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

VERIDIANA LOPES FERREIRA

Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9) formado *in situ* para obtenção de cerâmicas refratárias porosas

**São Carlos
2015**

VERIDIANA LOPES FERREIRA

Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9) formado *in situ* para obtenção de cerâmicas refratárias porosas

Versão Corrigida
Original na unidade

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

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

Orientador: Prof. Dr. Rafael Salomão

**São Carlos
2015**

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

F383e Ferreira, Veridiana Lopes
Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio
($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) formado *in situ* para obtenção de cerâmicas
refratárias porosas / Veridiana Lopes Ferreira ;
orientadora Rafael Salomão. -- São Carlos, 2015.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração
em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais
-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2015.

1. Porosidade. 2. Hexaluminato de cálcio. 3.
Alumina. 4. Sinterização. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Engenheira **VERIDIANA LOPES FERREIRA.**

Título da dissertação: "Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl₁₂O₁₉) formado in situ para obtenção de cerâmicas refratárias porosas".

Data da defesa: 15/12/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADA

Dra. **Maria Inês Basso Bernardi**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovada

Prof. Dr. **Marcelo Dezena Cavrelon**
(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP – São José dos Campos)

Aprovada

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

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

Dedico este trabalho

Aos meus pais, pelo amor incondicional, pelas palavras de incentivo,
pelo olhar sincero, por sempre terem apostado em mim,
por toda educação, caráter e ética que me ensinaram desde
criança, pois não existem melhores heranças que essas.

Aos meus irmãos, Jerônimo Lopes, Sara Lopes, Sandra Lopes e Maria Regina Lopes,
por sempre acreditarem em mim e torcerem pelo meu sucesso.

Aos meus lindos sobrinhos, Ana Júlia Lopes, Alícia Lopes, Oliver Lopes e Ana Luísa, que
ainda são tão crianças, mas que apenas por existirem
me fazem ver o mundo com um olhar mais mágico, colorido e sincero.

AGRADECIMENTOS

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

Ao Prof. Dr. Rafael Salomão pela excelente orientação, por ter dispensado toda a sua atenção, esforço e grande paciência em me acompanhar em cada parte deste trabalho. Sem dúvidas, sem o seu apoio, eu não teria crescido tanto como engenheira e como cientista a partir dessa parceria que firmamos, onde, com toda certeza, serei sempre grata.

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

A Almatís (Brasil e Alemanha) e a Bunttech (Brasil), pela doação de matérias-primas.

Aos docentes e funcionários do Departamento de Engenharia de Materiais da EESC – USP.

Ao Prof. Dr. Lizandro Manzato, por ter acreditado em mim, e ter insistido para que eu fizesse a prova de ingresso ao mestrado, quando nem eu mesma acreditei que podia.

A minha família, especialmente aos meus pais, que mesmo distantes, fizeram e fazem tudo o que podem por mim, por acreditarem nos meus sonhos e no meu potencial, quero o mais breve possível poder retribuir cada gesto, cada ato, cada palavra, cada momento bom que me proporcionam, o sentimento de gratidão é gigante.

A Deus, pois sem Ele, nada seria possível.

“Minha mãe me chamava de Wonko quando eu era criança, todo desajeitado, derrubando as coisas. (...)

Mas o motivo pelo qual desejo ser chamado pelo meu apelido de infância é exatamente esse: me lembrar de que um cientista deve, acima de tudo, ser como uma criança. Se ele vê algo, deve dizer o que está vendo, independentemente daquilo ser o que ele imaginava ver ou não. Ver primeiro, testar depois. Mas sempre ver primeiro. Senão, você só vai ver o que espera ver. A maioria dos cientistas se esquecem disso. Mas tarde vou mostrar uma coisa a vocês para demonstrar o que eu estou falando. Então, o outro motivo pelo qual gosto de ser chamado de Wonko é para que as pessoas pensem que sou bobo. Isso permite dizer o que eu vejo quando eu vejo. Não dá para ser um cientista se você for ficar se preocupando se as pessoas vão ou não te achar bobo”.

(Douglas Adams)

A vida, o universo e tudo o mais.

RESUMO

FERREIRA, V. L. **Evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_4) formado “in situ” para obtenção de cerâmicas refratárias porosas.** 2015. 100p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Cerâmicas porosas combinam baixa condutividade térmica com elevada estabilidade química, dimensional e refratariedade. Devido a isso, seu uso como isolante térmico em altas temperaturas ($T > 1000^\circ\text{C}$) tem se apresentado como uma importante solução para reduzir o consumo energético. Dentre as diversas matérias primas utilizáveis nessa aplicação, o hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_4 ou CA_2) é um novo tipo promissor de refratário leve. Entre suas características mais importantes, destacam-se o alto ponto de fusão (1875°C) e a dificuldade intrínseca para densificar, devido à morfologia dos cristais em forma de placas que permite manutenção da porosidade em altas temperaturas, e por longos tempos. Apesar do grande interesse tecnológico e dos diversos estudos relatando propriedades e aplicações, há poucos trabalhos descrevendo a evolução da microestrutura de estruturas porosas formadas “in situ” a partir de fontes de Al_2O_3 e CaO . Sabendo que essa rota de processamento permite significativa economia de energia e tempo, compreender os mecanismos e variáveis envolvidos torna-se um importante ponto de investigação. Neste trabalho, foram preparadas composições com diferentes proporções de Al_2O_3 e CaCO_3 por meio de prensagem uniaxial. Após tratamento térmico ($500\text{-}1500^\circ\text{C}$), as amostras foram caracterizadas em relação à porosidade total, resistência à ruptura por flexão, módulo elástico, fases mineralógicas formadas, dilatação térmica linear e morfologia. Os principais fatores que afetaram a evolução da microestrutura porosa foram o teor de CaCO_3 adicionado ao sistema, o tamanho médio dessas partículas e a temperatura final de tratamento térmico. Para todas as composições com CaCO_3 , verificou-se que a formação de poros após a decomposição do CaCO_3 ($650\text{-}720^\circ\text{C}$) não afetou o nível total de porosidade da estrutura. Entre $1300\text{-}1400^\circ\text{C}$ ocorreu a formação de fases intermediárias (CaAl_2O_4 e CaAl_4O_7) com composição eutética e baixo ponto de fusão ao redor dos poros. Em 1500°C , essas fases líquidas adquiriram a composição do hexaluminato e se cristalizaram, gerando estruturas porosas e com razoável resistência mecânica.

Palavras chaves: Porosidade. Hexaluminato de cálcio. Alumina. Sinterização.

ABSTRACT

FERREIRA, V. L. **Evolution of the microstructure of calcium hexaluminate formed *in situ* for the obtaining of porous refractory ceramics**. 2015. 100p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Porous ceramics combine low thermal conductivity with high chemical and dimensional stability and refractoriness. Therefore, their use as insulators at high temperatures ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) has emerged as an important solution for the reduction of energy consumption. Among the various raw materials to be used for such a purpose, calcium hexaluminate (CaAl_2O_4 or CA_6) is a promising new type of lightweight refractory material. Some of its most important features include high melting point (1875°C) and intrinsic difficulty to densify due to the morphology of its plate-like crystals that enables the maintenance of porosity at higher temperatures and for longer times. Despite the great technological interest it has drawn and the development of studies on its properties and applications, the literature reports few studies on the evolution of its microstructure formed *in situ* from Al_2O_3 and CaO sources. Because this processing route significantly saves energy and time, the mechanisms involved must be understood. This dissertation addresses the preparation of compositions with different proportions of Al_2O_3 and CaCO_3 by uniaxial pressing. After heat treatment ($500\text{--}1500^{\circ}\text{C}$), samples were characterized regarding total porosity, tensile strength by bending, elastic modulus, formed phases, dilatometric analysis and scanning electron microscopy. The main factors that affected the evolution of the porous microstructure were the CaCO_3 content added to the system, average size of the particles and the final temperature of the heat treatment. The formation of pores after the CaCO_3 ($650\text{--}720^{\circ}\text{C}$) decomposition did not affect the level of total porosity significantly. The formation of intermediate phases (CaAl_2O_4 and CaAl_4O_7) with eutectic composition and low melting point surrounding the pores was observed between $1300\text{--}1400^{\circ}\text{C}$. At 1500°C , such liquid phases displayed a hexaluminate composition and crystallized, which resulted in porous structures of reasonable strength.

