UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

MIRIAN AKIKO KAWAMURA

Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C

São Carlos

2017

MIRIAN AKIKO KAWAMURA

Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C

Versão Corrigida
(Original na Unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

São Carlos
2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO,
POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

K22e Kawamura, Mirian Akiko
Evolução microestrutural de cerâmicas porosas
moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de
aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH)
durante aquecimento inicial até 1500 °C / Mirian Akiko
Kawamura; orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Cimento de aluminato de cálcio. 2. Alumina
hidratável. 3. Cerâmica porosa. 4. Refratário. 5.
Microestrutura. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Bacharela **MÍRIAN AKIKO KAWAMURA**.

Título da dissertação: "Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C".

Data da defesa: 19/01/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADA

Profa. Dra. **Ivone Regina de Oliveira**
(Universidade do Vale do Paraíba/UNIVAP)

APROVADA

Prof. Dr. **Marcelo Dezena Cabrelon**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Aos meus pais, Ana e Marco, meus irmãos,
Marcelo, Meire e Renan, e meu amigo Rodolfo
por todo apoio, amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGrCEM) da Universidade de São Paulo (USP) pela oportunidade da realização do curso de mestrado.

À Escola de Engenharia de Materiais (EESC) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM) pela infraestrutura e apoio durante minha formação acadêmica.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro, por meio de bolsa de mestrado (processo: 130654/2015-9), para o desenvolvimento deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio ao projeto (processo: 2010/19274-5).

À Almatís (Brasil e Alemanha) e Elfusa Geral de Eletrofusão (Brasil) pelas matérias-primas doadas.

Ao professor Dr. Rafael Salomão pela oportunidade de fazer parte deste grupo de pesquisa (Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos - SIMMaC), pela confiança em mim e, principalmente, pela orientação provida de dedicação e muita paciência.

Ao pós-graduando do grupo Me. José Luis Sakihama Uehara pelas sugestões relevantes fornecidas.

À ex-aluna Dra. Adriane Damasceno pelos conselhos e ajuda em alguns resultados iniciais deste trabalho.

Aos demais colegas de pós-graduação, Lígia Manzine, Cezar Arruda de Carvalho, Leandro Fernandes e Samuel Martins, e à aluna de iniciação científica, Ana Beatriz Emílio, pelo apoio e boa convivência dentro e fora do laboratório.

A todos os funcionários do departamento que estiveram envolvidos, como os técnicos, João, Wagner, Douglas e Pedro, e o secretário da pós-graduação, Victor.

Aos meus irmãos pelo auxílio em questões acadêmicas durante todo o mestrado, em especial, à Meire Yasuko Kawamura que me serviu de exemplo a seguir e sempre esteve presente me dando suporte.

À minha mãe Ana Leiko Nagae pela imensa preocupação e incansável apoio.

Muito Obrigada!

“Pensar é fácil. Agir é difícil. Agir conforme pensamos é de todas a maior dificuldade.”

(Johann Goethe)

RESUMO

KAWAMURA, M. A. **Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C.** 119 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Cerâmicas porosas encontram um vasto campo de aplicações tecnológicas, tais como isolantes térmicos em equipamentos siderúrgicos, filtros de fluidos em altas temperaturas e biomateriais. A obtenção dessas estruturas por meio de moldagem direta de suspensões aquosas é uma interessante técnica de conformação, pois, peças com geometrias complexas e de grandes volumes podem ser produzidas. Neste caso, a consolidação ocorre, geralmente, pela ação de um ligante hidráulico, cuja função é garantir níveis mínimos de resistência mecânica à verde. Em sistemas refratários, os ligantes mais utilizados são o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH), devido à alta refratariedade e custos competitivos destes materiais. Nas estruturas porosas à base de alumina, particularmente, eles podem proporcionar valores distintos de porosidade e diferentes tipos de microestruturas. Este trabalho teve como objetivo entender como o CAC e a AH interagem com a alumina. Foram avaliados a evolução microestrutural e os efeitos do teor (10 até 40% em volume de ligante hidráulico) e do tamanho das partículas da matriz (alumina fina e grossa) nas amostras à verde e durante o aquecimento inicial até 1500 °C. De modo geral, maiores volumes de ligantes permitiram a obtenção de estruturas à verde mais rígidas e resistentes, porém menos porosas. Além da porosidade total (*PT*), as microestruturas decorrentes das transformações de fases cristalinas ou amorfas também influenciaram os resultados mecânicos. No caso do CAC, as fases formadas durante as reações *in situ* ajudaram a melhorar as propriedades mecânicas das amostras, mesmo que acompanhado por um acréscimo em porosidade. Em proporções estequiométricas, os cristais de hexaluminato de cálcio (CA_6) formados após tratamento a 1500 °C inibiram a densificação, ajudando na manutenção da *PT* (36,7-46,5%), ainda com boa resistência (acima de 20 MPa em compressão diametral). Nos sistemas ligados com AH, observou-se grandes perdas em propriedades mecânicas antes da sinterização, as quais foram relacionadas ao aumento de densidade real dos precipitados do ligante e à perda de conexão entre as partículas da matriz. Em altas temperaturas, os precipitados de AH auxiliaram a sinterização e garantiram a obtenção de peças porosas quando se utilizou alumina grossa (*PT*: 44,3-47,7%).

Palavras-chave: cimento de aluminato de cálcio; alumina hidratável; cerâmica porosa; refratário; microestrutura.

ABSTRACT

KAWAMURA, M. A. **Microstructural evolution of porous castable ceramics based on alumina and binded by calcium aluminum cement (CAC) and hydratable alumina (HA) during initial heating up to 1500 ° C.** 119 p. Dissertation (Master degree) - School of Engineering of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2017.

Porous ceramics have a wide range of technological applications, such as thermal insulation in steelmaking furnaces, filter for high temperature fluids and as biomaterials. Obtaining these structures through the direct casting of aqueous suspensions is an interesting conformation method since pieces with complex geometries and large volumes can be produced. In this case, the consolidation usually occurs by the action of a hydraulic binder, which provides the minimum levels of mechanical strength in green samples. In refractory systems, the most used binders are calcium aluminate cement (CAC) and hydratable alumina (HA), due to the high refractoriness and competitive costs of these materials. Particularly, in porous alumina-based structures, they can provide distinct values of porosity and different types of microstructures. The purpose of the present work is to understand how CAC and HA interact with alumina. The effects of the binder content (from 10 up to 40% in volume) and the particle size of the matrix (fine and coarse) during initial heating up to 1500 °C were studied. In general, larger volumes of binders provided green samples with less porosity but higher mechanical strength. Besides total porosity (*TP*), the microstructures generated from the transformations of crystalline or amorphous phases also influenced the mechanical results. In the case of CAC, the phases formed by *in situ* reactions improved the mechanical properties of the samples, despite the increase in porosity. In stoichiometric proportions, the crystals of calcium hexaluminate (CA_6) formed after treatment at 1500 °C inhibited the densification, favoring to maintain total porosity (36.7-46.5%), even with acceptable mechanical properties (above 20 MPa under diametric compression). In HA-bonded systems, before the sintering begins, a decrease in mechanical properties was noted and related to the increase in density of the precipitates and loss of connection between the matrix particles. At high temperature, the precipitates from HA aided the sintering and guaranteed porous samples in coarse alumina composition (*TP*: 44.3-47.7%).

Keywords: calcium aluminate cement; hydratable alumina; porous ceramics; refractory; microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	30
Figura 2 - Fases de transição de diferentes fontes de hidróxido de alumínio.....	35
Figura 3 - Esquema do equipamento utilizado na termogravimetria.	39
Figura 4 - Microestruturas das matérias-primas como recebidas.....	47
Figura 5 - Módulo elástico das amostras 20CAC_80AF em diferentes tempos de cura (após secagem a 120 °C por 24 h).....	48
Figura 6 - Módulo elástico e retração linear das amostras moldadas com AF e diferentes teores de CAC (após secagem a 120 °C por 24 h).....	49
Figura 7 - Porosidade e módulo de ruptura das amostras com diferentes teores de ligante dos sistemas a) CAC_AF e b) CAC_AG.	51
Figura 8 - Imagens de MEV das aluminas como recebidas e das amostras à verde moldadas com 20 % de CAC.	52
Figura 9 - Análise termogravimétrica das amostras moldadas com CAC: a) curva de perda de massa e programa de aquecimento completo; b) taxa de perda de massa até 120 °C; e c) taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C.	54
Figura 10 - Difratoograma das amostras à verde moldadas com CAC.....	56
Figura 11 - Taxa da perda de massa em temperaturas acima de 320 °C das amostras moldadas com 34% de CAC (detalhamento da Figura 9).	57
Figura 12 - Dilatometria das amostras moldadas com diferentes teores de CAC.	58
Figura 13 - Imagens de MEV das amostras à verde com diferentes teores de CAC.	59
Figura 14 - Taxa de variação térmica linear das amostras moldadas com diferentes teores de CAC (detalhamento da Figura 12).....	60
Figura 15 - Propriedades mecânicas das amostras moldadas com CAC à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.....	61
Figura 16 - Propriedades físicas das amostras moldadas com CAC à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.....	62
Figura 17 - Efeito da densidade real no módulo elástico das amostras moldadas com CAC (300 °C).....	63
Figura 18 - Efeito da densidade real no módulo de ruptura das amostras moldadas com CAC (300 °C).....	64

Figura 19 - Difrátogramas das amostras a) 20CAC_80AF e b) 20CAC_80AG à verde e após tratamento térmico a 300 °C..	65
Figura 20 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC à verde e após tratamento térmico a 300 °C.	66
Figura 21 - Difrátogramas das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	68
Figura 22 - Difrátogramas das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	69
Figura 23 - Imagens de MEV das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C).	70
Figura 24 - Imagens de MEV das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C).	71
Figura 25 - Efeito da porosidade nos valores de módulo elástico e módulo de ruptura das amostras moldadas com 34% de CAC (500-1100 °C).	72
Figura 26 - Difrátogramas das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	73
Figura 27 - Difrátogramas das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	74
Figura 28 - Efeitos da porosidade e retração linear no módulo elástico das amostras moldadas com CAC (1100-1500 °C).	75
Figura 29 - Efeito da porosidade no módulo de ruptura nas amostras moldadas com CAC (1100-1500 °C).	76
Figura 30 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).	77
Figura 31 - Imagens panorâmicas de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC após tratamento térmico a 1500 °C.	78
Figura 32 - Difrátograma das amostras após tratamento térmico a 1500 °C: a) 34CAC_66AF e b) 34CAC_66AG.	78
Figura 33 - Porosidade e módulo de ruptura das amostras com diferentes teores de ligante dos sistemas: a) AH_AF e b) AH_AG.	80
Figura 34 - Imagens de MEV das aluminas como recebidas e das amostras à verde moldadas com 20% de AH.	81
Figura 35 - Análise termogravimétrica das amostras moldadas com AH: a) curva de perda de massa e programa de aquecimento completo; b) taxa de perda de massa até 120 °C; e c) taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C.	83

Figura 36 - Dilatometria das amostras moldadas com diferentes teores de AH.	84
Figura 37 - Pontos de mínimo associados às aluminas de transição, baseando-se nas temperaturas encontradas na literatura.	85
Figura 38 - Propriedades mecânicas das amostras moldadas com AH à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.....	86
Figura 39 - Propriedades físicas das amostras moldadas com AH à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.....	87
Figura 40 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AF após tratamentos térmicos (300-500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	88
Figura 41 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AG após tratamentos térmicos (300-500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	89
Figura 42 - Efeito da densidade real no módulo elástico das amostras moldadas com AH (300-500 °C).....	90
Figura 43 - Efeito da densidade real no módulo de ruptura das amostras moldadas com AH (300-500 °C).....	90
Figura 44 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de AH em diferentes temperaturas de tratamento (300-500 °C).	91
Figura 45 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AF após tratamentos térmicos (700-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	93
Figura 46 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AG após tratamentos térmicos (700-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas.	94
Figura 47 - Imagens de MEV das amostras com 20AH_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C).....	95
Figura 48 - Efeito da porosidade no módulo elástico e no módulo de ruptura (500-900 °C).	96
Figura 49 - Variação do módulo elástico das amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos (500-900 °C).....	97
Figura 50 - Imagens de MEV das amostras com 20AH_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C).....	98
Figura 51 - Imagens de MEV das amostras com 20% de AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).	100
Figura 52 - Efeitos da porosidade e da retração no módulo elástico de amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).	101
Figura 53 - Efeito da porosidade no módulo de ruptura das amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).	102

Figura 54 - Difractogramas das amostras 40AH_60AF: a) tratadas em altas temperaturas; b) à verde e c) matriz AF-como recebida.	103
Figura 55 - Difractogramas das amostras 40AH_60AG: a) tratadas em altas temperaturas; b) à verde e c) matriz AG-como recebida.	103
Figura 56 - Módulo de ruptura por compressão diametral à verde do sistema moldado com CAC e AH em 2 diferentes matrizes: a) AF e b) AG.	105
Figura 57 - Módulo elástico à verde do sistema moldado com CAC e AH em 2 diferentes matrizes: a) AF e b) AG.....	106
Figura 58 - Efeito da temperatura de tratamento na a-b) porosidade total, no c-d) módulo elástico e na e-f) módulo de ruptura por compressão diametral.	107
Figura 59 - Efeito da porosidade no módulo elástico em amostras tratadas a 1100 °C e 1500 °C para a) cerâmicas porosas e b) cerâmicas densas: comparação com outros trabalhos da literatura.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Densidades reais das fases do CAC.	32
Tabela 2 - Composições das frações de sólidos das suspensões aquosas testadas.	38
Tabela 3 - Programação do forno para tratamento térmico das amostras.....	41
Tabela 4 - Composições das matérias-primas.....	46
Tabela 5 - Propriedades físicas das matérias-primas.....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Alumina Fina
AG	Alumina Grossa
AH	Alumina Hidratável
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAC	Cimento de Aluminato de Cálcio
DRX	Difração de Raios-X
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura

Exemplos de composições (%volume de sólidos):

10CAC_90AF 10% de CAC + 90% de AF

10AH_90AG 10% de AH + 90% de AG

Aluminatos de Cálcio:

C_3A	Aluminato Tricálcico ($3CaO \cdot Al_2O_3$)
$C_{12}A_7$	Heptaluminato de Dodecacálcio ($12CaO \cdot 7Al_2O_3$)
CA	Aluminato de Cálcio ($CaO \cdot Al_2O_3$)
CA_2	Dialuminato de Cálcio ($CaO \cdot 2Al_2O_3$)
CA_6	Hexaluminato de Cálcio ($CaO \cdot 6Al_2O_3$)

Fases Hidratadas:

C_3AH_6	Aluminato Tricálcico Hexaidratado ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$)
C_2AH_8	Aluminato Dicálcico Octaidratado ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$)
CAH_{10}	Aluminato de Cálcico Decaidratado ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$)
AH_3	Alumina Triidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	Cimento de aluminato de cálcio (CAC)	29
2.1.1	<i>Hexaluminato de cálcio (CA_6)</i>	32
2.2	Alumina hidratável	33
2.2.1	<i>Fases de transição da alumina</i>	34
2.3	Alumina calcinada como matriz cerâmica	35
3	METODOLOGIA	37
3.1	Matérias-primas	37
3.2	Procedimento experimental	37
3.2.1	<i>Termogravimetria e dilatométrica</i>	39
3.2.2	<i>Tratamento térmico e caracterização das amostras</i>	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1	Caracterização das matérias-primas utilizadas	45
4.2	Moldagem com cimento de aluminato de cálcio (CAC)	47
4.2.1	<i>Ensaio preliminares</i>	48
4.2.2	<i>Sistema úmido/seco</i>	50
4.2.3	<i>Termogravimetria: Comportamento de secagem e decomposição dos hidratos do CAC durante aquecimento inicial até 800 °C</i>	53
4.2.4	<i>Dilatométrica: Variação dimensional durante a formação de fases de aluminatos de cálcio, sinterização e densificação</i>	57
4.2.5	<i>Tratamentos térmicos (300-1500 °C): Evolução microestrutural e sua relação com os níveis de porosidade e as propriedades mecânicas</i>	60
4.3	Moldagem com alumina hidratável (AH)	79
4.3.1	<i>Sistema úmido/seco</i>	79
4.3.2	<i>Termogravimetria: Comportamento de secagem e decomposição dos hidratos formados pela AH durante aquecimento inicial até 800 °C</i>	82
4.3.3	<i>Dilatométrica: Variação dimensional durante a formação de aluminas de transição, sinterização e densificação</i>	84
4.3.4	<i>Tratamentos térmicos (300-1500 °C): Evolução microestrutural e sua relação com os níveis de porosidade e as propriedades mecânicas</i>	86
4.4	Efeitos do ligante durante primeiro aquecimento (CAC versus AH)	104
4.4.1	<i>Amostras à verde (após secagem a 120 °C)</i>	104
4.4.2	<i>Decomposição das fases hidratadas e suas transformações</i>	106
4.4.2	<i>Densificação das peças</i>	108

5	CONCLUSÕES	111
	REFERÊNCIAS	113

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas constituídas por óxidos refratários, como Al_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 e ZrO_2 , (STUDART et al., 2006; SALOMÃO; AMARAL; PANDOLFELLI, 2010) são conhecidas pela estabilidade térmica, inércia química, resistência à corrosão e boas propriedades mecânicas (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014; SADIK; EL AMRANI; ALBIZANE, 2014). Com a introdução de poros na matriz cerâmica é possível reduzir a densidade, controlar a permeabilidade de fluidos, obter área superficial adicional e diminuir a condutividade térmica ou elétrica do material cerâmico (OHJI; SINGH, M., 2016), tornando-a promissora para diversas aplicações que seriam inapropriadas para metais ou polímeros. Assim, cerâmicas refratárias contendo poros podem ser utilizadas como isolantes térmicos em processos que envolvam altas temperaturas, evitando perda de energia e protegendo contra o aquecimento do meio ao redor; em filtros de gases em altas temperaturas; e em suportes catalíticos em condições agressivas (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). A ampla aplicabilidade das cerâmicas porosas gerou diversos trabalhos na literatura relacionados ao processamento cerâmico (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014), controle de microestrutura (STUDART et al., 2006), porosidade (KUMAR; BHATTACHARJEE, 2003) e propriedades mecânicas (SABREE; GOUGH; DERBY, 2015), combinações de materiais (LIU et al., 2016) e efeitos de aditivos (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2009a; WANG et al., 2016b).

A produção de estruturas porosas por meio da consolidação de suspensões aquosas de partículas cerâmicas utilizando-se ligantes hidráulicos tem grande importância, pois, permite que se obtenham peças monolíticas grandes e com formatos complexos (SALOMÃO et al., 2016). Desta forma, pode-se reduzir o tempo e custos de instalação (ALEX et al., 2016), controlar a porosidade inicial pela proporção de água adicionada (NAGAOKA et al., 2006) e, durante a calcinação, as fases hidratadas podem atuar como geradores de poros. O cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) são os ligantes hidráulicos mais utilizados e têm sido assunto de diversos trabalhos sobre aluminas moldáveis, devido aos baixos custos e bom desempenho dos materiais obtidos (LEE et al., 2001). Geralmente, estes estudos envolvem uma matriz composta por uma mistura de diferentes fontes de alumina (como alumina calcinada e alumina tabular), além de outros óxidos adicionais, tendo como foco apenas a resposta mecânica e sua relação com a

porosidade e composição. A forma específica como cada tipo de ligante une partículas de diferentes tamanhos, que pode ser avaliada por meio da análise das microestruturas resultantes após moldagem e tratamentos térmicos, e as suas consequências sobre as propriedades mecânicas das peças são menos explorados pelos pesquisadores.

Aluminas moldadas com CAC costumam apresentar alta resistência mecânica à verde. Porém, a utilização de cimento pode causar perdas em refratariedade devido à formação de fases com baixo ponto de fusão (abaixo de 1300 °C), quando na presença de sílica (NOURI-KHEZRABAD et al., 2013; SALOMÃO et al., 2016; SARKAR; SRINIVAS, 2016). Além disso, a reação de formação expansiva do hexaluminato de cálcio (CA_6) em temperaturas próximas de 1400 °C (WANG et al., 2016a) pode gerar microtrincas na peça se a reação não for controlada. A alumina hidratável (AH) surgiu para substituir o cimento, tendo a vantagem de se obter cerâmicas altamente refratárias e compostas apenas por alumina (sistema unitário), eliminando problemas com fases eutéticas e contaminação com cálcio ou silício. No entanto, aluminas moldadas com AH podem sofrer grandes quedas em propriedades mecânicas durante a calcinação e antes da densificação, fato que pode limitar a obtenção de peças grandes (BRAULIO et al., 2010).

Tendo em vista a relevância das cerâmicas porosas, as vantagens e os problemas encontrados em aluminas moldadas com CAC e AH, este trabalho teve como objetivo principal obter cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e consolidadas por meio de ligantes hidráulicos (CAC e AH) e avaliar as microestruturas das peças à verde e após tratamentos térmicos desde 300 °C até 1500 °C para entender melhor a forma que cada ligante interage com as partículas da matriz. Teve também como objetivos específicos:

- a) relacionar as microestruturas e os níveis de porosidade com as propriedades mecânicas (módulo elástico flexural e módulo de ruptura por compressão diametral) das peças;
- b) mostrar a influência da matriz (alumina fina e alumina grossa) e do teor de ligante (10-40% em volume);

- c) explicar como o hexaluminato de cálcio (CA_6) formado a partir do CAC pode ser útil para obter cerâmica porosa à base de alumina;
- d) analisar as perdas de propriedades mecânicas durante os tratamentos térmicos pré-sinterização das amostras moldadas com AH e propor alternativas para minimizar estes efeitos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Cerâmicas porosas são compostas por uma fase densa, com as características intrínsecas do material, e uma fase porosa, que controla a porosidade e a permeabilidade e tende a reduzir a condutividade térmica e elétrica do material por causa do ar contido nos poros (GUZMAN, 2003). Devido à necessidade de se reduzir custos energéticos em processos de altas temperaturas, muitos esforços foram feitos para obter cerâmicas porosas com fins de isolamentos térmicos (ZHANG et al., 2016). Várias técnicas de processamento foram desenvolvidas e estão sendo aprimoradas para diferentes compostos refratários em sistemas unitários, binários e ternários, com níveis diferentes de porosidade (20% a 97%) (STUDART et al., 2006), geralmente, com propriedades mecânicas inversamente proporcionais (ASMANI et al., 2001; HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014).

A obtenção de cerâmica porosa por sinterização parcial de pós compactados é o método mais convencional. Contudo, tem sido aprimorado nos últimos anos e poros homogêneos e com distribuição estreita de tamanhos estão sendo produzidos (OHJI; FUKUSHIMA, 2012). No método da réplica, uma estrutura-modelo (natural ou sintética) é impregnada por meio da imersão em suspensão cerâmica, seguido de tratamento térmico para secagem, remoção do material orgânico e sinterização. Esta técnica pode atingir valores acima de 95% de porosidade, porém, a resistência costuma ser muito baixa, restringindo a sua utilização (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). O uso de materiais de sacrifício como formadores de poros viabiliza a obtenção de cerâmicas entre 60% e 70% de porosidade total. Neste método o material é misturado ao precursor cerâmico e depois eliminado deixando espaços (poros) na matriz (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). Vários materiais, como partículas de material polimérico, farinha de madeira, sais solúveis, entre outros, têm sido testados para se obter poros com formatos e tamanhos definidos (OHJI; FUKUSHIMA, 2012). *Direct foaming* se baseia na incorporação de uma fase espumógena em uma suspensão de partículas cerâmicas, e, depois de seca, os poros mantém o formato esférico das bolhas. Em aplicações de grande volume essa técnica confronta dificuldades para controlar o tamanho dos poros no corpo cerâmico. Novas técnicas estão sendo desenvolvidas para estabilizar estas bolhas e suprimir o crescimento dos poros (OHJI; FUKUSHIMA, 2012; TALLON et al., 2016). A técnica de *freeze-casting* baseia-se no congelamento rápido de uma suspensão

coloidal estável, seguida de sublimação da fase líquida e sinterização (LIU; XU; WANG, 2016). Esta técnica despertou grande interesse, pois gera microestruturas porosas direcionais, que podem ser muito eficientes para isolamento térmico, entretanto, a sua produção em larga escala e aplicabilidade ainda é limitada (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014).

Por fim, a obtenção de poros pela decomposição de fases hidratadas é uma técnica que tem gerado muitos trabalhos na literatura. Consiste na incorporação de partículas à base de hidróxidos em uma matriz cerâmica, sob a forma de pó, e posterior calcinação. A dispersão destas partículas inorgânicas é relativamente fácil e o método é robusto, sendo menos susceptível a variações de processamento. A geração de poros ocorre devido à eliminação de água e à variação de densidade entre as fases hidratadas e calcinadas, podendo ser acompanhadas por reações *in situ*. Dependendo do sistema utilizado, leva a formação de fases de grande interesse tecnológico como hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_6), mulita ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) e espinélio (MgAl_2O_4) (SOUZA et al., 2015b; YAN et al., 2015; SALOMÃO; FERNANDES, 2017). Compostos carbonatados também são utilizados e, nestes casos, ocorre a eliminação de gás carbônico ao invés de água (SALOMÃO et al., 2016). A consolidação pode ser realizada por meio da prensagem, mas cerâmicas de maior versatilidade podem ser obtidas por meio da moldagem direta de suspensões aquosas das partículas contendo ligantes hidráulicos.

Ligantes hidráulicos são, geralmente, óxidos que reagem com água formando fases hidratadas que fornecem resistência à matriz cerâmica. Desta forma, além de consolidar partículas da matriz, também podem atuar como agente porogênico através da decomposição destes hidratos, dependendo da sua proporção. Na literatura (SARKAR; SRINIVAS, 2016), o cimento de aluminato de cálcio (CAC) e a alumina hidratável (AH) são exemplos de ligantes mais utilizados na conformação de peças à base de alumina, mas, geralmente, com objetivo de se obter cerâmicas densas. Nestes casos, o uso de volumes de água na formulação e a decomposição dos hidratos são vistos como problemas, já que geram poros na estrutura.

2.1 Cimento de aluminato de cálcio (CAC)

O cimento de aluminato de cálcio é uma matéria-prima de grande importância na fabricação de concretos refratários. Devido ao excelente desempenho em temperaturas elevadas, estes materiais são vastamente utilizados para aplicações em contato com metais líquidos e de revestimentos de equipamentos siderúrgicos. Têm grande facilidade no processamento e boa resistência mecânica à verde, ou seja, antes de passar por tratamentos térmicos (NOURI-KHEZRABAD et al., 2013). Dentre outras propriedades, o cimento ainda possui características de biomateriais e tem sido assunto de muitos estudos na área da saúde, como na reconstrução óssea e na endodontia (ANDRADE et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2016).

Frente ao cimento Portland (ligante à base de silicatos de cálcio mais utilizado em concreto convencional), o CAC perde no quesito preço (cerca de cinco vezes mais caro), assim, não há competição direta entre os dois cimentos. Entretanto, a sua utilização pode ser necessária em aplicações mais específicas devido ao seu alto desempenho (boa durabilidade) em condições mais severas, como resistência ao ataque ácido (conexões de esgoto), resistência abrasiva em estruturas hidráulicas (barragens), resistência à corrosão biogênica (SCRIVENER; CABIRON; LETOURNEUX, 1999) e, particularmente, temperaturas acima de 600 °C.

A obtenção do CAC é dada pela reação no estado sólido entre fontes de alumina (alumina calcinada ou bauxita de alta pureza) e carbonato de cálcio, formando os aluminatos de cálcio (LEE et al., 2001).

Aluminas moldadas com CAC fazem parte do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. O diagrama deste sistema binário, apresentado na Figura 1, mostra o equilíbrio entre as fases de aluminatos de cálcio: C_3A , C_{12}A_7 , CA , CA_2 e CA_6 ($\text{C} = \text{CaO}$; $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$).

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio de fases para o sistema Al_2O_3 -CaO.

Fonte: Adaptado de Nurse; Welch; Manjumdar (1965); Hallstedt (1990); Salomão et al. (2016).

A reatividade de cada fase depende da razão entre CaO e Al_2O_3 : quanto maior, mais reativa. O cimento tem o CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) como componente principal, que é uma das fases mais reativas do (PARR et al., 2004). Na presença de água, o CA se dissolve em forma de íons Ca^{2+} e $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ e, após atingir a saturação, inicia-se a nucleação e crescimento dos cristais de aluminatos hidratados (CHOTARD et al., 2003; OLIVEIRA; ANJOS; PANDOLFELLI, 2007; SALOMÃO; AMARAL; PANDOLFELLI, 2010).

Em certas condições ambientais (acima de 10 °C), o enrijecimento das suspensões cerâmicas contendo cimento é relativamente rápido. Para acelerar o enrijecimento ou manter a trabalhabilidade por mais tempo, muitos estudos realizados adicionaram agentes (retardadores, como sacarose e ácido cítrico, e aceleradores, como LiCO_3) para controlar a cinética hidratação do aluminato (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2009a). Contudo, a velocidade de hidratação do CAC é fortemente dependente da temperatura e da água disponível, com isso, hidratos de

diferentes morfologias e graus de hidratação podem ser obtidos (ANTONOVIC et al., 2013). Em baixas temperaturas (abaixo de 20 °C), forma-se a fase CAH_{10} , em temperaturas intermediárias (próximo de 30 °C), encontram-se o C_2AH_8 e AH_3 , já em temperaturas mais elevadas (acima de 55 °C), as fases C_3AH_6 e AH_3 ($H = H_2O$) (SHANG et al., 2016). Contudo, as faixas de temperaturas citadas podem variar um pouco dependendo das condições experimentais.

As fases C_2AH_8 e CAH_{10} são metaestáveis a temperatura ambiente e, com o tempo, são inevitavelmente convertidas às fases mais estáveis: C_3AH_6 e AH_3 (UKRAINCZYK; MATUSINOVIC, 2010). Esta conversão pode ocasionar um aumento na porosidade de uma matriz cerâmica, já que o C_3AH_6 é mais denso (ANTONOVIC et al., 2013) e ocupa menor espaço. Aluminatos de cálcio não hidratados possuem densidades ainda maiores, assim, a decomposição destes hidratos estáveis (Equações 2 e 3), também, pode levar a geração de poros nas estruturas. Por isso, se for utilizado em grandes quantidades, o CAC pode atuar como agente porogênico. No caso de concretos refratários para aplicações termomecânicas esse efeito é particularmente danoso às propriedades desses materiais.

