UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUCÍOLA LUCENA DE SOUSA

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas

São Carlos 2015

LUCÍOLA LUCENA DE SOUSA

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas

Versão Corrigida

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

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

Orientadora: Profa. Dra. Vera Lúcia Arantes Co-orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

São Carlos 2015

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

Г

s725d	Sousa, Lucíola Lucena Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas / Lucíola Lucena Sousa; orientadora Vera Lúcia Arantes; coorientador Rafael Salomão. São Carlos, 2014.
	Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências 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, 2014.
	l. cerâmicas porosas. 2. hidróxido de alumínio. 3. mulita. 4. sinterização. 5. alumina. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada LUCÍOLA LUCENA DE SOUSA.

Título da tese: "Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para o uso em altas temperaturas ".

Data da defesa: 20/11/2014.

Comissão Julgadora:

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

Prof. Dr. Carlos Alberto Fortulan (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli (Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Dr. Marcelo Dezena Cabrelon (Innovare)

Dr. Raphael Fortes Marcomini (Pós-Doutorando/CAPES)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais: Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine** Resultado:

mounda

PROVADO

Dedico este trabalho

Ao meu pai, Francisco Zenilton Lucena de Sousa, pela minha educação, incentivo, amor e compreensão. Por acreditar que esse doutorado seria concretizado, me apoiando sempre e não deixando eu desistir nunca.

À minha mãe, Maria Francisca Raymundo de Sousa, pelo amor, carinho, dedicação, paciência, apoio e principalmente pela minha vida.

Ao meu irmão e compadre, Antônio Unias de Lucena, pela amizade, compreensão, carinho, conselhos. Sempre me apoiando e me ajudando.

Ao meu bem mais precioso, meu filho, Breno Antônio Unias de Lucena Silva, que pelo simples fato de existir, foi capaz de me ensinar o significado do verdadeiro AMOR. Agradeço pelos momentos que passamos juntos no início do mestrado, pela ausência no doutorado, mas se hoje estou aqui é graças a força que você me dá todos os dias, ao seu sorriso e alegria que me faz mais feliz a cada dia que passa. Você é o maior presente que Deus me deu!!

"São eles que me fizeram entender que nada é tão difícil, e que a vida pode ser fácil quando se tem planos para sonhar. Fazem-me enxergar caminhos, pra eu buscar e me entender. É só olhar com outros olhos o que temos de melhor e viver um dia após o outro. Mostraram-me que não existe amor se existir medo. Eu, hoje, vejo o mundo com mais esperanças. Fui criada para ser livre, porém, sem esquecer daqueles que fazem parte da minha história! Que são minha essência!" – Autor desconhecido.

Essa conquista é nossa!!!!

AGRADECIMENTOS

"Agradecer é reconhecer que o homem jamais poderá lograr para si o dom de ser auto-suficiente. Agradecer é admitir que houve um momento em que se precisou de alguém. Ninguém e nada cresce sozinho; sempre é preciso um olhar de apoio, uma palavra de incentivo, um gesto de compreensão, uma atitude de amor." (Autor Desconhecido)

Primeiramente à Deus, que sempre esteve ao meu lado e, em muitos momentos, me proporcionou paz, serenidade, força e sabedoria para que eu pudesse superar todos os obstáculos e dificuldades ao longo do caminho e me dando forças para não desistir, cumprindo assim a minha missão aqui na Terra. Pela capacitação, sem a qual não seria possível a elaboração desde trabalho, por ter me escolhido e me abençoado com muitas graças em todos os anos de minha vida. A Ele, que me concedeu o dom da vida, por colocar pessoas incríveis em minha vida e que hoje se tornam essenciais à minha felicidade.

"Um Deus infinito pode se dar inteiro a cada um de seus filhos. Ele não se distribui de modo que cada um tenha uma parte, mas a cada um ele se dá inteiro, tão integralmente como se não houvesse outros." – A. W. Tozer

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo pela oportunidade de realização do curso de Doutorado, pela infraestrutura e formação acadêmica.

"Acho que a base do sucesso em qualquer atividade, esta primeiro em se ter uma oportunidade, que geralmente aparece não porque você criou o momento, mas porque alguém chega e abre uma porta". – Ayrton Senna

A minha orientadora Prof^a. Dra. Vera Lúcia Arantes, pelo privilégio da sua orientação, pela amizade, paciência, dedicação, empenho e principalmente pela oportunidade concedida no início do curso sempre disposta a me ajudar com ideias iluminadas nos meus momentos de incerteza e pela confiança que sempre me transmitiu durante esses anos contribuindo para o meu crescimento científico. Meu muito obrigado!

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Rafael Salomão pela importante co-orientação, que cumpriu um papel bem maior na realização desse trabalho, pela amizade, apoio, paciência e

incentivo sempre acreditando na minha capacidade, me dando conselhos e fazendo com que eu olhasse a vida acadêmica de outra maneira. Um professor bom não é aquele que orienta um aluno autodidata que sabe fazer tudo sozinho e que não precisa dele. Um professor bom é aquele que orienta um aluno com dificuldades e molda-o do jeito que ele quer. E isso acontece com o Prof. Rafael Salomão, para ele não existe aluno com dificuldade porque ele está presente, ele transmite seus conhecimentos fazendo com que os alunos trabalhem conforme o agrado dele e sempre visando à aprendizagem dos alunos. Ele nasceu com o dom de ser docente!!! Agradeço pela oportunidade e privilégio de poder realizar este trabalho, por ter me adotado como sua "filha adotiva" e pelos ensinamentos que me transmitiu durante todos esses anos. Obrigada por tudo, e desculpe se não fui um modelo como orientada, mas tenha certeza que sempre que puder não pouparei elogios a sua pessoa.

"Uns são homens; Alguns são professores; Poucos são mestres. Aos primeiros, escuta-se; Aos segundos, respeita-se; Aos últimos, segue-se. Se hoje enxergo longe, é porque fui colocado em ombros de gigantes!" – Autor desconhecido.

Meu muito obrigada aos meus orientadores Vera e Rafael!!!! Sintam-se vitoriosos com essa conquista!! Se estou aqui hoje é graças a vocês.

Ao professor Dr. Eduardo Bellini Ferreira que me ajudou bastante me dando conselhos nos momentos mais difíceis do meu doutorado, me apoiando e fazendo com que eu não desistisse. Sempre serei grata a você por isso!! A Prof.^a Dr^a Lauralice de Campos F. Canale pela oportunidade de realizar o PAE, pela amizade, ensinamentos, conselhos e pela ajuda para tomar as melhores decisões em relação ao doutorado. Ao professor Dr. João Manuel Domingos de Almeida Rollo, coordenador do Laboratório de Análise Térmica e ao técnico Pedro Luiz di Lorenzo pelo auxílio nos ensaios de dilatometria.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, que contribuíram para aumentar meu conhecimento e gozar dos benefícios intelectuais que o curso oferece: Carla Cristina Schmitt Cavalheiro, Cassius Olivio Figueiredo Terra Ruchert, José Luis Garcia, José Ricardo Tarpani, Luciana Montanari, Luiz Carlos Castelleti, Nelma Regina Segnini Bossolan, Valmor Roberto Mastelaro e Vera Lúcia Arantes.

Ao técnico Wagner Rafael Correr pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Aos técnicos João Jerônimo Bernardi e Douglas Giovanni Bon pelo auxílio

na realização dos ensaios mecânicos. Aos técnicos Eliezer Dias Francisco (Tico), José Silvano Cerqueira Lima e Ricardo Gomes Pereira pela ajuda na realização da parte experimental.

A Alcoa Alumínio (Brasil), Almatis (Brasil e Alemanha), Elkem (Noruega), pela doação de matérias primas.

"Você nem sempre terás o que desejas, mas enquanto estiveres ajudando aos outros encontrarás os recursos de que precise." – Chico Xavier

Ao pessoal do Laboratório SIMMac-EESC, que me ajudaram sempre e com quem pude contar nos momentos de aprendizagem: Adriane Damasceno Vieira de Souza, Antônio Luiz Pereira Neto, Bruno Roberto Spirandelli, Cezar Carvalho de Arruda, José Luis H. Sakihama Uehara, Leandro Fernandes, Leonardo Grajales Agudelo, Marcelo Gomes Bacha, Mirian Akiko Kawamura, Pedro Henrique Lopes Cardoso, Raul Julian Revelo Tobar, Roger Gomes Fernandes, Samuel da Silveira Martins, Veridiana Lopes Ferreira e Vivian Cesarino. A todos os alunos de pós-graduação e iniciação científica do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP pela amizade e pelo companheirismo em todas as fases da pesquisa.

Aos funcionários da seção de Pós-graduação Victor Luiz Barioto, Vanessa Procópio Sentevilles e Bruno Kaique Silva Maia, pela amizade, colaboração e apoio nos períodos de matrículas, términos dos trabalhos sempre dando informações, lembrando dos prazos. As secretárias do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP Priscila Gouveia de Menezes Granato, Ana Maria Gonçalves Fabrício, Sirlene Aparecida de Almeida Valin e Eliete Luzia Messias de Andrade pela competência, amizade e ajuda. A Maria Suzete Rossigalli Marega pela amizade e ajuda na parte de informática.

"O período de maior ganho em conhecimento e experiência é o período mais difícil da vida de alguém". – Dalai Lama

Agradeço a minha avó Maria Tavares de Lucena (*in memorian*) pelas orações, conselhos e que na reta final desse doutorado quis se encontrar com Deus e olhar por toda nossa família lá de cima. Sempre serei grata à Senhora por todos os ensinamentos na minha vida.

"Mesmo que os olhos físicos não vejam, quem amamos está sempre por perto".

"Aqueles que amamos nunca morrem, apenas partem antes de nós". – Amado Nervo

"Seu sorriso se apagou, seus olhos se fecharam, não vou me lembrar deste último olhar e sim das risadas dos momentos bons que ecoam na minha mente!"

A minha querida irmã-amiga Luiza Adriana Telles do Reino pela amizade construída desde a época da faculdade, pelos conselhos, apoio e por estar sempre presente na minha vida me ajudando durante todos esses anos. Nada acontece por acaso!!! Estamos ligadas por laços que vão além da consanguinidade. Nossa amizade vem de outras vidas!!

A Capes pela bolsa de Doutorado e a FAPESP (Projeto 2010/19274-5) e ao CNPq pelos recursos que apoiaram este projeto.

"Cada escolha, uma oportunidade. Cada queda, um aprendizado. Cada atitude, uma consequência."

Aos funcionários da biblioteca da EESC Elena Luzia Palloni Gonçalves e Eduardo Graziosi Silva pela ajuda nas correções das referências bibliográficas e pela paciência em me ajudar na formatação da tese.

A toda família Lucena e Raymundo pelo apoio e por estarem sempre presentes na minha vida.

Às minhas queridas amigas Lidiane Patricia Gonçalves, Rosa Lucia Simencio Otero, Maria Cristina Mazzo, Camila Fabrício Poltronieri, Cristine De Pretto, Aline Emanuelle Albuquerque Chemin, Ursula Fabiola Rodríguez Zúñiga, Maria Cristina Adami Gatti pela amizade, por todas as palavras de motivação e pelos momentos que passamos juntas durante esse doutorado.

"Cada pessoa que passa em nossa vida, passa sozinha, é porque cada pessoa é única e nenhuma substitui a outra"! Cada pessoa que passa em nossa vida passa sozinha e não nos deixa só porque deixa um pouco de si e leva um pouquinho de nós. Essa é a mais bela responsabilidade da vida e a prova de que as pessoas não se encontram por acaso." – Charles Chaplin

Ao Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato da UNESP (FEG-Guaratinguetá) pela amizade formada desde a época do mestrado, pelo incentivo na minha carreira acadêmica sempre disposto a me ajudar em todos os momentos e principalmente pelas palavras e conselhos dados no início do meu doutorado fazendo com que eu tomasse a melhor decisão.

"Leve na sua memória, para o resto de sua vida, as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo." – Chico Xavier

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos da UEG (Universidade Estadual de Goiás) pela ajuda desde o inicio da minha vida acadêmica na época da graduação, pela amizade durante esses anos e no inicio do doutorado sempre me incentivou dando conselhos fazendo com que eu não desistisse do curso.

"O obstáculo é a prova benéfica de superação das nossas próprias fraquezas." – André Luiz

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

"Uma grande lição é aprendermos a não fazer um julgamento antecipado das pessoas sem antes saber do seu potencial." (Anônimo)

"Nunca permita que alguém corte suas asas, estreite seus horizontes e tire as estrelas de teu céu. Nunca deixe que o teu medo seja maior que a tua vontade de voar. O valor da vida está nos sonhos que lutamos para conquistar."

"O mais importante para o homem é crer em si mesmo". Sem esta confiança em seus recursos, em sua inteligência, em sua energia, ninguém alcança o triunfo a que aspira." – Thomas Wittlam Atkinson

"O ser humano só cresce quando recebe um desafio superior a sua capacidade atual". – Vicente Falconi Campos

RESUMO

SOUSA, L. L. Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolante térmico em altas temperaturas. 184p. 2015. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Com o objetivo de reduzir o consumo energético, tem crescido o uso de cerâmicas porosas refratárias como isolantes térmicos para altas temperaturas. Entre as técnicas comumente empregadas na produção desses materiais, destaca-se aquela baseada na geração de poros por meio de transformação de fases. Esse método, que não libera voláteis tóxicos, apresenta uma importante limitação em relação ao uso prolongado em altas temperaturas: os compostos de transição formados após a desidroxilação tendem a acelerar a sinterização, reduzindo a porosidade. É bastante conhecido o fenômeno de que, durante a sinterização em temperaturas elevadas, peças de alumina com alta porosidade, sofrem a eliminação progressiva dos poros presentes. Por essa razão, compostos que dificultam a densificação das peças porosas têm sido adicionados para manter a porosidade originada pela decomposição do hidróxido de alumínio. O objetivo desse trabalho foi obter cerâmicas porosas moldáveis a partir de alumina, hidróxido de alumínio e diversas fontes de sílica (mulita eletrofundida, quartzo e microssílica), utilizando a técnica de decomposição de hidróxidos com o intuito de se formar mulita, composto capaz de diminuir a taxa de densificação em altas temperaturas e com aplicações na indústria petroquímica e do alumínio. As amostras foram sinterizadas entre 1100°C e 1500°C e os resultados mostraram que houve aumento da resistência mecânica com a elevação do teor de mulita eletrofundida, quartzo e microssílica incorporada ao sistema. Além disso, o sistema mulita eletrofundida para a composição 0,4-SMT apresentou uma PT = 53,58%, módulo elástico e resistência a compressão (E = 13,03 GPa e σ_R = 16,83 MPa). O sistema com a adição de quartzo, a amostra 0,2-SQZ, teve pequenas mudanças nos níveis de porosidade (PTG = 59,50 %) e não apresentou um elevado aumento do módulo elástico e da resistência a compressão (E = 6,51 GPa e σ_R = 13,91 MPa) e o sistema contendo microssílica a composição 0,2-SMS apresentou os melhores resultados, tendo um ganho de propriedades mecânicas em temperaturas a 1100°C e a 1500°C manteve a porosidade (PTG = 56,23%), reduziu o tamanho médio de poros e apresentou também ótimas propriedades mecânicas (E= 15,39 GPa e σ_R = 36,79 MPa) proporcionando sua atuação como isolante térmico.

Palavras chaves: Cerâmicas porosas. Hidróxido de alumínio. Mulita. Sinterização. Alumina.

ABSTRACT

SOUSA, L. L. Development and Characterization of castable porous ceramics based on alumina-mullite for use as thermal insulation in high temperature. 184p. 2015. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Refractory porous ceramics have largely been used as thermal insulators for high temperatures aiming to reduce energy consumption. The generation of pores through phase transformation (such as $Al(OH)_3$ dehydroxilation) is one of the most interesting techniques employed to produce such materials. This method, which does not release toxic volatile, imposes an important limitation on the prolonged use at high temperatures. The transition compounds formed after the dehydroxylation tend to accelerate sintering and reduce porosity. It is well known that during sintering at high temperatures (above 1100°C), parts of alumina with high porosity amounts undergo gradual pores' elimination. Therefore, compounds that hinder densification of porous pieces have been added to these compositions in order to maintain the porosity generated by the decomposition of aluminum hydroxide. This thesis addresses the production of castables porous ceramics from alumina, aluminum hydroxide and different sources of silica (electrofuse mullite, quartz and microsilica), employed for the in situ formation of mullite, a compound that reduces the rate of densification at high temperatures. The applications include petrochemical and aluminum industries. Samples were sintered between 1100°C and 1500°C and the results of the systems which contained electrofused mullite, quartz and microsilica showed less intense porosity levels reduction. The system with addition of electrofused mullite showed PTG = 53,58%,E = 13,03 GPa and σ_R = 16,83 MPa. The system containing quartz, presented a lower change of porosity (PTG = 59,50%) and the system containing microsilica provided the best results and an increment in the mechanical properties at temperatures between 1100°C and 1500°C. This last system also kept porosity (PTG = 56,23%), and reduced the average pore size. Its good mechanical properties (E = 15,39 GPa and σ_R = 36,79 MPa) proved it can be used as a thermal insulator.

Key words: Porous ceramic. Aluminum hydroxide. Mullite. Sintering. Alumina.

LISTA DE FIGURAS

FIGURAS DO CAPÍTULO 2

Figura 2.1 - Diagrama de classificação de materiais porosos41
Figura 2.2 - Ilustração de diversas formas de poros43
Figura 2.3 - Esquema do processamento utilizado no método da réplica
Figura 2.4 - Esquema do processamento utilizado pelo método queima de materiais orgânicos.
Figura 2.5 - Esquema do processamento utilizado pelo método gel-casting
Figura 2.6 - Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados para produção de cerâmicas porosas
Figura 2.7 - MEV de cristais de gibsita com diferentes morfologias, obtidas de um mesmo experimento
Figura 2.8 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação
Figura 2.9 - Estrutura Cristalina da Alumina
Figura 2.10 - Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo61
Figura 2.11 - Estruturas de alguns polimorfos de SiO2; (A) Quartzo; (B) Cristobalita62
Figura 2.12 - Mulita natural. (a) Micrografía de seção transversal de lava do Vulcão Ben More (Ilha de Mull, Escócia), onde mulita foi primeiramente descrita na natureza. (b) Microscopia eletrônica de varredura de agulhas de mulita crescidas hidrotermicamente em pequenas incrustrações de pedras vulcânicas da montanha Eifel (Alemanha)
Figura 2.13 - Diagrama de equilíbrio de fases alumina – sílica
Figura 2.14 - Estágios da sinterização por fase sólida77
Figura 2.15 - Variação da porosidade e conseqüente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido
Figura 2.16 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida78

Figura 2.17 - Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida. A numeração refere- se à Tabela II
Figura 2.18 - Modelo de retração pelo rearranjo de duas partículas adequadas para dissolução de partículas menores e reprecipitação de grandes partículas
Figura 2.19 - Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas finas (nucleação homogênea)
Figura 2.20 - Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas (nucleação heterogênea)
Figura 2.21 - Difratogramas da mistura de alumina e quartzo (a) não moída e (b) moída, sinterizada a diferentes temperaturas
Figura 2.22 - Isolantes produzidos pela MENPHIS Engenharia Térmica de São Paulo 87
Figura 2.23 - Peças de mulita da família Multerm composta de refratários à base de mulita eletrofundida, resistentes a temperaturas superiores a 1600°C produzidas pelo grupo Combustol & Metalpó de São Paulo
Figura 2.24 - Tijolo refratário de mulita fundida frequentemente utilizado em tanques de preparo e
Figura 2.25 - (a) Correia transportadora (b) Mulita translúcida
Figura 2.26 - Estrutura típica da porcelana comercial: A- alumina; Q – quartzo;
Figura 2.27 - Peças mulíticas de nível técnico (a) Mulita monocristalina (b) Microestruturas de mulitas completamente densificadas com diferentes composições de Al ₂ O ₃ (acima: \approx 72% em massa, abaixo: \approx 78%), Atentar para a diferença de distribuição de mulita (região escura) e grãos de α - alumina (região clara)
Figura 2.28 - Exemplos de aplicações técnicas de compósitos de matriz de mulita: a)

Componentes e estruturas de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras de mulita; b) Peças fabricadas com WHIPOX para aplicações em sistemas de combustão de turbinas .. 91

FIGURAS DO CAPÍTULO 3

Figura 3.1 - Diagrama de Fases do sistema Al_2O_3 -Si O_2 (Gerado pelo programa Fac Sage 6.3 http://www.factsage.com/) Onde: 0=0,0-SRF; 0.2 = 0,2-SMS; 0.4 = 0,4-SMS e 0.6 = 0,6-

Figura 3.2 - a) Molde utilizado para moldagem das amostras e b) amostras secas em estufa. 99

FIGURAS DO CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das matérias-primas como recebidas:
Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-X das matérias-primas: Alumina Calcinada (<i>Corundum</i>), Quartzo (<i>Quartzo</i>), Mulita Eletrofundida (<i>Mulita</i>); Alumina Hidratável (<i>ρ</i> - <i>Al2O3</i>); Hidróxido de Alumínio (<i>Gibsita</i>); Microssílica (<i>Quartzo e Carbeto de sílicio</i>)109
Figura 4.3 - Porosidade total geométrica das amstras verdes com diferentes fontes e teores de SiO ₂
Figura 4.4 - (a) Porosidade total geométrica (PTG) e módulo de elasticidade (E) e (b) Ensaio de compressão para amostras verdes e em diferentes temperaturas de queima
Figura 4.5 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras sem adição de sílica (taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹)112
Figura 4.6 - Padrões de difração de raios-X do sistema 0,0-SRF com diversos tratamentos térmicos
Figura 4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Sistema sem sílica Al_2O_3 -Al(OH) ₃ ; (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C 115
Figura 4.8 - Módulo de elasticidade (E) e (b) Ensaio de compressão para amostras verdes com diferentes teores de mulita eletrofundida
Figura 4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de mulita eletrofundida: (a) SRF; (b) 0,2-SMT; (c) 0,4-SMT; (d) 0,6-SMT 116
Figura 4.10 - Efeito da adição de Mulita Eletrofundida e da temperatura de sinterização das amostras:
Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X do sistema mulita eletrofundida em diferentes119

Figura 4.12 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de Mulita Eletrofundida (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹).....120

Figura 4.13 - Efeito da adição de Mulita Eletrofundida e da temperatura de sinterização das amostras:
Figura 4.14 - Diâmetros de poros para amostras sinterizadas contendo diferentes teores de mulita eletrofundida a 1500°C 123
Figura 4.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,25-SMT: 124
Figura 4.16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SMT: 125
Figura 4.17 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SMT: 126
Figura 4.18 - Módulo de elasticidade (E) e Tensão de Ruptura (σ) para amostras verdes com diferentes teores de quartzo
Figura 4.19 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de quartzo: (a) SRF; (b) 0,2-SQZ; (c) 0,4-SQZ; (d) 0,6-SQZ 128
Figura 4.20 - Efeito da temperatura de sinterização e do teor de quartzo na PTG das cerâmicas
Figura 4.21 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de Quartzo (taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹)
Figura 4.22 - Padrões de difração de raios-X do sistema quartzo em diferentes temperaturas de sinterização
Figura 4.23 - Diâmetro do poro das amostras com diferentes teores de quartzo com queima a 1500°C
Figura 4.24 - Efeito da adição de Quartzo e da temperatura de sinterização das amostras: 135
Figura 4.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,2-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C 137
Figura 4.26 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C 138
Figura 4.27 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C 140
Figura 4.28 - Módulo de elasticidade (E) e Tensão de Ruptura (σ) para amostras verdes com diferentes teores de microssílica
Figura 4.29 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de microssílica: (a) 0,0-SRF; (b) 0,2-SMS; (c) 0,4-SMS; (d) 0,6-SMS 142

Figura 4.30 - Efeito da adição de microssílica e da temperatura de sinterização das amostras
Figura 4.31 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo
Figura 4.32 - Padrões de difração de raios-X do sistema microssílica em diferentes
Figura 4.33 - Diagrama de Fases do sistema Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (Gerado pelo programa Fac Sage 6.3 <u>http://www.factsage.com/</u>) Onde: 0=0,0-SRF; 0.2 = 0,2-SMS; 0.4 = 0,4-SMS e 0.6 = 0,6-SMS
Figura 4.34 - Efeito da adição de Microssílica e da temperatura de sinterização das amostras
Figura 4.35 - Diâmetro do poro das amostras com diferentes teores de microssílica com queima a 1500°C
Figura 4.36 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,2-SMS:152
Figura 4.37 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SMS:152
Figura 4.38 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SMS:154
Figura 4.39 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes composições (taxa de aquecimento de 5°C.min ⁻¹)
Figura 4.40 - Efeito da adição de diferentes fontes de sílica e da temperatura de sinterização:
Figura 4.41 - Porosidade Total Geométrica sistema 0,0-SRF; 0,4-SMT; 0,2-SQZ; 0,2-SMS e MEV em diferentes temperatura de sinterização
Figura 4.42 - Efeito da adição de diferentes fontes de sílica a 1500°C: a) PTG e Diâmetro do Poro e b) Módulo de Elasticidade e Tensão de Ruptura

LISTA DE TABELAS

TABELAS DO CAPÍTULO 2

Tabela 2.1 - Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais (Vivaldini et al., 2014)	.53
Tabela 2.2 - Algumas propriedades físicas da Alumina	.58
Tabela 2.3 – Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos (Shackelford, 1990)	. 59
Tabela 2.4 – Formas polimórficas da sílica e seus respectivos sistemas cristalográficos e densidades (Herculano, 2007)	.60
Tabela 2.5 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço na sinterização via fase sólida (Kingery, Bowen e Uhlmann; Kingery, 1960)	.78

TABELAS DO CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - Composições propostas para a 1ª rota.	96
Tabela 3.2 - Composições propostas para a 2ª rota	96
Tabela 3.3 - Composições propostas para a 3ª rota.	96
Tabela 3.4 - Tratamentos térmicos realizados.	99

TABELAS DO CAPÍTULO 4

Tabela 4.1 - Propriedades das matérias-primas como recebida	109
· · ·	
Tabela 4.2 - PTG, ensaios mecânicos, retração linear, diâmetro do poro para os sistema 0,0)_
SRF; 0,4-SMT; 0,2-SQZ e 0,2-MS nas temperaturas 1100°C, 1300°C e 1500°C	157

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ASTM American Society for Testing and Materials
- SMS Sistema microssílica
- SMT Sistema mulita eletrofundida
- SQZ Sistema Quartzo
- SRF Sistema referência sem sílica
- PTG Porosidade Total Geométrica

LISTA DE SÍMBOLOS

- °C graus Celsius
- AC Alumina Calcinada
- E Módulo de Young
- HA Hidróxido de Alumínio
- MS Sílica Amorfa
- σ_{RT} Tensão de Ruptura
- Dp Diâmetro do Poro
- Kef Condutividade Térmica
- K_{IC} Tenacidade à fratura
- β Coeficiente de expansão térmica

1 INTRODUÇÃO	
1.1 OBJETIVOS	
1.1.1 Objetivo Principal	34
1.1.2 Objetivos Específicos	35
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Propriedades Gerais dos Materiais Cerâmicos	
2.2 Cerâmicas Porosas	
2.3 Métodos de produção de cerâmicas porosas	44
2.3.1 Método da réplica	45
2.3.2 Queima de particulados orgânicos	
2.3.3 Metodo do Gel-casting de espumas (CG)	
2.3.4 Decomposição de hidroxidos	
2.4 Cerâmicas Porosas para isolamento térmico	51
2.5 Formação de Mulita	54
2.5.1 Matérias-primas utilizadas neste trabalho	54
2.5.1.1 Hidróxido de Alumínio	54
	5/
2.6 Mulita	63
2.7 Diagrama metaestável para o sistema Al ₂ O ₃ e SiO ₂	65
2.8 Aplicações da Mulita	87
2.9 Mulitização	68
2.10 Processo de sinterização	74
2.10.1 Sinterização por Fase Sólida	
2.10.2 Sinterização por Fase Liquida	
2.10.4 Influência do tamanho das partículas na sinterização da Mulita	
2.12 Processos de obtenção da mulita	70
2.12.1 Mulita obtida através da técnica Sol-Gel	
2.12.2 Mulita obtida por eletrofusão	
2.12.3 Mulita obtida através da sinterização reativa de alumina e sílica	71
3 MATERIAIS E MÉTODOS	95
3.1 Caracterizações das Matérias-Primas e composições estudadas	95
3.2 Preparação da Mistura dos pós de Sílica e Alumina	97
3.3 Caracterização dos corpos cerâmicos verdes e sinterizados	
3.3.1 Dilatometria	99
3.3.2 Porosidade Total Geométrica (PTG, %) e Módulo de Elasticidade (E)	
3.3.3 Ensaio Mecanico de Compressão Uniaxial	
J.J.T DIHAYAU UK RAIUS A (DRA)	

SUMÁRIO

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	103
3.3.6 Porosimetria de Mercúrio	
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	107
4.1 Caracterização das Matérias-Primas	107
4.2 Porosidade Total Geométrica Amostras Verde	110
4.3 Sistema sem sílica (Al ₂ O ₃ -Al(OH) ₃)	111
4.4 1ª Rota: Mulita obtida através da sinterização reativa de alumina e mulita eletra 4.4.1 Tensão de runtura. Módulo Elástico e MEV amostras Verde	ofundida 115
4.4.2 Amostras sinterizadas do sistema Mulita Eletrofundida	
 4.5 2ª Rota: Mulita obtida in situ por meio da sinterização reativa de alumina e q 4.5.1 Tensão de ruptura, Módulo Elástico e MEV amostras Verdes 4.5.2 Porosidade Total Geométrica, Módulo Elástico e Tensão de Ruptura das amo 	<i>uartzo127</i> 127 stras
sinterizadas	
4.5.2.1 Porosidade Total Geométrica	128
4.6 3º Rota: Mulita obtida in situ por meio da sinterização reativa de alumina e m	icrossílica
4.6.1 Tensão de ruptura, Módulo Elástico e MEV amostras Verdes	<i>141</i> 141
4.7 Comparação entre os sistemas estudados	155
5 CONCLUSÕES	
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	
REFERÊNCIAS	

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas têm despertado interesse crescente devido à diversidade de áreas em que podem ser aplicadas como, por exemplo, catalisadores, revestimentos de fornos e aeronaves, coletores de partículas sólidas, filtros para indústria automotiva, produção de vidros e isolantes acústicos (DENG et al., 2001b, a; DING et al., 2002; YANG et al., 2012). Suas propriedades as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais a presença de altas temperaturas e agressões químicas não permite o uso de materiais metálicos ou poliméricos (DUTRA; DE ARAÚJO PONTES, 2002). Especificamente para uso como isolantes térmicos para altas temperaturas, combinando-se adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas que combinem baixa condutividade térmica com valores de resistência mecânica adequados, resistência ao ataque químico, refratariedade e uniformidade estrutural.

Os métodos mais conhecidos de obtenção de estruturas porosas baseiam-se na incorporação de aditivos geradores de poros, como particulados orgânicos (amido, por exemplo) ou compostos inorgânicos hidroxilados ou carbonatados (como Al(OH)₃, CaCO₃, dentre outros), em matrizes cerâmicas (ANGGONO, 2005; DING et al., 2002; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). Nesse último caso, os poros são gerados durante a decomposição dos agentes porogênicos e a microestrutura final é influenciada pela elevada quantidade de fases de transição (DENG et al., 2001a). Comparando-se os diversos métodos de produção de peças porosas, a decomposição controlada de hidróxidos libera compostos voláteis não-tóxicos e os agentes porogênicos que podem ser facilmente incorporados em diversas matrizes cerâmicas, usando os mesmos dispersantes e ligantes empregados no processamento da matriz.