Key words: *porosity, calcium hexaluminate, alumina, sintering.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustração de diversas formas de poros	23
Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da réplica.....	25
Figura 3: Esquema do processamento utilizado para método queima de materiais orgânicos.	26
Figura 4: Esquema do processamento do método gel casting	27
Figura 5: Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados para produção de cerâmicas porosas	28
Figura 6: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$	29
Figura 7: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ / SiO_2	29
Figura 8: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$	30
Figura 9: As reações podem variar em função do tamanho dos grãos, a dispersão do pó e método de formação	34
Figura 10: Diagrama de equilíbrio de fases binário CaO - Al_2O_3	35
Figura 11: Esquema do mecanismo da reação no estado sólido entre CaO e Al_2O_3	39
Figura 12: (a) e (b) A aglomeração diminui o número de área de contato entre a alumina e o carbonato de cálcio e (c) e (d) amostras mais densas e possui menos poros.....	41
Figura 13: Identificação das composições estudadas no diagrama de equilíbrio	46
Figura 14: Equipamento de medida de módulos elásticos “Sonelastic” pelo método de excitação por impulso.....	49
Figura 15: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das matérias-primas como recebidas: (a-b) Alumina, (c-d) CaCO_3 Fino, (e-f) $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ e (g-h) $\text{CaCO}_3 \geq 45\mu\text{m}$	53
Figura 16: Padrões de difração de raios X das amostras como recebidas: (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) CaCO_3 Fino e (c) $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ e $\geq 45\mu\text{m}$: $\diamond = \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 11-661), $\circ = \text{CaCO}_3$ (PDF 72-1937), $\otimes = \text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ (PDF 89-1304) e $\square = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (PDF 5-622).....	54
Figura 17: Porosidade total geométrica das amostras verdes com diferentes fontes e teores de CaCO_3	55
Figura 18: (a) Porosidade Total Geométrica, (b) Variação dimensional térmica com perda de massa e (c) Taxa de variação dimensional térmica com ATG para as amostras contendo diferentes composições.....	57
Figura 19: Padrões de difração de raio-X do sistema hexaluminato de cálcio em diferentes temperaturas de sinterização das amostras (a) $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$ (b) $\text{C}_{0.0}\text{A}_6$, e (c) $\text{C}_{0.5}\text{A}_6$: $\Delta = \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 43-1484), $\circ = \text{CaCO}_3$ (PDF 86-2339), $\diamond = \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (PDF 72-767), $\square = \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (PDF 34-	

440), $\ast = \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF 84-1613) e $\bullet = \text{CaO}$ (PDF 37-1497)	59
Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{C}_{0,0}\text{A}_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas	60
Figura 21: Esquema do processo de evolução da porosidade total geométrica para a composição $\text{C}_{0,0}\text{A}_6$	60
Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{C}_{1,0}\text{A}_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas	61
Figura 23: Esquema do processo de evolução da porosidade total geométrica da composição $\text{C}_{1,0}\text{A}_6$	62
Figura 24: Mapeamento de composição da amostra $\text{C}_{1,0}\text{A}_6$ sinterizada à 1400°C evidenciando a presença de cálcio na borda do poro	63
Figura 25: Mapeamento de composição da amostra $\text{C}_{1,0}\text{A}_6$ sinterizada à 1500°C evidenciando a grande quantidade de cálcio na estrutura	63
Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{C}_{0,5}\text{A}_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas	64
Figura 27: (a) Porosidade total geométrica (PTG), (b) Módulo de elasticidade (E) e (c) Tensão de Ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	66
Figura 28: (a) Porosidade total geométrica (PTG), (b) Módulo de elasticidade (E) e (c) Tensão de Ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.....	68
Figura 29: Fragmento das amostras a verde (a) CaCO_3 médio e (b) CaCO_3 grosso.....	69
Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ sinterizadas em diferentes	70
Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{CaCO}_3 \geq 45\mu\text{m}$ sinterizadas em diferentes temperaturas	71
Figura 32: Evolução do nível de porosidade dos carbonatos médio e grosso.....	72
Figura 33: Padrões de difração de raio-X do sistema hexaluminato de cálcio em diferentes temperaturas de sinterização das amostras (a) $\text{C}_{0,0}\text{A}_6$, (b) $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ e (c) $\text{CaCO}_3 \geq 45\mu\text{m}$: $\Delta = \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 43-1484), $\diamond = \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (PDF 72-767), $\square = \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (PDF 34-440), $\ast = \text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF 84-1613).....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais	31
Tabela 2: Energia de Ativação E_a em kJ/mol, para a formação da fase CA, para a difusão do Ca no CaO e para a difusão do Al no Al_2O_3	38
Tabela 3: Características das matérias primas utilizadas	45
Tabela 4: Composições estudadas	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM American Society for Testing and Materials

Al_2O_3 Alumina

CaCO_3 Carbonato de Cálcio

CA_6 Hexaluminato de Cálcio

CA Aluminato de Cálcio

CA_2 Dialuminato de Cálcio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2.	<i>OBJETIVOS</i>	19
2.1	Objetivo Principal	19
2.1.2	<i>Objetivos Específicos</i>	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	<i>Propriedades dos Materiais Cerâmicos</i>	21
2.2	<i>Cerâmicas Porosas</i>	21
2.3	<i>Métodos de processamento de cerâmicas porosas</i>	23
2.3.1	Técnica da réplica	24
2.3.2	Técnica do Molde Sacrificial	25
2.3.3	Técnica de consolidação por <i>Gelcasting</i> de espumas (CG)	26
2.3.4	Decomposição de hidróxidos ou carbonatos	27
2.4	Isolantes Térmicos de Cerâmicas Porosas	30
2.5	Formação do Hexaluminato de Cálcio	32
2.5.1	Sistema CaO-Al₂O₃	34
2.5.2	Evolução da microestrutura “in situ”	39
2.5.3	Aplicações do Hexaluminato de Cálcio	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	44
3.1	<i>Caracterização das Matérias-Primas e Composições estudadas</i>	44
3.2	<i>Procedimento para a preparação da mistura dos pós de carbonato de cálcio e alumina</i>	46
3.3	Caracterização realizadas nas amostras antes e após tratamento térmico	47
3.3.1	Dilatometria	47
3.3.2	Porosidade Total Geométrica (PTG, %)	47
3.3.3	Módulo de Elasticidade (E)	48
3.3.4	Ensaio Mecânico de Flexão em 3 Pontos	49
3.3.5	Difração de Raios X (DRX)	50
3.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Caracterização física das matérias-primas como recebidas	52
4.2	Porosidade Total Geométrica: Amostras Verde	55
4.3	Caracterização das amostras contendo CaCO ₃ Fino	56
4.4	Caracterização das amostras contendo CaCO ₃ Fino: Porosidade Total Geométrica, Módulo elástico e Tensão de Ruptura	65
4.5	Caracterização das amostras contendo de carbonato médio e grosso: Porosidade Total Geométrica, Módulo elástico, Tensão de Ruptura e DRX	67
5	CONCLUSÕES	75
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	78
	REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Cerâmicas porosas são comumente utilizadas como isolantes térmicos graças a uma vantajosa combinação da elevada refratariedade e inércia química das cerâmicas com a baixa condutividade térmica da fase porosa. Devido a ela e à crescente demanda por soluções que minimizem o gasto energético em processos industriais, o potencial científico e tecnológico desses materiais tem sido vastamente explorado na literatura especializada, onde diversos materiais alternativos, métodos de produção e suas caracterizações são apresentados. No entanto, a ampliação de seu uso em ambientes que envolvam a exposição prolongada a altas temperaturas (acima de 1200°C, como no caso de aplicações nas indústrias siderúrgicas e de cimento, durante vários meses) ainda esbarra em duas principais limitações: 1) a baixa resistência termomecânica, devido à elevada porosidade (em especial, naqueles materiais com fração volumétrica de poros acima de 50 %) e 2) a redução de porosidade e consequentemente à perda da capacidade de isolamento térmico causadas pelos fenômenos de sinterização e crescimento de grãos que se aceleram e se intensificam fortemente acima de 1100°C.