O aumento da temperatura após a operação de secagem leva a uma sequência de reações (Equações 4-6) por meio, predominantemente, da difusão de íons Ca^{2+} e O^{2-} em áreas ricas em Al_2O_3 (HALLSTEDT, 1990; DOMÍNGUEZ et al., 2001; ALEX et al., 2016). As fases se tornam cada vez mais ricas em alumina até a formação do hexaluminato de cálcio (CA_6), composto de grande importância devido a sua refratariedade.

Estas transformações de fases (Equações 4-6) do cimento controlam a densidade real (Tabela 1) e o ponto de fusão do material (Figura 1) e, também, afetam suas propriedades mecânicas. Um trabalho publicado recentemente mostrou a importância da evolução dessas fases nas propriedades elásticas do material (WANG et al., 2016a).

Tabela 1 - Densidades reais das fases do CAC.

Fase	CaO	CA ₃	C ₁₂ A ₇	CA	CA ₂	CA ₆
Densidade (g.cm ⁻³)	3,32	3,04	2,69	2,98	2,91	3,38

Fonte: Parr et al. (2004).

2.1.1 Hexaluminato de cálcio (CA₆)

O hexaluminato de cálcio (CA₆) é a fase mais rica em alumina do sistema Al₂O₃-CaO e muito estável (BUIST, 1968; PARR et al., 2004), não reage com água então não pode ser usado como cimento. Devido a uma combinação única de resistência à corrosão, ao choque térmico e à deformação, tornou-se uma das matérias-primas mais importantes na indústria de refratários nas últimas duas décadas. Estudos mostram que peças contendo CA₆ são resistentes à densificação devido à morfologia dos seus cristais (estrutura em camadas) (NAGAOKA et al., 2006; LIU et al., 2014). Sistemas contendo CAC e alumina podem formar este hexaluminato durante o tratamento térmico em altas temperaturas, o que dificultaria a obtenção de peças densas. Por outro lado, quando se deseja obter cerâmicas porosas, pode auxiliar na manutenção da porosidade.

Algumas rotas de processamento para obtenção do hexaluminato de cálcio já são conhecidas, como a reação no estado sólido entre matérias-primas compactadas ou moldadas, por meio de fases líquidas assistidas por sinterização, via sol-gel e coprecipitação de sal solúvel (VISHISTA; GNANAM; AWAJI, 2005). A morfologia dos materiais está relacionada com o crescimento dos cristais, que pode variar de equiaxial até plaqueta, dependendo das condições, como a formação de fases líquidas (AN; CHAN; SONI, 1996; VISHISTA; GNANAM; AWAJI, 2005). Um trabalho do grupo SIMMaC (SALOMÃO et al., 2016) utilizou o carbonato de cálcio (CaCO₃) como fonte de CaO, pois ele se decompõe e reage com a alumina da

matriz em altas temperaturas (1400 °C) formando o CA_6 (DOMÍNGUEZ et al., 2001). Foram obtidas estruturas porosas (~40%) contendo poros aproximadamente esféricos, fato que foi associado à formação de fases líquidas.

2.2 Alumina hidratável

A alumina hidratável (AH) é uma alternativa aos CAC's e, por conter apenas $\rho-Al_2O_3$ na sua composição. Devido a isso, tem a possibilidade de gerar um sistema puro à base de α -alumina (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2009a). Além de possuir alta refratariedade e excelentes propriedades mecânicas, a alumina livre de cálcio evitaria a formação de fases de baixo ponto de fusão. Além disso, não necessita de umidade adicional e tem baixa dependência do tempo de cura para desenvolver resistência mecânica (OLIVEIRA; ANJOS; PANDOLFELLI, 2007). Entretanto, também, apresentam problemas e desvantagens, como maiores riscos de explosão entre 200 e 300 °C (ISMAEL et al., 2007), preço mais elevado e necessidade de temperaturas acima de 18 °C para cura em matriz de alumina (PARR; WOHRMEYER, 2006).

A capacidade ligante da AH está relacionada com a fácil reidratação quando entra em contato com a água. É composta principalmente de $\rho-Al_2O_3$, que apresenta baixa cristalinidade e alta área superficial. Pode ser obtida pela rápida calcinação (~600-900°C) ou calcinação à vácuo (~300-600 °C) do hidróxido $Al(OH)_3$ (SARKAR, 2017), conhecido como gibsit. Quando reage com água forma uma camada de gel amorfo, que se cristaliza, parcialmente, em forma de baierita e um pouco de boemita, interligando as partículas da matriz e conferindo boa resistência mecânica à verde. O gel remanescente pode representar até 60% das fases hidratadas, sendo composto pela fase totalmente amorfa e pela boemita de baixa cristalinidade, conhecida como pseudoboemita (CARDOSO et al., 2004a). A pseudoboemita é composta por cristalitos (<10 nm) e apresenta defeitos e um número de moléculas de água adsorvidas. Apenas os cristalitos maiores que 50 nm que são chamados de boemita (NGUEFACK et al., 2003). As proporções entre as fases dependem das condições de hidratação, como a temperatura de cura (VAIDYA; THAKKAR, 2001). As reações envolvidas são exotérmicas e são descritas na literatura (MISTA; WRZYSZCZ, 1999; OLIVEIRA; ANJOS; PANDOLFELLI, 2007) como:

A decomposição das fases hidratadas da AH ($\sim 2,4 \text{ g.cm}^{-3}$) acontece entre 208 e 370 °C, formando aluminas de transição ($3,2\text{-}3,5 \text{ g.cm}^{-3}$). Devido à diferença nas densidades reais, as estruturas sofrem um aumento na porosidade e são acompanhadas de variação de volume que pode gerar rupturas e reduzir conexão entre as partículas da matriz. Com o objetivo de se obter estruturas de alumina e alta porosidade, Souza et al. (2015b) adicionaram hidróxido de alumina de diferentes granulometrias na matriz de alumina moldada com AH. Obtiveram amostras com até cerca de 60% de porosidade, mesmo em temperaturas mais elevadas, pois ocorreu uma competição entre formação de poros e a densificação, devido à decomposição e a sinterização, respectivamente.

A alumina hidratável pode ser combinada com outros óxido como SiO_2 e MgO , que também podem gerar estruturas porosas, e formar a mulita e espinélio, respectivamente que apresentam ótimas propriedades em altas temperaturas (NOURI-KHEZRABAD et al., 2013; ZHANG et al., 2016).

2.2.1 Fases de transição da alumina

A decomposição de hidróxidos de alumínio, como a baierita e boemita, passam por várias fases metaestáveis (aluminas de transição) até a formação de α -alumina em altas temperaturas (SANTOS; SANTOS; TOLEDO, 2000; SOUZA; SALOMÃO, 2016). A Figura 2 mostra a evolução destas fases para cada tipo de fonte de hidróxido de alumínio conforme a temperatura.

Resultados de Deng et al. (2001) indicam que a perda de massa devido à reação de decomposição do $\text{Al}(\text{OH})_3$ se encerra apenas em temperaturas próximas de 1000 °C, apesar da maior parte se decompor abaixo de 500 °C. Os estudos apontam que grandes quantidades de aluminas de transição podem aumentar a força motriz para sinterização. Entretanto, se a transformação da $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ para $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ for dificultada pela adição de inibidores como, por exemplo, SiO_2 e ZrO_2 , o crescimento de cristais de alumina pode ser evitado, mantendo a porosidade maior e diminuindo a resistência mecânica.

Figura 2 - Fases de transição de diferentes fontes de hidróxido de alumínio.

Fonte: Adaptado de Brown; Clark; Elliott (1951); Levin e Brandon (1998); Souza e Salomão (2016).

2.3 Alumina calcinada como matriz cerâmica

A alta refratariedade e disponibilidade das aluminas (Al_2O_3) geram grandes interesses na área tecnológica. Para produção em larga escala de aluminas calcinadas de alta pureza utiliza-se o Processo Bayer, que foi introduzido em 1888 pelo britânico Karl Josef Bayer e aperfeiçoado ao longo dos anos (HABASHI, 1995). Nele ocorre, a dissolução da bauxita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ e impurezas), com tratamento de solução de soda cáustica ($\sim 70\text{-}90^\circ\text{C}$), obtendo-se aluminato de sódio aquoso (Equação 8), seguido de resfriamento e precipitação de cristais finos de hidróxido de alumínio (Equação 9). Finalmente, a partir da calcinação ($\sim 1200\text{-}1600^\circ\text{C}$) desses pequenos cristais obtém-se a α -alumina em forma de pó (Equações 10 e 11) (SOUZA et al., 2015a).

Diversos trabalhos utilizam a alumina calcinada como matriz cerâmica por moldagem de suspensões ou prensagem de pós, combinando fontes de óxidos contendo magnésio, silício e cálcio, que juntos formam o sistema quartenário $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-SiO}_2$, um dos mais importantes no campo dos refratários e cerâmicas tecnológicas. Desta forma, fases binárias muito conhecidas e estudadas como o espinélio, mulita e hexaluminato de cálcio podem ser obtidas (ZAWRAH; KHALIL, 2001; BRAULIO et al., 2010; SALOMÃO; VILLAS BÔAS; PANDOLFELLI, 2011; FERNANDES, 2014; SINGH; SARKAR, 2016).

A baixa permeabilidade de concretos refratários à base de alumina consolidada com ligantes hidráulicos dificulta a sua secagem e aquecimento inicial, podendo pressurizar e ocasionar fragmentação das peças de modo explosivo (INNOCENTINI et al., 2002). Sendo, assim, é necessário um cuidado especial durante a secagem e, também, no tratamento térmico inicial, já que com o aumento da temperatura ocorre a decomposição dos hidratos liberando água (LEE et al., 2001).

3 METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentadas as matérias-primas utilizadas, os sistemas estudados e a descrição do procedimento experimental, seguidas das respectivas técnicas de caracterização.

3.1 Matérias-primas

Foram utilizadas duas fontes de aluminas calcinadas, alumina fina (AF, A1000 SG, Almatiss, EUA) e alumina grossa (AG, E-SY 1000 SG, Almatiss, EUA), com o objetivo de avaliar o efeito da razão de tamanhos entre as partículas da matriz e do ligante nas condições de enrijecimento inicial, secagem e sinterização. Como ligantes hidráulicos, utilizou-se o cimento de aluminato de cálcio (CAC, EL 70, Elfusa, Brasil) e a alumina hidratável (AH, Alphasbond 300, Almatiss, EUA).

Essas matérias-primas foram caracterizadas quanto à composição química (fluorescência de raios-X, Shimadzu, EDX 720, Japão), microestrutura (FEG-SEM, Inspect-F50, Holanda), densidade real (picnometria de hélio, Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, USA), área superficial específica (adsorção de N₂, método BET, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, USA, ASTM C1069-09) e distribuição de tamanho de partícula (emissão acústica, DT-1202, Dispersion Technology Inc., USA).

3.2 Procedimento experimental

Estruturas porosas foram obtidas a partir de suspensões aquosas de aluminas calcinadas (AF e AG) e ligantes hidráulicos (CAC e AH), formando 4 sistemas (CAC_AF; CAC_AG; AH_AF e AH_AG) com 3 diferentes teores (Tabela 2). A proporção volumétrica de água e sólidos foi mantida constante para todas as composições (50% vol. de água e 50% vol. de sólidos), garantindo que todas as amostras apresentassem um nível semelhante de porosidade total inicial e, ao mesmo tempo, trabalhabilidade para evitar vícios de processamento como incorporação de bolhas de ar. A princípio, as suspensões seriam moldadas com até 40% de ligante hidráulico. No caso do CAC, no entanto, definiu-se 34% como limite superior devido à estequiometria da reação entre óxido de cálcio e alumina para

formação do hexaluminato de cálcio (CA_6), já que em proporções maiores poderia ocorrer a formação de fases de menor refratariedade (CA_2 e $C_{12}A_7$).

Tabela 2 - Composições das frações de sólidos das suspensões aquosas testadas.

Composição	%volume / %massa			Composição	%volume / %massa		
	CAC	AF	AG		AH	AF	AG
10CAC_90AF	10/8	90/92	-	10AH_90AF	10/7	90/93	-
20CAC_80AF	20/17	80/83	-	20AH_80AF	20/15	80/85	-
34CAC_66AF	34/29	66/71	-	40AH_60AF	40/31	60/69	-
10CAC_90AG	10/8	-	90/92	10AH_90AG	10/7	-	90/93
20CAC_80AG	20/17	-	80/83	20AH_80AG	20/15	-	80/85
34CAC_66AG	34/29	-	66/71	40AH_60AG	40/31	-	60/69

Fonte: Próprio autor.

Durante a mistura dos materiais utilizou-se antiespumante (Tensiol, Lambarti, Itália) na proporção de 1 gota para cada 100 g de sólidos para evitar a incorporação de bolhas de ar. Adicionou-se, também, 0,3% em massa de sólidos de dispersante à base de polietileno glicol (Castment FS20, BASF, Alemanha) para facilitar a dispersão e homogeneização.

As suspensões aquosas foram preparadas pela mistura de alumina (AF ou AG), aditivos (antiespumante e dispersante) e água destilada, seguida de homogeneização em moinho de bolas (razão de 3:1 de esferas de Al_2O_3 , 6 mm, 80 rpm) por 1 h e adição posterior de ligante hidráulico (CAC ou AH), seguida de agitação vigorosa por aproximadamente 1 min. Na sequência, foram vertidas sob vibração em moldes cilíndricos com dimensões (diâmetro x comprimento): 38 mm x 38 mm para análise termogravimétrica; 6 mm x 12 mm para a dilatométrica; 16 mm x 60 mm para medida do módulo elástico flexural; e 16 mm x 20 mm para o ensaio compressão diametral.

As amostras recém-moldadas foram mantidas a 60 °C (estufa de ventilação forçada, Venticell, MMM Group, Alemanha) em recipientes fechados por 24 h, proporcionando, assim, alta umidade durante a cura. Para a secagem, o sistema foi aberto e mantido 24 h na mesma temperatura de cura (60 °C). As amostras foram, então, desmoldadas e aquecidas a 120 °C por 24h. Estas duas etapas foram necessárias para evitar geração de pressão de vapor de água dentro das amostras durante o aquecimento inicial (INNOCENTINI et al., 2002).

3.2.1 Termogravimetria e dilatometria

Para quantificar as fases hidratadas formada a partir dos ligantes hidráulicos (curvas da perda de massa *versus* tempo) e acompanhar o processo da secagem (curvas da taxa de variação de massa *versus* tempo) foram realizadas as análises termogravimétricas em um equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa SIMMaC e esquematizado na Figura 3 (SALOMÃO et al., 2017).

Figura 3 - Esquema do equipamento utilizado na termogravimetria.

Fonte: Adaptado de Salomão et al.

