de cimento.

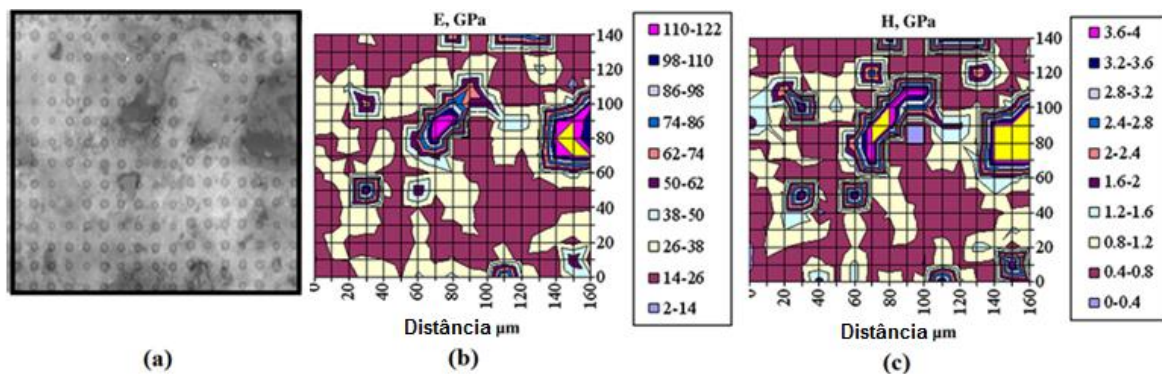


Figura 3.25 – Imagem (a) obtida no MEV e mapas de (b) módulo de elasticidade e (c) dureza (Zhu, *et al.* 2007)

Velez, *et al.* (2001) determinaram o módulo de elasticidade e a dureza dos constituintes puro do cimento Portland através da técnica de nanoindentação. As fases puras de C_3S , C_2S , C_3A e C_4AF foram obtidas através do processo de sinterização com óxidos e carbonato de cálcio. Os ensaios utilizaram penetrador Berkovich, com taxa constante de carregamento de 7,4 mN/s e sequência de três carregamento-descarregamento. Depois disto, a carga foi mantida constante por

100 segundos, a 10% do valor máximo de carga, entre 40 e 50 mN. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.6 e é possível observar que as durezas do C₃S, C₂S e C₄AF são similares e estão entre o intervalo de 8 e 9,5 GPa, sendo inferiores a do C₃A com 10,8 GPa. Não existe diferença significativa entre os valores obtidos para o C₃S puro e alita e nem entre o C₂S puro e a belita.

Tabela 3.6 – Módulo de Elasticidade e dureza dos constituintes puros do Cimento (Velez, *et al.* 2001)

	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Alita	Belita
E (GPa)	135	130	145	125	125	127
S. D. E	7	20	10	25	7	10
H (GPa)	8,7	8	10,8	9,5	9,3	8,8
S. D. H	0,5	1	0,7	1,4	0,5	1

Constantinides e Ulm (2004) realizaram pesquisas voltadas para a investigação experimental do efeito dos dois tipos de C-S-H no comportamento elástico dos materiais cimentícios através da nanoindentação e modelagem micromecânica. Estes tipos de C-S-H são conhecidos como C-S-H de baixa e alta densidade. O penetrador utilizado foi o Berkovich, com taxa de carregamento de 2,3 mN/s. Os autores concluíram que as propriedades elásticas dos dois tipos de C-S-H são características intrínsecas do material. O módulo de elasticidade do hidróxido de cálcio e dos dois tipos de C-S-H está apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Módulo de Elasticidade dos constituintes do cimento Portland hidratado (CONSTANTINIDES e ULM, 2004)

Produto	E (GPa)
CH	38 ± 5
C-S-H _a *	21,7 ± 2,2
C-S-H _b **	29,4 ± 2,4

* C-S-H de baixa densidade

** C-S-H de alta densidade

Hughes e Trtik (2004) realizaram 50 indentações numa amostra de cimento e posteriormente a levaram no MEV para a categorização dos pontos. Para cada impressão foi atribuído uma fase da matriz cimentícia. Aproximadamente metade das indentações encontra-se localizada em fases puras e as outras entre interfaces. Os autores não conseguiram determinar valores das propriedades físicas de cada fase individualmente, entretanto, ficou evidente que as partículas

de cimento não hidratadas apresentaram valores mais elevados de dureza e módulo de elasticidade. Os resultados estão resumidos na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Módulo de Elasticidade e dureza
(HUGHES e TRTIK, 2004)

Categoria	E	H	S.D E	S.D H	n
Clínquer	43,32	2,75	30,12	2,89	10
Inner C-S-H	22,97	0,88			1
Outer C-S-H	25,74	0,88	10,84	0,36	2
CH	29,05	1	9,95	0,43	6
C-S-H e clínquer	46,07	2,08	33,58	2,59	9
CH e clínquer	26,61	1,04	10,86	0,51	3
Interface entre C-S-H e CH	30,75	1,52			1

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A sequência de elaboração do trabalho e as divisões de cada etapa estão esquematizadas na Figura 4.1. Primeiramente, foi realizada a revisão bibliográfica para a apresentação do trabalho e também para o conhecimento de pesquisas que já foram desenvolvidas na mesma área. Posteriormente, os materiais necessários para a confecção dos corpos de provas foram adquiridos. Os ensaios realizados foram: microdureza, microscopia e difração de raios-X.

4.1 Materiais

Para a confecção das amostras foi utilizado cimento Portland Comum, Tipo CPV. A água utilizada foi a destilada, fornecida pelo laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. No caso das amostras confeccionadas com sílica ativa, os teores de adição foram de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% em substituição parcial da massa de cimento. As composições químicas da sílica ativa e do cimento Portland estão apresentadas pela Tabela 4.1. Para estimar o tamanho das partículas foi utilizada a granulometria a laser. As curvas granulométricas e difração de raios X, para o cimento e para a sílica ativa, estão apresentadas nas Figura 4.1 (a) e (b), respectivamente. O diâmetro médio dos grãos de sílica ativa foi de aproximadamente 11 μm .

Tabela 4.1 – Composição química do cimento Portland

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	LOI
Sílica Ativa	94,7	0,24	0,07	0,97	1,29	0,03	0,09	0,22	0,72	0,02	2,81
Cimento CPV	19,6	4,77	3,05	61,4	2,23	0,25	0,117	0,32	0,96	0,05	5,38

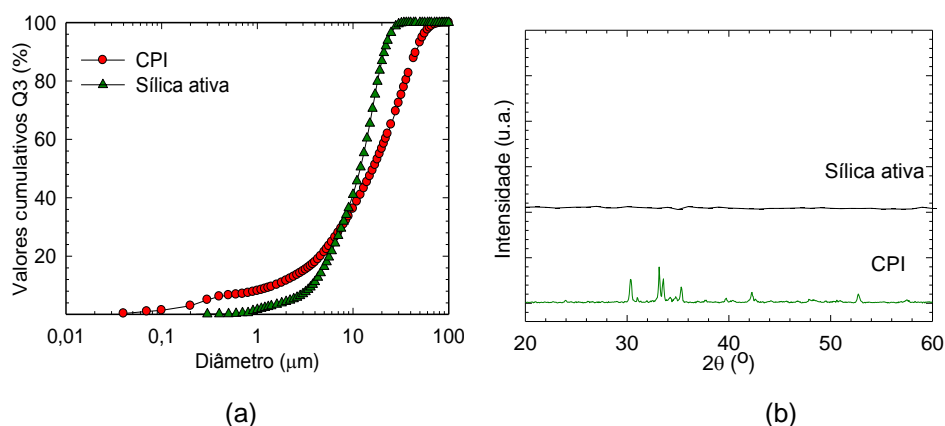


Figura 4.1 – (a) Curva Granulométrica e (b) difração de raios X da SA e do cimento Portland

4.2 Métodos

Para o cumprimento dos objetivos propostos no trabalho, a metodologia foi desenvolvida para que fosse possível a determinação da influência da temperatura do tratamento térmico nas propriedades da pasta de cimento Portland. Assim, todo o processo experimental pode ser dividido em dois, confecção dos corpos de provas e realização dos experimentos (Figura 4.2).

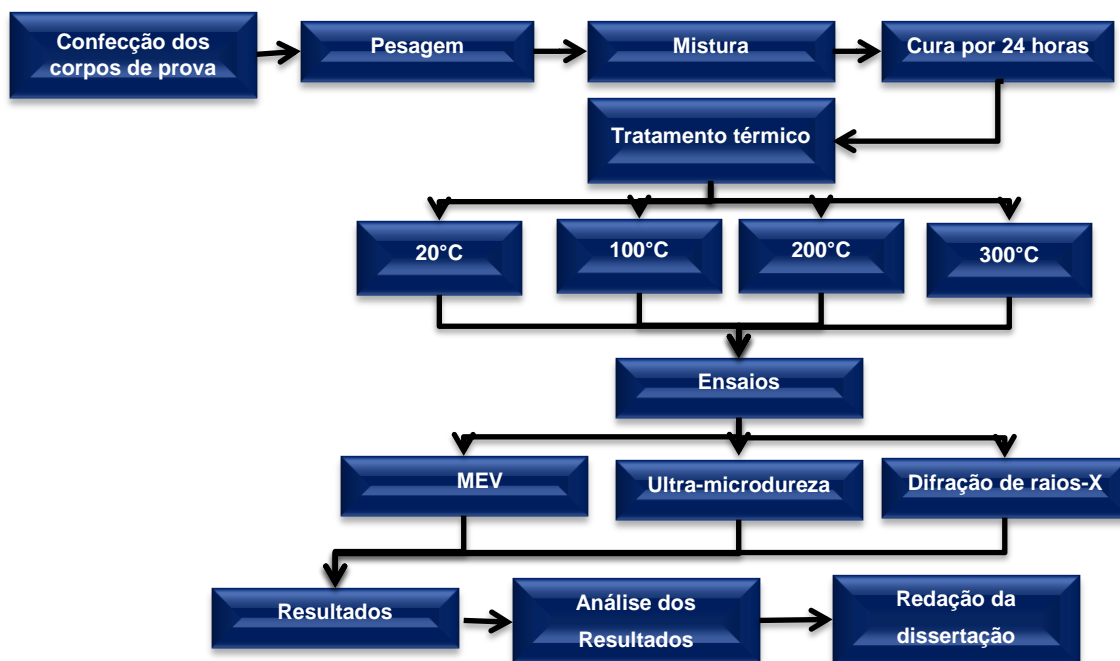


Figura 4.2 – Metodologia adotada

4.2.1 Confeção dos corpos de provas

Os corpos de provas foram confeccionados com fator água/aglomerante de 0,20 e 0,40. O primeiro caso, devido a menor quantidade de água, apresenta maior probabilidade para a determinação de partículas anidras, sendo possível distingui-las das hidratadas, enquanto que no segundo caso haverá maiores chances de identificar partículas hidratadas. Isto foi realizado para a determinação de uma maior quantidade de fases e também porque as principais propriedades obtidas pelo tratamento térmico estão relacionadas com a parcela hidratada.

Para a pesagem do material foi empregada uma balança de precisão de 0,001g com 3 casas decimais da *Bel Engineering*, modelo M1003. Realizou-se a mistura das pastas no misturador mecânico, modelo PMR 70/30, (Figura 4.3). A sequência adotada foi em função do fator água/aglomerante utilizado. No caso de 0,2, devido à pequena quantidade de água, a sequência empregada é a mesma utilizada no CPR, que é a seguinte: mistura dos materiais secos, em baixa rotação por 3 minutos; acrescentar metade da água misturada com aditivos e misturar novamente por 5 minutos em alta rotação; adicionar o restante dos líquidos e misturar por mais 10 minutos em alta rotação (CHAN e CHU, 2004). Para o fator água/aglomerante de 0,40 foi utilizada a metodologia descrita no trabalho de Antunes, John e Pileggi (2005), que pode ser esquematizada da seguinte maneira: primeiramente adiciona-se metade da água (em 37 segundos) no cimento com o misturador ligado; espera-se atingir 50 segundos e desliga o aparelho. A mesma sequência foi adotada para o restante de água, mas agora o tempo final será de 60 segundo, totalizando tempo de mistura de 110 segundos.

As amostras foram moldadas em molde de silicone, tamanho de 25mm x 25mm, e após 24 horas, foram desenformadas e levadas para a realização do tratamento térmico no forno tipo mufla (Figura 4.4), com câmara de aquecimento de 6,298dm³ (dimensões internas de 128,4 x 128,4 x 382,0 mm), potência de 35 KW, voltagem de 220 V e aquecimento máximo de 1200°C. As temperaturas de 100, 200 e 300°C foram aplicadas por um período de 24 horas, com taxa de

aquecimento de 3°C/min. Posteriormente, resfriou-se as amostras, dentro do forno, lentamente até a temperatura ambiente. A Figura 4.5 representa o regime de temperaturas adotado.