Diversos trabalhos mostram que esses aspectos negativos podem ser minimizados. A resistência termomecânica das cerâmicas pode ser significativamente aumentada com uma maior eficiência de empacotamento das partículas, o aprimoramento dos métodos de processamento para diminuir a introdução de defeitos ou ainda pelo uso de aditivos para controlar a sinterização. Por outro lado, a manutenção da porosidade em altas temperaturas pode ser conseguida com o aumento da fração inicial de poros no material verde, com rampas de aquecimento e sinterização controladas ou ainda com a introdução de compostos que minimizem o crescimento de grão e a densificação.

O assunto a ser tratado nesse estudo, está relacionado diretamente com a necessidade em reduzir o consumo energético de modo eficiente por meio do uso de cerâmicas porosas à base do hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_6) composto conhecido por sua refratariedade e dificuldade intrínseca para densificação. Em razão disso houve o interesse em avaliar seu potencial nessa aplicação e o interesse em aprofundar-se na evolução da microestrutura “in situ”, avaliando seu uso como isolante térmico em altas temperaturas.

Alguns trabalhos como Domínguez et al. (2001) e Domínguez e Torrecillas (1998) mostram que o CA_6 é um sub produto da reação de concretos de alumina e espinelio ligados com cimento de aluminato de cálcio que aumenta sua resistência a quente. Apresenta também um grande campo de cristalização no sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ o que significa baixa solubilidade escorias contendo ferro e é também altamente estável em atmosferas redutoras.

Estas propriedades permitem ao CA_6 atuar em contato com o aço e o ferro em uma temperatura elevada sem corrosão significativa do material cerâmico. O hexaluminato de cálcio pode ser utilizado em uma grande superfície em altas temperaturas podendo portanto ser também um bom candidato como material para suporte em processos catalíticos (ARAI; MACHIDA, 1991).

O hexaluminato de cálcio obtido nesse estudo foi gerado “*in situ*” (reação em estado sólido) e os resultados obtidos apresentaram uma microestrutura com grande potencial para isolamento térmico em altas temperaturas. Foram obtidos materiais com elevado nível de porosidade total geométrica, resistência mecânica (módulo e tensão de ruptura) e com baixa retração linear. Verificou-se ainda que o sistema tem alta resistência a densificação devido a morfologia assimétrica das partículas formadas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Principal

Entender a formação da microestrutura de uma cerâmica porosa produzida a partir da reação de formação do CA_6 *in-situ* usando diferentes fontes de $CaCO_3$

2.1.2 Objetivos Específicos

- Entender o efeito do teor (0-25%) de $CaCO_3$ adicionada na matriz de alumina;
- Avaliar o efeito do tamanho médio das partículas (10 μm para o carbonato fino e de $\leq 45 \mu m$ e $\geq 45 \mu m$ para o carbonato médio e grosso) e da temperatura de sinterização (500 a 1500°C) na evolução da microestrutura e propriedades do sistema $CaO-Al_2O_3$.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Propriedades dos Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos apresentam características que os tornam tecnologicamente atrativos, como elevada dureza, rigidez, estabilidade química, resistência à abrasão e grande termomecânica (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Características que limitam seu uso em algumas aplicações são sua fragilidade e baixa tenacidade a fratura. Por possuir ligações parte iônica e parte covalente, as cerâmicas são materiais com alta estabilidade térmica, normalmente superior aos metais e materiais orgânicos. Devido a isso, utilizadas em diversas áreas, como por exemplo, isolamento térmico (revestimento do interior de fornos de alta temperatura, usando fibras a base de óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , suporte para processos catalíticos em altas temperaturas), refratários (contenção de metais e escórias fundidos), condutividade eletrônica e térmica (resistores, varistores, capacitores e substrato para circuito impresso) (BARSOUM, 2003), automotiva (sensores, catalisadores, pistões, válvulas, revestimento), produtos sujeitos ao desgaste (guias-fios), entre outras.

2.2 Cerâmicas Porosas

Cerâmicas porosas apresentam grande interesse tecnológico devido à ampla gama de aplicações. Entre os muitos exemplos, destacam-se a filtração de metais fundidos e gases quentes, isolamento térmico e acústico, componentes estruturais leves, transportadores catalíticos, suporte para célula de combustível, eletrodos, sensores, biorreatores, queimadores radiantes, bem como estruturas para substituição óssea (BEVILACQUA; FERRARA, 1996; COLOMBO, 2006; ROSA; SALVINI; PANDOLFELLI, 2006; VILLAS BÔAS, 2007). Esse bom desempenho se explica pelo fato desses materiais combinarem a baixa condutividade térmica dos materiais porosos com a refratariedade das cerâmicas. A porosidade é uma variável microestrutural que deve ser controlada para que se produza determinados tipos de materiais como tijolos refratários, pois a resistência, capacidade de suportar carga e a resistência ao ataque por materiais corrosivos aumentam, todas, com redução da porosidade. Materiais cerâmicos por possuírem reduzida mobilidade das discordâncias em sua microestrutura, não apresentam mecanismos intrínsecos que dificultem a propagação de

trincas, como nos metais (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; NORTON, 1973). Alterações como poros, rugosidade superficial e contornos de grão fornecem o efeito de amplificação de tensões, responsável pela ruptura do corpo cerâmico em baixos níveis de sollicitação mecânica. Como resultado, a resistência à tração desses materiais frágeis é menor que a respectiva resistência à compressão.

Muitas partículas de minerais naturais, agregados calcinados e aglomerados fracos contêm poros intersticiais e microfissuras. Defeitos na forma de poros podem ocorrer em diferentes tamanhos, forma e distribuição e podem ou não serem superficialmente acessíveis. Detalhes gerais da superfície e poros internos podem ser observados por microscópio analisando a superfície externa e fraturas ou polidas na superfície interna da estrutura e a distribuição de tamanhos de poro pode ser obtida por análise de imagens. Contudo, outras informações como quantidade de poros, a distribuição volumétrica do tamanho de poros e a estrutura a partir de imagens bidimensionais não necessitam de outras técnicas analíticas, como a porosimetria de intrusão de mercúrio, por exemplo (REED, 1995).

Além dos princípios comuns implícitos envolvidos na aplicação de todos os materiais porosos, existe também a questão das circunstâncias sob as quais cerâmicas porosas oferecem vantagem particular. Em aplicações que envolvam fluxo de gases ou de líquidos, tais como filtros de partículas, as cerâmicas possuem vantagens distintas sobre polímeros e metais, pois são geralmente mais resistentes a altas temperaturas e ambientes químicos agressivos. Por exemplo, filtros de cerâmica podem ser lavados a vapor em aplicações que requerem a esterilidade biológica. A alta dureza da cerâmica também lhe dá uma melhor resistência ao desgaste (NETTLESHIP, 1996).

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

A porosidade pode ser formada tanto por poros abertos como fechados. Estes poros podem ou não estar em contato com a superfície do material, tendo conexão com o exterior. Os poros abertos, também chamados de poros interligados, são os que estão em contato com a superfície externa do material. Tais tendem a ser mais prejudiciais a resistência mecânica, pois muitas fraturas iniciam-se com falhas estruturais superficiais (ASMANI et al. 2001; SILVA, 2008). Poros que não estão conectados com a superfície são denominados fechados, mesmo

que eles possuam alguma conexão internamente. Os poros fechados podem ser formados a partir de poros abertos, devido ao fechamento durante a evolução da sinterização ou ainda de gases da fase sólida aprisionados na estrutura (DÍAZ; HAMPSHIRE, 2004; RICHERSON, 2005). A Figura 1 mostra uma estrutura, onde é possível visualizar esquematicamente a fase sólida e as poro:

Figura 1: Ilustração de diversas formas de poros
Fonte: Bilek (1978)

Antes da sinterização, quase toda a porosidade está presente na forma de poros abertos e, durante esse processo, a fração volumétrica de poros tende a diminuir. Alguns poros abertos são eliminados diretamente e são transformados em poros fechados. Como resultado, a fração volumétrica de poros fechados aumenta no início e somente diminui próximo do fim do processo de sinterização. Poros abertos são geralmente eliminados quando a porosidade tem redução de 5% (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

2.3 Métodos de processamento de cerâmicas porosas

Com esta grande variedade de aplicações vem também a motivação em desenvolver diferentes processos de fabricação de cerâmicas porosas, onde destacam-se: adição de espuma, incorporação de compostos orgânicos e de hidróxidos (VILLAS BÔAS, 2007).