Neste ensaio, as amostras úmidas (logo após a cura) foram suspensas dentro de uma mufla por meio de um fio metálico, que se conectava, externamente, a uma balança analítica. Um computador acoplado à balança e um termopar na superfície da amostra registravam, a cada 10 segundos, a massa (M) e a temperatura, respectivamente. Primeiramente, as amostras foram aquecidas a 2°C/min até atingir 120 °C, após 18 h elevou-se a temperatura até 800 °C com a mesma rampa de aquecimento (2°C/min), totalizando 24 h de programação. Este programa de aquecimento foi utilizado para evidenciar a saída de água livre (não-combinada com ligante) e estrutural (decomposição dos hidratos).

A perda de massa (W , %) foi calculada pela Equação 12, em que se utilizou os valores da massa no tempo t (M_t), no início ($M_{inicial}$) e no final (M_{final}) do experimento. E, a taxa da perda de massa (%.h⁻¹) foi calculada pela derivada de W em relação a t (Equação 13). Os índices ($i-10$) e ($i+10$) referem-se aos dados experimentais obtidos, respectivamente, 10 pontos antes e após o instante analisado (t). Esse procedimento é necessário para se minimizar os ruídos nas curvas obtidas.

$$W = 100\% \frac{(M_t - M_{inicial})}{(M_{inicial} - M_{final})} \quad (12)$$

$$\left(\frac{dW}{dt} \right)_i = \frac{(W_{i+10} - W_{i-10})}{(t_{i+10} - t_{i-10})} \quad (13)$$

A dilatometria foi realizada com amostras secas a 120 °C utilizando-se uma taxa de aquecimento de 5°C/min da temperatura ambiente até 1500 °C (dilatómetro DIL402C, Netzsch, Alemanha). As curvas de variação dimensional térmica linear (VD , %) e as taxas de variação (%.°C⁻¹) foram obtidas pela Equações 14 e 15, respectivamente (L_T = comprimento linear na temperatura T ; $L_{inicial}$ = comprimento linear inicial).

$$VD = 100\% \frac{(L_T - L_{inicial})}{(L_{inicial})} \quad (14)$$

$$\left(\frac{dVD}{dT} \right)_i = \frac{(VD_{i+10} - VD_{i-10})}{(T_{i+10} - T_{i-10})} \quad (15)$$

3.2.2 Tratamento térmico e caracterização das amostras

O tratamento térmico de amostras (secas a 120 °C) em diferentes temperaturas (300 °C a 1500 °C) foi de acordo com a programação apresentada na Tabela 3. O aquecimento até 400 °C foi mais lento (2°C/min) para que a saída de água devido à presença de fases hidratadas fosse controlada. O intervalo de tempo em cada patamar foi maior em temperaturas mais baixas (300 °C e 500 °C) para assegurar que a decomposição dos hidratos fosse concluída. Durante o resfriamento das amostras com temperatura de tratamento de 900-1500 °C realizou-se um patamar em 800 °C para minimizar possibilidade de choque térmico.

Tabela 3 - Programação do forno para tratamento térmico das amostras.

Temperatura de tratamento (T)	Aquecimento (patamar 1)	Aquecimento (patamar 2)	Resfriamento (patamar 3)	Resfriamento
300 °C	2°C/min até 300 °C (24h)	→		10°C/min até 20 °C
500 °C	2°C/min até 400 °C (2h)	5°C/min até 500 °C (12h)	→	
700 °C		5°C/min até T (3h)	→	
900-1500 °C			5°C/min até 800 °C (20min)	

Fonte: Próprio autor.

As dimensões, comprimento (L , cm) e diâmetro (d , cm) médios, e a massa (m , g) foram medidas antes e após os tratamentos térmicos. Com isso, foi possível a obtenção da retração linear (RL , %) e da densidade aparente geométrica (DAG , g.cm⁻³) em cada temperatura de tratamento através das Equações 16 e 17, respectivamente.

$$RL = 100\% \times \frac{(L_{inicial} - L_{final})}{L_{inicial}} \quad (16)$$

$$DAG = \frac{4 \times m}{\pi \times d^2 \times L} \quad (17)$$

Com os valores da DAG e da densidade real do sólido ($\rho_{sólido}$, g.cm⁻³) obtida por meio da picnometria de hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, medida em mostras equivalentes pulverizadas até diâmetro de partícula $\leq 100 \mu\text{m}$), calculou-se a porosidade total geométrica (PT , %) pela Equação 18:

$$PT = 100\% \times \left[1 - \left(\frac{DAG}{\rho_{sólido}} \right) \right] \quad (18)$$

O método geométrico foi escolhido (alternativamente ao método de Arquimedes), pois permite que a porosidade total e densidade aparente das amostras sem que elas entrem em contato com fluidos de imersão (como a água, por exemplo). Tais fluidos poderiam alterar a microestrutura das fases hidratadas dos ligantes.

O módulo elástico flexural (E , GPa) de cada amostra após secagem e após tratamento térmico foi obtido pela técnica de excitação por impulso (Sonelastic, ATPC, Brasil - ASTM E1876-01). O módulo de ruptura por compressão diametral (σ_R , MPa) foi calculado a partir da carga de ruptura (P , N) (MTS 810 TestStar II - adaptado da norma da ABNT NBR 7222-11) e das dimensões das amostras (d e L , mm) usando a Equação 19. Este modo de ensaio por compressão diametral apresenta maior sensibilidade a variações microestruturais que a compressão uniaxial, e é, ao mesmo tempo, menos afetado por imperfeições nos corpos de prova que a flexão em 3 pontos. Além disso, trabalhos na área de concretos refratários mostraram que os esforços gerados pela pressão de vapor desenvolvida durante a secagem inicial desses materiais são muito semelhantes àqueles exercidos no ensaio de ruptura por compressão diametral (CARDOSO et al., 2004a).

$$\sigma_R = \frac{2 \times P}{\pi \times d \times L} \quad (19)$$

O teste de compressão foi realizado em triplicata e as demais medidas (*RL*, *PT* e *E*) foram em duplicata para obtenção do desvio padrão das amostras.

Para acompanhar a evolução da microestrutura com aumento da temperatura de tratamento, as superfícies de fraturas das amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM, Inspect-F50, Holanda). Por fim, amostras pulverizadas em almofariz foram levadas para análise de difração de raios-X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denk Corp., Japão).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da caracterização das matérias-primas e das amostras moldadas com cimento aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) serão apresentados e discutidos separadamente. Em seguida, será realizada uma comparação entre estes dois ligantes hidráulicos. De modo geral, a análise feita entre os dois tipos de aluminas mostrou que a rigidez e a resistência mecânica das amostras, principalmente aquelas tratadas em temperaturas intermediárias (300-1100 °C), não são afetadas apenas pela porosidade total. Estas propriedades mecânicas também são fortemente dependentes da forma em que as partículas estão ligadas, mais especificamente, dos pontos ou área de contato entre elas. Além disso, as amostras moldadas com AF apresentaram estruturas mais densas e com menos defeitos devido a maior facilidade de empacotamento da matriz fina. Enquanto a AG, proporcionou a obtenção de peças mais porosas em altas temperaturas devido à baixa retração linear.

4.1 Caracterização das matérias-primas utilizadas

As aluminas calcinadas (AF e AG) são compostas basicamente por óxido de alumínio (acima de 99%, Tabela 4), têm a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ como única fase cristalina detectável e apresentam densidades similares, próximas de 4 g.cm^{-3} (Tabela 5). Entretanto, possuem microestrutura (Figura 4), distribuição de tamanho e área superficial distintas. Estas diferenças em propriedades físicas podem afetar as reações de hidratação dos ligantes hidráulicos e serão avaliadas em discussões posteriores.

O cimento (CAC) apresenta, além do Al_2O_3 , grande quantidade de óxido de cálcio (67,4%), em forma de aluminatos de cálcio, principalmente CA ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$), e pequena proporção de SiO_2 (3,04%), que compõe o C_2AS ($2\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), fase secundária presente no CAC (Tabela 4 e 5).

Assim como as aluminas calcinadas, a alumina hidratável (AH) tem o óxido de alumínio como principal componente (Tabela 4), porém, encontra-se na forma ρ - Al_2O_3 , fase com densidade muito inferior (Tabela 5). As suas partículas são bem maiores e com área superficial extremamente elevada ($95 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, Tabela 5).

Tabela 4 - Composições das matérias-primas.

Composição (%massa)	Aluminas Calcinadas		Ligantes Hidráulicos	
	AF	AG	CAC	AH
Al_2O_3	99,8	99,4	67,42	99,4
Na_2O	0,05	0,30	0,13	0,5
Fe_2O_3	0,01	0,04	0,42	0,02
SiO_2	0,04	0,08	3,59	0,03
CaO	0,03	0,04	28,1	0,02
MgO	0,07	0,14	0,34	0,03

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Propriedades físicas das matérias-primas.

Propriedades	Aluminas Calcinadas		Ligantes Hidráulicos	
	AF	AG	CAC	AH
Densidade ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	$4,01 \pm 0,05$	$3,98 \pm 0,05$	$3,23 \pm 0,05$	$2,72 \pm 0,06$
Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	8,2	1,8	0,6	95
Fases predominantes	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	CA	$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$
Tamanho de partículas (μm) (médio, d_{50} / máximo, d_{90})	0,5/2,3	1,7/8,0	2,0/6,0	9,48/34,7

Fonte: Próprio autor.

Figura 4 - Microestruturas das matérias-primas como recebidas.

Fonte: Próprio autor.

4.2 Moldagem com cimento de aluminato de cálcio (CAC)

O sistema com CAC e matriz de alumina fina (AF) e alumina grossa (AG) foi moldado em 3 composições diferentes: 10, 20 e 34% em volume de ligante. Essas composições foram definidas a partir de ensaios preliminares, que serão apresentados a seguir. A discussão abordará os resultados obtidos à verde (úmidas e secas), as análises referentes à termogravimetria e dilatométrica, e o comportamento das amostras ao serem tratadas sob diferentes patamares de temperaturas (300-1500 °C).

4.2.1 Ensaios preliminares

A etapa de cura dos ligantes hidráulicos envolve diversas reações químicas para formação das fases hidratadas, que melhoram as propriedades mecânicas e podem ser influenciadas pela temperatura (CARDOSO et al., 2004b, 2004c). Para determinar as melhores condições experimentais, primeiramente, dois parâmetros foram analisados: i) tempo de cura (mantendo-se a temperatura fixa em 60 °C) e ii) teor mínimo de ligante (para evitar a contração de secagem e garantir resistência mecânica durante a desmoldagem).

i) Tempo de cura

A Figura 5 mostra os resultados obtidos das amostras em diferentes tempos de cura (1-7 dias). Os ensaios foram realizados após a secagem (120 °C) para garantir que toda água não reagida a 60 °C fosse eliminada do sistema e evitasse qualquer interferência nas medidas.

Figura 5 - Módulo elástico das amostras 20CAC_80AF em diferentes tempos de cura (após secagem a 120 °C por 24 h).

Fonte: Próprio autor.

Observou-se que não ocorreu variação relevante nos valores de módulo elástico (E), que é sensível às mudanças de fases (NONNET; LEQUEUX; BOCH, 1999), quando se estendeu de 1 para até 7 dias. Como a cura a 60° C acelera consideravelmente a hidratação do cimento, a maior parte das fases hidratadas do cimento já havia sido formada nas primeiras 24 h. Com isso, foi estabelecido, como padrão, 24 h de cura para todas as amostras.

ii) Teor mínimo de ligante

Ligantes hidráulicos reagem com a água formando fases hidratadas que enrijecem e fornecem rigidez à matriz cerâmica de alumina. Devido a isso, seria razoável esperar que suas propriedades mecânicas aumentassem de forma mais ou menos linear com o teor volumétrico utilizado. De fato, as amostras obtidas com apenas 0,5% de CAC apresentaram os menores valores de módulo elástico (E), 6,5 GPa, enquanto aquelas moldadas com o maior teor de cimento (34%) foram as mais rígidas, 12,6 GPa (Figura 6). No entanto, verificou-se que teores intermediários (2,5 e 5%) apresentaram valores acima do esperado, comportamento que pode ser relacionado à grande retração linear (RL) que as amostras sofrem durante a secagem a 120 °C.

Figura 6 - Módulo elástico e retração linear das amostras moldadas com AF e diferentes teores de CAC (após secagem a 120 °C por 24 h).

Fonte: Próprio autor.

A retração de secagem ocorreu devido à retirada da água não reagida, que favoreceu o aumento da eficiência no empacotamento das partículas finas de alumina calcinada (AF). Quando se utilizou teores menores que 10%, a compactação foi otimizada ($RL > 2,5\%$) e as amostras com 2,5% e 5% de CAC alcançaram valores de E similares às amostras com 20% (acima de 10 GPa). As amostras com 0,5% de CAC, entretanto, sofreram uma retração linear ainda mais elevada ($RL \sim 3,5\%$), mas que não compensou a perda da capacidade ligante do cimento causada pelo baixo teor utilizado, gerando, assim, amostras com módulos de valores inferiores. Em peças maiores, uma retração tão acentuada como esta poderia levar à geração de defeitos como poros grandes e distorções dimensionais (NETO et al., 2000). Para evitar que os efeitos da retração pudessem interferir e dificultar análises dos resultados, amostras com teores abaixo de 10% de ligante não foram utilizadas.

4.2.2 Sistema úmido/seco

As amostras foram analisadas quanto às suas propriedades físicas e mecânicas ainda verdes (isto é, enquanto não passaram por calcinação e sinterização), já que são muito importantes para entender as evoluções durante os tratamentos térmicos. Estas amostras verdes podem estar úmidas ou secas: o sistema úmido refere-se àquelas desmoldadas logo após a cura do ligante (contendo ainda toda a água da moldagem); o seco, àquelas obtidas depois da secagem em duas etapas (24 h a 60 °C e 24 h a 120 °C).

A razão entre volumes de água e de sólidos foram iguais durante a moldagem para todas as amostras (1:1). Porém, os níveis de porosidade total obtidos foram sempre um pouco abaixo de 50% e diminuiram à medida que se aumentou o teor de ligante (Figura 7). Isto ocorre, pois a reação com o ligante consome parte da água durante formação dos hidratos e acaba reduzindo a porosidade da estrutura, pois, esses cristais podem preencher alguns poros. Com isso, quanto maior a proporção de ligante, maior será o volume dos hidratos formados e menor a porosidade à verde.

Como esperado, resultados obtidos por compressão diametral (Figura 7) mostraram que a resistência foi maior para as amostras com maiores proporções de CAC. Além disso, tornaram-se mais resistentes após a secagem, já que causa uma melhora no empacotamento das partículas, reduzindo a *RL* e a porosidade local.

Figura 7 - Porosidade e módulo de ruptura das amostras com diferentes teores de ligante dos sistemas a) CAC_AF e b) CAC_AG.

Fonte: Próprio autor.

Ao comparar amostras com mesmo teor de ligante, observou-se que as moldadas com AF eram mais resistentes, mas possuíam porosidades similares ao sistema com AG (exceto as amostras com 10% de CAC que acabaram sendo diferentes devido à maior retração de secagem da matriz fina). Deve-se levar em conta que as microestruturas obtidas para cada tipo de alumina (AF e AG) foram bem distintas (Figura 8) e, desta forma, afetaram a resistência mecânica.

