**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

JOSÉ LUIS HIDEKI SAKIHAMA UEHARA

Porogênese em hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$):

Processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas

**São Carlos
2019**

JOSÉ LUIS HIDEKI SAKIHAMA UEHARA

Porogênese em hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$):

Processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas

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.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

**São Carlos
2019**

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da
EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

S158p Sakihama Uehara, José Luis Hideki
Porogênese em hexaluminato de cálcio (CaAl₁₂O₁₉):
Processamento, microestrutura e propriedades
termomecânicas / José Luis Hideki Sakihama Uehara;
orientador Rafael Salomão. São Carlos, 2019.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2019.

1. hexaluminato de cálcio. 2. reação in situ. 3.
alumina. 4. carbonato de cálcio. 5. isolante térmico.
6. cerâmica porosa. 7. granulometria. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **JOSÉ LUIS HIDEKI SAKIHAMA UEHARA.**

Título da tese: "Porogênese em hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9): processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas".

Data da defesa: 21/03/2019

Comissão Julgadora:

Prof. Associado **Rafael Salomão**
(Orientador)

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Dr. **Ulisses Soares de Prado**

(Lining Representação Consultoria e Projetos)

Prof. Dr. **Marcello Rubens Barsi Andreeta**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Celso Valentim Santilli**

(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

***À minha mãe Juana,
por todo amor, carinho e sacrifício,***

***À minha tia Chizu (in memorian),
pelo carinho e preocupação, mesmo nas horas mais difíceis,***

***Ao meu pai Julio (in memorian),
que mesmo distante fisicamente, continua me cuidando e guiando.***

AGRADECIMENTOS

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e ao Departamento de Engenharia de Materiais da USP- São Carlos pela oportunidade de realização do curso de Doutorado, pela infraestrutura e formação acadêmica;

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão pela orientação, acompanhamento durante as horas de laboratório, paciência e confiança e sobretudo por me ensinar com cada ato o que um bom orientador deve ser, ter e exigir aos alunos;

À FAPESP (Projeto 2010/19274-5; 2017/06738-2) e ao CNPq (455861/2014-5; 470981/2011-3) pelos recursos que apoiaram este projeto;

À CAPES e ao CNPq (142163/2016-3) pelo suporte financeiro, na forma de bolsa de estudos;

A Almatís (Brasil e Alemanha) e Alcoa Alumínio (Brasil) pela doação de matérias-primas;

Ao SIMMaC-EESC-USP por facilitar os laboratórios para a fabricação, preparação e análise das amostras deste trabalho;

À Profa. Dra. Ivone Regina de Oliveira (UNIVAP) pela realização dos ensaios de porosimetria de Hg;

Aos técnicos do laboratório SMM-EESC-USP, em especial ao Wagner, João, Pedro, Denílson, Ricardo e Douglas pela ajuda na realização deste trabalho experimental;

Aos professores que, de alguma forma, contribuíram para minha formação, em especial: Eduardo Bellini, Vera Lúcia Arantes, Luiz Casteletti e Waldek Wladimir Bose Filho;

Ao secretário de Pós-graduação Victor Luiz Barioto, às secretárias Priscila e Ana, e às funcionárias Romilda e Val, do Departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP pela amizade e por sempre me ajudarem em tudo que precisei;

À Dra. Ligia Maria Manzine Costa e ao Dr. Leandro Fernandes pelo aprendizado, parceria, paciência, conversas, mas sobretudo pela amizade;

Aos meus amigos do SIMMaC: os doutores Cezar Arruda e Adriane de Souza,

à Ms Mirian Kawamura e as alunas Natalia Spera e Ana Beatriz Emilio, por todo o que aprendi com eles tanto no laboratório como da vida acadêmica. Mais ainda, pela amizade que levo comigo ao voltar para casa;

Aos meus amigos do GEMaV: companheiros de sala e amigos da vida, os doutores Marcelo Bacha, Roger Fernandes e Raul Revelo.

Aos meus amigos do Condomínio da materiais e da Nossa rep: Gabi, Deliane, Cordeiro, Kramer, Ricardinho, Rafael Sayama, Luis Bonazzi, Fábio Mariani, Pedro Bonella e Pedro Costa, pela amizade, vivencias e ter cuidado de mim quando precisei;

A pessoal do grupo Bandeirão2, todos do departamento de Engenharia de Materiais EESC-USP: Gualter, Samuel, Márcio, Francisco, Manuh, Gustavo, Ana Clara, Naiara, Joseane, Galtier, Gustavo Takeya, Eré. Muito obrigado pelo companheirismo, amizade e boas conversas;

A minha família, por todo o apoio durante estes 5 anos e meio longe de casa;

Agradeço a Deus por estar sempre comigo e ter cuidado de minha família e amigos agora que estou longe deles;

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.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

SAKIHAMA, J. **Porogênese em hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$): Processamento, microestrutura e propriedades termomecânicas**. 110p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

O hexaluminato de cálcio ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ou CA_6) poroso é um material promissor para aplicações de isolamento térmico pois combina baixa condutividade térmica ($\sim 0,33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1400°C), resistência mecânica razoável (2 – 8 MPa), inércia química, boa refratariedade ($T_f \sim 1830^\circ\text{C}$) e alta resistência ao choque térmico. Existem várias rotas para se obter o CA_6 por meio de reações em temperaturas acima de 1300°C , usando diversas fontes de Al_2O_3 e CaO , assim como diferentes métodos de processamento. No entanto, embora suas propriedades físicas tenham sido avaliadas, dois pontos principais ainda requerem investigação: o impacto das características das matérias-primas no desenvolvimento da microestrutura de sistemas porosos formados *in situ*, e a evolução da microestrutura e propriedades de sistemas obtidos a partir de CA_6 pré-formado. Neste trabalho, foram produzidas peças de CA_6 *in situ* a partir de diferentes fontes de Al_2O_3 (alumina calcinada e hidróxido de alumínio) e carbonato de cálcio (CaCO_3) de diferentes granulometrias, processados por prensagem uniaxial e moldagem direta de suspensões e submetidas a diferentes tratamentos térmicos. As amostras (verdes e secas e após tratamento térmico) foram submetidas à análise microestrutural (MEV e DRX) e dilatométrica, ensaios para determinação das propriedades físicas (porosidade total, distribuição de tamanho de poros e condutividade térmica) e propriedades mecânicas (resistência à ruptura por compressão e módulo elástico). Estruturas à base de CA_6 formado *in situ* obtidas por prensagem e moldagem direta apresentaram elevada porosidade (até 71 %) e uma resistência à compressão acima de 10 MPa. Verificou-se que o processo de conformação determinou a porosidade à verde inicial da peça, enquanto o tamanho de partícula de alumina induziu a um crescimento de grão assimétrico (partícula grossa) ou à densificação da peça (partícula fina). Dois mecanismos antagonistas acontecem ao mesmo tempo na reação *in situ*: a reação expansiva da formação de aluminatos intermediários (efeito porogênico) e a densificação das partículas de Al_2O_3 . As partículas de carbonato tiveram uma grande influência no tamanho final dos poros. O efeito porogênico do hidróxido de alumínio foi efetivo até um conteúdo máximo de 50 %vol.

Palavras-chave: hexaluminato de cálcio, reação *in situ*, alumina, carbonato de cálcio, isolante térmico, cerâmica porosa, granulometria

ABSTRACT

SAKIHAMA, J. **Calcium hexaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) porogenesis: Processing, microstructure and thermomechanical properties**. 110p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2019.

Porous calcium hexaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ or CA_6) is a promising material for thermal insulation applications because it combines low thermal conductivity ($\sim 0,33 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 1400°C), reasonable mechanical strength (2 – 8 MPa), chemical inertia, good refractoriness ($T_f \sim 1830^\circ \text{C}$) and high resistance to thermal shock. There are several routes to obtain CA_6 by reactions at temperatures above 1300°C , using various sources of Al_2O_3 and CaO , as well as different processing methods. However, although its physical properties have been studied, two main points still require investigation: the impact of the characteristics of the raw materials on the development of the microstructure of *in situ* formed porous systems, and the evolution of the microstructure and properties of systems obtained from preformed CA_6 . In this study, *in situ* CA_6 bodies were produced from different sources of Al_2O_3 (calcined alumina and aluminum hydroxide) and calcium carbonate (CaCO_3) of different granulometries, processed by uniaxial pressing and direct molding of suspensions and thermally treated at different temperatures. The samples (green and heat treated ones) were submitted to microstructural analysis (SEM and XRD) and dilatometry, also tests to determine the physical properties (total porosity, Hg porosimetry and thermal conductivity) and mechanical properties (compression strength and elastic modulus). *In situ* formed CA_6 -based structures obtained by pressing and direct molding showed high porosity (up to 71%) and a compressive strength above 10 MPa. It was found that the conformation process determined the initial porosity of the green body, while particle size of alumina may induce asymmetric grain growth (coarse particle) or densification of the ceramic body (fine particle). Two antagonistic mechanisms occur at the same time in the *in situ* reaction: the expansive reaction of the formation of intermediate aluminates (porogenic effect) and the densification of Al_2O_3 particles. The carbonate particles had a great influence on the final pore size. The porogenic effect of aluminum hydroxide was effective up to a maximum content of 50% vol.

Key words: calcium hexaluminate, *in situ* reaction, alumina, calcium carbonate, thermal insulation, porous ceramic, granulometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do mecanismo formador de poro no sistema $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [18])	41
Figura 2. Micrografias dos grãos de CA_6 , a) tipo plaquetas (adaptado de [94]) e, b) tipo equiaxial (adaptado de [23]).....	43
Figura 3. Diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [18,97,98])	44
Figura 4. Ilustração da estrutura magnetoplumbita ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), apresentando a sequência de empacotamento SRS^*R^* . As esferas maiores correspondem aos ânions de O^{2-} , as esferas brancas maiores aos íons de Ba^{2+} e as menores aos cátions de Fe^{3+} [100].....	45
Figura 5. Fluxograma da metodologia seguida para amostras fabricadas por prensagem.....	58
Figura 6. Fluxograma da metodologia seguida para amostras fabricadas por moldagem.	58
Figura 7. Morfologia das partículas utilizadas neste trabalho: a) Alumina calcinada fina (AF); b) Alumina calcinada grossa (AG); c) Alumina hidratável (AH); d) Carbonato de cálcio fino (CF); e) Carbonato de cálcio grosso (CG); f) Ampliação da região marcada em e; g) Hidróxido de alumínio (HA); h) Hexaluminato de cálcio (CH); i) Ampliação da região marcada em h.	60
Figura 8. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das amostras de alumina fina (AF-Mold e AF-Pren), alumina grossa (AG-Mold e AG-Pren) e hexaluminato de cálcio (CH-Pren e CH-Mold) tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Os dados da amostra AF-Pren foram extraídos da referência [18].....	63
Figura 9. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras de AF, AG e CH. Os dados da amostra AF-Pren foram extraídos da referência [18].	64
Figura 10. Superfícies de fratura das amostras de hexaluminato de cálcio (CH) e alumina calcinada grossa (AG) depois de sinterizado a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C. As setas indicam as partículas de aluminas de transição formadas após a decomposição da boehmita oriunda da alumina hidratável	65
Figura 11. Módulo elástico em função da porosidade das amostras de hexaluminato de cálcio (CH) e alumina calcinada grossa (AG). Os produtos comerciais Vermiculita e tijolo isolante sílico-aluminoso foram colocados a modo de referência [127].	67
Figura 12. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das CFAF-Mold, CFAF-Pren, CFAG-Mold, CFAG-Pren, CH-Mold e CH-Pren tratadas termicamente a diferentes temperaturas.	69

Figura 13. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras CFAF-Pren, CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold (as curvas CH-Pren e CH-Mold são colocadas de maneira referencial).....	70
Figura 14. Difrátogramas das amostras CFAF e CFAG prensadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (1100, 1300 e 1500 °C). Lista de símbolos (JCPDS): ●= CA ₂ (46-1475); O= CA ₆ (76-665);★= α-Al ₂ O ₃ (11-661).	71
Figura 15. Difrátogramas das amostras CFAF e CFAG moldadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (1100, 1300 e 1500 °C). Lista de símbolos (JCPDS): ●= CA ₂ (46-1475); O= CA ₆ (76-665);★= α-Al ₂ O ₃ (11-661)	72
Figura 16. Distribuição do tamanho de poro para as amostras CH-Pren, CH-Mold, CFAF-Pren, CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold sinterizadas a 1500 °C. Os valores entre parêntesis indicam o tamanho médio dos poros de cada amostra.	73
Figura 17. Imagens MEV das superfícies de fratura das amostras CH, CFAF e CFAG prensadas e moldadas.	76
Figura 18. Módulo elástico em função da porosidade das amostras de hexaluminato de cálcio pré-formado e hexaluminato de cálcio formado <i>in situ</i>	78
Figura 19. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para a amostra CGAG-Mold, CFAG-Mold e CH-Mold.	79
Figura 20. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura da amostra CGAG-Mold e CA ₂ -Mold (as curvas CFAG-Mold, CH-Mold são colocadas de maneira referencial).....	80
Figura 21. Superfícies de fratura das amostras CFAG e CGAG moldadas, verdes e depois de sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.	81
Figura 22. Difrátograma das amostras CFAG-Mold (linha preta fina) e CGAG-Mold (linha vermelha) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas, os picos marcados com setas correspondem aos picos da α-alumina (PDF 11-661).....	81
Figura 23. Distribuição do tamanho de poro para as amostras CH-Mold, CFAG-Mold, CGAG-Mold, sinterizadas a 1500 °C. Os valores entre parêntesis indicam o tamanho médio dos poros de cada amostra.	82
Figura 24. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das amostras contendo Al(OH) ₃	84
Figura 25. Difrátograma das amostras contendo H (Al(OH) ₃). Lista de símbolos (JCPDS): △= κ-Al ₂ O ₃ (52-0803); ●= CA ₂ (46-1475); O= CA ₆ (76-665);★= α-Al ₂ O ₃ (11-661)	85
Figura 26. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras contendo Al(OH) ₃	86

Figura 27. Diferença de porosidade entre a porosidade à verde e porosidade após o tratamento térmico, p.e. $P_{1500} - P_{\text{verde}}$	87
Figura 28. Superfícies de fratura das amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$, verdes e depois de sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.	88
Figura 29. Distribuição do tamanho de poro para as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$	89
Figura 30. Variação linear máxima durante o primeiro aquecimento no dilatômetro.	90
Figura 31. Condutividade térmica em diferentes temperaturas para amostras sinterizadas a 1500 °C durante 3 horas.	91
Figura 32. Condutividade térmica a 800 °C para amostras sinterizadas a 1500 °C durante 3 horas Os dados da vermiculita e do tijolo isolante sílico-aluminoso foram extraídos da referência [127].	92
Figura 33. Módulo elástico flexural em função da condutividade térmica para amostras sinterizadas a 1500 °C por 3 horas. Os dados da vermiculita e do tijolo isolante sílico-aluminoso foram extraídos da referência para 800 °C [127].	92
Figura 34. Módulo elástico em função da porosidade para amostras sinterizadas a 1500 °C	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Mecanismos de transferência de calor em materiais cerâmicos, características e métodos para minimiza-los.	32
Tabela 2. Composições das amostras prensadas.....	53
Tabela 3. Composições das amostras moldadas.....	54
Tabela 4. Composições das amostras moldadas com hidróxido de alumínio calcinado a 500 °C.....	55
Tabela 5. Características das matérias-primas usadas.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF	Alumina calcinada fina
AG	Alumina calcinada grossa
AH	Alumina hidratável
ASE	A área superficial específica
BET	Método de ensaio para a determinação da ASE (Brunauer-Emmett-Teller)
CF	Carbonato de cálcio de fino
CG	Carbonato de cálcio de grosso
CH	Hexaluminato de cálcio pré-formado
DRX	Difração de Rios-X
E	Módulo de Young
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
EUA	Estados Unidos de América
HA	Hidróxido de alumínio
HP	Prensagem a quente
LOI	Índice de perda por ignição
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
PSS	Poli(estirenosulfonato de sódio)
PTG	Porosidade total geométrica
PVA	Álcool polivinílico
SLA	Super-light aggregate,
SPS	Spark plasma sintering

LISTA DE SIMBOLOS E COMPOSTOS

Al(OH)₃	Hidróxido de alumínio
BeO	Óxido de Berílio
ZrO₂	Óxido de Zircônio
k	Condutividade térmica
Ø_{poro}	Tamanho de poro
σ_{máx}	Resistência máxima
ρ_{aparente}	Densidade aparente
Al₆Si₂O₁₃	Mulita,
MgAl₂O₄	Espinélio
AlO(OH)	Mono-hidróxido de alumínio
ρ_{Al(OH)₃}	Densidade do hidróxido de alumínio
Al₂O₃	Alumina
SiO₂	Dióxido de silício
MgO	Óxido de magnésio
Mg₆Al₂(OH)₁₆(CO₃)·4H₂O	Hidrotalcita
Mg²⁺	Íon magnésio
CaCO₃	Carbonato de cálcio
CO₂	Dióxido de carbono
CA	Monoaluminato de cálcio (CaAl ₂ O ₄)
CA₂	Dialuminato de cálcio (CaAl ₄ O ₇)
CA₆	Hexaluminato de cálcio (CaAl ₁₂ O ₁₉)
Al³⁺	Íon alumínio
O²⁻	Íon oxigênio
Ca²⁺	Íon cálcio
TiO₂	Óxido de titânio
Fe₂O₃	Óxido de ferro
SiO	Monóxido de silício
CO	Monóxido de carbono
Ca(NO₃)₂	Nitrato de cálcio
NaHCO₃	Bicarbonato de sódio
D_{Part}	Diâmetro de partícula
%vol.	porcentagem volumétrico

%p porcentagem em peso

Øpartícula Tamanho de partícula

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	25
2.	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1.	Mecanismos de condução de calor em materiais cerâmicos porosos	29
2.2.	Técnicas para obtenção de materiais porosos para aplicação como isolante térmico.....	32
2.2.1.	Sinterização parcial	32
2.2.2.	Método da réplica	33
2.2.3.	Decomposição de precursores orgânicos.....	33
2.2.4.	Espumação direta.....	34
2.2.5.	Freeze casting	35
2.2.6.	Decomposição de compostos inorgânicos	35
2.2.6.1.	Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e aluminas de transição para obter α -alumina porosa.....	36
2.2.6.2.	Hidrotalcita para formação de espinélio <i>in situ</i>	38
2.2.6.3.	Silica como inibidor da densificação da Mulita porosa formada <i>in situ</i>	39
2.2.6.4.	Carbonato de cálcio para formação de hexaluminato de cálcio	39
3.	METODOLOGIA	51
3.1.	Materiais	51
3.2.	Caracterização físicoquímica das partículas.....	51
3.3.	Síntese de partículas grossas de carbonato de cálcio (CG).....	52
3.4.	Preparação das amostras prensadas	52
3.5.	Preparação das amostras conformadas por moldagem direta de suspensões aquosas	53
3.6.	Preparação das amostras com hidróxido de alumínio como fonte de Al_2O_3	55
3.7.	Tratamento térmico.....	56
3.8.	Métodos de ensaio	56
4.	RESULTADOS	59
4.1.	Caracterização física das matérias-primas como recebidas.....	59
4.2.	Amostras produzidas a partir de hexaluminato de cálcio pré-formado	62
4.2.1.	Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C	62
4.2.2.	Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C.....	66

4.3.	Amostras de hexaluminato de cálcio formado <i>in situ</i> a partir de alumina calcinada e carbonato de cálcio	68
4.3.1.	Influência do método de processamento	68
4.3.2.	Influência do tamanho de partícula de Al_2O_3	74
4.3.2.1.	Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C	74
4.3.2.2.	Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C	75
4.3.3.	Influência do tamanho de partícula de CaCO_3	78
4.4.	Amostras de hexaluminato de cálcio formado <i>in situ</i> a partir de hidróxido de alumínio, alumina calcinada e carbonato de cálcio	82
4.4.1.	Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C	83
4.4.2.	Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C	85
4.5.	Variação linear durante o primeiro aquecimento.....	89
4.6.	Condutividade térmica das amostras de hexaluminato de cálcio (CA_6)	90
4.7.	Comparação com outros resultados da literatura.....	91
5.	CONCLUSÕES	95
6.	REFERÊNCIAS.....	97

1. INTRODUÇÃO

O aumento da eficiência dos processos industriais em relação ao uso racional de energia térmica requer especificações cada vez mais exigentes para o isolamento térmicos dos equipamentos envolvidos. Além de evitar fluxo indesejado de calor, devem também suportar atmosferas quimicamente agressivas e apresentar propriedades mecânicas estáveis por longos períodos. O isolamento térmico também é responsável por proporcionar a segurança dos equipamentos assim como do ambiente de trabalho. Ele deve ter uma baixa condutividade térmica (para diminuir as trocas térmicas e minimizar sua espessura), uma excelente resistência ao choque térmico e facilidade de manuseio e instalação, bem como alta durabilidade para reduzir futuros custos de manutenção e de equipamentos ociosos [1–4].