Pode-se obter cerâmicas porosas por diferentes métodos, dependendo do tamanho de poro desejado, além da geometria da peça a ser produzida. A rota de processamento mais simples para a preparação de cerâmicas porosas é o controle dos parâmetros durante a sinterização (ARITA; CASTANO; WILKINSON, 1995; SHAN et al., 2005). Este método

muitas vezes resulta numa porosidade relativamente baixa (<60% em volume) com poros distribuídos de forma homogênea dentro da microestrutura. Já a prensagem isostática a quente é uma das técnicas utilizada para produção de cerâmicas porosas; é uma forma de tratamento térmico que usa alta pressão para melhorar as propriedades do material. Essa pressão é aplicada por um gás inerte, normalmente o argônio. As amostras devidamente conformadas são inseridas na prensa sem serem selados, permitindo que o gás sob alta pressão penetre nos poros, impedindo que se fechem durante a sinterização. Resultando numa porosidade e tamanho de poros muito similar ao da amostra a verde original (NETTLESHIP, 1996; YUAN et al., 2006; ZHANG et al., 2010).

Destacam-se quatro rotas de processamento para a produção de peças com maiores geometrias e formatos mais complexos, técnica da réplica, técnica do molde sacrificial, técnica do *Gel-casting* de espumas e decomposição de hidróxidos ou carbonato. A seguir, essas técnicas serão descritas.

2.3.1 Técnica da réplica

A obtenção de cerâmicas porosas pelo método da réplica consiste na impregnação de uma espuma polimérica altamente porosa normalmente de poliuretano, mas outros polímeros tais como cloreto de polivinilo, poliestireno, celulose e látex foram testados e foram obtidos bons resultados (SEPULVEDA, 1997). Na sequência, a espuma é revestida ou imersa em uma suspensão cerâmica até os filamentos entre os poros internos serem revestidos. A remoção do excesso é feita por meio de uma calandra, por compressão ou por centrifugação para proporcionar a formação de uma fina camada cerâmica ao longo da estrutura celular original. Posteriormente, o material passa por uma calcinação, na qual ocorre a decomposição do material orgânico. A sinterização do material cerâmico em alta temperatura fornece uma morfologia semelhante à da esponja precursora. Este método é simples e de baixo custo, por isso passou a ser um dos métodos mais utilizados na produção de filtros para metais líquidos em operações de fundição. A Figura 2 apresenta um esquema do processamento utilizado na produção de cerâmicas porosas através do método da réplica.

Figura 2: Esquema do processamento utilizado no método da réplica
 Fonte: Studart et al. (2006)

Estruturas obtidas utilizando o método da réplica pode apresentar porosidade aberta total na faixa de 40% - 99% e possuem poros altamente interligados com tamanhos variando entre 200 μm e 3 mm. Esta alta interconectividade dos poros aumenta a permeabilidade dos fluidos e gases através da estrutura porosa (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014; ORTEGA et al., 2003; STUDART et al. 2006). Uma grande variedade de utilizações desse método pode ser encontrado na literatura (EOM; KIM; RAJU, 2013; MANOJ KUMAR; KIM, 2010; SALVINI; INNOCENTINI; PANDOLFELLI, 2000). A suspensão cerâmica pode ainda ser substituída por polímeros pré-cerâmicos, que dão origem às cerâmicas porosas à base de SiC (MANOJ KUMAR; KIM, 2010; ZHANG et al., 2010; ZHU et al., 2005).

Esse sistema, no entanto, sofre de uma desvantagem: durante a pré-sinterização, o material torna-se propenso à formação de fissuras devido à dilatação do polímero e durante sua decomposição (COLOMBO, 2006; CROOKE; GALLIMORE, 1982). Estes defeitos causados na estrutura resultam em baixos níveis das propriedades mecânicas previstos para cerâmicas porosas com células abertas. Além disso, devido às limitações na eficiência desse método em reduzir as infiltrações e remover o excesso de suspensão, muitas tentativas foram feitas para evitar os defeitos na estrutura como por exemplo, uma melhor imersão da suspensão na esponja com a ajuda de aditivos, a realização de uma segunda etapa para preencher as fissuras, e a introdução de fibras ou compostos reativos para reforçar a integridade do material (XIPENG PU; XUEJIAN LIU; FAGUI QIU, 2004).

2.3.2 Técnica do Molde Sacrificial

Nesse método, um compósito bifásico é preparado de forma que uma das fases atue como uma matriz contínua de partículas cerâmicas e a outra fase um material de sacrifício, que é distribuído de forma homogênea. A extração desse material durante o processo de queima, gera uma estrutura porosa ao final da sinterização. A princípio, o método de queima

de particulados orgânicos produz uma cópia negativa do modelo a verde, ao contrário do modelo obtido a partir da técnica da réplica. A remoção da fase usada como matriz não provoca falhas na estrutura, e a resistência mecânica dos poros é mais elevada do que os produzidos por meio técnica anterior (valores típicos são da ordem de 10-300 MPa) (STUDART et al., 2006). Baseado no tipo, fração de volume e tamanho do molde, a porosidade pode variar de 20 a 90% e o tamanho de poro de 1 a 100 μm (MANOJ KUMAR; KIM, 2010). Uma grande variedade de materiais de sacrifício é usada como formadores de poros, incluindo materiais orgânicos naturais ou sintéticos, sais, líquidos, metais e compostos cerâmicos, Figura 3 (STUDART et al., 2006).

Figura 3: Esquema do processamento utilizado para método queima de materiais orgânicos
Fonte: Studart et al. (2006)

2.3.3 Técnica de consolidação por *Gelcasting* de espumas (CG)

A técnica de consolidação *gelcasting* tem atraído grande interesse, tanto para a preparação de pós especiais e para a formação de camadas finas ou formas extrudadas. Também é usada com sucesso para produzir cerâmicas altamente porosas por meio de técnica de formação de espuma direta. No processamento *gelcasting*, partículas coloidais ou moléculas em suspensão, são misturadas com um líquido, o que faz com que elas se juntem numa rede contínua, formando um gel. A suspensão solidifica, sendo retirada do molde para passar pelas etapas de secagem e sinterização (REED, 1995; SEPULVEDA, 1997). Com o uso desse processo é possível obter níveis de porosidade que ultrapassam 90% -vol, uma macroestrutura celular possuindo poros com geometria esférica e com paredes densas (LUIZ; CARLOS, 2003). Propriedades como alta resistência mecânica, alta permeabilidade e baixa condutividade térmica são características desse sistema.

Já a técnica da espumação direta é um método fácil, de baixo custo e de rápida preparação, uma vez que requer apenas a incorporação de ar na suspensão. Ele forma

estruturas de células abertas e fechadas com uma ampla gama de dimensões, porosidade e densidade relativa. Na maioria dos casos as espumas consolidadas são sinterizadas para a obtenção de alta resistência mecânica em cerâmicas porosas. O volume total de poros vai depender da quantidade de gás introduzido na suspensão em meio líquido ou durante o processo de formação da espuma. Por outro lado, o tamanho dos poros é determinado pela estabilidade da espuma antes do endurecimento do molde. Uma importante vantagem nesse processo é que a parte cerâmica da estrutura é densa e livre de macrodefeitos, proporcionando espumas mais fortes e com resistência a compressão da ordem de 30 MPa para uma densidade relativa de 30% (BARG et al., 2008; COLOMBO, 2006). Na Figura 4, é apresentado um esquema do processamento utilizado na produção de cerâmicas porosas por esse método.

Figura 4: Esquema do processamento do método gel casting
Fonte: Adaptado de Studart et al. (2006)

Este método, no entanto, tem dificuldade em produzir material com distribuição estreita de tamanho de poros, e tende a gerar estruturas anisotrópicas (COLOMBO, 2006). A estrutura de espuma pode ser obtida ainda pela adição de um agente de sopro que pode ser um líquido volátil (metano) ou sólido Na_2CO_3 em pó. Esses agentes irão se decompor em altas temperaturas gerando poros (COLOMBO, 2006).