Figura 4.3 – Misturador Mecânico

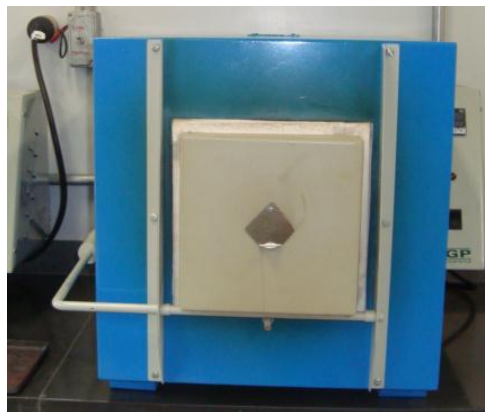


Figura 4.4 – Forno tipo mufla utilizado para o tratamento térmico

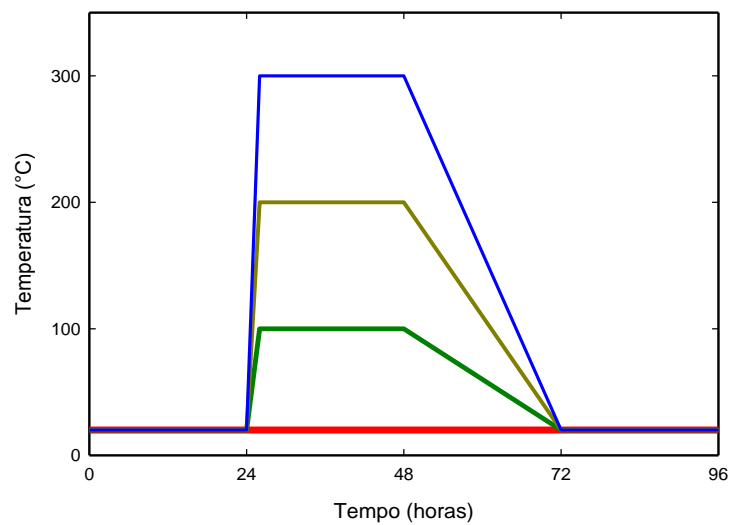


Figura 4.5 – Regime de temperatura

Após o resfriamento, os corpos de provas foram embalados com plástico filme. As amostras que foram utilizadas nos ensaios de microscopia e microdureza foram confeccionadas, para cada traço, em um único corpo de provas. Após a cura e tratamento térmico, eles foram cortados em quatro pedaços, cada um com dimensões de 25mm x 25mm x 25mm, sendo cada pedaço levado ao forno mufla para o tratamento térmico a 20°C, 100°C, 200°C ou 300°C (Figura 4.6). Assim, diminuiriam as variações que poderiam ser provocadas pelo processo de confecção dos corpos de provas.

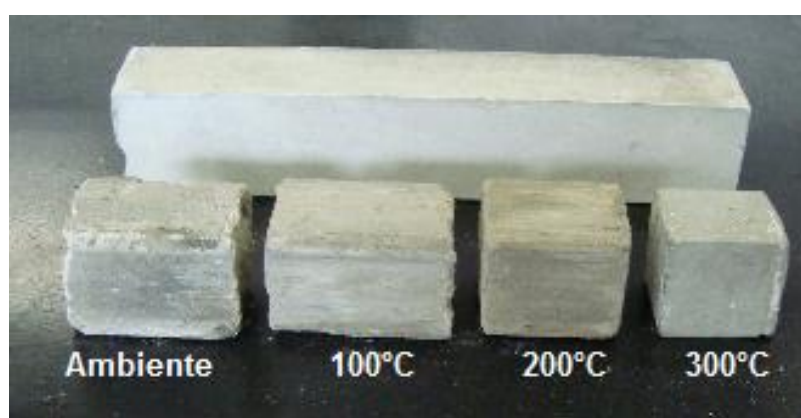


Figura 4.6 – Corpo de prova cortado para o tratamento térmico

Após o tratamento térmico as amostras foram cortadas, com velocidade de 500 rpm, com disco de diamante e resfriamento da lâmina com água, no aparelho *Low Speed Precise Saw*, modelo DTQ, (Figura 4.7). O embutimento foi a frio, em moldes de 25 mm de diâmetro e espessura em torno 4 mm e 8 mm. Logo em seguida, foi realizada a etapa de lixamento, para a retirada das marcas de corte. Nesta etapa foram empregadas lixas d'água com grana de #300, #600, #1000, #2000, #2500 e #4000. A direção de lixamento foi mantida constante durante a operação com a mesma lixa. Quando esta foi modificada por outra de grana superior, a amostra foi rotacionada em 90°. O polimento foi executado, para a obtenção de uma superfície lisa e isenta de riscos, com partículas abrasivas de alumina (Al_2O_3) com dimensão de 1,0 μm . Após esta etapa, foi realizado o banho ultrassônico para a retirada de poeiras provenientes do processo de lixamento e polimento.



Figura 4.7 – Equipamento utilizado para corte

Após o tratamento térmico as amostras foram submetidas a técnicas de caracterização da microscopia, microdureza e difração de raios-X. A seguir serão descritos os procedimentos que foram utilizados para a execução dos experimentos.

4.2.2 Microscopia

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a visualização, caracterização e análise das fases anidras e hidratadas do cimento e foi realizada no centro de microscopia da UFMG e no Centro Federal de Educação e Tecnológica de Minas Gerais (CEFET-MG), Campus I, localizado na cidade de Belo Horizonte. No primeiro local foram levadas as amostras para a realização do EDS.

A microscopia ótica por luz refletida foi realizada no microscópio ótico pertencente ao laboratório de Ensaios Especiais do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da UFMG, sendo as micrografias obtidas a partir de uma câmera acoplada ao microscópio.

A Figura 4.8 corresponde ao croqui esquemático das etapas para a análise das imagens geradas no MEV.

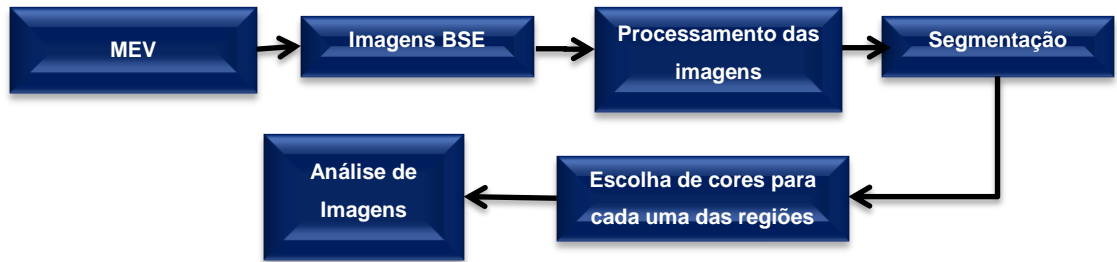


Figura 4.8 – Modelo esquemático da análise de imagens obtidas no MEV

Primeiramente as amostras foram preparadas de acordo com as técnicas de ceramografia descritas anteriormente e o condutor elétrico empregado foi o carbono, que cobriu toda a superfície da amostra. As imagens foram obtidas através de elétrons retroespalhados por permitirem a caracterização da composição química. O processamento da imagem foi realizado no *software ImageJ*. A faixa de ampliação utilizada nas imagens foi de 100 vezes ou 200 vezes, permitindo assim, a investigação de uma área maior da microestrutura. A voltagem utilizada foi de 15 KV.

Após o processamento das imagens, foi realizada a segmentação para a determinação das fases presentes. A segmentação realizada neste trabalho foi a binária e as linhas de divisão de cada uma das regiões foi escolhida manualmente. A Figura 4.9 corresponde a uma representação esquemática de como foi feita a divisão de cada uma das regiões. As *threshold* (T1 e T2) foram alocadas nos pontos mais baixos de cada um dos vales do histograma de escala de cinza. Assim, a região C corresponde aos compostos que apresentam nível de cinza entre a linha T2 até o 255, ao passo que, a região B possui os composto com níveis de cinza entre as linhas T1 e T2 e por último a região A com compostos entre o 0 até a T1.

Na segmentação binárias, as região selecionada é representada pela coloração preta. Assim, posteriormente à segmentação, para cada região da segmentação binária foi atribuída uma cor, para a melhor visualização. Após a realização desses processos, para todas as pastas de cimento, foi realizada a análise de imagens e comparação da microestrutura.

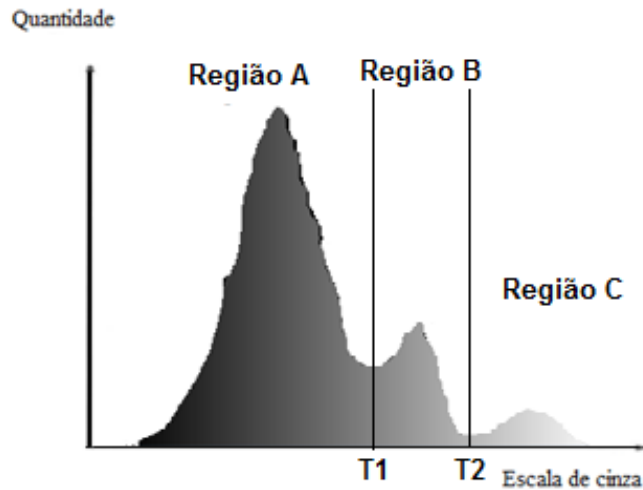


Figura 4.9 – Linhas de divisão de cada uma das regiões para realizar a segmentação das imagens

A Figura 4.10 corresponde ao croqui esquemático das etapas para a análise das imagens geradas no microscópio ótico.



Figura 4.10 – Modelo esquemático da análise de imagens obtidas no microscópio ótico

Para realizar a focalização da mesma região no MEV e no microscópio ótico, foram realizadas propositalmente quatro marcas, com equipamento pontiagudo na superfície da amostra com tratamento térmico, sendo uma destas, diferente para

servir de referência (Figura 4.11). As marcas foram feitas com a menor pressão possível para evitar danos na superfície polida. Logo em seguida as amostras foram levadas no MEV.

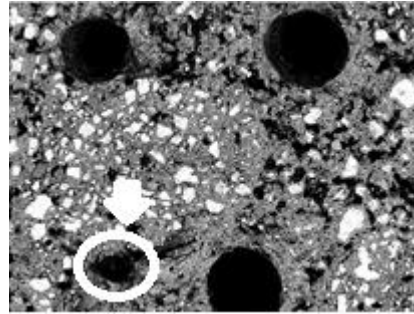


Figura 4.11 – Marcas para a identificação da mesma região no MEV e no microscópio ótico

Para evitar possíveis equívocos, durante o processamento e segmentação das imagens, as imagens foram editadas, sendo selecionada apenas a região localizada no interior das quatro marcas (Figura 4.12). As quatro marcas realizadas se apresentam na forma de poros e isto iria interferir no histograma de escala de cinza, afetando a segmentação de imagens. Após a edição de imagens, foi realizado todo o processo de análise das imagens do MEV, como descrito anteriormente na Figura 4.8. Assim, foi possível determinar as diferentes fases presentes em cada amostra.

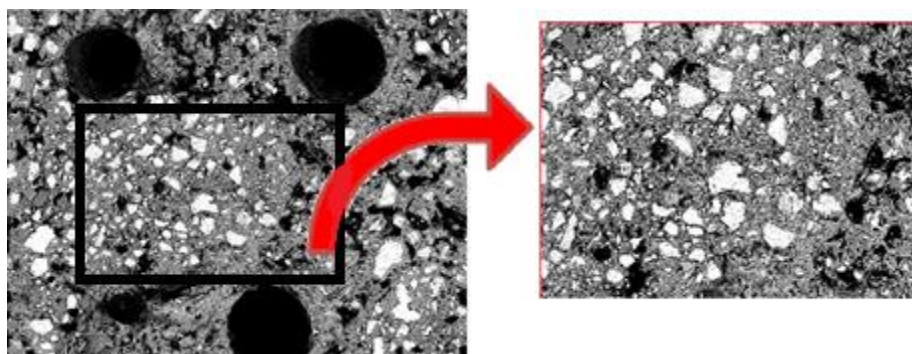


Figura 4.12 – Imagem editada para a análise da região localizada no interior das quatro marcas

Posteriormente, foram realizadas as imagens no microscópio ótico. Finalmente, as duas imagens, digital e ótica, foram comparadas para a determinação das fases presentes na imagem ótica.

4.2.3 Microdureza

Para a realização dos ensaios de microdureza foi utilizado o microdurômetro DUH-211 da *Shimadzu* (Figura 4.13). Os ensaios de microdureza foram realizados com o indentador Berkovich com carga de 50 mN e taxa de carregamento de 5,0 mN/s. Foram utilizados regimes de carregamento-descarregamento e os valores foram fornecidos pelo próprio *software* do aparelho.



Figura 4.13 – Equipamento de ultra-microdureza

Para realizar o ensaio de ultra-microdureza as amostras foram embutidas e logo em seguida foram cortadas, ficando com espessura de 4 mm até 8 mm, sendo necessário que a amostras estivesse paralela em ambas as superfícies.

Primeiramente, foi realizada a microdureza da fase hidratada. Neste caso foram realizadas 10 indentações de maneira aleatória na porção que visivelmente corresponderia ao C-S-H, evitando-se as partículas de hidróxido de cálcio. A m

icrodureza foi realizada nas amostras moldadas com fator água/aglomerante de 0,2 e 0,4, com teores de adição de sílica ativa variados e com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

Posteriormente, realizou-se a microdureza de diferentes fases da pasta de cimento Portland. Neste caso foram utilizadas apenas duas amostras, ambas com

fator água/aglomerante de 0,40, temperatura de tratamento térmico de 300°C, mas sendo uma sem adição de sílica ativa e outra com 25%. Após a realização da microdureza as amostras foram levadas no MEV para a visualização de cada uma das marcas de penetração.