A partir do ano 2000, diversos estudos evidenciaram o grande potencial de aplicação de cerâmicas porosas em isolamento térmico de alta temperatura (acima de 600 °C). Destacam-se os sistemas baseados em espumas cerâmicas (obtidas a partir de aeração de suspensões de partículas da matéria-prima) o uso de porogênicos hidroxilados (combinação de alumina com hidróxido de alumínio, alumina hidratável, hidrotalcita e hidróxido de magnésio) e de concretos refratários contendo agregados porosos (como aqueles à base de CA_6). De forma geral, esses estudos destacam a importância não apenas da geração de poros (ou porogênese) em quantidade e formato controlados, mas também de sua manutenção frente aos fenômenos de densificação e crescimento de poros que podem comprometer a capacidade de isolamento do material.

Dos materiais comumente utilizados como isolantes térmicos, o hexaluminato de cálcio poroso resulta um dos mais atraentes, pois combina baixa condutividade térmica ($0,33 \text{ Wm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a 1400 °C), resistência mecânica razoável (2 – 8 MPa), inércia química, boa refratariedade ($T_f \sim 1830 \text{ °C}$) e alta resistência ao choque térmico [1,2]. Suas similaridades físico-química e estrutural com outras matérias-primas (principalmente, com alumina) permitem que seja facilmente conformado mediante métodos convencionais de processamento cerâmico como a moldagem direta e a prensagem. Tudo isto faz com que seja adequado para aplicações a altas temperaturas como catalisadores, revestimento de fornos para fabricação de vidro, aço e outros metais não ferrosos ou partes de equipamentos submetidos a altas temperaturas e em atmosferas corrosivas [5–12]. Porém, o CA_6 apresenta grande

dificuldade de ser sinterizado, e reações expansivas durante a sua formação *in situ* [13–17], efeitos que complicam consideravelmente a produção de estruturas densas.

Apesar disso, eles abrem a possibilidade para sua utilização como um material poroso para temperaturas elevadas, como no caso dos isolamentos térmicos, onde a resistência à densificação e a preservação dos altos níveis de porosidade a alta temperatura são mais importantes do que a resistência mecânica [18,19]. Nestas aplicações, a heterogeneidade do grão e a expansão volumétrica resultante das reações *in situ* conferem uma resistência intrínseca à densificação que ajuda a preservar os poros até altas temperaturas e por períodos prolongados [20]. Além disso, com um adequado tratamento térmico, permite a fabricação de estruturas de grande volume com microestrutura microporosa e homogênea; e que proporciona uma elevada resistência à fratura e ao choque térmico, devido à sua estrutura cristalina como plaquetas [3,21–23]. Esses efeitos são vantagens tecnológicas significativas e simultâneas em relação a outros sistemas utilizados como isolamento térmico.

Em 1994, van Gersel et al. [1] apresentaram os primeiros estudos sobre o desempenho de um produto sintético à base de hexaluminato de cálcio, chamado SLA-92 (*Super-light aggregate*, Almatiss, Alemanha). Entre as propriedades destacadas estavam a elevada resistência à densificação em altas temperaturas e ao choque térmico, e a grande capacidade de isolamento térmico. Por se tratar de textos com caráter mais técnico e de divulgação comercial, há poucas informações sobre como esse material é produzido ou investigações detalhadas sobre a evolução de sua microestrutura e propriedades físicas.

Atualmente, na literatura voltada a aplicações refratárias e de isolamento térmico, encontram-se relatórios técnicos sobre o desempenho do CA_6 na indústria ou como inibidor da densificação de uma outra matriz cerâmica. Embora as propriedades do CA_6 sejam muito atraentes para a sua aplicação como isolante térmico, a maioria de trabalhos refere-se ao comportamento de estruturas densas, não havendo estudos sistemáticos sobre o desenvolvimento da microestrutura e das propriedades em materiais monolíticos e porosos. Sabendo-se que tais informações poderiam auxiliar na produção de estruturas porosas com melhor desempenho e a partir de rotas de processamento mais eficazes e com menores custos, este trabalho teve os seguintes objetivos:

Objetivo Geral

Obter estruturas porosas à base de hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_6 ou CA_6) a partir da reação *in situ* de diferentes fontes de alumina e diferentes tipos e tamanhos de carbonato de cálcio em peças conformadas por prensagem uniaxial e moldagem direta de suspensões aquosas, com propriedades adequadas para uso como isolamento térmico para processos de alta temperatura (acima de 1000 °C) com porosidade acima de 50 %, resistência à compressão uniaxial acima de 10 MPa e condutividade térmica abaixo de 1 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Objetivos específicos

- Analisar o efeito do tamanho médio das partículas da alumina calcinada (fina, 0,5 μm , e grossa, 1,5 μm), do carbonato de cálcio (fino, 2,1 μm , e grosso, 15 μm) e do método de processamento (prensagem uniaxial e moldagem direta) no desenvolvimento da microestrutura e propriedades físicas e mecânicas (porosidade, tensão de ruptura, módulo elástico, variação térmica dimensional e condutividade térmica) do CA_6 formado *in situ*.
- Analisar o efeito da incorporação de um agente porogênico como o hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) no desenvolvimento da microestrutura e propriedades físicas e mecânicas (porosidade, tensão de ruptura, módulo elástico, variação térmica dimensional e condutividade térmica) do CA_6 formado *in situ*.
- Comparar os resultados obtidos na reação *in situ* com as estruturas produzidas a partir do CA_6 pré-formado consolidado nas mesmas condições e outros produtos comerciais disponíveis no mercado nacional.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Para estudar a aplicação de materiais cerâmicos porosos como isolantes térmicos, é necessário inicialmente saber como o calor é transportado através deles para, assim, reduzir sua transferência. Esse capítulo descreve os mecanismos de transferência de calor e destaca as características microestruturais de um isolante térmico cerâmico eficiente. Em seguida, analisa as técnicas de obtenção de cerâmicas porosas e finaliza com a descrição dos materiais usualmente utilizados para essas aplicações.

2.1. Mecanismos de condução de calor em materiais cerâmicos porosos

Existem 3 mecanismos de transferência de calor que podem ou não ocorrer simultaneamente: convecção, condução e radiação. Dependendo da temperatura de aplicação, um mecanismo pode se tornar mais importante que os outros.

A convecção é o mecanismo de transferência de calor através de um fluido (líquido ou gás) em movimento. No caso das cerâmicas com poros interconectados e abertos ao exterior, as conexões entre os poros permitem a passagem do fluido, favorecendo a convecção [24]. Portanto, a transmissão de calor por este mecanismo será uma função da permeabilidade do material [25], sendo esta a medida macroscópica da facilidade com que um fluido passa através de um corpo. Cerâmicas porosas fabricadas por espumação direta, com tamanhos de poros inferiores a 50 μm , apresentam baixa permeabilidade, de modo que a convecção neste caso é baixa também [26,27]. No entanto, também é possível que exista convecção dentro de um único poro fechado, uma vez que o gás circula em seu interior e transfere o calor. Estudos apontam que, para que isso aconteça, o poro deve ter um diâmetro maior que 4 mm [28], por conseguinte, no caso de peças com poros micrométricos, esse efeito pode ser desprezado.

Na condução em materiais sólidos, o calor pode ser transportado através de sua estrutura por meio de vibrações elásticas da rede (fônons) e elétrons livres. Como a concentração de elétrons livres nos materiais cerâmicos é baixa, o mecanismo dominante nestes materiais é o do transporte por fônons [27,29].

Os fônons são o resultado de uma perturbação da rede, causada pela aplicação

de calor, que se propaga na forma de onda. Cerâmicas que possuem alta condutividade (k_{th}) geralmente apresentam as seguintes características: forte ligação interatômica com elevado caráter covalente e estrutura cristalina simples como o BeO [29] e o diamante, que possui um dos mais altos valores de condutividade ($k > 3000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [30]).

Nesse sentido, para reduzir a condução são procuradas estruturas mais complexas, como a do espinélio e aquelas com grandes diferenças de massa entre íons, como a do ZrO_2 , que tendem a ter um menor valor de k ($6,9 - 11,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [31] e $2,0 - 3,3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [29], respectivamente). Pois ao serem dispersas na microestrutura, os fônons perdem energia e, com isso, o calor é dissipado no material. Da mesma forma, a falta de um arranjo cristalino de longo alcance, como nas cerâmicas amorfas, também limita a condutividade térmica do material cerâmico [27,29].

Outra forma de dispersar os fônons é por meio de imperfeições (limites de grãos, discordâncias, microtrincas e poros). A adição de uma fração de alto volume de poros ($>25\%$) pode reduzir significativamente o k [32]. Queda claro que a condutividade térmica do ar ($0,026 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [33]) é muito menor em comparação com as fases sólidas. A porosidade reduz a fração sólida e, portanto, pode reduzir significativamente o k [27,32].

Em altas temperaturas, os fônons interagem entre si e dificultam a própria propagação, este fenômeno é conhecido como *Umklapp*, e é responsável pela diminuição da condutividade térmica de um sólido em altas temperaturas. Porém, é nessas temperaturas que o mecanismo da radiação começa a ter maior importância [27,29].

A radiação eletromagnética pode ser refletida, transmitida ou absorvida pela superfície de um material. No caso da condutividade térmica, esta será maior quanto maior for a porção de energia transmitida através dela [27]. Então, pode-se deduzir que, maximizando a porção de energia absorvida e refletida, pode-se diminuir a quantidade de energia a ser transmitida.

À medida que a temperatura do material aumenta acima de 500°C , a contribuição da radiação na condutividade térmica tende a aumentar também. Essa condutividade por radiação dependerá de fatores como a temperatura, o índice de refração do material e o índice médio de extinção (β^*). Este índice β^* mede a

capacidade do material e sua microestrutura de interagir com a radiação e inibir sua transmissão, que por sua vez depende da absorção e capacidade de espalhamento de radiação do material [27].

Em altas temperaturas ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), a capacidade de absorção de radiação da maioria das cerâmicas refratárias é muito baixa, devido aos pequenos comprimentos de onda emitidos ($1 - 4\text{ }\mu\text{m}$). Portanto, o espalhamento da radiação torna-se um fator importante para a redução da condutividade em altas temperaturas. O espalhamento ocorre quando os fótons são desviados (e às vezes até direcionados de volta) pela presença de defeitos, poros ou partículas de impurezas [27,34].

Existem vários estudos em que a eficiência do espalhamento e a temperatura estão correlacionadas com o tamanho, formato e quantidade dos defeitos. Ao simplificar as equações e assumir que apenas poros esféricos como defeitos, é possível determinar uma faixa de tamanhos de poros onde o coeficiente de espalhamento é máximo para uma determinada temperatura. De acordo com esses estudos, para uma temperatura entre 550 e $1660\text{ }^{\circ}\text{C}$, o maior coeficiente de espalhamento será dado com tamanhos de poros entre $0,5$ e $4,0\text{ }\mu\text{m}$, e com teores volumétricos de porosidade da ordem de 80% [27,34,35].

Como observado (Tabela 1), no que se refere a isolamento térmico em altas temperaturas (acima de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), é possível minimizar a condutividade térmica de uma cerâmica refratária, com um projeto adequado da fase porosa (tamanho, formato e volume de poros). Nesse sentido, as cerâmicas porosas tornam-se os materiais mais promissores para essa aplicação. Pois além de possuir estabilidade em altas temperaturas e ser capazes de suportar carregamento mecânico, permitem obter um material com baixa condutividade térmica [24,36].

Tabela 1. Mecanismos de transferência de calor em materiais cerâmicos, características e métodos para minimiza-los.

Mecanismo de transferência de calor em materiais cerâmicos porosos	Convecção	Condução	Radiação
Princípio físico	Movimento de fluidos	Fônons	Fótons
Temperatura onde o mecanismo tem a maior contribuição	*Depende do fluido	< 1100 °C	> 1100 °C
Método para maximizar a eficiência de isolamento térmico	<ul style="list-style-type: none"> • Poros fechados • $\varnothing_{\text{poro}} (< 4,0 \text{ mm})$ 	<ul style="list-style-type: none"> • $\uparrow$PTG • Estruturas complexas 	<ul style="list-style-type: none"> • $\downarrow$ Transparência • $\varnothing_{\text{poro}} (0,5 - 4 \text{ }\mu\text{m})$

*Em aplicações de isolamento térmico, o fluido normalmente é o ar, pelo que a contribuição da convecção será a menos importante.

2.2. Técnicas para obtenção de materiais porosos para aplicação como isolante térmico

As cerâmicas porosas podem ser definidas como corpos formados por uma matriz cerâmica densa e uma fase porosa (tipicamente > 50 %vol.) [36]. Cada tipo de aplicação requer um formato de poro específico, por exemplo, no caso de filtros ou membranas, será necessária uma porosidade aberta que permita a passagem do fluido; por outro lado, no caso de isoladores térmicos são necessários poros fechados que além de diminuir a condutividade do material, diminuam a transmissão por convecção. Como o formato de poros obtido é inerente ao processo de fabricação, apenas métodos que possam gerar uma porosidade fechada (ou que se comporte como tal) serão tratados na continuação [37,38].

2.2.1. Sinterização parcial

Neste processo, o tratamento térmico é finalizado antes da peça se densificar completamente. O tamanho dos poros e a porosidade são controlados pelo tamanho das partículas das matérias-primas e pelo grau de sinterização, respectivamente. No caso das propriedades mecânicas, estas dependerão do grau de crescimento do pescoço entre as partículas, a porosidade total e o tamanho dos poros [39].

Este método geralmente resulta em uma porosidade relativa de 60 % com uma

distribuição de tamanho de poro estreito e uma dispersão homogênea ao longo da microestrutura [36,39,40].

Uma das limitações desta técnica é que, se essas estruturas cerâmicas forem usadas como isolantes térmicos (e, por tanto, permanecerem em altas temperaturas por longos tempos), elas tendem a se densificar, perdendo a capacidade de bloquear o fluxo de calor. Além disso, possuem uma resistência mecânica muito limitada pela formação insuficiente dos pescoços de sinterização [24].

2.2.2. Método da réplica

O primeiro passo nesta técnica é a impregnação de uma estrutura porosa ou celular com uma suspensão de cerâmica ou solução precursora. Diferentes estruturas celulares naturais ou sintéticas podem ser usadas como modelo [41,42]. A mais utilizada é a esponja aberta de poliuretano que, depois de impregnada com a suspensão cerâmica, é seca, calcinada para decompor a parte orgânica e sinterizada [39].

A grande flexibilidade deste método deve-se ao fato de que é aplicável a qualquer material cerâmico que possa ser adequadamente disperso em uma suspensão [36]. Cerâmicas porosas obtidas por este método apresentam porosidades em sua maioria abertas com porcentagens na faixa entre 40 % e 95 %. Esses poros são altamente interligados com tamanhos variando entre 200 μm e 3 mm e com alta permeabilidade. Essas características favorecem seu emprego como elementos para filtração em ambientes quimicamente agressivos ou em altas temperaturas [24,36,43]. A principal limitação dessas estruturas é sua baixa resistência mecânica devido às trincas e pequenas fissuras geradas nos filamentos cerâmicos durante a calcinação da parte orgânica [24,39].

2.2.3. Decomposição de precursores

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 como agente formador de poros, que será eliminada por pirólise durante o aquecimento inicial. Este composto bifásico pode ser preparado de várias formas, como por

exemplo, prensando a mistura dos dois componentes, formando uma suspensão que é subsequentemente conformada por moldagem direta ou colagem de barbotina; ou ainda impregnando pré-formas do precursor com a suspensão cerâmica [36]. Vários materiais, como partículas de material polimérico, fibras orgânicas, amido de batata e farinha de madeira, têm sido testados para se obter poros com formatos e tamanhos definidos [24,39]. Com esse método é possível obter cerâmicas entre 60 % e 70 % de porosidade total [36].

No entanto, a grande geração de voláteis e a quantidade limitada de agente porogênico que pode ser adicionado, acaba restringindo a porosidade final. Outras restrições envolvem ainda dificuldades de dispersão da mistura e a necessidade de um primeiro aquecimento cuidadoso para evitar pressurizações da estrutura [36,37].

2.2.4. Espumação direta

Nesta técnica, espumas feitas a partir de suspensões cerâmicas são estabilizadas, secas e sinterizadas. As bolhas nas espumas podem ser introduzidas por um processo de aeração ou por intensa agitação aplicada por uma hélice, de uma solução de agente surfactante [36,44,45]. No entanto, devido à sua instabilidade termodinâmica, as bolhas de gás tendem a coalescer para reduzir sua energia livre, resultando em poros grandes nas peças finais. Portanto, é essencial estabilizar essas bolhas de gás na suspensão cerâmica. Um dos métodos mais comuns para isso é o uso de surfactantes que reduzem a energia das interfaces gás-líquido [39].

Estruturas celulares obtidas por este método normalmente exibem resistência mecânica relativa ($\sigma_{\text{máx}}/\rho_{\text{aparente}}$) 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. [36]

A espumação direta é um método fácil, barato e rápido para a preparação de cerâmicas porosas com porosidade aberta ou fechada, na faixa de 40% a 97%. Novas técnicas como a substituição de surfactantes orgânicos por nanopartículas cerâmicas, estão sendo desenvolvidas para estabilizar estas bolhas e suprimir o crescimento dos poros. Não entanto, em aplicações de grande volume essa técnica encontra dificuldades para controlar o tamanho dos poros no corpo cerâmico [36,39,46,47].

2.2.5. Freeze casting

Esta técnica consiste no congelamento de uma suspensão seguida da sublimação da fase solidificada sob pressão reduzida (ou liofilização) e a subsequente sinterização para consolidação e densificação das paredes.

Este método possui grandes vantagens, pois não necessita queimar materiais, possui uma ampla gama de porosidades (30-99%), geometria e orientação de poros, controláveis pela concentração da suspensão e pelos parâmetros de congelamento. Também é aplicável a vários tipos de materiais e não introduz impurezas nas peças [48]. Esta técnica despertou grande interesse, pois gera microestruturas porosas direcionais, que podem ser muito eficientes para isolamento térmico, entretanto, a sua produção em larga escala e aplicabilidade ainda é limitada pela necessidade do processo de liofilização [24].

2.2.6. Decomposição de compostos inorgânicos

Semelhante à decomposição de precursores orgânicos, esta técnica é baseada na geração de poros por meio da redução de volume que acompanha a desidroxilação ou decarbonatação dos agentes porogênicos inorgânicos [49–52]. Esta redução no volume é devida à eliminação de água (no caso dos hidróxidos) e do CO₂ (no caso dos carbonatos), juntamente com a variação de densidade entre as fases hidratadas e calcinadas, podendo ser acompanhadas por reações *in situ* [18]. Os agentes porogênicos podem ser incorporados em diversas matrizes cerâmicas, pois a dispersão destas partículas inorgânicas é relativamente fácil [53,54]. A consolidação pode ser realizada por métodos tradicionais como a prensagem uniaxial ou moldagem direta.

No caso da moldagem direta, as suspensões aquosas das partículas contêm ligantes hidráulicos que são, geralmente, óxidos que reagem com água formando fases hidratadas que fornecem resistência à matriz cerâmica. Desta forma, além de consolidar partículas da matriz, também podem atuar como agente porogênico através da decomposição destes hidratos, dependendo da sua proporção. Esse é um método robusto, menos susceptível a variações de processamento e não libera grandes quantidades de voláteis tóxicos como no caso da queima de orgânicos. Além disso, permite a obtenção de peças e revestimentos de grande volume e geometria

complexa, gerando estruturas com porosidade na faixa de 62-82 % [36,49–52].