2.3.4 Decomposição de hidróxidos ou carbonatos

Na decomposição de hidróxidos, a geração de poros é proveniente de dois fatores principais. a) A redução do volume que acompanha a decomposição desses materiais, deixando espaço ao redor das partículas é responsável por uma parte da porosidade gerada (Figura 5b). b) A outra é gerada através dos vários defeitos e irregularidades proveniente da decomposição do material (chamadas *fases de transição*). No entanto alguns cuidados são necessários para que esta técnica possa fornecer todo o seu potencial: i) a programação para o

aquecimento deve ser feita com cuidado, utilizando rampas adequadas para que se evite a pressurização da estrutura pelo vapor de água e ii) seleção ideal dos compostos hidroxilados ou carbonatados, pois assim impede que as fases de baixo ponto de fusão venham se desenvolver devido a reações com a matriz densa (DENG; FUKASAWA; ANDO, 2001; DENG et al., 2001; NETHRAVATHI et al., 2005; SALOMÃO, 2012).

Diferentemente das técnicas anteriores, esta possui a vantagem de não liberar gases tóxicos (SOUZA et al., 2015a; SOUZA et al., 2015c). A dificuldade encontrada nesse sistema são as fases de transição que exibem forte tendência para a sinterização densa do material, ocasionando perda de porosidade (Figura 5d). Este sistema quando exposto a temperaturas acima de 1100°C por longos períodos torna prejudicial seu uso em isolamento térmico.

Figura 5: Representação do método da decomposição de compostos inorgânicos hidroxilados para produção de cerâmicas porosas

Fonte: Salomão (2012)

Na literatura existem alguns estudos com o desenvolvimento de cerâmicas porosas utilizando o método de decomposição de hidróxidos ou carbonatos. O (SOUZA et al., 2015) atingiu níveis de porosidade na faixa de 70% a 1200°C utilizando Al_2O_3 e $\text{Al}(\text{OH})_3$. A Figura 6 mostra esse resultado, onde quanto mais hidróxido de alumínio foi adicionado maior o nível de porosidade e conforme aumentou-se a temperatura, houve grande densificação.

Figura 6: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$
 Fonte: A.D.V SOUZA ET. AL Al_2O_3 - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (2015)

Outros estudos (SOUSA et al., 2015) com Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ e SiO_2 apresentou resultados interessantes, com níveis de porosidade acima de 50% mesmo em altas temperaturas. A Figura 7 mostra que a adição de 0,4% de SiO_2 numa matriz de alumina, forma mulita que apresenta dificuldade para densificar e sua formação “in situ” sofre expansão volumétrica.

Figura 7: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 / $\text{Al}(\text{OH})_3$ / SiO_2
 Fonte: Lucíola L. Sousa, Adriane D.V. Souza et. Al

A adição de Mg(OH)_2 numa matriz de alumina também foi estudada por (R. SALOMÃO, A.D.V. SOUZA, 2015) e apresentou resultados de porosidade próximo de 70% a 1300°C. A Figura 8 mostra que a adição de 62,3% de Mg(OH)_2 na matriz ocasionou perda de porosidade acentuada apenas em altas temperaturas, no entanto a adição de 46,6% do agente porogênico produziu níveis semelhantes e pouca densificação. Esse efeito está associado a formação de espinélio a 1300°C que diminui a perda de porosidade e sua reação é expansiva.

Figura 8: Porosidade Total Geométrica do sistema Al_2O_3 Mg(OH)_2
 Fonte: R. Salomão, A.D.V. Souza, P.H.L. Cardoso

2.4 Isolantes Térmicos de Cerâmicas Porosas

Um material com potencial de isolamento térmico tem com função reduzir o consumo de energia durante um certo tratamento térmico e também protege o espaço em torno do calor no ambiente de processamento (HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). Cerâmicas porosas são materiais promissores para aplicações funcionais em isolamento térmico. Os poros em materiais cerâmicos oferecem propriedades isolantes em altas temperaturas por possuírem baixa condutividade térmica da fase porosa e elevada refratariedade da matriz densa (STUDART et al., 2006). No entanto, quando materiais porosos são requisitados para determinada função, é de suma importância avaliar o tipo de esforço mecânico a que será submetido, pois caso o nível de porosidade seja muito elevado, reduz-se muito sua resistência mecânica para o trabalho que será submetido. É importante salientar que embora a

condutividade térmica do material monolítico sólido seja uma propriedade intrínseca de sua estrutura cristalina, a porosidade e microestrutura do material poroso também afetam significativamente esta propriedade (LI; LI, 2012). Deve-se, portanto, considerar o método de processamento para se obter uma estrutura porosa que atenda a função de condutividade térmica e resistência mecânica desejadas, já que essas propriedades, em geral, são inversamente relacionadas.

Muitos dos isolantes cerâmicos disponíveis no mercado são constituídos de elementos como alumina e sílica. A Tabela 1 mostra as faixas de valores para a condutividade térmica de isolantes cerâmicos de acordo com sua natureza (tijolo e fibras) e especificação da microestrutura (tamanho de poro e diâmetro de fibra) na faixa de temperatura entre 800°C e 1200°C (CHIEW; GLANDT, 1983; VIVALDINI, 2013).

Tabela 1: Condutividade térmica e parâmetros microestruturais de isolantes comerciais

Tipo de Material	Faixa de Porosidade, P(%)	Faixa de Tamanho de Poros	Condutividade Térmica, K_{ef} (W/m.K)
Tijolos	50-85	Dezenas de Microns até vários Milímetros	0,2-1,5
Cerâmicas Fibrosas	85-98	Diâmetro da fibra: 5 até 30 μ m	0,08-0,4
Microporosos	> 90	< 0,1 μ m	< 0,1

Fonte: Vivaldini (2013)

As mantas de fibras cerâmicas oferecem um efeito importante no projeto de isolamento de fornos. São geralmente produzidas por eletrofusão de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e sílica (SiO_2) seguidas de fiação por sopro. De fácil aplicação e reparo, não armazenam muito calor, suporta altas temperaturas e geralmente é comercializadas na forma de mantas, blocos e massas. Estes materiais fibrosos podem apresentar condutividades térmicas muito reduzidas, na faixa de 0,08 a 0,4 W/m-K entre 500 e 1000°C. A grande desvantagem, do uso e produção de materiais cerâmicos a base de fibras tem sido associada a problemas de insalubridade. Por essa razão o desenvolvimento de isolantes não fibrosos vem sendo cada vez mais solicitado (ABDUL-KADER; MORTIMER; YAMAMURO, 2006). Esse tipo de material apresenta transferência muito baixa de calor por condução no ar (isto é, colisões entre as partículas de ar) (ABDUL-MADER; MORTIMER; YAMAMURO, 2006; MARK; MORTIMER;

MATTHEWS, 2007). No entanto, esses materiais têm seu uso limitado em temperaturas inferiores a 1100°C.

Embora possa existir uma faixa ideal de tamanho de poros que atenda melhor as exigências impostas a isolantes térmicos refratários, ainda assim é preciso que a quantidade de poros e o tamanho destes permaneçam estáveis durante o uso. Para que estas propriedades sejam atendidas é necessário entender melhor acerca das características envolvidas no processo de sinterização do material cerâmico, bem como o tempo de eliminação de poros.

2.5 Formação do Hexaluminato de Cálcio

Hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_6 ou CA_6) é uma fase formada em temperaturas de aproximadamente 1400°C geralmente por reação em estado sólido entre CaO e Al_2O_3 e é o composto do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ mais rico em alumina (NURSE; WELCH, 1965). Possui densidade teórica de 3,79 g/cm³ (UTSUNOMIYA et al., 1988); cristais no sistema hexagonal (grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$) (PARK; CORMACK, 1996; UTSUNOMIYA et al., 1988) e apresenta estrutura tipo *magnetoplumbita*. Como esta fase é termodinamicamente estável até o ponto peritético acima de 1875°C, apresenta boa resistência ao choque térmico e estabilidade química em temperaturas elevadas (até aproximadamente 1500°C) (HALLSTEDL, 1990), podendo ser empregada como material refratário, principalmente quando ligada a agregados de alumina e espinélio (MgAl_2O_4).