4.2.4 Difração de raios X

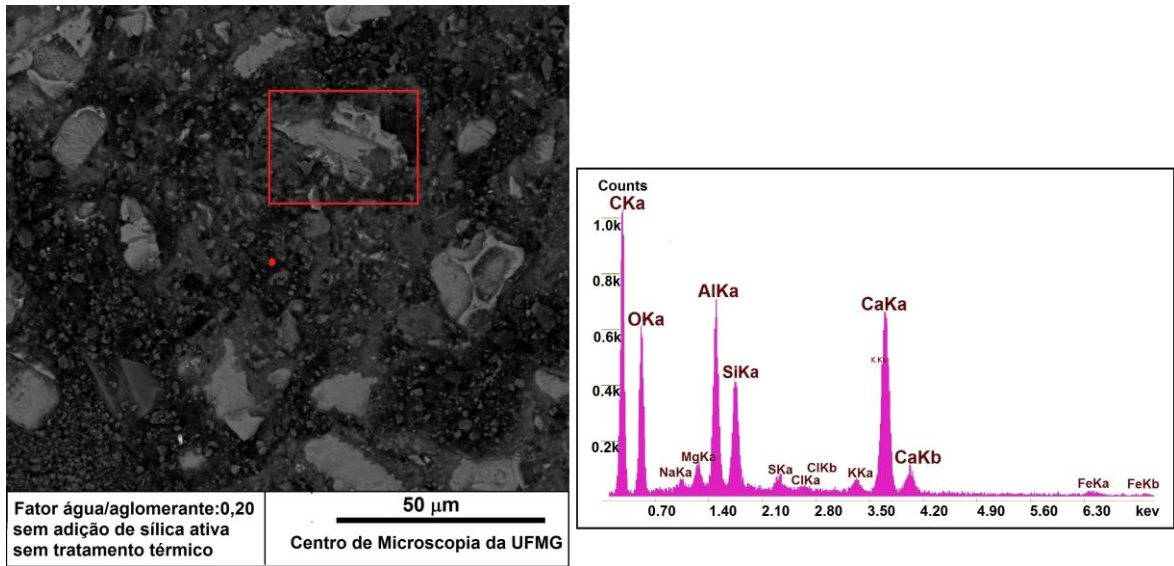
Para determinação da composição química foi empregada análise quantitativa por espectrometria de fluorescência de raios-X, com aproximadamente 5g de amostra moída.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização geral da microestrutura foi utilizada a amostra referência moldada com fator água/aglomerante de 0,2, sem adição de sílica ativa e curada a 20°C. Essa amostra foi escolhida devido ao baixo teor de água utilizado, permitindo assim a identificação de compostos anidros e hidratados. A Figura 5.1 (a) apresenta a imagem obtida com ampliação de 1000 vezes, sendo possível observar as diferenças morfológicas entre as partículas, além de existirem compostos mais claros circundados por estruturas mais escuras. A espectrometria de raios X por dispersão de energia foi realizada no círculo vermelho, localizado no centro da imagem. Assim, o EDS permitiu a identificação da composição química da região com coloração mais escura. De acordo com a Figura 5.1 (b), os picos mais notáveis pertencem ao C e ao Al, respectivamente. A presença do primeiro pico é atribuída ao condutor elétrico utilizado, que neste caso foi o carbono; já a grande quantidade de alumínio está associada ao polimento realizado com solução de alumina. Depois destes, os picos mais proeminentes são o de cálcio, silício e oxigênio, nesta mesma ordem.

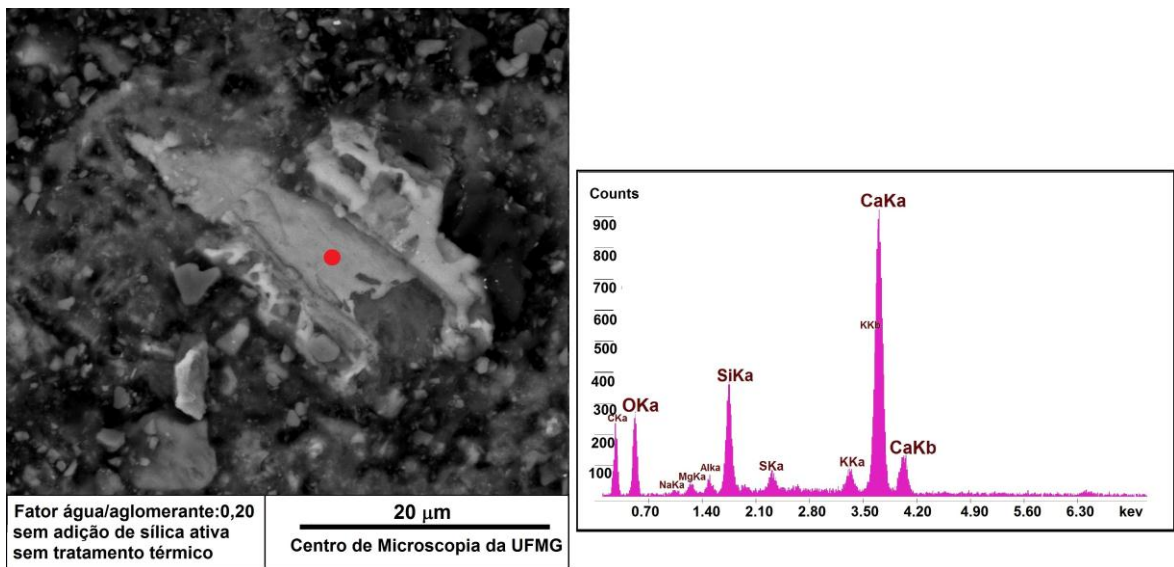
A partícula localizada no interior do retângulo da Figura 5.1 foi ampliada 3000 vezes (Figura 5.2 (a)). O feixe de EDS foi aplicado no círculo vermelho, localizado na região com coloração mais clara. O pico mais notável é o de Ca, seguido pelo de Si. Assim sendo, a partícula em questão é composta essencialmente por cálcio e silício, o que pode ser atribuído a um composto anidro. Devido à relação de Ca/Si ser de aproximadamente três vezes, a partícula foi definida com a alita. Além do mais, ela apresenta tamanho aproximado de 37 μm , com forma tabular e idiomórfica e camada de C-S-H espessa ao seu redor, o que é características deste tipo de composto (TAYLOR, 1997; HEWLETT, 2003).



(a)

(b)

Figura 5.1 – Pasta de cimento com fator água/aglomerante de 0,2:
(a) microestrutura obtida por elétrons retroespalhados em MEV e (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida por varredura da imagem



(a)

(b)

Figura 5.2 – Pasta de cimento com fator água/aglomerante de 0,2:
(a) microestrutura obtida por elétrons retroespalhados em MEV e (b) espectrometria de raios-X por dispersão de energia obtida por varredura da imagem

Os produtos mais claros nas imagens geradas no MEV foram atribuídos aos compostos anidros, ao passo que, a fase mais escura foi considerada como a hidratada. A intensidade de brilho nas imagens de pastas de cimento geradas por BSE variam em função da média do número atômico dos compostos.

Consequentemente, os produtos resultantes do processo de hidratação do cimento Portland apresentam os menores valores na escala de cinza, ou seja, correspondem às regiões mais escuras, ao passo que, os compostos anidros apresentam cores mais claras (KJELLEN, DETWILER e GJORV, 1990; SCRIVENER, 2004; OUELLET, BUSSIÈRE e AUBERTIN, 2008)

A segmentação da Figura 5.1 foi realizada para diferenciar os compostos hidratados dos anidros (Figura 5.3). A Figura 5.3 (a) corresponde ao histograma em escala de cinza da amostra. Cada região foi dividida em cores, sendo as cores vermelha, amarela e verde atribuídas às fases anidras, CH e produtos de hidratação e poros, respectivamente, conforme as Figura 5.3 (b), (c), (d). A parte (e) é uma combinação das três regiões, enquanto que a (f) é a imagem do MEV.

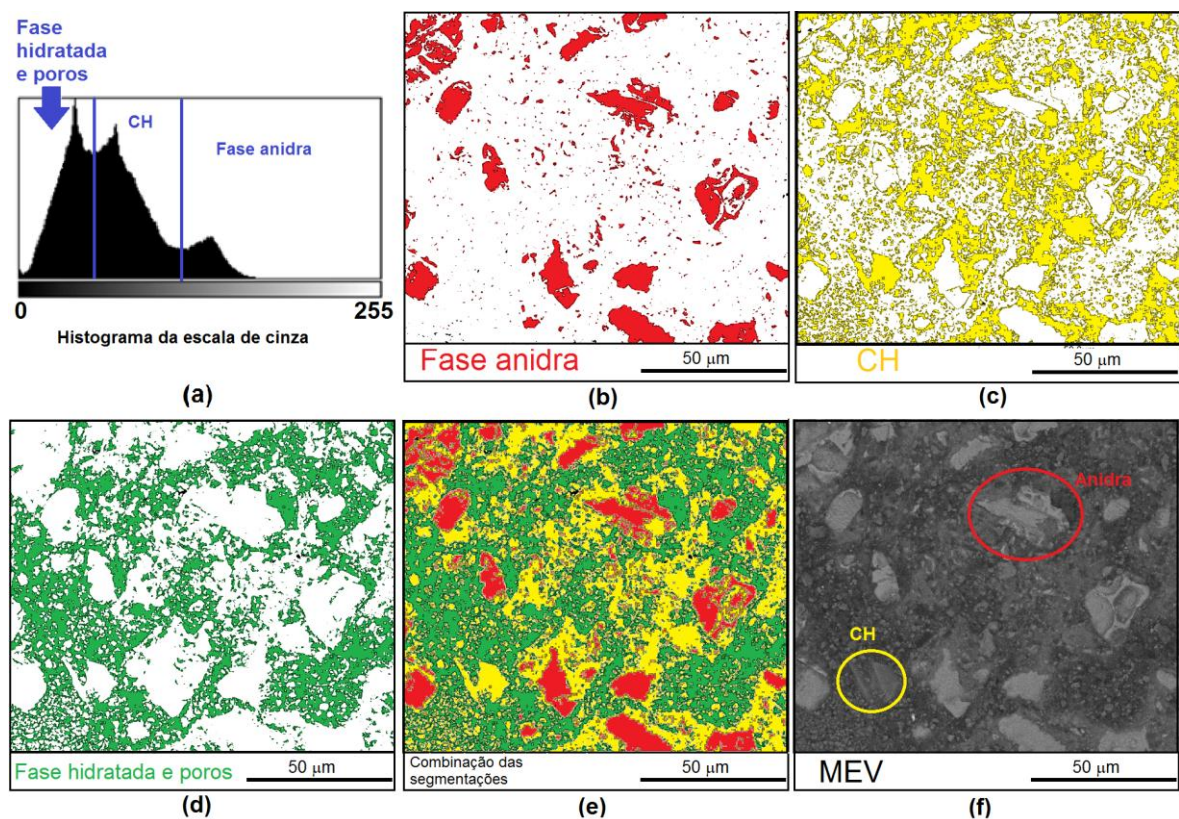


Figura 5.3 – Segmentação de imagens:

- (a) histograma da escala de cinza da pasta de cimento, (b) segmentação das partículas anidras, (c) CH, (d) hidratadas, (e) combinação das três segmentações, (f) imagem verdadeira

O histograma da Figura 5.3 é similar ao histograma apresentado por Kjellsen, Detwiler e Gjorv (1990), Diamond (2001) e Feng, Wang e Liu (2013) e por causa

disso, os picos foram atribuídos como sendo os mesmo encontrados pelos autores. Embora o histograma em escala de cinza mostre um pico bem definido para o hidróxido de cálcio, a sua delimitação entre o C-S-H não é tão fácil de ser realizada. O CH, que está circulado em amarelo na Figura 5.3 (f), apresenta forma prismática, com tamanho aproximado de 20 μm e com coloração uniforme e mais escura do que as partículas anidras, sendo isso característica do hidróxido de cálcio (DIAMOND, 2004; SCRIVENER, 2004). Conforme descrito anteriormente, a partícula mais clara presente na Figura 5.2 corresponde a uma fase anidra e esta coincidiu exatamente com a fase anidra da segmentação de imagens.

Na Figura 5.4 é possível observar partículas anidras com morfologias distintas. As alitas apresentam formato prismático, com camadas perceptíveis de C-S-H nas primeiras idades, enquanto que as belitas apresentam formato arredondado, com ranhuras e camadas discretas ou quase imperceptíveis de C-S-H (DIAMOND, 2004; SULTZMAN, 2004).

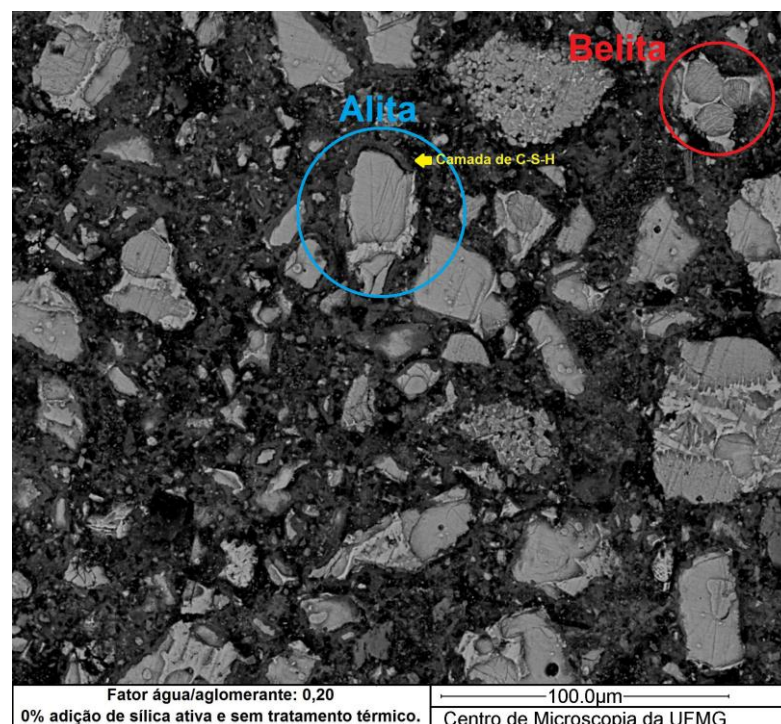


Figura 5.4 – Diferenciação da alita e belita

O fator água/aglomerante de 0,20 foi utilizado apenas para a determinação das partículas presentes nas imagens e para servir como referência para as outras

amostras. Assim, a análise da microestrutura nas temperaturas de 100°C e 300°C foi realizada nas amostras confeccionadas com fator água/aglomerante de 0,40. A Figura 5.5 mostra a superfície das amostras confeccionadas com fator água/aglomerante de 0,40, com tratamento térmico a 100°C, (a) sem adição de sílica ativa e (b) com adição de 10% de sílica ativa. Na Figura 5.5 (b) foram encontradas partículas com formato esférico e com coloração de cinza mais escuro e uniforme em todo o grão. Partículas similares a estas foram encontradas nos trabalhos de Diamond, Sahu e Thaulow (2004) e Maas, Ideker e Juenger (2006), cujos autores as atribuíram como sendo sílica ativa.