A vantagem de utilizar métodos de conformação tradicionais por essa técnica, permite a utilização de uma sinterização reativa, a qual, dependendo do sistema utilizado, leva a formação de fases de grande interesse tecnológico como a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), o espinélio (MgAl_2O_4), ou o hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9) [12,18,54–57]. A seguir, são apresentados alguns dos materiais mais comumente usados por esse método.

2.2.6.1. Hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e aluminas de transição para obter α -alumina porosa

Existem três tipos de hidróxidos de alumínio cristalino com fórmula $\text{Al}(\text{OH})_3$, gibsita, baierita, e nordstrandita, e dois com fórmula $\text{AlO}(\text{OH})$, o diásporo e boehmita [58]. Do ponto de vista comercial, o hidróxido de alumínio mais importante é a gibsita ($\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$), pois é o único tri-hidróxido de alumínio capaz de produzir todas as fases de transição da alumina por processos térmicos [59,60]. Em geral a gibsita apresenta uma grande variedade no tamanho e morfologia dos cristais (losangos, hexagonais ou prismáticos) [61]. A formação dos aglomerados durante a precipitação da gibsita afeta indiretamente as condições de calcinação e a pureza da fase resultante. Em alguns casos, podem resultar em aglomerados porosos, os quais influenciam as etapas subsequentes do processamento e as propriedades finais dos produtos cerâmicos [62].

Durante sua decomposição (250- 400 °C), o hidróxido de alumínio sofre uma retração volumétrica de aproximadamente 60 %, gerando poros com dimensões da ordem de 100 nm a 10 μm , dependendo de sua granulometria inicial [12,50]. Esse mecanismo é a base do uso do $\text{Al}(\text{OH})_3$ como agente porogênico, pois variando o teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$ até 70 % na formulação, pode se obter valores de porosidade de 50 – 80 % após uma sinterização a 1000 – 1100 °C [51]. Acima dos 1100 °C, o hidróxido experimenta uma significativa redução de porosidade devido à sequência de transformações de fases que acompanha a decomposição da gibsita [63]. Se essas partículas de $\text{Al}(\text{OH})_3$ estiverem inseridas em uma matriz de alumina, a retração volumétrica decorrente do aumento de densidade ($\rho_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 2,4 \text{ g/cm}^3 \rightarrow \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,9 \text{ g/cm}^3$) leva à geração de elevados volumes de porosidade até aproximadamente

1200 °C [12,50,60]. Em temperaturas mais elevadas, esse sistema se torna composto basicamente por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, fazendo com que o processo de sinterização continue com o crescimento de grãos (e poros se estiverem presentes) e a densificação. Esse aspecto representa a grande limitação do seu uso em temperaturas acima de 1300 °C, por longos períodos de serviço, pois a densificação diminui a porosidade e a capacidade de isolamento térmico, enquanto que pela decomposição do hidróxido há uma redução de resistência mecânica decorrente do aumento de tamanho dos poros formados [51].

Para contornar este problema, pode-se utilizar hidróxidos com menor área superficial, o que permite obter partículas com menor reatividade e maiores diâmetros de poros. A menor reatividade retarda o processo de sinterização e a maior distância entre as partículas diminui a quantidade de pontos de contato para formação dos pescoços da sinterização. Outra alternativa é a adição de compostos que apresentem dificuldade intrínseca para sinterização ou que dificultem a sinterização da matriz densa [50,54,64], como a mulita, o espinélio ou o hexaluminato de cálcio.

A alumina hidratável (AH) é um cimento refratário à base de alumina pura, o que permite uma alta refratariedade das peças. Composto pela fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de baixa cristalinidade e alta área superficial, deve sua capacidade ligante à fácil reidratação quando entra em contato com a água, formando uma camada de gel amorfo, que cristaliza parcialmente, e acaba interligando as partículas da matriz e conferindo boa resistência mecânica à verde [65]. No entanto, durante a secagem apresenta elevados riscos de explosão entre 200 e 300 °C [13,66],

As diferentes densidades das fases de transição da Al_2O_3 formadas durante a hidratação e posterior calcinação, aumentam a porosidade, mas também aumentam a distância entre as partículas. Este efeito diminui ou elimina os pontos de contato para a formação de pescoços, inibindo a sinterização. Outro fenômeno gerador de poros, é a presença de outras fases de transição da alumina, que não reagem com a água. Essas partículas, durante o tratamento térmico, acabam evoluindo para grandes aglomerados de poros, inseridos na matriz de alumina [67].

Há estudos na literatura onde utilizando a alumina hidratável junto com alumina calcinada e $\text{Al}(\text{OH})_3$, obteve-se estruturas com porosidades próximas a 60 %, mesmo a 1500 °C [54]. Outros estudos mencionam o uso de alumina hidratável como fonte

de Al_2O_3 e combinada com outros óxidos como SiO_2 ou MgO para gerar estruturas porosas de mulita ou espinélio, respectivamente, que apresentam ótimas propriedades em altas temperaturas [68].

2.2.6.2. Hidrotalcita para formação de espinélio *in situ*

A hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é um composto sintético que tem sido amplamente estudado para fins médicos e biológicos. Nos últimos anos, sua aplicação como material refratário tem sido investigada porque combina dois aspectos importantes: i) grande perda de massa durante sua decomposição térmica seguida da, ii) a formação de espinélio (MgAl_2O_4) [51,69–71]. Durante sua decomposição entre 200-450 °C, a hidrotalcita experimenta uma perda de massa de aproximadamente 43 %, proveniente da saída do vapor de água e o CO_2 . Este valor é maior que a perda de massa do $\text{Al}(\text{OH})_3$ (35%) e gera uma estrutura cheia de vazios ou poros. No final da decomposição, os materiais resultantes são uma mistura de 70 % de MgO e 30 % de Al_2O_3 altamente reativos, que a uma temperatura superior a 1000 °C formará espinélio.

O MgAl_2O_4 é conhecido por sua dificuldade em sinterizar por estado sólido, uma vez que sua formação resulta em uma expansão de 5 %vol. e uma baixa densidade [51,72]. Além disso, devido ao volume de gases retirados do sistema, um grande número de defeitos cristalinos, poros e fissuras são gerados, os quais devem ser reconstruídos antes da sinterização e inibem a densificação [51].

O mecanismo que governa a formação do espinélio, é uma interdifusão entre os íons de Al^{3+} e Mg^{2+} através de uma rede fixa de íons de O^{2-} (considerados fixos pelo seu maior raio iônico). Desta forma, os íons de ambos os óxidos migram de um lado para o outro, formando uma camada de espinélio na interface entre as partículas de magnésia e alumina. Como a densidade do espinélio ($3,58 \text{ g.cm}^{-3}$) é menor que a densidade combinada da alumina e a magnésia ($3,87 \text{ g.cm}^{-3}$) [73], essa diferença de densidade leva a uma expansão volumétrica. Além disso, durante a migração dos íons Mg^{2+} , que têm uma mobilidade maior que seu par Al^{3+} , há um contra fluxo de vacâncias, que se acumulam onde o MgO foi colocado, resultando em uma porosidade conhecida como Kinkerdall [73–76].

2.2.6.3. Sílica como inibidor da densificação da Mulita porosa formada *in situ*

A mulita é um composto formado por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) em proporção estequiométrica 3:2. Sua atratividade como material refratário reside no seu baixo coeficiente de expansão térmica ($4,5 - 5,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) o que faz com que apresente alta resistência ao choque térmico. Além disso, tem uma elevada resistência à corrosão, baixa condutividade térmica ($k=2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), alto ponto de fusão ($>1800^\circ\text{C}$) e uma intrínseca dificuldade para densificar em altas temperaturas. O que somado à facilidade e abundância para obter as matérias-primas fazem da mulita um dos materiais mais utilizados pela indústria refratária [77–81].

A formação de mulita ocorre pela interdifusão dos íons nas interfaces entre as partículas de alumina e sílica. Sendo favorecido fluxo de íons provenientes da alumina que se difundem para o interior das partículas de sílica, formando um líquido sílico-aluminoso. Com o aumento da temperatura o líquido formado se enriquece gradativamente em íons alumínio até atingirem a proporção estequiométrica da fase mulita [82]. A temperatura de formação de mulita varia dependendo das fontes de alumina e sílica, utilizando precursores de alta pureza e reduzindo o tamanho de partícula pode se obter mulita a partir dos $850 \text{ }^\circ\text{C}$ [78]. Quando são utilizados precursores comerciais, a formação da mulita inicia-se a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ por reações no estado sólido [83].

A mulita, tem sido aproveitada para gerar peças porosas resistentes à densificação em altas temperaturas. Estudos relatam o uso de diferentes fontes de SiO_2 (quartzo ou sílica amorfa) junto com Al_2O_3 calcinada, alumina hidratável como ligante e $\text{Al}(\text{OH})_3$ como agente porogênico para formar mulita *in situ*. Aproveitando o efeito porogênico do hidróxido e o efeito inibidor de densificação do SiO_2 , foi possível obter peças com porosidades acima de 50 %vol. e 40 MPa de resistência [10,12].

2.2.6.4. Carbonato de cálcio para formação de hexaluminato de cálcio

Calcita ($\beta\text{-CaCO}_3$) e Aragonita ($\lambda\text{-CaCO}_3$) apresentam uma morfologia de cristais alongados e facetados [57]. O carbonato deve seu caráter porogênico a dois mecanismos: i) perda de massa decorrente à sua calcinação e à saída do CO_2 que deixa uma partícula cheia de poros e ii) formação expansiva de aluminatos de cálcio.

A transformação de decomposição de CaCO_3 em CaO é dada pela seguinte reação [18]:

Esta reação acontece entre os 590 °C e 850 °C e depende de vários fatores como a temperatura de calcinação, pressão de CO_2 , quantidade de impurezas presentes que por sua vez influenciam nas características da partícula de CaO obtidas (tamanho de partícula, área superficial, porosidade dos agregados porosos) e, portanto, sua reatividade [18,84].

A decomposição do carbonato começa na superfície externa da partícula, formando uma interface de produto-reativo através da qual o CO_2 se difunde de dentro para fora, enquanto a interface se move em direção ao centro. Portanto, em um dado momento, o centro da partícula é CaCO_3 ainda não decomposto e o exterior é CaO . No final da reação, há uma perda de massa de aproximadamente 44%, devido à saída de CO_2 . Isto significa que a calcinação deixa uma partícula porosa de CaO com tamanho similar ao do seu precursor CaCO_3 [85], mas com alta área superficial e reatividade. Devido à temperatura relativamente alta na qual a reação ocorre, a partícula de CaO acaba densificando parcialmente, o que diminui sua porosidade final (~ 50%) [86–88].

Na literatura existem estudos sobre o uso de CaCO_3 como uma fonte de CaO para a formação de CA_6 [18,19,89], no entanto, devido à baixa proporção de carbonato usada para atingir a mistura estequiométrica, o efeito porogênico dessa decomposição acaba sendo pouco expressivo (comparado a outros estudos usando $\text{Al}(\text{OH})_3$ [11,52,54,64]). Neste caso, o efeito porogênico do CaCO_3 vem da formação expansiva de aluminatos de cálcio, que tem sido estudado como um mecanismo inibidor da densificação e não como formador de poros.

A formação do cristal de CA_6 ocorre aos 1000 – 1100 °C com uma interdifusão entre íons de Ca^{2+} , Al^{3+} e O^{2-} nos pontos de contato entre as partículas. Como os íons de Ca^{2+} são difundidos mais rápido na Al_2O_3 que os Al^{3+} na CaO , para que a eletroneutralidade seja mantida, ocorre a formação de compostos intermediários até atingir a composição final [18,19]. As reações que acontecem entre o CaCO_3 e a Al_2O_3 para formar CA_6 são apresentadas nas equações a seguir [7–9,18,23,90].

Após a decomposição do CaCO_3 segundo a equação 1, a qual aumenta a

distância média entre as partículas e reduz o número de pontos eficazes de contato entre os reagentes. O sistema se comporta como se possuísse uma concentração muito maior de cálcio localmente (Figura 1c), dando origem ao composto de menor ponto de fusão nesse sistema, $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (ou C_{12}A_7) [15,18]

Figura 1. Representação esquemática do mecanismo formador de poro no sistema $\text{CaCO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (adaptado de [18])

À medida que o processo de sinterização continua, este líquido dissolve mais alumina a partir das partículas vizinhas precipitando outros compostos ricos em alumina: o CaAl_2O_4 (ou CA) entre $990 - 1090^\circ\text{C}$ e o CaAl_4O_7 (ou CA_2) entre 1170 e

1230 °C (Figura 1d), cujas reações de formação acabam sendo muito expansivas [13–17].

Por fim, como não há mais presença significativa de fase líquida, a reação passa a acontecer lentamente como uma difusão em estado sólido até consumir a Al_2O_3 restante para formar CA_6 entre 1460 e 1560 °C (Figura 1e e 1f) [16,18]

Provavelmente devido à grande quantidade de fase líquida formada, estes cristais tendem a ser mais grossos e regulares [19].

As temperaturas nas quais acontecem cada uma destas reações dependem da fonte de cada óxido, o tamanho de partícula e o processo pelo qual a peça é conformada. Alguns autores [15], determinaram que a reação da Equação 7 não forma diretamente CA_6 , pois deve primeiro passar através da formação de CA_2 mediante a reação da Equação 5.

Como a difusividade dos íons é favorecida em direção perpendicular ao plano basal, a microestrutura do CA_6 apresenta tipicamente grãos em forma de plaquetas hexagonais [23,91] que se formam pelo crescimento preferencial no plano basal. No entanto, o CA_6 também pode ter uma morfologia de grãos equiaxiais (Figura 2). Em uma investigação sobre os fatores que afetam o formato final dos grãos de CA_6 [15], pesquisadores concluíram que se as superfícies dos cristais iniciais estiverem molhadas por uma fase líquida, ocorre uma reação de precipitação da solução que irá resultar em plaquetas. Por outro lado, se a difusão ocorre apenas no estado sólido (sem a presença de líquido), o CA_6 nucleará nas interfaces entre a alumina e o aluminato de cálcio (CA), formando um grão equiaxial. Outros estudos relataram ainda que se os grãos de CA_6 tiverem espaço suficiente para crescer (partículas grossas, elevada porosidade e grande tamanho dos poros), eles se desenvolverão com uma razão de aspecto elevada [23,90,92,93]. Este formato de partículas em forma de plaquetas tem um caráter inibidor da densificação por basicamente dois motivos: i) o formato assimétrico impede um bom empacotamento, aumentando a distância entre

partículas e dificultando a difusão, e ii) a reduzida presença de pontos de contato para formação de pescoços para sinterização.

Figura 2. Micrografias dos grãos de CA_6 , a) tipo plaquetas (adaptado de [94]) e, b) tipo equiaxial (adaptado de [23]).

Características do CA_6

O hexaluminato de cálcio ($CaAl_{12}O_{19}$ ou CA_6) apresenta alta refratariedade (temperatura de fusão de $1830\text{ }^{\circ}\text{C}$), baixa condutividade térmica ($4\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ [22]) e um coeficiente de expansão térmica similar à de alumina ($8,0 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ entre 20 e $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Possui elevada capacidade de suportar inúmeros ciclos entre temperatura ambiente e $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com aquecimento e resfriamento rápidos, apresentando alta resistência ao choque térmico. Possui também resistência química em ambiente alcalino, estabilidade em atmosferas redutoras ricas em CO e baixa molhabilidade por metais fundidos e as suas escórias [1,20,21,95].

O CA_6 é o composto mais rico em alumina do sistema $CaO-Al_2O_3$ (Figura 3) que só funde incongruentemente a $1830\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Apresenta uma fusão peritética incongruente onde, acima desta temperatura, torna-se instável, dando origem ao corundum ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e ao líquido [45,95,96].

Figura 3. Diagrama de fases do sistema CaO-Al₂O₃ (adaptado de [18,97,98])

O CA₆ ocorre na natureza como o mineral hibonita e cristaliza no sistema hexagonal no grupo espacial P6₃/mmc [90]. Possui estrutura tipo magnetoplumbita (PbFe₁₂O₁₉) que consiste em blocos de espinélio e camadas de condução empilhados alternativamente para formar uma estrutura em camadas com uma ordem contínua SRS*R* (Figura 4). As camadas cúbicas são constituídas por blocos com estrutura de espinélio (S) que são intercalados entre blocos hexagonais (R), acomodando íons de Ca²⁺ em posições de ânions na parte central (R* e S* indicam a rotação de 180° ao longo do eixo vertical) [99].

Figura 4. Ilustração da estrutura magnetoplumbita ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$), apresentando a sequência de empacotamento SRS^*R^* . As esferas maiores correspondem aos ânions de O^{2-} , as esferas brancas maiores aos íons de Ba^{2+} e as menores aos cátions de Fe^{3+} [100].

Formas de obtenção do CA_6

Existem várias rotas para se obter o CA_6 por meio de reações de alta temperatura (acima de $1300\text{ }^\circ\text{C}$) usando diversas fontes de Al_2O_3 e CaO , assim como diferentes métodos de processamento.

No ano 1963, foi utilizado carbonato de cálcio (CaCO_3) e γ -alumina como fontes de CaO e Al_2O_3 , respectivamente. Estes pós foram sinterizados a $1250\text{ }^\circ\text{C}$ para se obter dialuminato de cálcio (CA_2) e ser usado como um reagente intermediário. As misturas estequiométricas de CaO , Al_2O_3 e CA_2 foram submetidas a tratamentos térmicos com diferentes tempos e temperaturas, obtendo no final CA_6 , além de outras fases [96].

No início da década de 1990, pesquisadores procuraram obter peças densas de CA_6 para avaliar suas propriedades mecânicas. Utilizando pós de CaCO_3 e alumina, sintetizaram CA_6 , o qual foi moído e pré-formado. Sabendo da dificuldade do hexaluminato de cálcio para densificar, utilizaram uma técnica de sinterização assistida por pressão, a prensagem a quente (HP), com uma temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ e uma pressão de 39 MPa. Com isso, eles obtiveram peças com uma densidade de $3,78\text{ g.cm}^{-3}$ (próxima ao 100 % de densidade) e conseguiram caracterizar mecanicamente o hexaluminato de cálcio, obtendo um Módulo de Young (E) de 294-309 GPa, uma dureza aproximadamente de 13,1-13,4 GPa, uma resistência à flexão

na faixa de 593-612 MPa e uma resistência à fratura de $3,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Eles observaram o caráter anisotrópico deste material. Por ter grãos alongados, as propriedades na direção paralela ao plano basal são maiores que as propriedades na direção normal a ele (exceto a resistência à fratura) [5].

Em 1994, outro grupo de pesquisadores utilizou uma variação de uma técnica de deposição para obter estruturas de CA_6 [101]. Usando alvos de alumina densa, foram depositadas suspensões CaCO_3 , os quais foram secos e tratados termicamente a 1650°C . Isto formou camadas de aluminatos de cálcio, em que a camada em contato com o substrato de alumina formou cristais de CA_6 , enquanto que as camadas mais externas formaram CA_2 .

Um método inovador foi desenvolvido no ano 1998, onde o CA_6 foi formado *in situ* para obter uma peça com gradiente microestrutural. Usando peças de alumina previamente sinterizadas a 1100°C para preservar a porosidade, os pesquisadores infiltraram uma solução de acetato de cálcio nessas estruturas. As peças foram imersas até a metade da altura para garantir o gradiente. Após um complexo tratamento térmico que permitisse o crescimento dos grãos, a parte infiltrada reagiu com o substrato de alumina para formar CA_6 , enquanto que a parte não infiltrada formou grãos homogêneos de alumina, obtendo assim, peças de alumina com gradiente de conteúdo de hexaluminato de cálcio [102]. Outro trabalho relata como foi adaptado o método Pechini para obter um polímero tipo gel a partir de soluções etanólicas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico e $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em proporções estequiométricas para gerar CA_6 . O polímero foi, então, submetido a diferentes tratamentos térmicos, em que observaram a formação de CA_6 acima de 1160°C [103].