Estudos pioneiros sobre a formação de CA_6 foram realizadas por (KOHATSU; BRINDLEY, 1968). Eles analisaram a reação em estado sólido entre CaO e α -alumina a 1330°C. Nesse estudo, encontraram todas as fases intermediárias de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ orientadas no diagrama com o seus eixos basais paralelos à superfície de reação. Eles concluíram que esta orientação foi devido ao crescimento preferencial ao longo da direção perpendicular aos eixos basais e não de uma determinada orientação dos grãos de alumina. A migração principal correspondeu à difusão de íons de cálcio em alumina.

Outros autores têm investigado alguns métodos não convencionais para a formação de CA_6 . Callender et al. (1999, p. 27-35) relatou a formação dos grãos de CA_6 por um processo de termólise de carboxilato de cálcio e aluminóxano a 1400°C. Cinibulk e Hay (1996, p. 1223-1246), inicialmente estudaram a formação de hexaluminato de cálcio obtido a partir de sol de alumina contendo acetato de cálcio e descobriram que após calcinação à 1400°C uma mistura de $\text{CaO-6Al}_2\text{O}_3$, α -alumina e $\text{CaO-2Al}_2\text{O}_3$ foi formada a 1300°C após 1h.

Alguns estudos como An; Chan; Soni (1996); Asmi; Low (1998^a) ; Dimínguez;

Torrecillas, 1998) apresentam a seguinte sequência de reação entre CaCO_3 e Al_2O_3 para formar o CA_6 onde as temperaturas podem variar em função do tamanho de grãos, dispersão do pó e método de processamento:

A morfologia dos grãos de CA_6 apresenta crescimento preferencial ao longo do seu plano basal. Juntamente com a difusão de íons de Ca^{2+} e íons de O^{2-} as fases ricas em alumina e calcia são responsáveis por controlar a formação de CA_6 (KOHATSU; BRINDLEY, 1968). Esta anisotropia da taxa de crescimento é responsável tanto pela orientação do CA_6 como pelos planos basais perpendiculares a frente da reação (DE JONGHE; SCHIMIDT; CHANG, 1984; KOHATSU; BRINDLEY, 1968) e pela morfologia dos grãos em forma de placas quando o CA_6 é obtido por reação de sinterização (AN; CHAN; SONI, 1996; CRIADO; PENA, 1988). Por outro lado, quando o CA_6 é sintetizado e moído previamente para ser prensado e sinterizado os grãos são geralmente equiaxiais (CRIADO; PENA, 1988; NAGAOKA; KANZAKI. YAMAOKA, 1990). Na Figura 9 pode-se observar os grãos de CA_6 e seu formato assimétrico que favorece o ancoramento, melhorando o desempenho das propriedades a quente como a resistência mecânica e a fluência.

Em alguns casos, o CA_6 obtido por reação de sinterização também pode apresentar uma morfologia equiaxial (AN; CHAN; SONI, 1996; DOMÍNGUEZ; TORREILLA, 1998). Até o momento não está claramente explicado como ocorre a formação de CA_6 em ambas as morfologia citadas.

O interesse em materiais cerâmicos cuja microestrutura apresenta cristais com morfologia de planos basais vem aumentando consideravelmente. Isso deve-se em parte ao fato de que grãos alongados podem atuar como um agente que impede a propagação de trincas, daí resultando em um melhor comportamento mecânico. Dentre os compostos da família *magnetoplumbita* que apresentam esse tipo de morfologia, CA_6 é escolhido como um material de reforço em compósitos de alumina devido a sua compatibilidade química com a alumina e as suas propriedades de expansão térmica e mecânica (ASMI; LOW, 1998a; KOHATSU; BRINDLEY, 1968).

Figura 9: As reações podem variar em função do tamanho dos grãos, a dispersão do pó e método de formação
 Fonte: Yi et al. (2014)

2.5.1 Sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$

Os primeiros dados a respeito do diagrama de fases desse sistema são datados de 1909 por Shepherd, Rankin, e Wright. Desde então, outras análises foram feitas por Lilonenko e Lavrov (1949); Nurse e Welch (1965); Nurse, Welch e Majumdar (1965); Rolin e Pham (1965) e Wisnyi (1955). O diagrama de fases do sistema $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ conforme mostrado na Figura 10 possui muitas fases estáveis, tais como C_3A , C_{12}A_7 , CA , CA_2 e CA_6 (NURSE; WELCH; MAJUMDAR, 1965; HALLSTEDL, 1990). Entre essas fases o hexaluminato de cálcio possui o maior ponto de fusão (1875°C), ficando próximo do ponto de fusão da alumina (2050°). O conhecimento do equilíbrio das fases desse sistema é essencial para entender como ocorre a química de formação do hexaluminato de cálcio.

Fração molar ($\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO})$)

Figura 10: Diagrama de equilíbrio de fases binário CaO- Al_2O_3
Fonte: Nurse e Welch (1965)

As fases do sistema binário CaO- Al_2O_3 podem ser formadas por meio de eletrofusão ou pela sinterização das matérias-primas. Em ambos os casos, inicialmente são formadas as fases termodinamicamente mais instáveis que, com o tempo de reação ou o aumento na temperatura, tendem a se transformarem para as fases mais estáveis.

Os mecanismos de reação envolvendo sólidos iônicos se processam diferentemente dos mecanismos presentes nas sínteses convencionais em meio aquoso, uma vez que estes compostos possuem propriedades químicas e físicas distintas dos sólidos moleculares e principalmente de moléculas ou íons em solução. Para que a reação ocorra, é necessária a formação de contatos interparticulares para que ocorra a interdifusão. Devido a isso, ocorre a formação de uma camada composta pelos produtos da reação, na forma de uma solução sólida com características distinta das fases iniciais na interface de reação. Em seguida, para que a reação prossiga é necessário que os íons sejam transportados para a interface entre as fases onde, então, ocorre a reação descrita pela Equação 1 (HALLSTEDL, 1990).

Nos materiais sólidos, os átomos ou íons estão em constante vibração em torno de sua

posição de equilíbrio, mas para que ocorra um salto entre duas posições de equilíbrio é necessário que os átomos tenham energia suficiente para quebrar as ligações químicas que os unem aos seus vizinhos. Em temperaturas mais baixas apenas uma fração do número total de átomos da rede é capaz de quebrar esta barreira energética e se difundir pelos sítios da rede. Contudo esta fração aumenta em função da temperatura. A magnitude desta energia é a energia de ativação necessária para que ocorra o processo de difusão. De uma maneira geral, a força motriz que induz estas transferências atômicas deve-se à existência de um gradiente de concentração (DE JONGHE; SCHIMIDT; CHANG, 1984; HALLSTEDL, 1990).

Um processo relevante nas reações de estado sólido é o mecanismo de difusão química que ocorre entre os componentes da reação, ou seja, o transporte de massa, mais precisamente de íons, entre as e nas partículas. De maneira geral, este transporte é facilitado pelo aumento da área da interface de contato entre as partículas sólidas, pela diminuição do comprimento dos caminhos de difusão e pelo aumento da temperatura. Os materiais cerâmicos apresentam estruturas cristalinas relativamente complexas quando comparados com os metais, uma vez que são constituídos por pelo menos dois tipos de íons diferentes. Sendo assim, os mecanismos de difusão observados nestes materiais também serão mais complexos, já que cada íon presente no retículo movimenta-se diferentemente (DAYAL; GLSSER, 1967; GENTILE; FOSTER, 1963, IMLACH; GLASSER, 1971).

A formação do CA_6 pode ser entendida com base nos mecanismos de formação do CAC, onde uma forma primitiva de cimento já era conhecida pelos antigos egípcios e romanos que utilizavam em suas construções uma pasta de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) que adquiria, lentamente, resistência mecânica, conforme reagia com o CO_2 do ar (BATTAGIN, 2015). Um avanço significativo no desenvolvimento deste material foi a descoberta das propriedades de pega hidráulica do silicato de cálcio, que ficou conhecido como cimento Portland (BATTAGIN, 2015).