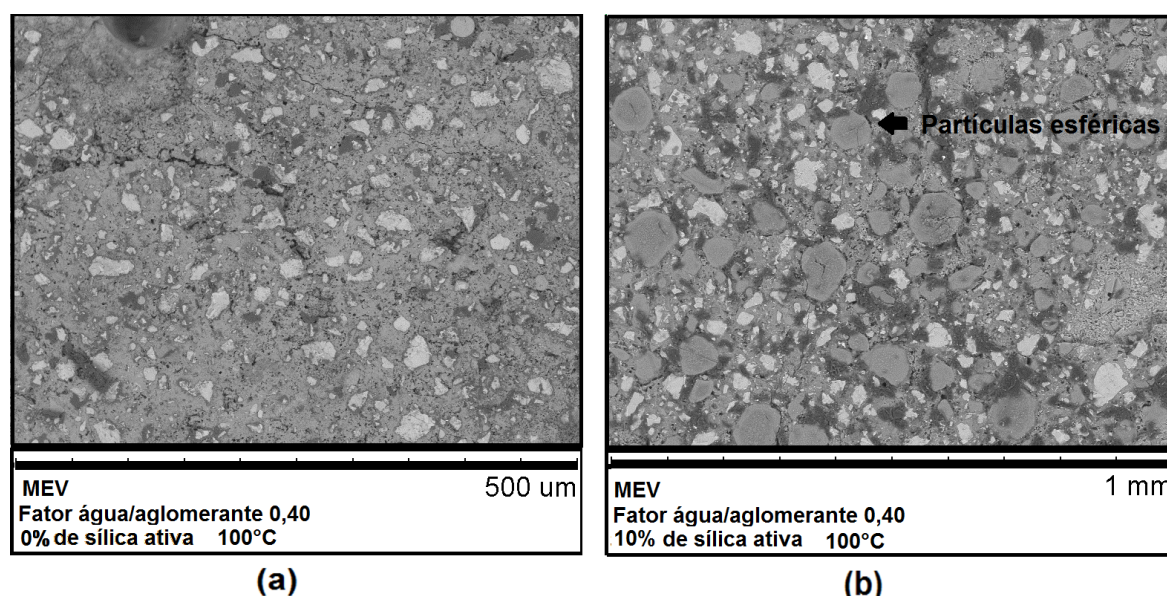


Figura 5.5 – Pasta de cimento com tratamento térmico a 100°C (a) sem adição de sílica ativa e (b) com 10% sílica ativa

A Figura 5.6 (a) mostra o histograma em escala de cinza da amostra moldada com fator água/aglomerante de 0,40, com 20% de sílica ativa e com tratamento térmico a 300°C (Figura 5.6 (b)). O histograma apresentou um pico central bem notável sendo, portanto, diferente do histograma das pastas de cimento moldadas sem adição de SA. A linha em vermelho, parte central do pico, apresentou valor de 138 na escala de cinza. O composto circulado por vermelho apresentou valor na escala de cinza de 145, ou seja, superior ao da linha vermelha. Ao passo que, o composto com formato esférico, circulado por azul, apresentou valor de 130.

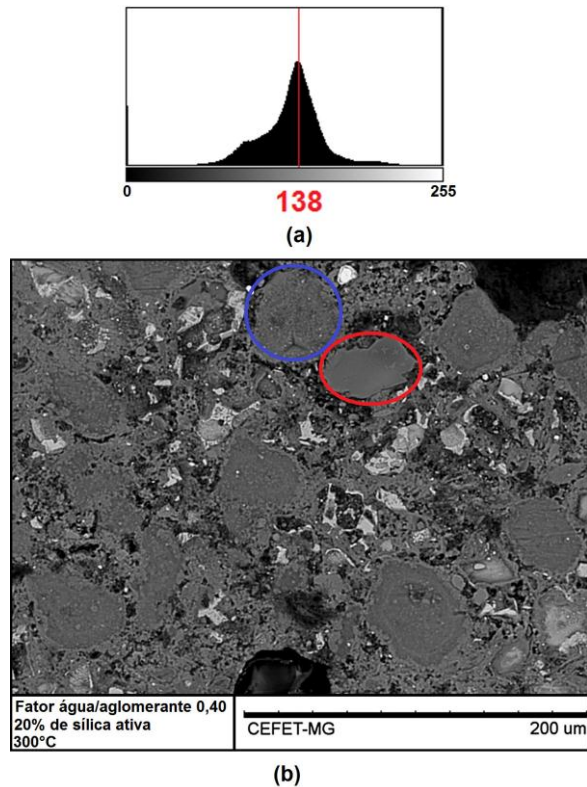


Figura 5.6 – Amostra com fator água/aglomerante de 0,40, 20% de SA e a 300°C:
 (a) histograma em escala de cinza e (b) imagem obtida pelo MEV

O histograma da Figura 5.6 (a) foi diferente ao proposto por Kjellsen, Detwiler e Gjørsv (1990) e Diamond (2001). O composto circulado em vermelho apresentou coloração uniforme, superfície lisa e formato prismático, sendo isto, características do hidróxido de cálcio (DIAMOND, 2004). Já o composto em azul possui formato esférico com coloração de cinza mais escuro e uniforme em todo o grão, correspondendo à sílica ativa (DIAMOND, SAHU e THAULOW, 2004; MAAS, IDEKER e JUENGER, 2006). Como o CH apresentou valor médio na escala de cinza de 145, enquanto que o da sílica ativa foi de 130, foi considerado então, que a metade do pico central com maiores valores na escala de cinza seriam de CH, ao passo que, os menores foram atribuídos a SA.

Assim, a segmentação das amostras moldadas com sílica ativa foi realizada em quatro regiões ao invés de três. O pico central não foi atribuído exclusivamente ao hidróxido de cálcio, mas também à sílica ativa. A Figura 5.7 mostra o histograma em escala de cinza com as divisões de cada uma das regiões para as amostras moldadas com SA.

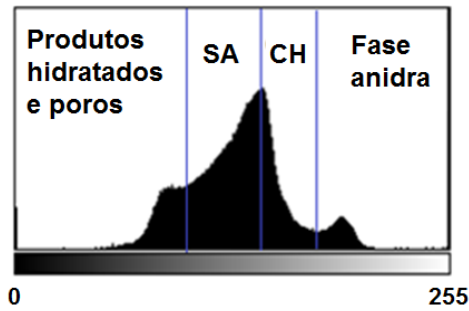


Figura 5.7 – Histograma em escala de cinza e a divisão das regiões para a segmentação da amostra confeccionada com 10% de sílica ativa e tratamento térmico a 100°C

A Figura 5.8 mostra a segmentação de imagens da pasta de cimento endurecida, confeccionada com 15% de sílica ativa e com tratamento térmico a 100°C. As Figura 5.8 (a), (b) e (d) correspondem às fases anidras, CH e demais produtos de hidratação e poros, respectivamente. A região com coloração azul foi atribuída à sílica ativa e pode ser observada na Figura 5.8 (c). A imagem (e) corresponde à combinação de todas as segmentações e a figura (f) a imagem real. As partículas arredondadas, como coloração de cinza médio, corresponderam exatamente à sílica ativa obtida na segmentação de imagens.

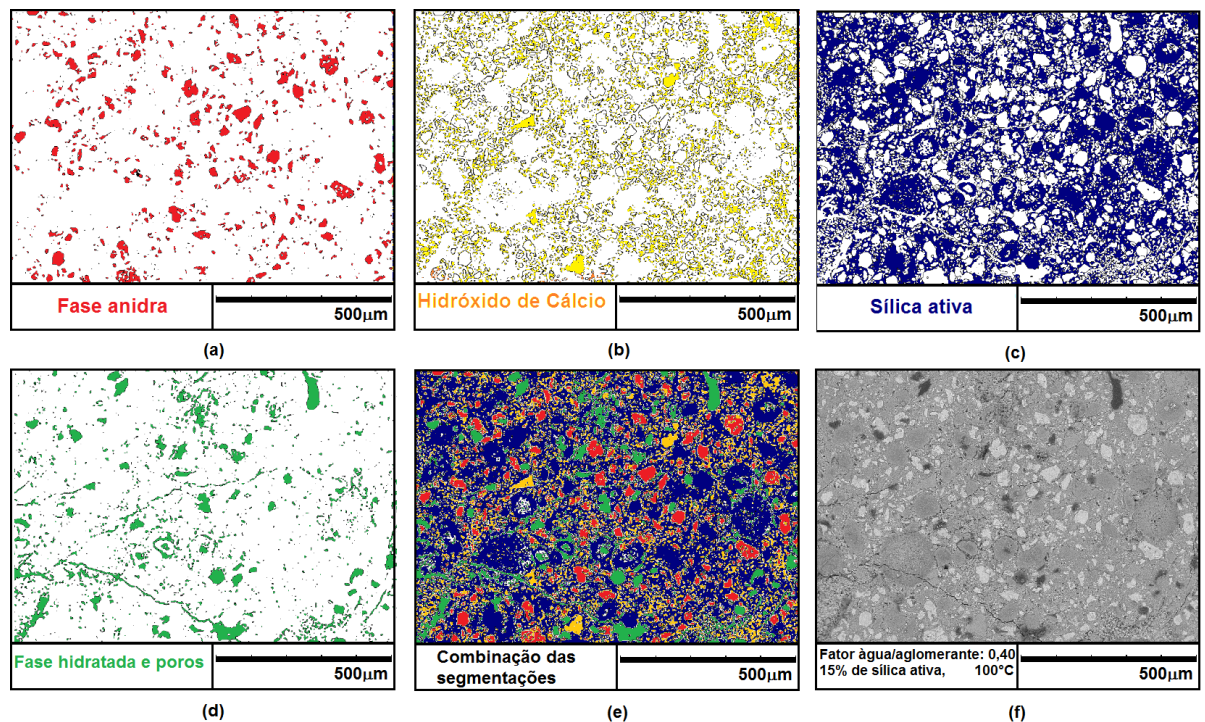


Figura 5.8 – Segmentação de imagens da amostra com 15% de sílica ativa: (a) partículas anidras, (b) hidróxido de cálcio, (c) sílica ativa, (d) produtos de hidratação, (e) combinação das três segmentações e (f) imagem real.

A Figura 5.9 corresponde às imagens do MEV e a segmentação de imagens das pastas com teores de (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% e (e) 20% de sílica ativa e com tratamento térmico a 100°C. A coloração azul é mais visível com teores mais elevados de sílica ativa. Além do mais, as partículas de SA estão com dimensões de aproximadamente 50 µm, mas de acordo com a curva granulométrica (Figura 4.1 (a)) o tamanho médio do material utilizado era de aproximadamente 10 µm, indicando que houve aglomeração.

Partículas isoladas de sílica ativa são raras e geralmente o que acontece é a aglomeração de pequenas esferas, formando compostos com tamanho maior. Nas imagens obtidas por elétrons retroespalhados, esses aglomerados apresentam valor na escala de cinza homogêneo em todo grão, indicando a uniformidade da composição química (DIAMOND, SAHU e THAULOW, 2004; MAAS, IDEKER e JUENGER, 2007).

Além disso, é possível observar também a presença de partículas anidras em todas as amostras da Figura 5.9. De acordo com Diamond (2001), a presença de partículas anidras é comum na maioria das pastas de cimento Portland. Outra observação é a presença de hidróxido de cálcio em todas as amostras, até mesmo nas confeccionadas com elevados teores da pozolana e com tratamento térmico. Isto pode ser explicado graças à aglomeração da sílica ativa que compromete a reatividade pozolânica (FAMY, *et al.*, 2002).

O mesmo procedimento empregado nas amostras com tratamento térmico a 100°C foi utilizado nas amostras com tratamento térmico a 300°C. Assim, a Figura 5.10 mostra as imagens obtidas pelo MEV e suas respectivas segmentações para amostras com adição de (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% e (e) 20% de sílica ativa. A coloração azul é mais visível nas amostras moldadas com maior teor de sílica ativa, além do mais, o hidróxido de cálcio está presente em todas as amostras, até mesmo quando foi utilizado elevados teores de pozolana. Partículas anidras também estão presentes em todas as amostras.

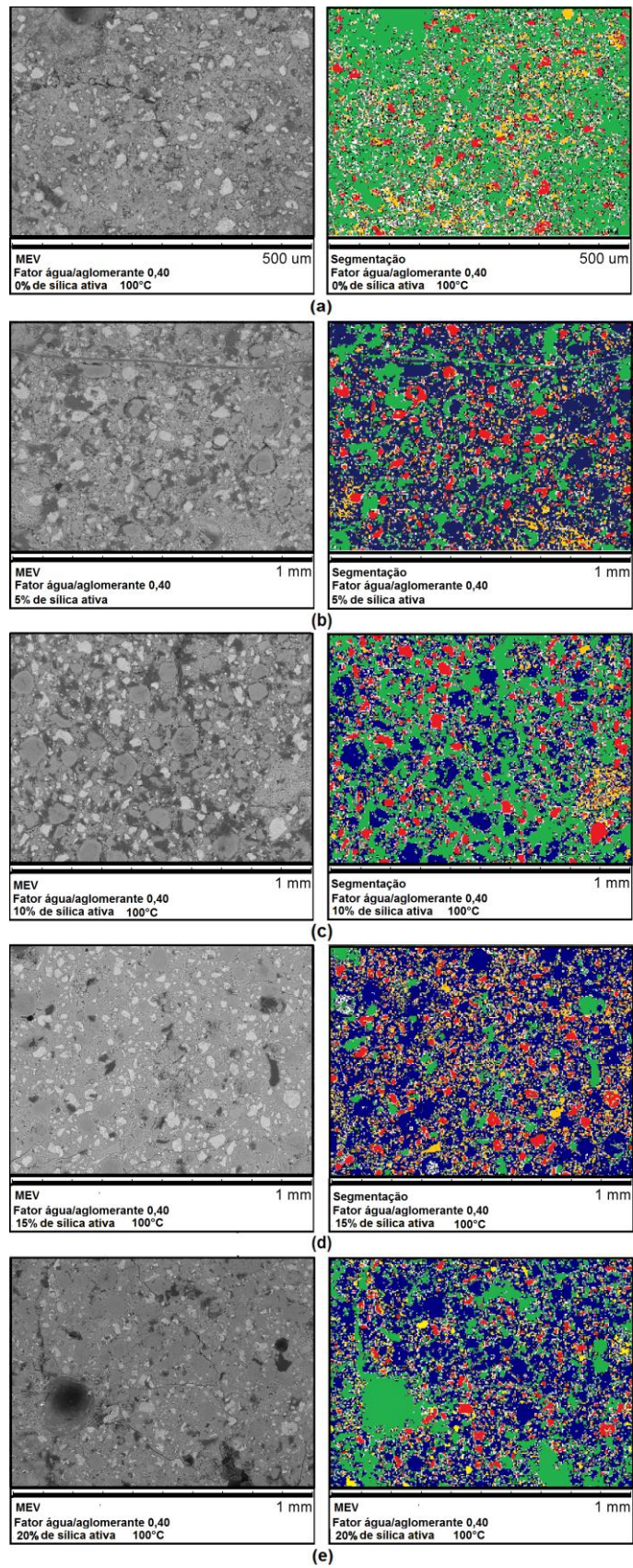


Figura 5.9 – MEV e segmentação de imagens das pasta de cimento com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% e (e) 20% de sílica ativa e tratamento térmico a 100°C