Apesar dos significativos avanços científicos e tecnológicos ocorridos nas últimas décadas, estruturas cerâmicas porosas ainda apresentam um aspecto que requer investigação e desenvolvimento: tratamentos térmicos acima de 1100°C (utilizados para garantir níveis adequados de propriedades termomecânicas da parte sólida) que geralmente levam à redução de porosidade devido à densificação e crescimento de grão. Esse efeito dificulta o uso desses materiais em aplicações que requerem exposição contínua às altas temperaturas, como isolamento térmico. Dessa maneira, para garantir a durabilidade e desempenho nessas aplicações, é necessário utilizar mecanismos que permitam a manutenção da porosidade nessas condições. No presente trabalho, investigou-se a formação *in situ* de mulita

 $(3Al_2O_3.2SiO_2 \text{ ou } Al_6Si_2O_{13})$, um composto com dificuldade intrínseca para densificação, para preservar a porosidade gerada pela decomposição de $Al(OH)_3$ em uma matriz moldável de alumina calcinada.

A mulita (3Al₂O₃.2SiO₂ ou Al₆Si₂O₁₃) pode ser gerada *in situ* (reação em estado sólido) ou adicionada como mulita eletrofundida, a partir de várias combinações de fontes de Al₂O₃ (como alumina calcinada, hidróxido de alumínio) e de SiO₂ (como quartzo e microssílica), sendo utilizada comercialmente em indústrias cerâmicas. A sinterização desse composto para produção de peças densas apresenta dificuldades intrínsecas devido à morfologia assimétrica de seus cristais e à necessidade de um mecanismo de interdifusão entre sílica e alumina para sua formação. Na preparação de peças densas, são necessários redução do tamanho inicial das partículas, longos tempos de tratamento térmico e altas temperaturas para que densidades relativas elevadas sejam atingidas. Na produção de estruturas porosas, no entanto, seu uso pode permitir a preservação dos poros gerados, mesmo em altas temperaturas, além de proporcionar elevadas resistências à erosão e ao ataque químico. A mulita também possui baixo coeficiente de dilatação térmica e elevada energia de fratura, o que pode aumentar consideravelmente a resistência ao choque térmico do composto final (DENG et al., 2001b; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).

Além de contribuir para aprimorar o conhecimento nesse sistema, que ainda é restrito visando a produção de estruturas porosas, este trabalho apresenta ainda como diferencial, o fato de as partículas cerâmicas serem consolidadas por moldagem direta com utilização de um ligante hidráulico (alumina hidratável ou hidraúlica). Além da geração de microestruturas significativamente diferentes daquelas obtidas por meio de prensagem, nesse caso há ainda a grande liberdade de projeto e técnica de instalação proporcionada por esse método.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Principal

Obter cerâmicas porosas moldáveis utilizando suspensões aquosas de alumina, hidróxido de alumínio, diferentes tipos de sílica (microssílica e quartzo) e mulita eletrofundida (pré-formada). Essas estruturas devem possuir alta porosidade após sinterização a 1500°C (acima de 50%), com diâmetro de poros inferior a 10 µm e resistência mecânica adequada (acima de 10 MPa em compressão uniaxial) para aplicações na indústria petroquímica e da transformação do alumínio.
1.1.2 Objetivos Específicos

- a) Estudar a influência da temperatura de sinterização e dos diferentes teores e tipos de sílica (quartzo, microssílica) e mulita eletrofundida nas propriedades de estruturas porosas à base de mulita.
- b) Estudar reações de formação de mulita e sinterização que ocorrem simultaneamente durante o aquecimento inicial das amostras em relação ao desenvolvimento da microestrutura, propriedades mecânicas e fases presentes.
- c) Avaliar a atuação da mulita formada *in situ* na preservação da porosidade em alta temperatura, com base nas características das fontes de sílica e nos mecanismos de interdifusão envolvidos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades Gerais dos Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são geralmente caracterizados por apresentarem elevada dureza, alto módulo de elasticidade, estabilidade química, resistência química, resistência à abrasão e resistência mecânica em altas temperaturas (KINGERY, 1960; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; NORTON, 1952; REED, 1995). Em contraste, frequentemente são frágeis, possuindo baixa ductilidade e tenacidade a fratura, o que limita sua utilização em determinadas aplicações. Estas características mais resistentes mecanicamente e mais estáveis químicas. Estas ligações, parcialmente da elevada estabilidade das suas fortes ligações químicas. Estas ligações, parcialmente superiores a dos metais e materiais orgânicos.

Por se tratar de materiais com alta resistência mecânica, possuem muitas aplicações em diversas áreas, como por exemplo: automotiva (sensores, catalisadores, pistões, válvulas, revestimentos); implantes biocompatíveis (dentário, substituição óssea, válvulas cardíacas); produtos sujeitos ao desgaste (guias); revestimentos refratários de altos-fornos, devido à sua elevada resistência ao calor e ao desgaste aliado à sua boa capacidade de isolamento térmico; eletrônica, entre outras.

Devido à reduzida mobilidade das discordâncias em sua microestrutura, os materiais cerâmicos não apresentam mecanismos intrínsecos que dificultam a propagação de trincas, como nos metais (GALDINO, 2003; KINGERY, 1960; NORTON, 1973). Irregularidades como poros, rugosidade superficial e contornos de grão produzem o efeito de amplificação de tensões, responsáveis pela ruptura do corpo cerâmico. Consequentemente a resistência à tração dos materiais frágeis é muito menor que a respectiva resistência à compressão e módulo de ruptura. Por exemplo, a resistência mecânica da alumina contendo 25% em volume de poros é cerca de um terço da resistência mecânica da mesma alumina contendo 5% de porosidade.

2.2 Cerâmicas Porosas

Com a utilização cada vez maior de cerâmicas avançadas, provenientes de materiais processados quimicamente, tornou-se necessária uma caracterização mais detalhada do que a utilizada tradicionalmente para cerâmicas tradicionais, além de um conhecimento profundo de suas propriedades macroscópicas, como, por exemplo, tamanho de partícula, área superficial,

porosidade e densidade (SCHNEIDER, 1991). Uma fase quase sempre está presente em cerâmicas preparadas por compactação de pós e sinterização, são os poros. A porosidade pode ser caracterizada pela sua fração volumétrica e seu tamanho, forma e distribuição. O volume de poros pode variar entre zero e aproximadamente 90% da peça. Muitas propriedades são dependentes da forma e da distribuição dos poros (KINGERY, 1960). Os defeitos, em particular (vazios ou poros), desempenham um papel importante nos projetos de equipamentos e componentes cerâmicos, uma vez que a tenacidade a fratura é determinada pelo tamanho do maior defeito (ABE, 1985; BRUNO; KACHANOV, 2013). Geralmente, as mudanças mais significativas que ocorrem durante o processo de queima são: o aumento no tamanho de partícula e mudanças na morfologia e tamanho dos poros, que usualmente leva a uma diminuição da área específica. A eliminação da porosidade maximiza certas propriedades, tais como tensão de ruptura, translucidez e condutividade térmica.

As aplicações práticas de um material podem depender apenas das suas propriedades macroscópicas como condutividade térmica, índice de refração, resistência mecânica, ou então das propriedades químicas relacionadas a catálise, adsorção e permeação. Além disso, as propriedades macroscópicas estão intimamente relacionadas à microestrutura porosa do sólido, caracterizada por propriedades tais como densidade, área superficial, porosidade, tamanho de poro, geometria e topologia do poro, além da distribuição do tamanho do poro (LEE; CHIANG; TSAY, 1995).

As cerâmicas porosas possuem um elevado potencial para serem usadas em diversas aplicações importantes, tais como: filtros; catalisadores; isolantes térmicos; materiais para proteção contra fogo; suportes para catalisadores químicos e biológicos; implantes e queimadores de gás, entre outros. Esta grande variedade de aplicações tem motivado o desenvolvimento de diferentes processos de fabricação dentre os quais se destacam: adição de espuma, incorporação de compostos orgânicos e de hidróxidos (VILLAS BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007). Combinando adequadamente as matérias-primas e as técnicas de processamento, é possível obter cerâmicas porosas com valores de resistência mecânica adequados, resistência ao ataque químico, elevada refratariedade e elevada uniformidade estrutural. São estas propriedades que as tornam apropriadas para uma variedade de aplicações, nas quais as tensões térmicas e mecânicas não permitem o uso de materiais metálicos ou poliméricos (ISHIZAKI; KOMARNENI; NANKO, 1998; ROMANO; PANDOLFELLI, 2006; STUDART et al., 2006; TANG; FUDOUZI; SAKKA, 2003).

Os sólidos podem eventualmente apresentar microestruturas complexas e a maioria dos materiais é, até certo ponto, porosa. Uma estrutura contendo poros é constituída por uma

fração sólida, que pode consistir de uma ou de várias fases e de espaços vazios, os poros. Estes poros podem ou não estar em contato com a superfície do material, tendo ou não conexão com a superfície entre si. Isto é importante, pois poros conectados com a superfície são condutores de fluídos e calor entre o interior e o exterior da estrutura. Por exemplo, a umidade pode ser conduzida para o interior da estrutura e dissolver certa fase sólida. Este problema é relacionado a falhas comuns em produtos de cerâmica vermelha denominada eflorescência (RICHERSON, 2005).

As cerâmicas porosas podem ser classificadas quanto à interconectividade dos poros, em duas categorias gerais: as cerâmicas reticuladas, que apresentam estrutura de poros ordenada e simétrica; e as espumas cerâmicas, cujos poros são distribuídos de maneira homogênea na matriz cerâmica. Estas diferentes estruturas de poros determinam em grande parte as características (permeabilidade, condutividade térmica, etc.) e possíveis aplicações destes materiais. Para cada uma destas diferentes estruturas, a distribuição de tamanhos e a fração volumétrica dos poros presentes também interferem fortemente nas características e propriedades do material. Na Figura 2.1 é apresentada a classificação das cerâmicas porosas, relacionando as diferentes aplicações com tamanho, volume e interconectividade de poros (KELLY, 2006).



Figura 2.1 - Diagrama de classificação de materiais porosos Fonte – Kelly (2006)

Vários métodos foram desenvolvidos para a caracterização de um sólido poroso, tais como picnometria, adsorção de gás, medições por penetração de fluido e calorimétricas, além

de espalhamento de radiação, técnicas de ultrasom, entre outros, sendo que os métodos mais populares são o de adsorção de gás e penetração por mercúrio.

A porosidade de um material pode ser expressa geralmente como uma média percentual do volume ocupado pelos poros no volume total do material (sólidos mais poros). Normalmente, uma faixa de valores típicos de porosidade aparente é apresentada para um produto, baseada na avaliação de muitas amostras representativas. Por exemplo, produtos prensado com 70% de alumina podem ter uma porosidade típica na faixa de 19-22%; a faixa de valores de porosidade da maioria dos refratários industriais está entre 12% e 28%, porém há produtos com valores mais altos e mais baixos que são usados para propósitos específicos na indústria (AKSEL, 2003; BEKOZ; OKTAY, 2013; MOTA, 2010). Cerâmicas macroporosas com tamanho de poros de 10 µm a 4 mm e porosidade na faixa de 20 a 97% têm sido desenvolvidas para uma ampla gama de aplicações bem estabelecidas, assim como para novas tecnologias. Entre estas, filtragem de metal fundido, catálise, isolamento refratário e filtragem de gases quentes. Estas aplicações se apropriam das propriedades destes materiais, que estão estritamente ligadas à presença de porosidade fechada ou aberta, distribuição dos poros e morfologia dos poros (STUDART et al., 2006).

Para descrever uma estrutura porosa, deve-se considerar a geometria (tamanho e forma) dos poros e a topologia da rede de poros, sabendo-se que nem a forma nem o tamanho dos poros nem sempre serão uniformes ao longo do sólido (GALDINO, 2003; LEE; CHIANG; TSAY, 1995). De forma geral, os materiais porosos podem ser divididos em duas categorias: agregados (montagens consolidadas e rígidas de partículas) e aglomerados (montagens não rígidas, não tão firmemente empacotadas de partículas). Muitos géis inorgânicos e cerâmicas são formados por empacotamento de partículas pequenas e subsequente consolidação. Os vazios entre partículas produzem uma rede interconectada que envolve cada partícula. A estrutura final da rede de poros depende principalmente do arranjo original das partículas iniciais e de seus tamanhos, forma e da maneira de empacotamento das partículas constituintes (LEE; CHIANG; TSAY, 1995). É necessário distinguir entre vazios intrapartículas ou interpartículas para agregados ou aglomerados de partículas porosas. Uma rede de macroporos é formada por interstícios entre partículas, que são contínuos e se estende pelo sólido. Os poros intrapartículas são tipicamente dos tamanhos de microporos e mesoporos. Os poros muito pequenos intrapartículas comumente dão uma contribuição maior para a área superficial do sólido, enquanto que o vazio interpartícula tem maior peso no volume total de vazios.

A Figura 2.2 mostra uma seção esquemática de uma estrutura, onde é possível

visualizar a fase sólida e as porosidades aberta e fechada. Poros conectados à superficie (denominados abertos) são mais prejudiciais à resistência mecânica, por permitirem o início de falhas estruturais; poros não-conectados com a superfície (denominados fechados), podem ser causados pelo fechamento de poros abertos, devido à evolução da sinterização, ou ser causados pela geração de gases da fase sólida, ou por gases que ainda não conseguiram sair da estrutura. Estes últimos tendem a assumir forma esférica (RICHERSON, 2005). Poros abertos interligados formam canais que se dispersam no tijolo ou massa refratária (DAL BÓ, 2007)



Figura 2.2 - Ilustração de diversas formas de poros Fonte - Dal Bó (2007)

Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são aqueles que têm contato com a superfície externa do material, sendo bastante útil na fabricação dos filtros cerâmicos. Na fabricação de materiais isolantes é importante ter um grande número de poros fechados, ou seja, poros isolados. Esses poros isolados possuem ar em seu interior que constitui o poder de isolamento do material. Antes da sinterização, grande parte da porosidade de um material cerâmico é representada por poros abertos. Durante o processo de queima, a porosidade da amostra diminui gradativamente. Alguns poros abertos são totalmente eliminados e alguns são transformados em poros fechados. Como resultado, a fração de volume de poros fechados cresce inicialmente e depois decresce por volta do final do processo de sinterização. A porosidade aberta é geralmente eliminada quando a porosidade diminui de cerca de 5% do seu valor inicial. À medida que 95% do volume teórico da amostra é atingido, a cerâmica se torna impermeável ao gás, indicando que a porosidade aberta foi essencialmente eliminada (ASMANI et al., 2001; GALDINO, 2003).

Em regiões de um compacto de partículas cuja densidade relativa é elevada (baixa porosidade), o mecanismo de crescimento de grão está atrelado à mobilidade dos poros intergranulares. Este mecanismo mostra que pequenos poros situados nos contornos de grão podem ser arrastados pelos contornos de grão. O contorno de grão exerce força sobre o poro de tal maneira a causar mudança do formato deste. Para que esta mudança de formato possa ocorrer, matéria deve ser transportada de uma superfície do poro até seu lado oposto e este processo ocorre principalmente por meio da difusão de átomos na superfície do poro (BOCCACCINI; FAN, 1997; FAN; MIODOWNIK; TSAKIROPOULOS, 1993; VIVALDINI, 2014).

Além da porosidade, torna-se necessário determinar o volume, tamanho, morfologia e distribuição de outros componentes presentes para caracterizar completamente a microestrutura. Para composições multifásicas, deve-se levar em conta o teor relativo, distribuição e orientação de cada fase presente. A estrutura mais comum é a de uma ou mais fases dispersas em uma matriz contínua. As fases podem estar orientadas segundo a mesma orientação da matriz, e em algumas cerâmicas são encontradas preferencialmente ao longo dos contornos de grão, contornos de subgrão, ou outros sítios preferenciais.

2.3 Métodos de produção de cerâmicas porosas

Cerâmicas porosas podem ser obtidas por diferentes métodos, sendo que alguns deles são adaptações de métodos clássicos de conformação de materiais cerâmicos densos (GUZMAN, 2003; KELLY, 2006; NETTLESHIP, 1996; STUDART et al., 2006). A escolha do método mais adequado deve considerar, além da geometria da peça a ser produzida, as características da estrutura de poros que se deseja.

Um dos métodos para produção mais simples é o da sinterização parcial (em temperatura abaixo da temperatura de sinterização), onde a porosidade é controlada pelos parâmetros de sinterização do material, como por exemplo, o empacotamento das partículas, a presença de aditivos, a temperatura e tempo de sinterização etc (KELLY, 2006; NETTLESHIP, 1996). A técnica de prensagem isostática a quente também é utilizada para produção de cerâmicas porosas; nesse caso, os corpos de prova já conformados são introduzidos na prensa sem serem selados, permitindo assim que o gás sob alta pressão penetre nos poros, o que impede que os mesmos se fechem durante a sinterização. A porosidade resultante e o tamanho dos poros do corpo tratado na prensa isostática a quente é muito similar a do corpo a verde original (NETTLESHIP, 1996; ORTEGA et al., 2003).

Atualmente existem vários métodos de processamento de cerâmicas porosas, que foram desenvolvidos em resposta ao crescente número de aplicações potenciais para estes materiais. São técnicas versáteis que permitem ajustar tanto a porosidade, como também a distribuição, tamanho e morfologia dos poros e que podem ser aplicados aos materiais cerâmicos de diferentes composições químicas. Dentre essas técnicas, pode-se citar: o método da réplica, queima de materiais orgânicos, método do *Gel-casting* de espumas, *direct foaming* e decomposição. A seguir, serão descritas algumas técnicas de produção de cerâmicas porosas.

2.3.1 Método da réplica

O método da réplica é, na realidade, considerado como sendo o primeiro método utilizado para a produção de cerâmicas porosas. Os primeiros estudos sistemáticos remotam ao início dos anos 1960, quando Schwartzwalder e Somers utilizaram esponjas poliméricas como modelos para preparar estruturas cerâmicas celulares com diversos tamanhos de poros, porosidades, e composições químicas (GENERAL MOTORS, 1963). Desde então, a réplica de esponjas poliméricas passou a ser um dos métodos mais populares na produção cerâmicas porosas, sendo amplamente utilizado na indústria cerâmica para fabricação de filtros cerâmicos para metais fundidos e gases a altas temperaturas.

Na Figura 2.3, é mostrado um esquema do processamento utilizado na produção de cerâmicas porosas pelo método da réplica. Neste método, uma esponja polimérica altamente porosa (geralmente de poliuretano) é inicialmente mergulhada em uma suspensão cerâmica até o preenchimento dos poros internos. A esponja impregnada é então passada através de uma calandra para remover o excesso da suspensão e permitir a formação de uma fina camada cerâmica ao longo da estrutura celular original. Em seguida é submetida a um tratamento térmico, onde ocorre a queima (decomposição do material orgânico) e posteriormente a sinterização do material cerâmico, resultado em um corpo cerâmico que consiste em uma réplica da estrutura da esponja onde a suspensão cerâmica foi impregnada inicialmente.

Cerâmicas porosas obtidas por este método apresentam valores de uma porosidade aberta total na faixa entre 40% - 95% e são caracterizadas por uma estrutura reticulada de poros altamente interligados com tamanhos variando entre 200 µm e 3 mm. Esta alta interconectividade dos poros aumenta a permeabilidade dos fluidos e gases através da estrutura porosa (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014; ORTEGA et al., 2003; STUDART et al., 2006).



Figura 2.3 - Esquema do processamento utilizado no método da réplica Fonte - Studart et al. (2006)

Na literatura encontram-se exemplos de cerâmicas porosas de diversas composições químicas que foram preparadas utilizando o método da réplica (HAMMEL, 2014; STUDART, 2006). A grande flexibilidade deste método deve-se, em parte, ao fato de que é aplicável a qualquer material cerâmico que possa ser adequadamente disperso em uma suspensão cerâmica. Esta suspensão pode ser substituída por polímeros pré-cerâmicos, que dão origem às cerâmicas porosas à base de SiC (DÖRRE; HÜBNER, 1984; INNOCENTINI et al., 1998; 1999; SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2000).

A desvantagem do método da réplica reside no fato de que os filamentos da estrutura reticulada possuem trincas e pequenas fissuras geradas durante o processo de decomposição do polímero. Estes defeitos na estrutura reduzem as propriedades mecânicas para níveis mais baixos que a teoricamente predita para cerâmicas porosas com células abertas. Muitas tentativas foram feitas para evitar esses defeitos na estrutura como, por exemplo, uma melhor impregnação da suspensão na esponja com a ajuda de aditivos, a realização de uma segunda etapa para preencher as fissuras, e a introdução de fibras ou compostos reativos para reforçar a integridade do material (PU et al., 2004).

2.3.2 Queima de particulados orgânicos

O segundo método a ser destacado consiste na preparação de um compósito bifásico, sendo uma das fases uma matriz contínua de partículas cerâmicas e a outra fase um material de sacrifício, que é inicialmente distribuído uniformemente através da matriz cerâmica e posteriormente extraído durante o processo de queima, o que gera poros dentro da estrutura. O compósito bifásico pode ser preparado por prensagem da mistura dos dois componentes ou através da formação de uma suspensão coloidal a qual é posteriormente processada por colagem ou moldagem direta. Uma grande variedade de materiais de sacrifício pode ser usada

para a formação dos poros, incluindo materiais orgânicos naturais ou sintéticos, sais, líquidos ou metais. O método pelo qual o material de sacrificio é extraído depende fundamentalmente do próprio tipo de material formador de poros. Materiais orgânicos, por exemplo, normalmente são extraídos através de pirólise, em tratamentos térmicos a temperaturas entre 200 e 600°C, e quando removidos, deixam poros, cujos tamanhos dependem do tamanho das partículas dos agentes orgânicos, Figura 2.4 (STUDART et al., 2006).



Figura 2.4 - Esquema do processamento utilizado pelo método queima de materiais orgânicos Fonte - Studart et al. (2006)

2.3.3 Método do Gel-casting de espumas (CG)

O método gel-casting consiste na preparação de uma suspensão de pó cerâmico em solução contendo monômeros, que após conformação em um molde com a geometria final da peça, é submetida a um processo de polimerização formando um gel a partir da fase líquida. Com esta reação, a suspensão solidifica, sendo retirada do molde para que possam ser realizadas as etapas de secagem e sinterização. Este processo possui características específicas, como: baixa viscosidade das suspensões e a cinética de reação, que com a adição de um surfactante e um processo de aeração, torna possível a produção de materiais cerâmicos porosos com poros esféricos e diâmetros variando de 3 µm a 2 mm, paredes altamente densificadas e níveis de porosidade que podem ultrapassar 90%, proporcionando ótimas propriedades como, alta resistência mecânica, alta permeabilidade, baixa condutividade térmica (PAIVA; SEPULVEDA; PANDOLFELLI, 1999). O sistema utilizado para promover a gelificação da suspensão constitui um dos pontos mais importantes do processo, especialmente quando este é associado à etapa de aeração. Os precursores do gel não devem afetar a dispersão da suspensão, evitando que a resistência mecânica seja deteriorada. Tampouco devem provocar aumentos significativos na viscosidade da suspensão, já que isto dificulta a formação de espumas de baixa densidade. Após o processo de aeração, a suspensão deve gelificar rapidamente, evitando que mecanismos como a redução da espessura da parede e o colapso das células provoquem danos macroestruturais capazes de deteriorar as propriedades finais do material. Finalmente, após a gelificação, a espuma deve possuir resistência mecânica suficiente para ser desmoldada e manipulada até a etapa de sinterização.

Já no terceiro método, chamado espumação direta os poros são incorporados no material cerâmico a partir da adição de uma espuma estável. A espumação direta é um método fácil, barato, rápido para a preparação de cerâmicas porosas com porosidade aberta ou fechada, na faixa de 40% a 97%. Na Figura 2.5, é apresentado um esquema do processamento utilizado na produção de cerâmicas porosas por esse método. Esta espuma, por sua vez, é produzida através da agitação intensa de uma solução do agente surfactante, cujo cisalhamento intenso, aplicado por uma hélice, garante que o ar incorporado seja distribuído em bolhas com diâmetros reduzidos e homogêneos. A espuma consolidada é então sinterizada em altas temperaturas para se obter uma estrutura porosa estável. A porosidade total da cerâmica obtida pelo método de espuma é proporcional à quantidade de ar incorporada na suspensão durante a agitação. O tamanho dos poros, por sua vez, é determinado pela estabilidade da espuma antes da sua consolidação. Desta forma, a questão mais crítica no método de espuma é o processo usado para estabilizar as bolhas de ar incorporadas inicialmente na suspensão, o que é feito utilizando-se agentes estabilizantes (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006; STUDART et al., 2006;).



Figura 2.5 - Esquema do processamento utilizado pelo método *gel-casting* Fonte - Studart et al.(2006)

Estruturas celulares obtidas por este método normalmente exibem resistência mecânica consideravelmente mais elevada do que as produzidas pelo método da réplica. Isto está relacionado com a ausência de fissuras e trincas nos filamentos, o que não acontecia no método da réplica. Resistências compressivas com valores de aproximadamente 16 MPa e com porosidade na faixa de 87%-90% foram obtidas com cerâmicas porosas produzidas a partir da estabilização das espumas com partículas (ORTEGA et al., 2003).

2.3.4 Decomposição de hidróxidos

A técnica de decomposição de hidróxidos consiste na geração de vazios pela redução de volume provocada pela reação de decomposição. Esta técnica desperta interesse pelo fato de não liberar voláteis tóxicos, utilizar compostos de baixo custo e matérias-primas que podem ser facilmente incorporadas nas suspensões cerâmicas permitindo obter estruturas com porosidade na faixa de 62-82%, bastante adequada para aplicação como elemento de filtração (DENG et al., 2001a; 2001b; ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006).

Estruturas porosas obtidas a partir de óxido e hidróxido de alumínio (respectivamente, Al_2O_3 e $Al(OH)_3$) apresentam forte apelo tecnológico pela facilidade de processamento que apresentam (mesmas condições de dispersão e ausência de fases de baixa refratariedade) e pelo baixo custo das matérias-primas (DENG et al., 2001a; 2001b; SALOMAO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011). A Figura 2.6a mostra uma visão esquemática do sistema Al₂O₃-Al(OH)₃. Inicialmente, tem-se a matriz de Al₂O₃, com partículas dispersas e o Al(OH)₃ (agente porogênico) a verde. Durante a calcinação e o início da sinterização, o Al(OH)₃ se decompõe sofrendo uma retração volumétrica, liberando o espaço ao redor das partículas, enquanto a matriz de Al₂O₃ permanece estável (Figura 2.6b). Durante sua decomposição (250-400°C), o hidróxido de alumínio sofre uma contração volumétrica de aproximadamente 60%, gerando poros com dimensões da ordem de 100 nm a 10 µm, dependendo de sua granulometria inicial. Após essa reação, o composto de transição formado é rico em defeitos, possui elevada área superficial (acima de 100 m^2/g) e é altamente poroso, sendo que poros internos da ordem de 50 a 200 nm já foram observados na literatura (DENG et al., 2001a; HONGO, 1988; MIŚTA; WRZYSZCZ, 1999; ZHOU; SNYDER, 1991). Outra característica que contribui para geração de poros é a elevada quantidade de defeitos, trincas e irregularidades superficiais observada na superfície das partículas do material recémdecomposto, ou seja, das chamadas fases de transição (pois tem estrutura cristalina híbrida). Em temperaturas superiores a 1000°C, a Al₂O₃ se contraí com o Al(OH)₃ formando uma matriz densa com a presença de poros diminuindo sua área superficial (Figura 2.6c).

A combinação da adição de agentes porogênicos com a formação de fases de transição, pode gerar estruturas com porosidade entre 50-80% após sinterização a 1000-1100°C, variando-se o teor de Al(OH)₃ adicionado à formulação. Valores de composições com até 70% de hidróxido de alumínio podem ser encontrados na literatura (SALOMAO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011).



Figura 2.6 - Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados para produção de cerâmicas porosas Fonte – Salomão (2012)

No entanto, quando a temperatura de sinterização e/ou uso ultrapassa 1000°C, há uma significativa redução de porosidade que ocorre mais intensamente nas amostras com maior teor de hidróxido de alumínio. Essa redução está associada à sequência de transformações de fases que acompanha a decomposição da bayerita (Al(OH)₃) (COBLE; KINGERY, 1956; MIŚTA; WRZYSZCZ, 1999; ZHOU; SNYDER, 1991):

$$\text{Fases: Al}(OH)_3 \rightarrow \eta\text{-Al}_2O_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2O_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2O_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2O_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2O_3$$

Transformação: 250-500°C 500-600°C 600-800°C 800-1000°C >1000°C

O Al(OH)₃ possui uma estrutura cristalina típica de hidróxidos metálicos, onde as ligações de hidrogênio levam à formação de camadas de grupos hidroxila com átomos de alumínio ocupando dois terços dos interstícios octaedrais entre elas. Aquecendo-se esse material acima de 200°C, a intensa desidroxilação leva ao colapso das camadas gerando diversos compostos de transição metaestáveis (aluminas η , γ , $\delta \in \theta$), bem como trincas e mesoporos (2 < D_{Poro} < 50 nm) na superfície das partículas. Se essas partículas de Al(OH)₃ estiverem inseridas em uma matriz de alumina, a retração volumétrica decorrente do aumento de densidade ($\rho_{Al(OH)3} = 2,4 \text{ g/cm}^3 \rightarrow \rho_{Al2O3} = 3,9 \text{ g/cm}^3$) leva à geração de elevados volumes

de porosidade até por volta de 1200°C (DENG et al., 2001a). Acima desta temperatura, a estrutura dos compostos de transição se estabiliza formando partículas muito pequenas de α -Al₂O₃, o que aumenta significativamente a força motriz para a sinterização, as trincas e poros superficiais tendem a desaparecer e a porosidade da estrutura diminui. Esse aspecto representa a grande limitação do uso desse sistema em temperaturas mais elevadas (acima de 1200°C), por longos períodos de serviço. Outro efeito adicional observado é a redução de resistência mecânica, já que o tamanho dos poros formados nesse caso aumenta, embora a porcentagem total de porosidade diminua (SALOMAO; BÔAS; PANDOLFELLI, 2011).

O método de incorporação de Al(OH)₃ à matriz de alumina não apresenta problemas associados à liberação de compostos voláteis tóxicos e, devido à sua natureza sólida, estável e pouco reativa, os voláteis podem ser facilmente incorporados em diversas matrizes cerâmicas (inclusive concretos refratários isolantes), utilizando-se os mesmos sistemas de dispersão e de ligantes. Apesar dessas vantagens, uma importante dificuldade pode ser introduzida com a geração de fases de transição: eles possuem forte tendência a densificar com significativa perda de porosidade (Figura 2.6d). Para contornar este problema, podem-se utilizar hidróxidos com menor área superfícial, o que permite obter partículas com menor reatividade e maiores diâmetros de poros. Outra alternativa é a adição de compostos que apresentem dificuldade intrínseca para sinterização ou que dificultem a sinterização da matriz densa (DENG et al., 2001b ; SALOMÃO, 2012), como mulita, material com dificuldade para densificar.

2.4 Cerâmicas Porosas para isolamento térmico

A necessidade de evitar perdas térmicas não é apenas um fator crítico para o desenvolvimento tecnológico, mas muitos processos industriais não seriam possíveis sem isolamento térmico adequado. O isolamento térmico ajuda a reduzir o consumo de energia durante o tratamento térmico de materiais, e também protege o espaço em torno do calor no ambiente de processamento. Geralmente, os materiais cerâmicos possuem estabilidade em alta temperatura e baixa condutividade térmica, e estes são requisitos fundamentais para isolantes térmicos. A fim de reduzir ainda mais a condutividade térmica dos materiais cerâmicos, estruturas cerâmicas porosas, têm sido desenvolvidas. Embora a condutividade térmica do material monolítico sólido seja uma propriedade intrínseca de sua estrutura cristalina, a porosidade (percentagem de poros) e microestrutura (tamanho dos poros, espessura da parede, etc) do material poroso podem afetá-la significativamente (HAMMEL, 2014).