O surgimento do cimento de aluminato de cálcio (CAC) ocorreu na segunda metade do século 19 devido à necessidade de se substituir o cimento Portland em situações onde o concreto ficava exposto a águas subterrâneas ou água do mar contendo altos teores de sulfato (SO_4^{2-}) (NISHIKAWA, 1984). Entretanto, foi apenas a partir de 1919 que a companhia francesa Lafarge começou a comercializar esse produto como um cimento resistente a corrosão por sulfato para ser utilizado em concretos que precisassem resistir ao contato com a água do mar (BATTAGIN, 2015; LEE et al., 2001). Apenas na segunda metade da década de 1920 foi que se reconheceu a potencial utilização do CAC como ligante para concretos refratários. Em 1924, o CAC começou a ser produzido para ser usado em concretos refratários

nos EUA. Já na década de 1950 foram desenvolvidos CAC's com elevada pureza, especialmente projetados para serem utilizados pela indústria de refratários (NISHIKAWA, 1984).

O CAC pode ser produzido por meio da fusão de uma mistura de Al_2O_3 e CaCO_3 ou através de um processo de calcinação dessa mistura a temperaturas entre 1315 e 1425 °C, sendo esse último método o mais viável para a produção de CAC's com composição uniforme. No método de fusão, o CaCO_3 e o Al_2O_3 (O'DRISCOLL, 2000) são submetidos a temperaturas entre 1450 e 1550 °C em fornos elétricos a arco. O aluminato de cálcio formado é resfriado e então moído na granulometria desejada.

De uma forma geral a formação do CAC pode ser descrita por meio da seguinte reação química:

Apesar da simplicidade da reação química descrita acima, a formação do CAC ocorre de uma maneira complexa. No início do processo de fusão da mistura formam-se fases cristalinas de aluminatos com altos teores de Ca. Com o aumento da temperatura mais CaO e Al_2O_3 reagem com os primeiros produtos formados, produzindo outras fases com menores teores de Ca. Durante o aquecimento, esta seqüência de reações continua a ocorrer conforme previsto pelo diagrama de fase binário Al_2O_3 - CaO , apresentado na Fig. 7 (PARKER; SHARP, 1982).

Nas condições de produção, utilizadas atualmente, obtém-se CAC's de alta pureza com diferentes proporções entre as diversas fases cristalinas, dependendo da aplicação a que se destina este material (LEE et al., 2001; NISHIKAWA, 1984; O'DRISCOLL, 2000). Estas fases apresentam distintas propriedades no que se refere à reatividade em relação a água, já que, em geral, quanto maior a quantidade de CaO , maior a reatividade. As principais fases cristalinas presentes em cimentos comerciais são:

- A fase C_3A ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) é a mais reativa entre as possíveis fases formadas, entretanto, está presente em quantidades muito pequenas ou não é observada em cimentos de aluminato de cálcio, pois a produção de cimentos refratários é efetuada na presença de altos teores de alumina, dificultando a formação desta fase (PENA, 1999).
- A fase C_{12}A_7 ($12\text{CaO}.7\text{Al}_2\text{O}_3$) também se hidrata rapidamente e, por esse motivo, apesar de possuir uma temperatura de fusão relativamente baixa (LEE et

al., 2001), pode ser utilizada com o intuito de controlar o tempo de pega de cimentos comerciais (LEE et al.; 2001; PENA, 1999).

- A fase CA ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) tem uma temperatura de fusão de 1600°C , sendo próxima ao ponto eutético, mas hidrata-se mais lentamente, quando comparada com as fases C_3A e C_{12}A_7 . Apesar disso apresenta um rápido endurecimento após ter início o processo de pega (LEE et al., 2001).
- A fase CA_2 ($\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) é mais refratária que a fase CA, mas requer um longo tempo para se hidratar. A presença desta fase pode acelerar o processo de pega da fase CA, entretanto o efeito oposto não é observado (SINGH; MANDAL, 1984).
- A presença da fase A ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) no CAC é normalmente resultado de uma adição de alumina após a fabricação. Esta adição é realizada com o objetivo de aumentar a refratariedade do sistema.

A fase CA_6 ($\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) é a única fase, presente em sistemas formados por aluminato de cálcio puro que não se hidrata (LEE et al., 2001). Entre as vantagens em não se hidratar é por essa fase não ser reativa e por não afetar o CAC.

Os aluminatos de cálcio podem ser produzidos comercialmente por reação no estado sólido entre alumina e cálcio em temperaturas elevadas. O produto desta síntese, usualmente é formado por mais de uma fase do sistema binário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Os primeiros produtos são formados na interface entre as partículas, e a reação se processa com a difusão iônica através desta camada de produto de reação (Figura 8). A energia de difusão do Ca no CaO é significativamente menor que a energia de difusão do Al no Al_2O_3 (Tabela 2), portanto é o Ca que se movimenta no retículo do cristal. Este fato explica a formação inicial dos aluminatos de cálcio com maiores teores de cálcio (FILONENKO; LAVROV, 1949; KOHATSU; BRINDLEY, 1968; LISTER; GLASSER, 1967).

Tabela 2: Energia de Ativação E_a em kJ/mol, para a formação da fase CA, para a difusão do Ca no CaO e para a difusão do Al no Al_2O_3 .

	<i>Formação do CaAl_2O_4</i>	<i>Difusão do Ca no CaO</i>	<i>Difusão do Al no Al_2O_3</i>
E_a (kJ/mol)	159-376	142-268	447

Na preparação dos aluminatos de cálcio (CA_6 , por exemplo), as fontes de CaO e Al_2O_3 são inicialmente misturadas em proporções molares desejadas (1:6 neste caso) e tratadas

termicamente entre 1650°C e 1750°C. Inicialmente, ocorre a decomposição do CaCO_3 Equação 2 e a combinação com o Al_2O_3 formando uma fase rica em CaO Equação 3 (BUIST, 1968). Com o tempo e/ou com o aumento da temperatura, essa fase rica em CaO reage com o Al_2O_3 que se encontra em excesso e forma a fase de interesse Equações 4 e 5.

O crescimento da fase CaAl_2O_4 ocorre na interface $\text{CaAl}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ e, desta maneira, o Ca precisa se difundir através da camada onde o produto de reação foi formado, para reagir com a alumina livre (Figura 11). Devido a isso, é comum a velocidade da reação diminuir com o passar do tempo. Além disso, ela depende também da temperatura, do tamanho e área superficial das partículas, bem como de seu estado de mistura e dispersão (NURSE; WELCH, 1965; NURSE; WELCH; MAJUMDAR, 1965).

Figura 11: Esquema do mecanismo da reação no estado sólido entre CaO e Al_2O_3

2.5.2 Evolução da microestrutura “in situ”

A evolução da microestrutura do hexaluminato de cálcio formado “in situ” foi estudada por (DOM. NGUEZ et al., 2001). Nesse trabalho foi avaliada a influência do método de processamento na microestrutura final do CA_6 por reação de sinterização, onde as amostras foram homogeneizadas por moagem em meio aquoso. O pó foi prensado uniaxialmente sob 75 MPa e sinterizado em diferentes temperaturas (1200-1600°C), afim de se estudar a densidade final, a formação de diferentes fases e as propriedades mecânicas. Asmi e Low (1998b, p. 2019-2024) aplicando o mesmo método, usaram propileno glicol como flocculante e descrevem a formação de fases em diferentes temperaturas. Vazquez et al. (2009, p. 1347-1360) também obteve o hexaluminato de cálcio por reação de sinterização misturando

alumina e CaCO_3 , porém foi com auxílio de uma pré-calcinação a 950°C e posteriormente prensagem uniaxial (200MPa) e sinterização a 1700°C durante 6h.