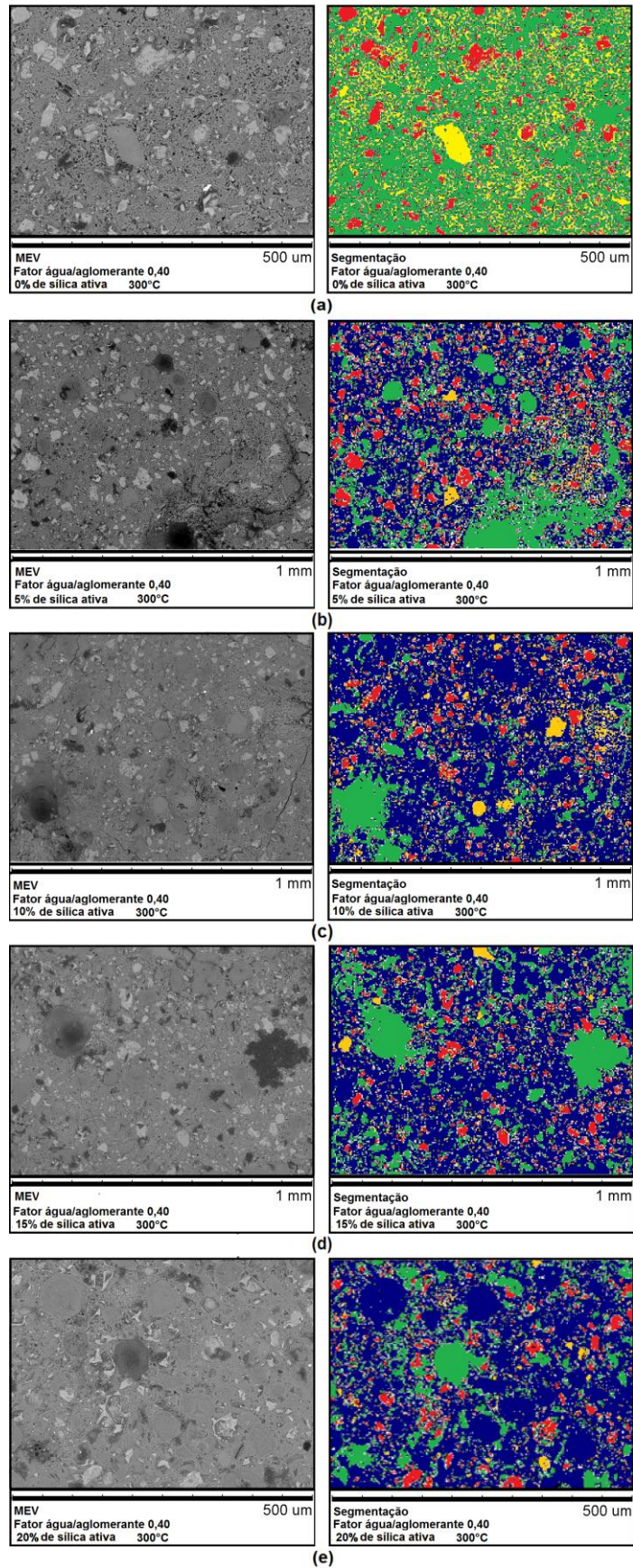
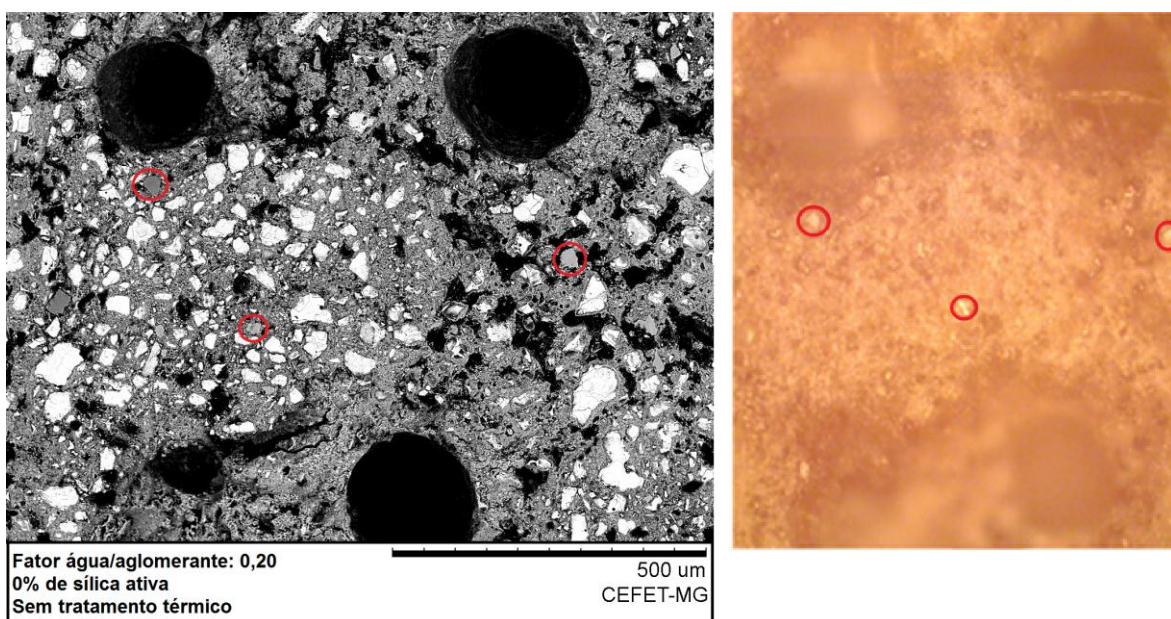


Figura 5.10 – MEV e segmentação de imagens das pasta de cimento com (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 15% e (e) 20% de sílica ativa

5.2 Caracterização por microscopia ótica

Após a análise da microestrutura por meio da microscopia eletrônica e segmentação de imagens, foram determinadas as partículas visíveis nas imagens obtidas por microscopia ótica. Foram determinados os compostos presentes na amostra referência e na amostra com sílica ativa.

A Figura 5.11 mostra a mesma região da amostra com fator água/aglomerante de 0,20, obtidas pelo microscópio (a) eletrônico e (b) ótico. Os elementos em destaque na Figura (a) foram atribuídos ao CH, determinados a partir da segmentação, conforme descrito anteriormente. É possível observar a presença de partículas brilhantes na imagem (b), que correspondem exatamente ao CH em (a). Em relação aos produtos de hidratação e compostos anidros, não é possível realizar a distinção entre eles nas imagens obtidas por microscopia ótica.



(a) (b)
Figura 5.11 – Comparação da mesma região das pasta de cimento obtidas através (a) do MEV e (b) microscópio ótico

A Figura 5.12 corresponde à mesma região da amostra com adição de 10% de sílica ativa obtida pelo (a) MEV e (b) microscópio ótico. A partir da segmentação de imagens foi possível determinar as partículas de sílica ativa e hidróxido de

cálcio. Algumas partículas de sílica ativa estão em destaque em vermelho na Figura 5.12 (a) e estas coincidiram exatamente com as partículas circulares e mais claras de (b). O mesmo aconteceu com o hidróxido de cálcio, circulado em amarelo. A diferença de orientação das partículas em relação aos eixos X e Y entre as duas imagens aconteceu durante o processo de obtenção das micrografias, mas pode-se perceber claramente que a região é a mesma.

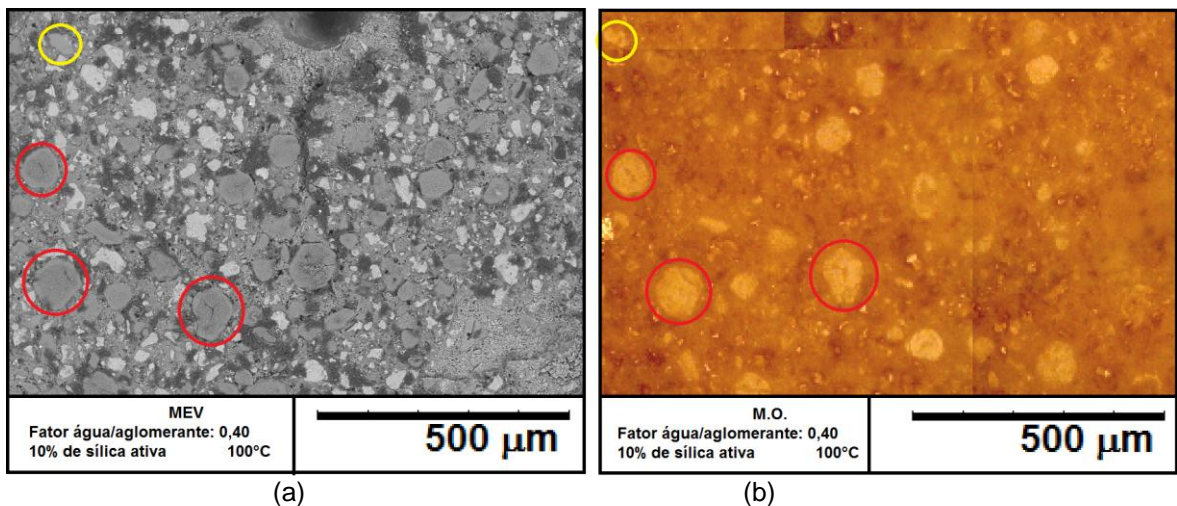


Figura 5.12 – Superfície da pastas de cimento com adição de 10% de sílica ativa obtida por (a) MEV e (b) microscópio ótico

Comparando as imagens obtidas no MEV, na segmentação e as imagens obtidas no microscópio ótico foi possível realizar a distinção do hidróxido de cálcio e da sílica ativa nas imagens óticas. As partículas do primeiro elemento são mais claras, brilhantes e geralmente com formato prismático, enquanto que a SA se apresenta em partículas claras e arredondadas. No entanto, para a distinção de partículas anidras e hidratadas esta técnica não foi eficaz. Isso pode ser explicado, pois as imagens obtidas por meio de microscopia ótica não apresentam a mesma riqueza de detalhes daquelas obtidas no MEV (DIAMOND, 2004).

A Figura 5.13 corresponde às imagens óticas das amostras curadas a 20°C, 100°C e 300°C, respectivamente. As pastas de cimento foram confeccionadas com as seguintes porcentagens de sílica ativa: 0%, 5%, 10%, 15%, 20% e 25%.

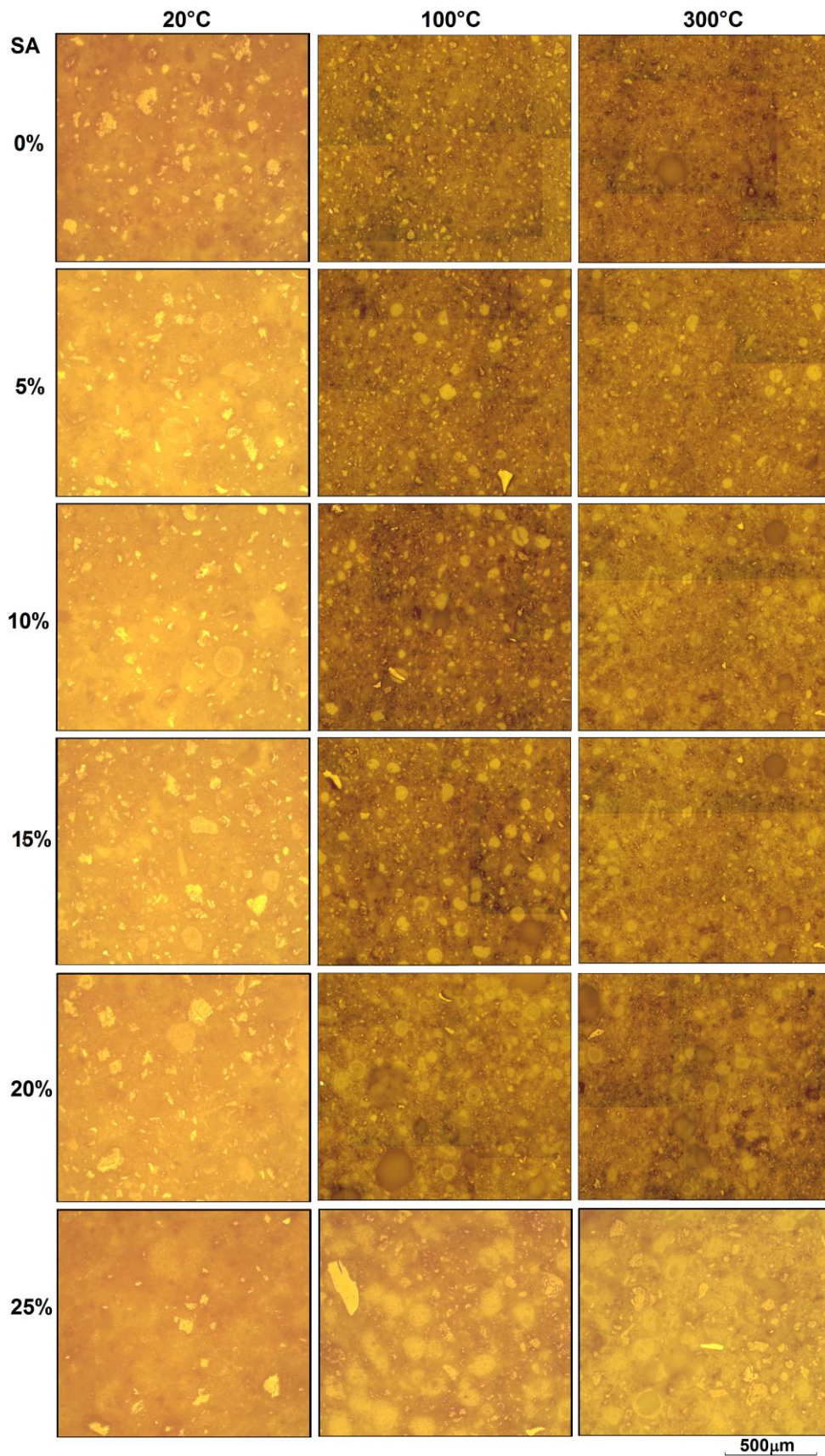


Figura 5.13 – Imagens geradas em microscópio ótico das amostras com diferentes teores de sílica ativa e diferentes temperaturas de tratamento térmico

Partículas de sílica ativa são facilmente identificadas na Figura 5.13, possuindo formato arredondado e coloração mais clara. Comparando as imagens, percebe-se claramente a presença de maior quantidade de hidróxido de cálcio nas amostras sem tratamento térmico, que correspondem aos compostos brilhantes e que ficaram em alto relevo depois do processo de lixamento e polimento. Embora a sílica ativa aglomerada comprometa a reatividade pozolânica, o tratamento térmico acelerou essas reações.