Os isolantes térmicos são materiais que reduzem o fluxo de calor (condutivo, convectivo ou radiante) atuando como barreira à passagem do calor entre dois corpos em diversos sistemas (tubos, vasos, tanques, obras civis, etc.), diminuindo as perdas de calor em superfícies quentes ou a taxa de ganho de calor em corpos frios (GALLYER, 2008). Podem ser porosos ou fibrosos e, dessa forma, são capazes de imobilizar o ar atmosférico seco e confiná-lo no interior de células.

Para reduzir a transferência de calor por convecção, o isolante deve apresentar uma estrutura com alto teor de vazios que inibem a convecção no interior, sendo menos propensos à agitação térmica de células vizinhas. Já a transferência por condução é reduzida com o uso de isolantes que apresentam uma pequena razão entre volume de sólidos/espaços vazios e uma matriz de parede fina, descontínua ou com elementos com quantidade mínima de pontos de contato. A troca de calor por radiação é eliminada quando um isolante é colocado em contato com uma superfície quente. Mesmo que a radiação penetre num material com células abertas, as ondas eletromagnéticas são absorvidas dentro da matriz fibrosa, contribuindo para as transferências condutiva e convectiva (GALLYER, 2008).

Tendo analisado os principais métodos de processamento de cerâmicas na seção introdutória, será discutida uma avaliação de como suas microestruturas e propriedades resultantes alinham com as funções necessárias. Peças cerâmicas processadas por um método de sinterização parcial geralmente possuem microestrutura aleatória, e os poros são normalmente fechados quando a porosidade é baixa. Porosidade fechada é uma propriedade excelente para isolamento térmico, uma vez que evita o componente de transferência de calor por conveção.

O aumento da porosidade (que pode ser alcançada através da redução da densidade verde, redução do tempo ou temperatura de sinterização) reduz significativamente a resistência da amostra e de outras propriedades mecânicas. Por outro lado, em altas porosidades, a maior parte dos poros fica interligada, apesar de alguns poros ainda serem fechados. Além disso, a porosidade máxima atingível para peças cerâmicas utilizadas como isolante térmico é geralmente cerca de 60-70% (BONETTI, 2009; HAMMEL, 2014; SILVA, 2012; STUDART, 2006; VIVALDINI, 2013; 2014;). Em alguns casos, a alta porosidade resulta em estruturas reticuladas, o que não é tão eficaz para isolamento térmico.

A maioria dos isolantes térmicos encontrados no mercado atualmente são composições envolvendo alumina e sílica. A Tabela 2.1 mostra as faixas de valores para a condutividade térmica de isolantes cerâmicos de acordo com a sua natureza (tijolo, fibras, etc) e parâmetros da microestrutura (tamanho de poro e diâmetro de fibra) na faixa de temperaturas entre 800°C

Tabela 2.1 - Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais

Tipo de Material	Faixa de Porosidade, P(%)		Faixa de Tamanho de Poros, Dp	Condutividade Térmica, K _{ef} (W/m.K)	Resistência a Compressão (MPa)
Macroporosos	Tijolos	50-85	10µm- 1mm	0,2-1,5	5-50
	Moldáveis	50-85	10µm- 1mm	0,2-1,5	5-50
Cerâmicas Fibrosas	85-98		5 até 30 µm	0,08-0,4	0,5
Microporosos	> 90		< 0,1µm	< 0,1	0,05

Fonte - Vivaldini et al. (2014)

Nas últimas décadas, o aparecimento de isolantes constituídos por fibras cerâmicas teve um efeito importante no projeto de isolamento de fornos. Este tipo de material na forma de uma manta composta de inúmeras fibras cerâmicas emaranhadas é fácil de instalar e oferece grande resistência ao fluxo de calor. Tais materiais fibrosos podem apresentar condutividades térmicas muito reduzidas, na faixa de 0,08 a 0,4 W/m.K entre 500 e 1000°C, associadas à altíssima porosidade. Materiais dessa natureza geralmente são aplicados na parede exterior de fornos, mesmo porque são muito sensíveis à pressão, pois quando mantidos sob compressão, apresentam elevação na condutividade devido ao aumento dos pontos de contato entre as fibras, o que impede sua utilização em aplicações que exigem carregamento mecânico.

Os materiais feitos de fibra cerâmica possuem uma grande versatilidade de formatos nos quais podem ser empregados, como feltros, mantas e peças moldadas e compactadas. Entretanto, sua produção tem sido associada a problemas de insalubridade em relação à aspiração e alergias pulmonares e cutâneas. Esse fato tem motivado o desenvolvimento de isolantes substitutos não fibrosos. No entanto, para atingir valores de condutividade térmica próxima a das mantas cerâmicas é necessário aprimorar a microestrutura dos isolantes porosos levando em consideração todos os mecanismos de transferência de calor.

Outro tipo de isolamento utilizado industrialmente é aquele que usa pós refratários não sinterizados. Dessa forma, a resistência térmica existente entre as partículas do pó é grande, pois não há um contato íntimo entre elas como há entre grãos sinterizados. Esses materiais são

constituídos em grande parte de alguma forma de SiO₂ (como partículas fundidas, sílica pirolisada ou mesmo partículas como sílica coloidal e ligantes orgânicos). Entretanto, esse tipo de material tem sua temperatura de uso limitada devido à elevada sinterabilidade em temperaturas superiores a 1100°C e, mesmo naqueles que possuem menos sílica, caso estes sejam utilizados próximos à sua temperatura de sinterização, a sua estrutura é alterada. Além disso, assim como as mantas de fibras cerâmicas, materiais particulados não podem ser submetidos a cargas mecânicas significativas.

É possível observar que a obtenção de isolantes estruturais, isto é, os quais possam suportar cargas mecânicas razoáveis (situação em que os materiais fibrosos e microporosos são limitados) e que possuam menores condutividades térmicas pode se tornar uma grande contribuição para os materiais refratários, ocupando o lugar dos tijolos encontrados atualmente e talvez até substituindo algumas aplicações atribuídas às mantas fibrosas e aos particulados (microporosos). Embora possa existir uma faixa ideal de tamanho de poros que atenda melhor as exigências impostas a isolantes térmicos refratários, ainda assim é preciso que a quantidade de poros e o tamanho destes permaneça estável durante o uso. Devido a isso também é bastante relevante a compreensão da estabilidade térmica de microestruturas porosas que atuam em elevadas temperaturas, para que seja possível prever quanto tempo seria possível utilizar um material sem que ocorram alterações significativas das suas propriedades. Para entender melhor este fenômeno, é necessário conhecer o processo de sinterização de um material cerâmico bem como as variáveis envolvidas no tempo de eliminação de poros.

2.5 Formação de Mulita

2.5.1 Matérias-primas utilizadas neste trabalho

A mulita pode ser obtida por reação no estado sólido entre as diversas matérias-primas, como por exemplo, hidróxido de alumínio (agente porogênico), alumina e sílica.

2.5.1.1 Hidróxido de Alumínio

Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibsita, obtida principalmente através da cristalização de soluções supersaturadas de aluminato de

sódio (ou da neutralização dessas soluções pela reação com CO₂) provenientes do processo Bayer. O valor comercial da gibsita se deve ao fato que é o único tri-hidróxido de alumínio que por processo térmico é capaz de produzir todas as fases de transição da alumina e alfaalumina (VIEIRA COELHO et al., 2007).

A gibsita é cristalizada industrialmente em sistemas complexos que envolvem altas concentrações de soda cáustica e a presença de muitas impurezas. Em geral a gibsita apresenta uma grande dispersão na morfologia e diferentes tamanhos de cristais com formato de losangos, hexagonais, prismáticos são alguns exemplos encontrados, Figura 2.7.



Figura 2.7 - MEV de cristais de gibsita com diferentes morfologias, obtidas de um mesmo experimento Fonte - Sweegers et al. (2001)

Impurezas orgânicas desempenham um papel mais importante inibindo o crescimento dos cristais (FREIJ; PARKINSON, 2005; SWEEGERS et al., 2001). Além de inibirem o crescimento dos cristais, impurezas orgânicas podem apresentar um efeito de seletividade ou mesmo em alguns casos um efeito de aumentar o tamanho dos cristais de gibsita (FREIJ; PARKINSON, 2005).

Partículas de gibsita também aumentam seu tamanho inicial pela aglomeração simultaneamente ao crescimento. Partículas individuais formam clusters por processos ainda não entendidos; é sugerido na literatura que a aglomeração é favorecida se a saturação for alta (SWEEGERS et al., 2001).

Na última etapa de calcinação da gibsita do processo Bayer obtém α -alumina através de caminhos, fases e propriedades. O caminho das reações e a cinética da desidratação da gibsita até α -alumina são afetados pela taxa de aquecimento, tamanho de partículas e

condições atmosféricas como pressão de vapor em volta da partícula (COELHO et al., 2007; PANDOLFELLI et al., 1987; WHITTINGTON; ILIEVSKI, 2004).

O tratamento térmico do hidróxido de alumínio gibsítico pode produzir diferentes fases anidras de transição da alumina (PANDOLFELLI et al., 1987; WHITTINGTON; ILIEVSKI, 2003). Diferentes caminhos das reações de desidratação da gibsita são apresentados na Figura 2.8. Para calcinação de pequenos cristais (< 10 μ m) conduzida em ar seco (pressão 101 kPa), caminho (a). Reportado quando realizado calcinações de cristais grandes (> 100 μ m) conduzidos com ar úmido e pressões maiores que 1 atm, caminho (b). O caminho (c) é reportado em calcinações de gibsita a rápidas velocidades.



Figura 2.8 - Transformações de fase do hidróxido de alumínio, a partir de diferentes minerais, em função da temperatura de calcinação Fonte – Mackenzie (2000) e Alves (2005)

Geralmente a desidratação da gibsita via boemita (Figura 2.8) ocorre com tamanhos de partículas grandes (> 50 μ m). Boemita não é esperado em partículas de gibsita pequenas em que a água tem facilidade de escapar sem um aumento significativo da pressão interna. A calcinação de pequenos cristais de gibsita (< 10 μ m), sendo que a elevadas taxas de aquecimento, o caminho esperado de desidratação da gibsita segue via chi alumina seguindo por gama alumina (SWEEGERS et al., 2001). A calcinação da gibsita também produz diferentes características morfológicas nas partículas de alumina nas diferentes temperaturas de calcinação o que pode influenciar em muito na reatividade da alumina.

A gibsita natural é constituída de cristais transparentes com formas pseudo hexagonais que no aquecimento se tornam brancos, devido ao desenvolvimento de uma estrutura complexa de poros paralelos as fases dos cristais. Dependendo da temperatura do tratamento térmico em que é realizada a decomposição do tri-hidróxido, formam-se fases de baixa densidade e alta área específica (PANDOLFELLI et al., 1987).

A formação dos aglomerados durante a precipitação da gibsita pode indiretamente afetar as condições de calcinação e a pureza da fase resultante. A precipitação rápida da gibsita para obtenção de alumina durante o processo Bayer, associada a uma calcinação insuficiente, pode resultar em aglomerados porosos, os quais afetam as etapas subsequentes do processamento e as propriedades finais dos produtos cerâmicos. Para o processo de sinterização, mesmo as partículas primárias sendo de menor tamanho que o aglomerado, o caminho de difusão é uma função do aglomerado e não dos pequenos cristalitos. A reatividade entre óxidos cerâmicos tem sido frequentemente relacionado com o tamanho de partícula e área de superfície específica, estas informações levam a resultados inesperados, a menos que o estado de aglomeração das partículas primárias seja considerado (PANDOLFELLI et al., 1987).

2.5.1.2 Óxido de alumínio ou Alumina

O alumínio é o metal mais abundante e o terceiro elemento mais comum da crosta terrestre, atrás apenas do oxigênio e do silício. Assim como a maioria dos metais, o alumínio não é encontrado na natureza em sua forma metálica, pois se combina com oxigênio muito rapidamente formando uma variedade de minerais. A ocorrência natural do óxido de alumínio (ou alumina) é chamada de *corundum* (α -Al₂O₃), porém a maior parte do alumínio consumido no mundo é proveniente da bauxita (AlO_x(OH)_x) que é um mineral composto de variados hidróxidos de alumínio (CARBONE, 1986; DÖRRE; HÜBNER, 1984; SINTON, 2006).

As aluminas têm um grande campo de aplicação industrial. Pode-se destacar, por exemplo, as cerâmicas avançadas e com resistência ao desgaste, isolantes elétricos, componentes e substratos eletrônicos e as cerâmicas porosas. As aluminas calcinadas com quantidade normal de Na₂O são usadas na fabricação de produtos abrasivos e de polimento, porcelanas elétricas, porcelanas de alta resistência mecânica, em fornos, em catalisadores, azulejos e mercadorias sanitárias. As de baixa quantidade de Na₂O propiciam propriedades elétricas e térmicas excelentes e uniformidade de retração, fazendo bons candidatos para "*tape casting*", velas de ignição, isoladores de alta tensão e outras cerâmicas e substratos eletrônicos complexos (BARBIERI, 2011; MOTA, 2010). Atualmente novas aplicações despertam o interesse na utilização da alumina e seus derivados, sendo comum o uso como catalisadores e

suportes destes. No entanto, diferentes fases cristalinas da alumina estão relacionadas com as diversas propriedades e aplicações. Apesar da aparente simplicidade da fórmula Al₂O₃, a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, tais como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e microestrutura. Estudos revelam ainda a existência de pelo menos vinte e quatro fases cristalográficas para aluminas calcinadas livres de águas, entre elas: fases alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi (HARDY; GREEN, 1995; MOTA, 2010).

O óxido de alumínio, usualmente chamado de alumina, é largamente utilizado devido à sua alta dureza, refratariedade, inércia química e alta constante dielétrica. A alumina fundida é utilizada em uma variedade de produtos como abrasivos, isolantes, ponteiras, ferramentas de corte e refratários (ASSIS, 2007: SINTON, 2006). A alumina (óxido de alumínio, Al₂O₃) apresenta várias fases cristalinas, α , χ , η , δ , κ , θ , γ , ρ ; que surgem durante o tratamento térmico do hidróxido de alumínio. A fase mais estável termodinamicamente é a α -alumina, que ocorre quando o hidróxido de alumínio é aquecido a uma temperatura superior a 1100°C. Suas ligações são predominantemente iônicas e a rede é hexagonal compacta (Carbone, 1986); (Mota, 2010). Algumas propriedades são mostradas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Algumas propriedades físicas da Alumina				
Densidade (g/cm ³)	3,98 - 4,00			
Dureza Vickers – 1 kg (GPa)	15			
Calor Específico (J/ kg.K)	755			
Expansão Térmica 20-1000°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8,5			
Condutividade Térmica (W / m.K)	33			
Temperatura de Fusão (°C)	2050			
Fonte – Mota (2010)				

A alumina alfa (α -Al₂O₃) possui uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal (Figura 2.9), onde os íons Al⁺³ estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaédricos. Cada íon de alumínio está próximo de seis íons de oxigênio equidistantes. As camadas A e B contêm íons de oxigênio e a camada C contém íons de alumínio (CHAWLA, 1998).

A alumina possui dois planos de deslizamentos: basal e prismática, que podem ocorrer em temperaturas próximas a 1000°C. A alumina alfa possui notáveis propriedades mecânicas em comparação com outros óxidos cerâmicos. Somente os óxidos de zircônio e de tório são comparáveis na resistência compressiva (GITZEN, 1970).



Figura 2.9 - Estrutura Cristalina da Alumina Fonte – Chawla (1998)

A alumina é um material que apresenta tenacidade à fratura relativamente baixa comparada a outros materiais cerâmicos (Tabela 2.3) e susceptibilidade ao choque térmico. Seu módulo de elasticidade é afetado pelo aumento da temperatura acima de 1000°C, onde ocorrem solicitações inelásticas e prováveis deslizamentos de planos cristalinos (REED, 1995).

A alumina tem sido bastante utilizada para a fabricação de cerâmicas porosas devido a algumas de suas propriedades: alta dureza, elevada resistência ao desgaste, baixo coeficiente de atrito, alta resistência à corrosão ao ar, em temperatura ambiente e em altas temperaturas e pelo fato do material manter sua resistência mecânica mesmo a altas temperaturas (1500°C – 1700°C) (REED, 1995). Na Tabela 2.2 estão listados valores de algumas das propriedades mais importantes da alumina (CARBONE, 1986).

Composto	ρ (g/cm ³)	Ponto de	E (GPa)	$\beta (10^{-6} \mathrm{K}^{-1})$	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
		Fusao (°C)			
Al_2O_3	3,96	2054	370	7,8	3-5
ZrO ₂	5,68(m)/ 6,1 (t)	2680	250	10	9(t)
SiO ₂	3,1	2830	420	4,7	4,6
MgO	3,6	2850	210	3,6	3
Mulita	3,2	1850	140	5,3	3-4

Tabela 2.3 – Valores de alguns parâmetros de propriedades físicas e mecânicas de alguns compostos cerâmicos

*(m – monoclínica; t – tetragonal)

Fonte - Shackelford (1990)

A presença de poros é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20% (KNUDSEN, 1962; MOTA, 2010).

2.5.1.3 Fontes de sílica

A formação da sílica é o resultado da combinação de silício e oxigênio, originando o segundo óxido mais abundante na terra (SiO_2) . Existem muitas maneiras das moléculas de dióxido de silício serem organizadas para formar um mineral. Nos silicatos, os íons de oxigênios de todos os quatro cantos do tetraedro $(SiO_4)^{4-}$ são compartilhados com os tetraedros adjacentes, satisfazendo todas as valências dos oxigênios. Assim, têm-se várias formas de minerais de sílica com a mesma fórmula. Destacam-se então duas características nesse sistema: (i) o número dos arranjos a serem formados é tão grande quanto às variações dos ângulos tetraédricos (Si-O-Si) e das possíveis rotações do tetraedro; (ii) na sílica amorfa, a estrutura tem que ser necessariamente aberta, com grandes espaços intersticiais e as estabilidades das várias forma não são determinadas pelo empacotamento de seus átomos (BRITO, 2005; EBADZADEH, 2003).

A estrutura da sílica consiste no compartilhamento de tetraedros em uma rede tridimensional, Tabela 2.4.

Modificações	Sistemas Cristalográficos	Densidades (g/cm ³)	
β-quartzo	Trigonal	2,65 (20°C)	
α-quartzo	Hexagonal	2,53 (600°C)	
γ-tridimita	Ortorrômbica	2,26 (20°C)	
β-tridimita	Hexagonal		
α-tridimita	Hexagonal	2,22 (200°C)	
β-cristobalita	Tetragonal	2,12 (20°C)	
α-cristobalita	Cúbica	2,20 (500°C)	

Tabela 2.4 – Formas polimórficas da sílica e seus respectivos sistemas cristalográficos e densidades

Fonte – Herculano (2007)

Com a variação de temperatura ocorrem as transformações de fase, recebendo cada uma, a sua denominação específica. O quartzo alfa é estável à temperatura ambiente, transformando-se na fase β a 573°C e em tridimita, a 870°C. A temperatura de 1470°C, ocorre a transformação para cristobalita, até atingir o ponto de fusão a 1713°C (DEER; HOWIE; ZUSSMAN, 1992), Figura 2.10. Um ponto importante a ser observado no corpo cerâmico durante a sinterização do quartzo, é que em torno de 573°C, ele sofre um aumento de volume superior a 3%. Durante essa transformação, a taxa de aquecimento deve ser lenta para evitar o surgimento das trincas provocadas pela brusca variação do volume (MORAES, 2007; RANA; AIKO; PASK, 1982).



Temperatura (°C)

Figura 2.10 - Diagrama das transformações alotrópicas do quartzo Fonte – Iler (1979)

Em pressão atmosférica, há três espécies cristalinas com a fórmula química SiO₂ denominadas quartzo, tridimita e cristobalita, com vários modificações estruturais entre elas. A cristalização de qualquer das espécies a partir da fase líquida, que ocorre a 1710°C é difícil devido à elevada viscosidade do fundido e, devido a isso, o resfriamento conduz à formação de um vidro com elevado ponto de amolecimento.

As transformações do quartzo em tridimita e de tridimita em cristobalita são reações reversíveis e com cinética geralmente lenta onde ocorrem reordenações estruturais importantes. Com a rupturas das ligações Si-O-Si e reorganização dos tetraedros de SiO₄ que formam a estrutura, o quartzo β se cristaliza no sistema hexagonal, as tridimitas β_1 e β_2 se cristalizam no sistema trigonal e a cristobalita β no cúbico; o quartzo β pode chegar a fundir sem produzir a conversão à tridimita ou cristobalita. A cristobalita é termodinamicamente instável à temperatura ambiente, transformando-se em quartzo só em tempos geológicos. Como consequência desta metaestabilidade, quartzo β , tridimitas β_1 e β_2 e cristobalitas β são todas encontradas na natureza, sendo que o único estável é o quartzo α (ILER, 1979).

As reações de inversão α - β das formas estáveis à baixa e a altas temperaturas implicam somente em pequenas variações estruturais, sem ruptura nem formação de novas ligações. São produzidas ligeiras rotações dos tetraedros de sílica, um em relação a outros, sem alterar a forma de união. São reações reversíveis e praticamente instantâneas, pois a distorção provocada é muito pequena, como segue Figura 2.11.



Figura 2.11 - Estruturas de alguns polimorfos de SiO2; (A) Quartzo; (B) Cristobalita Fonte - Dal Bó (2007)

A sílica cristalina pode existir três principais formas: quartzo, tridimita e cristobalita, sendo assim um material polimorfo (sistema que apresenta duas ou mais formas cristalinas, apesar de possuírem composições químicas idênticas e propriedades físicas e químicas diferentes (EITEL, 1954)). Cada uma dessas formas tem suas próprias modificações estáveis a altas e baixas temperaturas, correspondendo a diferentes maneiras de se combinar os grupos tetraédricos. É importante ressaltar que a γ -tridimita também é chamada de β " ou β_2 por alguns autores (GREEN; STEWART, 1953).

As fases α , de baixa temperatura, são normalmente, mais espaçadas que as fases β , fases de alta temperatura. A transição de uma estrutura mais densa (β) para uma estrutura de menor empacotamento (α) deve ocorrer superando a barreira de energia. A facilidade com que elas irão ocorrer varia dependendo principalmente das condições de pressão e temperatura empregadas (EITEL, 1954).

A presença de quartzo nas massas de cerâmica branca e de materiais de revestimento é fundamental já que este é um dos componentes responsáveis para o controle da dilatação e para ajuste da viscosidade da fase líquida formada durante a sinterização da massa cerâmica. Além de facilitar a secagem e a liberação dos gases durante a queima, é um importante regulador da correta relação entre SiO₂ e Al₂O₃ para a formação de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂). O quartzo finamente moído pode ser muito útil quando misturado nas argilas que contém calcário, utilizadas na massa cerâmica, pois acima de 900°C reage com CaO formando silicato de cálcio e contribuindo para maior resistência mecânica do produto (REED, 1995).

Dentre as formas amorfas sintéticas da sílica, destaca-se a microssílica. Ela é um subproduto da reação entre quartzo de alta pureza e carvão na produção de silício metálico e ligas ferro-silício, ferro-cromo e ferro-manganês. A microssílica é constituída por finas partículas amorfas e esféricas de dióxido de silício, com diâmetro médio de 0,1 µm e com

área superficial próxima a 20 m²/g (MYHRE, 1994). É amplamente utilizada em concretos refratários, pois melhora significativamente o empacotamento e fluidez durante a moldagem, e a resistência mecânica a verde dos corpos moldados. Em elevadas temperaturas também são observadas diversas vantagens, tais como aumento da resistência à corrosão e resistência ao choque térmico, características advindas principalmente da fase mulita, que se forma devido à reação entre alumina e microssílica nas condições de trabalho (DOS ANJOS et al., 2004).

2.6 Mulita

A mulita é um material com aplicações tanto em cerâmicas tradicionais como em cerâmicas avançadas, devido a suas excelentes propriedades químicas, físicas e mecânicas (AKSEL 2003; BRASILEIRO et al., 2006; SCHNEIDER et al., 2008; SOARES, 2007; OLIVEIRA et al.). O nome mulita é derivado da Ilha de Mull na Escócia, onde esse material foi encontrado pela primeira vez e cuja formação ocorreu pelo aquecimento de aluminossilicatos, causado pela atividade vulcânica, Figura 2.12. Em 1924, Bowen e Greig publicaram o primeiro trabalho sobre a ocorrência da mulita de estrutura cristalina ortorrômbica. A fase mulita é raramente encontrada na natureza, devido as suas condições específicas de formação (THIM, 1997; CAMPOS, 2002; OSAWA, 2004; SOARES, 2007); (DUVAL; RISBUD; SHACKELFORD, 2008). Sua importância como material cerâmico foi reconhecida apenas a partir de 1970, quando estudos do comportamento mecânico em amostras de mulita livre de fase vítrea começaram a ser realizados, suas propriedades foram devidamente reconhecidas (ANGGONO, 2005; HERCULANO, 2007). Na natureza a formação de mulita normalmente ocorre no contato de rochas sedimentares ricas em alumina com rochas de basalto fundido. Rochas naturais que contêm mulita consistem tipicamente de quartzo, cristobalita, tridimita e mulita embutida em uma matriz vítrea. Mulita também pode ser formada a partir de impactos de relâmpagos em arenitos de quartzo (CAMPOS, 2002; HSIUNG et al., 2013).



Figura 2.12 - Mulita natural. (a) Micrografía de seção transversal de lava do Vulcão Ben More (Ilha de Mull, Escócia), onde mulita foi primeiramente descrita na natureza. (b) Microscopia eletrônica de varredura de agulhas de mulita crescidas hidrotermicamente em pequenas incrustrações de pedras vulcânicas da montanha Eifel (Alemanha)

Sua característica mais importante é o baixo coeficiente de expansão térmica $(4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1})$, responsável por sua estabilidade dimensional no aquecimento até altas temperaturas e excelente resistência ao choque térmico, tornando-a um material refratário de propriedades únicas (OSAWA, 2004; SOARES, 2007; OHIRA et al., 1996). Ela apresenta numerosas aplicações no campo de cerâmica avançada, estrutural e funcional, devido às suas propriedades termomecânicas como: baixa condutividade térmica (k=2.0 Wm⁻¹K⁻¹), alto ponto de fusão (>1800°C), baixa constante dielétrica (ϵ =6.5 em MHz), excelente resistência à fluência, boa estabilidade química, densidade baixa (3,16-3,22 g/cm⁻³) e boas propriedades a altas temperaturas. (FEITOSA et al.; MONTANARO et al., 1997; FIELITZ et al., 2001). Por exemplo, a 1500°C mantém até 90% da resistência à flexão e à fadiga que possui à temperatura ambiente. Estas propriedades aliadas ao baixo custo tornaram a mulita um dos componentes estruturais de maior importância para aplicações que exigem ótimas propriedades refratárias a altas temperaturas (ANGGONO, 2005; SINTON, 2006; MEDVEDOVSKI, 2006; MONTANARO et al., 1997; AKPINAR et al., 2012; ISMAIL et al., 1986; OSENDI; BAUDIN, 1996).

Esta estrutura tem levado a um estudo intensivo de suas propriedades, estrutura e processamento, baseados na diversidade de aplicação e versatilidade da mulita. A importância técnica e científica desta fase pode ser explicada pelos seguintes fatores:

Sua estabilidade térmica, bem como propriedades favoráveis, como baixo coeficiente de dilatação térmica e baixa condutividade, alta resistência a fluência e inércia química, juntamente com resistência mecânica e tenacidade a fratura consideráveis (ANGEL; PREWITT, 1986; CHEN; LAN; TUAN, 2000; LEE et al., 2008; OKADA, 2008; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; BAI et al., 2014);

> O fato de os materiais precursores (α -Alumina e sílica, aluminosilicatos de composição Al₂SiO₅ como silimanita, andalusita, e kianita, bauxita, silicatos ricos em alumina e argilas) serem disponíveis em grande quantidade na crosta terrestre. Matérias-primas como caulinita e materiais argilosos ganharam destaque devido ao fácil processamento por diversas técnicas (sinterização, colagem de barbotina, extrusão e massas plásticas), permitindo a obtenção de peças com inúmeras formas no material a verde (CHEN; LAN; TUAN, 2000; LEE; IQBAL, 2001; CHEN et al., 2005; CARBAJAL et al., 2007);

A habilidade de formar cristais com diferentes proporções de Al_2O_3/SiO_2 , além da facilidade de incorporação de diversos cátions na estrutura (KLEEBE et al., 2001; SCHMÜCKER et al., 2005; LEE et al., 2008; OKADA, 2008);

O fato de a estrutura da mulita e suas características poderem ser aplicadas a diversas fases que apresentem uma estrutura similar a mulita (SCHMÜCKER; ALBERS; SCHNEIDER, 1994; KLEEBE et al., 2001; SCHMÜCKER et al., 2005; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; OKADA, 2008; LEE et al., 2008).

2.7 Diagrama metaestável para o sistema Al₂O₃ e SiO₂

Mulita é a única solução sólida do sistema alumina-sílica estável à pressão atmosférica (Thim, 1997; Osawa, 2004; Soares, 2007). Mesmo em altas temperaturas, a estabilidade estrutural da mulita é superior a do corundum. A mulita é obtida a partir da reação de dois óxidos, de acordo com a reação da equação A:

$$2 \operatorname{SiO}_2 + 3 \operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3 \to 3\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3.2\operatorname{SiO}_2 \tag{A}$$

Acima de 2054°C, o sistema está totalmente líquido e inicia-se a cristalização primária da alumina, que prossegue até se atingir a temperatura do eutético, 1723°C (AKSAF; PASK, 1975; PASK, 1996). A 1800°C inicia-se a cristalização primária da mulita, que prossegue até se atingir a temperatura do eutético 1723°C. A 1723°C ocorre a reação eutética, com a cristalização simultânea de mulita e sílica (cristobalita) a partir do líquido.

O diagrama de equilíbrio de fase alumina-sílica (Figura 2.13) indica a larga faixa de proporções nas quais a sílica e a alumina pode ser combinada e tendo estabilidade com relação a fusão e desenvolvimento de fases liquidas a altas temperaturas. A temperatura mais

baixa na qual a fusão acontece no sistema alumina-sílica é de 1595°C. Isto corresponde à mistura de 5,55% de Al_2O_3 e 94.5% de sílica, que é a composição eutética. Outro eutético entre mulita e alumina acontece quando o conteúdo de alumina é 77,4% mas, essa temperatura eutética é de 1840°C.



Figura 2.13 - Diagrama de equilíbrio de fases alumina – sílica (Mari, 1998).

A mulita forma soluções metaestáveis de 73,0 a 83,0% de Al_2O_3 , podendo alcançar 84,0% quando obtidas a partir de fusão e resfriamento, dependendo da temperatura de cristalização (HERCULANO, 2007; MONTEIRO et al., 2004; OSAWA, 2004; SOARES, 2007).

Cianita, Andalusita, Sillimanita são minerais anidros de sílica-alumina com mesma composição química da mulita (Al2O3.SiO2), portanto formas polimórficas, mas que apresentam diferentes formas cristalinas e propriedades físicas. São quimicamente instáveis a pressão ambiente e no aquecimento se transformam em mulita e sílica de acordo com a equação B:

$$3(Al_2O_3.2SiO_2) + \rightarrow 3 Al_2O_3.2SiO_2 + SiO_2$$
(B)

Essa reação resulta em uma expansão volumétrica, porque mulita e sílica são formas menos densas (AKASAY, 1991; BRITO, 2005).