As partículas mais finas da AF (Figura 8.a) geraram uma estrutura mais homogênea, com precipitados muito semelhantes às partículas da matriz e com muito contato superficial (Figura 8.c). As peças moldadas com AG (partículas com dificuldade de empacotamento; Figura 8.b) apresentaram uma estrutura com poros grandes e com precipitados distribuídos de forma muito irregular, formando alguns aglomerados (Figura 8.d). Com isso, o preenchimento da matriz com hidratos do ligante foi menos eficiente, pois, as partículas grossas mantiveram-se unidas apenas por alguns pontos, gerando uma microestrutura com partículas desconectadas (defeitos). Apesar da proximidade nos valores de porosidade total, esse efeito proporcionou uma resposta mecânica inferior às amostras moldadas com AF e mesmo teor de cimento.

Figura 8 - Imagens de MEV das aluminas como recebidas e das amostras à verde moldadas com 20 % de CAC.

Fonte: Próprio autor.

As diferenças entre os hidratos formados podem estar relacionadas com a cinética da reação, que teve influência das diferenças físicas entre as partículas da matriz (AF é 3,5 vezes menor e tem área superficial específica 4,6 vezes maior que a AG) (Tabela 5). A formação de pequenas partículas por meio da precipitação dos hidratos foi favorecida apenas nas amostras com matriz fina, pois, provavelmente, as próprias partículas atuaram como sítios de nucleação (SHANG et al., 2016). As partículas mais grossas têm menor área superficial, desta forma, estes sítios tornaram-se menos abundantes, e assim, a suspensão atingiu sua saturação e uma precipitação maciça ocorreu, formando-se aglomerados de hidratos.

4.2.3 Termogravimetria: Comportamento de secagem e decomposição dos hidratos do CAC durante aquecimento inicial até 800 °C

Por meio do ensaio de termogravimetria realizado em equipamento desenvolvido pelo grupo de pesquisa, foi possível a obtenção das curvas de variação mássica (Figura 9) durante o primeiro aquecimento de amostras com volumes relativamente grandes (~ 40 mL). Materiais cerâmicos moldados a partir de suspensões aquosas e ligados com CAC, tipicamente, apresentam três estágios sequenciais relacionados à perda de massa de água durante o aquecimento: i) evaporação (até ~ 100 °C), em que a água deixa a estrutura mais lentamente; ii) ebulição (100 °C - 120 °C), que gera grande quantidade de vapor e apresenta os maiores riscos de pressurização e explosão; e iii) decomposição das fases hidratadas (120 °C - 300 °C), em que também ocorre formação de vapores. O acompanhamento da liberação de água durante a ebulição fornece importantes informações sobre a permeabilidade da estrutura, pois, maiores taxas de perda de massa e secagem mais rápida são esperadas para sistemas mais permeáveis (OLIVEIRA; PANDOLFELLI, 2009b).

Figura 9 - Análise termogravimétrica das amostras moldadas com CAC: a) curva de perda de massa e programa de aquecimento completo; b) taxa de perda de massa até 120 °C; e c) taxa de perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

Inicialmente, cada amostra foi aquecida a 120 °C e mantida nesta temperatura por aproximadamente 17 h, garantindo que toda água não reagida fosse eliminada do sistema. Como a variação de massa cessou após as primeiras horas de ensaio, entre 2,5 e 3,5 h, dependendo da composição da amostra, pode-se afirmar que, depois deste intervalo de tempo, as amostras já estavam totalmente secas. Este passo de secagem é importante para facilitar a quantificação dos hidratos do cimento por meio da liberação de água em sua decomposição (Equação 2, Seção 2.1), que se iniciou quando se elevou a temperatura de 120 °C até cerca de 320 °C.

Observou-se na Figura 9.a que os perfis das curvas obtidas para os dois tipos de aluminas (AF e AG) foram muito parecidos. Apresentaram uma redução nos valores percentuais de perda de massa de água livre (88, 79 e 67%; até 120 °C) conforme se aumentava o teor de CAC (10, 20 e 34%). Este comportamento é coerente, pois maiores quantidades de cimento requerem maiores volumes de água para a cura e menos moléculas ficam livres no sistema, visto que a proporção de água para moldagem foi a mesma para todas as composições. Consequentemente, quanto maior o teor de ligante, menor deve ser a perda de massa durante a secagem a 120 °C (água livre). Em temperaturas mais elevadas, a perda de massa está relacionada com a água ligada e foi maior quando maiores quantidades de ligante foram utilizados. Estes resultados sugerem que teores iguais de cimento levam a formação de quantidades similares de fases hidratadas, independentemente da matriz utilizada. Também é possível afirmar que se tratam dos mesmos hidratos (C_3AH_6 e AH_3), como observado nos resultados de DRX (Figura 10).

As amostras com menores teores de CAC apresentaram maiores taxas de perda de massa quando atingiram 120 °C (10CAC_90AG: $58\%.h^{-1}$; 10CAC_90AF: $54\%.h^{-1}$) (Figura 9.b) e a secagem acabou levando um pouco mais de tempo (10CAC_90AG: ~3 h; 10CAC_90AF: ~3,5 h), pois continham maior volume de água não reagida. Foi observado, também, que, apesar de atingir mesmos valores de perda de massa, as taxas foram diferentes para cada matriz. Considerando-se mesmo teor de CAC, a taxa foi ligeiramente superior quando se utilizou AG e a secagem foi mais rápida, concluindo-se que este sistema tem maior permeabilidade que o moldado com AF.

Figura 10 - Difratoograma das amostras à verde moldadas com CAC (120 °C) . Lista de símbolos (JCPDS): $\circ$ = AH_3 (029-0041); $\square$ = C_2AS (035-0755); $\diamond$ = C_3AH_6 ; α = Al_2O_3 (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

A Figura 9.c mostra que os picos decorrentes da decomposição dos hidratos ocorreram em temperaturas próximas de 250 °C, sendo um pouco mais elevadas em amostras de maiores teores. À esquerda, em temperatura mais baixa (~200 °C), nota-se que há mais uma pequena saliência devido, provavelmente, à decomposição da alumina triidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (Equação 20).

Na sequência, com as taxas de perda de massa das amostras com 34% de CAC (detalhadas na Figura 11), pode-se observar outro pico bem discreto em torno de 450 °C, relacionado à decomposição da boemita (Equação 21). Outro pico próximo de 700 °C surgiu devido, provavelmente, à decomposição de carbonato de cálcio (Equação 22) que pode ter sido gerado da reação entre fases do cimento e gás carbônico (CO_2) presente na atmosfera.

Figura 11 - Taxa da perda de massa em temperaturas acima de 320 °C das amostras moldadas com 34% de CAC (detalhamento da Figura 9).

Fonte: Próprio autor.

4.2.4 Dilatometria: Variação dimensional durante a formação de fases de aluminatos de cálcio, sinterização e densificação

Com o aumento da temperatura, os precipitados do cimento começam a reagir entre si e com a alumina da matriz, formando fases de diferentes densidades que pode afetar as dimensões da amostra. As curvas obtidas por dilatometria (Figura 12) apresentaram três eventos: i) retração em 250 °C, decorrente da desidratação dos hidratos; ii) expansão em 1200 °C, que pode ser relacionado à formação *in situ* de CA_2 ; e iii) grande redução dimensional quando a temperatura se aproximou de 1500 °C, devido, principalmente, à sinterização associada a densificação.

Nas Figuras 12.a e 12.c foi observado que, no sistema moldado com alumina fina (AF), as variações são mais intensas quanto maior o teor de ligante em toda extensão do experimento. Esta tendência é coerente, pois, se mais hidratos são formados, a retração linear (durante a sua decomposição a 250 °C) e a expansão a 1200 °C (devido à formação de CA_2) devem ser mais intensas. Por último, o ponto de mínimo próximo de 1400 °C, a grande interação entre ligante e matriz para a formação da fase de aluminato de cálcio mais rica em alumina (CA_6) fez com que a retração fosse mais intensa quanto maior o teor de ligante.

Figura 12 - Dilatometria das amostras moldadas com diferentes teores de CAC.

Fonte: Próprio autor.

No caso da alumina grossa (AG) (Figuras 12.b e 12.d), mesmo com a decomposição de mais hidratos e formação expansiva de aluminatos, as peças apresentaram valores de retração e expansão muito parecidos até 1300 °C, independentemente do teor de cimento. Antes da densificação da matriz, as variações dimensionais das amostras são decorrentes das transformações que ocorrem com os precipitados do ligante, que unem as partículas da matriz em seus pontos mais próximos. O menor empacotamento das partículas de AG pode ter contribuído de tal forma, que, apesar dos grandes poros, a distância mínima que as separa na amostra à verde se manteve pequena e, aproximadamente, igual em todas as proporções. Com isso, parte dos precipitados adicionais formados com maiores teores de cimento ficava distribuída apenas pelos poros (Figura 13) e não provocou maiores variações dimensionais quando foram aquecidas.

Acima de 1300 °C, o comportamento foi similar ao sistema com AF, porém, a retração em torno de 1400 °C foi menos intensa devido a maior dificuldade em densificar da AG.

Figura 13 - Imagens de MEV das amostras à verde com diferentes teores de CAC.

Fonte: Próprio autor.

A partir do detalhamento das curvas de taxa de variação (Figura 14.a-b) foi observado que existem dois pontos de inflexão em torno de 250 °C. O primeiro próximo de 200 °C, relacionado à decomposição de AH_3 , e um segundo aproximadamente em 300 °C, decorrente da interação entre os produtos de decomposição do hidrato C_3AH_6 para possibilitar a formação de C_{12}A_7 . Em temperaturas mais elevadas, surgiu mais um pequeno pico por volta de 1030 °C (Figura 14.c-d), sinalizando que, nesta temperatura, ocorre mais uma transição de fase no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ ($\text{C}_{12}\text{A}_7 \rightarrow \text{CA}$).

Contudo, a reação de obtenção do CA_6 (~1400 °C), que é expansiva, provavelmente, não havia sido concluída nas condições do ensaio (5°C/min sem patamar) e, por isso, amostras com maiores teores de cimento ainda apresentaram maiores retrações ao final do experimento (Figura 12.a-b).

Figura 14 - Taxa da variação térmica linear das amostras moldadas com diferentes teores de CAC (detalhamento da Figura 12).

Fonte: Próprio autor.

4.2.5 Tratamentos Térmicos (300-1500 °C): Evolução microestrutural e sua relação com os níveis de porosidade e as propriedades mecânicas

Com o tratamento térmico em diferentes patamares de temperaturas, as amostras do sistema CAC sofreram várias transformações, as quais podem ser divididas em três etapas: i) decomposição dos hidratos (300 °C); ii) evolução das fases de aluminato de cálcio (300-1100 °C); e iii) sinterização, densificação e formação do CA_6 (1100-1500 °C). As duas primeiras etapas envolvem, principalmente, alterações na composição e microestrutura dos precipitados formados pelo ligante, mas as propriedades mecânicas e físicas das amostras como

um todo também foram afetadas pelos tratamentos térmicos em temperaturas desde 300 °C (Figuras 15 e 16).

Figura 15 - Propriedades mecânicas das amostras moldadas com CAC à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

Figura 16 - Propriedades físicas das amostras moldadas com CAC à verde (120 °C) e após tratamento térmico de 300 °C até 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

i) Decomposição dos hidratos

Durante o tratamento térmico a 300 °C ocorre a decomposição do AH_3 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) e do C_3AH_6 , como foi observado na termogravimetria (Seção 4.2.3). Este processo é acompanhado da eliminação de água e pelo aumento da porosidade total da matriz (Figura 16.a-b), o que provocou a diminuição em módulo elástico (Figura 15.a-b) para todas as amostras, de forma tão mais pronunciada quanto maior o teor de ligante. Observou-se, também, que a retração linear foi muito pequena a 300 °C (máximo de 0,82% para 34CAC_66AF) (Figura 16.e-f) e os níveis de porosidade total (PT) tiveram influência significativa apenas da densidade real do material ($\rho_{\text{sólido}}$) (Figura 16.c-d). Com isso, a variação do módulo elástico com aumento da densidade real foi de forma muito parecida para as duas matrizes (Figura 17).

Figura 17 - Efeitos da densidade real no módulo elástico das amostras moldadas com CAC (300 °C).

Fonte: Próprio autor.

A influência da porosidade, ou densidade (ρ), no módulo de ruptura por compressão diametral (R) foi menos significativa (Figura 18), contudo, as amostras com alumina grossa (AG) ainda seguiram a mesma tendência ($\uparrow PT$, $\uparrow \rho$ e $\downarrow R$) (Figura 16). No caso das amostras com alumina fina (AF) mantiveram seus valores similares aos resultados à verde (120 °C) (Figura 18.a). Este perfil mais comportado nos valores de σ_R mesmo com a variação de PT e ρ pode ser associado à presença de $C_{12}A_7$ no sistema com AF (Figura 19.a), que foi formado logo após a decomposição dos hidratos. Nas amostras com AG, esta fase não foi detectada após o tratamento térmico a 300 °C (Figura 19.b).

Figura 18 - Efeitos da densidade real no módulo de ruptura das amostras moldadas com CAC (300 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 19 - Difratogramas das amostras a) 20CAC_80AF e b) 20CAC_80AG à verde e após tratamento térmico a 300 °C. Lista de símbolos (JCPDS): ● = $C_{12}A_7$ (048-1882); ○ = AH_3 (029-0041); □ = C_2AS (035-0755); ◇ = C_3AH_6 ; α = Al_2O_3 (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

A partir das imagens de MEV também é possível visualizar o aumento da porosidade (Figura 20). A estrutura da amostra com matriz fina (AF) tornou-se um pouco mais aberta pelo pequeno encolhimento dos precipitados, e as com AG, os hidratos foram decompostos em forma de várias partículas menores.

Figura 20 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC à verde e após tratamento térmico a 300 °C.

Fonte: Próprio autor.

ii) Evolução das fases do cimento

Os hidratos recém-desidratados (C_3A) são convertidos a $C_{12}A_7$ (Equação 23) e, a 500°C, causa maior retração linear, atingindo valores de até 1,7% para amostras 34CAC_66AF. No caso das amostras contendo AF, o $C_{12}A_7$ já havia sido detectado a 300 °C (Figura 19.a), pois, a sua formação deve ter sido facilitada pelo fato de seus precipitados serem maiores e, aparentemente, mais densos. A reação (em estado sólido) acontece por difusão e, em temperaturas baixas como 300 °C, os precipitados não teriam energia suficiente para se aglomerarem, assim, é mais difícil ocorrer onde a concentração local do aluminato de cálcio é muito baixa como nos precipitados floculados sobre a matriz de AG.

Análises de DRX (Figuras 21 e 22) indicaram a presença de $CaCO_3$ a 500 °C, já que apresentaram um pico característico próximo de 29° nos dois sistemas (CAC_AF e CAC_AG). Após tratamento térmico a 700 °C este carbonato foi decomposto, assim como já foi apontado na termogravimetria. Com o aumento da temperatura, o $C_{12}A_7$, obtido após a decomposição do C_3AH_6 , passa a reagir com a alumina (Al_2O_3), que pode ser advinda da desidratação de AH_3 e da própria superfície da matriz, formando fases de aluminatos de cálcio cada vez mais ricas em alumina, inicialmente CA a 700-900 °C (Equação 4, Seção 2.1) e depois CA_2 a partir de 1100 °C (Equação 5, Seção 2.1).