Com exceção das observações referentes ao hidróxido de cálcio e a aglomeração da sílica ativa, a microestrutura não apresentou modificações visíveis devido as diferentes temperaturas de tratamento térmico. A ampliação utilizada nas imagens foi de 100 vezes e 200 vezes e de acordo com Tam e Tam (2012), os cristais de xonotlitas formados pela aplicação de tratamento térmico em concretos de pós reativos são agulhas finas e não são perceptíveis nesta faixa de ampliação.

5.3 Ultra-microdureza da fase hidratada

O ensaio de ultra-microdureza foi realizado nas amostras que sofreram tratamento térmico sobre diferentes condições de temperatura e com diferentes quantidades de sílica ativa. Foram realizadas 10 indentações de maneira aleatória nas regiões que correspondem aos compostos hidratados, evitando, porém o hidróxido de cálcio.

Os gráficos de força em função da profundidade das amostras com fator água/aglomerante de 0,20, sem adição de sílica ativa e com tratamento térmico a 20°C e a 300°C estão apresentados nas Figura 5.14 (a) e (b), respectivamente. Ao passo que, os gráficos de força em função da profundidade das amostras com fator água/aglomerante de 0,20, com 25% de adição de sílica ativa e com tratamento térmico a 20°C e a 300°C estão apresentados nas Figura 5.14 (c) e (d), respectivamente. Comparando as amostras, observa-se que as indentações

mais profundas foram obtidas quando não foi utilizado o tratamento térmico, tanto na amostra referência com na amostra com adição de sílica ativa.

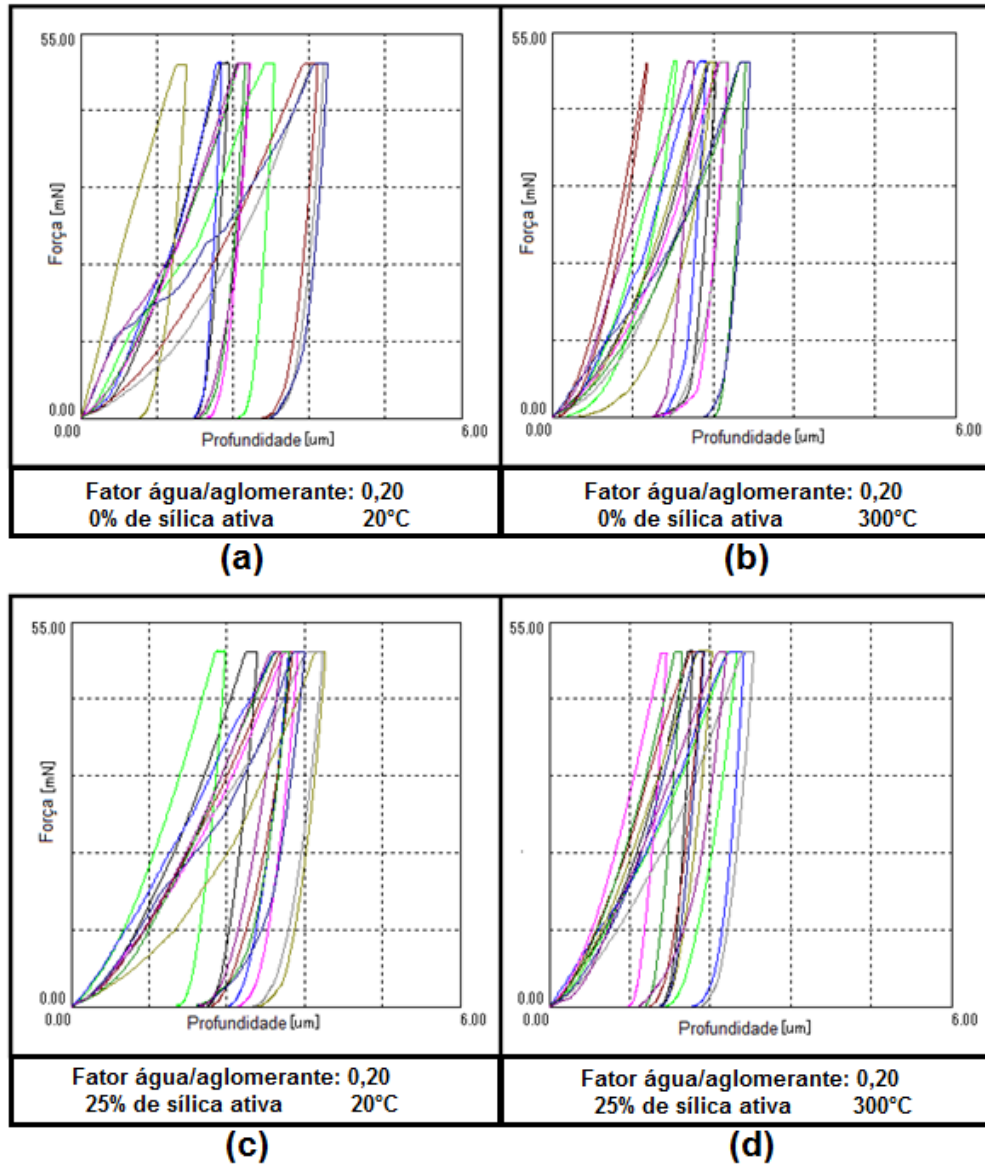


Figura 5.14 – Gráfico força/profundidade da amostra com fator água/aglomerante de 0,2 (a) na temperatura ambiente, (b) 300°C; com adição de 25% de sílica ativa (c) na temperatura ambiente e (d) a 300°C

As Figura 5.15 (a) e (b) apresentam os gráficos de força em função da profundidade obtidos nas amostras confeccionadas com fator água/aglomerante de 0,40, sem adição de sílica ativa e com tratamento térmico a 20°C e a 300°C, respectivamente. Ao passo que, os gráficos de força em função da profundidade das amostras com fator água/aglomerante de 0,40, com 25% de adição de sílica

ativa e com tratamento térmico a 20°C e a 300°C estão apresentados nas Figura 5.15 (c) e (d), respectivamente. Também é observado que as indentações mais profundas foram obtidas quando não foi utilizado o tratamento térmico, tanto na amostra referência com na amostra com adição de sílica ativa.

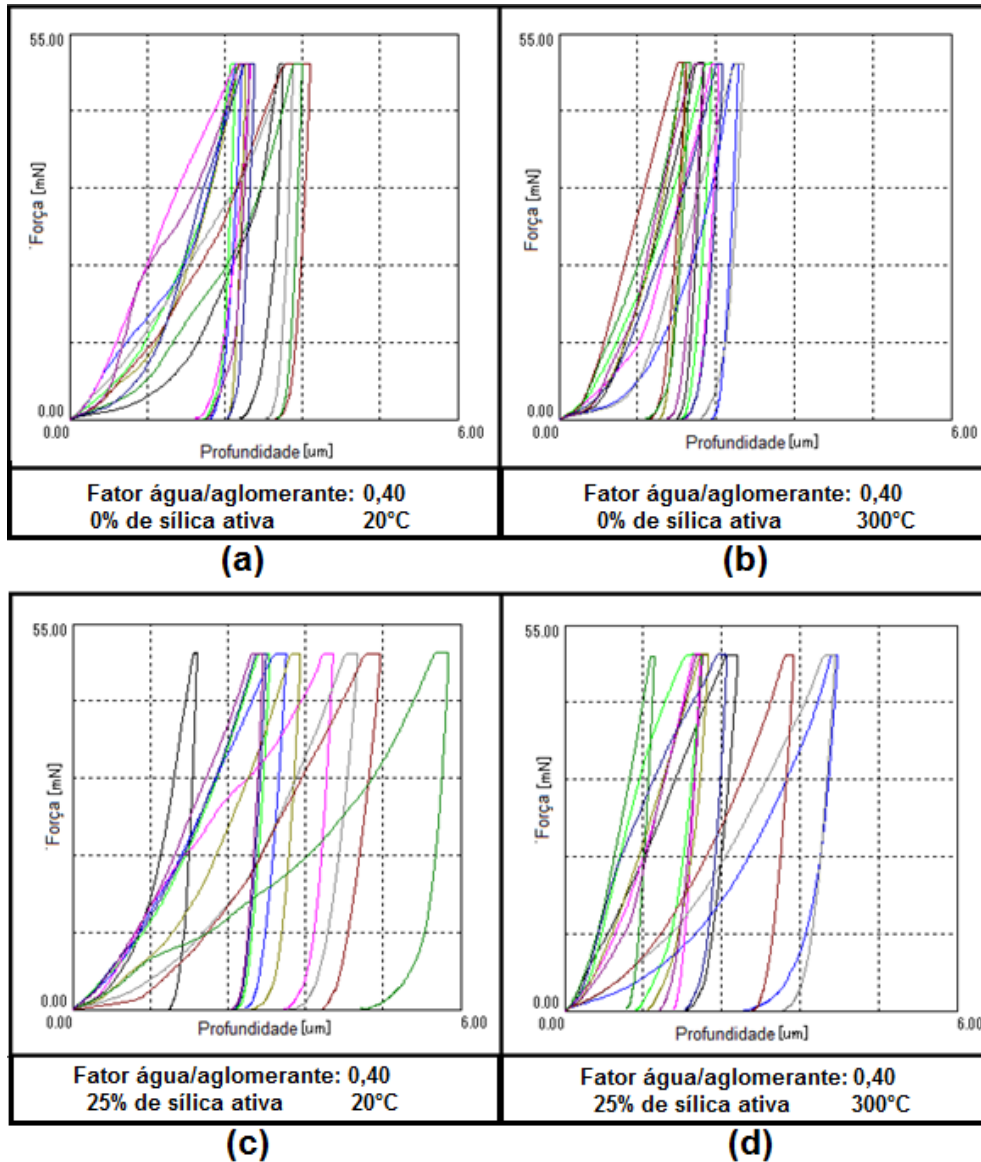


Figura 5.15 – Gráfico força/profundidade da amostra com fator água/aglomerante de 0,4 (a) na temperatura ambiente, (b) 300°C; com adição de 25% de sílica ativa (c) na temperatura ambiente e (d) a 300°C

A Tabela 5.1 apresenta a média da dureza das amostras apresentadas nas Figura 5.14 e Figura 5.15. Embora a microdureza apresentasse aumento de aproximadamente 100% com a utilização do tratamento térmico a 300°C, em

relação às amostras sem tratamento térmico, não houve mudanças significativas da dureza com a alteração da quantidade de água. Isto sugere que a microdureza da região hidratada, correspondente ao C-S-H, é uma propriedade intrínseca do material e não tem relação direta com o fator água/aglomerante, ou seja, maior quantidade de água iria afetar apenas o volume de C-S-H e não as suas propriedades (CONSTANTINIDES e ULM, 2004).

Tabela 5.1 – Média da dureza (kgf/mm²)

Temperatura	Fator água/agl	Referência	25% de sílica ativa
Ambiente	0,2	21,0	18,5
	0,4	22,0	19,0
300°C	0,2	40,0	36,0
	0,4	38,0	38,5

Devido à similaridade da microdureza encontrada nas pastas moldadas com diferentes quantidades de água, para uma mesma temperatura de tratamento térmico, todos os valores a seguir corresponderão às amostras confeccionadas com fator água/aglomerante de 0,40. Os resultados das médias de dureza obtidas para o tratamento térmico a 100°C e a 300°C, para as amostras com diferentes teores de sílica ativa, estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Microdureza (kgf/mm²) em função da temperatura e da quantidade de sílica ativa

Temperatura	Teor de sílica ativa (%)					
	0	5	10	15	20	25
100	32,0	30,0	31,0	27,0	29,5	33,0
300	38,5	39,5	39,5	37,0	36,0	39,0

Comparando os valores da Tabela 5.2, a microdureza para amostras com diferentes quantidades de sílica ativa estão próximas umas das outras, embora com variação dos valores. Esta variação pode ser explicada devido à heterogeneidade das pastas de cimento, uma vez que, embora a indentação esteja visivelmente sendo realizada na superfície de uma partícula, nada garante

que o valor da microdureza seja apenas desta, podendo existir outros compostos abaixo que irão interferir nos resultados (VELEZ, *et al.*, 2001).

A Figura 5.16 apresenta os resultados médios de microdureza em função da temperatura de tratamento térmico para as amostras com 0% e 25% de sílica ativa. Os valores obtidos com tratamento térmico a 300°C são similares entre si e superiores aos das amostras sem tratamento térmico. No caso da adição de sílica ativa o aumento foi de cerca de 100%, enquanto que, nas amostras confeccionadas apenas com cimento foi de aproximadamente 70%. O Aumento da microdureza é mais expressivo na temperatura de 100°C por causa das reações pozolânicas que são aceleradas (RICHARD e CHEYREZY, 1995; COURTIAL, *et al.*, 2011).