Com o intuito de obter estruturas porosas de CA_6 que poderiam ser usadas como filtros ou componentes estruturais leves, um grupo de pesquisadores [20] usou CaCO_3 e alumina hidratável, a qual, além de agir como um ligante hidráulico para estruturas moldadas, é também um agente porogênico. Para fabricar as amostras, foi preparada uma formulação com composição estequiométrica para obter CA_6 e 0 % a 61,5 %p de água, obtendo peças prensadas e moldadas. Após a sinterização a 1600°C durante 2 horas, obtiveram peças com até 62,5 % de porosidade.

Para formar CA_6 , tipicamente, é necessário atingir temperaturas de processamento muito elevadas (acima de 1365°C). Um trabalho do ano 1998 [104] menciona como foi utilizada uma síntese por combustão de nitrato de cálcio

($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e nitrato de alumina ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) como fontes de óxidos e ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) como combustível. No entanto, apenas conseguiram CA_6 com um tratamento a 1200 °C durante 48 horas. Anos mais tarde, em 2008, outros autores misturaram os mesmos nitratos, mas melhoraram a estequiometria da reação adicionando β -alanina ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$) como combustível. Com essas mudanças, a reação levou 20 segundos para produzir 100 % de CA_6 com uma perda de 0,1 % durante a queima. Porém, apesar da grande vantagem que representa a economia de energia e tempo, esse ainda é um método que deve ser feito com muito cuidado, pois a reação do nitrato de cálcio e a β -alanina pode ser explosiva [92].

Com o desenvolvimento da tecnologia de *Spark plasma sintering* (SPS), pesquisadores sinterizaram pós de alumina com carbonato de cálcio para obter peças densas de CA_6 . Eles variaram os parâmetros de processamento utilizando uma temperatura de sinterização entre 1500 e 1700 °C, uma pressão de 16 a 64 MPa e taxas de aquecimento entre 10-100 °C.min⁻¹ com um patamar de 10 a 30 minutos. Estes parâmetros permitiram obter peças de até 99 % de densidade com uma resistência à flexão próxima aos 220 MPa [93]. Em outras pesquisas [8,105,106], o CaCO_3 é usado como fonte de CaO, seja previamente calcinado para remover o CO_2 ou utilizado diretamente. Existem relatos em que também é utilizado o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ou o cimento de aluminato de cálcio (CAC) na fabricação de peças de CA_6 monolíticas ou compostas de alumina com CA_6 [19].

O CA_6 apresenta uma combinação de propriedades favoráveis para fins refratários, o que motivou que no ano 2005 a empresa Almatiss introduzisse no mercado o Bonite, que é um material à base de CA_6 para fabricar peças densas [95,107]. Esse material contém Al_2O_3 , CaO e pouco menos de 0,9 % de SiO_2 na composição, e apresenta uma microestrutura de plaquetas. Tem um módulo de ruptura a frio superior a 10 MPa, com uma densidade de 3,0 g.cm⁻³. É ideal para aplicações em que a resistência ao desgaste é necessária como recobrimentos permanentes da indústria siderúrgica ou revestimentos dos fornos de alumínio fundido. Peças moldadas com este material apresentam rendimentos similares aos materiais contendo agentes anti-molhabilidade em testes de corrosão de alumínio, devido à resistência à infiltração [108].

Apesar de ser um material sintético criado para fabricar peças densas, sua

densificação em temperaturas da ordem de 1500-1700 °C depende da pequena quantidade de SiO₂ na sua composição, pois induz à sinterização via fase líquida. Vários autores [8,23,90] têm usado temperaturas muito elevadas, como 1750 °C, e diferentes técnicas de conformado e matérias-primas, conseguindo apenas densidades abaixo de 97 %. Somente foi possível obter peças com densidade relativa acima de 98 % utilizando métodos de sinterização assistida, como a prensagem a quente ou a técnica de SPS [5,93].

Aplicações do hexaluminato de cálcio como isolamento térmico

Cerâmicas porosas de hexaluminato de cálcio podem ser utilizadas como materiais filtrantes, componentes estruturais leves e suportes de catalisadores a altas temperaturas [20]. Suas propriedades únicas levam a um uso versátil em várias indústrias, incluindo a de fabricação de aço, vidro, cerâmica e outros refratários, mesmo em condições tão severas como exposição a choque térmico ou ataque alcalino. Em comparação com materiais usados tradicionalmente, o CA₆ apresenta de 2 a 3 vezes a vida útil destes, ultrapassando as expectativas iniciais [21].

Nas indústrias siderúrgica e de fundição, um dos principais requisitos para revestimentos refratários em fornos metálicos é apresentar uma matéria-prima de alta pureza química, uma vez que alguns óxidos (SiO₂, Fe₂O₃ ou TiO₂) podem ser reduzidos pelo metal fundido ou outros elementos de liga ao seu estado metálico e contaminar a liga. Dado que o CA₆ tem uma baixa solubilidade em escórias de ferro e exibe uma baixa molhabilidade por metais ferrosos e não ferrosos, ele se apresenta como um potencial material para revestimentos de altos fornos e fornos de fundição de alumínio [95,109]. Em muitos processos petroquímicos que envolvem a produção de carbono elementar (como destilação fracionada de petróleo ou produção de coque), óxidos com baixa estabilidade, como SiO₂, podem ser reduzidos a SiO gasoso pelos gases do processo, o qual se condensa nos trocadores de calor ("*fouling*") e reduz a eficiência do equipamento. A decomposição do SiO₂ diminui a resistência do revestimento refratário e aumenta a porosidade [110]. É por isso que alguns dos requisitos mais importantes das aplicações petroquímicas são: a estabilidade dos óxidos refratários contra a redução, a resistência contra o ataque de CO e a resistência à erosão contra fluxos de gás. Estes requisitos são atingidos pelo CA₆, que apresenta alta estabilidade em atmosferas de redução e alta resistência química em meio

alcalino, tornando-se um material muito interessante para aplicações na indústria petroquímica [2,21,95,109,111].

Estruturas porosas à base de CA_6

A formação de poros nas estruturas de CA_6 pode ser induzida de duas formas durante o processamento. Pode-se incluir um agente porogênico, ou com o uso de precursores de carbonato que inevitavelmente formarão CO_2 como um subproduto, aumentando o volume de poros durante a queima. Estas estratégias foram empregadas por diversos estudos na literatura [19,20,45,102,112]. No entanto, embora suas propriedades físicas tenham sido avaliadas, dois pontos principais ainda requerem investigação. O primeiro diz respeito à avaliação sistêmica do impacto das características das matérias-primas (distribuição de tamanho de partícula, área superficial específica e morfologia) no desenvolvimento da microestrutura dos sistemas porosos. Sabendo que a eficiência dos pontos de contato entre as fontes de CaO e Al_2O_3 determina a extensão e cinética da reação em estado sólido, é razoável supor que a combinação de grãos finos com finos, grossos com grossos ou finos com grossos e vice-versa possa gerar diferentes microestruturas. O segundo é sobre a evolução da microestrutura e propriedades de sistemas obtidos a partir de CA_6 pré-formado. Nesse caso, como parte dos poros já está formada durante a síntese dessa matéria-prima, eles podem ser mais estáveis e resistentes à densificação que aqueles formados *in situ*. Verificou-se também que não há estudos comparando as duas estratégias para produção de estrutura porosas.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para a formação *in situ* do CA_6 foram utilizadas diferentes fontes de alumina e cálcia em proporções estequiométricas. As matérias-primas designadas como fontes de alumina foram alumina calcinada fina (AF, A1000SG, Almatís, EUA), alumina calcinada grossa (AG, E-sy 1000, Almatís, EUA) e hidróxido de alumínio (HA, Hydrogard GP, Alcoa Alumínio, Brasil); como fontes de CaO foram utilizados carbonato de cálcio de fino (CF, Synth, Brasil) e carbonato de cálcio com granulação grossa (CG, sintetizado no laboratório). Hexaluminato de cálcio pré-formado (CH, SLA 92, Almatís, EUA) foi utilizado como material de referência e alumina hidratável (AH, Alphasbond 300, Almatís, EUA) como agente ligante e fonte de alumina ao mesmo tempo. Álcool polivinílico (PVA, Vetec, Brasil) foi utilizado como agente ligante para amostras prensadas.

Para a síntese de CaCO_3 com granulação grossa (CG), foram utilizados nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, Sigma Aldrich), bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , Sigma Aldrich) e poli(estirenosulfonato de sódio) (PSS, PM de $70.000 \text{ g mol}^{-1}$, Sigma Aldrich).

3.2. Caracterização físico-química das partículas

Para realizar o cálculo estequiométrico das formulações usadas e estudar o efeito porogênico das fontes de cálcia e alumina, foi necessário determinar a composição química das matérias-primas e a densidade real dos pós. Por meio de espectroscopia dispersiva de raios X (EDX 720, Shimadzu, Japão) foi feita uma análise semi-quantitativa das composições. As densidades ($\rho_{\text{sólido}}$) foram medidas usando a técnica de Picnometria de Hélio, (Ultrapy 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras previamente secas a 120°C por 24h. Cada densidade é a média das cinco medidas consecutivas realizadas pelo equipamento sobre a mesma amostra [11,18,53,67].

A área superficial específica (ASE), a morfologia e o tamanho das partículas foram estudadas para avaliar sua reatividade e as diversas mudanças microestruturais ocorridas durante o aquecimento inicial e sinterização das composições. Por meio da técnica de adsorção de nitrogênio (Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA,

método BET com N₂ de alta pureza), foi medida a ASE, segundo a norma ASTM C1069-09 “*Standard Test Method for Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen Adsorption*” [113]. Antes de realizar as medidas, cada amostra foi degasada a 200 °C, por 3 horas, sob vácuo. Durante as isotermas de adsorção, foram usadas pressões relativas (P/P_0 , onde P_0 é a pressão atmosférica) de 0,05 até 0,3. Para cada condição foram testadas 2 amostras. Os tamanhos de partícula (tamanho médio, D_{50} e tamanho máximo, D_{90}) foram medidos com a técnica de difração a laser (ANALYSETTE 22 NanoTec, Fritsch, Alemanha). A morfologia das partículas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Inspect F50, FEI, Holanda no Laboratório de Microscopia e Microanálise) [11,18,53,67]. As partículas foram dispersas em uma fita condutora de carbono e em seguida, receberam um recobrimento com filme fino de platina (2 kV, 20 mA, 90 s; Scancoat six pirani 501, Edwards, EUA)

As fases presentes foram identificadas por análises de difração de raios X (DRX, ROTAFLEX Ru 200B, Rigaku, Japão). O índice de perda ao fogo (LOI) foi calculado com base na diferença de massa antes e após a calcinação a 1000 °C durante 5 horas [11,18,53,67].

3.3. Síntese de partículas grossas de carbonato de cálcio (CG)

Para obter partículas de CaCO₃ livres de dolomita (CaMg(CO₃)₂), com um tamanho uniforme e maior do que aquele fornecido comercialmente, foi necessário realizar uma síntese de acordo com o método utilizado por Costa, Sakihama e Salomão [57], onde soluções de 0,2 M de Ca(NO₃)₂ (nitrato de cálcio) e 0,2 M de NaHCO₃ (bicarbonato de sódio) foram misturadas em quantidades iguais em um recipiente a uma temperatura constante de 80 °C ± 5 °C (banho térmico Brookfield TC-550, EUA). Durante a mistura, foram adicionados 4 g.L⁻¹ de PSS (poli(estirenosulfonato de sódio)). Após 30 minutos de agitação com um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha), as suspensões foram filtradas e lavadas com água destilada para remover compostos dissolvidos. Após a lavagem, foram secos a 60 °C por 24 horas em uma estufa.

3.4. Preparação das amostras prensadas

Os pós foram misturados nas proporções apresentadas na Tabela 2 com

solução aquosa de 1-3 %p de álcool polivinílico formando uma suspensão com 30 %vol. de sólidos. Esta foi então homogeneizada em moinho de esferas utilizando como meio de moagem esferas de zircônia de $\varnothing 5$ mm e um jarro de polietileno de alta densidade durante 2 h e posteriormente seca a 90 °C para a evaporação da água [7,18]. Após desaglomeração em peneira ($D_{Part} < 100 \mu m$), os pós secos foram prensados uniaxialmente (40 MPa, 60 s) como barras de 70 mm $\times$ 20 mm $\times$ 7 mm, para medidas de porosidade e módulo elástico, cilindros de 16 mm $\times$ $\varnothing 16$ mm, para testes de resistência à compressão, e cilindros menores de 12 mm $\times$ $\varnothing 6$ mm, para análise dilatométrica. Para nomear as amostras, foram utilizadas as seguintes codificações: CH (hexaluminato de cálcio pré-formado), AG (alumina calcinada grossa), CFAF (carbonato de cálcio fino + alumina calcinada fina em proporção estequiométrica para formar CA_6) e CFAG (carbonato de cálcio fino + alumina calcinada grossa, também em proporção estequiométrica para formar CA_6) ; o sufixo Pren indica que a amostra foi prensada.

Tabela 2. Composições das amostras prensadas

Matérias-primas		Identificação das amostras			
		AG-Pren*	CH-Pren	CFAF-Pren	CFAG-Pren
%Volume de sólidos (%vol / %p)	Hexaluminato de cálcio (CH)	----	100 / 100	----	----
	Alumina calcinada fina (AF)	----	----	81,2 / 85,9	----
	Alumina calcinada grossa (AG)	100 / 100	----	----	81,2 / 85,9
	Carbonato de cálcio fino (CF)	----	----	18,8 / 14,1	18,8 / 14,1
PVAI (%p, base seca)		1,00	3,00	3,00	3,00
* Referência sem CaO					

3.5. Preparação das amostras conformadas por moldagem direta de suspensões aquosas

As matérias-primas foram misturadas inicialmente à seco nas proporções indicadas na Tabela 3 e à água destilada usando um misturador mecânico (PowerVisc, IKA, Alemanha) operando a 1000 rpm por 5 minutos. O volume de sólidos foi mantido

a 50%, exceto no caso do hexaluminato de cálcio (CH-Mold), no qual foi necessário diminuir a quantidade de sólidos até 35% para melhorar a trabalhabilidade da suspensão.

Tabela 3. Composições das amostras moldadas.

Matérias-primas		Identificação das amostras					
		AG-Mold *	CH-Mold	CFAF-Mold	CFAG-Mold	CGAG-Mold	CA ₂ -Mold
Sólidos (%vol / %p)	Alumina Hidratável (AH)	5,00 / 5,60	3,50 / 4,98	5,00 / 5,85	5,00 / 5,85	5,00 / 5,85	5,00 / 6,19
	Hexaluminato de cálcio (CH)	-----	31,50 / 61,00	-----	-----	-----	-----
	Alumina calcinada fina (AF)	-----	-----	36,03 / 61,73	-----	-----	-----
	Alumina calcinada grossa (AG)	45,00 / 73,79	-----	-----	36,03 / 61,73	36,03 / 61,73	25,20 / 45,64
	Carbonato de cálcio fino (CF)	-----	-----	8,97 / 10,89	8,97 / 10,89	-----	19,80 / 25,41
	Carbonato de cálcio grosso (CG)	-----	-----	-----	-----	8,97 / 10,89	-----
Água destilada (%vol / %p)		50,00 / 20,60	65,00 / 34,02	50,00 / 21,53	50,00 / 21,53	50,00 / 21,53	50,00 / 22,76
Dispersante (%p, base seca)**		0,30	0,10	0,30	0,30	0,30	0,30

* Referência sem CaO. ** FS20 Castment, BASF, Alemanha.

Após homogeneização, as suspensões aquosas foram moldadas sob vibração em moldes cilíndricos poliméricos não-aderentes: 70 mm × ø16 mm, para medidas de porosidade e módulo elástico, 16 mm × ø16 mm, para testes de resistência à compressão e 10 mm × ø 6 mm para análise dilatométrica. A cura e a secagem das amostras foram realizadas em três etapas: 24 h a 60 °C ± 2 °C em frascos fechados de umidade próxima a 100%; 24 h a 60 °C ± 2 °C em atmosfera ventilada e, após desmoldagem, mantidas mais 24 h a 120 °C na mesma atmosfera. Estas condições de cura e secagem maximizam o efeito de ligação da alumina hidratável e reduzem os riscos de explosão relacionados à pressurização do vapor de água no aquecimento inicial [10,65,114,115].

As formulações foram nomeadas seguindo a seguinte codificação: CFAF

(CaCO₃ de alta pureza + Al₂O₃ fina), CFAG (CaCO₃ de alta pureza + Al₂O₃ grossa) e CGAG (CaCO₃ grosso + Al₂O₃ grossa), todas elas em proporção estequiométrica para formar CA₆; e a amostra CA₂ em proporção estequiométrica para formar dialuminato de cálcio (CaAl₄O₇). O sufixo Mold indica que a amostra foi obtida por moldagem direta de suspensões aquosas.

3.6. Preparação das amostras com hidróxido de alumínio como fonte de Al₂O₃

Hidróxido de alumínio (HA) também foi utilizado como fonte alternativa de alumina. Para isso, o pó foi inicialmente calcinado a 500 °C por 5 horas com o intuito de diminuir a quantidade de água quimicamente ligada do hidróxido e assim evitar a pressurização do vapor durante o aquecimento inicial, o que poderia comprometer a integridade da peça [12,13,51].

Para a obtenção destas amostras, seguiu-se o mesmo método explicado na seção 3.5 e as composições utilizadas são apresentadas na Tabela 4. O volume de sólidos foi modificado em função da trabalhabilidade de cada mistura. A nomenclatura utilizada para estas amostras foi a seguinte: CF-XXAG-YYHA (CaCO₃ fino + XX%vol de Al₂O₃ grossa + YY%vol de hidróxido de alumínio), todas elas em proporção estequiométrica para formar CA₆

Tabela 4. Composições das amostras moldadas com hidróxido de alumínio calcinado a 500 °C.

Matérias-primas		Identificação das amostras			
		CF-75AG-25HA-Mold	CF-50AG-50HA-Mold	CF-25AG-75HA-Mold	CF-0AG-100HA-Mold
Sólidos (%vol / %p)	Alumina Hidratável (AH)	5,00 / 6,06	4,20 / 5,77	3,80 / 5,67	3,40 / 5,51
	Alumina calcinada grossa (AG)	27,27 / 48,36	15,46 / 31,10	7,08 / 15,46	-----
	Hidróxido de alumínio (HA, calcinado 500 °C, 5h)	9,09 / 12,44	15,46 / 24,00	21,25 / 35,79	25,67 / 46,93
	Carbonato de cálcio fino (CF)	8,64 / 10,86	6,88 / 9,81	5,87 / 9,08	4,93 / 8,27
Água destilada (%vol / %p)		50,00 / 22,28	58,00 / 29,32	62,00 / 34,00	66,00 / 39,29
^a Dispersante (%p, base seca)		0,30	0,30	0,30	0,30

a) FS20 Castment, BASF, Alemanha

3.7. Tratamento térmico

Todas as amostras prensadas e moldadas foram tratadas termicamente a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C segundo o seguinte programa: a) aquecimento até 400 °C com uma taxa de 5°C.min⁻¹ e patamar de 1 hora (para garantir a saída dos compostos orgânicos), b) aquecimento até 700 °C a 2 °C.min⁻¹ também com 1 hora de patamar (para permitir a saída do CO₂ do carbonato) e, c) 2°C.min⁻¹ até a temperatura final com patamar de 3 h (Forno FE-1700, Inti, Brasil). O resfriamento foi realizado com uma taxa de 5°C min⁻¹ até 800°C e 10°C min⁻¹ até temperatura ambiente.

3.8. Métodos de ensaio

A porosidade total geométrica (PTG, %) foi calculada de acordo com a Equação 8 [10,11,18,54].

$$PTG = 100 \times \left[1 - \left(\frac{M}{V \times \rho_{Solid}} \right) \right] \quad (8)$$

Onde V é o volume (cm³) da amostra, M é a massa (g) medidos antes e após o tratamento térmico, ρ_{Solid} é a densidade sólida medida em amostras equivalentes trituradas ($D_{Part} < 100 \mu m$) pelo método do picnometria de Hélio. A distribuição de tamanho dos poros foi determinada por meio de porosimetria de mercúrio (PoreMaster 33, Quantochrome Instruments, EUA) com uma tensão superficial de mercúrio igual a 0,480 Nm⁻¹, um ângulo de contato de 130° e uma pressão na faixa de 0,0014-210 MPa.