As composições metaestáveis se devem a taxa de difusão extremamente lenta do

alumínio na rede. O teor de alumina presente em solução sólida na mulita depende do processo de síntese utilizado. Mulita com altos teores de alumina é mais comumente sintetizada a partir de fusão e super-resfriamento e apresenta uma estrutura de defeitos mais ordenada. A composição de mulita formada por reação de estado sólido é controlada por diversos fatores, sendo os mais importantes: tempo de aquecimento, tamanho de grão, eficiência da mistura dos materiais precursores e nucleação da alumina.

A fase cristalina mulita pode ser encontrada em duas estruturas cristalinas diferentes, a ortorrômbica e a tetragonal. A mulita ortorrômbica, de composição 3:2 (Al₆Si₂O₁₃ ou 3Al₂O₃,2SiO₂) contém 71,8 % em massa de alumina e densidade 3,16 g/cm³, rica em sílica, enquanto que a mulita tetragonal, de composição 2:1 (Al₄SiO₆ ou 2Al₂O₃.SiO₂) contém 77,3 % de alumina e densidade 3,22 g/cm³, rica em alumina (CAMPOS, 2002; OSAWA, 2004; SOARES 2007; THIM, 1997). Outras estruturas de composição não-estequiométrica são obtidas devido a substituição do silício (Si⁺⁴) pelo alumínio (Al⁺³), com a simultânea formação de lacunas de oxigênio para manter o balanço de cargas (AKSAY et al., 1991; FIELITZ et al., 2008; SOARES, 2007). Composições metaestáveis também são obtidas devido à taxa de difusão extremamente lenta do alumínio na rede. Dessa maneira, varias formas diferentes de mulita podem estar presentes em uma determinada amostra preparada sob certas condições de síntese, devido a distribuição heterogênea durante a difusão das espécies (AKSAY et al., 1991). Devido aos problemas de difusão da solução-solida é muito provável que varias formas diferentes de mulita estejam presentes em uma determinada amostra preparada sob certas condições de síntese, devido a distribuição heterogênea durante a difusão das espécies (alumínio, silício e oxigênio) e, consequentemente, resulte em uma ordenação não uniforme (AKSAY et al., 1991).

A cristalização da sílica amorfa é um fenômeno comum que ocorre ao se tentar obter mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa. Esse efeito pode ser explicado em termos da cinética da reação. (SACKS et al., 1997) e (GEROTTO, 2000), verificaram por difração de raios-X (DRX) que a mistura de α -Al₂O₃ e microssílica leva ao aparecimento de picos de cristobalita em amostras aquecidas a temperaturas por volta de 1200°C devido a cristalização da microssílica, majoritariamente amorfa (MAGLIANO, 2010; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). Quando o ensaio de DRX é realizado em amostras com temperaturas superiores a 1200°C, ocorre uma redução na intensidade dos picos de cristobalita e aparecimento de pequenos picos de mulita. Em temperaturas superiores a 1500°C os picos de cristobalita desaparecem completamente, enquanto os de mulita têm sua intensidade aumentada. Este resultado, associado a reação de mulitização, indica que em temperaturas entre 1200 e 1440°C a saturação do líquido sílico-aluminoso por íons alumínio (condição de equilíbrio do sistema), não é rapidamente alcançada devido à baixa dissolubilidade da alumina, tornando o sistema rico em íons silício em relação à quantidade de equilíbrio. Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre a formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura).

Com a elevação da temperatura para valores superiores a 1440°C, tanto a solubilização da alumina quanto a concentração de saturação do líquido por íons alumínio aumentam e uma maior quantidade de íons provenientes da alumina é liberada no sistema, permitindo que os íons silício precipitados anteriormente sejam redissolvidos, uma vez que a quantidade de íons alumínio disponível é suficiente para que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida. Portanto, a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido.

Aksaf e Pask, 1975, Liu et al., 1994 e Gerotto, 2000 em seus estudos sobre diagrama de fases sugere que um aquecimento rápido até temperaturas de 1500 a 1600°C possa favorecer a mulitização, pois em temperaturas inferiores a esta tanto a dissolução da α -Al₂O₃ quanto a saturação do líquido não são suficientes para que a quantidade de íons alumínio atinja a proporção estequiométrica da mulita. Portanto, para baixas temperaturas, a formação de mulita só acontece em pequenas quantidades e com a formação de cristobalita. (MAGLIANO, 2010) comprovaram que a mulitização em larga escala geralmente ocorre em temperaturas superiores a 1450°C.

2.8 Mulitização

A mulitização ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento a partir da reação de alumina e sílica. Com o aumento da temperatura, inicia-se a interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Majoritariamente, os íons provenientes da alumina se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido silico-aluminoso (BAN et al., 1996; MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; PILUSO et al., 1996). Aumentando-se ainda mais a temperatura, a difusão dos íons prossegue e o líquido formado se enriquece gradativamente em íons alumínio até as quantidades dos íons silício e alumínio

atingirem a proporção estequiométrica da fase mulita. Inicia-se assim a nucleação da mulita, seguida pelo seu crescimento que ocorre por difusão e precipitação (Magliano, 2010).

Utilizando-se uma mistura de α -Al₂O₃ e sílica (SiO₂), com o aumento da temperatura, inicia-se a reação entre os óxidos de forma a reduzir ao máximo a energia total do sistema. As etapas desta reação são apresentadas nas equações abaixo:

Passo 1
$$Al_2O_3 \rightarrow xAl_2O_3 + (1-x)Al_2O_3 \qquad \Delta G \ge 0$$
 (C)

Passo 2
$$SiO_2 + xAl_2O_3 \rightarrow SiO_2.xAl_2O_3 \qquad \Delta G < 0$$
 (D)

Total
$$SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow SiO_2.xAl_2O_3 + (1 - x)Al_2O_3 \qquad \Delta G_{Total}$$
 (E)

O passo 1 (Equação C) mostra a reação de dissolução da α -Al₂O₃. Nesta etapa, ocorre difusão de íons alumínio da estrutura cristalina do sólido pelo rompimento das ligações presentes na alumina. Embora não seja energeticamente favorável ($\Delta G_C > 0$), tal etapa ocorre se para a reação total (equação E), $\Delta G_{total} < 0$.

O passo 2 (Equação D) mostra a reação de formação do líquido silico-aluminoso, que é obtido devido ao fato da ligação Si – O – Al (predominante no líquido) possuir estado energético inferior ao das ligações Si – O – Si e Al – O – Al, presentes nos sólidos de sílica e alumina puros. Durante esta reação, a estrutura da sílica é destruída pelos íons provenientes da alumina, tornando-se um líquido com composição SiO₂.xAl₂O₃. O valor de x representa a quantidade de íons provenientes da alumina que se difundem para a estrutura da sílica e seu valor está relacionado com o grau de saturação. Ambos os processos, dissolução da α -Al₂O₃ e de difusão dos íons alumínio para a sílica, são fortemente favorecidos com o aumento da temperatura.

A reação total (Equação E) somente ocorre se o módulo de ΔG do passo 2 for superior que o do passo 1, prevalecendo o valor negativo do ΔG_{total} . Isso significa que o abaixamento da energia livre gerado pela formação da ligação Si – O – Al no líquido, deve ser maior do que o aumento energético resultante da dissolução dos íons da alumina (Chen, Lan e Tuan, 2000). Entretanto, se o ΔG do passo 1 for igual em módulo ao do passo 2, resultando em um ΔG_{Total} nulo, a reação de formação do composto SiO₂.xAl₂O₃ entra em equilíbrio e para o prosseguimento da reação torna-se necessário um aumento da temperatura. O aumento da temperatura (T), de acordo com a equação termodinâmica (Equação F) diminui o ΔG_{Total} do sistema

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \tag{F}$$

Isso ocorre devido à elevação do grau de saturação de íons alumínio no líquido permitindo maiores valores de x no composto, isto é, mais íons provenientes da alumina podem ser incorporados ao líquido até que a saturação do sistema seja novamente atingida e um novo equilíbrio estabelecido. Um posterior aumento da temperatura eleva novamente o grau de saturação e assim sucessivamente. Quando o grau de saturação do líquido atinge o estágio onde as quantidades de íons de alumínio e de silício forem próximas a proporção estequiométrica da mulita, ocorre a nucleação da fase. Sendo assim, há uma temperatura onde o valor de x equivale à composição da mulita (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010; MAGLIANO, 2010) e é nessa temperatura que a mulitização do sistema ocorre com maior intensidade.

2.9 Processos de obtenção da mulita

Numerosas técnicas de síntese de mulita foram descritas na literatura desde sua ocorrência natural de alumino-silicato ou através de precursores sintéticos. A mulita natural ocorre muito raramente devido às suas condições de formação, alta temperatura e baixa pressão. Portanto, nas últimas décadas, muitos pesquisadores buscam sintetizá-la, principalmente através da mistura de Al₂O₃ e SiO₂, ou extraí-la de minerais que contêm Al₂O₃ e SiO₂ em suas composições. A composição, pureza dos reagentes, os processos de síntese utilizados sugerem as propriedades de todos os materiais cerâmicos. Portanto, a escolha de um determinado processo de síntese de mulita é um passo fundamental para se obter mulita com propriedades e aplicações desejadas como refratários.

2.9.1 Mulita obtida através da técnica Sol-Gel

A técnica sol-gel para obtenção de mulita permite que se obtenha material bastante denso, se comparado com a técnica convencional do pó. A maior vantagem dessa técnica é a baixa temperatura requerida para densificação e a possibilidade de produzir materiais de alta pureza (KLEEBE et al., 2001). Os precursores sol-gel para produzir mulita são geralmente divididos entre 2 categorias gerais: a) gel monofásico; b) gel difásico (KLEEBE et al., 2001).

O sistema de gel monofásico tem uma mistura de íons Al e Si em escala molecular e apresenta uma rápida cristalização através de uma forte reação exotérmica, à temperatura um
pouco abaixo de 1000°C, apresenta uma reação de nucleação controlada e uma energia de ativação de aproximadamente 300 KJ/mol (KLEEBE et al., 2001). O sistema de gel difásico apresenta uma segregação de precursores ricos em Al e Si numa escala bastante fina (aproximadamente 2-100nm) e revela uma fraca reação exotérmica em torno de 1150- 1350°C (KLEEBE et al., 2001; BAGWELL; MESSING, 1995).

2.9.2 Mulita obtida por eletrofusão

O termo mulita eletrofundida está relacionado com mulitas obtidas a partir da fusão das matérias prima em um forno elétrico em temperatura acima de 2000°C, seguido da cristalização da mulita durante o resfriamento do fundido. As matérias primas para a obtenção da mulita fundida são alumina, areia de quartzo, cristais de rochas e sílica fundida. Para mulitas fundidas de baixa qualidade, bauxita ou misturas de alumina e caulinita também podem ser utilizadas (ANGGONO, 2005).

Através deste método é possível a obtenção de mulita de alta pureza e alta densidade. A taxa de resfriamento utilizada e a relação de peso Al_2O_3/SiO_2 definem a microestrutura formada, de forma que relações médias formam grãos aciculares, enquanto que relações baixas não provocam a formação de mulita e em relações altas há a formação de grãos arredondados. Para relações Al_2O_3/SiO_2 extremamente altas ocorre à precipitação de fase α - Al_2O_3 em uma matriz de mulita (MAGLIANO, 2010).

2.9.3 Mulita obtida através da sinterização reativa de alumina e sílica

A obtenção de mulita por sinterização reativa é um processo convencional que consiste na mistura de matérias-primas, tais como: óxidos, hidróxidos, sais e silicatos seguido de conformação e sinterização. A mulitização ocorre através de reações no estado sólido ou pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio através da fase líquida transiente do material precursor. Entre a temperatura de 1600 e 1700°C, ocorre a mulitização intensiva. Para diminuir a temperatura de mulitização, são necessários sistemas com misturas atômicas da alumina e sílica. A temperatura ideal de sinterização pode variar, sendo que em temperatura inferiores, não ocorre a densificação completa do material e em temperatura muito elevadas, ocorre o crescimento secundário de grão, prejudicando as propriedades do corpo sinterizado (ATISIVAN; BOSE; BANDYOPADHYAY, 2001; HERCULANO, 2007; SCHNEIDER; OKADA, 1994).

Devido à baixa taxa de difusão do sistema alumina sílica, a mulita não é um composto facilmente sinterizável, de forma que a energia de ativação para a densificação apresenta valores muito elevados. Uma alta densificação somente pode ser alcançada em temperaturas bastante elevadas (>1700°C), devido à lentidão da difusão dos íons Al³⁺ e Si⁴⁺. A utilização de pós finos, com grande área superficial e distribuição granulométrica adequada, é uma maneira de aumentar a reatividade e melhorar o comportamento da sinterização.

A sinterização da mulita pode ser dividida em três estágios diferentes, sendo que cada um deles ocorre em uma dada temperatura e é acompanhado de mudanças geométricas dos pós compactados durante a etapa de densificação. A etapa intermediária pode ser considerada a mais importante, pois é quando ocorre o crescimento de grão, acompanhado da formação de poros fechados e isolados.

De acordo com a quantidade de alumina presente nos materiais precursores, pode-se prever as características dos produtos formados e o desenvolvimento do processo de sinterização. Composições contendo entre 60 e 65% em peso de alumina, produzem alta densificação, devido a grande quantidade de fase líquida presente na temperatura de sinterização. Para composições entre 71,8 e 74% em peso de alumina, produtos com altas densificação, porem, baixa velocidade de sinterização são alcançados. Composições com percentual \geq 75% em peso de alumina formam produtos com baixa densificação e baixa velocidade de sinterização, devido à ausência de fase líquida. A taxa de sinterização também é dependente da distribuição homogênea e uniforme de partículas finas de pós compactados (HERCULANO, 2007).

Estudos baseados na sinterização com a temperatura variando entre 1650°C e 1800°C levaram à conclusão de que a presença de uma fase vítrea nos contornos de grãos, macroporos e grandes grãos secundários em cerâmicas sinterizadas de mulita fundida a altas temperaturas podem afetar negativamente as propriedades mecânicas, sendo a fase vítrea a responsável pela deformação por fluência em alta temperatura. Os macroporos e grãos largos de mulita podem atuar como defeitos de nucleação (SCHNEIDER; OKADA, 1994).

As taxas de sinterização são controladas, principalmente, pela presença e ausência de filmes líquidos que envolvem grãos individuais de mulita (KANKA; SCHNEIDER, 1994). Quando a mulita é produzida pela reação entre alumina e sílica por sinterização acima de 1650°C, a nucleação e crescimento de cristais de mulita ocorrem como um produto de reação interfacial entre esses constituintes. Neste caso, a taxa de crescimento é controlada por difusão

de íons Al⁺³ e íons Si⁺⁴ através da camada de mulita. Por isso a mulitização fica mais lenta com o tempo e a eliminação da fase líquida siliciosa se torna mais difícil com o crescimento do grão (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991).

A densidade alcançada no processo de sinterização depende do tamanho e empacotamento dos aglomerados de pós, e a taxa de densificação pode ser aumentada com o aumento no tempo de moagem dos pós. A taxa de sinterização é dependente de uma distribuição homogênea e uniforme de partículas finas de pós compactados. O outro fator que influencia de maneira bastante determinante na taxa de densificação e no desenvolvimento microestrutural de mulita obtida pela compactação de pós, é a atmosfera de sinterização. Portanto, sob baixa pressão parcial de oxigênio ocorre um aumento na densidade de defeitos. Isto afeta diretamente a difusão ao longo dos contornos de grãos, que é uma região de alta densidade de defeitos (SCHNEIDER; OKADA, 1994; ZHAO et al., 2003). Um dos fatores que afetam a microestrutura da mulita formada é a pressão. Exemplo disso são as amostras prensadas isostaticamente e aquecidas à baixa pressão, que produzem cerâmica de mulita fundida sinterizada, com microestrutura homogênea sem qualquer porosidade intergranular (SCHNEIDER; OKADA, 1994).

Johnson e Pask (1982) estudaram os efeitos do tempo e da temperatura sobre os corpos cerâmicos produzidos por sinterização a 1650°C e 1700°C, usando pós de alumina- α e sílica (quartzo). Nesse processo de síntese de mulita, observaram o aparecimento de um líquido alumino-silicoso que, sob resfriamento suficientemente rápido, se solidifica e forma uma fase vítrea. A mulita se forma sobre as superfícies dos grãos de alumina e cresce por interdifusão de íons Al⁺³ e Si⁺⁴. A taxa de crescimento é afetada pela taxa de difusão dos íons no líquido, que é afetada pela viscosidade do mesmo. Essa viscosidade depende da temperatura e da composição do líquido (presença de impurezas). Esses autores verificaram que, a temperatura de sinterização de 1650°C, o crescimento dos grãos é mais rápido entre 8 e 24 horas de sinterização, enquanto a 1700°C, os grãos apresentaram um crescimento mais rápido antes das 8 horas de sinterização, mantendo-se com tamanho aproximadamente fixos após as 8h de sinterização.

O comportamento de sinterização de pós contendo mulita foi estudado ao longo de um intervalo de composições químicas (razão Al₂O₃/SiO₂). Tem sido relatado que, os parâmetros de rede observados para amostras de mulita são significativamente influenciadas por pequenas alterações de composição e condições térmicas diferentes, tais como temperatura de sinterização e velocidade de aquecimento. A variação de parâmetros de rede pode ser devido à

desordem entre íons de Al e Si a altas temperaturas. Medidas de densificação foram feitas para ambos os sistemas contendo fases nos estados sólido e líquido. Observou-se que pequenas quantidades de fase líquida têm um efeito significativo sobre a taxa de densificação. Além disso, a porosidade leva à baixa resistência mecânica, mas por outro lado, melhora a resistência ao choque térmico (AKSEL, 2003).

A mesma cinética de difusão lenta que dificulta o processo de sinterização da mulita, causa sua excelente estabilidade microestrutural em altas temperaturas. A fase vítrea no contorno de grão tem efeito crítico nas suas propriedades, podendo ocorrer um rápido amolecimento da fase e o surgimento de microtrincas se a temperatura for elevada. No caso da mulita, geralmente a fase vítrea é mínima e, se houver, os danos causados por este efeito são minimizados. Dessa forma, a resistência à flexão da mulita pode variar, podendo ser parcialmente explicada em termos da densidade alcançada, da morfologia dos grãos formados e da presença de fase cristalina e vítrea adicional (ANGGONO, 2005).

2.10 Processo de sinterização

Na operação de queima, conhecida também por sinterização, os produtos adquirem suas propriedades finais, sendo de fundamental importância na fabricação dos produtos cerâmicos. Da eficiência desta etapa depende o desenvolvimento das propriedades finais destes produtos, as quais incluem seu brilho, cor, porosidade, estabilidade dimensional, resistência à flexão, a altas temperaturas, à água, ao ataque de agentes químicos, e outros (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CERÂMICA, 2004; GERMAN, 2009).

É imprescindível, o projeto e a instalação correta dos fornos, a fim de garantir uma combustão eficiente. Em função do tipo de produto, o ciclo de queima pode variar de alguns minutos até vários dias. Durante esse tratamento ocorre uma série de transformações em função dos componentes da massa, tais como: perda de massa, desenvolvimento de novas fases cristalinas, formação de fase vítrea e a soldagem dos grãos. Desta forma, em função do tratamento térmico e das características das diferentes matérias-primas, são obtidos produtos para as diversas aplicações. As reações provocadas nas várias etapas do ciclo de queima constituem a base das seguintes conversões físicas e químicas, desenvolvidas através das temperaturas que as amostras são submetidas (GERMAN, 1992).

A sinterização é um processo de consolidação a altas temperaturas, que indica que as partículas uniram-se em um agregado, ocorrendo um aumento na resistência mecânica e que implica geralmente em retração e densificação. No processo de sinterização ocorre a

densificação máxima do corpo cerâmico e também são obtidas as fases e a microestrutura final. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de massa baseados em processos difusionais atômicos ativados termicamente e que ocorrem abaixo do ponto de fusão. Esse transporte de massa leva o sistema à densificação e à retração volumétrica, preenchendo a região de contato interpartículas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960). A manutenção das características do pó nas cerâmicas pode se tornar um processo crítico devido à tendência inevitável do aumento do tamanho do grão na densificação, adicionado à necessidade da eliminação de poros para a obtenção de um corpo uniformemente denso e sólido (REED, 1995).

Os processos cerâmicos a altas temperaturas são, em geral, controlados por propriedades do compactado a verde (composição, densidade, porosidade, homogeneidade, tamanho e forma das partículas) e pelos parâmetros de sinterização (atmosfera, pressão e temperatura, incluindo taxas de aquecimento e resfriamento) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; SCHNEIDER, 1991; OLIVEIRA, 1995; SILVA; ALVES JUNIOR, 1998). Entretanto alguns produtos sinterizados podem ser menos densos do que a verde, é o caso dos refratários porosos ou filtros. Segundo Silva e Alves Junior (1998), durante o processo de sinterização, praticamente toda a porosidade da estrutura será fechada. Para isso, certas quantidades do material devem ser deslocadas para preencher os espaços vazios dos poros. É justamente o processo como esse material será deslocado durante a sinterização que indica o tipo de sinterização. Deste ponto de vista, a cinética de sinterização difere muito quando existe ou não uma fase líquida presente na estrutura.

De forma geral, divide-se o processo de sinterização em dois tipos básicos: a sinterização com fase sólida e a sinterização com fase líquida. Todas as variações de cinética de sinterização encontradas ao se sinterizar materiais específicos podem ser, de um modo geral, enquadradas dentro destas duas classes básicas.

Porém, Kwon (1991); Lee et al. (1996) e Reed (1995b) classificam detalhadamente quatro tipos de sinterização:

- Sinterização com Fase Solida (SSS Solid State Sintering),
- Sinterização com Fase Liquida (LPS Liquid Phase Sintering),
- Sinterização Vitrea Viscosa (VGS Viscous Glass Sintering), e
- Sinterização Viscosa Composta (VCS Viscous Composite Sintering).
- A Sinterização com fase sólida (SSS) caracteriza-se por constituir-se somente de

partículas sólidas e poros. Exemplos: $Al_2O_3 + 0.5$ % MgO e $ZrO_2 + 3$ % Y_2O3 .

A sinterização com fase liquida (LPS) possui os três componentes, partículas sólidas, fase líquida e poros, mas concentra-se na parte solida, ou seja, a parte líquida não passa de 20 %. Exemplo: SiC + (5 a 10 %) Y_2O_3 .

A sinterização vítrea viscosa ou de escoamento viscoso (VGS) deve apresentar somente a fase liquida (vidro fundido) e porosidade. Exemplo: esmaltes cerâmicos.

A sinterização viscosa composta ou vitrificação (VCS) e aquela em que os conteúdos de liquido são maiores que a sinterização com fase liquida (fase liquida maior que 20 %). Exemplo: cerâmica branca (porcelana).

2.10.1 Sinterização por Fase Sólida

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960; REED, 1995) (Figura 2.14):

a) <u>estágio inicial</u>: Este estágio é caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e crescimento de "pescoços", até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Como conseqüência, há diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas.

b) <u>estágio intermediário</u>: Este estágio é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados Há o alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. A porosidade aberta praticamente desaparece.

c) estágio final: É caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.



Figura 2.14 - Estágios da sinterização por fase sólida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960)

A Figura 2.15 mostra esquematicamente, a variação da porosidade de quatro partículas esféricas, durante o processo de sinterização no estado sólido, em cada um dos três estágios.



Figura 2.15 - Variação da porosidade e conseqüente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido (BOCH; NIEPCE, 2006)

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com



consequente diminuição da área superficial total, conforme mostrado na Figura 2.16.

Figura 2.16 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida (BOCH; NIEPCE, 2006)

Os mecanismos de transporte de massa de partículas esféricas cristalinas durante a SFS são apresentados na Tabela 2.5 e Figura 2.17. Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço. No mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na interseção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Isto somente seria possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão através do contorno de grão ocorre em dois estágios consecutivos: difusão de material através do contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume (rede cristalina)	Superficie	Pescoço
3	Evaporação-Condensação	Superficie	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço
5 6	Difusão pelo volume Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoç Pescoç

Tabela 2.5 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço na sinterização via fase sólida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960)



Figura 2.14 - Caminhos da difusão durante a sinterização por fase sólida. A numeração refere-se à Tabela II (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960)

2.10.2 Sinterização por Fase Líquida

A sinterização na presença de uma fase líquida é a que permite com mais facilidade a obtenção de um produto de alta densidade. Ainda que o processo de sinterização sob este aspecto seja mais eficiente, a presença de uma segunda fase vítrea pode causar uma severa degradação da resistência mecânica a altas temperaturas, já que a tendência dessa fase de se deformar pode se manifestar. Segundo (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976), a sinterização com presença de fase vítrea pode ser dividida em três estágios (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KINGERY, 1960):

 a) <u>Primeiro estágio</u>: fluxo líquido e rearranjo de partículas ocorrem no instante em que pontes de fase líquida são formadas entre as partículas. Estas podem ser atraídas ou repelidas pelo líquido. O rearranjo de partículas ocorre enquanto pescoços assimétricos são formados e novos contatos são criados;

b) <u>Segundo estágio</u>: pode ocorrer a dissolução da fase sólida, quando a fase reage com as partículas sólidas, levando à desintegração ou alto encolhimento do rearranjo. Normalmente, ocorre o crescimento de grão, dependendo da maneira como o grão se acomoda. Pequenas partículas são dissolvidas e reprecipitadas, de modo não uniforme, como grandes grãos, se o espaço permitir. Se a fase líquida não dissolver quantidades substanciais de partículas sólidas, o rearranjo cessa quando as partículas formarem uma consistente malha;

c) <u>Terceiro estágio</u>: se o equilíbrio químico for alcançado, começa o estágio final. No caso das partículas formarem um esqueleto resistente de fase sólida, uma densificação suplementar pode ser obtida por sinterização no estado sólido. O crescimento dos grãos dentro

de uma fase líquida resulta no aumento do tamanho médio das partículas proporcional à raiz quadrada do tempo de sinterização (Figura 2.18)



Figura 2.18 - Modelo de retração pelo rearranjo de duas partículas adequadas para dissolução de partículas menores e reprecipitação de grandes partículas (REED, 1995)

2.10.3 Sinterização da Mulita

As características dos pós, a razão de Al₂O₃/SiO₂ dos materiais precursores e as condições do tratamento térmico são fatores que influenciam o processo de sinterização da mulita. A obtenção convencional da mulita por sinterização consiste na mistura e aquecimento de matérias-primas como óxidos, hidróxidos, sais e silicatos. A formação de mulita ocorre por meio de reações sólido-sólido ou de fase líquida transiente dos materiais de partida, pela interdifusão de átomos de alumínio, silício e oxigênio. A formação de mulita intensiva ocorre em uma faixa de temperatura entre 1600°C e 1700°C. (ANGGONO, 2005; KANKA; SCHNEIDER, 1994; FLINN et al., 2000).

Segundo Kanka e Schneider (1994), a dificuldade em produzir uma peça cerâmica em "mulita" por sinterização está em encontrar a melhor temperatura de sinterização, pois em temperaturas baixas não se alcança uma densificação satisfatória e em temperaturas muito elevadas ocorre um crescimento de grãos, que influência de maneira desfavorável as propriedades dos materiais. Isso ocorre porque o pó de mulita cristalina não é um composto sintetizável facilmente, devido a baixa taxa de difusão dos íons Al⁺³ e Si⁺⁴. A energia de ativação para a densificação apresenta valores muito elevados, como o valor de cerca de 702 kJmol⁻¹ para íons Si⁴⁺.

As taxas de sinterização são controladas, principalmente, pela presença ou ausência de filmes líquidos que envolvem grãos individuais de mulita. Quando a mulita é produzida pela reação entre alumina e sílica por sinterização acima de 1650°C, a nucleação e crescimento de cristais de mulita ocorrem como um produto de reação interfacial entre esses constituintes.

Neste caso, a taxa de crescimento é controlada por difusão de íons Al⁺³ e Si⁺⁴ através da camada de mulita. Por isso a formação de mulita fica mais vagarosa com o tempo e a eliminação da fase liquida siliciosa se torna mais difícil com o crescimento do grão (AKSAY et al., 1991).

Estudos baseados na sinterização com a temperatura variando entre 1650°C e 1800°C levaram a conclusão de que a presença de uma fase vítrea nos contornos de grãos, macroporos e grandes grãos em cerâmicas sinterizadas de mulita podem afetar negativamente as propriedades mecânicas, sendo a fase vítrea a responsável pela deformação por fluência em alta temperatura. Os macroporos e grandes grãos de mulita podem atuar como nucleação de defeitos ou trincas (KANKA; SCHNEIDER 1994; GHATE; DP; SPRIGGS, 1973).

As características dos produtos e o desenvolvimento do processo de sinterização podem ser previstos de acordo com a percentagem em massa de alumina presente nos materiais precursores. Assim, para composições em massa de Al₂O₃:

• Entre 60 e 65 % - têm-se produtos de sinterização com alta densidade, devido a presença de grande quantidade de fase líquida na temperatura de sinterização.

• Entre 71,8 e 74 % - têm-se produtos de sinterização com alta densidade, mas baixa velocidade de sinterização, devido a menor quantidade de fase líquida presente na temperatura de sinterização.

• Iguais ou maiores que 75 % - têm-se produtos de sinterização com baixa densidade e o processo de sinterização se desenvolve com baixa velocidade, devido a reduzida quantidade de fase líquida.

A densidade alcançada no processo de sinterização depende do tamanho e empacotamento dos pós e a taxa de densificação pode ser aumentada com o uso de pós finos, com grande área superficial. Altas taxas de sinterização são dependentes de uma distribuição homogênea e uniforme de partículas finas dos pós. A atmosfera de sinterização e a pressão também influenciam de maneira determinante a taxa de densificação e o desenvolvimento microestrutural da mulita. Sob baixa pressão parcial de oxigênio, as taxas de sinterização são altas, uma vez que com menor pressão parcial de oxigênio ocorre um aumento na densidade de defeitos. Isto afeta diretamente a difusão ao longo dos contornos de grãos, que e uma região de alta densidade de defeitos. Amostras prensadas isostaticamente e aquecidas a baixa pressão produzem cerâmica de mulita sinterizada, com microestrutura homogênea sem qualquer porosidade intergranular (KANKA; SCHNEIDER, 1994).

2.10.4 Influência do tamanho das partículas na sinterização da Mulita

Baseando-se na composição química e microestrutura, (AKSAF; PASK, 1975), fizeram a diferenciação entre mulita estável que cresce por interdifusão química e a mulita metaestável que cresce via precipitação a partir da fusão e resfriamento. O principal fator determinante da reação no estado sólido que ocorre dentro das composições de equilíbrio do sistema alumina-sílica a elevadas temperaturas, está na presença ou ausência de alumina- α como material precursor de alumina. As partículas de alumina-a reagem com a sílica na interfaces para formar mulita, em temperaturas abaixo de 1828°C por interdifusão dos cátions através da camada de mulita formada. Esse processo é lento, devido ao caráter parcialmente covalente das ligações de alumina- α , que requer grande quantidade de energia para a sua dissociação. Pode-se considerar, também, que a sílica, sendo um composto predominantemente covalente, afeta a cinética de reação para formar mulita. Este efeito pode ser minimizado em misturas de pós pela redução do tamanho das partículas dos pós de alumina-a e consequente o aumento da área interfacial, otimizando o processo cinético (AKSAY; PASK, 1975). Portanto, o tamanho de partícula dos pós empregados no processo de síntese de mulita por compactação e sinterização de mistura de pós de alumina e sílica, interfere de maneira decisiva no processo de mulitização. (KLEEBE et al., 2001), em seus estudos, utilizando mistura de pós de alumina e sílica na proporção de 79% de alumina e 21% de sílica, produziram mulita estequiométrica 3:2 e constataram esta dependência. Os pós utilizados apresentaram tamanhos de partículas diferentes e foram divididos em dois sistemas:

 Partículas finas: constituído de esferas de sílica amorfa com d=500nm e alumina-α com tamanhos de partículas de 300nm;

- Partículas grossas: constituído de esferas de sílica amorfa e alumina- α com d=2 μ m (2000nm).