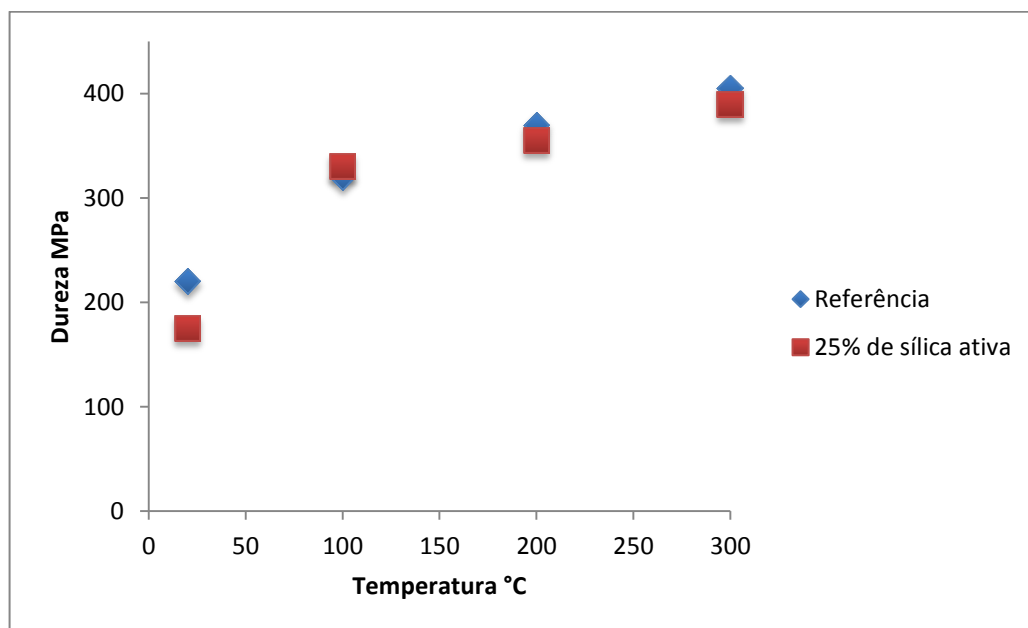


Figura 5.16 – Dureza média em função da temperatura de tratamento térmico

Pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,45, com cura na temperatura ambiente por 180 dias, sem adição de sílica ativa e com 30% de adição de sílica ativa (aproximadamente 23% de substituição da massa de cimento) apresentaram microdureza de 403 MPa e 388 MPa, respectivamente (FELDMAN e CHENG-YI, 1985). Observando a Figura 5.16, a microdureza média das amostras com cura de 7 dias e tratamento térmico a 300°C, sem adição de SA e com 25% de SA foi

de 405 MPa e 387 MPa, respectivamente. Assim, a dureza de uma amostra com tratamento térmico a 300°C e com idade de 7 dias foi similar à dureza de uma amostra curada por 180 dias e sem tratamento térmico.

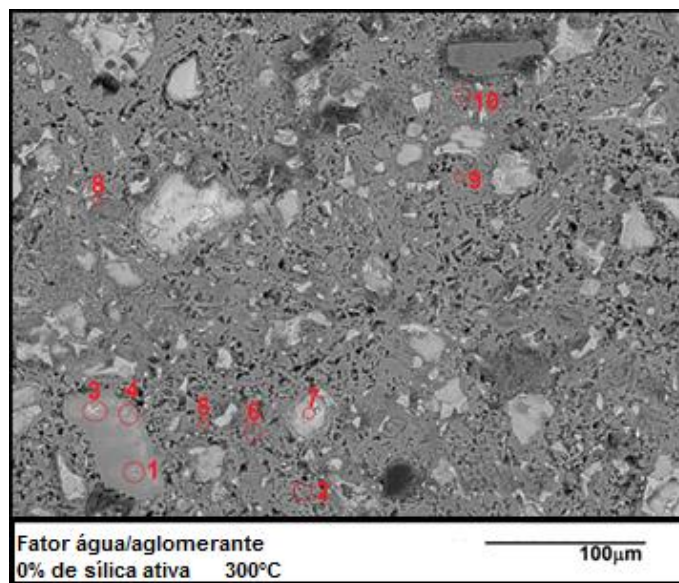
5.4 Ultra-microdureza das diferentes fases

Após os ensaios de microdureza, foram realizadas imagens no microscópio eletrônico de varredura para a análise da dureza em função da microestrutura. Este procedimento foi realizado em duas amostras com tratamento térmico a 300°C, uma moldada apenas com cimento e água e a outra com 20% de sílica ativa. A primeira amostra foi escolhida para servir como referência, por não apresentar adições. Já a segunda, foi utilizada para verificar a influência da adição de sílica ativa.

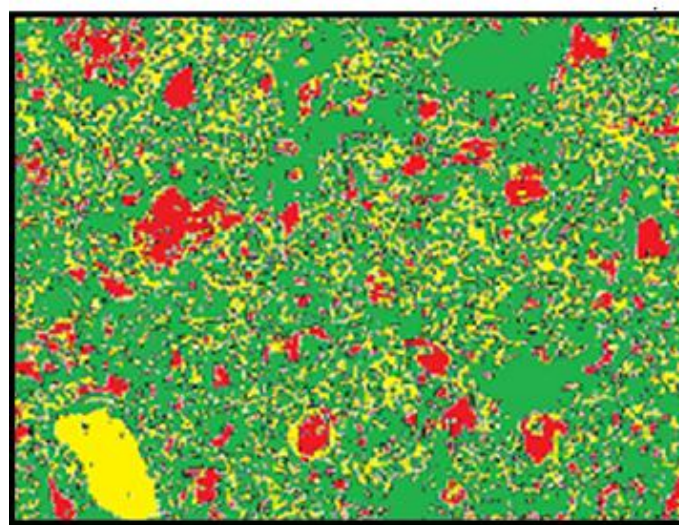
A Figura 5.17 mostra a superfície da pasta de cimento feita apenas com água e cimento e com cura a 300°C, sendo (a) MEV e (b) segmentação. Na primeira imagem, os círculos em vermelho correspondem às marcas de indentação, sendo a dureza de cada uma apresentada na Tabela 5.3. O maior valor foi obtido pela marca de número de 7 que corresponde a uma partícula anidra, representada em vermelho na Figura 5.17 (b). Os menores valores foram encontrados na região correspondente aos produtos hidratados (indentações 2, 6, 8 e 10). As marcas 1,3 e 4 aparentemente estão presentes na mesma partícula, sendo sua dureza intermediária às partículas anidras e hidratadas. Além do mais, seus valores são muito próximos, sendo os das marcas 3 e 4 praticamente iguais. Este composto químico corresponde ao hidróxido de cálcio e pode ser observado na Figura 5.17 (b) em amarelo. Atenção deve ser dada as marcas de número 5 e 6, que embora estejam localizadas em partículas hidratadas, os valores de dureza são altos. Isto pode ser explicado, pois, embora aparentemente a indentação esteja sendo feita em uma região hidratada, isto não significa que o resultado de dureza seja só desta região, uma vez que podem existir partículas anidras ou de CH embaixo, influenciando assim, no valor.

Tabela 5.3 – Dureza de cada indentação da Figura 5.17

Indentação	Dureza (kgf/mm ²)
1	153,5
2	25,5
3	123,4
4	122,5
5	103,0
6	28,5
7	245,5
8	20,0
9	137,0
10	23,5



(a)



(b)

Figura 5.17 – Indentações na amostra com tratamento térmico a 300°C e sem sílica ativa
(a) MEV e (b) segmentação

O mesmo procedimento descrito anteriormente foi realizado para uma amostra com adição de 20% de sílica ativa e com tratamento térmico a 300°C, apresentado na Figura 5.18 (a) MEV e (b) segmentação. Os menores resultados foram obtidos nas penetrações realizadas exatamente na sílica ativa, correspondendo aos números 1, 2, 5, 6, 7. Contudo, a marca 1 está localizada na interface, o que justifica a sua dureza ser ligeiramente superior. O maior valor de microdureza foi obtido pelo número 3, presente entre as partículas de sílica ativa e anidras. O número 4 corresponde exatamente à sílica ativa, no entanto, seu valor está alto. Isto pode ser explicado devido à heterogeneidade da pasta de cimento, conforme abordado anteriormente.

Tabela 5.4 – Dureza de cada indentação da Figura 5.18

Indentação	Dureza (kgf/mm ²)
1	27,5
2	18,0
3	98,0
4	64,5
5	13,0
6	12,0
7	21,0

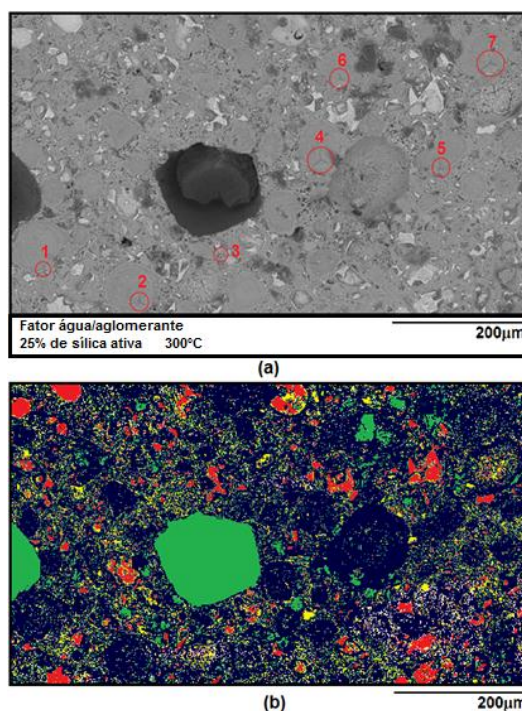


Figura 5.18 – Indentações na amostra com tratamento térmico a 300°C e com 20% de sílica ativa (a) MEV e (b) segmentação

De acordo com a literatura, os maiores valores de dureza estão localizados nas fases não hidratadas ou parcialmente hidratadas da pasta de cimento, no entanto, não existe uma diferença significativa entre o C_3S , C_2S e C_4AF (VELEZ, *et al.*, 2001; ZHU, *et al.*, 2007). Os valores de dureza do CH são intermediários aos das partículas anidras e hidratadas (HUGHES e TRTIK, 2004). As partículas de sílica ativa apresentam valores de microdureza baixo. Isto explica o porquê da dureza de pastas de cimento ser frequentemente inferiores aos das amostras sem adição (FELDMAN e CHENG-YI, 1985).

5.5 Difração de raios X

Foi realizada a difração de raios X para cinco amostras sobre diferentes condições (Figura 5.19). Partículas anidras de C_3S e C_2S estão presentes em todas as amostras. O hidróxido de cálcio está presente na amostra com 25% de sílica ativa e com tratamento térmico a 300°C. Contudo, não observou a formação de cristais de xonotlitas.

Cristais de xonotlitas são formados em temperaturas elevadas e precisam de adição de uma fonte de silício (TAYLOR, 1958; TAM e TAM, 2012). Cristais de xonotlitas foram encontrados no concreto de pós reativos, com adição de sílica ativa, do trabalho de Cheyrezy, Maret e Frouin (1995). Neste caso, as xonotlitas foram encontradas nas amostras com tratamento térmico superior a 250°C, tanto na amostra com e sem adição de quartzo moído. Contudo, de acordo com Luke (2004) a xonotlita só foi encontrada em amostras de pastas de cimento moldadas com quartzo moído. Assim, a ausência de cristais de C-S-H nas amostras tratadas a 300°C sugere que outros fatores, além da fonte de silício e da temperatura, também influenciam na sua formação.

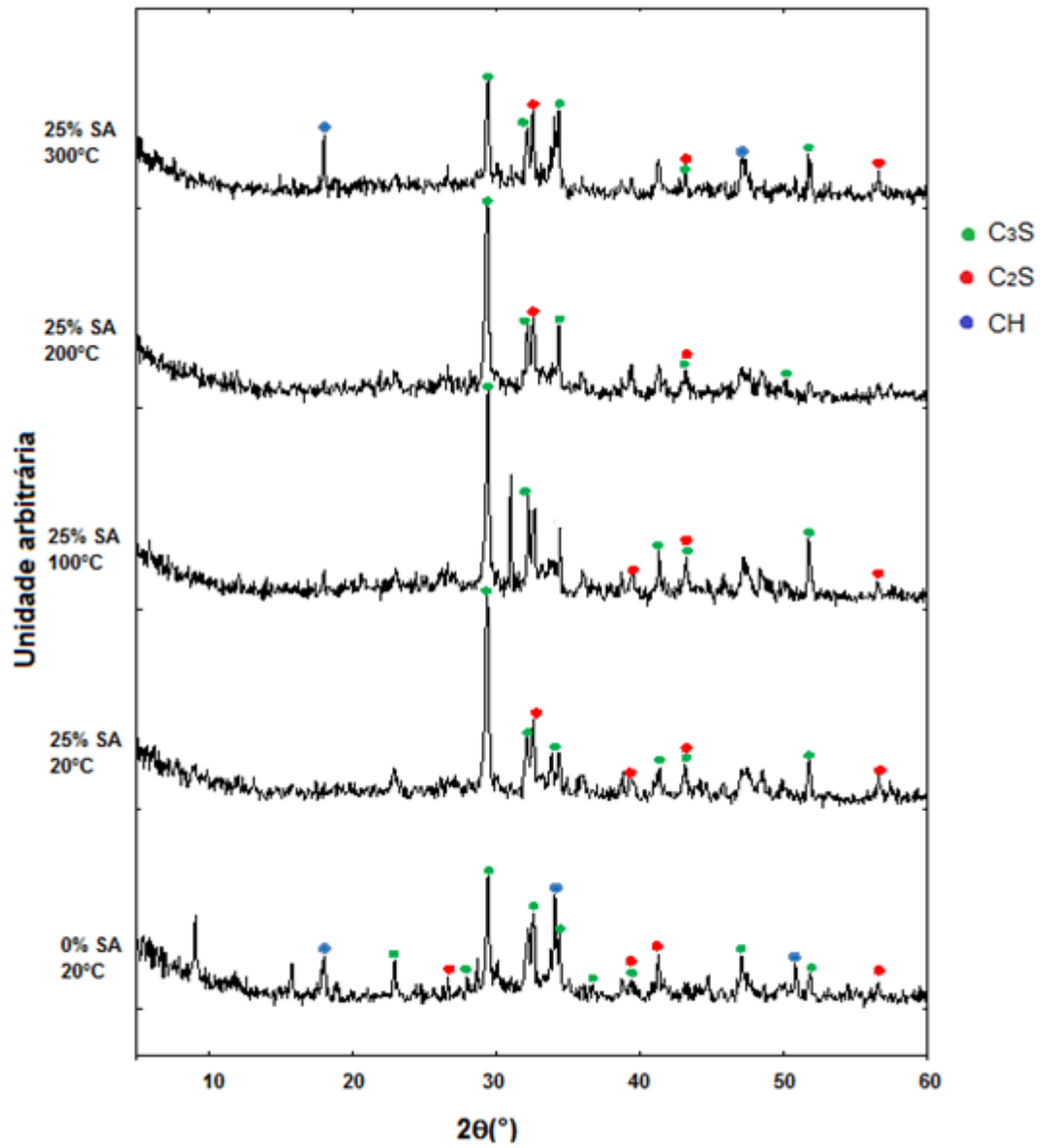


Figura 5.19 – Difração de raios X para amostras com tratamento térmico

6. CONCLUSÕES

O tratamento térmico em pastas de cimento, com baixo fator água aglomerante, possibilitou o aumento da microdureza e aumentou a velocidade das reações pozolânicas. No entanto, não foi observada a formação de cristais de xonotiltas.