Devido à reação com alumina, que tem alta densidade ($4,0 \text{ g.cm}^{-3}$), levando a formação destes aluminatos de diferentes densidades ($C_{12}A_7$: $2,69 \text{ g.cm}^{-3}$; CA: $2,98 \text{ g.cm}^{-3}$; CA_2 : $2,92 \text{ g.cm}^{-3}$), as amostras sofreram variações nas suas propriedades físicas (Figura 16). Observou-se que de 500 °C até 900 °C (antes da formação do CA_2) as amostras tiveram acréscimos nos valores da porosidade total e da densidade real do material, que foi maior quanto maior o teor de CAC. A variação na retração linear das amostras com 10 e 20% de CAC foi pequena. No caso das com 34% a tendência foi mais clara, ocorreu uma pequena diminuição da retração (a amostra expandiu), que contribuiu para o aumento da porosidade.

Figura 21 - Difratogramas das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C: a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): ■ = CA (070-0134); x = CA₂ (072-0767); ● = C₁₂A₇ (048-1882); ○ = AH₃ (029-0041); □ = C₂AS (035-0755); * = Ca(CO₃) (086-2339); ◇ = C₃AH₆ (077-0240); α = Al₂O₃ (046-1212).

Figura 22 - Difratogramas das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): ■ = CA (070-0134); x = CA₂ (072-0767); ● = C₁₂A₇ (048-1882); ○ = AH₃ (029-0041); □ = C₂AS (035-0755); * = Ca(CO₃) (086-2339); ◇ = C₃AH₆ (077-0240); α = Al₂O₃ (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

A 1100 °C, a fase CA_2 já apresentava sinais bem característicos nos difratogramas (Figura 21 e 22) e os primeiros sinais de sinterização começaram a surgir nas microestruturas (Figura 23 e 24). Apesar do CA_2 ser mais denso que a fase $C_{12}A_7$, a sua formação levou a uma redução significativa na densidade real do material para amostras com 34% de CAC, pois grandes quantidades de Al_2O_3 (4,0 g.cm⁻³) foram necessárias para obter o CA_2 .

Figura 23 - Imagens de MEV das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 24 - Imagens de MEV das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C).

Fonte: Próprio autor.

Com a maior interação entre ligante e matriz durante as reações para formação de fases cada vez mais ricas em alumina (CA , CA_2), as partículas da estrutura ficaram ligadas mais fortemente. Assim, mesmo com o aumento na porosidade, quando são tratadas em temperaturas cada vez mais elevadas (500-1100 °C), observaram-se aumentos consideráveis em propriedades mecânicas, principalmente, em resistência à tração (Figura 25.a-b).

A fase $C_{12}A_7$ ainda estava presente nas amostras do sistema com AF, mesmo após tratamento térmico a 1100 °C (Figuras 21 e 22), indicando que a reação para obtenção de CA_2 é, relativamente, mais lenta. No caso da AG, os precipitados são floculados e possuem alta área superficial, com isso, aglomeram-se facilmente a 1100 °C, e a reação para formação do CA_2 acaba acontecendo mais rapidamente.

Figura 25 - Efeito da porosidade nos valores de módulo elástico e módulo de ruptura das amostras moldadas com 34% de CAC (500-1100 °C).

Fonte: Próprio autor.

É importante notar que traços do hidrato C_3AH_6 estão presentes até 900 °C em todas as amostras (Figuras 21 e 22). Este fato indica que, devido a sua reatividade, parte do C_3A recém-desidratado (antes da formação do $C_{12}A_7$) pode ter sofrido uma possível reidratação durante a pulverização ou armazenamento antes das análises de DRX.

iii) Sinterização, densificação e formação do CA_6

Em temperaturas mais elevadas (1300 °C e 1500 °C) observou-se a formação do hexaluminato de cálcio (CA_6) (Figura 26 e 27) acompanhados de grandes retrações lineares e queda em porosidade total, devido à sinterização e densificação da matriz (Figura 16). Por consequência, as propriedades mecânicas tornaram-se cada vez maiores (Figura 15).

Figura 26 - Difratogramas das amostras 20CAC_80AF após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): Δ = CA_6 (038-0470); $\times$ = CA_2 (072-0767); $\bullet$ = $C_{12}A_7$ (048-1882); $\circ$ = AH_3 (029-0041); $\square$ = C_2AS (035-0755); α = Al_2O_3 (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

Figura 27 - Difratogramas das amostras 20CAC_80AG após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): Δ = CA_6 (038-0470); $\times$ = CA_2 (072-0767); $\bullet$ = C_{12}A_7 (048-1882); $\square$ = C_2AS (035-0755); α = Al_2O_3 (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

Os efeitos causados pelo tratamento térmico a 1500 °C ($\uparrow RL$, $\downarrow PT$, $\uparrow E$ e $\uparrow R$) foram menos expressivos para amostras com maiores teores de CAC, principalmente, para as com 34% que, quando moldadas com AG, chegaram a expandir um pouco e ocorreu aumento de quase 10% na porosidade total, ainda associado à ganhos em propriedades mecânicas (Figuras 15 e 16). Este comportamento está relacionado com a sinterização (a partir de 1100 °C) seguida da formação expansiva dos cristais de CA_6 (a 1500 °C) (Equação 6, seção 2.1), que aumentou intensamente as propriedades mecânicas e dificultou a densificação das amostras, respectivamente.

As propriedades mecânicas em temperaturas elevadas (Figuras 28.a, 28.c e 29), levando-se em conta uma mesma matriz, foram proporcionais à porosidade de maneira, praticamente, independente da proporção de ligante, exceto para as amostras com 34% tratadas a 1500 °C, devido à grande quantidade de CA_6 formada. Observou-se, também, que a rigidez do material variou com o aumento da retração linear (RL) (Figuras 28.b e 28.d), apresentando gráficos com perfis semelhantes aos obtidos devido à queda em porosidade.

Figura 28 - Efeitos da porosidade e retração linear no módulo elástico das amostras moldadas com CAC (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 29 - Efeito da porosidade módulo de ruptura nas amostras moldadas com CAC (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

Nas imagens de MEV (Figura 30) pode-se notar que os cristais de CA_6 cresceram em formatos diferentes para cada tipo de alumina, mas tornaram-se equiparáveis com relação ao tamanho. A matriz de alumina fina (AF) gerou alguns cristais alongados e ligeiramente maiores, enquanto, cristais hexagonais com hábito mais simétrico foram obtidos pela AG.

A diferença na densificação entre amostras com AF e AG pode ser facilmente observada a partir das imagens panorâmicas de MEV da Figura 31. Pois, a microestrutura da amostra com AF (Figura 31.a) tem o material mais contínuo e cristais muito unidos (sinterizados), reduzindo área superficial e a porosidade total. Aquela com AG (Figura 31.b), no entanto, apresenta diversos cristais pequenos sinterizados apenas nos contatos, deixando grande espaço entre eles, o que garante uma maior porosidade.

Figura 30 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 31 - Imagens panorâmicas de MEV das amostras moldadas com 20% de CAC após tratamento térmico a 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

Análises de DRX também mostraram que não foi possível obter apenas CA_6 como produto final, mesmo para amostras moldadas em proporções estequiométricas (Figura 32). Os picos bem definidos de α -alumina reduziram a intensidade, porém, ainda persistiram após 3 h de tratamento térmico a 1500 °C.

Figura 32 - Difratoograma das amostras após tratamento térmico a 1500 °C: a) 34CAC_66AF e b) 34CAC_66AG. Lista de símbolos (JCPDS): Δ = CA_6 (038-0470); α = Al_2O_3 (046-1212).

Fonte: Próprio autor.

4.3 Moldagem com Alumina Hidratável (AH)

Estruturas cerâmicas à base de alumina calcinada (fina ou grossa) também foram moldadas com alumina hidratável (AH). Como condições de processamento, foram os mesmos parâmetros utilizados nas amostras com cimento (CAC): teor de ligante variando de 10-40% e 24 h de cura a 60 °C. Apresentaram boa resistência mecânica à verde para a desmoldagem e secagem e os resultados foram discutidos de forma similar ao sistema com CAC.

4.3.1 Sistema úmido/seco

A Figura 33 apresenta resultados das amostras verdes (úmidas e secas). Observa-se um aumento progressivo da resistência com o teor de ligante, já a porosidade total (*PT*) teve efeito menos significativo e inverso. Os hidratos formados a partir da reação da AH com a água, que ocuparam parte dos espaços entre as partículas da matriz e as mantiveram conectadas e, assim como no sistema com CAC, geraram estruturas menos porosas e de maior resistência quanto maior a quantidade de AH. Após a secagem (120 °C), as amostras tornaram-se mais fortes, principalmente para o sistema com alumina grossa (AG), em que as amostras secas apresentaram valores até 3 vezes maiores comparados com as úmidas (40% de AH).

Em uma mesma composição, as amostras obtidas a partir de alumina fina (AF) foram nitidamente mais resistentes. Uma melhor distribuição das partículas no molde e menores valores de tamanho médio dos poros eram esperados para amostras moldadas com alumina mais fina (LI et al., 2016). Esta homogeneidade poderia justificar a superioridade em resistência quando a moldagem foi realizada com AF, mas, as morfologias das amostras foram distintas (Figura 34) e também devem ser consideradas.

Sobre a superfície das partículas da alumina mais fina, formaram-se precipitados mais pontuais, na forma de pequenas partículas, que funcionaram como diversas pontes distribuídas uniformemente na matriz (Figura 34) e forneceram alta rigidez para as amostras. Por outro lado, quando se utilizou alumina mais grossa, os precipitados formaram uma camada contínua e enrugada, distribuída de forma muito homogênea, sobre todas as partículas de AG, gerando, também, alguns pontos de

contato entre suas partes mais próximas. Contudo, ao se utilizar apenas 10 ou 20% de AH, essa rugosidade não consegue conectar as partículas de AG tão efetivamente, pois os poros são muito grandes. Em maiores concentrações (40%), devido ao maior volume de hidratos formados, a eficiência dos precipitados aumenta muito e as amostras atingem 3,25 MPa de resistência, que se equipararam aos valores obtidos com AF com o mesmo teor de ligante (4,01 MPa).

Figura 33 - Porosidade e módulo de ruptura das amostras com diferentes teores de ligante dos sistemas: a) AH_AF e b) AH_AG.

Fonte: Próprio autor.

Figura 34 - Imagens de MEV das aluminas como recebidas e das amostras à verde moldadas com 20% de AH.

Fonte: Próprio autor.

Como discutido anteriormente para as amostras ligadas com CAC, o processo de formação dos hidratos (dissolução/nucleação/precipitação) pode explicar o fato de as morfologias do ligante serem tão distintas para cada tipo matriz (Figura 34). Quando se utilizou a AF, as próprias partículas atuaram como sítios de nucleação e os hidratos começaram a se precipitar antecipadamente, levando a formação de pequenas partículas amorfas (pseudoboemita) distribuídas pela matriz. No caso das partículas de AG, passou pela etapa de nucleação (devido a sua pequena ASE), e só depois os hidratos se precipitaram formando gel amorfo. Géis retêm muita água em sua estrutura e, ao secá-los, podem sofrer grandes retrações, o que justificaria a aparência enrugada que foi observada sobre as partículas de AG. Além disso, este gel deve ligar mais fracamente as partículas e a sua formação e posterior secagem explicaria o expressivo ganho em resistência decorrente da secagem.

4.3.2 Termogravimetria: Comportamento de secagem e decomposição dos hidratos formados pela AH durante aquecimento inicial até 800 °C

Assim como foi observado no sistema moldado com CAC, o perfil das curvas apresentado pela análise termogravimétrica foi muito parecido para amostras com o mesmo teor AH (Figura 35). Com isso, pode-se concluir que a quantidade de fases hidratadas formadas não está relacionada ao tipo de alumina utilizada como matriz, mas sim ao teor de ligante adicionado. Além disso, a sobreposição quase exata das curvas com mesmo teor é um forte indício de que as fases formadas se tratam dos mesmos hidratos, apesar das grandes diferenças em microestrutura.

No início do tratamento (até 120 °C) ocorreu uma grande perda de massa (acima de 75%), sendo que as amostras com menores teores de ligante (10% de AH) atingiram taxas mais elevadas ($\sim 53\% \cdot h^{-1}$) e secaram em menos tempo ($\sim 4h$). Isto ocorreu, pois, mais moléculas de água estavam livres e a permeabilidade é maior quando a proporção de ligante é menor (CARDOSO et al., 2004a). Entre 120 °C e 600 °C, a perda de massa observada está relacionada à decomposição das fases hidratadas. Com a curva da taxa de perda de massa (Figura 35.c) fica claro que, na realidade, este evento acontece em dois episódios: i) desidratação da alumina com pico em torno de 250 °C (Equação 24); e ii) decomposição da pseudoboemita em aproximadamente em 450 °C (Equação 25).

Figura 35 - Análise termogravimétrica das amostras moldadas com AH: a) curva de perda de massa e programa de aquecimento completo; b) taxa da perda de massa até 120 °C; e c) taxa da perda de massa durante aquecimento contínuo até 800 °C.

Fonte: Próprio autor.

4.3.3 Dilatometria: Variação dimensional durante a formação de aluminas de transição, sinterização e densificação

O comportamento até 1500 °C, obtido por dilatometria, está representado na Figura 36. As transições de fases e os efeitos de sinterização foram detectados por meio da variação dimensional da peça. Observou-se, a partir de 400 °C, um aumento mais acentuado da retração linear nas amostras com maior teor de ligante para os dois tipos de aluminas calcinadas (Figura 36.a-b), já que uma quantia maior de pseudoboemita e aluminas de transição estavam presentes. Ao alcançar 1500 °C, uma retração intensa foi detectada, entre 2,5% e 4,5% para o sistema com AG e próximo de 12% para todas as amostras com AF. Esta diferença pode ser explicada pela maior dificuldade em densificar das partículas maiores (AG).

Figura 36 - Dilatometria das amostras moldadas com diferentes teores de AH.

Fonte: Próprio autor.

A partir das curvas da taxa de variação dimensional (Figura 36.c-d), foi possível identificar dois pontos de mínimo com bases largas: i) em 450 °C, ocasionado pela decomposição da pseudoboemita; e ii) próximo de 1000 °C (AF: 970 °C; AG: 1050 °C) que está relacionado com a sinterização dos precipitados. As curvas da taxa de variação das amostras com AF (20% e 40% de AH) apresentaram vários pontos de mínimo adicionais, que podem ser associados às temperaturas em que ocorrem as transformações das aluminas de transição advindas da pseudoboemita (Figura 37). Isto ocorre, pois os precipitados do ligante se encontram entre as partículas, unindo-as e mantendo certa distância entre elas. Assim, pequenas variações na densidade das aluminas de transição podem afetar significativamente as dimensões da amostra como um todo, quando a proporção de ligante for suficientemente grande.

Figura 37 - Pontos de mínimo associados às aluminas de transição, baseando-se nas temperaturas encontradas na literatura (SOUZA; SALOMÃO, 2016).

Fonte: Próprio autor.

Nas amostras moldadas com partículas mais grossas, estas transições não podem ser observadas, pois, a quantidade de precipitado que fica entre uma partícula e outra de alumina é bem menor. Uma parte do ligante apenas preenche os grandes espaços (poros) deixados na matriz devido ao mau empacotamento, e assim, os efeitos de retração estão mais relacionados ao comportamento da matriz e não dos precipitados.