Pós com partículas muito pequenas sinterizam mais rapidamente do que aquelas maiores (mais grosseiras), visto que a energia de superfície destas é muito alta e produz uma força motriz muito grande para sinterização. Já a forma da partícula é importante porque é relacionada com as mudanças na área de superfície, ou seja, se há uma diminuição na esfericidade e aumento na rugosidade da partícula, por exemplo, há um benefício na sinterização (NOGUEIRA, 1992; LIU, 1997) em estudo sobre a influência da distribuição do tamanho de partícula nas densidades a verde e sinterizada em blendas de alumina e cera mostrou que um aumento na fração volumétrica de sólidos até 65% em volume aumenta ambas as densidades.

A análise realizada por (KLEEBE et al., 2001) foi feita numa faixa de temperatura de 1400 a 1700°C, podendo ser descrita em função do tratamento térmico

-1400°C: ocorre a coalescência das esferas de sílica amorfa. A densificação neste estágio inicial de sinterização se desenvolve via mecanismo de sinterização por fluxo transiente viscoso, descrito por (SACKS et al., 1997). Este tipo de sinterização se caracteriza pelo início da fusão da fase siliciosa amorfa, rearranjamento das partículas e densificação via fluxo viscoso da sílica.

- 1500°C: apenas a alumina- α (coríndon), como fase cristalina, é detectada indicando que a sílica ainda se encontra no estado amorfo.

- 1500°C, 0,5 h: ocorre a cristalização da sílica amorfa, ou seja, a transformação da sílica amorfa em cristobalita.

-1500°C, 4 h: ocorre a mulitização e conversão completa de mulita 3:2. Sua microestrutura é composta por partículas de alumina imersa em cristais largos de mulita. Poucos poros contendo fase vítrea residual, adjacentes aos cristais de mulita, aparecem. A mulita prossegue o seu crescimento via interdifusão de alumina-silica, correspondendo ao segundo estágio de mulitização.

-1600°C: mulita e alumina residual são as únicas duas fases cristalinas detectadas. O tamanho de partícula de alumina presente durante este estágio é reduzido, como consequência do processo de interdifusão.

- 1700°C, 0,5 h: intensa progressão do processo de mulitização. Traços de alumina residual foram detectados em alta temperatura. Durante este processo o diâmetro do cristal de mulita é aumentado devido ao aumento da taxa de interdifusão. Nesse processo final obtevese uma microestrutura de granulometria fina, com tamanho de grãos de mulita de 2 a 5 μm.

A rápida dissolução de alumina na fase siliciosa favorece a nucleação e crescimento homogêneo da mulita dentro da fase vítrea residual (primeiro estágio), seguida por crescimento contínuo dos grãos de mulita, via interdifusão de alumina-sílica (segundo estágio) (Figura 2.19).



Figura 2.19 - Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas finas (nucleação homogênea) (KLEEBE et al., 2001)

Conclui-se que o mecanismo de conversão de mulita, que ocorre no sistema de partículas finas, segue o diagrama de fases estável do sistema Al₂O₃-SiO₂ proposto por (AKSAF; PASK, 1975; KLEEBE et al., 2001).

A análise foi feita na mesma faixa de temperatura do sistema de partículas finas (1400-1700°C), sendo descrita em função do tratamento térmico (KLEEBE et al., 2001).

- T< 1400°C: a única fase cristalina detectável é a alumina-α. Portanto, a sílica ainda permanece amorfa e a densificação ocorre via fluxo viscoso transiente.

- 1400°C, 0,5 h: ocorre a cristalização da sílica, ou seja, a formação de cristobalita. Pode-se perceber que a cristobalita se formou a uma temperatura mais baixa se comparado com sua formação no sistema de grãos finos. Esferas de sílica apresentam pequena coalescência, formam semi-esferas nas partículas de alumina, contendo pequenas frações de Al.

- 1500°C, 0,5 h: a microestrutura é composta de semi-esferas de sílica que, por sua vez, são compostas por um revestimento de cristobalita e por uma fase vítrea contendo Al.

- 1500°C, 1 h: desenvolve-se uma segunda fase vítrea rica em Al nos contornos de fase Al_2O_3 /cristobalita, formando um filme fino (20-30 nm de espessura).

-1500°C, 4 h: ocorre a mulitização, porém em menor proporção. O início da mulitização nos dois sistemas ocorre na mesma temperatura, mas em diferentes taxas. Aparecem cristais de mulita sobre as partículas de alumina. Esses cristais de mulita são revestidos por uma fase vítrea transiente rica em Al.

-1600°C, 0,5 h: nessa temperatura a cristobalita ainda permanece, em contraste com o

sistema de partículas finas.

- 1700°C: ocorre a completa mulitização. Traços de coríndon ainda são detectados acima da temperatura de sinterização.

Nesse sistema, a alumina, primeiro se dissocia em uma fase vítrea siliciosa seguida pela nucleação da cristobalita. A fase vítrea rica em Al ao longo da fase de contorno Al₂O₃/cristobalita transforma em mulita (1500°C, 4h) (Figura 2.20).



Figura 2.20 - Difratogramas e sequência esquemática do mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas (nucleação heterogênea) (KLEEBE et al., 2001)

Portanto, pode-se concluir que o mecanismo de conversão do sistema de partículas grossas segue a fase metaestável do diagrama de fase do sistema Al₂O₃-SiO₂, proposto por (AKSAF; PASK, 1975).

A influência da moagem na sinterização da mulita também foi estudada por Kong e colaboradores (2004) em pós de alumina e quartzo com e sem moagem de alta energia por 5h, com relação molar de 75:25. Os grupos foram compactados em forma de cilindros de 10 mm de diâmetro, a uma pressão de 50 MPa, sendo sinterizados a temperaturas de 1100 a 1500°C por 4 h.

Para o grupo não-moído (Figura 2.21a), a 1100°C a amostra consiste basicamente nos óxidos precursores e só uma fração de quartzo se transforma em cristobalita. A 1200°C, mais cristobalita é formada e apenas em 1300°C se observa a presença de mulita, bem como de quartzo remanescente. A 1500°C, a formação de mulita não é completa, pois alumina e cristobalita ainda estão presentes. Em contraste, para o grupo moído (Figura 2.21b), a mulita se forma a 1100°C e a formação de mulita e quase completa a 1300°C. O comportamento do

aumento da formação de mulita pode ser explicado pelo mecanismo de sementes. Os cristais de mulita formados a baixa temperatura servem de sementes reduzindo a temperatura de formação de mulita. Com a utilização do pó moído, tanto a transformação do quartzo em cristobalita como a formação de mulita, acontecem a temperaturas mais baixas. A microestrutura das amostras de precursores não moídos revelou a presença de grãos equiaxiais, enquanto a de precursores moídos resultou em grãos anisotrópicos (KONG et al., 2004).



Figura 2.21 - Difratogramas da mistura de alumina e quartzo (a) não moída e (b) moída, sinterizada a diferentes temperaturas (KONG et al., 2004).

Os conhecimentos sobre empacotamento de partículas têm sido utilizados em diversos tipos de processamento cerâmico, uma vez que proporcionam importantes propriedades aos compactos. Distribuições de tamanhos de partículas que favorecem a obtenção de compactos densos apresentam algumas vantagens em relação a estruturas com menor grau de empacotamento, como menor retração durante a queima e melhor sinterização (ORTEGA et al., 1997).

Segundo Pandofelli (2000), o primeiro fator que afeta o empacotamento de partículas é a existência de diversas distribuições granulométricas alterando a condição de dispersão inicial. Com isso, podem-se obter sistemas com fatores de empacotamento elevados – próximos de 100%, até misturas onde esse fator se aproxima do nível das monodispersões:

- A morfologia das partículas altera a condição de empacotamento. Quanto menos esférica for a partícula, menor será a densidade de empacotamento de uma distribuição que a contenha; o formato geométrico irregular impede o contato;

- A porosidade interna das partículas também altera a densidade de um material. As partículas podem ser totalmente densas, com porosidade interna fechada ou com porosidade aberta;

- Uma distribuição de tamanhos de partículas ampla permite o preenchimento dos vazios existentes entre as partículas. Empacotamentos com menor porosidade podem ser obtidos se os vazios existentes entre as partículas de uma dispersão forem preenchidos por partículas menores que os mesmos, de forma que os vazios maiores sejam preenchidos com partículas menores, cujos vazios serão novamente preenchidos com partículas ainda menores e assim sucessivamente. Porém, caso sejam introduzidas partículas maiores que os vazios existentes, essas promoverão o surgimento de novos vazios, levando a um aumento na porosidade e redução da eficiência do empacotamento (PANDOFELLI et al., 2000).

2.11 Aplicações da Mulita

As aplicações da mulita como cerâmica para aplicações estruturais eletrônicas e ópticas tiveram seu inicio na metade do século XX. Algumas aplicações da mulita ou de compósitos de mulita consistem na fabricação de tijolos ou de isolantes constituídos por compósitos de mulita e alumina (Figura 2.22), além de peças resistentes a temperaturas superiores a 1600°C (Figura 2.23) (OSAWA, 2004).



Figura 2.22 - Isolantes produzidos pela MENPHIS Engenharia Térmica de São Paulo



Figura 2.23 - Peças de mulita da família Multerm composta de refratários à base de mulita eletrofundida, resistentes a temperaturas superiores a 1600°C produzidas pelo grupo Combustol & Metalpó de São Paulo.

Peças densas à base de mulita têm sido utilizadas em cerâmicas avançadas, louças, porcelanas, cerâmicas de engenharia, refratários, fornos, materiais resistentes a fluência, substratos para conversores catalíticos e dispositivos eletrônicos. (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). A Figura 2.24 mostra um exemplo de aplicação técnica da mulita, um tijolo refratário de mulita fundida.



Figura 2.24 - Tijolo refratário de mulita fundida frequentemente utilizado em tanques de preparo e fundição de vidro (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008)

A presença de mulita em porcelanas é extensivamente destacada na literatura, e sua importância na área é inegável (LEE; IQBAL, 2001; SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008; LEE et al., 2008; CARBAJAL et al., 2007). A Figura 2.25a mostra uma correia transportadora baseada em mulita sinterizada para fornos de recozimento contínuo. Na Figura 2.25b observa-se uma mulita translúcida, para janelas de fornos (SCHNEIDER; SCHREUER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). É considerado que a resistência mecânica de porcelanas se deve pela presença de agulhas de mulita entrelaçadas (Figura 2.26). Novos estudos

apontam, contudo, que além deste mecanismo de aumento de resistência, as porcelanas são reforçadas pela presença de tensões internas inerentes às transformações de fase, reações químicas e tensões térmicas geradas durante a sinterização (LEE; IQBAL, 2001).



Figura 2.25 - (a) Correia transportadora (b) Mulita translúcida (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008)



Figura 2.26 - Estrutura típica da porcelana comercial: A- alumina; Q – quartzo; R – fase vítrea; P – mulita primária; S – mulita secundária (LEE et al., 2008)

A mulita e peças à base de mulita podem ser apresentadas de diversas maneiras, dependendo da aplicação da peça. São fabricadas desde estruturas policristalinas, em união com outros constituintes em peças polifásicas, ou mesmo na forma monocristalina (Figura 2.27) (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008). Os compósitos de mulita incluem compósitos com matriz de mulita e/ou fibras de mulita. O principal objetivo da pesquisa e desenvolvimento no campo de compósitos de mulita é a redução da fragilidade inerente do sistema pelo aumento da tenacidade a fratura. Recentemente, os estudos estão focados no desenvolvimento de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras contínuas,

principalmente de alfa-alumina e mulita. Aplicações importantes desses compósitos são em componentes e estruturas para turbinas a gás (proteção térmica para câmaras de combustão, cones de exaustão), tubos de queima e escudos térmicos para veículos espaciais. Essas aplicações em altas temperaturas se devem aos valores elevados de resistência a fluência, resistência ao choque térmico e a estabilidade térmica intrínseca em ambientes que favoreçam a oxidação. A resistência da mulita policristalina, em altas temperaturas, é dependente da presença de fase vítrea em seus contornos de grãos (AKSAY; DABBS; SARIKAYA, 1991; BURNHAM, 1964; CAMERON, 1977; CHAUDHURI; PATRA; CHAKRABORTY, 1999; KANKA E SCHNEIDER, 1994; MONTANARO et al., 1997). A Figura 2.28 mostra alguns exemplos de aplicações de compósitos de matriz de mulita.



Figura 2.27 - Peças mulíticas de nível técnico (a) Mulita monocristalina (b) Microestruturas de mulitas completamente densificadas com diferentes composições de Al₂O₃ (acima: \approx 72% em massa, abaixo: \approx 78%), Atentar para a diferença de distribuição de mulita (região escura) e grãos de α - alumina (região clara).



Figura 2.28 - Exemplos de aplicações técnicas de compósitos de matriz de mulita: a) Componentes e estruturas de compósitos de matriz de mulita reforçados com fibras de mulita; b) Peças fabricadas com WHIPOX para aplicações em sistemas de combustão de turbinas (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008)

Muitos materiais metálicos e cerâmicos sofrem degradação quando expostos a ambientes oxidantes, redutores ou outros ambientes químicos agressivos em elevadas temperaturas. Um projeto prevendo um revestimento superficial adequado para estas condições pode ser uma solução para este problema. A mulita tem apresentado bons resultados quando aplicada como revestimento em estruturas cerâmicas para as mais variadas situações, como mostrado na Figura 2.29a e 2.29b (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008).



Figura 2.29 - a) Exemplo de aplicação técnica de revestimento de mulita em painel para veículos espaciais; b) Microestrutura de um plasma a vácuo de compósito C/C-Sic revestido com mulita (SCHNEIDER; SCHREUER; HILDMANN, 2008)

A mulita, quando formada *in situ* melhora as propriedades de resistência à fluência e resistência ao dano por choque térmico em concretos refratários (SKOOG; MOORE, 1988). Diversos estudos têm sido realizados no sentido de elucidar os fatores que afetam sua formação, tais como a presença de impurezas, tamanho e reatividade dos precursores, tratamentos térmicos, entre outros (MYHRE, 1994; SKOOG; MOORE, 1988). Um aspecto de interesse tecnológico é a obtenção de mulita em temperaturas inferiores às normalmente

observadas, por volta de aproximadamente 1400°C, pelo uso de precursores com partículas nanométricas, e, portanto mais reativas.

O amplo campo de aplicações da mulita é justificado por suas propriedades atrativas, que por sua vez são dependentes, principalmente, da microestrutura alcançada (tamanho de poros, uniformidade dos grãos e quantidade de material vítreo nos contornos de grãos) após um determinado método de síntese empregado (THIM, 1997; HERCULANO, 2007).

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterizações das Matérias-Primas e composições estudadas

A seleção das matérias-primas foi feita visando à preparação de estruturas cerâmicas para aplicação como isolante térmico, com o objetivo de combinar elevada porosidade com as melhores propriedades mecânicas possíveis, a partir de diferentes mecanismos de obtenção de mulita. Para a obtenção da mulita *in situ*, foram utilizados inicialmente a mulita eletrofundida (1^a rota), o quartzo micronizado (2^a rota), e a microssílica (3^a rota).

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas: a) Alumina alcinada (AC, A2G, Alcoa Alumínio, Brasil), b) Hidróxido de Alumínio (HA, Hydral 710, Almatis, Alemanha), c) Alumina Hidratável (AB300, Alphabond 300, Almatis, Alemanha), d) Quartzo (Elfusa, Brasil), e) Mulita Eletrofundida (ME, MUBS, Elfusa, Brasil), f) Sílica Amorfa (MS, Microsilica, Elkem, Noruega), g) Ligante orgânico (143, Poli(etileno glicol), Lamberti, Brasil), e h) Dispersante (FS20, BASF, Alemanha).

A composição química das matérias primas foi determinada por meio de Espectrômetria de Fluorescência de raios-x (EDX) Energia dispersiva, Marca Shimadzu, modelo EDX-720.

A densidade real das matérias primas foi medida utilizando a técnica de Picnometria de hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras previamente secas a 120°C por 24h. A densidade real corresponde a relação entre a massa e o volume ocupado por uma determinada massa de pó, incluindo a porosidade fechada (poros intragranulares). As densidades aparentes foram medidas para as amostras a verde e sinterizadas e empregadas como parâmetro de controle qualitativo.

A distribuição de tamanho de partícula (D50/D90) (tamanho médio, D50, e tamanho máximo, D90) foi realizada no equipamento DT-1202, Dispersion Technology INC. Utilizando-se suspensões aquosas (5% volume) preparadas em misturador mecânico (500 rpm, 30 minutos).

As composições foram preparadas para que o sistema final após a sinterização tivesse diferentes frações molares de SiO_2 e, consequentemente, de mulita. Para o cálculo das frações molares de sílica (FMS), utilizou-se a Equação G, a seguir:

$$FMS = (N_{SiO2})/(N_{SiO2} + N_{AC} + N_{HA}/2 + N_{AB300})$$
 (G)

onde N é o número de mols de cada componente do sistema.

As composições testadas de cada rota são descritas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 e cada composição está marcada no diagrama de fases da Figura 3.1. Onde,

SRF: Sistema Referência (Sistema apenas com Alumina e Hidróxido de Alumínio)

SMT: Sistema Mulita Eletrofundida

SQZ: Sistema Quartzo

SMS: Sistema Microssílica

Tabela 3.1 - Composições propostas para a 1ª rota.							
Identificação	FMS	AC (% vol)	HA (% vol)	AB300 (% vol)	Mulita Eletrofundida (% vol)	Microssílica (% vol)	Sólidos (% Vol)
0,0-SRF	0,0	45,00	45,00	10,00	0,00	0,00	50,00
0,25-SMT	0,25	0,0	45,00	10,00	45	0,0	50,00
0,4-SMT*	0,4	0,0	45,00	10,00	28	17,30	50,00
0,6-SMT	0,6	0,0	45,00	10,00	4,05	40,95	50,00

(*Composição para formação estequiométrica de 100% mulita)

Tabela 3.2 - Composições propostas para a 2ª rota.						
Identificação	FMS	AC	HA	AB300	Quartzo	Sólidos
		(% vol)				
0,0-SRF	0,0	45,00	45,00	10,00	0,00	50,00
0,2-SQZ	0,2	30,50	45,00	10,00	14,50	50,00
0,4-SQZ*	0,4	16,35	45,00	10,00	28,65	50,00
0,6-SQZ	0,6	2,35	45,00	10,00	42,65	50,00

(*Composição para formação estequiométrica de 100% mulita)

Tabela 3.3 - Composições propostas para a 3ª rota.						
Identificação	FMS	AC	HA	AB300	Microssílica	Sólidos
		(% vol)	(% vol)	(% vol)	(% vol)	(% Vol)
0,0-SRF	0,0	45,00	45,00	10,00	0,00	50,00
0,2-SMS	0,2	30,50	45,00	10,00	14,50	50,00
0,4-SMS*	0,4	16,35	45,00	10,00	28,65	50,00
0,6-SMS	0,6	2,35	45,00	10,00	42,65	50,00

(*Composição para formação estequiométrica de 100% mulita)



Figura 3.1 - Diagrama de Fases do sistema Al₂O₃-SiO₂ (Gerado pelo programa Fac Sage 6.3 <u>http://www.factsage.com/</u>) Onde: 0=0,0-SRF; 0.2 = 0.2-SMT; 0.2-SQZ e 0.2-SMS; 0.4 = 0.4-SMT; 0.4-SQZ e 0.4-SMS e 0.6 = 0.6-SMT; 0.6-SQZ e 0.6-SMS

3.2 Preparação da Mistura dos pós de Sílica e Alumina

A adição de microssílica em suspensões cerâmicas aquosas aumenta consideravelmente sua capacidade de fluir. Este comportamento pode ser explicado devido à forma esférica e estreita distribuição de tamanho das partículas de microssílica, que atuam como lubrificante, reduzindo as forças de atrito entre as partículas maiores e facilitando seu movimento. Além disso, devido à baixa densidade (~2,1 g.cm⁻³) e tamanho médio, estas partículas apresentam um comportamento hidrodinâmico semelhante à de um líquido, gerando uma redução aparente da carga sólida na formulação. A microssílica também melhora muito a eficiência no empacotamento de partículas após a secagem porque sua microestrutura é muito menor do que as matérias-primas empregadas nessa composição e pode preencher as menores falhas de empacotamento e poros e, assim, mantendo a porosidade e dando uma maior resistência ao material.

A preparação das amostras foi realizada de acordo com o fluxograma abaixo.



As composições apresentadas nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 (com 0,1 % massa de FS20 e sem ligante) foram misturadas em moinho de esferas (meios de moagem esferas de zircônia, 6 mm de diâmetro, razão de massa de esfera/pó de 1:3, jarro de polietileno e rotação de 60 rpm, por 2 horas), para promover uma ótima mistura e dispersão simultaneamente. Em seguida, à cada uma das suspensões, foi adicionado o ligante AB300. Esta suspensão foi misturada em agitador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha) em 500 rpm por 5 minutos, sendo então moldadas na forma de cilindros de 16 mm de diâmetro por 70 mm de altura, (Figura 3.2), para as medidas de porosidade e módulo elástico, 16 x 16 mm para o ensaio de compressão, de 6 mm de diâmetro por 20 mm de altura para os ensaios de dilatometria. Essas amostras, Figura 3.1, foram mantidas em atmosfera com elevada umidade por 24 h a 50°C \pm 1°C e, em seguida, em ambiente ventilado por 24 h a 50°C \pm 1°C e secas em estufa a 120°C \pm 1°C por 48h. Essas condições foram empregadas para maximizar o efeito ligante da alumina hidratável e reduzir os riscos de explosão por vapor pressurizado durante o primeiro aquecimento.



Figura 3.2 - a) Molde utilizado para moldagem das amostras e b) amostras secas em estufa

A sinterização foi realizada em forno, tipo mufla (INTI FE-1100, Brasil). O tratamento térmico das amostras foi realizado nas temperaturas de 1100, 1200, 1300, 1400, 1465 e 1500°C, conforme a Tabela 3.4. Após esse patamar, as amostras foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min.

Temperatura	Taxa de Aquecimento (°C/min)	Tempo de patamar (h)
Tambiente		
260°C	0,5	2
275°C	0,5	2
400°C	0,5	2
1100-1500°C	2,0	5
800°C	5,0	10 min
Tambiente	10	

3.3 Caracterização dos corpos cerâmicos verdes e sinterizados

3.3.1 Dilatometria

A importância de se conhecer as reações que ocorrem durante a sinterização, mesmo

que elas não afetem significativamente as dimensões da amostra cerâmica, está relacionada ao fato de que as propriedades do produto final são uma consequência das fases presentes e da sua microestrutura. As fases, por sua vez, dependem dessas reações. Dessa forma, se a curva de tratamento térmico for estabelecida somente levando-se em consideração os resultados dilatométricos, há grande probabilidade de que na saída do forno as peças estarão íntegras, mas não que necessariamente apresentarão as propriedades desejadas, pois as reações responsáveis pelo aparecimento das fases podem não ter ocorrido. Assim sendo, para o levantamento da curva de sinterização ideal para uma amostra com uma determinada composição, é conveniente que se conheça as reações que terão lugar durante a queima, as fases formadas como uma consequência dessas reações e as variações dimensionais provocadas pelas mesmas.

A dilatometria da amostra verde traz informações fundamentais no que se refere ao estabelecimento da curva de queima ideal, visando evitar o aparecimento de defeitos no produto final, entretanto é a composição da massa, que por sua vez afeta profundamente o comportamento dilatométrico, que deve ser ajustada para garantir a presença das fases e da microestrutura desejadas e consequentemente as características requeridas para o uso pretendido além de facilitar a própria operação de fabricação.

Os ensaios dilatométricos foram realizados para avaliar as variações dimensionais que ocorrem em uma amostra submetida a um ciclo térmico. O dilatômetro mede as variações de dimensões de uma amostra (usualmente o comprimento) quando submetida a uma variação de temperatura. Para a caracterização do comportamento dilatométrico durante a sinterização foi empregado um equipamento DIL 402C (NETZSCH, Alemanha). Amostras com dimensões, de 8 mm e 12 mm de altura foram aquecidas a uma taxa de 5°C/ min até 1500°C, visando encontrar as temperaturas características do processo para esta mistura, bem como avaliar o impacto da formação de mulita na densificação das amostras.

3.3.2 Porosidade Total Geométrica (PTG, %) e Módulo de Elasticidade (E)

Em aplicações de Engenharia, a porosidade é uma característica que determina a utilização apropriada de muitos materiais. A forma, o tamanho e o volume de poros que um material apresenta podem torná-lo útil ou não para uma determinada aplicação. O volume de poros total de um material pode ser determinado por meio da medida de densidade volumétrica, desde que se conheça a densidade do sólido e a geometria da amostra pela

imersão baseada em princípio de Archimedes. Esse método comumente utilizado na medida de porosidade de estruturas cerâmicas não foi utilizado neste trabalho. O motivo foi a elevada sensibilidade das amostras à presença de fluídos que fazia com que trincassem logo após à imersão.

A densidade real (ρ , g.cm⁻³) das amostras verdes e após tratamento térmico foi medida por meio da técnica de picnometria de Hélio (Ultrapycnometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras pulverizadas em almofariz de ágata (D₉₀ < 100 µm) para garantir a menor presença de poros possível.

Para as medidas da Densidade Aparente Geométrica (DAG; (g.cm⁻³)), utilizou-se a Equação H:

DAG = Massa Verde /
$$\pi^*((D_{médio verde}/10)^2/4^*(L_{médio verde}/10))$$
 (H)

onde $D_{médio verde}$ e $L_{médio verde}$ são os valores médios de três medidas do diâmetro e comprimento das amostras, respectivamente.

A Porosidade Total Geométrica (PTG, %), foi calculada utilizando a Equação I.

$$PTG = 100*(1-(DAG/Dens. Solido))$$
(I)

O módulo de elasticidade (E) é definido como a constante de proporcionalidade entre deformação elástica sofrida por um determinado material quando submetido a um esforço mecânico. Para determinação dos valores de módulo elástico das amostras verdes e sinterizadas, utilizou-se a técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATCP, Brasil), Figura 3.3, de acordo com a norma ASTM C 1198-91. Este método permite o cálculo do módulo elástico (E), o módulo de cisalhamento (G) e o coeficiente de Poisson (μ) a partir das dimensões e da densidade da barra e das frequências de ressonância obtidas pelo equipamento. As equações J, K e L mostram respectivamente o cálculo de E, G e μ . Na equação do cálculo do módulo elástico (E), fn corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) flexurais da barra. Para o cálculo do módulo de cisalhamento (G), fn corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) torcionais da barra.

$$E = \frac{\rho}{K_n} \left(\frac{2.l.fn}{n}\right)^2 \tag{J}$$

$$G = \rho \left(\frac{2.l.fn}{n}\right)^2 .R \tag{K}$$

$$\mu = \frac{E}{2.G} - 1 \tag{L}$$

Onde:

E = Módulo elástico (GPa)

G = Módulo de cisalhamento (GPa)

 μ = Coeficiente de Poisson

 ρ = Densidade da amostra (g/cm³)

I = Comprimento da amostra (cm)

Kn e R = Fatores de correção



Figura 3.3 - Equipamento de medida de módulos elásticos "Sonelastic" pelo método de excitação por impulso

O equipamento opera do seguinte modo: tem-se a amostra na forma de barra cilíndrica com razão de aspecto 4:1 apoiada transversalmente em uma espuma macia. Com o corpo de prova posicionado, um atuado mecânico transfere um impulso para a amostra que, por vibração, gera um sinal sonoro. Este sinal é capturado por um microfone posicionado acima do corpo. A partir do sinal sonoro, podem ser determinadas as frequências fundamentais de ressonância do corpo que, por sua vez, são utilizadas para obtenção do módulo de Young. Por se tratar de técnica não destrutiva, esse ensaio permite avaliar os efeitos da temperatura de sinterização e formação de mulita na porosidade e rigidez de uma mesma amostra.

3.3.3 Ensaio Mecânico de Compressão Uniaxial

Esse ensaio é realizado para avaliar o seu limite de resistência à compressão. Amostras verdes e sinterizadas com dimensões aproximadas de L/D 2:1 foram testadas mecanicamente sob compressão. Os ensaios de compressão foram realizados em uma máquina de ensaios universal EMIC dl 10000 operando com uma velocidade de compressão de 0,5 mm/min para cada composição foram testados 5 amostras.

3.3.4 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é um método de identificação das fases cristalinas (compostos mineralógicos) presentes em um material, desde que se conheça sua composição aproximada. Realizando um estudo comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material analisado, pode-se afirmar que esse composto está presente no material em análise.

O método de caracterização por difração de raios-X também permite o estudo da cristalinidade do material através da determinação do parâmetro de rede e do tipo de rede cristalina, a identificação das fases cristalinas contida numa amostra, a determinação quantitativa da fração em peso das fases cristalinas num material multifásico, permite a determinação dos tamanhos dos cristais (REED, 1995). Na identificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas assim como as fases formadas nas peças cerâmicas sinterizadas, utilizou-se a técnica de difratometria de Raios-X (DRX). As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo ROTAFLEX RV 200B, pelo método do pó, com faixa de 20 de 5° até 100°, e velocidade de leitura de 2° min. Utilizou-se um programa, que usa o banco de dados *JCPDS* para identificação das fases.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A investigação das microestruturas das partículas foi realizada com o objetivo de fornecer informações sobre tamanho e morfologia dos grãos, estrutura dos poros e fases presentes. As imagens microscópicas das matérias-primas em pó e das seções de fratura das amostras verdes e sinterizadas foram feitas em um equipamento Inspect F50 (FEI-Holanda),

no Laboratório de Microscopia e Microanálise (Campus II – USP São Carlos). Utilizou-se recobrimento de nanopartículas de ouro sobre as superfícies observadas. A análise microestrutural permite a análise do tamanho e da forma dos grãos, estrutura dos poros e outras fases eventuais.

3.3.6 Porosimetria de Mercúrio

Foi utilizado um Porosímetro de mercúrio (AMINCO, EUA Mod-5000 psi, Laboratório de Materiais Cerâmicos, DEMA-UFSCar). A ditribuição de tamanho de poros (DPoro, μm) foi determinada por meio da Equação de Washburn (M) a seguir:

$$DPoro = 4\gamma Hgcos\theta/P \tag{M}$$

Onde γ Hg é a tensão de superfície do mercúrio (0,480 N/m), θ é o ânglulo de molhamento (130°) e P são as pressões aplicadas variando de 0,005 a 30 MPa. Uma vez determinada a frequência de distribuição de poros (0 a 100), os valores de diâmetro mínimo (DMin), médio (DMédio) e máximo (DMax) foram estabelecidos utilizando-se os valores de diâmetro correspondentes a 10, 50 e 90 %, respectivamente.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização das Matérias-Primas

As microestruturas da alumina calcinada, quartzo e mulita eletrofundida (produzida através da eletrofusão de óxido de alumínio em presença sílica em forno elétrico), Figuras (4.1a-c) contêm vários grãos angulosos irregulares, resultantes de moagem de um bloco inicial maior e aglomerados de cristais de alumina alfa. As partículas de alumina calcinada empregadas neste trabalho são altamente cristalinas, apresentando picos de difração referentes a α -Al₂O₃ (Corundum, Ficha *JCPDS* n^o 43-1484) bem definidos e intensos (Figura 4.2). Para o quartzo foram identificados picos característicos de quartzo- α (SiO₂) (SiO₂, Ficha *JCPDS* n^o 29-1128) e para a mulita eletrofundida picos característicos de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂), Ficha *JCPDS* n^o 15-0776, Figura 4.2.