A variação térmica dimensional das composições verdes e secas durante o primeiro aquecimento até 1500°C foi medida com um dilatômetro de contato (DIL402C, Netzsch, Alemanha, taxa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹). Esta técnica foi empregada para se determinar as faixas de temperatura e os níveis de expansão que podem ocorrer durante a formação dos diversos aluminatos de cálcio e o nível final de variação dimensional após sinterização.

O módulo de Young flexural (E, GPa) de todas as amostras foi avaliado pela técnica de excitação por impulso (Sonelastic, ATPC, Brasil), de acordo com a norma ASTM E1876-01 (*“Standard Test Method for Dynamic Young’s Modulus, Shear Modulus, and Poisson’s Ration by Impulse Excitation of Vibration”* [116]). Estudos

recentes do Grupo de Pesquisa “Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos” (SIMMaC), no qual este trabalho foi realizado, mostraram que o módulo elástico medido por meio desta técnica é uma ferramenta de grande precisão e sensibilidade para se avaliar mudanças na microestrutura e porosidade de estruturas cerâmicas [10–12,18,54,56,64]. Por ser uma técnica não-destrutiva permite, por exemplo, que valores de porosidade total sejam diretamente relacionados à sua resposta mecânica, antes e após tratamento térmico.

Os testes mecânicos foram realizados sob compressão uniaxial (adaptado da norma ASTM C39-16, “*Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens*”[117]) em uma máquina universal de ensaios (MTS 810 TestStar II), a uma taxa de deslocamento de 0,5 mm.min⁻¹. A resistência à compressão é calculada segundo a equação (9):

$$\sigma_R = \frac{4F_{max}}{\pi D^2} \quad (9)$$

onde F_{max} é a força máxima do ensaio e D é o diâmetro do corpo de prova cilíndrico. Cinco amostras diferentes foram testadas em cada condição para a determinação da porosidade, o módulo de Young e a resistência à compressão.

Foram realizadas análises de DRX nas amostras verdes e sinterizadas em um difratômetro Rigaku modelo ROTAFLEX Ru 200B, pelo método do pó, com faixa de 2θ de 3° até 100°, com um passo de 0,02 s⁻¹ e velocidade de leitura de 2°.min⁻¹. Foram utilizadas amostras pulverizadas em almofariz de ágata e peneiradas em malha com abertura de 100 µm.

As imagens MEV foram obtidas sobre as seções de fratura das amostras.

Foram realizados ensaios de condutividade térmica em um condutímetro laser flash (Netsch, LFA427, Alemanha) desde 600 °C até 1400 °C em amostras em forma de disco de 6 mm de diâmetro com 1 mm de espessura, sinterizadas a 1500 °C por 3 horas.

As figuras 5 e 6 apresentam fluxogramas com as amostras estudadas e os ensaios realizados.

Figura 5. Fluxograma da metodologia seguida para amostras fabricadas por prensagem.

Figura 6. Fluxograma da metodologia seguida para amostras fabricadas por moldagem.

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização física das matérias-primas como recebidas

As aluminas calcinadas fina e grossa (AF e AG) apresentam uma mesma composição química e as mesmas fases cristalinas em seu estado como recebidas (Tabela 5). O tamanho médio das partículas da alumina fina ($0,5\ \mu\text{m}$) é quase um terço da alumina grossa ($1,5\ \mu\text{m}$). Essa diferença é evidenciada ao se comparar a área superficial específica (AF: $8,2\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$, AG: $1,3\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$) onde a relação entre ambas é de até 6 vezes, o que indica que as partículas finas possivelmente têm maior reatividade e facilidade para densificar. Sua morfologia irregular (Figura 7a e Figura 7b) é típica de partículas submetidas a processos de moagem de alta energia (como explicado por seu fabricante). A alumina hidratável tem também uma forma irregular com a presença de mesoporos [11] que explicam a elevada área superficial específica ($107\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$) apesar do grande tamanho de partícula ($7,6\ \mu\text{m}$) (Tabela 5), quando comparadas com as partículas de alumina (AF e AG).

No caso das partículas de carbonato de cálcio fino (CF, Figura 7d), observa-se uma morfologia de agregados de nanopartículas alongadas de 100-500 nm. Este agregado possui um tamanho médio de $3\ \mu\text{m}$ aproximadamente e comporta-se como uma única partícula com alta porosidade intrapartícula. As partículas de CaCO_3 sintetizadas no laboratório (CG, (Figura 7e e Figura 7f), são agregados densos de aproximadamente $15\ \mu\text{m}$ onde cada partícula possui um formato esférico (o que melhora o empacotamento) de quase $3\ \mu\text{m}$ de diâmetro. Estas diferenças morfológicas devem-se às fases presentes em cada carbonato (Tabela 5), onde a calcita ($\beta\text{-CaCO}_3$ do CF) cristaliza no formato de cristais facetados ou de bastonetes, enquanto a vaterita ($\mu\text{-CaCO}_3$ do CG) cristaliza radialmente como núcleos globulares [118–121], resultando em uma grande diferença de ASE (14 vs $2\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

As partículas de hidróxido de alumínio (HA) calcinado têm um tamanho de partícula $8,8\ \mu\text{m}$ com um ASE de $213\ \text{m}^2.\text{g}^{-1}$ produto da desidroxilação que ocorre entre 250 e $350\ ^\circ\text{C}$ [53] e que pode gerar pressões internas altas o suficiente para gerar trincas nas partículas (indicadas por uma seta na Figura 7g). Trabalhos da literatura [60,64] indicam que a $500\ ^\circ\text{C}$, o $\text{Al}(\text{OH})_3$ ainda não completou sua transformação total em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, apresentando as fases de aluminas de transição $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (04-0880) e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (29-0063), com o que mantém parte do seu caráter

porogênico, que será utilizado para a fabricação de peças porosas.

As partículas de hexaluminato de cálcio pré-formado (Figuras 7h e 7i) são formadas por agregados com cristais hexagonais em forma de plaquetas crescendo uns sobre outros. Tem também uma porosidade elevada, mas, neste caso, baixa área superficial específica.

Figura 7. Morfologia das partículas utilizadas neste trabalho: a) Alumina calcinada fina (AF); b) Alumina calcinada grossa (AG); c) Alumina hidratável (AH); d) Carbonato de cálcio fino (CF); e) Carbonato de cálcio grosso (CG); f) Ampliação da região marcada em e; g) Hidróxido de alumínio (HA); h) Hexaluminato de cálcio (CH); i) Ampliação da região marcada em h.

Tabela 5. Características das matérias-primas usadas.

Características	Matérias-primas						
	Alumina calcinada fina (AF)	Alumina calcinada grossa (AG)	^{a)} Hidróxido de alumínio (HA)	Carbonato de cálcio fino (CF)	Carbonato de cálcio grosso (CG)	Hexaluminato de cálcio (CH)	Alumina hidratável (AH)
<i>Fase cristalina (Ficha JCPDS)</i>	α -Al ₂ O ₃ (11-661)	α -Al ₂ O ₃ (11-661)	χ -Al ₂ O ₃ (04-0880) γ -Al ₂ O ₃ (29-0063)	β -CaCO ₃ (72-1937)	μ -CaCO ₃ (13-0192), β -CaCO ₃ (05-0586)	CA ₆ (76-665)	ρ -Al ₂ O ₃ (Amorfo)
<i>Composição (%p)</i>	α -Al ₂ O ₃ : 99,8; Na ₂ O: 0,12; Fe ₂ O ₃ : 0,01; SiO ₂ : 0,04; CaO: 0,03	α -Al ₂ O ₃ : 99,7; Na ₂ O: 0,2; Fe ₂ O ₃ : 0,03; SiO ₂ : 0,34; CaO: 0,03	^{b)} Al ₂ O ₃ : 99,8; Na ₂ O: 0,06; Fe ₂ O ₃ : 0,07; SiO ₂ : 0,04; CaO: 0,01; MgO: 0,02	CaCO ₃ : 99,9; <Fe: 0,01;	CaCO ₃ : 99,9; <Fe: 0,01;	α -Al ₂ O ₃ : 91,0; Na ₂ O: 0,40; Fe ₂ O ₃ : 0,04; SiO ₂ : 0,07; CaO: 8,5	^{b)} α -Al ₂ O ₃ : 99,4; Na ₂ O: 0,05; Fe ₂ O ₃ : 0,02; MgO: 0,07; SiO ₂ : 0,03; CaO: 0,02
<i>Tamanho de partículas (D₅₀ / D₉₀, μm)</i>	0,5 / 2,3	1,5 / 9,6	8,8 / 19,9	2,1 / 2,7	15,6 / 18,8	4,1 / 22	7,6 / 31
<i>Densidade do sólido (ρ, g.cm⁻³)</i>	3,99	3,97	3,13	2,76	2,44	3,76	2,72
<i>Área específica superficial (m².g⁻¹)</i>	8,2	1,3	213	14,7	2,0	0,3	107
<i>LOI (%p, 5h, 1000 °C)</i>	< 0,1	< 0,1	^{c)} 35,0	43,0	43,0	< 0,1	8,2

a) Resultados após calcinação a 500 °C; b) Resultados após calcinação a 1000 °C, c) Resultados do pó à verde.

4.2. Amostras produzidas a partir de hexaluminato de cálcio pré-formado

A seguir, são apresentados os resultados obtidos nas amostras CH-Mold e CH-Pren para investigar o efeito do método de processamento na evolução microestrutural e propriedades físicas dessas estruturas durante o aquecimento inicial. Eles serão comparados com as amostras de referência AF-Mold, AF-Pren [18], AG-Mold e AG-Pren.

4.2.1. Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C

A caracterização física das amostras verdes e secas possui dois objetivos principais. O primeiro diz respeito à determinação da porosidade do sistema antes do primeiro aquecimento. Conhecendo-se esse nível inicial (que depende principalmente de consequências do método de processamento, como teor de água da mistura, aglomerados de partículas e bolhas de ar aprisionadas), é possível associar as variações de porosidade observadas durante o aquecimento inicial às reações térmicas e fenômenos físicos de sinterização. O segundo está relacionado à produção de peças e revestimentos isolantes monolíticos. Como essas estruturas podem ter massa de várias centenas de quilos a toneladas, é importante que o material alcance níveis mínimos de resistência mecânica para suportar o próprio peso durante o processo de instalação e aquecimento inicial.

Após a etapa de secagem, as amostras verdes moldadas são mais porosas do que as prensadas verdes e entre elas, aquelas de CH têm uma porosidade maior que as de referência de AF e AG (Figura 8). A diferença encontrada entre as amostras prensadas é explicada por meio da porosidade intrapartícula do CH, já que ao contrário das partículas arredondadas de alumina (AF e AG) que favorecem o empacotamento, a morfologia de plaquetas interligadas das partículas de CH mantém porosidade dentro delas (Figuras 7h e 7i). Esta característica não é tão evidente nas amostras moldadas, onde um maior volume de líquido foi usado para melhorar a trabalhabilidade da suspensão (65% para CH-Mold vs 50% utilizado nas amostras AF-Mold e AG-Mold). No caso das amostras AF, elas apresentaram um comportamento similar tanto na prensagem como na moldagem, pois seu menor tamanho de partícula (0,5 μm) favorece a eficiência do empacotamento, independentemente do processo de conformação.

Figura 8. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das amostras de alumina fina (AF-Mold e AF-Pren), alumina grossa (AG-Mold e AG-Pren) e hexaluminato de cálcio (CH-Pren e CH-Mold) tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Os dados da amostra AF-Pren foram extraídos da referência [18].

Devido à maior porosidade das amostras CH verdes, elas apresentam uma rigidez e resistência inferiores às das AF e AG. Ao comparar o módulo de ruptura entre as amostras prensadas e moldadas, as amostras moldadas verdes apresentam maior resistência que seus pares prensados devido à ação do ligante hidráulico, apesar de sua maior porosidade à verde (Figura 8c).

A maior facilidade para sinterização que a alumina apresentou está relacionada à forma menos assimétrica das partículas e à sua maior área superficial específica. Este comportamento é observado nos resultados dilatométricos (Figura 9), onde, para as amostras de referência AF e AG (moldadas e prensadas), a retração de sinterização inicia próxima a 1200 °C, enquanto que para as amostras de hexaluminato de cálcio (CH), a retração só começa perto de 1300 °C. Devido a isso, as microestruturas AG-Pren e CH-Pren a 1100 °C são semelhantes em morfologia e empacotamento do material verde, pois nenhuma reação havia ocorrido ainda (Figura 10). No caso das amostras moldadas, é possível observar a presença de partículas de aluminas de transição (marcadas com uma seta). Estas partículas provêm da boehmita precipitada após a secagem do ligante hidráulico, e sua subsequente transformação a temperaturas acima de 900 °C [67,122].

Figura 9. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras de AF, AG e CH. Os dados da amostra AF-Pren foram extraídos da referência [18].

Acima de 800 °C e até antes do início da sinterização, as amostras prensadas AG-Pren e CH-Pren sofreram uma dilatação maior do que as amostras moldadas. Esse efeito pode ser explicado considerando que as partículas das amostras

prensadas estão mais próximas entre si, tornando mais intensa a mudança volumétrica devido à sua expansão térmica. Nas amostras moldadas, a dilatação de cada partícula deve primeiro preencher o espaço vazio deixado pela saída da água (saída da água livre entre 100-200 °C e saída da água quimicamente ligada entre 250-550 °C) [65] e, só depois, acontece um aumento no volume da amostra (Figura 9).

Figura 10. Superfícies de fratura das amostras de hexaluminato de cálcio (CH) e alumina calcinada grossa (AG) depois de sinterizado a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C. As setas indicam as partículas de aluminas de transição formadas após a decomposição da boehmita oriunda da alumina hidratável

Com o aumento da temperatura de tratamento a 1100 °C, as amostras moldadas AG-Mold e CH-Mold apresentaram uma redução nos níveis de módulo elástico (E) e resistência (σ). Esse é um comportamento típico quando é usada alumina hidratável como ligante, pois acontece uma redução na resistência a temperaturas intermediárias quando a ligação hidráulica já está em decomposição (devido ao processo de desidroxilação) e, ao mesmo tempo, a sinterização está apenas começando a desenvolver uma ligação cerâmica [54,123]. Segundo a literatura [123], esse efeito acontece também nas amostras AF-Mold mas a temperaturas menores (~500 °C, região não plotada na Figura 8) devido à maior reatividade da AF. No caso das amostras prensadas, o comportamento é diferente, pois no começo da sinterização ocorre a formação de pescoços entre as partículas e reduções de tamanho dos poros. Causando um leve aumento na resistência quando comparadas às equivalentes verdes [54,124].

4.2.2. Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C

Acima de 1100 °C, a alumina hidratável se transforma em finas partículas de α -alumina [54] (marcadas com setas nas imagens a 1300 °C da Figura 10). Nestas imagens é possível observar a coalescência inicial de alguns grãos de hexaluminato de cálcio (CH-Pren a 1300 °C), indicando o início da sinterização e corroborando os resultados dos testes de dilatométrica.

O nível de porosidade diminuiu à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta, exceto para amostras de CH-Mold, onde a porosidade não variou significativamente (Figura 8a). Isso pode ser atribuído à morfologia dos cristais de CH em formato de plaquetas de grande tamanho (3,0 a 5,0 μm). Esse formato de partículas inibe a difusão devido às grandes distâncias entre partículas, além de diminuir os pontos de formação dos pescoços; o que acaba favorecendo o crescimento de grão e inibindo a densificação [18–20,89,125,126]. Como resultado, a 1500 °C as amostras CH-Mold apresentam uma expansão final de 0,23 %, em vez de uma retração como todas as outras amostras (-11,97 % para AF-Mold, -1,59 % e -2,62 % para AG-Pren e AG-Mold respectivamente e -0,65 % para CH-Press) (Figura 9) o que reflete sua pouca ou nenhuma densificação.

Tipicamente, em materiais cerâmicos, a diminuição da porosidade leva a um

aumento nas propriedades mecânicas. Assim, as propriedades mecânicas das amostras de AF são maiores que as amostras de AG e estas, por sua vez, são maiores que as de CH; bem como as amostras prensadas são mais resistentes que as amostras moldadas. No caso da AF, foi demonstrada a sua alta capacidade de densificação, pois mesmo com uma porosidade a verde de ~46 %, a 1500 °C ela diminui até 18 % para a amostra moldada, enquanto que por prensagem é obtida uma peça praticamente densa (4 % de porosidade)

No entanto, chama a atenção o comportamento atípico das amostras de CH-Mold: enquanto a porosidade não foi significativamente afetada pelo aumento da temperatura de sinterização, o módulo de elasticidade aumentou até uma ordem de grandeza entre 1100 °C e 1500 °C (Figura 11). Esse aumento é devido à união das partículas, produto da sinterização em altas temperaturas [29].

Figura 11. Módulo elástico em função da porosidade das amostras de hexaluminato de cálcio (CH) e alumina calcinada grossa (AG). Os produtos comerciais Vermiculita e tijolo isolante sílico-aluminoso foram colocados a modo de referência [127].

A partir das curvas de dilatométrica, observou-se que o hexaluminato de cálcio possui maior estabilidade térmica e precisa de temperaturas mais elevadas (1650-1700 °C) do que a alumina para sinterizar [3,19,23,90,92,93,95], devido aos valores de retração mais baixos obtidos para amostras de CH (Figura 9). Os resultados

obtidos para este sistema indicam que estruturas porosas à base de CA_6 pré-formado são uma alternativa muito atraente para as aplicações de isolamento térmico de alta temperatura, pois apresentam propriedades superiores aos produtos refratários do mercado como a vermiculita (48,8 % de porosidade e 3,3 GPa de módulo elástico) e tijolos isolantes sílico-aluminosos (68,5 % e 1,6 GPa) (Figura 11) [127]. No entanto, ainda tem como desvantagens o elevado gasto de energia e tempo necessários para processar o pó (as reações acima de 1600 °C e moagem para atingir o tamanho de partícula comercial) e a necessidade de mais uma queima em altas temperaturas para conseguir a sinterização e propriedades mecânicas que garantam a durabilidade da peça. Por esses motivos foi estudada a formação *in situ* do CA_6 poroso a partir de fontes de Al_2O_3 e CaO avaliando o tamanho de partícula, o que pode influenciar na quantidade dos pontos de contato para formação de grãos de CA_6 [18,19,23,89–93] e, portanto, modificar as propriedades mecânicas.

4.3. Amostras de hexaluminato de cálcio formado *in situ* a partir de alumina calcinada e carbonato de cálcio

A seguir, são apresentados os resultados das amostras de CA_6 fabricadas a partir da mistura estequiométrica de alumina calcinada e carbonato de cálcio, pelos processos de prensagem uniaxial e moldagem direta. A influência do método de processamento foi analisada inicialmente para, em seguida, se investigar a influência do tamanho das partículas das matérias-primas precursoras.

4.3.1. Influência do método de processamento

As amostras moldadas apresentam uma maior porosidade à verde do que seus equivalentes prensados (Figura 12), porque durante a conformação, as peças são submetidas a uma pressão uniaxial que melhora a compactação e favorece o contato entre as partículas. Nas peças moldadas, a porosidade à verde é similar ao volume de água utilizada para a moldagem (~ 50% para as amostras CFAF-Mold e CFAG-Mold, e ~ 65% para a amostra CH-Mold). Isso é devido ao fato de que todas as reações químicas do ligante para o enrijecimento da estrutura, acontecem na presença de água. Durante a secagem, a água sai da estrutura, mas os espaços que ela ocupava são preservados, deixando uma porosidade à verde [128]. Como na

seção 4.2.1, as amostras moldadas apresentam uma maior resistência à verde (causada pela ação do ligante hidráulico), apesar de possuírem maior porosidade.

Figura 12. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das CFAF-Mold, CFAF-Pren, CFAG-Mold, CFAG-Pren, CH-Mold e CH-Pren tratadas termicamente a diferentes temperaturas.