4.3.4 Tratamentos Térmicos (300-1500 °C): Evolução microestrutural e sua relação com os níveis de porosidade e as propriedades mecânicas

Durante o tratamento térmico sob patamares em temperaturas de 300 °C até 1500 °C, as amostras moldadas com alumina hidratável (AH) também passaram por várias mudanças nas suas propriedades mecânicas e físicas (Figuras 38 e 39), das quais podem ser divididas em três etapas: i) decomposição das fases hidratadas (300-500 °C); ii) evolução das aluminas de transição (500-1100 °C); e iii) sinterização e densificação (1100-1500 °C).

Figura 38 - Propriedades mecânicas das amostras moldadas com AH à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

Figura 39 - Propriedades físicas das amostras moldadas com AH à verde (120 °C) e após tratamentos térmicos de 300 °C até 1500 °C.

Fonte: Próprio autor.

i) Decomposição das fases hidratadas

Durante o tratamento térmico a 300 °C ocorreu apenas a desidratação de fases hidratadas de alumina, provavelmente, a baierita ($\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$), cuja formação é esperada durante a cura e indícios da sua presença foram detectados por DRX nas amostras à verde. A pseudoboemita ainda estava presente nesta temperatura (Figuras 40-41) e, com isto, as amostras mantiveram suas propriedades mecânicas ou tornaram-se ligeiramente mais rígidas e fortes (Figuras 42 e 43), mesmo com um acréscimo em porosidade causado pelo aumento da densidade real ($\rho_{\text{baierita}} = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{alumina}} = 3,99 \text{ g.cm}^{-3}$).

Figura 40 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AF após tratamentos térmicos (300-500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): **B** = baierita (83-2384); **PB** = pseudoboemita (83-2384); α = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (46-1212).

Fonte: Próprio autor.

Figura 41 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AG após tratamentos térmicos (300-500 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): **B** = baierita (83-2384); **PB** = pseudoboemita (83-2384); α = α -Al₂O₃ (46-1212).

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostraram que a decomposição da pseudoboemita só ocorreu a 500 °C e provocou mais um aumento na densidade real ($\rho_{\text{boemita}} = 3,08 \text{ g.cm}^{-3}$; $\rho_{\text{alumina}} = 3,99 \text{ g.cm}^{-3}$) e na porosidade. De forma geral, as propriedades mecânicas foram reduzidas (Figuras 42 e 43), principalmente nas amostras moldadas com maiores teores de ligante. Nas microestruturas obtidas com matriz fina é possível notar um encolhimento dos precipitados do ligante causado pelo aumento da densidade, as moldadas com AG quase não foram afetadas mesmo com a grande redução de densidades real do material (Figura 44).

Figura 42 - Efeito da densidade real no módulo elástico das amostras moldadas com AH (300-500 °C).

Figura 43 - Efeito da densidade real no módulo de ruptura das amostras moldadas com AH (300-500 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 44 - Imagens de MEV das amostras moldadas com 20% de AH em diferentes temperaturas de tratamento (300-500 °C).

Fonte: Próprio autor.

ii) Evolução das fases de transição

As transformações decorrentes do aumento da temperatura de tratamento também são acompanhadas por um grande aumento de densidade real (ρ), variação pouco significativa nas retrações volumétricas da peça (Figura 39) e, por consequência, aumento no nível de porosidade total (PT) e queda em propriedades mecânicas (Figura 38). A relação entre estas propriedades e a temperatura de tratamento depende da composição e também do tipo de alumina. A partir dos difratogramas (Figuras 45 e 46), foi possível observar algumas fases de transição da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), que foram sendo formadas com aumento da temperatura de tratamento. É importante ressaltar, que estas transições estão relacionadas apenas com os precipitados do ligante, as partículas da matriz são compostas por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase muito estável.

Para as amostras com matriz de alumina fina (AF) e tratadas de 500 °C até 900 °C, o módulo e a resistência diminuíram mais intensamente quanto maior a proporção de ligante. Este comportamento pode ser explicado pela diferença nos níveis de porosidade e pela análise das microestruturas (Figura 47).

Figura 45 - Difratogramas das amostras 40AH_60AF após tratamentos térmicos (700-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): **PB** = pseudoboemita (83-2384); α = α -Al₂O₃ (46-1212); χ = χ -Al₂O₃ (04-0880); κ = κ -Al₂O₃ (04-0878).

Fonte: Próprio autor.

Figura 46 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AG após tratamentos térmicos (700-1100 °C): a) curvas originais e b) curvas detalhadas. Lista de símbolos (JCPDS): PB = pseudoboemita (83-2384); α = α -Al₂O₃ (46-1212); χ = χ -Al₂O₃ (04-0880); κ = κ -Al₂O₃ (04-0878).

Fonte: Próprio autor.

Figura 47 - Imagens de MEV das amostras com 20AH_80AF após tratamentos térmicos (500-1100 °C).

Fonte: Próprio autor.

Com o aumento da temperatura de tratamento, as partículas da matriz fina (AF) ficaram, individualmente, mais fortemente ligadas, devido à maior interação entre partícula e ligante. Entretanto, com o encolhimento dos precipitados, acabaram perdendo a eficiência de contato, muitas partículas perdem contato (Figura 47), ocasionando uma queda grande na rigidez e resistência como pode ser observado nas amostras com 40% de AH (Figura 48). Nas amostras compostas por maiores proporções de alumina, as partículas da matriz estão bem mais próximas e por isso foram menos afetadas. As amostras com 90% chegaram a ter suas propriedades mecânicas melhoradas após tratamentos acima de 700 °C. Com isso, ocorreu uma inversão e, a partir de 700 °C, as amostras com menores teores de ligante passaram a ter as melhores propriedades mecânicas (Figuras 38.a e 38.c).

Figura 48 - Efeito da porosidade no módulo elástico e no módulo de ruptura (500-900 °C).

Fonte: Próprio autor.

No caso da AG, a resposta mecânica foi sempre maior para as amostras com maiores teores (Figura 38), pois a variação nos valores de módulos, devido ao aumento da temperatura de tratamento, foi muito parecida independentemente da proporção utilizada (Figura 49.b). Este fato não condiz com os resultados de porosidade, já que amostras mais porosas não apresentaram menores valores de módulo e resistência como observado no sistema AH_AF. Mais uma vez, a morfologia das amostras (Figura 50) pode ser usada para explicar este comportamento. Observa-se que, apesar do aumento de densidade dos precipitados

do ligante, a microestrutura quase não sofre mudanças e o número de contato entre as partículas grossas deve permanecer aproximadamente constante. Assim, espera-se um aumento no tamanho dos poros iniciais e consequente aumento de PT , mas, acompanhado por fortalecimento desses pontos de contato não rompidos. Com isso, diferentemente das amostras moldadas com AF (Figura 49.a), a queda em propriedades mecânicas foi regular (Figura 49.b), apesar do aumento de porosidade ter sido um pouco mais intenso para amostras de maiores teores de AH.

Figura 49 - Variação do módulo elástico das amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos (500-900 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 50 - Imagens de MEV das amostras com 20AH_80AG após tratamentos térmicos (500-1100 °C).

Fonte: Próprio autor.

iii) Sinterização e densificação

Os resultados de dilatometria (Seção 4.3.3) mostraram que as transições de fases acompanhadas por sinterização dos precipitados devem ocorrer em temperaturas próximas de 900 °C e 1100 °C para a AF e AG, respectivamente. As imagens de MEV (Figuras 47 e 50) também mostraram esta sinterização nestas mesmas temperaturas, já que são observados que os precipitados foram incorporados às partículas da matriz.

Como as partículas de AF fornecem uma área muito maior para o ligante interagir, a sinterização dos precipitados foi favorecida, desaparecendo quando aquecidas até 900 °C. Nesta temperatura, as amostras tiveram suas propriedades mecânicas reduzidas, chegando a valores próximos de 0,2 MPa de resistência e 1 GPa de módulo elástico. Quando tratadas a 1100 °C, não era possível identificar o ligante (Figuras 51), mas neste estágio a matriz já começa a sinterizar suas partículas melhorando suas propriedades mecânicas, e, a 1500 °C, a densificação ocorre facilmente (Figura 52).

Os precipitados sobre as partículas de AG (menor ASE) só começam a se sinterizar após tratamento a 1100 °C, formando alguns aglomerados que se mantiveram até cerca 1300 °C. Estes aglomerados auxiliaram a sinterização das partículas de AG da matriz apenas nos pontos de contato, sem sofrer densificação exagerada (até 1300 °C), já que a AG naturalmente apresenta maior dificuldade para densificar. Com isso, as partículas devem permanecer fortemente unidas apenas por estes pontos de contato, aumentando as propriedades mecânicas e evitando grande redução do nível de porosidade ao se elevar a temperatura de tratamento para 1500 °C (Figura 53). O efeito foi mais pronunciado quanto maior o teor de ligante, pois havia mais pontes ligando as partículas.

Figura 51 - Imagens de MEV das amostras com 20% de AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

As amostras do sistema AH_AF tratadas em temperaturas acima de 1100 °C sofreram grande redução na porosidade, devido, principalmente, à retração linear, e, assim, tornam-se mais rígidas e resistentes (Figura 52.a-b e 53.a). No caso do AH_AG, os efeitos foram mais moderados (Figuras 52.c-d e 53.b).

Figura 52 - Efeitos da porosidade e da retração no módulo elástico de amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

Figura 53 - Efeito da porosidade no módulo de ruptura das amostras moldadas com AH após tratamentos térmicos em altas temperaturas (1100-1500 °C).

Fonte: Próprio autor.

No caso das amostras com AF, que tem mais facilidade em sinterizar, ocorreu grande crescimento das partículas a 1500 °C e ficaram com tamanhos similares ao do sistema com AG (Figura 51), tornando-se pouco porosas e extremamente rígidas (Figura 52.a). As amostras com 90% de AF apresentaram as melhores propriedades mecânicas ($E = 267$ GPa; $\sigma_R = 39,8$ MPa) e valores menores de porosidade (17,7%). A dificuldade para densificar das amostras do sistema AH_AG garantiu, a 1500 °C, maior porosidade total (47,7%), ainda com boa resistência (7,7 MPa) e módulo alto (40,6 GPa) para peças moldadas com o maior teor de AH (40%) (Figura 52.c).

As amostras sofrem variações nas suas propriedades físicas, mecânicas e morfológicas, causadas pela presença do ligante hidráulico e suas fases (pseudoboemita; χ - Al_2O_3 ; κ - Al_2O_3 ; γ - Al_2O_3 ; δ - Al_2O_3 ; θ - Al_2O_3 ; α - Al_2O_3), mas a 1500 °C, um sistema composto apenas por α -alumina foi obtido, assim como as partículas da matriz (Figuras 54 e 55). Podendo ser úteis em aplicações que a presença de um segundo componente (exemplo: cálcio) seja indesejada.

Figura 54 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AF: a) tratadas em altas temperaturas; b) à verde e c) matriz AF-como recebida. Lista de símbolos (JCPDS): **PB** = pseudoboemita (83-2384); α = α -Al₂O₃ (46-1212).

Fonte: Próprio autor.

Figura 55 - Difratomogramas das amostras 40AH_60AG: a) tratadas em altas temperaturas; b) à verde e c) matriz AG-como recebida. Lista de símbolos (JCPDS): **PB** = pseudoboemita (83-2384); α = α -Al₂O₃ (46-1212).

Fonte: Próprio autor.

4.4 Efeitos do ligante durante primeiro aquecimento (CAC versus AH)

As respostas mecânicas e características físicas dos dois sistemas variaram de acordo com o tipo e teor de ligante (CAC e AH) e, também, com o tamanho de partícula de alumina utilizada (AF e AG). Nesta seção, serão avaliadas as principais diferenças entre amostras moldadas com CAC e AH, que foram decorrentes da forma que cada ligante interage com as partículas da matriz.

4.4.1 Amostras à verde (após secagem a 120 °C)

As amostras com maiores propriedades mecânicas foram obtidas com 40% de AH e com matriz fina (AF) ($\sigma_R = 4,0$ MPa; $E = 17,8$ GPa). No sistema moldado com AH, as partículas de alumina eram unidas por meio de pontos de contato, como se fossem pontes muito fortes e o efeito do teor de ligante foi mais pronunciado. Assim, suas amostras alcançaram valores mais altos de módulo de ruptura por compressão diametral, quando comparadas às obtidas com cimento (Figura 56). Entretanto, quando a matriz era composta pela AG e com apenas 10% e 20% de AH, esses pontos eram bem menos abundantes e apresentaram valores próximos aos do CAC, mas ainda foram ligeiramente superiores (Figura 56.b). É importante ressaltar que esses resultados foram obtidos para as melhores condições de cura e secagem segundo a literatura (CARDOSO et al., 2004c; SOUZA et al., 2015b). Outros arranjos experimentais (menores temperaturas e tempos de cura) podem gerar outras microestruturas e propriedades.

Figura 56 - Módulo de ruptura por compressão diametral à verde do sistema moldado com CAC e AH em duas diferentes matrizes: a) AF e b) AG.

Fonte: Próprio autor.

Apesar da grande diferença em resistência à compressão diametral, os valores de módulo elástico obtidos com CAC foram, relativamente, próximos aos do sistema AH com mesmo teor de ligante, tanto para amostras com AF (Figura 57.a) quanto AG (Figura 57.b), algumas vezes, foram até superiores (10CAC_90AF; 10CAC_90AG e 20CAC_80AF). Esse efeito está associado à maior sensibilidade do módulo elástico à porosidade total das estruturas (que foram todas em torno de 45%, sendo maiores para amostras de menores teores, Figuras 16 e 39), enquanto a resistência é mais afetada pela microestrutura. No sistema com AH dependeu do número de pontes que uniram fortemente as partículas da matriz, e, no caso do CAC, da área de contato superficial.

Figura 57 - Módulo elástico à verde do sistema moldado com CAC e AH em duas diferentes matrizes: a) AF e b) AG.

Fonte: Próprio autor.

4.4.2 Decomposição das fases hidratadas e suas transformações

A decomposição dos hidratos do CAC (250 °C) e da pseudoboemita (450 °C) aumentou a porosidade e acabou reduzindo a rigidez dos materiais (Figura 58), a resistência mecânica à compressão diametral foi menos afetada. Com o tratamento térmico após esta decomposição e antes da densificação houve aumento da porosidade, mas resultou em comportamentos mecânicos bem distintos para cada tipo de ligante (Figura 58)

As amostras moldadas com CAC tiveram pequenos incrementos em suas propriedades mecânicas devido à melhor interação do ligante com a matriz e formação de fases mais ricas em alumina. No caso da AH, foi observado quedas em módulo elástico, pois, as partículas de alumina, principalmente AF, acabam reduzindo muito o número de contatos (rompimento das pontes) e sofrem aumento contínuo na porosidade devido ao grande encolhimento do ligante causado pelo aumento de densidade das aluminas de transição.

A redução em propriedades mecânicas observadas do sistema consolidado com AH pode inviabilizar a sua utilização na fabricação de peças com grandes volumes, pois, dependendo da composição, podem não suportar o próprio peso durante tratamentos térmicos acima de 500 °C.