A alumina hidratável (ρ -Al(OH)₃), Figura 4.2d, consiste em uma alumina de alta reatividade formada por uma fase metaestável da Al₂O₃ conhecida como ρ -alumina que possui elevada área superficial (~100m²/g) não apresenta arranjo cristalino definido, sendo considerada amorfa (HONGO, 1988; CARDOSO et al., 2004). Devido ao resultado do seu elevado grau de desordem no arranjo espacial, grande energia livre e da alta concentração de defeitos na estrutura cristalina e trincas superficiais, ela é muito reativa (Tabela 4.1). Em contato com a água da suspensão, ela se dissolve parcialmente gerando um gel de pseudo boehmita que se cristaliza e impede a movimentação das partículas das matrizes onde estão inseridas.

O α-Al(OH)₃ testado é altamente cristalino (α-Al(OH)₃-monoclínico), apresentando picos de difração de gibsita (Ficha *JCPDS* n^o 33-0018) bem definidos e intensos (Figura 4.1). Suas partículas apresentam uma morfologia na forma de placas hexagonais que são mais uniformes e regulares que a α-Al₂O₃ (Fig. 4.2a;4.2e). A alumina calcinada tem partículas com diâmetro médio maior e uma distribuição de tamanho mais larga que o hidróxido de alumínio, apresentando uma menor área superficial específica (Tabela 4.1). Isso pode ser justificado pelo fato da alumina calcinada ter sido obtida por meio de moagem, enquanto o hidróxido de alumínio é obtido por meio de métodos químicos (precipitação controlada de aluminato de sódio em ácido sulfúrico), que permite melhor controle de distribuição de tamanho e morfologia das partículas. Esse processo de precipitação faz com que as partículas tenham menos defeitos, geometria mais homogênea. Para ambas as fontes de Al³⁺ verifica-se que suas elevadas estabilidades químicas podem estar associadas ao tamanho médio das partículas.



Figura 4.1 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das matérias-primas como recebidas: (a) Alumina Calcinada, (b) Quartzo, (c) Mulita Eletrofundida, (d) Alumina Hidratável, (e) Hidróxido de Alumínio, (f) Microssílica.

A fonte de sílica testada (microssílica) apresentou um espectro de difração de raios-X característico de materiais amorfos, Figura 4.2. Sua microestrutura é composta por partículas muito pequenas, densas e esféricas resultantes da precipitação e oxidação do vapor de silício metálico (ANGGONO, 2005; FERNANDES, 2014).

Tabela 4.1 - Propriedades das matérias-primas como recebida.						
Matérias Primas	¹ Alumina Calcinada (AC)	²Hidróxido de alumínio (HA)	³ Alumina hidratável (AH)	⁴ Quartzo (SQZ)	⁵ Mulita Eletrofundida (SMT)	⁶ Microssílica (SMS)
Composição química (% massa)	Al ₂ O ₃ (99,6%); SiO ₂ (0,08%); Fe ₂ O ₃ (0,04%); Na ₂ O (0,28%)	Al(OH) ₃ (99,7%) SiO ₂ (0,004%) Fe ₂ O ₃ (0,007%) Na ₂ O (0,289%)	$\begin{array}{c} Al_2O_3 \ (98\%) \\ SiO_2 \ (0,9\%) \\ CaO \ (0,5\%) \\ Na_2O(0,6\%) \end{array}$	Si (46,74%) O (53,26%)	Al ₂ O ₃ (73,81%) SiO ₂ (25,12%) FeO ₂ (0,31%) Na ₂ O (0,53%) CaO (0,23%)	$\begin{array}{l} SiO_2 \left(97,8\%\right)\\ C \left(0,8\%\right);\\ CaO \left(0,4\%\right)\\ Fe_2O_3 \left(0,3\%\right)\\ Al_2O_3 \left(0,7\%\right) \end{array}$
Densidade (picnometria de He, g.cm ⁻³)	3,9811±0,05	2,4415±0,05	2,7155±0,05	2,6712±0,05	3,1899±0,05	2,2487±0,05
Area superficial específica (BET: m ² .g ¹)	1,8	4,2	189	0,7	0,5	24
Tamanho de partícula (μm; D ₅₀ / D ₉₀)	2,4 / 18,5	0,89 / 0,98	2,5/5,1	2,1/19,7	4,8/20,5	0,05/0,08





Figura 4.2 - Padrões de difração de raios-X das matérias-primas: Alumina Calcinada (*Corundum*), Quartzo (*Quartzo*), Mulita Eletrofundida (*Mulita*); Alumina Hidratável (ρ-Al2O3); Hidróxido de Alumínio (*Gibsita*); Microssílica (*Microssílica*).

4.2 Porosidade Total Geométrica Amostras Verde

A adição de diferentes fontes de sílica como mulita eletrofundida, quartzo e microssílica promoveu comportamentos semelhantes na porosidade total geométrica (PTG) das amostras verdes, Figura 4.3. Essas amostras apresentaram um elevado nível de PTG inicial de aproximadamente $48\% \pm 0,50\%$ em todas as composições estudadas, devido ao baixo empacotamento da suspensão, uma vez que o material é apenas moldado e não sofre nenhum tipo de prensagem. Além disso, o uso da alumina hidratável faz com que a consolidação da suspensão ocorra ainda em presença de água. Devido a isso, a estrutura formada após secagem tem partículas pouco empacotadas e contém grande quantidade de poros. Como todas as composições foram preparadas a partir de suspensões com um mesmo teor volumétrico de sólidos de 50% e de ligante inorgânico, esperam-se níveis de porosidade total dessa ordem para todas as amostras. Além disso, como a preparação de suspensões pode incorporar bolhas de ar durante as etapas de mistura, a etapa de moldagem foi realizada sob vibração e de forma sistemática para permitir a saída dessas bolhas em todas as moldagens.

Um ponto importante a ser destacado é que, com a utilização de amostras verdes com níveis de porosidade muito semelhantes, as transformações observadas após os tratamentos térmicos podem estar associadas diretamente à presença de diversas fontes de sílica e não a falhas de processamento.



Figura 4.3 - Porosidade total geométrica das amostras verdes com diferentes fontes e teores de SiO2.

4.3 Sistema sem sílica (Al₂O₃-Al(OH)₃)

Estruturas porosas podem ser obtidas a partir da sinterização de um compacto composto de Al₂O₃ e Al(OH)₃. Devido aos fenômenos simultâneos de desidroxilação, retração volumétrica e sinterização, diversos níveis de porosidade, resistência mecânica e área superficial específica podem ser obtidos. A elevada refratariedade e resistência química desse sistema tem grande apelo tecnológico e motivou diversos estudos.

As Figuras 4.4a e 4.5 apresentam os efeitos da temperatura de sinterização na porosidade total e a variação dimensional térmica da matriz de alumina calcinada respectivamente. Após a sinterização a 1100°C e 1200°C é possível observar que a porosidade aumenta em relação à amostra verde, pois durante o processo de decomposição do Al(OH)₃ são gerados poros adicionais nos corpos cerâmicos, resultando em estruturas com elevada porosidade. Outros fatores que estão associados à elevação da porosidade são a formação de compostos de transição da alumina e a contração volumétrica de suas partículas. Trabalhos recentes indicam que o tamanho e o volume dos poros podem ser controlados em função do tamanho inicial das partículas e do volume de hidróxido de alumínio adicionado (DENG et al., 2001a; DENG et al., 2001b; YANG; DENG; OHJI, 2003). Acima de 1200°C observa-se uma redução acentuada da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização associada à densificação da matriz e ao desaparecimento da mesoporosidade localizadas na superfícies das partículas de Al(OH)₃. Efeitos semelhantes observados na literatura foram atribuídos à elevada reatividade e área superficial das partículas de α -Al₂O₃ formadas a partir das fases de transição que favorecem a densificação do sistema (DENG et al., 2001a; YAN; LI; HAN, 2010).

Na Figura 4.5(a-b) para todas as amostras, observa-se uma retração linear em temperaturas entre 208 e 320°C, que está associada à decomposição do hidróxido de alumínio, conforme mostrado na equação geral abaixo, seguida de estabilidade dimensional até por volta de 1000°C:

$$2Al(OH)_3 (\rho = 2,4 \text{ g/cm}^3) \rightarrow Al_2O_3 (\rho = 4 \text{ g/cm}^3) + 3H_2O$$
 (M)

Por volta 1000°C, inicia-se a densificação seguida de grande retração linear. Observa-se ainda que as condições deste teste (até 1500°C) não foram suficientes para completar todo o processo. Esse fato indica que, se temperaturas maiores tivessem sido utilizadas, maiores



reduções de porosidade e retrações teriam sido obtidas.

Figura 4.4 - (a) Porosidade total geométrica (PTG) e módulo de elasticidade (E) e (b) Ensaio de compressão para amostras verdes e em diferentes temperaturas de queima.



Figura 4.5 - Variação dimensional ($\Delta L/L_0$) e taxa de variação dimensional para as amostras sem adição de sílica (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹).

Os comportamentos do módulo elástico (E) e tensão de ruptura (σ_R) seguiram tendências opostas aos níveis de porosidade, Figura 4.4b. Há um aumento progressivo da tensão de ruptura e do módulo elástico que se intensifica a partir de 1300°C indicando a densificação do sistema (DENG, 2001; DING, 2002). Nos resultados da investigação das amostras por DRX, (Figura 4.6) são observados somente os picos referentes α -Al₂O₃ (Coríndon, Ficha JCPDS no 43-1484), para todas as temperaturas de sinterização, indicando que todo o hidróxido de alumínio e a alumina hidratável foram totalmente decompostos e convertidos em α -Alumina (α -Al₂O₃).

Na literatura estudos realizados com cerâmicas porosas a base de alumina mostraram que em elevadas temperaturas tem como conseguir uma alta porosidade no material. Isso é possível devido à mudança de volume que ocorre durante sua decomposição. Essa mudança de volume reduz a conectividade entre as partículas, e impede a evolução do processo de sinterização e consequentemente têm-se um aumento na resistência mecânica do material (DENG, 2001; DONG, 2008). Outros trabalhos mostraram que o aumento da temperatura de sinterização no sistema pode aumentar a resistência da alumina porosa. Segundo os autores, o aumento da resistência mecânica está associado à elevada força motriz para densificação entre os grãos de alumina formados a partir da decomposição do Al(OH)₃, que são finos e muito reativos.



Figura 4.6 - Padrões de difração de raios-X do sistema 0,0-SRF com diversos tratamentos térmicos

Na observação da microestrutura por MEV, verifica-se que, na amostra verde, têm-se grãos maiores da alumina calcinada e grãos hexagonais e densos de hidróxido de alumínio, Figura 4.7a. Nas amostras sinterizadas em 1100°C, observa-se uma mudança de microestrutura de um compacto relativamente denso (Fig. 4.7b) para um aglomerado de partículas de alumina calcinada rodeada por partículas de hidróxido de alumínio parcialmente decomposto. Essa microestrutura é bastante porosa (PTG = 62,51%, Figura 4.4a) e responsável pela diminuição da resistência mecânica dessas amostras (E = 0,14 GPa e σ_{R} = 0,36 MPa, Figura 4.4b). Os altos níveis de porosidade total (Fig. 4.4a), baixa tensão de ruptura (Fig. 4.4b) e módulo elástico (Fig. 4.4b) desenvolvido até 1300°C pode ser explicado através de três aspectos dessas microestruturas: i) A alta porosidade inicial formada entre as partículas (devido a baixa compactação e o pobre empacotamento das partículas) dificulta a densificação, ii) Até essa temperatura, mecanismos de sinterização para a alumina estão em seus estágios iniciais, com pequena formação de pescoços entre as partículas e iii) Após a intensa perda de massa que acompanha a desidroxilação do Al(OH)₃ as partículas de alumina de transição com grandes concentrações de macro e mesoporosidades são formadas. Esse último efeito, também explica porque quanto maior a temperatura de sinterização no sistema, menor a porosidade total (Fig. 4.4a) e maiores serão os valores de tensão de ruptura e módulo elástico (Fig. 4.4b).

Com o aumento da temperatura de sinterização para 1300°C, as amostras tornam-se mais densas e resistentes devido aos primeiros sinais de sinterização (Fig. 4.7) e ao engrossamento dos poros filamentosos na superfície das partículas de alumina de transição, ocorrendo também uma mudança na quantidade e diâmetro dos poros. Em 1500°C (Fig. 4.7), esses poros deram origem a pequenas partículas arredondadas de α -Al₂O₃ que tem forte tendência de sinterizar com a matriz de alumina calcinada. Não se observa claramente a separação entre grãos maiores de hidróxido de alumínio e alumina calcinada, confirmando assim que essa estrutura é menos porosa (PTG = 52,09%) que aquelas obtidas em temperaturas inferiores. Esse comportamento é responsável pelo aumento progressivo do módulo elástico e da tensão de ruptura (E = 26,55 GPa e σ_R = 53,78 MPa).



Figura 4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) do Sistema sem sílica Al₂O₃-Al(OH)₃; (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

4.4 1^a Rota: Mulita obtida por meio de sinterização reativa de alumina e mulita eletrofundida

4.4.1 Tensão de ruptura, Módulo Elástico e MEV amostras Verde

O Módulo Elástico (E) e a Tensão de Ruptura (σ_R), Figura 4.8, sofreram um aumento em função da fração molar de mulita eletrofundida, até a fração de 0,4, variando entre 1,78 e 2,05 GPa e a σ_R entre 0,54 e 1,44 MPa respectivamente. Esse comportamento não pôde ser associado ao aumento da eficiência de empacotamento no sentido de redução da quantidade de poros, pois a PTG é aproximadamente a mesma, Figura 4.3. Ele indica que provavelmente a presença da microssílica (adicionada para adequar a estequiometria da composição), modificou a morfologia dos poros interpartículas, reduzindo-os devido ao menor tamanho de partículas, como corroborado pelas imagens da Figura 4.9. Observam-se grãos maiores de alumina calcinada e mulita eletrofundida e conforme aumenta o teor de mulita eletrofundida e



microssílica nas composições têm-se maior porcentagem de grãos menores.

Figura 4.8 - Módulo de elasticidade (E) e (b) Ensaio de compressão para amostras verdes com diferentes teores de mulita eletrofundida.



Figura 4.9 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de mulita eletrofundida: (a) SRF; (b) 0,25-SMT; (c) 0,4-SMT; (d) 0,6-SMT

4.4.2 Amostras sinterizadas do sistema Mulita Eletrofundida

A densidade do sólido das amostras aumenta com a temperatura de sinterização, indicando que houve diferentes níveis de densificação entre as partículas, Figura 4.10a. Na amostra sem sílica (0,0-SRF) e com excesso de alumina (0,25-SMT), a densidade evolui para um valor próximo ao teórico esperado para α -Al₂O₃ (4 g/cm³). Naquelas contendo sílica, verifica-se uma tendência para faixa de densidade da mulita (amostra 0,4-SMT e 0,6-SMT). Quando esses resultados são comparados aos difratogramas dessas amostras (Figura 4.11), comprova-se a ocorrência das reações de formação de mulita (0,4-SMT) (além da inicialmente adicionada) e de uma segunda fase (coríndon para 0,2-SMT e cristobalita para 0,6-SMT).

Para a composição 0,25-SMT observam-se as fases coríndon e mulita em todas as temperaturas de sinterização estudadas. Esse resultado indica que, mesmo no caso onde toda a matriz é composta por mulita eletrofundida, a presença do agente porogênico à base de Al₂O₃ ainda tenha permitido a formação de uma segunda fase (*Corundum*). Pode-se observar para as amostras 0,4-SMT e 0,6-SMT nas temperaturas de 1100°C a 1300°C que as fases presentes são alumina alfa, cristobalita, e mulita. A proporção de cristobalita aumenta em relação à alumina devido à cristalização da sílica amorfa. Para a composição 0,6-SMT na temperatura de 1500°C tem a presença de cristobalita, isso significa que a alumina calcinada não reagiu completamente nessa composição.

A Figura 4.10b mostra a PTG das amostras contendo mulita eletrofundida sinterizadas em diferentes temperaturas. Conforme ocorre a sinterização, a porosidade aumenta em relação às amostras verdes, sendo que os maiores valores de porosidade são atribuídos às composições 0,0-SRF, 0,25-SMT e 0,4-SMT. Isto se deve ao fato de que ao sofrer o aquecimento inicial o hidróxido de alumínio se decompõe formando aluminas de fases intermediárias e sofre uma contração volumétrica. Essa mudança volumétrica pode causar um colapso no empacotamento local e diminuir a conectividade das partículas, diminuindo assim sua densificação (AKLOUCHE; ACHOUR; TABET, 2008; DENG et al., 2001a; DONG et al., 2008). Para o material contendo uma composição intermediária de alumina e mulita eletrofundida (0,25 SMT) o que se verifica é um comportamento mais próximo ao da composição 0,4-SMT (composição estequiométrica para formação da mulita).

A redução da porosidade deste sistema em temperaturas mais elevadas (> 1300°C) pode ser atribuída à formação das aluminas intermediárias decorrentes da decomposição do hidróxido de alumínio e a formação da mulita que se dá em torno de 1300°C. Por se tratar de uma solução sólida estável, a mulita pré-formada possui uma reatividade semelhante à da α -alumina, de modo a não modificar significativamente a densificação do sistema, reduzindo assim sua porosidade. Esse comportamento indica que a presença da microssílica de menor tamanho de partículas pode ter modificado a morfologia dos poros interpartículas, reduzindo-os e aumentando a força motriz para densificação. A porosidade para a composição 0,6-SMT é menor do que para as demais composições, isto pode ser explicado devido ao excesso de microssílica nessa composição.



Figura 4.10 - Efeito da adição de Mulita Eletrofundida e da temperatura de sinterização das amostras: a) Porosidade total Geométrica (PTG), b) Densidade do sólido (Densidade Teóricas: *Alumina = 4 g/cm³, **Mulita = 3,2 g/cm³ e *** Sílica amorfa = 2,2 g/cm³)



Figura 4.11 - Padrões de difração de raios-X do sistema mulita eletrofundida em diferentes temperaturas de sinterização

Os ensaios de dilatometria foram realizados para determinar a influência da fração molar de sílica no comportamento de retração (Δ L/Lo) e taxa de retração linear d((Δ L/Lo)/dT das composições selecionadas, Figura 4.12(a-b). Até 900°C todas as amostras apresentaram comportamento similar ao sistema sem sílica (Figura 4.4). A partir de 1000°C tem-se o início do processo de densificação, as reações em estado sólido entre alumina e microssílica e a formação cristalina da mulita. Em 1350°C, para as amostras 0,4-SMT e 0,6-SMT, observou-se uma interrupção súbita na retração enquanto que, para a amostras 0,25-SMT, há indicações claras de que o processo de sinterização não tenha sido concluído nessas condições de ensaio. Esse fenômeno pode estar relacionado à formação de mulita que, por ser menos densa ($\rho = 3,2$ g/cm³) que a matriz de alumina ($\rho = 4$ g/cm³), tende a ser uma reação expansiva.



Figura 4.12 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de Mulita Eletrofundida (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹)

A sinterização reativa entre a sílica e a alumina se dá notadamente no intervalo de 1000°C a 1400°C. As amostras pararam de densificar devido à formação da mulita em

temperaturas acima de 1300°C, como comprovado pelos DRX, Figura 4.11. Pode-se afirmar que o mecanismo de sinterização/densificação que se observou após 1400°C é devido à reação para a formação de mulita. Esse processo é um processo difusivo e se dá através de difusão no estado sólido, o que explica simultaneamente a retração e consequentemente, sinterização do material.

Os resultados de Módulo de Elasticidade (E) e Tensão de ruptura (σ_R) apresentaram tendência oposta a PTG, ou seja, aos maiores valores de E e σ_R foram obtidos pelas amostras menos porosas, Figura 4.13(a-b). Observa-se que não houve ganho considerável de resistência mecânica para amostras sinterizadas até a temperatura de 1400°C. Isto se explica devido à baixa compactação dos sistemas e ao fato de que nesta condição grande parte do processo de sinterização, densificação e formação de mulita ainda não estão completos.



Figura 4.13 - Efeito da adição de Mulita Eletrofundida e da temperatura de sinterização das amostras: a) Módulo de Elasticidade (E) e b) Tensão de Ruptura (σ)

O Módulo de Elasticidade e a Tensão de Ruptura sofreram um pequeno aumento nas temperaturas acima de 1400°C, variando de 4 a 21 GPa e 5 a 77 MPa, indicando a densificação do sistema. Isso pode ser explicado devido à formação da mulita em elevadas temperaturas fazendo com que a PTG do material seja menor e tenha uma maior resistência. Esse comportamento é influenciado pelas fases presentes e pela presença de poros (Deng, 2001, Ding, 2002). Para a amostra 0,6-SMT, têm-se um material mais resistente em relação às outras composições, tendo módulo de Elasticidade (E= 21,15 GPa) e tensão de ruptura ($\sigma_R = 77,56$ MPa), porém com porosidade (PTG = 40,48%) menor. Esse comportamento está associado à presença de microssílica que, devido à sua elevada reatividade e ao excesso em relação à estequiometria da mulita promove densificação por fluxo viscoso gerando uma estrutura mais compacta como visto no MEV, (Figura 4.17).

O tamanho dos poros da microestrutura de um isolante é um dos parâmetros mais relevantes para o controle das propriedades macroscópicas do material. Estima-se que a faixa ideal de tamanho de poros para garantir alta capacidade de extinção de radiação térmica encontra-se aproximadamente entre $0,2 e 5 \mu m$ e com uma porosidade total acima de 70%. Esta faixa pode, então, ser descrita como a ideal para uma microestrutura isolante cujo objetivo é evitar a transmissão de calor através de um sistema (Vivaldini, 2011).

De 0,0-SRF para 0,25-SMT têm-se um maior diâmetro dos poros, Figura 4.14. A amostra 0,25-SMT tem um maior diâmetro poro, PTG = 52,40%, E= 17,94 GPa e σ_R = 38,25 MPa, mostrando que essa composição é bem porosa. Para a composição 0,4-SMT e 0,6-SMT observa-se um menor diâmetro dos poros e como visto no MEV, Figuras 4.16 e 4.17, nota-se uma maior densificação, maior porcentagem de fase liquida devido à presença de microssílica.



Figura 4.14 - Diâmetros de poros para amostras sinterizadas contendo diferentes teores de mulita eletrofundida a 1500°C

O processo de crescimento de grãos pode ser visto nas imagens obtidas por microscopia de varredura eletrônica para o material verde, 1100°C, 1300°C e a 1500°C (Figura 4.15). Quando a microscopia é realizada no material ainda verde o que se observa são grãos pequenos, homogêneos e angulosos devido ao processo de moagem durante sua fabricação, além da presença de uma fase porosa (Figura 4.15a), oriunda principalmente e falhas no empacotamento das partículas. Os grãos de hidróxido de alumínio apresentam uma geometria mais lamelar, pois são produzidos a partir de processos de precipitação controlada e que com a sinterização evoluem para uma estrutura bastante porosa, formadas por duas fases co-contínuas (densa e porosa), devido em grande parte à contração volumétrica sofrida pelo hidróxido durante a sua decomposição. A análise microestrutural indica que a presença de poros menores a 1500°C, devido a maior densificação e presença de fase líquida, Figura 4.15d.



Figura 4.15 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,25-SMT: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

A Figura 4.16a mostra o MEV da amostra 0,4-SMT Verde, onde se observa a presença da sílica e alguns grãos de alumina; na Figura 4.16b, destaca-se a presença de partículas porosas de alumina formadas após a decomposição do hidróxido de alumínio. Podem-se observar regiões com grãos pequenos e uma elevada quantidade de poros na microestrutura final (Figura 4.16c e 4.16d).



Figura 4.16 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SMT: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

Já nas micrografías representadas pela Figura 4.17 observa-se uma grande presença de fase líquida distribuída por toda a estrutura, dando origem assim a uma estrutura com menores tamanhos de grãos que a estrutura 4.16d. Essa diminuição no tamanho de grão deve-se a influência das partículas de sílica nas taxas de crescimento de grão da matriz de alumina/mulita, uma vez que quando a sílica é adicionada na formulação dos corpos cerâmicos, esta fase se concentra nos contornos impedindo sua movimentação, por este motivo observam-se menores tamanhos de grãos. Durante a reação ocorre a formação de um líquido metaestável silico-aluminoso que se enriquece gradativamente em íons alumínio conforme a temperatura é elevada, até que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida, a nucleação se inicie e os grãos cresçam. Ao final do processo um sólido contendo mulita e fase vítrea residual é obtida, sendo que a quantidade de líquido residual depende da temperatura de tratamento térmico, da reatividade dos agentes precursores e da proporção de sílica e alumina utilizadas (MAGLIANO, 2010).



Figura 4.17 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SMT: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

A quantidade de fase líquida presente no processo de sinterização aumentou a quantidade de formação da mulita. Como a mistura estequiométrica é usada, a probabilidade de a reação ocorrer é determinada pela concentração de um dos componentes presentes.

O sistema Mulita Eletrofundida teve uma PTG = 52% e um pequeno aumento da resistência mecânica (E = 20 GPa e σ = 38 MPa) a 1500°C (esses valores são as médias de todas as composições estudadas). Esse sistema teve uma porosidade maior em relação às amostras verdes, porém seria interessante utilizar uma fonte de sílica menos reativa para evitar a densificação do material e, portanto, gerar uma maior porosidade e resistência da peça cerâmica. Como as características da mulita obtida ao se misturar esses materiais são fortemente dependentes do grau e tipo de ligação entre as espécies, nesse trabalho, a próxima rota estudada será utilizando o quartzo e posteriormente a microssílica. Características como formato e tamanho dos grãos, quantidade de fase líquida, formação de cristobalita, entre outros são fatores dependentes das variáveis mencionadas acima, sendo que a proporção de sílica e alumina utilizadas também influencia, embora em menor grau.

4.5 2ª Rota: Mulita obtida in situ por meio da sinterização reativa de alumina e quartzo

4.5.1 Tensão de ruptura, Módulo Elástico e MEV amostras Verdes

A Figura 4.18 mostra o comportamento do módulo elástico (E) e tensão de ruptura (σ) das amostras verdes, em função de teor crescente de quartzo. Observa-se que os valores da σ_R e E são próximos em toda a extensão da fração molar de quartzo, respectivamente 0,2-0,6 MPa e 0,7-1,1 GPa. Esse comportamento ocorre porque todas as amostras foram preparadas com o mesmo teor de sólidos (50% vol) e empacotamento semelhante, como visto no MEV Figura 4.19a.



Figura 4.18 - Módulo de elasticidade (E) e Tensão de Ruptura (σ) para amostras verdes com diferentes teores de quartzo



Figura 4.19 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de quartzo: (a) SRF; (b) 0,2-SQZ; (c) 0,4-SQZ; (d) 0,6-SQZ

4.5.2 Porosidade Total Geométrica, Módulo Elástico e Tensão de Ruptura das amostras sinterizadas

4.5.2.1 Porosidade Total Geométrica

A Figura 4.20a apresenta os valores de porosidade total geométrica (PTG) para as amostras contendo quartzo tratadas termicamente entre 1100°C e 1500°C (65 e 52%). Observa-se, para todas as composições, que os níveis de porosidade obtidos a 1100°C aumentaram em relação às amostras verdes equivalentes. Como no sistema anterior, esse aumento está relacionado à decomposição do $Al(OH)_3$ e indica que houve uma perda contínua de massa e evaporação de água associada à desidroxilação do material e consequentemente, à contração volumétrica das partículas, o que gera poros na matriz de alumina calcinada. A medida em que se aumenta a temperatura de sinterização ocorre uma redução nos níveis de PTG, evidenciando a influência da temperatura na densificação das amostras. Com relação às densidades dos sólidos, observa-se um aumento das mesmas em relação às amostras verdes, Figura 4.19b. A adição de quartzo não gerou modificações significativas nos níveis de porosidade, até 1300°C, apresentando porosidade em torno de 61%. Acima de 1300°C, no entanto, as amostras com quartzo apresentaram uma queda menos acentuada de porosidade. Isto é atribuído, principalmente à expansão que acompanha a transformação polimórfica do quartzo em cristobalita. Para a composição 0,6-SQZ sinterizada a 1400°C, ocorreu formação de fase líquida que preencheu a porosidade das peças e promoveu uma maior aproximação entre as partículas fazendo com que a porosidade seja menor do que as outras amostras.

As amostras sofreram redução de PTG com o aumento da temperatura em relação as amostras verde. Este fato está ligado ao grau de sinterização do material, onde há coalescência de partículas de um agregado pulverizado por difusão, realizada por queima a uma temperatura elevada, ou seja, os poros diminuem com a elevação da temperatura (REED, 1995). No entanto, diferentemente do sistema com mulita pré-formada, em 1500°C os sistemas 0,2-SQZ e 0,4-SQZ apresentaram uma maior porosidade que o material sem sílica (0,0-SRF). Este efeito está associado à formação da mulita que em elevadas temperaturas dificulta a sinterização do material, tendo assim um empacotamento das partículas durante a etapa de conformação das amostras e uma maior densificação, tendo uma maior ligação entre as partículas.



Figura 4.20 - Efeito da temperatura de sinterização e do teor de quartzo das amostras: a) Porosidade total Geométrica (PTG), b) Densidade do sólido

Os ensaios de dilatometria para as amostras contendo diferentes teores de quartzo são mostrados na Figura 4.21(a-b). O primeiro pico refere-se a retração (250-300°C), associada à decomposição do hidróxido de alumínio, seguida de estabilidade dimensional até por volta de 500°C. O segundo pico, em torno de 573°C, refere-se à transformação alotrópica do quartzo (de β para α , em 573°C).

O terceiro pico, em torno de 1150°C, deve-se à formação da mulita. Essa hipótese é confirmada pelos resultados mostrados na Figura 4.22, onde para a composição 0,2-SQZ, o pico de quartzo diminui de intensidade gradualmente em temperaturas acima de 1100°C. A composição 0,4-SQZ apresenta maior intensidade do pico de quartzo. A dissolução do quartzo é um processo lento que ocorre durante a sinterização, sendo que o principal propósito em se adicionar quartzo na composição é evitar deformação, devido à baixa reatividade do quartzo em quase todo o processo de sinterização.



Figura 4.21 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de Quartzo (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹)

A 1350°C inicia-se a sinterização, retração do material, densificação da porosidade e possíveis microtrincas geradas a 573°C. Essa retração ocorreu de forma mais intensa para as amostra contendo 0,6-SQZ, indicando uma aceleração do processo de densificação. Acima dessa temperatura em 1450°C, inicia-se a densificação e uma retração acentuada nas dimensões das amostras. Observa-se que a mulita dificulta o processo da densificação, ocorrendo uma suspensão na retração enquanto que, para a amostra 0,6-SQZ, há indicações claras de que o processo de sinterização ainda não está concluído nessas condições de ensaio, devido ao excesso de quartzo na sua composição.

A formação de mulita é acompanhada de uma menor contração da matriz, já que a densidade dessa fase é menor que da alumina, principal componente dessas composições. Todos os sistemas apresentaram expansão típica de mulitização durante o ensaio, na faixa de temperatura entre 1300 e 1500°C. É importante notar que uma vez atingido o patamar de temperatura, a expansão cessa, indicando que a reação de mulitização foi interrompida pelo

término do aquecimento, enfatizando a necessidade do aumento da temperatura para prosseguimento da reação de mulitização.