Com o aumento da temperatura de tratamento a 1100 °C observa-se que as porosidades das amostras CFAF e CFAG (moldadas e prensadas) aumentam visivelmente. Nesta temperatura, o CO₂ do carbonato de cálcio já foi eliminado deixando uma partícula de CaO (de acordo com a Equação 1), a qual é porosa e altamente reativa. Esta partícula começa a reagir com a alumina ao seu redor para formar os aluminatos CA (entre 990 °C e 1090 °C) e CA₂ (entre 1170 °C e 1230 °C) seguindo as Equações 4 e 5. Estes aluminatos têm uma densidade menor do que o CaCO₃ e a alumina (ρ_{CA} : 3,2 g.cm⁻³, ρ_{CA_2} : 3,4 g.cm⁻³) [15,16,18,19,23,57,89], o que se reflete em um aumento de volume das amostras. Estas reações são mais evidentes para as amostras prensadas do que para as amostras moldadas (Figura 13), devido à proximidade das partículas que torna a reação expansiva mais perceptível.

Figura 13. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras CFAF-Pren, CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold (as curvas CH-Pren e CH-Mold são colocadas de maneira referencial).

Com base nos difratogramas (Figura 14 e Figura 15), pode-se observar que na temperatura de 1100 °C já existe formação do CA₂ (PDF 46-1475). Não foram encontrados sinais da fase CA, mas sim picos intensos da fase corundum (PDF 11-661) que mostram a presença de uma quantidade considerável de alumina livre para reagir em temperaturas mais elevadas.

Figura 14. Difrátogramas das amostras CFAF e CFAG prensadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (1100, 1300 e 1500 °C). Lista de símbolos (JCPDS): ● = CA_2 (46-1475); ○ = CA_6 (76-665); ★ = $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11-661).

Figura 15. Difractogramas das amostras CFAF e CFAG moldadas e tratadas termicamente em diferentes temperaturas (1100, 1300 e 1500 °C). Lista de símbolos (JCPDS): ●= CA_2 (46-1475); ○= CA_6 (76-665); ★= $\alpha-Al_2O_3$ (11-661)

Até 1100 °C (Figura 12), à medida que a temperatura de tratamento aumenta, a diferença de porosidade entre as amostras do mesmo material mas fabricada por diferentes métodos (CFAF-Pren e CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold, CH-Pren e CH- Mold) permanece quase constante; acima de 1300 °C, observa-se um aumento

dessa diferença devido a uma diminuição na porosidade das amostras prensadas, o que pode ser atribuído ao início da densificação (Figura 13), favorecida pelo maior contato entre partículas e a compactação de prensagem. A 1500 °C (Figura 12), as amostras com menor porosidade são aquelas com maior módulo de elasticidade e vice-versa, sendo que a amostra menos porosa, CFAF-Pren com 41,8 % de porosidade, possui o maior módulo de elasticidade (60,5 GPa) enquanto a amostra CH-Mold com 70,2% de PTG apresenta apenas 3,3 GPa de módulo.

Como visto na seção 2.1, existe um tamanho médio de poro ideal para maximizar o isolamento térmico que está na faixa de 0,5 a 4,0 μm [27]. A distribuição de tamanho de poros das amostras obtidas foi mais fortemente afetadas pela fonte de CA_6 que pelo método de processamento (Figura 16). No caso das amostras com CA_6 pré-formado (CH), os poros apresentam um tamanho médio de 1,39 μm , enquanto que nas amostras de CA_6 formado *in situ* utilizando alumina fina (CFAF), o poro tem um tamanho de 0,33 μm e nas amostras de alumina grossa (CFAG) o tamanho de poro é de 0,52 a 0,66 μm . Estes tamanhos estão próximos ao tamanho ótimo de poro para evitar a condução por radiação térmica [27]. Já o processo de conformação pode influenciar o volume final de poros, o que é coerente, dado que estes podem ser fechados ou reduzidos durante o processo de prensagem. Por este motivo, e com base nos resultados de porosidade observados nas Figura 8 e 12, o processo de moldagem foi escolhido para fabricação das próximas amostras.

Figura 16. Distribuição do tamanho de poro para as amostras CH-Pren, CH-Mold, CFAF-Pren, CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold sinterizadas a 1500 °C. Os valores entre parêntesis indicam o tamanho médio dos poros de cada amostra.

4.3.2. Influência do tamanho de partícula de Al_2O_3

As partículas de alumina representam a matéria-prima majoritária das composições para formação de CA_6 *in situ*. Devido a isso, é razoável supor que suas características (em especial D_{50} e ASE) tenham grande influência no desenvolvimento da microestrutura desses materiais. Assim, as mesmas amostras do item anterior serão analisadas, mas com foco nas diferenças entre as composições CFAF e CFAG, que contém partículas de alumina com diferente tamanho médio.

4.3.2.1. Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C

Por ter um menor tamanho médio de partícula de alumina (AF: 0,5 μm e AG: 1,5 μm), as peças CFAF-Mold apresentaram uma porosidade menor que a das amostras CFAG-Mold. No entanto, este comportamento não é observado quando se compara seus equivalentes prensados, isto pode ser devido à proximidade dos tamanhos das partículas de AG e CF (1,5 μm e 2,1 μm) o que favorece mais o empacotamento que no caso das partículas de AF e CF (0,5 μm e 2,1 μm). Em termos de resistência mecânica, todas as amostras para formulação *in situ* apresentam uma maior resistência que a amostra CH-Pren (0,26 MPa), sendo que as amostras moldadas CFAF-Mold (1,61 MPa) e CFAG-Mold (2,04 MPa) apresentam os maiores valores. Esses resultados representam uma vantagem na conformação de peças com este material em relação ao material pré-formado.

A diferença encontrada entre as expansões das amostras com alumina fina e grossa e carbonato (tanto para as amostras prensadas como para as moldadas) (Figura 13) pode ser explicado com a diferença no tamanho de partícula (Figura 7). No caso das amostras CFAF-Pren e CFAF-Mold, a partícula fina facilita a densificação a menores temperaturas a qual opõe-se ao processo expansivo de formação do CA e CA_2 . Já no caso das amostras CFAG-Pren e CFAG-Mold, o maior tamanho das partículas de alumina implica um espaçamento maior entre elas, o que dificulta ou até inibe a densificação, ocorrendo apenas o processo de expansão.

Amostras moldadas contendo alumina hidratável como ligante, tipicamente apresentam uma queda nas propriedades mecânicas a 1100 °C [67]. No entanto, isso não aconteceu com as amostras CFAF-Pren, CFAF-Mold, CFAG-Pren e CFAG-Mold, onde ambos, a resistência e o módulo elástico aumentam de maneira contínua. Este

fato pode ser explicado com a formação de uma fase líquida (provavelmente de composição eutética, $C_{12}A_7$) que melhora a adesão entre as partículas e aumenta a resistência mecânica das amostras [18].

4.3.2.2. Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C

Após tratamento térmico a 1300 °C nota-se que, enquanto a porosidade dos sistemas com alumina grossa, CFAG-Pren e CFAG-Mold, aumenta, para as amostras com alumina fina, ela diminui (Figura 12). Este efeito pode ser observado nos resultados do ensaio dilatométrico (Figura 13), onde a partir de 1200 °C, ambas as amostras apresentam um início de sinterização, sendo aquelas com alumina grossa (CFAG-Pren e CFAG-Mold) as que tem maior dificuldade em densificar. De acordo com as imagens de MEV (Figura 17) e resultados do DRX (Figura 14), a amostra CFAG-Mold apresenta indícios de formação de algumas estruturas em forma de plaquetas, as quais são características da fase CA_6 . Nas amostras com alumina grossa, observa-se uma microestrutura com grãos e poros maiores, sem a presença da fase CA_6 .

De 1300 °C para 1500 °C, as amostras com alumina grossa, CFAG-Pren e CFAG-Mold, apresentam um aumento na porosidade, enquanto que nas amostras com alumina fina, CFAG-Pren e CFAG-Mold, ela continua diminuindo. Isto pode ser atribuído à reatividade das partículas e a maneira em que a microestrutura se forma. Como foi observado em trabalhos anteriores [18,89], onde foram utilizadas partículas finas de alumina, sua alta reatividade acaba acelerando o processo de densificação, fechando os poros e diminuindo seu volume (Figura 16).

Por outro lado, o formato das partículas grossas leva à diminuição da quantidade de contatos entre partículas, reduzindo assim os pontos de reação para a formação do CA_6 . Devido a essa difusão de curto alcance, o crescimento do cristal é localizado e anisotrópico e acaba empurrando os outros cristais, o que abre espaços no meio da estrutura e finalmente gera uma porosidade maior (amostras CFAG-Pren e CFAG-Mold a 1500 °C, Figura 17) [129,130].

Figura 17. Imagens MEV das superfícies de fratura das amostras CH, CFAF e CFAG prensadas e moldadas.

Esta expansão do compacto continua até que os cristais menores sejam completamente consumidos pelos cristais maiores o que limita seu volume. Segundo

a literatura [129,130], quanto maior a partícula de óxido original, maior é o volume de cristais finos e maior é o volume de possível crescimento de cristal alongado e também a capacidade de expansão. Isso explica o efeito do tamanho das partículas de alumina sobre o nível de expansão desenvolvido durante o primeiro aquecimento (Figura 13).

Nos difratogramas das amostras CFAF-Mold tratadas a 1500 °C só foi observada a presença da fase CA_6 , enquanto para as outras amostras (CFAF-Pren, CFAG-Pren e CFAG-Mold), existe ainda a presença de α -alumina, o que confirma a maior reatividade da alumina fina conformada por moldagem direta. O aumento da resistência mecânica das amostras com alumina fina, CFAF-Pren e CFAF-Mold, está relacionado à queda de porosidade. No entanto, no caso das amostras com alumina grossa, CFAG-Pren e CFAG-Mold, observa-se que apesar do aumento da porosidade com a temperatura, a resistência mecânica também aumenta, o que pode ser explicado com o aparecimento de pontos de microsolda entre as plaquetas devido às altas temperaturas de tratamento.

Até este ponto, foi discutida a influência do processo de conformação e do tamanho de partícula de alumina. Estes resultados são resumidos na Figura 18, onde foram obtidas maiores porosidades nas amostras moldadas e melhores resistências nas amostras prensadas. Chama atenção o comportamento expansivo das amostras com alumina grossa, CFAG-Pren e CFAG-Mold: à medida que a temperatura do tratamento aumenta, a amostra CFAG-Mold atinge níveis de porosidade de 69 % (próximo da amostra feita a partir de hexaluminato de cálcio pré-formado CH-Mold: 70,2 %), mas com quase o dobro do módulo elástico (6,5 GPa vs. 3,3 GPa). Este é um comportamento completamente diferente do que é observado no resto dos materiais usados para fins refratários. Em vista destes resultados, na sequência desta tese, foi usada a moldagem direta como método de conformado e formulações contendo alumina grossa.

Figura 18. Módulo elástico em função da porosidade das amostras de hexaluminato de cálcio pré-formado e hexaluminato de cálcio formado *in situ*

4.3.3. Influência do tamanho de partícula de CaCO_3

Uma vez determinado o melhor método de processamento (moldagem direta de suspensões) e o tipo de partícula de alumina (grossa, AG) para maximizar a manutenção da PTG em alta temperatura, as próximas variáveis de interesse estão relacionadas à fonte de CaO: o teor de CaCO_3 adicionado à formulação e o tamanho médio de suas partículas.

Semelhante ao que acontece com o $\text{Al}(\text{OH})_3$ em matrizes de alumina calcinada grossa, uma porcentagem maior de agente porogênico, ajudaria a aumentar a porosidade final do material [49,52,54]. No entanto, aumentar a proporção do CaCO_3 do sistema implica sair da estequiometria do CA_6 e formar fases de menor refratariedade, como o CA_2 [89]. Apesar de seu caráter expansivo, o CA_2 acabou densificando a temperaturas acima de 1300 °C (Figura 19) e após um tratamento térmico a 1500 °C durante 3 horas, ele apresentou um alto módulo elástico (30 GPa) mas uma baixa porosidade (~40 %) (Figura 20). Resultados semelhantes foram observados na literatura [89] para composições contendo razão molar $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$ variando entre 0,5:6, 1,0:6 e 1,5:6. Nesses casos, o pequeno ganho de PTG em relação ao CA_6 estequiométrico foi acompanhado da geração de uma quantidade significativa de CA_2 . Embora, em teoria, esta fase tenha um ponto de fusão superior a 1500 °C, o alto teor de CaO em sua composição torna o sistema fortemente sensível a presença de impurezas (como SiO_2 e álcalis, Na_2O e K_2O) que podem reduzir ainda

mais sua refratariedade e afetar sua capacidade de isolamento térmico. Dessa forma, como a fração volumétrica de CaCO_3 deve ser mantida constante a fim de procurar porosidades maiores sem variar a estequiometria, foi avaliado o efeito de aumentar o tamanho da partícula do CaCO_3 .

As amostras CGAG-Mold, com carbonato de cálcio grosso, apresentam um comportamento muito semelhante ao das amostras CFAG-Mold até 1100 °C (Figura 20). Acima desta temperatura, observa-se menor porosidade desse material quando comparado com a amostra CFAG-Mold. Isso também pode ser observado nos resultados da dilatometria (Figura 19), onde as amostras do CGAG-Mold apresentam uma menor expansão com a formação das fases CA e CA_2 e no final, também uma maior densificação. Isso explica as bordas arredondadas das plaquetas da amostra CGAG-Mold a 1500 °C (Figura 21), sinal de um processo de densificação mais avançado do que nas amostras CFAG-Mold.

Ao comparar os difratogramas de ambos os materiais a 1500 °C (Figura 22), observa-se que a amostra CGAG-Mold apresenta picos de alumina (marcados com setas) com uma intensidade 70% maior que os picos da amostra CFAG-Mold. Isto indica que o maior tamanho das partículas de carbonato diminui ainda mais os pontos de contato para a formação do CA_6 , fato que acaba deixando alumina sem reagir. A maior presença de alumina explica a melhora na densificação, gerando uma menor porosidade e maiores valores de módulo elástico (11,0 GPa vs 6,5 GPa).

Figura 19. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para a amostra CGAG-Mold, CFAG-Mold e CH-Mold.

Figura 20. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura da amostra CGAG-Mold e CA₂-Mold (as curvas CFAG-Mold, CH-Mold são colocadas de maneira referencial).

Figura 21. Superfícies de fratura das amostras CFAG e CGAG moldadas, verdes e depois de sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.

Figura 22. Difratoograma das amostras CFAG-Mold (linha preta fina) e CGAG-Mold (linha vermelha) sinterizadas a 1500 °C por 3 horas, os picos marcados com setas correspondem aos picos da α -alumina (PDF 11-661)

Como pode ser observado na Figura 23, as amostras do CGAG-Mold têm poros de aproximadamente 15 μm com uma distribuição de tamanho razoavelmente fechada, enquanto as amostras da CFAG-Mold têm poros com uma média de 0,52

μm , mas uma distribuição mais larga. Este resultado indica que o tamanho das partículas de carbonato tem uma grande influência no tamanho final dos poros, uma vez que o tamanho da partícula de CG ($15,6 \mu\text{m}$, Tabela 5) é muito próximo ao tamanho médio dos poros para a amostra CGAG-Mold. No entanto, esse tamanho é maior que o recomendado para reduzir a transmissão de calor por radiação ($0,5 - 4,0 \mu\text{m}$) [27].

Figura 23. Distribuição do tamanho de poro para as amostras CH-Mold, CFAG-Mold, CGAG-Mold, sinterizadas a 1500°C . Os valores entre parêntesis indicam o tamanho médio dos poros de cada amostra.

Como observado, o tamanho de partícula do CaCO_3 diminui a PTG pela ação densificante da alumina livre. Esse resultado adverso abriu espaço para uma nova hipótese: como o efeito porogênico do CaCO_3 já foi maximizado, na sequência, será avaliado o efeito de um segundo agente porogênico na formulação, à base de Al_2O_3 , para obter maiores porosidades.

4.4. Amostras de hexaluminato de cálcio formado *in situ* a partir de hidróxido de alumínio, alumina calcinada e carbonato de cálcio

O $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresenta grande potencial porogênico e a 1100°C é completamente transformado em α -alumina e, por isso, a alumina calcinada foi substituída por ele como fonte de Al_2O_3 , de forma que não interferirá com a estequiometria da amostra

[53,54,64]. Como a saída da água do hidróxido durante o primeiro aquecimento gera pressões de vapor internas que podem comprometer a integridade das peças, foi necessário calciná-lo previamente a 500 °C [12,13,51]. Nessa temperatura, a maior parte da água estrutural já foi eliminada, mas o carácter porogênico é mantido, pois ainda contém grande quantidade de mesoporos e sofre algumas transformações de fase (gibbsita $\rightarrow \chi\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), que mudam a sua densidade [50,54,64].

4.4.1. Amostras verdes e sinterizadas a 1100 °C

Para melhorar a trabalhabilidade das suspensões das amostras contendo hidróxido de alumínio (HA) e garantir que a quantidade total de água no sistema fosse suficiente para molhar e espalhar as partículas [128], foi necessário variar o teor de líquido presente nas proporções indicadas na Tabela 4. Esta diferença gerou diferentes níveis de porosidade das amostras verdes (52,1 %; 53,2 %; 60,7 %; 66,0 % e 70,7%), onde quanto maior o teor de HA, maior o volume de líquido, maior a porosidade verde e menor a resistência (Figura 24a).

Chegando em 1100 °C as porosidades também aumentaram, devido às reações expansivas do CA e CA_2 , semelhante ao que acontece com as amostras contendo Al_2O_3 e CaCO_3 (seção 4.3.1). No entanto, ao contrário destas, as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentaram uma perda de resistência devido a dois fatores: a decomposição do ligante (efeito já discutido na seção 4.2.1 e referências [67,123]) e a pouca coesão entre as partículas, produto do maior espaçamento entre elas devido à retração do hidróxido durante a transformação em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. No difratograma (Figura 25) da amostra contendo apenas $\text{Al}(\text{OH})_3$ e CaCO_3 (CF-0AG-100HA-Mold) a 1100 °C é possível ver picos de $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ que ainda não foram transformados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Figura 24. a) Porosidade total geométrica (PTG), b) Módulo elástico flexural e c) Módulo de ruptura das amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Figura 25. Difratoograma das amostras contendo H ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Lista de símbolos (JCPDS): $\Delta = \kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (52-0803); $\bullet = \text{CA}_2$ (46-1475); $\circ = \text{CA}_6$ (76-665); $\star = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11-661)

4.4.2. Amostras tratadas termicamente acima de 1100 °C

Após ultrapassar 1100 °C, foi possível observar uma diferença nos resultados da dilatometria (Figura 26), onde as amostras com 75% e 100% de $\text{Al}(\text{OH})_3$

experimentam uma retração enquanto as amostras com menor teor de $\text{Al}(\text{OH})_3$ apresentam uma expansão consistente com os resultados obtidos para as amostras contendo somente alumina grossa. Isso se deve ao fato de que, quando a temperatura aumenta para 1300 °C, acontecem dois comportamentos antagônicos: o efeito expansivo das reações de formação da CA e CA_2 observadas nas amostras com alumina grossa CFAG-Mold (discutido na seção 4.3.2.2), e a alta reatividade e forte tendência à densificação das partículas de alumina formadas a partir da transformação do hidróxido. Dependendo da quantidade de AG ou HA presente em cada amostra, um ou outro efeito prevalecerá sobre a microestrutura do material.

Figura 26. Variação dimensional térmica linear durante o primeiro aquecimento para as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$.

É interessante notar que após tratamento térmico a 1500 °C, todas as amostras apresentam níveis de porosidade semelhantes. Apesar da significativa diferença nos níveis de PTG das amostras verdes e secas, após tratamento térmico a 1500 °C, todas atingiram valores próximos a 70 %. Esse resultado indica que houve uma contribuição significativa do rearranjo microestrutural no desenvolvimento da PTG. Para quantificar sua contribuição em cada caso, os valores de porosidade das amostras com HA calcinado foram reorganizados subtraindo-se o valor da fração de poros inicial daqueles obtidos após tratamento térmico (Figura 27). No caso das amostras com menor porcentagem de hidróxido (0, 25 e 50%) o aporte na porosidade foi maior que 10 %. Já no caso das amostras com 100 % HA, apresentaram uma diminuição a 1500 °C. Isto corrobora o encontrado nos testes de dilatometria, onde a alta reatividade das

partículas de HA acaba densificando a peça, superando o efeito porogênico da formação de aluminatos durante o primeiro aquecimento.

Figura 27. Diferença de porosidade entre a porosidade à verde e porosidade após o tratamento térmico, p.e. $P_{1500} - P_{verde}$.