Figura 58 - Efeito da temperatura de tratamento na a-b) porosidade total, no c-d) módulo elástico e na e-f) módulo de ruptura por compressão diametral.

Fonte: Próprio autor.

4.4.2 Densificação das peças

A maior dificuldade em densificar da AG proporcionou a obtenção de peças mais porosas em temperaturas mais elevadas (1500°C), porém, com menores propriedades mecânicas. As amostras moldadas com AH formaram estruturas com aproximadamente 45% de porosidade total; no sistema com CAC, apenas as amostras com 34% de ligante que apresentaram valores similares (Figura 59). Sistemas ainda mais porosos já foram obtidos por Souza *et al.* (2015b), porém, com módulos elásticos muito inferiores.

Figura 59 - Efeito da porosidade no módulo elástico em amostras tratadas a 1100 °C e 1500 °C para a) cerâmicas porosas e b) cerâmicas densas: comparação com outros trabalhos da literatura.

Por outro lado, as amostras obtidas a partir da moldagem da AF eram mais densas, rígidas e resistentes, considerando mesmo teor de ligante e temperatura de tratamento (1100-1500 °C). A área de contato das amostras com matriz fina é muito elevada, assim, a sinterização deve ser acompanhada por densificação muito intensa quando submetidas a 1500 °C. Porém, no sistema com cimento (20-34%) ocorreu formação do CA_6 de forma que conseguiu manter os níveis de porosidade mais elevados. Amostras com 10% de CAC (10CAC_90AF) apresentaram os mesmos níveis de porosidade (~20%, 1500 °C) e valores de E (~200GPa, 1500 °C) das amostras com 40% de AH (40AH_60AF). Trabalhos anteriores, obtidos por prensagem de matriz fina (FERREIRA, 2015), mostraram resultados semelhantes ao sistema com baixo teor de AH (10AH_90AF).

5 CONCLUSÕES

O estudo das fases intermediárias através das microestruturas obtidas durante os tratamentos térmicos mostrou que a rigidez e resistência mecânica das amostras moldadas com ligantes hidráulicos não são afetadas apenas pela porosidade. Estas propriedades mecânicas também são influenciadas pela forma em que as partículas estão ligadas.

O CAC teve a sua função ligante devido ao preenchimento e maior contato superficial entre as partículas, o que proporcionou rigidez às amostras após seu enrijecimento. Com o aquecimento, os precipitados do ligante começam a reagir entre si e com a matriz, formando fases mais ricas em alumina e melhorando a adesão das partículas. Assim, uma melhora nas propriedades mecânicas foi observada a partir de 300 °C, apesar do pequeno aumento de porosidade até 1100 °C. A formação do CA_6 evitou grande densificação das amostras obtidas com os dois tipos de matriz (AF e AG) quando tratadas a 1500 °C.

Peças com AH adquiriram melhores propriedades mecânicas à verde, principalmente, resistência por compressão diametral. Os precipitados ficam aderidos nas superfícies das partículas da matriz, mantendo-as unidas por pontos de contato muito fortes. Porém, o encolhimento dos precipitados durante tratamentos térmicos até 900 °C acabou reduzindo as propriedades mecânicas devido, principalmente, à perda de conexão entre elas. Efeito que pode ser minimizado limitando-se o teor de ligante, sendo menores para AF e maiores para AG. Em altas temperaturas, os precipitados auxiliaram a sinterização da matriz grossa, mantendo-se propriedades mecânicas similares apesar dos maiores níveis de porosidade para as amostras com maiores teores de AH. As amostras com AF foram pouco afetadas pelo teor de ligante.

Com relação às aplicações, as amostras 40AH_60AG ($PT = 47,7\%$) e 34CAC_66AG ($PT = 46,5\%$) seriam as mais interessantes no isolamento térmico em altas temperaturas, considerando-se apenas a porosidade total. Se a aplicação requerer também alta rigidez (próximo de 100 GPa), a melhor composição seria das amostras 34CAC_66AF ($PT = 36,7\%$). Contudo, se o objetivo é obter peças densas, deve-se fazer o uso de pequenas quantidades de ligante (CAC ou AH) em matriz fina. Lembrando que AH gera estruturas mais adequadas para aplicações onde é necessário um sistema composto apenas por alumina.

REFERÊNCIAS

- ALEX, J.; VANDEPERRE, L.; LEE, W. E.; TOUZO, B.; PARR, C. Effect of sodium on microstructures and thermoelastic properties of calcium aluminate cement-bonded refractories. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 3, p. 1079–1085, 2016.
- AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3223–3229, 1996.
- ANDRADE, T. L.; SANTOS, G. L.; PANDOLFELLI, V. C.; OLIVEIRA, I. R. Otimização da síntese das fases de cimento de aluminato de cálcio para fins biomédicos. **Cerâmica**, v. 60, p. 88–95, 2014.
- ANTONOVICH, V.; KERIENE, J.; BORIS, R.; ALEKNEVIČIUS, M. The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. **Procedia Engineering**, v. 57, p. 99–106, 2013.
- ASMANI, M.; KERMEL, C.; LERICHE, A.; OURAK, M. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1081–1086, 2001.
- BRAULIO, M. A. L.; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia. **Cerâmica**, v. 56, p. 325–330, 2010.
- BROWN, B. J. F.; CLARK, D.; ELLIOTT, W. W. The thermal decomposition of the alumina trihydrate gibbsite. **Journal of the Chemical Society**, p. 84–88, 1951.
- BUIST, D. S. A study of calcium hexaluminate. **Mineralogical Magazine**, v. 36, n. 281, p. 676–686, 1968.
- CARDOSO, A.; INNOCENTINI, M. D. M.; MIRANDA, M. F. S.; VALENZUELA, F. A. O.; PANDOLFELLI, V. C. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 797–802, 2004a.
- CARDOSO, F. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; AKIYOSHI, M. M.; PANDOLFELLI, V. C. Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 7, p. 2073–2078, 2004b.

CARDOSO, F. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; AKIYOSHI, M. M.; PANDOLFELLI, V. C. Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables. **Refractories Applications and News**, v. 9, n. 2, p. 12–16, 2004c.

CHOTARD, T. J.; BONCOEUR-MARTEL, M. P.; SMITH, A.; DUPUY, J. P.; GAULT, C. Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 25, n. 1, p. 145–152, 2003.

DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 485–491, 2001.

DOMÍNGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; FANTOZZI, G. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 3, p. 381–387, 2001.

FERNANDES, L. **Formação de mulita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) “in situ” a partir de diferentes tipos de sílicas amorfas sintéticas (sas’s)**. 2014. 67 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

FERREIRA, V. L. **Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9) formado in situ para obtenção de cerâmicas refratárias porosas**. 2015. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

GUZMAN, I. Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures. properties and applications (a Review). **Glass and Ceramics**, v. 60, n. 9–10, p. 280–283, 2003.

HABASHI, F. Bayer’s process for alumina production: a historical perspective. **Bulletin for the History of Chemistry**, v. 17/18, p. 15–19, 1995.

HALLSTEDT, B. Assessment of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 15–23, 1990.

HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L.-R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, p. 15351–15370, 2014.

INNOCENTINI, M. D. M.; PARDO, A. R. F.; PANDOLFELLI, V. C.; MENEGAZZO, B. a; BITTENCOURT, L. R. M.; RETTORE, R. P. Permeability of high-alumina refractory castables based on various hydraulic binders. **Journal of American Ceramic Society**, v. 85, n. 6, p. 1517–1521, 2002.

ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; POLITO, L. A.; PANDOLFELLI, V. C. Agentes ligantes para concretos refratários: sílica coloidal e alumina hidratável. **Cerâmica**, v. 53, p. 142–146, 2007.

KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 155–164, 2003.

LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.

LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. **Journal of American Ceramic Society**, v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 1998.

LI, Y.; LI, X.; ZHU, B.; CHEN, P. The relationship between the pore size distribution and the thermo-mechanical properties of high alumina refractory castables. **International Journal of Materials Research**, v. 107, p. 263–268, 2016.

LIU, G.; JIN, X.; QIU, W.; RUAN, G.; LI, Y. The impact of bonite aggregate on the properties of lightweight cement-bonded bonite-alumina-spinel refractory castables. **Ceramics International**, v. 42, p. 4941–4951, 2016.

LIU, R.; XU, T.; WANG, C. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceramics International**, v. 42, p. 2907–2925, 2016.

LIU, X.; YANG, D.; HUANG, Z.; YI, S.; DING, H.; FANG, M.; ZHANG, S.; LIU, Y. Novel synthesis method and characterization of porous calcium hexa-aluminate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 9, p. 2702–2704, 2014.

MISTA, W.; WRZYSZCZ, J. Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite. **Thermochimica Acta**, v. 331, p. 67–72, 1999.

NAGAOKA, T.; TSUGOSHI, T.; HOTTA, Y.; YASUOKA, M.; WATARI, K. Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 22, p. 7401–7405, 2006.

NETO, P. B.; STUDART, A. R.; SUSTER, M.; PANDOLFELLI, V. C. Processamento de concretos refratários zero-cimento contendo alumina e microsílica. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p. 28–33, 2000.

NGUEFACK, M.; POPA, A. F.; KAPPENSTEIN, C.; ROSSIGNOL, S. Preparation of alumina through a sol–gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 4279–4289, 2003.

NONNET, E.; LEQUEUX, N.; BOCH, P. Elastic Properties of High Alumina Cement Castables from Room Temperature to 1600°C. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 1575–1583, 1999.

NOURI-KHEZRABAD, M.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3479–3497, 2013.

NURSE, R. W. B.; WELCH, J. H.; MANJUMDAR, A. J. nurse.pdf. In: **The CaO-Al₂O₃ system in a moisture free atmosphere**. Garston: Transactions of the British Ceramic Society, 1965. p. 409–419.

OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115–131, 2012.

OHJI, T.; SINGH, M., M. **Engineered ceramics: current status and future prospects**. Hoboken, Nova Jersey: The American Ceramic Society and John Wiley & Sons, Inc., 2016.

OLIVEIRA, I. R.; ANDRADE, T. L.; ARAUJO, K. C. M. L.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. Hydroxyapatite synthesis and the benefits of its blend with calcium aluminate cement. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2542–2549, 2016.

OLIVEIRA, I. R.; ANJOS, R. D.; PANDOLFELLI, V. C. Técnicas para avaliação da consolidação de suspensões cerâmicas com o uso de diferentes ligantes. **Cerâmica**, v. 53, p. 133–141, 2007.

OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. **Ceramics International**, v. 35, p. 1453–1460, 2009a.

OLIVEIRA, I. R.; PANDOLFELLI, V. C. Concretos refratários preparados com alumina hidratável: efeito dos dispersantes. **Cerâmica**, v. 55, p. 33–39, 2009b.

PARR, C.; SIMONIN, F.; TOUZO, B.; WOHRMEYER, C.; VALDELIEVRE, B.; NAMBA, A. The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables. **TARJ Meeting**, Ako, Japan, p. 1–17, 2004.

PARR, C.; WOHRMEYER, C. The advantages of calcium aluminate cement as a castable bonding system. **St Louis Section Meeting**, St Louis, USA, p. 1–20, 2006.

SABREE, I.; GOUGH, J. E.; DERBY, B. Mechanical properties of porous ceramic scaffolds: Influence of internal dimensions. **Ceramics International**, v. 41, p. 8425–8432, 2015.

SADIK, C.; EL AMRANI, I.-E.; ALBIZANE, A. Recent advances in silica-alumina refractory: A review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 2, n. 2, p. 83–96, 2014.

SALOMÃO, R.; AMARAL, L. F.; PANDOLFELLI, V. C. Adição de cimento de aluminato de cálcio e seus efeitos na hidratação do óxido de magnésio. **Cerâmica**, v. 56, p. 135–140, 2010.

SALOMÃO, R.; FERNANDES, L. Journal of the European Ceramic Society Porous co-continuous mullite structures obtained from sintered aluminum hydroxide and synthetic amorphous silica. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 8, p. 2849–2856, 2017.

SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; DE OLIVEIRA, I. R.; SOUZA, A. D. V.; CORRER, W. R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

SALOMÃO, R.; KAWAMURA, M. A.; SOUZA, A. D. V.; SAKIHAMA, J. Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating. **Interceram Refractories Manual**, p. 28–37, 2017.

SALOMÃO, R.; VILLAS BÔAS, M. O. C.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1393–1399, 2011.

SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S.; TOLEDO, S. P. Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies. **Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 104–114, 2000.

SARKAR, R. **Refractory technology: fundamentals and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2017.

SARKAR, R.; SRINIVAS, J. Effect of cement and sol combined binders on high alumina refractory castables. **Refractories Worldforum**, v. 8, n. 4, p. 73–78, 2016.

SCRIVENER, K. L.; CABIRON, J. L.; LETOURNEUX, R. High-performance concretes from calcium aluminate cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1215–1223, 1999.

SHANG, X.; YE, G.; ZHANG, Y.; LI, H.; HOU, D. Effect of micro-sized alumina powder on the hydration products of calcium aluminate cement at 40 °C. **Ceramics International**, v. 42, n. 13, p. 14391–14394, 2016.

SINGH, A. K.; SARKAR, R. Nano mullite bonded refractory castable composition for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12937–12945, 2016.

SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIYOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide (Al(OH)₃) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 803–812, 2015a.

SOUZA, A. D. V.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; CARDOSO, P. H. L.; SALOMÃO, R. Al₂O₃-Al(OH)₃-Based castable porous structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1943–1954, 2015b.

SOUZA, A. D. V.; SALOMÃO, R. Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 885–897, 2016.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.

TALLON, C.; CHUANUWATANAKUL, C.; DUNSTAN, D. E.; FRANKS, G. V. Mechanical strength and damage tolerance of highly porous alumina ceramics produced from sintered particle stabilized foams. **Ceramics International**, v. 42, p. 8478–8487, 2016.

UKRAINCZYK, N.; MATUSINOVIĆ, T. Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 128–136, 2010.

VAIDYA, S. D.; THAKKAR, N. V. Study of phase transformations during hydration of rho alumina by combined loss on ignition and X-ray diffraction technique. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 977–986, 2001.

VISHISTA, K.; GNANAM, F. D.; AWAJI, H. Sol-gel synthesis and characterization of alumina-calcium hexaaluminate composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1175–1179, 2005.

WANG, Y.; LI, X.; ZHU, B.; CHEN, P. Microstructure evolution during the heating process and its effect on the elastic properties of CAC-bonded alumina castables. **Ceramics International**, v. 42, p. 11355–11362, 2016a.

WANG, Y.; ZHU, B.; LI, X.; CHEN, P. Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables. **Ceramics International**, v. 42, p. 711–720, 2016b.

YAN, W.; CHEN, J.; LI, N.; QIU, W.; WEI, Y.; HAN, B. Preparation and characterization of porous $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ refractory aggregates using an in-situ decomposition pore-forming technique. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 515–520, 2015.

ZAWRAH, M. F. M.; KHALIL, N. M. Effect of mullite formation on properties of refractory castables. **Ceramics International**, v. 27, n. 6, p. 689–694, 2001.

ZHANG, J.; JIA, Q.; YAN, S.; ZHANG, S.; LIU, X. Microstructure and properties of hydratable alumina bonded bauxite-andalusite based castables. **Ceramics International**, v. 42, p. 310–316, 2016.