Os resultados de raios-X, Figura 4.22, a 1100°C para as composições 0,2-SQZ; 0,4-SQZ e 0,6-SQZ, observa-se um pico de difração a 25° correspondente ao quartzo (SiO₂, Ficha JCPDS no 46-1045) que aumenta com o teor de sílica nas composições. Alguns dos principais fatores prejudiciais às propriedades mecânicas são surgimentos de trincas devido às diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e as fases dispersas ou mudanças de fase acompanhadas de variações de densidade, o que prejudica muito as propriedades mecânicas do material. Se com o aumento da temperatura as partículas dilatam ou se expandem mais que a matriz, isso pode resultar em pequenas trincas ao redor das partículas. Durante a sinterização, pode ocorrer uma variação da densidade e da resistência mecânica devido à combinação de diversos fatores como eliminação do material orgânico (dispersantes, ligantes, material orgânico), decomposição e formação de novas fases e sinterização (eliminação da porosidade e densificação).

Porém, em amostras tratadas, a 1400°C, observou-se a presença de mulita, proveniente da reação entre cristobalita com alumina-alfa. Esta alumina decresce em teor até 1300°C, sendo consumida na reação de formação da mulita. As linhas de quartzo mantiveram-se praticamente constantes, porém acima de 1400°C, os picos de quartzo desaparecem, sendo detectada mulita nessa faixa de temperatura. A 1500°C, foram detectados pico de mulita (3Al₂O₃.2SiO₂, Ficha JCPDS nº 15-0776) e α -Al₂O₃ (Corundum, Ficha JCPDS no 43-1484). Isso demonstra que, para essas amostras, mesmo em elevadas temperaturas, não ocorreu a reação completa entre a alumina e o quartzo para formação da mulita.



Figura 4.22 - Padrões de difração de raios-X do sistema quartzo em diferentes temperaturas de sinterização

Para a composição 0,6-SQZ, Figura 4.22, entre 1100 e 1300°C ocorre a dissolução do quartzo. A 1400°C, surgiram novas fases, sendo que o aumento da temperatura favoreceu o surgimento da fase cristobalita oriunda da transformação polimórfica do quartzo. Picos característicos da nucleação da mulita foram identificados pela Ficha JCPDS nº 15-0776. Entretanto, a mulita não foi encontrada nas temperaturas inferiores a 1400°C. Esse efeito pode ser devido à baixa reatividade das grandes partículas de quartzo nas amostras, o que desfavorece a cinética de formação de mulita. Provavelmente, este comportamento é responsável pela presença de quartzo e cristobalita nas amostras. Utilizando-se temperaturas acima de 1400°C, obteve-se a fase mulita e também um excesso de quartzo e coríndon, devido ao maior tamanho das partículas. Outro possível motivo é porque o quartzo possui uma estrutura altamente cristalina e baixa reatividade tendo assim uma baixa velocidade de difusão. Os fatores temperatura, tempo de sinterização e processo de homogeneização podem ter interferido nos resultados, e essa amostra possui na sua composição um excesso de quartzo.

Com a adição de quartzo, observa-se uma redução significativa do tamanho médio dos poros nesse sistema, como visto na Figura 4.23. Os diâmetros de poros a 1500°C são pequenos e muito próximos em todas as composições estudadas.



Figura 4.23 - Diâmetro do poro das amostras com diferentes teores de quartzo com queima a 1500°C

A Figura 4.24 mostra que o comportamento do módulo elástico apresenta uma tendência oposta aos dos níveis de porosidade. Para todas as amostras, E e σ_R apresentaram valores próximos até 1500°C, evidenciando a densificação parcial do sistema. Para as amostras com

adição do quartzo, por outro lado, a manutenção da PTG, pode ter contribuído para geração dos menores níveis de resistência e rigidez. A composição 0,0-SRF tratada a 1500°C apresentou maiores módulo elástico e σ_R , sendo a amostra mais resistente dentre as composições estudadas. Para as composições 0,2-SQZ, 0,4-SQZ e 0,6-SQZ, além da porosidade, a adição de quartzo também propiciou a formação de fases como cristobalita e mulita, Figura 4.22, e essas amostras apresentaram valores de módulo elástico e σ_R inferiores ao do sistema 0,0-SRF.

Como todas as amostras possuíam mesma PTG_{Verde} e mesmo teor de $Al(OH)_3$, pode-se afirmar que esses efeitos na PTG, σ_R e E estão relacionados às reações entre Al_2O_3 e quartzo. Essa hipótese pode ser comprovada observando-se os resultados de densidade sólida (ρ , por picnometria de He), Figura 4.20b e DRX das amostras sinterizadas, Figura 4.22.



Figura 4.24 - Efeito da adição de Quartzo e da temperatura de sinterização das amostras:
a) Módulo de Elasticidade (E) e b) Tensão de Ruptura (σ)

O aumento da temperatura provocou a densificação do material, levando a uma elevação no valor da resistência. Um fator que influencia na resistência mecânica dessas amostras é o tamanho das partículas de quartzo. A taxa de dissolução do quartzo depende do tamanho das partículas. Com o aumento da temperatura, quartzo e mulita secundária se dissolvem parcialmente na fase vítrea, enquanto agregados de mulita primária permanecem estáveis à altas temperaturas. Ao redor dos grãos de quartzo dissolvidos forma-se fase vítrea rica em sílica. O quartzo residual não dissolvido tem influência negativa na resistência desse material. A fase vítrea formada possui uma saturação limite para dissolução do quartzo que quando excedida, resulta na dissolução incompleta do quartzo. A quantidade de quartzo, mas pela composição da fase vítrea. Pequenos grãos de quartzo podem dissolver mais rapidamente do que grandes partículas, mas para ciclos de queima suficientemente longos, a saturação limite da fase vítrea é alcançada, sem levar em conta a taxa de dissolução. A melhoria da resistência mecânica observada pode estar relacionada à diminuição do tamanho inicial das partículas de quartzo.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as microestruturas das composições 0,2-SQZ e 0,4-SQZ, onde se verificou a evolução da porosidade com o aumento da temperatura de sinterização. Observou-se que a primeira amostra apresenta vários poros, indicando que a sinterização está nos estágios iniciais de rearranjo e que a fase vítrea está começando a se formar. A quantidade de fase vítrea é pequena e não suficiente para promover o rearranjo das partículas, sendo assim, a microestrutura apresenta ainda porosidade, inclusive com poros interconectados. Com o aumento da temperatura de sinterização ocorreram mudanças na microestrutura em todas as composições. As partículas de quartzo apresentaram maiores contornos de grãos, sendo possível observar a evolução da dissolução do quartzo. Observouse também que na composição 0,6-SQZ houve maior dissolução de quartzo, provavelmente devido à maior quantidade de quartzo presente nestas amostras. As regiões onde são formadas as fases vítreas devido à dissolução do quartzo não apresentam mulita.

Nas composições 0,2-SQZ e 0,4-SQZ observam-se estruturas porosas com a presença de grãos de alumina e menor quantidade de hidróxido de alumínio decomposto, Figuras 4.24 e 4.25. Essas microestruturas apresentam grãos progressivamente maiores equiaxiais de tamanho médio. A presença de grãos equiaxiais tem sido associada à ausência de fase vítrea, ao desenvolvimento da cristalização da mulita e aos processos de sinterização por fluxo viscoso. Nessa composição, diferentemente das amostras 0,0-SRF nessas mesmas temperaturas, têm-se uma estrutura mais porosa. Esse efeito foi atribuído à formação de

mulita em temperaturas acima de 1300°C, como demonstrado pelos resultados de DRX.



Figura 4.25 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,2-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C



Figura 4.26 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

Pode-se observar uma tendência na redução dos poros de maior diâmetro, o que acarreta um aumento no percentual dos poros menores quando aumentamos a temperatura de 1300 a 1500°C, em decorrência da densificação do material. Com o aumento de mais de 50°C na temperatura de sinterização, suficiente para o desenvolvimento da fase cristalina da mulita, há o aparecimento de um grande percentual de poros com diâmetro maior que 1 µm. Quanto maior a quantidade de mulita formada, maior é a quantidade de poros com diâmetro maior que 1 µm evidenciados. Esse aumento na percentagem de poros maiores pode ser observado até a temperatura de sinterização de 1300°C. Aumentando-se para 1500°C, tem-se praticamente a densificação total do material, deixando o compacto livre de poros.

A elevação na temperatura de sinterização provocou aumento no diâmetro médio dos poros das amostras e uma diminuição da porosidade. A diminuição da porosidade ocorreu provavelmente porque a elevação da temperatura de sinterização provoca, além de crescimento de grãos, formação de fase líquida. A formação de fase líquida favorece ao crescimento de grãos e coalescência dos poros. Em relação ao aumento do diâmetro médio dos poros provavelmente ocorreu devido ao escoamento de formação da fase líquida, que levou ao preenchimento dos poros menores, consequentemente aumentando os poros maiores.

Schneider et al. (1993) produziram mulita com fórmula química de composição Al₂O₃, 73,5% em peso, SiO₂, 25,6% em peso, apresentando uma razão molar Al₂O₃/SiO₂ próxima a 1,64 (1,64 Al₂O₃.SiO₂). Segundo esses autores, pós de alta pureza promovem problemas, tais como: baixa atividade de sinterização (não formam fase líquida) e, portanto, espécies com baixa densidade. (HERCULANO, 2007) em seus estudos constatou que amostras obtidas por mais de 4 horas a 1650°C apresentaram uma maior mulitização (>75% em peso de mulita), se comparado a amostras com menos tempo de sinterização. Pode-se, assim, afirmar que após 8 horas de sinterização, o processo de mulitização é ainda mais ativado, permitindo obter corpos cerâmicos com maior predominância da fase mulita.

O volume de poros diminui visivelmente, se a temperatura de sinterização for aumentada. Esta mudança na distribuição de volume de poros pelo aumento da temperatura de sinterização indica que a densificação dos materiais estudados intensifica a temperaturas superiores a 1200°C, e que as paredes dos poros das amostras sinterizadas a 1500°C são mais densos (ZAKE-TILUGA; SVINKA; SVINKA, 2014). Zake e colaboradores (ZAKE-TILUGA; SVINKA; SVINKA, 2014), em seus estudos com cerâmicas altamente porosas de alumina-mulita, melhoraram as propriedades mecânicas dessas amostras pela adição de vários tipos de SiO₂ mantendo uma elevada porosidade (pelo menos 55%). A porosidade aparente dessas amostras diminui e tem-se melhores propriedades mecânicas com a adição de uma maior quantidade de SiO₂, isto é devido a uma melhor dispersão de matriz de alumina. A morfologia e tamanho dos poros foram afetados pela viscosidade da suspensão das matériasprimas. A adição de uma maior quantidade relativa de alumina aumentou o volume total de poros abertos nas amostras. A densidade aparente das amostras com maior quantidade de SiO₂ foi menor, independentemente do tipo de SiO₂ foi utilizado. Esta tendência pode ser explicada pelo fato de que o volume molar de mulita (140,5 cm³/mol é muito maior do que o volume molar da alumina (*coríndon*) (25,5 cm³/mol). Se a intensidade de densificação é menor do que intensidade da formação de mulita, a densidade da massa diminui.

Nas amostras 0,6-SQZ sinterizadas, Figura 4.27, são observadas grãos de alumina, além de mulita. A alumina aparece como a fase principal, com presença de mulita. O quartzo contribui também para a resistência mecânica das peças após a queima. Devido à formação de fase vítrea, ocorre o fechamento dos poros. A quantidade de fase vítrea é pequena e não é suficiente para promover o rearranjo das partículas, sendo assim, a microestrutura apresenta ainda porosidade, inclusive com poros interconectados. O aumento da massa específica é devido ao maior empacotamento das partículas durante a etapa de conformação em

decorrência da deformação plástica dos grânulos que ao se deformarem passam a ocupar os espaços vazios que havia entre eles (porosidade intergranular).



Figura 4.27 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SQZ após diferentes tratamentos térmicos: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

É possível observar, na micrografía apresentada na Figura 4.27 que a superfície da amostra é rugosa, apresenta poros isolados e interconectados, além do que vários dos grãos de quartzo permaneceram inertes durante a sinterização, ou seja, não reagiram totalmente. No entanto, verifica-se que existe uma quantidade maior destes grãos na superfície da amostra e uma quantidade menor de poros, que possivelmente estão associados com o aumento do percentual de quartzo e diminuição do percentual de hidróxido de alumínio, respectivamente. Esta elevação no percentual de quartzo promove um aumento na quantidade de vazios, devido à transição do quartzo da fase β para a α , resultando em uma diminuição na resistência, que pode ser confirmada através do ensaio mecânico de tensão de ruptura.

Pode-se considerar também que o mecanismo de mulitização é altamente dependente da escala de homogeneidade química da mistura de pós de alumina-α e sílica. Precursores amorfos monofásicos, nos quais a escala de homogeneidade química está na escala atômica, e a formação de mulita ocorre próxima a 1000°C. Um dos parâmetros que também pode ser

otimizado, para o processo de mulitização, é a densidade dos corpos compactados antes da mulitização, pois, acredita-se que uma melhoria deste parâmetro auxilia a mulitização, devido ao controle da nucleação e da reação interfacial entre as partículas dos pós, pelo o aumento do contato entre elas. (WANG, 1992).

A micrografia da amostra 0,6-SQZ a 1500°C, Figura 4.27d mostram que a mulita apresenta-se na forma de grãos equiaxiais. É bem discutido na literatura, o fato de que a mulita formada na ausência de fase líquida apresenta uma microestrutura de grãos equiaxiais enquanto que o crescimento dos grãos anisotrópicos requer a presença de fase líquida (HUANG et al., 2000). Em um processo convencional de reação no estado sólido, o qual é controlado por difusão, a densificação ocorre antes da formação da mulita (SACKS; BOZKURT; SCHEIFFELE, 1991). Dessa forma, é difícil a mulita crescer de forma anisotrópica, devido ao ambiente restritivo que a impede de crescer. Alguns estudos (SACKS; BOZKURT; SCHEIFFELE, 1991; SACKS et al., 1997; HUANG et al., 2000) com óxidos puros para formação da mulita mostram que com a redução do tamanho de partículas, a temperatura de mulitização é diminuída e a formação da mulita ocorre antes da densificação, o que permite um crescimento anisotrópico da mulita.

Os resultados deste sistema, embora promissores sugerem que ainda haja possibilidade de se aumentar a quantidade de mulita formada e preservar ainda mais a PTG após sinterização em altas temperaturas. Assim, na próxima seção, são discutidos os resultados referentes à substituição do quartzo por uma fonte mais reativa de SiO₂: nanopartículas de SiO₂ ou microssílica.

4.6 3º Rota: Mulita obtida *in situ* por meio da sinterização reativa de alumina e microssílica

4.6.1 Tensão de ruptura, Módulo Elástico e MEV amostras Verdes

O Módulo de Elasticidade (E) e a tensão de ruptura (σ_R), Figura 4.28, sofreram um pequeno aumento em função da fração molar de sílica, até a composição 0,4-SMS, variando entre 1,2 a 1,9 GPa e 0,22 a 1,74 MPa, respectivamente. Embora haja um pequeno ganho de resistência mecânica com a adição de microssílica, esse comportamento não está associado ao aumento da eficiência de empacotamento dado que a PTG é aproximadamente a mesma (Figura 4.3). Como observado na Figura 4.29 (MEV amostras verdes), esse aumento de tensão

de ruptura está ligado à presença da microssílica, de menor tamanho de partículas, o que modificou a morfologia dos poros interpartículas, possivelmente diminuindo o tamanho médio dos poros.



Figura 4.28 - Módulo de elasticidade (E) e Tensão de Ruptura (σ) para amostras verdes com diferentes teores de microssílica



Figura 4.29 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras verde com diferentes frações de microssílica: (a) 0,0-SRF; (b) 0,2-SMS; (c) 0,4-SMS; (d) 0,6-SMS
4.6.2 Amostras SINTERIZADAS do sistema MICROSSÍLICA

4.6.2.1 Porosidade Total Geométrica

Para as amostras sinterizadas em diferentes temperaturas (Figura 4.30a), nos resultados de porosidade total geométrica (PTG) observa-se, que para todas as composições, os níveis de porosidade obtidos a 1100°C aumentaram em relação às amostras equivalentes verdes. Esse aumento está relacionado à decomposição do Al(OH)₃, agente porogênico selecionado para nosso estudo. Contudo, à medida que as amostras são aquecidas até temperaturas superiores a 1100°C, ocorre uma sequência de transformações de fases que é acompanhada pela redução da porosidade das amostras (ZHOU; SNYDER, 1991; VILLAS BÔAS; SALOMÃO; PANDOLFELLI, 2007). A adição de microssílica gerou modificações significativas nos níveis de porosidade, em especial nas amostras 0,2-SMS e 0,4-SMS, sendo que os níveis de porosidade dessas amostras tratadas a 1500°C foram superiores aos das outras composições. Durante a sinterização ocorreu um aumento da densidade do sólido devido à eliminação do material orgânico (dispersantes, ligantes, material orgânico) (Figura 4.30b).



Figura 4.30 - Efeito da adição de microssílica e da temperatura de sinterização das amostras a) Porosidade total Geométrica (PTG), b) Densidade do sólidos (Densidade Teóricas: *Alumina = 4 g/cm³, **Mulita = 3,2 g/cm³ e *** Sílica amorfa = 2,2 g/cm³)

Nos ensaios de dilatometria acima de 1350°C (Figura 4.31a-b), para as amostras contendo microssílica, observou-se uma interrupção na retração enquanto que, para a amostra sem sílica (0,0-SRF), há indicações claras de que o processo de sinterização não tenha sido concluído nessas condições de ensaio, Figura 4.31. Esse fenômeno pode estar relacionado à reação de formação da mulita. Essa, por ser menos densa ($\rho = 3,2$ g/cm³) que a matriz de alumina ($\rho = 4$ g/cm³), explica o fato da reação de mulitização ser uma reação expansiva. Essa hipótese é confirmada pelos resultados de DRX, Figura 4.32. Na amostra 0,6-SMS, por outro lado, o excesso de sílica em relação à estequiometria da mulita pode ter induzido a formação de fase de baixa refratariedade (cristobalita) e acelerado à sinterização.



Figura 4.31 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes teores de Microssílica (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹)

Para as composições contendo microssílica, Figura 4.32, observa-se a 1100°C um pico de difração a 22° correspondente à tridimita (SiO₂, Ficha *JCPDS* n° 42-1401) que evolui para cristobalita (SiO₂, Ficha *JCPDS* n° 39-1425) e se intensifica com o aumento do teor de microssílica na composição e com o aquecimento a 1300°C. Essa transformação de tridimita em cristobalita é um fenômeno comum na obtenção de mulita a partir de fontes de alumina e sílica amorfa e pode ser explicado em termos de cinética da reação. Foi verificado em outros trabalhos, por difração de raios X, que a mistura de α -AlO, e microssílica leva ao aparecimento de picos largos de tridimita em amostras sinterizadas a 1100°C, que desaparecem e dão lugar a picos referentes à cristobalita por volta de 1200-1300°C, provenientes da cristalização da microssilica (MYHRE, 1994). Dessa forma, para se atingir a proporção de saturação dos íons, ocorre a formação de cristobalita, que é nucleada como forma de retirar o excesso de íons silício do líquido a fim de atingir mais rapidamente a

proporção de saturação, (condição de equilíbrio do sistema na temperatura).

Com a elevação da temperatura para valores superiores a 1400°C, tanto a solubilização da alumina quanto a concentração de saturação do líquido por íons alumínio aumentam e uma maior quantidade de íons provenientes da alumina é liberada no sistema, permitindo que os íons silício precipitados anteriormente sejam redissolvidos, uma vez que a quantidade de íons alumínio disponível é suficiente para que a proporção estequiométrica da mulita seja atingida. Portanto, a precipitação da mulita ocorre simultaneamente à dissolução da cristobalita no líquido. Foi mostrado que a formação de cristobalita pode ser evitada aumentando-se a taxa de aquecimento (AKSEL, 2002). Neste caso, temperaturas elevadas, são atingidas mais rapidamente, evitando a precipitação de cristobalita. O aparecimento da cristobalita se dá pela cristalização da sílica vítrea. A intensidade dos picos de cristobalita praticamente desaparece com o aumento da temperatura de sinterização, enquanto que as intensidades dos picos característicos da mulita aumentam, com o aumento da temperatura de sinterização.

Segundo Chen (2000), a adição de Al₂O₃ pode reduzir a quantidade de fase vítrea e aumentar a quantidade de mulita. Essa afirmação foi confirmada pelos difratogramas da composição 0,6-SMS a 1500°C, Figura 4.32.



Figura 4.32 - Padrões de difração de raios-X do sistema microssílica em diferentes temperaturas de sinterização

O início do aparecimento dos picos de mulita se inicia a partir da temperatura de 1100°C, ocorrendo um aumento nas suas intensidades até a temperatura de 1300°C, mantendose os picos de alumina inalterados até esse ponto. Pode-se atribuir esse primeiro processo à mulitização primária, onde a estrutura se transforma em mulita através de difusão de curto alcance dos íons de Al³⁺ e Si⁴⁺, com liberação de sílica e sem o consumo da fase α -alumina (Chen, 2000). Entre as temperaturas de 1300°C e 1500°C, a quantidade de mulita aumenta rapidamente, enquanto a de alumina decresce da mesma forma, sendo considerado esse processo como mulitização secundária. Nessa etapa a sílica liberada na etapa anterior reage com α -alumina formando a mulita (Chen, 2000). A 1500°C a reação está completa e a única fase identificada no difratograma é a mulita.

Nesse trabalho, acima de 1100°C, tanto os picos de cristobalita como os de corundum tendem a desaparecer e outros referentes à mulita (3Al₂O₃.2SiO₂, Ficha *JCPDS* n° 15-0776) em 26° se tornam mais intensos. Pode-se afirmar, portanto, que, de forma geral, com o aquecimento, a microssílica inicialmente se cristaliza para em seguida reagir com alumina formando mulita. Nas composições 0,2 MS e 0,6 MS, onde as proporções de alumina e sílica não são as estequiométricas para formação da mulita monofásica, observa-se a presença de um excesso de corundum e cristobalita, respectivamente. Essas proporções entre as fases podem ser calculadas por meio do diagrama de fases do sistema Al₂O₃-SiO₂ (Figura 64, a 1500°C): i) 0,2 MS: 51,20 % mulita e 50,62 % corundum; ii) 0,4 MS: 100 % mulita; iii) 0,6 MS : 67,13 % mulita e 32,64 % sílica.



Figura 4.33 - Diagrama de Fases do sistema Al_2O_3 -SiO₂ (Gerado pelo programa Fac Sage 6.3 <u>http://www.factsage.com/</u>) Onde: 0=0,0-SRF; 0.2 = 0,2-SMS; 0.4 = 0,4-SMS e 0.6 = 0,6-SMS

O aumento na intensidade dos picos de mulita é observado entre as temperaturas de 1400°C e 1500°C. Nessa faixa de temperatura os picos de alumina e cristobalita perdem intensidade, evidenciando que a alumina está sendo consumida no processo de mulitização. She et al., 2001 documentaram que a mulitização retarda a densificação e que para alcançar altas densidades a melhor rota seria obter densificação antes do início da mulitização, o que dá diretrizes para avaliar o processo de mulitização/densificação de outras misturas (SHE et al., 2001).

No resultado de ensaios mecânicos para as amostras com adição de microssílica, observa-se que a medida em que se aumenta a temperatura de sinterização, ocorre um aumento da tensão de ruptura, até a temperatura de 1300°C, diminuindo ou permanecendo aproximadamente constante acima desta, Figura 4.34. Esse resultado pode ser associado à manutenção da porosidade em temperaturas maiores que 1300°C, fato associado à formação da mulita. Além da porosidade, a adição de sílica também propiciou a formação de fases como cristobalita e mulita, que apresentam valores de módulo elástico inferiores ao da alumina.



Figura 4.34 - Efeito da adição de Microssílica e da temperatura de sinterização das amostras a) Módulo de Elasticidade (E) e b) Tensão de Ruptura (σ)

A Figura 4.35 apresenta o gráfico da distribuição do tamanho dos poros presentes no sistema contendo microssílica, após tratamento térmico a 1500°C. O tamanho de poro mantém-se relativamente inalterado, quando o teor de microssílica é aumentado. Os resultados mostram que a presença de elevado teor elevado de microssílica na matriz de alumina cria estruturas porosas que resistem à sinterização livre. Essa resistência resulta de uma diminuição da força motriz para a sinterização. O aumento da resistência mecânica dessas amostras a 1500°C levou a uma menor porosidade. Esta influência da pressão externa em sinterabilidade sugere que a fase mulita pode reduzir a intrínseca força motriz para a sinterização provavelmente devido ao exagerado crescimento de grão que conduz a poros com uma elevada coordenação culminando em formas planas ou convexas das superfícies dos poros.



Figura 4.35 - Diâmetro do poro das amostras com diferentes teores de microssílica com queima a 1500°C

Nas Figuras 4.36(b-d) e 4.37(b-d) observam-se estruturas porosas com a presença de grãos de alumina e menor quantidade de hidróxido de alumínio decomposto. Essas microestruturas apresentam grãos equiaxiais com tamanhos progressivamente maiores. Na composição 0,2-SMS e 0,4-SMS, diferentemente das amostras 0,0-SRF nessas mesmas temperaturas, têm-se uma estrutura mais porosa. Esse efeito foi atribuído à formação de mulita em temperaturas acima de 1300°C, como demonstrado pelos resultados de raios-X.



Figura 4.36 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,2-SMS: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C



Figura 4.37 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,4-SMS: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

Para a composição 0,6-SMS (Figura 4.38), observa-se uma densificação significativamente maior que nas outras composições. A microssílica, que se dissolve por meio de reação peritética e origina a fase líquida, propicia uma sinterização por meio da formação de um líquido reativo. Neste caso, provavelmente a fase vítrea, que agiu preenchendo os poros, aumentou a resistência mecânica das amostras. A taxa de densificação diminui ao longo da sinterização, porque a área superficial vai gradativamente reduzindo, tendo assim uma menor força motriz. Askel e colaboradores (ASKEL et al., 2002) em seus estudos, concluíram que a presença de cristobalita, com menor ponto de fusão, levam à formação de fase líquida, favorecendo a densificação.

A formação de mulita ocorre após a sílica amorfa se transformar em cristobalita entre 1400°C e 1600°C. A formação da fase mulita inicia-se a 1300°C e continua num processo acelerado até 1550°C. Acima dessa temperatura, entre 1550°C e 1600°C, esse processo se torna mais demorado. Acredita-se que a sinterização ocorra pelo mecanismo de fluxo semiviscoso de partículas sólidas de alumina em contato com a sílica viscosa. Após a temperatura de 1400°C, íons de Al⁺³ se difundem dentro das partículas de sílica até alcançar a composição estequiométrica da mulita, mas a mulita apenas vem aparecer a 1500°C, posteriormente à transição de sílica amorfa para cristobalita. Após a formação de camadas de mulita entre as partículas de sílica e alumina, ocorre uma redução na taxa de formação da fase mulita, uma vez que essa camada atua como uma barreira para a difusão das espécies e somente acima de 1650°C esse processo é acelerado devido à fusão da cristobalita.



Figura 4.38 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da amostra 0,6-SMS: (a) Verde; (b) 1100°C; (c) 1300°C e (d) 1500°C

O formato dos cristais de mulita é influenciado pela quantidade e o tipo de impurezas. Devido ao abaixamento da energia de superfície em certas direções do cristal causada pela presença de impurezas, ocorre o crescimento preferencial nas outras direções, com a formação de grãos no formato acicular. Por outro lado, como observado neste trabalho, o crescimento de grãos grandes e arredondados ocorre na presença de impurezas pouco solúveis na fase cristalina, de maneira que permanecem em solução no líquido silicoso, diminuindo sua viscosidade e acelerando a difusão (MAGLIANO; PANDOLFELLI, 2010). As microestruturas também evidenciaram que a utilização de temperaturas de sinterização próximas a 1500°C é mais adequada para a produção de corpos mulíticos porosos, porque reduz significativamente a porosidade do material, tal como observado em outros estudos (DOS ANJOS et al., 2004).

Observa-se, a partir das micrografias, que a sinterização proporcionou a formação de uma microestrutura heterogênea caracterizada pela formação da mulita primária, que se apresenta na forma de aglomerados de pequenos cristais. Em 1300°C, foi possível observar a obtenção da mulita, indicando que neste sistema ocorre uma diminuição do ponto eutético, no

que diz respeito ao diagrama de fases dos compostos Al_2O_3 -SiO₂. Segundo Iqbal e Lee (2000) a maior viscosidade da fase vítrea favorece o crescimento contínuo dos cristais de mulita, o que demonstra a possibilidade de transformação da mulita primária em mulita secundária. (IQBAL; LEE, 2000).

4.7 Comparação entre os sistemas estudados

Nesta seção será apresentada uma comparação dos melhores resultados entre os vários sistemas estudados. Essa comparação levou em considerações vários aspectos relacionados ao potencial uso das estruturas porosas como isolantes térmicos moldáveis. São eles:

- a) Capacidade de manter elevados níveis de PTG (pelo menos 60 %) mesmo em elevadas temperaturas de sinterização (1500°C);
- b) Níveis de resistência mecânica (pelo menos 10 MPa de ruptura por compressão uniaxial) e módulo de elasticidade (acima de 5GPa) após sinterização em altas temperaturas, como indicativo do comportamento termomecânico do material;
- c) Desenvolvimento da resistência mecânica e módulo de elasticidade em baixas temperaturas de sinterização (pelo menos 10 MPa de ruptura por compressão uniaxial e acima de 5GPa, respectivamente). O ganho de resistência mecânica em menor temperatura pode acelerar os processos de instalação desses materiais por moldagem direta reduzindo o tempo total de parada dos equipamentos revestidos.
- d) Grandes variações dimensionais, tanto expansivas (durante a dilatação térmica e transformações de fases) quanto de retração (na densificação), podem dificultar o processo de aquecimento inicial dessas estruturas devido à geração de tensões residuais.

Na Figura 4.39a, observa-se o comportamento de expansão/retração térmica com a variação da temperatura das composições contendo mulita eletrofundida (0,4-SMT), quartzo (0,2-SQZ) e microssílica (0,2-SMS). A partir de 1300°C observa-se que há uma interrupção na retração para as amostras 0,4-SMT e 0,2-SMS, evidenciando uma aceleração do processo de densificação devido à reação para a formação de mulita. Este processo é difusivo e se dá através de difusão no estado sólido, o que explica a concomitância deste com a retração e consequentemente, sinterização do material, tendo em seguida, a formação da mulita que, por ser menos densa ($\rho = 3,2$ g/cm³) que a matriz de alumina ($\rho = 4$ g/cm³), tende a ser expansiva. Como na amostra 0,2-SQZ o quartzo utilizado é cristalino, têm-se a formação da mulita apenas a 1500°C, como visto nos resultados de DRX. Para a amostra padrão (0,0-SRF) e 0,2-

SQZ, observa-se indicações claras de que o processo de sinterização ainda não foi concluído nessas condições de ensaio.

A Figura 4.39(b) mostra que, entre 400°C e 1000°C há uma estabilização na taxa de retração das amostras. Em 573°C têm-se o pico de transformação polimórfica do quartzo. A amostra 0,0-SRF, apresentou menor densificação, iniciando o processo a 900°C, já a amostra 0,2-SMS (sistema microssílica) apresentou a maior densificação. Para a amostra 0,2-SMS nota-se que a sinterização se dá nesta temperatura por fluxo viscoso devido à presença de sílica coloidal (amorfa) que forma um filme ao redor das partículas de alumina promovendo o rearranjamento das partículas e um maior contato entre sílica e alumina, dando melhores condições para a reação de formação da mulita.



Figura 4.39 - (a) Variação dimensional e (b) taxa de variação dimensional para as amostras contendo diferentes composições (taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹)

Na Figura 4.40a observa-se, para todas as composições, que os níveis de porosidade obtidos a 1100°C estão em torno de 62%. Com o aumento da temperatura de sinterização, no entanto, reduções nos níveis de PTG são observadas e associadas à densificação do sistema. De 1200 a 1400°C a porosidade é menor para o sistema 0,2-SMS e 0,4-SMT, a adição de microssílica gerou modificações significativas nos níveis de porosidade, sendo que os níveis de porosidade a 1500°C para a amostra 0,2-SQZ foi superior ao das outras composições. Quanto maior a temperatura de sinterização, menor a porosidade total geométrica para todas as composições.