O tratamento térmico acelerou as reações pozolânicas, sendo encontrada uma menor quantidade de hidróxido de cálcio nas amostras com adição de sílica ativa e com tratamento térmico a 300°C. Além do mais, o tratamento térmico também acelerou as reações de hidratação do cimento Portland.

As partículas de sílica ativa apresentaram dimensões superiores aos valores obtidos na curva granulométrica, indicando que houve aglomeração. Esta aglomeração comprometeu a reatividade pozolânica, sendo observada a presença de hidróxido de cálcio até mesmo nas amostras com elevado teor de sílica ativa.

As pastas de cimento não apresentaram modificações visíveis de sua microestrutura devido ao tratamento térmico e nem a presença de cristais de xonotiltas.

A microdureza das pastas de cimento aumentou com a temperatura de tratamento térmico, tanto para as amostras sem adição de sílica ativa, como para as amostras com adição da pozolana. Para uma mesma temperatura de tratamento térmico, a microdureza das pastas de cimento não apresentou mudanças devido aos diferentes teores de água/aglomerante.

O ensaio de ultra-microdureza permitiu diferenciar os constituintes da pasta de cimento. As menores durezas foram observadas na sílica ativa aglomerada e no C-S-H. Ao passo que, durezas intermediárias foram observadas no CH e os maiores valores foram observados nas partículas anidras.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. Uma breve história do cimento Portland. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 2013. Disponível em: <www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>. Acesso em: 06 Janeiro 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5732**: cimento Portland comum. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

_____. **NBR 5736**: cimento Portland pozolânico. Rio de Janeiro: ABNT, 1991. p. 5 p.

ABRÀMOFF, M. D.; MAGALHÃES, P. J.; RAM, S. J. Image Processing With ImageJ. **Biophotonics international**, v. 11, n. n. 7, 2004. p. 36-42.

ANJOS, M. A. S.; MARTINELLI, A. E.; MELO, D. M. A. Effect of Sugarcane Biomass Waste in Cement Slurries Submitted to High Temperature and Pressure. **Materials Science and Engineering A**, v.529, 2011. p. 49-54.

ANTUNES, R. P. N.; JOHN, V.; PILEGGI, R. G. **Influência da Sequência de Mistura nas Propriedades Reológicas de Argamassas Avaliadas por Squeeze-flow**. VI Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassa. Florianópolis: [s.n.]. 2005. p. p. 158-179.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e engenharia dos materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

BÁHGEL', L.; ZIVICA, V. Relationship Between Pore Structure and Permeability of Hardened Cement Mortars: on the choice of effective pore structure parameter. **Cement and Concrete Research**, v. 27, n. n. 8, 1997. p. 1225-1235.

BEAUDOIN, J. J.; FELDMAN, R. F.; TUMIDAJSKI, P. J. Pore Structure of Hardened Portland Cement Pastes and Its Influence on Properties. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. n. 1, 1994. p. 224-236.

BENTZ, D. P. et al. Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. **Cement and Concrete Research**, 30, 2000. 953-962.

BISHOP, M.; BOTT, S. G.; BARRON, A. R. A New Mechanism for Cement Hydration Inhibition: Solid-State Chemistry of Calcium Nitrilotris(methylene)triphosphonate. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. n. 16, 2003. p. 3074-3088.

BONEN, D. A discussion of the paper "quantitative backscattered electron analysis of cement paste" by h.zhao and d. Darwin. **Cement and Concrete Research**, 23, 1993. p. 749-757.

BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of Cement Hydration. **Cement and Concrete Research**, 41, 2011. p. 1208-1223.

CALLISTER, W. **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CHAN, Y. W.; CHU, S. H. Effect of Silica Fume on Steel Fiber Bond Characteristics in Reactive Powder Concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. n. 7, 2004. p. 1167-1172.

CHEYREZY, M.; MARET, V.; FROUIN, L. Microstructural Analysis of RPC (Reactive Powder Concrete). **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, 1995. p. 1491-1500.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, 2004. p. 67-80.

COSTER, M.; CHERMANT, J.-L. Image Analysis and Mathematical morphology for civil engineering materials. **Cement and Concrete Composites**, 23, 2001. p. 133-151.

COURTIAL, M. et al. Microstructure d'un Béton de Poudre Réactive Extrudable, 2011.

DAL MOLIN, D. C. C. Adições Minerais para Concreto Estrutural. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ensino, pesquisas e realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2011. Cap. 12.

DEDAVID, B. C.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura: aplicação e preparação de amostras: materiais poliméricos, metais e semicondutores**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DIAMOND, S. Considerations in Image Analysis as Applied to Investigation of the ITZ in Concrete. **Cement & Concrete Composites**, v. 23, 2001. p. 171-178.

DIAMOND, S. The Microstructure of Cement Paste and Concrete: a visual primer. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, 2004. p. 919-933.

DIAMOND, S.; SAHU, S.; THAULOW, N. Reaction Products of Densified Silica Fume Agglomerates in Concrete. **Cement and Concrete Research**, 34, 2004. p. 1625-1632.

DUGAT, J.; ROUX, N.; BERNIER, G. Mechanical Properties of Reactive Powder Concretes. **Materials and Structures**, v. 29, 1996. p. 233-240.

FAMY, C. et al. Effects of an Early or a Late Heat Treatment on the Microstructure and Composition of Inner C-S-H Products of Portland Cement Mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 32, 2002. p. 269-278.

FELDMAN, R. F.; CHENG-YI, H. Properties of Portland Cement-Silica Fume Pastes II: mechanical properties. **Cement and Concrete Research**, 15, 1985. p. 943-952.

FENG, S.; WANG, P.; LIU, X. SEM-backscattered Electron Imaging and Image Processing for Evaluation of Unhydrated Cement Volume Fraction in Slag Blended Portland Cement Pastes. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater.**, 28, 2013.

GOBBO, L. de A. **Aplicação da difração de raios X e método de Rietveld no estudo de Cimento Portland**. Tese (Doutorado em Geociências) - Universidade de São Paulo - USP, São Paulo, 2009.

HAWKES, P. **Recent Advances in Electron Optics and Electron Microscopy**. Fondation Louis de Broglie. [S.l.]: [s.n.]. 2004. p. p. 837-855.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 14. ed. Oxford: Elsevier, 2003.

HUGHES, J. J.; TRTIK, P. Micro-mechanical Properties of Cement Paste Measured by Depth-sensing Nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type. **Materials Characterization**, v. 53, n. 2, 2004. p. 223-231.

IGARASHI, S. B. A.; BENTUR, A.; MINDESS, S. Microhardness Testing of Cementitious Materials. **Advances in Cement Research**, v. 4, 1996. p. 48-57.

JACINTO, A. E. P. G. D. A.; GIONGO, J. S. Resistência Mecânica do Concreto. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ensino, pesquisas e realizações**. São Paulo: IBRACON, 2005. Cap. 20.

KIHARA, Y.; CENTURIONE, S. L. O Cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: ensino, pesquisa e realizações**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2005. Cap. 10, p. p. 295-322.

KJELLEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJORV, O. E. Backscattered Electron Imaging of Cement Pastes Hydrated at Different Temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 20, 1990. p. 308-311.

KJELLEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJORV, O. E. Backscattered electron image analysis of cement paste specimens: specimen preparation and analytical methods. **Cement and Concrete Research**, 21, 1991. 388-390.

LUKE, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180°C. **Cement and Concrete Research**, 34, 2004. p. 1725-1732

LUZ, D. C. S. da. **Efeitos do Tratamento Superficial da Sílica Ativa com Soluções de Ácidos Nítrico e Fosfórico em Propriedades do Concreto**. 2005. 137 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

MAAS, A.; IDEKER, J.; JUENGER, M. Alkali Silica Reactivity of Agglomerated Silica Fume. **Cement and Concrete Research**, 37, 2007. p. 166-174.

METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete Microstructure Properties and Materials**. 4. ed. New York: McGraw Hill Professional, 2013. 659 p.

MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2. ed. Sidney: Prentice Hall, 2002. 644 p.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 2. ed. São Paulo: Pini, 1997.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto**. 2. ed. Porto Alegre: BOOKMAN, 2013.

OATLEY, C. W. The Early History of the Scanning Electron Microscope. **Journal of Applied Physics**, v. 53, n. n. 2, 1982. p. R1-R13.

OERTEL, T., HELBIG, U. et al. Influence of amorphous silica on the hydration in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Research**, 58, 2014. p. 121-130.

OERTEL, T.; HUTTER, F. et al. Primary particle size and agglomerate size effects of amorphous silica in ultra-high performance concrete. **Cement and Concrete Composites**, 37, 2013. p. 61-67.

OERTEL, T.; HUTTER, F. et al. Amorphous Silica in Ultra-high Performance concrete: First hour of hydration. **Cement and Concrete Research**, 58, 2014. p. 131-142.

OKPALA, D. C. Pore Structure of Hardened Cement Pastes and Mortars. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 11, n. n. 4, 1989. p. 245-254.

OUELLET, S.; BUSSIÈRE, B.; AUBERTIN, M. Characterization of Cemented Paste Backfill Pore Structure Using SEM and IA Analysis. **Bulletin of Engineering Geology and the Environment**, v.67, n. n. 2, 2008. p. 139-152.

PAULON, V. A. A Microestrutura do Concreto Convencional. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ensino, pesquisa e realizações**. 2. ed. São Paulo: IBRACON, v. V. 1, 2005. Cap. 19, p. p. 583-604.

RICHARD, P.; CHEYREZY, M. Composition of Reactive Powder Concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 7, 1995. p. 1501-1511.

ROBLER, M.; ODLER, I. Investigations on the Relationship Between Porosity, Structure and Strength of Hydrated Portland Cement Pastes I. Effect of Porosity. **Cement and Concrete Research**, v. 15, 1985. p. 320-330.

SCANDIUZZI, L.; ANDRIOLO, F. R. **Concreto e seus Materiais**: propriedade e ensaios. São Paulo: Pini, 1986.

SCRIVENER, K. L. Backscattered Electron Imaging of Cementitious Microstructures: understanding and quantification. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, 2004. p. 935-945.

SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. **Backscattered Electron Images of Polished Cement Section in the Scanning Electron Microscope**. Proceedings of the 6th International Conference on Cement Microscopy (26–29 March 1984), pp. 145–155 Albuquerque, New Mexico

SILVA, M. G. D. Cimentos Portland com Adições Minerais. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil**: e princípios de ciência e engenharia dos materiais. 1. ed. São Paulo: IBRACON, v. 1, 2007. Cap. 23.

SULTZMAN, P. Scanning Electron Microscopy Imaging of Hydraulic Cement Microstructure. **Cement & Concrete Composites**, v. 26, 2004. p. 957-966.

TAM, C.-M.; TAM, V. W.-Y. Microstructural Behaviour of Reactive Powder Concrete Under Different Heating Regimes. **Magazine of Concrete Research**, v. 64, n. 3, 2012. p. 259-267.

TAYLOR, H. F. W. The Transformation of Tobermorite into Xonotlite. **University of Aberdeen**, 1958.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

VELEZ, K. et al. Determination by Nanoindentation of Elastic Modulus and Hardness of Pure Constituents of Portland Cement Clinker. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 4, 2001.

WALENTA, G.; FULLMANN, T. Advances in Quantitative and Analysis for Clinker, Cements, and Cementitious Additions. **International Centre for Diffraction**, v. 47, 2004. p. 287-295.

YAZICI, H. et al. Mechanical Properties of Reactive Powder Concrete Containing Mineral Admixtures Under Different Curing Regimes. **Construction and Building Materials**, v.23, 2009. p. 1223-1231.

ZAMPIERE, V. A. **Mineralogia e Mecanismos de Ativação e Reação das Pozolanas de Argilas Calcinadas**. São Paulo: USP, 1989. Dissertação (Mestrado em Mineralogia e Petrologia). Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, 1989.

ZANNI, H. et al. Investigation of Hydration and Pozzolanic Reaction in Reactive Powder Concrete (RPC) Using ²⁹Si NMR. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 1, 1995. p. 93-100.

ZHU, W. et al. Nanoindentation Mapping of Mechanical Properties of Cement Paste and Natural Rocks. **Materials Characterization**, v. 58, n. 11, 2007. p. 1189-1198.