Acima de 1100 °C até 1500 °C, todas as amostras experimentam um aumento em suas propriedades mecânicas, sendo que as amostras com maior teor de $Al(OH)_3$ possuem os menores valores. Isto pode ser explicado pela microestrutura de fratura a 1500 °C (Figura 28), onde a amostra com 25% $Al(OH)_3$ (CF-75AG-25HA-Mold) possui uma microestrutura muito semelhante à amostra CFAG-Mold, na qual as microsoldas entre as plaquetas conferem resistência ao material. À medida que o teor de $Al(OH)_3$ aumenta, a microestrutura passa a ser formada por uma mistura entre plaquetas desordenadas e grupos de plaquetas empilhadas formando partículas independentes (CF-0AG-100HA-Mold a 1500 °C) que lembram muito a estrutura tipo coral [53,54,56,64]. Essas partículas independentes têm poucos pontos de contato com outras partículas ao seu redor e essa falta de coesão no nível microscópico acaba se manifestando como uma fraca resistência mecânica nas amostras (figuras 24b e 24c). Quando estão mais separados, os cristais crescem preferencialmente no espaço livre, cobrindo o vazio entre elas [130], o que reflete em uma diminuição da porosidade (Figura 24a).

De acordo com os resultados de DRX (Figura 25), observa-se que foi possível formar quase 100% de CA_6 apesar da mudança de fonte de alumina. A partir das

imagens das superfícies fraturadas (Figura 28), observou-se que as plaquetas de CA_6 são formadas tomando como modelo a fonte de alumina. Isto torna-se mais evidente nas amostras de 100% $\text{Al}(\text{OH})_3$, onde a "partícula de plaquetas empilhadas" se assemelha à microestrutura tipo coral que assume o hidróxido após calcinação acima de 1300 °C [53,54,64]. Por outro lado, as plaquetas desordenadas das amostras com alumina grossa, seguem o padrão aleatório destas partículas após a conformação.

Figura 28. Superfícies de fratura das amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$, verdes e depois de sinterizadas a 1100 °C, 1300 °C e 1500 °C.

É possível observar duas populações bem marcadas de tamanhos de poros (Figura 29), por um lado, $0,72\ \mu\text{m}$ que corresponde às amostras de alumina grossa, onde a porosidade provém do espaço entre as plaquetas da estrutura e, por outro lado, $0,1\ \mu\text{m}$ que corresponde às amostras de $\text{Al}(\text{OH})_3$ e que provém da própria porosidade intrapartícula do hidróxido. Note-se também que, dependendo da quantidade de hidróxido ou alumina presente na formulação, o volume total de poros de um ou outro tamanho varia.

Figura 29. Distribuição do tamanho de poro para as amostras contendo $\text{Al}(\text{OH})_3$

4.5. Variação linear durante o primeiro aquecimento.

Os resultados da análise dilatométrica foram reorganizados (Figura 30), mostrando a variação linear máxima que os materiais sofrem durante a sinterização (contração e expansão). Observou-se que as amostras de CA_6 pré-formado (CH-Mold e CH-Pren) possuem a maior estabilidade dimensional térmica. Apresentam uma variação total em expansão e retração de 1,79% e 4,86%, respectivamente; por outro lado a amostra AF-Mold foi a que mais variou de comprimento após o tratamento térmico (17,02%). Esses resultados têm uma grande importância tecnológica, como no caso das estruturas monolíticas moldadas *in situ* (p.e. revestimentos isolantes de fornos rotativos), onde são preferíveis menores variações dimensionais durante o tratamento. Dentre os materiais estudados no presente trabalho, houve casos que só experimentaram expansões, como no caso dos materiais contendo alumina grossa e CaCO_3 (CFAG-Pren: 8,24%; CFAG-Mold: 10,88%; CGAG-Mold: 5,42% CF-75AG-

25H-Mold: 11,24% e CF-50AG-40H-Mold: 5,17%). Uma expansão do material instalado como revestimento interno gerará reações de compressão, aumentando a resistência a cargas de tração. No entanto, um valor superior a 10% dificultará a fabricação de peças grandes.

Figura 30. Variação linear máxima durante o primeiro aquecimento no dilatômetro.

4.6. Condutividade térmica das amostras de hexaluminato de cálcio (CA₆)

Até aqui, foram caracterizadas as amostras de CA₆ pré-formado e formados *in situ*, para avaliar seu uso potencial como isolante térmico de alta temperatura. Para verificar esta hipótese, a condutividade térmica de algumas composições foi medida, com base em sua porosidade, tamanho médio dos poros e propriedades mecânicas. A Figura 31 apresenta a condutividade para essas amostras em diferentes temperaturas (600 °C - 1400 °C). Estes resultados concordam com a teoria de que a capacidade isolante do material está ligada à porosidade, onde uma maior porosidade proporciona uma menor condutividade térmica. É possível observar dois tipos de comportamentos: i) a amostra CFAF-Mold, com uma porosidade menor que 50 %, apresenta uma diminuição de sua condutividade à medida que a temperatura aumenta. Esse efeito está relacionado ao fato de que à temperaturas mais altas o mecanismo de condução é afetado por um maior espalhamento dos fônons, o que acaba reduzindo a sua condutividade intrinsecamente. Por outro lado, amostras com porosidade superior a 65 % apresentaram menor variação da condutividade térmica

com a temperatura.

Figura 31. Condutividade térmica em diferentes temperaturas para amostras sinterizadas a 1500 °C durante 3 horas.

4.7. Comparação com outros resultados da literatura

Os resultados também foram comparados com cerâmicas refratárias isolantes comerciais. Embora as peças de CA_6 sejam capazes de resistir a temperaturas acima dos 1000 °C, os resultados foram comparados com testes a 800 °C, que é a temperatura recomendada pelos fabricantes (Figura 32). Observa-se que a esta temperatura, os materiais CH-Mold, CF-75AG-25H-Mold e CF-50AG-50H-Mold apresentam comportamentos muito competitivos com os produtos comerciais.

Com base em todos esses resultados, foi montado um mapa para auxiliar na seleção de materiais em sua aplicação como isolante térmico (Figura 33). Os materiais isolantes ideais estão localizados no quadrante superior esquerdo, pois teriam simultaneamente maior capacidade de isolamento e boas propriedades mecânicas. A formulação que mais se aproxima desse comportamento é o CF-50AG-50HA-Mold. Que tem melhores propriedades mecânicas e menor condutividade térmica quando comparado ao CA_6 pré-formado ($0,46 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 4,1 GPa vs. $0,52 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 3,3 GPa). Além de uma menor variação linear máxima durante o primer aquecimento, quando

comparado com a amostra CF-75AG-25HA-Mold (5,2% vs. 11,2%) (Figura 30).

Figura 32. Condutividade térmica a 800 °C para amostras sinterizadas a 1500 °C durante 3 horas. Os dados da vermiculita e do tijolo isolante sílico-aluminoso foram extraídos da referência [127].

Figura 33. Módulo elástico flexural em função da condutividade térmica para amostras sinterizadas a 1500 °C por 3 horas. Os dados da vermiculita e do tijolo isolante sílico-aluminoso foram extraídos da referência para 800 °C [127].

A Figura 34 [12,18,64] apresenta um gráfico do módulo de elasticidade em função da porosidade da amostra e sua evolução com a temperatura de tratamento térmico. O comportamento típico de um material cerâmico poroso é o de que um aumento na temperatura de tratamento térmico leva a uma diminuição da porosidade e, portanto, ao aumento das propriedades mecânicas. Assim, o elevado módulo elástico da amostra AF-Mold (280 GPa) está relacionado à sua baixa porosidade (4 %). Por outro lado, materiais com maior porosidade, como estruturas obtidas a partir de Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ (54%; 25 GPa [54]; 61,7%; 11,0 GPa [64]) ou mulita porosa (55%; 15,7 GPa [10]; 57,2%; 6,2 GPa [12]), geralmente possuem módulos baixos .

A obtenção de um material com alta porosidade e alta resistência mecânica ou alta porosidade a altas temperaturas de tratamento (quadrante superior direito na Figura 34) é complicada, pois geralmente é necessário sacrificar uma propriedade para melhorar outra. Tipicamente, na maioria dos materiais e métodos de conformação, aumentando-se a temperatura de tratamento são obtidas maiores resistências, porém níveis muito menores de porosidade. Neste trabalho, no entanto, foi possível observar um comportamento diferente e promissor no caso das amostras de CH-Mold onde a porosidade verde se manteve (~69 %) com o aumento das temperaturas de tratamento, resultando em um ganho de resistência mecânica (de 0,72 para 3,3 GPa).

Ainda mais interessantes são os resultados obtidos com as amostras fabricadas a partir de carbonato fino e alumina grossa (CFAG-Pren e CFAG-Mold), com carbonato grosso e alumina de grossa (CGAG-Mold) e as combinações de alumina grossa com hidróxido de alumínio e carbonato fino, onde os altos níveis de porosidade não foram apenas mantidos, mas também aumentados simultaneamente com a resistência mecânica. Depois do tratamento térmico a 1500 °C, as amostras CF-75AG-25HA-Mold e CF-50AG-50HA-Mold atingiram os valores de porosidade de 70,9 % e 71,2 % respectivamente, e módulo de elasticidade de 5,4 GPa e 4,1 GPa, os que são superiores aos da amostra CH-Mold com um tratamento à mesma temperatura (70,1% e 2,6 GPa). Considerando-se ainda a vantagem de esses materiais formarem CA_6 *in situ*, fica evidente seu grande potencial para aplicações de isolamento térmico e uso refratário em altas temperaturas.

Figura 34. Módulo elástico em função da porosidade para amostras sinterizadas a 1500 °C

5. CONCLUSÕES

A partir da mistura de fontes de alumina (alumina calcinada e hidróxido de alumínio) e cálcia (carbonato de cálcio) em proporção estequiométrica, foi possível obter estruturas à base de hexaluminato de cálcio por prensagem e por moldagem direta. Estas estruturas apresentaram porosidade que varia de 41,8 a 71,2 %, resistência à compressão na faixa de 1,71 até 90,78 MPa e condutividade térmica entre 0,46 e 1,31 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. A melhor combinação de resultados para um isolante térmico corresponde a da amostra CF-50AG-50HA-Mold (carbonato fino, 50 % de alumina grossa, 50 % de hidróxido de alumínio, moldada), com 71,2 % de porosidade, resistência à compressão de 10,0 MPa e condutividade térmica de 0,46 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Do ponto de vista tecnológico, trata-se de uma ótima oportunidade para o desenvolvimento de novos materiais comerciais.

De maneira similar às amostras moldadas de hexaluminato de cálcio formado *in situ*, as amostras moldadas de CA_6 pré-formado apresentaram um comportamento onde a porosidade não diminuiu com a elevação da temperatura de tratamento térmico, enquanto o módulo de elasticidade e a resistência à compressão aumentaram. Este comportamento, que não é comumente observado em materiais cerâmicos (porosos ou densos), indica que uma parte significativa da porosidade do sistema deve estar localizada no interior dos cristais de CA_6 . As amostras moldadas de CA_6 pré-formado não apresentaram expansões irreversíveis nem aumentos significativos de porosidade durante a evolução da sua microestrutura, demonstrando que esses efeitos ocorrem principalmente nas reações de formação dos aluminatos CA e CA_2 .

O processo de conformação determina a porosidade à verde inicial da peça, o que pode influenciar o volume final de poros, sendo que estes podem ser fechados ou reduzidos durante o processo de prensagem. No presente trabalho, para amostras com formulações similares, foram obtidas maiores porosidades nas amostras moldadas e melhores resistências nas amostras prensadas.

A elevada reatividade das partículas finas da alumina promove a formação de fase líquida em menores temperaturas, o que ajuda a densificação da peça, diminuindo a porosidade e aumentando a resistência mecânica. A morfologia e tamanho das partículas grossas da alumina levaram à diminuição da quantidade de

pontos de contato entre partículas, diminuindo assim os pontos de reação para a formação do CA_6 . Esse efeito gerou um crescimento mais assimétrico do grão, que acaba empurrando os outros cristais, abrindo espaços na microestrutura e dificultando a densificação da estrutura.

O tamanho da partícula de $CaCO_3$ influenciou a quantidade de pontos de contatos com partículas de alumina para a formação do CA_6 . Verificou-se que um maior tamanho médio diminui a disponibilidade desses pontos, deixando alumina livre que acaba densificando o material e diminuindo a PTG. No entanto, essas partículas de carbonato tem uma grande influência no tamanho final dos poros.

A adição do $Al(OH)_3$ como segundo agente porogênico permitiu obter peças de 100 % CA_6 . O efeito porogênico é efetivo com um conteúdo máximo de 50 %. A partir desse valor, a alta reatividade das partículas de alumina de transição recém-formadas acaba suprimindo os outros efeitos geradores de poros e deixando uma peça mais densa.

As amostras CF-50AG-50H-Mold e CF-75AG-25H-Mold (carbonato fino, 75 % de alumina grossa, 25 % de hidróxido de alumínio, moldada) apresentaram melhores propriedades mecânicas e capacidade de isolante que as amostras com CA_6 pré-formado e produtos comerciais como a vermiculita e tijolos isolantes sílico-aluminosos de argila (lembrando-se ainda que a temperatura de trabalho para esses produtos é inferior aos 1100 °C).

6. REFERÊNCIAS.

- [1] VAN GARSEL, D.; GNAUCK, V.; KRIECHBAUM, G. W.; STINNEBEN, I. New Insulating Raw Material High Temperature Applications. 41., 1998, Aachen. **Proceedings...** Aachen: Verlag Stahleisen, 1998. p.122-128.
- [2] VAN GARSEL, D.; BUHR, A.; GNAUCK, V. Long term high temperature stability of microporous calcium hexaluminate based insulating materials. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES: 6th biennial worldwide congress in conjunction with 42nd international colloquium on refractories, 1999, Berlin. **Proceedings...**Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1999. p.181-186.
- [3] OVERHOFF, A.; BUHR, A.; GRASS, J.; WUTHNOW, H. M. New Microporous Materials. **Ceramic Forum International**, v. 82, n. 8, p. 1–5, 2005.
- [4] YU-MING, T.; PENG-FEI, Z.; XIANG-CHEN, K.; AI-PING, L.; KAI-YUE, W.; YUE-SHENG, C.; ZHAN-GANG, L.; DE-FU, L. V. The effect of sintering temperature on the structure and properties of corundum/mullite ceramics. **Science of Sintering**, v. 47, p. 273–278, 2015.
- [5] NAGAOKA, T.; KANZAKI, S.; YAMAOKA, Y. Mechanical properties of hot-pressed calcium hexaluminate ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, n. 2, p. 219–221, 1990.
- [6] DE JONGHE, L. C.; SCHIMD, H.; CHANG, M. Interreaction between Al₂O₃ and a CaO-Al₂O₃ melt. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 1, p. 27–30, 1984.
- [7] AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 12, p. 3223–3229, 1996.
- [8] ASMI, D.; LOW, I. M. Physical and mechanical characteristics of in-situ alumina/calcium hexaluminate composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, n. 20, p. 1735–1738, 1998.
- [9] DOMÍNGUEZ, C.; TORRECILLAS, R. Influence of Fe³⁺ on sintering and microstructural evolution of reaction sintered calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 1373–1379, 1998.

- [10] SOUSA, L. L.; SOUZA, A. D. V.; FERNANDES, L.; ARANTES, V. L.; SALOMÃO, R. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. **Ceramics International**, v. 41, n. 8, p. 9443–9454, 2015.
- [11] SALOMÃO, R.; SOUZA, A. D. V.; CARDOSO, P. H. L. A comparison of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ as inorganic porogenic agents for alumina. **InterCeram: International Ceramic Review**, v. 64, n. 4, p. 193–199, 2015.
- [12] DE SOUSA, L. L.; SALOMÃO, R.; ARANTES, V. L. Development and characterization of porous moldable refractory structures of the alumina-mullite-quartz system. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 1362–1370, 2017.
- [13] ISMAEL, M. R.; SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. Refractory Castables Based on Colloidal Silica and Hydratable Alumina. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 9, p. 58–61, 2007.
- [14] BRAULIO, M. A. .; MILANEZ, D. H.; SAKO, E. Y.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Expansion Behavior of Cement- Bonded Alumina – Magnesia Refractory Castables. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 86, n. 12, p. 9201–9206, 2007.
- [15] CRIADO, E.; DE AZA, S.; ESTRADA, D. A. Estudio dilatometrico sobre la formacion de dialuminato y hexaluminato de calcio en cementos y hormigones refractarios. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 15, n. 5, p. 319–322, 1976.
- [16] TULLIANI, J. M.; PAGÈS, G.; FANTOZZI, G.; MONTANARO, L. Dilatometry As a Tool To Study a New Synthesis for Calcium Hexaluminate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 72, p. 1135–1140, 2003.
- [17] SOUZA, T. M.; LUZ, A. P.; PAGLIOSA, C.; PANDOLFELLI, V. C. Mineralizing alumina–magnesia cement-bonded castables containing magnesium borates. **Ceramics International**, v. 41, n. 9, p. 11143–11152, 2015.
- [18] SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; DE OLIVEIRA, I. R.; SOUZA, A. D. V. V.; CORRER, W. R. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate (CA_6) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 16, p. 4225–4235, 2016.

- [19] OLIVEIRA, I. R.; LEITE, V. M. C.; LIMA, M. P. V. P.; SALOMÃO, R. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia. **Revista Materia**, v. 20, n. 3, p. 739–746, 2015.
- [20] NAGAOKA, T.; TSUGOSHI, T.; HOTTA, Y.; YASUOKA, M.; WATARI, K. Forming and sintering of porous calcium-hexaaluminate ceramics with hydraulic alumina. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 22, p. 7401–7405, 2006.
- [21] KOCKEGEY-LORENZ, R.; BUHR, A.; RACHER, R. P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 48., 2005, Aachen. **Proceedings...** Aachen: Verlag Stahleisen, 2005. p. 66–70.
- [22] DE WIT, T.; LORENZ, W.; PORZGEN, D.; SPECHT, M.; BUHR, A. Innovative ceramic fiber free steel ladle preheatersat CORUS. **Stahl und Eisen**, n. 122, p. 108–112, 2001.
- [23] DOMÍNGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; FANTOZZI, G. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 3, p. 381–387, 2001.
- [24] HAMMEL, E. C.; IGHODARO, O. L. R.; OKOLI, O. I. Processing and properties of advanced porous ceramics: An application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351–15370, 2014.
- [25] LITOVSKI, E.; SHAPIRO, M.; SHAVIT, A. Gas Pressure and Temperature Dependences of Thermal Conductivity of Porous Ceramic Materials: Part 2, Refractories and Ceramics with Porosity exceeding 30%. **Journal of American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1366–1376, 1996.
- [26] SCHEFFLER, M.; COLOMBO, P. **Cellular ceramics**: structure manufacturing, properties and applications. New York: John Wiley, 2006.
- [27] VIVALDINI, D. O.; MOURÃO, A. A. C.; SALVINI, V. R.; PANDOLFELLI, V. C. Revisão: Fundamentos e materiais para o projeto da microestrutura de isolantes térmicos refratários de alto desempenho. **Cerâmica**, v. 60, p. 297–309, 2014.
- [28] COLLISHAW, P. G.; EVANS, J. R. G. Review An assessment of expressions for the apparent thermal conductivity of cellular materials. **Journal of Materials**

Science, v. 29, p. 2261–2273, 1994.