Para as amostras 0,0-SRF e 0,2-SQZ, têm-se uma estabilidade nos valores de módulo de elasticidade e na tensão de ruptura, nas temperaturas entre 1100 e 1300°C. Em tratamentos acima dessa temperatura a tensão de ruptura aumenta devido a densificação do sistema, Figura 4.40(b-c). Para a amostra 0,2-SMS, conforme se aumenta a temperatura de sinterização, a tensão de ruptura aumenta, até 1400°C, diminuindo em 1500°C. Esse resultado está associado à manutenção da porosidade em temperaturas maiores que 1300°C pela formação da mulita. A amostra 0,2-SMS é o que possui uma melhor resistência mecânica se comparado com os outros sistemas. A Tabela 4.2 mostra os principais resultados dos 3 sistemas estudados.

Sistema	0,0-SRF			0,4-SMT			0,2-SQZ			0,2-SMS		
T (°C)	1100	1300	1500	1100	1300	1500	1100	1300	1500	1100	1300	1500
PTG (%)	62,5	61,0	52,1	63,7	58,2	53,5	64,3	62,2	59,5	61,7	58,7	56,2
$\sigma_{ruptura}$ (MPa)	0,36	4,15	53,78	7,43	10,9	16,83	1,25	4,26	13,91	12,51	47,97	36,79
E (GPa)	0,15	1,91	26,5	2,27	5,72	13,03	0,4	1,47	6,51	2,71	10,77	15,39
RL	-0,01	-0,02	-0,07	-0,02	-0,05	-0,06	-0,01	-0,03	-0,07	-0,01	-0,03	-0,07
Ø poro (µm)			0,5			1,0			0,5			0,5

Tabela 4.2 – PTG, ensaios mecânicos, retração linear, diâmetro do poro para os sistema 0,0-SRF; 0,4-SMT; 0,2-SQZ e 0,2-MS nas temperaturas 1100°C, 1300°C e 1500°C



Figura 4.40 - Efeito da adição de diferentes fontes de sílica e da temperatura de sinterização:
a) Porosidade Total Geométrica, b) Módulo de Elasticidade (E) e c) Tensão de Ruptura (σ)

A Figura 4.41 demonstra a relação entre a porosidade total geométrica para amostras após tratamento térmico entre 1100-1500°C e as micrografias das amostras tratadas nessas temperaturas. Pode-se observar uma tendência para redução da PTG com o aumento da temperatura, resultado este esperado, dada a ocorrência do processo de sinterização nas amostras. Além desta tendência, observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização, a porosidade decai de forma significativa. Esses resultados indicam que além do processo de decomposição do hidróxido de alumínio também podem estar ocorrendo sinterização do material, com isso reduz-se a porosidade total geométrica.



Figura 4.41 - Porosidade Total Geométrica sistema 0,0-SRF; 0,4-SMT; 0,2-SQZ; 0,2-SMS e MEV em diferentes temperatura de sinterização

A Figura 4.42 apresenta, simultaneamente, resultados de PTG e o diâmetro do poro para amostras com adições de diferentes fontes de sílica a 1500°C, temperatura importante na utilização de peças cerâmicas à base alumina-mulita em elevadas temperaturas. Os resultados encontrados (Tabela 4.2) indicam uma porosidade de 55% e os tamanhos médios de poros estão na faixa de 0,5 a 1,0 μm. O diâmetro é maior (1 μm) para a composição 0,4-SMT do que para as outras amostras. Comparando-se a porosidade com a resistência mecânica, Figura 4.42b observa-se que a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade são maiores para a composição 0,2-SMS.



Figura 4.42 - Efeito da adição de diferentes fontes de sílica a 1500°C: a) PTG e Diâmetro do Poro e b) Módulo de Elasticidade e Tensão de Ruptura

Poros maiores contribuem para o aumento da condutividade a altas temperaturas e poros menores (e de caráter fechado) são barreiras mais eficientes ao fluxo de calor, sendo, portanto o tipo de poro desejável nos refratários isolantes. Um exemplo é que poros com dimensões de 3 mm perdem todo o potencial isolante em temperaturas superiores a 700°C e poros com dimensões menores que 0,5 µm mantém o poder de isolamento até 2000°C. Pela literatura, os

refratários estruturais isolantes possuem uma porosidade de 45 a 65% (NETTLESHIP, 1996; VIVALDINI, 2014). Com relação ao processamento, a temperatura de 1100°C tem uma resistência mínima para instalação devido ao pequeno encolhimento das amostras. O sistema com adição de microssílica apresentou o maior módulo de elasticidade e tensão de ruptura em amostras sinterizadas em menor temperatura sinterização. Assim, esse sistema foi o que exibiu os melhores resultados.

Na análise de módulo de elasticidade e tensão de ruptura observa-se que os valores são bem próximos para todos os sistemas estudados. Com isso, conclui-se que a porosidade até 60% e o maior tamanho de grão da composição 0,2-SQZ em relação às outras amostras pouco afetam as propriedades mecânicas. Também foi possível concluir que em geral o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura diminuem com o aumento da porosidade, sendo menos acentuada na composição 0,4-SMT. Portanto, a 1500°C o sistema contendo microssílica tem um bom desempenho como isolante.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Cerâmicas porosas com resistência mecânica para aplicações como isolamento térmico podem ser produzidas por meio da técnica de decomposição de compostos hidroxilados (como Al(OH)₃) inseridos em uma matriz densa (como Al₂O₃). A escolha adequada das matérias-primas permite que um grande volume de poros seja gerado durante a decomposição desses compostos e se mantenha durante a sinterização do material. Verificou-se, no entanto, que os materiais preparados somente com Al₂O₃-Al(OH)₃ (Sistema sem sílica – SRF) apresentaram redução significativa de porosidade em temperaturas acima de 1100°C. Esse fato foi associado à elevada reatividade das aluminas de transição geradas após a decomposição do Al(OH)₃ e à consequente densificação induzida na matriz de Al₂O₃. Com o objetivo de minimizar esse comportamento, neste trabalho foram estudados os efeitos da combinação de compostos com dificuldade intrínseca para sinterizar (mulita eletrofundida e formada *in situ* a partir de alumina calcinada e quartzo ou microssílica) com um sistema poroso de alta alumina (alumina calcinada, alumina hidratável e hidróxido de alumínio). A vantagem de utilizar alguma fonte de sílica, é que ela mantêm a porosidade em elevadas temperaturas.

Por meio das condições experimentais ou rotas utilizadas pode-se concluir que:

O ajuste das proporções volumétricas de sólidos e ligantes, estruturas com diferentes teores de mulita eletrofundida, quartzo e microssílica foram produzidos com mesmos níveis de porosidade total geométrica (PTG) a verde. Isso foi importante para fins de comparação entre as ações das diversas fontes de sílica utilizadas. Para todas as composições, a PTG a 1100°C foi maior que a PTG a Verde. Esse aumento inicial está relacionado à decomposição do hidróxido de alumínio e à contração volumétrica de suas partículas que gera poros na matriz densa de alumina calcinada. Esse primeiro nível de aumento da PTG foi pouco afetado pela quantidade de fontes de sílica no sistema (aproximadamente de 60% para todas as composições), já que nenhuma reação significativa foi detectada.

Para o sistema utilizando mulita eletrofundida, as amostras contendo como fases alumina e mulita (0,25-SMT) e apenas mulita (0,4-SMT) mostraram níveis de porosidade similar em toda a faixa de temperatura. Esse comportamento foi associado ao fato de que, embora a mulita tenha dificuldades intrínsecas para densificar, sua formação "in situ" deve ser mais efetiva que a pré-formada em preservar a porosidade gerada pelos agentes porogênicos. O módulo de elasticidade (E) e a tensão de ruptura (σ_R) sofreram um pequeno aumento nas temperaturas acima de 1400°C, devido à nova formação da mulita em elevadas temperaturas.

A adição de teor de quartzo gerou modificações pequenas nos níveis de porosidade, até 1300°C. Acima de 1300°C, as amostras com quartzo apresentaram menor queda de porosidade, sendo este efeito particularmente intenso para as amostras sinterizadas a 1500°C. A formação de mulita em temperaturas acima de 1300°C reduz a porosidade proveniente da decomposição do hidróxido de alumínio. Para todas as composições estudadas desse sistema, E e σ_R aumentaram com a temperatura de sinterização, evidenciando novamente a densificação parcial do sistema. Por outro lado, a manutenção da PTG, pode ter contribuído para geração dos menores níveis de resistência e rigidez. Pelos DRX o aparecimento de mulita se deu acima de 1400°C para todas as composições. Em 1500°C a presença residual de α -Al₂O₃, demostra que, mesmo em elevadas temperaturas, não houve a reação completa para formação da mulita.

Já para o sistema contendo porcentagem de microssílica, acima de 1100°C e até 1400°C, fenômenos associados à cristalização e fusão da microssílica e à sinterização da matriz aluminosa reduziram os valores de porosidade tão intensamente quanto maior o teor de microssílica. A 1500°C, a formação de mulita preservou a PTG nas amostras contendo 0,2-SMS e 0,4-SMS. Os testes de dilatometria indicaram ainda menores taxas de densificação nessas amostras o que explicaria a manutenção da porosidade em alta temperatura. Como consequência natural dos elevados níveis de porosidade dessas amostras, os valores de E e σ_R foram significativamente inferiores aos da amostra sem sílica (0,0-SRF).

So vários sistemas estudados, o que apresentou melhor potencial para gerar estruturas porosas moldáveis para uso como isolamento térmico foi aquele contendo microssílica. Neste caso, verificaram-se as seguintes vantagens: a) significativo ganho de propriedades mecânicas em temperaturas intermediárias (1100°C), que facilita sua instalação como revestimento; b) elevados níveis de porosidade (56,20%), mesmo após sinterização a 1500°C; sugerindo bom potencial para uso por longos períodos com baixa manutenção; c) reduzido tamanho médio de poros (0,5 μ m), favorecendo o desempenho como isolante térmico; d) alto rendimento na reação de formação da mulita, material com elevada resistência ao choque térmico e corrosão química.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o processo apresentado neste trabalho permite a obtenção de cerâmicas de mulita para algumas aplicações comerciais, ensaios deverão ser realizados de modo a melhorar a qualidade e se conhecer melhor as propriedades e características do material obtido utilizando outras matérias-primas, conforme as sugestões a seguir:

- Realizar ensaios de condutividade térmica (método do fio quente) até 1500°C para verificar o potencial uso como isolante térmico.
- Analisar os sistemas mulita eletrofundida, quartzo e microssílica e descrever em qual composição e temperatura máxima pode-se alterar a miscroestrutura e em qual temperatura de sinterização ele pode ser utilizado como isolante térmico e suas características refratárias.
- Realizar estudos utilizando outras fontes de hidróxido de alumínio, de menor granulometria para verificar se a porosidade é maior em elevadas temperaturas.
- Utilizar outro agente porogênico, tipo espuma.
- Desenvolvimento de alternativas para aumentar o nível de densificação das amostras fazendo ensaios pela técnica de prensagem, para verificar os melhores índices para obtenção da mulita.
- Avaliação da evolução da formação da fase mulita durante a sinterização. Verificar as correlações em as amostras verdes e sinterizadas.
- Ensaio de resistência ao choque térmico para confirmar esta importante propriedade das cerâmicas de mulita.
- Verificar a porosidade em diferentes partes do corpo cerâmico.

¹Referências elaboradas de acordo com a NBR6023/2002

REFERÊNCIAS

ABE, H. Mechanical properties of engineering ceramics. American Ceramic Society bulletin, v. 64, n. 12, p. 1594-1596, 1985.

AKLOUCHE, N.; ACHOUR, S.; TABET, N. Mullite and alumina composites preparation from cordierite and aluminium hydroxide. **Materials Research Bulletin,** v. 43, n. 5, p. 1297-1306, 2008.

AKPINAR, S. et al. In situ mullite foam fabrication using microwave energy. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 4, p. 843-848, 2012.

AKSAF, I.; PASK, J. Stable and metastable equilibria in the system SiO2-Al2O3. Journal of the American Ceramic Society, v. 58, n. 11-12, p. 507-512, 1975.

AKSAY, I. A.; DABBS, D. M.; SARIKAYA, M. Mullite for structural, electronic, and optical applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2343-2358, 1991.

AKSEL, C. The role of fine alumina and mullite particles on the thermomechanical behaviour of alumina–mullite refractory materials. **Materials Letters**, v. 57, n. 3, p. 708-714, 2002.

_____. The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials. **Ceramics International,** v. 29, n. 2, p. 183-188, 2003.

ANGEL, R. J.; PREWITT, C. T. Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. **American Mineralogist**, v. 71, n. 11-12, p. 1476-1482, 1986.

ANGGONO, J. Mullite ceramics: its properties structure and synthesis. Jurnal Teknik Mesin, v. 7, n. 1, p. pp. 1-10, 2005.

ASMANI, M. et al. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European ceramic society**, v. 21, n. 8, p. 1081-1086, 2001.

ASSIS, J. **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1198-91**: standard test method for dynamic Young's modulus, Shear modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by sonic resonance. 2002.

ATISIVAN, R.; BOSE, S.; BANDYOPADHYAY, A. Porous mullite preforms via fused deposition. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 221-223, 2001.

BAGWELL, R.; MESSING, G. L. Critical factors in the production of sol-gel derived porous alumina. **Key Engineering Materials,** v. 115, p. 45-64, 1995.

BAI, C.-Y. et al. Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide. **Materials Characterization**, v. 90, p. 81-87, 2014.

BAN, T. et al. Characterization of low temperature mullitization. Journal of the European Ceramic Society, v. 16, n. 2, p. 127-132, 1996.

BARBIERI, R. A. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades mecânicas de molas de alumina injetadas em baixa pressão. 2011. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.

BEKOZ, N.; OKTAY, E. Mechanical properties of low alloy steel foams: dependency on porosity and pore size. **Materials Science and Engineering: A**, v. 576, p. 82-90, 2013.

BOCCACCINI, A.; FAN, Z. A new approach for the Young's modulus-porosity correlation of ceramic materials. **Ceramics International**, v. 23, n. 3, p. 239-245, 1997.

BOCH, P.; NIEPCE, J.-C. Ceramic materials. [S.l.]: ISTE, 2006.

BONETTI, A. N. **Desenvolvimento de massas cerâmicas para fabricação de isoladores elétricos: propriedades mecânicas**. 2009. 62 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

BRITO, F. **Processamento de cerâmicas porosas a base de sílica visando a aplicação na industria do petróleo**. 2005. 165 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

BRUNO, G.; KACHANOV, M. On modeling of microstresses and microcracking generated by cooling of polycrystalline porous ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 10, p. 1995-2005, 2013.

BURNHAM, C. W. Crystal structure of mullite. **Carnegie Inst. Washington Year Book**, v. 63, n. 1a, p. 223-227, 1964.

CAMERON, W. E. Mullite; a substituted alumina. **American Mineralogist,** v. 62, n. 7-8, p. 747-755, 1977.

CARBAJAL, L. et al. Properties related phase evolution in porcelain ceramics. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 27, n. 13, p. 4065-4069, 2007.

CARBONE, T. Aluminas para indústria cerâmica. Cerâmica, v. 32, n. 203, p. 309-314, 1986.

CARDOSO, F. A. et al. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 24, n. 5, p. 797-802, 2004.

CHAUDHURI, S.; PATRA, S.; CHAKRABORTY, A. Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 19, n. 16, p. 2941-2950, 1999.

CHAWLA, K. K. Ceramic matrix composites. New York: Springer, 1998.

CHEN, C.; LAN, G.; TUAN, W. Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 14, p. 2519-2525, 2000.

CHEN, Z. et al. Novel method of adding seeds for preparation of mullite. **Journal of materials processing technology**, v. 166, n. 2, p. 183-187, 2005.

COBLE, R.; KINGERY, W. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 39, n. 11, p. 377-385, 1956.

DAL BÓ, M. Utilização de rejeitos da indústria de revestimentos cerâmicos no processamento de refratários triaxiais obtidos por delineamento de misturas. 2007. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. An introduction to the rock-forming minerals. Hong Kong: Longman Scientific & Technical, 1992.

DENG, Z. Y. et al. High-surface-area alumina ceramics fabricated by the decomposition of Al (OH) 3. Journal of the American Ceramic Society, v. 84, n. 3, p. 485-491, 2001a.

_____. Microstructure and mechanical properties of porous alumina ceramics fabricated by the decomposition of aluminum hydroxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 11, p. 2638-2644, 2001b.

DING, X.-J. et al. Formation of porous alumina with oriented pores. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 4, p. 411-414, 2002.

DONG, Y. et al. Phase evolution and sintering characteristics of porous mullite ceramics produced from the flyash-Al (OH)< sub> 3</sub> coating powders. Journal of Alloys and Compounds, v. 460, n. 1, p. 651-657, 2008.

DOS ANJOS, R. et al. Microsilica addition and the drying of refractory castables. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, p. 331-335, 2004.

DUTRA, R.; DE ARAÚJO PONTES, L. Obtenção e análise de cerâmicas porosas com a incorporação de produtos orgânicos ao corpo cerâmico. **Cerâmica**, v. 48, n. 308, p. 308, 2002.

DUVAL, D. J.; RISBUD, S. H.; SHACKELFORD, J. F. Mullite. In: SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. (Eds.). **Ceramic and glass materials**: structure, properties and processing. New York: Springer, 2008. p. 27-39.

DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina:** processing, properties, and applications. New York:Springer, 1984.

EBADZADEH, T. Formation of mullite from precursor powders: sintering, microstructure and mechanical properties. **Materials Science and Engineering: A**, v. 355, n. 1, p. 56-61, 2003.

EITEL, W. Physical chemistry of the silicates. Chicago: University of Chicago Press, 1954.

FAN, Z.; MIODOWNIK, A.; TSAKIROPOULOS, P. Microstructural characterisation of two phase materials. **Materials science and technology**, v. 9, n. 12, p. 1094-1100, 1993.

FEITOSA, G. et al. Obtenção de mulita a partir de matérias-primas naturais utilizando ativação mecânica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 53., 2009, Guarujá. **Anais...** Guarujá: [s.n.], 2009.

FERNANDES, L. et al. Characterization of synthetic amorphous silica (SAS) used in the ceramics industry. **Interceram**., v. 4, n. 63, p. 220-224, 2014.

FIELITZ, P. et al. Self-diffusion of oxygen in mullite. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, n. 14, p. 2577-2582, 2001.

FLINN, B. D. et al. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 20, n. 14, p. 2561-2568, 2000.

FREIJ, S. J.; PARKINSON, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 3, p. 246-255, 2005.

GALDINO, A. G. D. S. **Caracterização mecânica e microestrutural de cerâmicas porosas obtidas a partir de diferentes aluminas**. Dissertação (Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2003.

GERMAN, R. Prediction of sintered density for bimodal powder mixtures. **Metallurgical Transactions A**, v. 23, n. 5, p. 1455-1465, 1992.

GEROTTO, M. Concretos refratários aluminosos com matrizes mulíticas pela adição de microssílica caulim ou metacaulim, 2000.

GHATE, B.; DP, H.; SPRIGGS, R. Synthesis and characterization of high-purity, fine-grained mullite. **American Ceramic Society Bulletin,** v. 52, n. 9, p. 670-672, 1973.

GITZEN, W. H. Alumina as a ceramic material. Columbus: American Ceramic Society, 1970.

GREEN, A. T.; STEWART, G. H. Ceramics: a symposium. Stoke-on-Trent: British Ceramic Society, 1953.

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.

HAMMEL, E.; IGHODARO, O.-R.; OKOLI, O. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.

HARDY, D.; GREEN, D. J. Mechanical properties of a partially sintered alumina. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 15, n. 8, p. 769-775, 1995.

HERCULANO, G. E. G. C. Estudo de soluções sólidas da mulita: fabricação e propriedades. 2007. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007.

HONGO, Y. p-Alumina bonded castable refractories. **Taikabutsu Overseas,** v. 9, n. 1, p. 35-38, 1988.

HSIUNG, C.-H. et al. Microstructure and mechanical properties of acicular mullite. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 33, n. 3, p. 503-513, 2013.

HUANG, T. et al. Anisotropic grain growth and microstructural evolution of dense mullite above 1550 C. Journal of the American Ceramic Society, v. 83, n. 1, p. 204-10, 2000.

ILER, R. K. **The chemistry of silica: s**olubility, polymerization, colloid and surface pro perties, and biochemistry. New Yotk: Wiley, 1979.

INNOCENTINI, M. D. et al. Prediction of ceramic foams permeability using Ergun's equation. **Materials Research**, v. 2, n. 4, p. 283-289, 1999.

_____. Permeability and structure of cellular ceramics: a comparison between two preparation techniques. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 81, n. 12, p. 3349-3352, 1998.

IQBAL, Y.; LEE, W. E. Microstructural evolution in triaxial porcelain. Journal of American Ceramic Society, v. 83, n. 12, p. 3121-27, 2000.

ISHIZAKI, K.; KOMARNENI, S.; NANKO, M. **Porous materials:** process technology and applications. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998.

ISMAIL, M. et al. Synthesis of mullite powder and its characteristics. **International Journal of High Technology Ceramics,** v. 2, n. 2, p. 123-134, 1986.

JOHNSON, S. M.; PASK, J. A. Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al₂O₃-SiO₂ mixtures. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 61, n. 8, p. 838, 1982.

KANKA, B.; SCHNEIDER, H. Sintering mechanisms and microstructural development of coprecipitated mullite. **Journal of materials science,** v. 29, n. 5, p. 1239-1249, 1994.

KELLY, A. Why engineer porous materials? **Philosophical Transactions of the Royal Society A:** Mathematical, Physical and Engineering Sciences, v. 364, n. 1838, p. 5-14, 2006.

KINGERY, W.; BOWEN, H.; UHLMANN, D. Introduction to ceramics. New York, p. 788-1016, 1976.

KINGERY, W. D. Introduction to ceramics. [S.l.: s.n.], 1960.

KLEEBE, H.-J. et al. Conversion of Al_2O_3 -SiO₂ powder mixtures to 3: 2 mullite following the stable or metastable phase diagram. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 14, p. 2521-2533, 2001.

KNUDSEN, F. Effect of porosity on Young's modulus of alumina. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 45, n. 2, p. 94-95, 1962.

LEE, C.; CHIANG, A. S.; TSAY, C. The characterization of porous solids from gas adsorption measurements. **Key Engineering Materials**, v. 115, p. 21-44, 1995.

LEE, W.; IQBAL, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. Journal of the European Ceramic Society, v. 21, n. 14, p. 2583-2586, 2001.

LEE, W. et al. Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 2, p. 465-471, 2008.

LIU, D.-M. Influence of solid loading and particle size distribution on the porosity development of green alumina ceramic mouldings. **Ceramics international,** v. 23, n. 6, p. 513-520, 1997.

LIU, K. C. et al. Time-temperature-transformation curves for kaolinite- α -alumina. Journal of the American Ceramic Society, v. 77, n. 6, p. 1545-1552, 1994.

MAGLIANO, M.; PANDOLFELLI, V. Refractories mullitization with different sources of reactants: review. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368-375, 2010.

MAGLIANO, M. V. M. **Sílica coloidal como agente ligante e fonte mulitizadora em concretos refratários**. 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

MARI, E. Los materiales cerámicos. Buenos Aires: Alsina, 1998.

MEDVEDOVSKI, E. Alumina–mullite ceramics for structural applications. **Ceramics International**, v. 32, n. 4, p. 369-375, 2006.

MIŚTA, W.; WRZYSZCZ, J. Rehydration of transition aluminas obtained by flash calcination of gibbsite. **Thermochimica Acta**, v. 331, n. 1, p. 67-72, 1999.

MONTANARO, L. et al. Sintering of industrial mullites. Journal of the European Ceramic Society, v. 17, n. 14, p. 1715-1723, 1997.

MOTA, R. C. **Influência da adição de cargas inorgânicas no desempenho de produtos refratários obtidos a partir de borras de alumínio**. 2010. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2010.

MYHRE, B. The effect of particle-size distribution on flow of refractory castables. In: of the ANNUAL SYMPOSIUM ON REFRACTORIES, 30., 1994, 30., St. Louis. **Proceedings**... St. Louis: American Ceramic Society, 1994. p. 19-22.

NETTLESHIP, I. Applications of porous ceramics. **Key Engineering Materials,** v. 122, p. 305-324, 1996.
NOGUEIRA, R. E. F. Q. **Processing and properties of moulded alumina bodies**. 1992. Thesis (Doctoral) - Brunel University, London, 1992.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. Tradução Jefferson Vieira de Souza. São Paulo: Edgard Blücher; EDUSP, 1973.

_____. Elements of ceramics. Reading: Addison-Wesley, 1952.

OHIRA, H. et al. Mechanical properties of high purity mullite at elevated temperatures. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 16, n. 2, p. 225-229, 1996.

OKADA, K. Activation energy of mullitization from various starting materials. Journal of the European Ceramic Society, v. 28, n. 2, p. 377-382, 2008.

ORTEGA, F. et al. Mechanical properties of ceramic foams produced by gelcasting. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 01-05, 2003.

OSENDI, M.; BAUDIN, C. Mechanical properties of mullite materials. Journal of the European Ceramic society, v. 16, n. 2, p. 217-224, 1996.

PANDOLFELLI, V. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Alterações das características físicas, morfológicas e reológicas ocorridas pela calcinação do hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 33, n. 206, p. 89-98, 1987.

PAIVA, A.; SEPULVEDA, P.; PANDOLFELLI, V. Processing and thermomechanical evaluation of fibre-reinforced alumina filters. **Journal of materials science,** v. 34, n. 11, p. 2641-2649, 1999.

PASK, J. A. Importance of starting materials on reactions and phase equilibria in the Al₂O₃-SiO₂ system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 16, n. 2, p. 101-108, 1996.

PILUSO, P. et al. Mullitization and densification of $(3Al_2O_3 + 2SiO_2)$ powder compacts by microwave sintering. Journal of the European Ceramic Society, v. 16, n. 2, p. 121-125, 1996.

PU, X. et al. Novel method to optimize the structure of reticulated porous ceramics. **Journal** of the American Ceramic Society, v. 87, n. 7, p. 1392-1394, 2004.

RANA, A. P.; AIKO, O.; PASK, J. A. Sintering of α -Al 2O3/quartz, and α -Al₂O₃/cristobalite related to mullite formation. **Ceramics International**, v. 8, n. 4, p. 151-153, 1982.

REED, J. S. Principles of ceramics processing. 2nd ed. New York: Wiley, 1995.

RICHERSON, D. **Modern ceramic engineering:** properties, processing, and use in design. 3rd ed. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2005.

ROMANO, R.; PANDOLFELLI, V. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213-219, 2006.

180

ROSA, D.; SALVINI, V.; PANDOLFELLI, V. Processamento e avaliação das propriedades de tubos cerâmicos porosos para microfiltração de emulsões. **Cerâmica,** v. 52, p. 167-171, 2006.

SACKS, M. D.; BOZKURT, N.; SCHEIFFELE, G. W. Fabrication of mullite and mullitematrix composites by transient viscous sintering of composite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 10, p. 2428-2437, 1991.

SACKS, M. D. et al. Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 663-672, 1997.

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

SALOMÃO, R. Nova rota de síntese de hidrotalcita (Mg6Al2(OH)16(CO3).4H2O) a partir de suspensões aquosas de MgO e Al(OH)3 e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em altas temperaturas. 2013. Tese (Livre-Docência em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

SALVINI, V.; INNOCENTINI, M.; PANDOLFELLI, V. Relationship between permeability and mechanical strength of Al2O3-SiC ceramic filters. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 97-103, 2000. ISSN 0366-6913.

SCHMÜCKER, M.; ALBERS, W.; SCHNEIDER, H. Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃ —A TEM study. **Journal of the European Ceramic Society,** v. 14, n. 6, p. 511-515, 1994. ISSN 0955-2219.

SCHMÜCKER, M. et al. AlO4/SiO4 distribution in tetrahedral double chains of mullite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 10, p. 2935-2937, 2005.

SCHNEIDER, H.; OKADA, K. Mullite and mullite ceramics. Chichester; New York: Wiley, 1994.

SCHNEIDER, H. et al. Mullite precursor phases. Journal of the European Ceramic Society, v. 11, n. 1, p. 87-94, 1993.

SCHNEIDER, H.; SCHREUER, J.; HILDMANN, B. Structure and properties of mullite—a review. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 2, p. 329-344, 2008.

SCHNEIDER, S. J. Engineered materials handbook. Metals Park: American Society of Metals, 1991.

GENERAL MOTORS. Schwartzwalder Karl, Arthur V. Somers. **Method of making porous ceramic articles**. US3090094 A, 21 fev. 1961, 21 maio 1963.

SHE, J. et al. Low-temperature reaction-sintering of mullite ceramics with an Y_2O_3 addition. **Ceramics international**, v. 27, n. 8, p. 847-852, 2001.

SILVA, A. G. P. D.; ALVES JUNIOR, C. Teoria de sinterização por fase sólida: uma análise crítica de sua aplicação. **Cerâmica**, v. 44, n. 289, p. 171-176, 1998.

SINTON, C. W. **Raw materials for glass and ceramics:** sources, processes, and quality control. Hoboken: Wiley, 2006.

SKOOG, A.; MOORE, R. Refractory of the past for the future: mullite and its use as a bonding phase. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 7, p. 1180-1185, 1988.

STUDART, A. R. et al. Processing routes to macroporous ceramics: a review. Journal of the American Ceramic Society, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

SWEEGERS, C. et al. Morphology, evolution and other characteristics of gibbsite crystals grown from pure and impure aqueous sodium aluminate solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 3, p. 567-582, 2001.

TANG, F.; FUDOUZI, H.; SAKKA, Y. Fabrication of macroporous alumina with tailored porosity. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 86, n. 12, p. 2050-2054, 2003.

VIEIRA COELHO, A. C. et al. Surface area, crystal morphology and characterization of transition alumina powders from a new gibbsite precursor. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 183-189, 2007.

VILLAS BÔAS, M.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. **Cerâmica**, v. 53, n. 328, p. 361-367, 2007.

VIVALDINI, D. et al. Revisão: fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 297-309, 2014.

WHITTINGTON, B.; ILIEVSKI, D. Determination of the gibbsite dehydration reaction pathway at conditions relevant to Bayer refineries. **Chemical Engineering Journal,** v. 98, n. 1, p. 89-97, 2004.

YAN, W.; LI, N.; HAN, B. EFFECTS OF SINTERING TEMPERATURE ON PORE CHARACTERISATION AND STRENGTH OF POROUS CORUNDUM-MULLITE CERAMICS. Journal of Ceramic Processing Research, v. 11, n. 3, p. 388-391, 2010. ISSN 1229-9162.

YANG, F. et al. Effects of sintering temperature on properties of porous mullite/corundum ceramics. **Materials Letters**, v. 73, p. 36-39, 2012.

YANG, J.-F.; DENG, Z.-Y.; OHJI, T. Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb₂O₃ as sintering additive. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 2, p. 371-378, 2003.

ZAKE-TILUGA, I.; SVINKA, R.; SVINKA, V. Highly porous corundum–mullite ceramics– structure and properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 2, p. 3071-3077, 2014. ZHAO, S.-K. et al. Sinterability of $ZrSiO_4/\alpha$ -Al₂O₃ mixed powders. Ceramics International, v. 29, n. 1, p. 49-53, 2003.

ZHOU, R.-S.; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the, and transition aluminas. Acta Crystallographica Section B: Structural Science, v. 47, n. 5, p. 617-630, 1991.