- [29] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**. 2nded. New York: Wiley-Interscience, 1976.
- [30] WARD, A.; BROIDO, D. A.; STEWART, D. A.; DEINZER, G. Ab initio theory of the lattice thermal conductivity in diamond. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 80, n. 12, p. 1–8, 2009.
- [31] HOFMEISTER, A. M. Thermal conductivity of spinels and olivines from vibrational spectroscopy: Ambient conditions. **American Mineralogist**, v. 86, n. 10, p. 1188–1208, 2001.
- [32] WANG, L.; WANG, Y.; SUN, X. G.; HE, J. Q.; PAN, Z. Y.; ZHOU, Y.; WU, P. L. Influence of pores on the thermal insulation behavior of thermal barrier coatings prepared by atmospheric plasma spray. **Materials & Design**, v. 32, n. 1, p. 36–47, jan. 2011.
- [33] CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials**: science and engineering. New York: Springer-Verlag, 2013.
- [34] MODEST, M. F. **Radiative heat transfer**. 3rded. London: Academic, 2013.
- [35] KAVIANY, M. Convection heat transfer. In: _____. **Principles of heat transfer in porous media**. New York: Springer-Verlag, 1991. p. 153–232. (Mechanical Engineering Series).
- [36] STUART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing routes to macroporous ceramics: A review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771–1789, 2006.
- [37] LYCKFELDT, O.; FERREIRA, J. M. F. Processing of porous ceramics by ‘starch consolidation’. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 2, p. 131–140, 1998.
- [38] LUYTEN, J.; MULLENS, S.; THIJS, I. Designing with pores-synthesis and applications. **KONA Powder and Particle Journal**, v. 28, n. 28, p. 131–142, 2010.
- [39] OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. Macro-porous ceramics: processing and properties. **International Materials Reviews**, v. 57, n. 2, p. 115–131, 2012.

- [40] NETTLESHIP, I. Applications of Porous Ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 122–124, p. 305–324, 1996.
- [41] COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering Sciences**, v. 364, n. 1838, p. 109–124, 2006.
- [42] OKADA, K.; ISOBE, T.; KATSUMATA, K. I.; KAMESHIMA, Y.; NAKAJIMA, A.; MACKENZIE, K. J. D. Porous ceramics mimicking nature - Preparation and properties of microstructures with unidirectionally oriented pores. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 12, n. 6, 2011. DOI: 10.1088/1468-6996/12/6/064701
- [43] SHIMIZU, T.; MATSUURA, K.; FURUE, H.; MATSUZAK, K. Thermal conductivity of high porosity alumina refractory bricks made by a slurry gelation and foaming method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 15–16, p. 3429–3435, 2013.
- [44] ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, p. 213–219, 2006.
- [45] SALVINI, V. R.; LUZ, A. P.; PANDOLFELLI, V. C. High Temperature Al₂O₃-CA6 Insulating Foamed Ceramics: Processing and Properties. **Interceram: International Ceramic Review**, v. 61, n. 6, p. 335–339, June 2012.
- [46] COLOMBO, P.; VAKIFAHMETOGLU, C.; COSTACURTA, S. Fabrication of ceramic components with hierarchical porosity. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 20, p. 5425–5455, 2010.
- [47] TALLON, C.; CHUANUWATANAKUL, C.; DUNSTAN, D. E.; FRANKS, G. V. Mechanical strength and damage tolerance of highly porous alumina ceramics produced from sintered particle stabilized foams. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8478–8487, 2015.
- [48] LIU, R.; XU, T.; WANG, C. AN. A review of fabrication strategies and applications of porous ceramics prepared by freeze-casting method. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2907–2925, 2016.
- [49] DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. High-Surface-

Area Alumina Ceramics Fabricated by the Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 485–491, 2001.

- [50] DENG, Z. Y.; FUKASAWA, T.; ANDO, M.; ZHANG, G. J.; OHJI, T. 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, 2001.
- [51] SALOMÃO, R.; VILLAS BÔAS, M. O. C.; PANDOLFELLI, V. C. Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications. **Ceramics International**, v. 37, n. 4, p. 1393–1399, 2011.
- [52] SALOMÃO, R.; BRANDI, J. Macrostructures with hierarchical porosity produced from alumina-aluminum hydroxide-chitosan wet-spun fibers. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 8227–8235, 2013.
- [53] SOUZA, A. D. V.; ARRUDA, C. C.; FERNANDES, L.; ANTUNES, M. L. P.; KIOHARA, P. K.; SALOMÃO, R. Characterization of aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$) for use as a porogenic agent in castable ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 803–812, 2015.
- [54] SOUZA, A. D. V.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L.; CARDOSO, P. H. L.; SALOMÃO, R. Al_2O_3 – $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Based castable porous structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1943–1954, 2015.
- [55] YAN, W.; CHEN, J.; LI, N.; QIU, W.; WEI, Y.; HAN, B. Preparation and characterization of porous MgO - Al_2O_3 refractory aggregates using an in-situ decomposition pore-forming technique. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 515–520, 2014.
- [56] SALOMÃO, R.; FERNANDES, L. Porous co-continuous mullite structures obtained from sintered aluminum hydroxide and synthetic amorphous silica. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 8, p. 2849–2856, 2017.
- [57] COSTA, L. M. M.; SAKIHAMA, J.; SALOMÃO, R. Characterization of porous calcium hexaluminate ceramics produced from calcined alumina and microspheres of Vaterite ($\mu\text{-CaCO}_3$). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 15, p. 5208–5218, July 2018.
- [58] WEFERS, K.; MISRA, C. **Oxides and hydroxides of aluminum**. Pittsburgh:

- Alcoa laboratories, 1987. (Alcoa Technical Paper nº 19, Revised). Oxides and hydroxides of aluminum. 1987.
- [59] COELHO, C. A. V.; SANTOS, H. DE S.; KIYOHARA, P. K.; MARCOS, K. N. P.; SANTOS, P. DE S. 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.
- [60] SOUZA, A. D. V. **Evolução microestrutural e de propriedades físicas de cerâmicas porosas moldáveis de alta alumina durante calcinação e sinterização** 2016. 123 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- [61] FREIJ, S. J.; PARKINSON, G. M. Surface morphology and crystal growth mechanism of gibbsite in industrial Bayer liquors. **Hydrometallurgy**, v. 78, n. 3–4, p. 246–255, 2005.
- [62] PANDOLFELLI, V. C.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Alterações das características físicas, morfológicas e reológicas ocorridas na calcinação do hidróxido de alumínio. **Cerâmica**, v. 33, n. 206, p. 89–98, 1987.
- [63] COBLE, R. L.; KINGERY, W. D. Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, n. 11, p. 377–385, 1956.
- [64] SOUZA, A. D. V.; SALOMÃO, R. Evaluation of the porogenic behavior of aluminum hydroxide particles of different size distributions in castable high-alumina structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, p. 885–897, 2016.
- [65] CARDOSO, F. A.; INNOCENTINI, M. D. M.; MIRANDA, M. F. S.; VALENZUELA, F. A. O.; PANDOLFELLI, V. C. Drying behavior of hydratable alumina-bonded refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 5, p. 797–802, 2004.
- [66] SAKIHAMA, J.; SALOMÃO, R. Avaliação termogravimétrica da hidratação de cimento de aluminato de cálcio em matriz de alumina calcinada. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 60., 2016, Águas de Lindóia. **Anais...** São Paulo: ABCERAM, 2016.

- [67] SALOMÃO, R.; KAWAMURA, M.; SOUZA, A. D. V.; SAKIHAMA, J. Hydratable alumina-bonded suspensions: evolution of microstructure and physical properties during first heating. **InterCeram: international ceramic review**, v. 66, n. 1-2, p. 28–37, 2017.
- [68] NOURI-KHEZRABAD, M.; BRAULIO, M. A. L.; PANDOLFELLI, V. C.; GOLESTANI-FARD, F.; REZAIE, H. R. Nano-bonded refractory castables. **Ceramics International**, v. 39, n. 4, p. 3479–3497, 2013.
- [69] SALOMÃO, R.; PANDOLFELLI, V. C. The role of hydraulic binders on magnesia containing refractory castables: Calcium aluminate cement and hydratable alumina. **Ceramics International**, v. 35, n. 8, p. 3117–3124, 2009.
- [70] SALOMÃO, R.; CARDOSO, P. H. L.; DIAS, I. M. M.; ARRUDA, C. C. DE. Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$): A potentially useful raw material for refractories. **Interceram Refractories Manual**, v. 17, p. 2–6, 2010.
- [71] SALOMÃO, R.; MILENA, L. M.; WAKAMATSU, M. H.; PANDOLFELLI, V. C. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and $\text{Al}(\text{OH})_3$ precursors. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3063–3070, 2011.
- [72] ALPER, A. M.; MCNALLY, R. N.; RIBBE, P. H.; DOMAN, R. C. The system MgO – MgAl_2O_4 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 45, n. 6, p. 263–268, 1962.
- [73] SAKO, E. Y.; BRAULIO, M. A. L.; ZINNGREBE, E.; VAN DER LAAN, S. R.; PANDOLFELLI, V. C. Fundamentals and applications on in situ spinel formation mechanisms in Al_2O_3 – MgO refractory castables. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2243–2251, 2012.
- [74] CARTER, R. E. Mechanism of solid-state reaction between magnesium oxide and aluminum oxide and between magnesium oxide and ferric oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 3, p. 116–120, 1961.
- [75] KIYOTA, Y. Reduction of permanent linear change of alumina-magnesia castable. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES: 16th biennial worldwide conference, 2007, Dresden. **Proceedings...** Westerville: American Ceramic Society, 2007.
- [76] BRAULIO, M. A. L.; BITTENCOURT, L. R. M.; PANDOLFELLI, V. C. Engineered

- expansion routes for alumina-magnesia castables. **CFI Ceramic Forum International**, v. 85, n. 10, E 77- E 82, Oct. 2008.
- [77] 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.
- [78] BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
- [79] SCHNEIDER, H.; FISCHER, R. X.; SCHREUER, J. Mullite: Crystal Structure and Related Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 10, p. 2948–2967, 2015.
- [80] DE SOUSA, L. L. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina-mulita para uso como isolamento térmico em altas temperaturas**. 2015. 184 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- [81] FERNANDES, L. **Desenvolvimento e controle da microestrutura de cerâmicas porosas à base de mulita para aplicações em isolamento térmico de alta temperatura**. 2018. 95 f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.
- [82] MAGLIANO, M. V. M.; PANDOLFELLI, V. C. Mullitização em refratários utilizando diferentes fontes precursoras - revisão. **Cerâmica**, v. 56, n. 340, p. 368–375, out./dez. 2010.
- [83] SACKS, M. D.; WANG, K.; SCHEIFFELE, G. W.; BOZKURT, N. Effect of composition on mullitization behavior of α -alumina/silica microcomposite powders. **Journal of American Ceramic Society**, v. 80, n. 3, p. 663–672, Mar. 1997.
- [84] SINGH, N. B.; SINGH, N. P. Formation of CaO from thermal decomposition of calcium carbonate in the presence of carboxylic acids. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 89, n. 1, p. 159–162, 2007.
- [85] SATTERFIELD, C. N.; FEAKES, F. Kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. **AIChE Journal**, v. 5, n. 1, p. 115–122, 1959.

- [86] POWELL, E. K.; SEARCY, A. W. Surface areas and morphologies of CaO produced by decomposition of large CaCO₃ crystals in vacuum. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 3, p. C-42-C-44, 1982.
- [87] SILCOX, G. D.; KRAMLICH, J. C.; PERSHING, D. W. A Mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 2, p. 155–160, 1989.
- [88] RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; RUIZ-AGUDO, E.; LUQUE, A.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A. B.; ORTEGA-HUERTAS, M. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. **American Mineralogist**, v. 94, n. 4, p. 578–593, 2009.
- [89] SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; COSTA, L. M. M.; DE OLIVEIRA, I. R. Effects of the initial CaO-Al₂O₃ ratio on the microstructure development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p.2626-2631, Feb. 2018.
- [90] DOMINGUEZ, C.; CHEVALIER, J.; TORRECILLAS, R.; GREMILLARD, L.; FANTOZZI, G. Thermomechanical properties and fracture mechanisms of calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 907–917, 2001.
- [91] CHEN, P.-L.; CHEN, I.-W. In-Situ Alumina/Aluminate Platelet Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 9, p. 2610–2612, 1992.
- [92] IANOȘ, R.; LAZĂU, I.; PĂCURARIU, C.; BARVINSCHI, P. Peculiarities of CaO·6Al₂O₃ formation by using low-temperature combustion synthesis. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 6, p. 925–930, 2008.
- [93] DE LA IGLESIA, P. G.; GARCÍA-MORENO, O.; TORRECILLAS, R.; MENÉNDEZ, J. L. Influence of different parameters on calcium hexaluminate reaction sintering by Spark Plasma. **Ceramics International**, v. 38, n. 7, p. 5325–5332, 2012.
- [94] FERREIRA, V. L. **Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl₁₂O₁₉) formado in situ para obtenção de cerâmicas refratárias porosas**. 2015. 84 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

- [95] BÜCHEL, G.; BUHR, A.; GIERISCH, D.; RACHER, R. P. Bonite - A new raw material alternative for refractory innovations. **Proceedings of UNITECR**, v. 5, n. 1, p. 462–467, 2005.
- [96] GENTILE, A. L.; FOSTER, W. R. Calcium Hexaluminate and Its Stability Relations in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 2, p. 74–76, 1963.
- [97] NURSE, R. W.; WELCH, J. H.; MAJUMDAR, A. J. The CaO-Al₂O₃ system in a moisture-free atmosphere. **Transactions of the British Ceramic Society**, v. 64, n. 9, p. 409–418, 1965.
- [98] HALLSTEDT, B. Assessment of the CaO-Al₂O₃ System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 15–23, 1990.
- [99] HOLTSTAM, D. Iron in hibonite: a spectroscopic study. **Physics and chemistry of minerals**, v. 23, p. 452–460, 1996.
- [100] KREISEL, J.; VINCENT, H.; TASSET, F.; PATE, M.; GANNE, J. P. An investigation of the magnetic anisotropy change in BaFe Ti Co O single crystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 224, p. 17–29, 2001.
- [101] MOYA, J. S.; DE AZA, A. H.; STEIER, H. P.; REQUENA, J.; PENA, P. Reactive coating on alumina substrates, calcium and barium hexa aluminates. **Scripta Metallurgica et Materialia**, v. 31, n. 8, p. 1049–1054, 1994.
- [102] ASMI, D.; LOW, I. M. Processing of an in-situ Layered and Graded Alumina/Calcium-Hexaluminate composite: Physical Characteristics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 14, p. 2019–2024, 1998.
- [103] MACKENZIE, K. J. D.; SCHMÜCKER, M.; SMITH, M. E.; POPLETT, I. J. F.; KEMMITT, T. Evolution of crystalline aluminates from hybrid gel-derived precursors studied by XRD and multinuclear solid-state MAS NMR IV: Calcium dialuminate, Ca₂Al₄O₇ and Calcium hexaluminate, CaAl₁₂O₁₉. **Thermochimica Acta**, v. 325, p. 13–18, 1999.
- [104] TAS, A. C. Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia–Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 11, p. 2853–2863, 1998.

- [105] NAGAOKA, T.; YASUOKA, M.; HIRAO, K.; KANZAKI, S. Effects of CaO addition on sintering and mechanical properties of Al₂O₃. **Journal of Materials Science Letters**, v. 15, p. 1815–1817, 1996.
- [106] VÁZQUEZ, B. A.; PENA, P.; DE AZA, A. H.; SAINZ, M. A.; CABALLERO, A. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1347–1360, 2009.
- [107] MCCONNELL, R. W.; DRNEVICH, F.; BUHR, **Raw materials for non-complex high performance low cement castables**. [S.l.:s.n., 19--].
- [108] GABIS, V.; EXNER, I. Improvement of high alumina castable resistance to corrosion by aluminium alloys. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES: 6th biennial worldwide congress in conjunction with 42nd international colloquium on refractories, 1999, Berlin. **Proceedings...** Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1999
- [109] BÜCHEL, G.; BUHR, A.; GIERISCH, D.; RACHER, R. M. P. Alkali- and CO-resistance of dense calcium hexaluminate Bonite. *Stahl und Eisen*, p.208+2014, Sept. 2005. Special issue.
- [110] TASSOT, P.; BACHMAN, E.; JOHNSON, R. C. Influence of reducing atmospheres on monolithic refractory linings for petrochemical service. In: UNIFIED INTERNATIONAL TECHNICAL CONFERENCE ON REFRACTORIES: international conference on refractories, 7th biennial worldwide congress, 2001, Cancun. **Proceedings...** [S.L.]: Alafar, 2001.
- [111] WUTHNOW, H.; PÖTSCHKE, J.; BUHR, A.; BOSSELMANN, D.; GERHARZ, N.; GOLDER, P.; GRASS, J. Experiences with microporous calcium hexaluminate insulating materials in steel reheating furnaces at Hoesch Hohenlimburg and Thyssen Krupp Stahl AG Bochum. In: INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 47., 2004, Aachen. **Proceedings...** [S.l.:s.,n.], 2004
- [112] NAGAOKA, T.; TSUGOSHI, T.; HOTTA, Y.; WATARI, K. Fabrication of porous alumina - based ceramics with hydraulic inorganic binder. **Supplement Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 279, n. 112–1, p. 277–279, 2004.

- [113] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1069-09 (2014)**: Standard test method for specific surface area of alumina or quartz by nitrogen. Philadelphia: ASTM, 2014. p.99-100..
- [114] SALOMÃO, R.; ISMAEL, M. R.; PANDOLFELLI, V. C. Hydraulic binders for refractory castables: Mixing, curing and prying. **CFI Ceramic Forum International**, v. 84, n. 9, 2007.
- [115] RIBEIRO, C.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C.; BITTENCOURT, L. R. M. Dynamic Permeability Behavior during Drying of Refractory Castables Based on Calcium-Free Alumina Binders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 248–250, 2001.
- [116] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS . **E1876-15**: Standard test method for dynamic young' s modulus, shear modulus and poisson' s ratio by impulse excitation of vibration 1. Philadelphia: ASTM, 2015..
- [117] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. C39: Standard test method for compressive strength of cylindrical concrete specimens. Philadelphia: ASTM, 2016.
- [118] ANDREASSEN, J. P. Formation mechanism and morphology in precipitation of vaterite - Nano-aggregation or crystal growth? **Journal of Crystal Growth**, v. 274, n. 1–2, p. 256–264, 2005.
- [119] WANG, C.; HE, C.; TONG, Z.; LIU, X.; REN, B.; ZENG, F. Combination of adsorption by porous CaCO₃ microparticles and encapsulation by polyelectrolyte multilayer films for sustained drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 308, n. 1–2, p. 160–167, 2006.
- [120] KABALAH-AMITAI, L.; MAYZEL, B.; KAUFFMANN, Y.; FITCH, A. N.; BLOCH, L.; GILBERT, P. U. P. A.; POKROY, B. Interspersed Crystal Structures. **Science**, v. 340,n. 6131, p. 454–457, Apr. 2013.
- [121] COSTA, L. M. M.; OLYVEIRA, G. M. DE; SALOMÃO, R. Precipitated Calcium Carbonate Nano-Microparticles: Applications in Drug Delivery. **Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine: Open Access**, v. 3, n. 2, 2017.
- [122] KWON, S.; MESSING, G. L. Sintering of mixtures of seeded boehmite and

ultrafine α -alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 1, p. 82–88, 2000.

- [123] KAWAMURA, M. A. **Evolução microestrutural de cerâmicas porosas moldáveis à base de alumina e ligadas com cimento de aluminato de cálcio (CAC) e alumina hidratável (AH) durante aquecimento inicial até 1500 °C**. 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São paulo, São Carlos, 2017.
- [124] LEE, W. E.; VIEIRA, W.; ZHANG, S.; AHARI, K. G.; SARPOOLAKY, H.; PARR, C. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.
- [125] CINIBULK, M. K. Effect of precursors and dopants on the synthesis and grain growth of calcium hexaluminate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 12, p. 3157–3168, 1998.
- [126] BAI, C.; DENG, X.; LI, J.; JING, Y.; JIANG, W. Preparation and properties of mullite-bonded porous SiC ceramics using porous alumina as oxide. **Materials Characterization**, v. 90, p. 81–87, abr. 2014.
- [127] OLIVERIRA, K. S. **Caracterização física de cerâmicas porosas utilizadas como isolantes térmicos industriais em temperaturas entre 600 - 1200 °C**. 2017. 77 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de são Paulo, São Carlos, 2017.
- [128] SALOMÃO, R. Porogenic Behavior of Water in High-Alumina Castable Structures. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1155/2018/2876851..>
- [129] CHATTERJI, S. Mechanism of expansion of concrete due to the presence of dead-burnt CaO and MgO. **Cement and Concrete Research**, v. 25, n. 1, p. 51–56, 1995.
- [130] BIZZOZERO, J.; GOSSELIN, C.; SCRIVENER, K. L. Expansion mechanisms in calcium aluminate and sulfoaluminate systems with calcium sulfate. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 190–202, 2014.