O efeito da distribuição de alumina e carbonato de cálcio em amostras verdes na microestrutura final foi estudado com base na modificação da porosidade e áreas de contato entre os grãos de alumina e carbonato de cálcio. A presença desses aglomerados pode afetar a microestrutura por diferentes razões. Verificou-se que o processamento de materiais com diferentes níveis de aglomeração de CaCO_3 e Al_2O_3 modificou esses dois parâmetros. A aglomeração de partículas tende a produzir baixas densidades a verde em um compacto e poros com tamanho semelhante aos aglomerados originais (HALLORAN, 1984). Se não houver espaço suficiente, o crescimento de grãos pode ser bloqueado pela presença de outros grãos do mesmo material. Além disso, devido as diferenças na extensão das áreas de contato entre CaCO_3 e Al_2O_3 , grãos de CA_6 começam a ser formados nas superfícies de contato. Como a presença de aglomerados reduz as áreas de contato, consequentemente o número de grãos formados por unidade de volume é menor. Finalmente é importante destacar que grandes volumes de CaO podem ser responsáveis pelo aparecimento de uma fase líquida transiente.

Esse mecanismo de reação e crescimento dos grãos de CA_6 em estado sólido a partir dos pós de alumina e carbonato de cálcio é demonstrado esquematicamente na Figura 9:

Figura 12: (a) e (b) A aglomeração diminui o número de área de contato entre a alumina e o carbonato de cálcio e (c) e (d) amostras mais densas e possui menos poros

Fonte: Domínguez et al. (2001)

Nas Figuras 12a e 12b a aglomeração diminui o número de áreas de contato entre a alumina e o dialuminato de cálcio, o número de núcleos de CA_6 formado por unidade de volume varia da mesma maneira. Conforme a reação progride, grãos de CA_6 crescem ao longo do seu plano basal e com isso o plano é orientado de modo perpendicular à superfície da reação. Quando o número de grãos por unidade de volume é baixo, e quando a porosidade da amostra e tamanho de poros são altas, grãos de CA_6 tem espaço suficiente para desenvolver com razões de aspecto elevadas. No modelo proposto, a difusão ocorre em estado sólido, sem formação de fase líquida, por tanto, a reação acontece somente nos pontos de contato do material. Já nas Figuras 12c e 12d, quando há boa dispersão das matérias-primas, as amostras são mais densas e possuem pequenos poros. Os grãos de CA_6 encontram seu crescimento rapidamente delimitado por outros grãos de CA_6 antes de serem capazes de desenvolver uma alta razão de aspecto. Conforme a reação progride, o crescimento de grãos ocorre em outras direções, formando grãos com baixa razão de aspecto e curvas limitadas.

2.5.3 Aplicações do Hexaluminato de Cálcio

Alguns trabalhos na literatura como An, Chan e Soni (1996); Van Garsel et al. (1998), apresentam o hexaluminato de cálcio como um ótimo candidato para varias aplicações industriais por possuir i) baixa condutividade térmica, ii) elevada estabilidade química e dimensional e refratariedade e iii) boa tenacidade em temperaturas acima de 1100°C. Uma importante aplicação do CA_6 que vem recebendo grande interesse científico e tecnológico é seu uso como matéria prima para isolantes térmicos, também para o uso como suporte para processos catalíticos em altas temperaturas e como estruturas porosas para filtração em altas temperaturas (DOMÍNGUEZ et al., 2001). Ensaio realizados em concretos experimentais mostram que o CA_6 possui uma excelente resistência ao choque térmico. A baixa densidade em combinação com a microporosidade dificulta a transferência de calor por radiação em temperaturas acima de 1000°C, resultando numa baixa condutividade térmica de 0.4 W/mK a 1300°C (VAN GARSEL, 1998). Todas essas importantes características fazem do hexaluminato de cálcio uma alternativa inovadora às fibras de cerâmicas refratárias e um ótimo material isolante.

Ainda é necessário entender o mecanismo de formação dos grãos de CA_6 afim de melhor desenvolver as potenciais aplicações para este material. Comercialmente produzido a partir da combinação de bauxita (rica em $Al(OH)_3$) e calcário (composto basicamente de $CaCO_3$), agregados ultraleves de CA_6 são produzidos a partir da sinterização de pelotas em fornos rotativos (KOCKEGEY-LORENZ; BUHR; RACHER, 2005). A decomposição do $Al(OH)_3$ e do $CaCO_3$ gera grande quantidade de poros no material que são preservados mesmos após a sinterização, reduzindo sua densidade relativa. Dessa forma, quando combinado com matrizes densas, como alumina calcinada ou tabular, revestimentos com grande capacidade de isolamento térmico podem ser produzidos. Por possuir morfologia em forma de cristais assimétricos, o hexaluminato de cálcio dificulta a propagação de trincas, aumentando o caminho percorrido, e consequentemente reduzindo o dano por choque térmico. Graças as propriedades e aplicações deste novo material, vem crescendo o interesse nas indústrias de aço e cerâmicas em explorar mais do seu potencial por se apresentar como um novo tipo promissor de refratários leves.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Caracterização das Matérias-Primas e Composições estudadas

Foram utilizadas as seguintes matérias-primas (Tabela 3): a) Alumina calcinada (A1000SG, Almatiss, EUA) com tamanho médio de partículas de 0,45 μm , b) Carbonato de cálcio de alta pureza (Synth, Brasil) c) Carbonato de cálcio (Buntech, Brasil), d) Ligante orgânico a base de PVB (Polivinil Butiral , Butivar 98, Sigma-Aldrich, EUA) e e) álcool isopropílico (Synth, Brasil).

Inicialmente as propriedades físico-químicas das matérias primas utilizadas foram avaliadas. A composição química foi determinada pela técnica de espectroscopia de raios X por dispersão em energia (Shimadzu, EDX-720). As fases formadas após cada tratamento térmico foram identificadas por meio de difração de raios X (Rotaflex RV 200B, Rigaku-Denki Corp., Japan; Radiação $K\alpha = \text{Cu}$, $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$, 2θ de 10° a 80° e velocidade de varredura $2^\circ/\text{min}$).

A densidade real do sólido ($\rho_{\text{Sólido}}$) foi medida em amostras secas a 120°C por 24h por meio de picnometria de hélio (Ultrapyc 1200e, Quantachrome Instruments, EUA). Cada medida de densidade é o resultado da média de 5 (cinco) medidas consecutivas de uma mesma amostra e a área superficial específica (ASE, Nova 1200e, Quantachrome Instruments, EUA, ASTM C1069-09) foi medida em amostras previamente degasadas ($200^\circ\text{C}/24\text{h}$) usando o método BET. Nesse caso, N_2 (99,999 %) foi empregado como gás de adsorção e a pressão parcial variou de 0,05 até 0,3). As distribuições de tamanhos de partículas (tamanho médio, D_{50} , e tamanho máximo D_{90}) das matérias-primas foram obtidas por meio da técnica de difração de laser (suspensões aquosas de 2% vol. de sólidos, equipamento Zetasizer NanoZS, Malver, EUA)

Para as observações de análises morfológicas foi usado um equipamento Inspect F50 (FEI-Holanda), as amostras foram dispersas em álcool isopropílico por 60 minutos, e gotejadas sobre uma grade metálica recoberta com filmes finos de ouro.

As modificações produzidas nas partículas de CaCO_3 durante aquecimento e sinterização foram avaliadas por meio de análises termogravimétrica (ATG/DSC) (aquecimento até 1000°C , taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, equipamento DSC 404, Netzsch, Alemanha).

Tabela 3: Características das matérias primas utilizadas

Matérias-Primas	<i>Composição (.%massa)</i>	<i>Tamanho de partícula ($D_{50} /$ D_{90}, μm)</i>	<i>Densidade (g.cm^{-3})</i>	<i>Área superficial específica ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)</i>
Alumina calcinada	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: 99,8; Na_2O : 0,05; Fe_2O_3 : 0,01; MgO : 0,07; SiO_2 : 0,04; CaO : 0,03	0,5 / 2,3	$\pm 3,99$	8,2
CaCO_3 Fino	CaCO_3 (calcita): 99,99; MgO : 0,01	Aglomerados: 3 /7 Partículas primárias: $0,1 \times$ 0,3	$\pm 2,84$	25,7
CaCO_3 médio	CaCO_3 (calcita): 98,9; MgO : 0,9; SiO_2 : 0,1; Fe_2O_3 : 0,1	28 / 43	$\pm 2,82$	1,2
CaCO_3 grosso	CaCO_3 (calcita): 98,9; MgO : 0,9; SiO_2 : 0,1; Fe_2O_3 : 0,1	64 / 125	$\pm 2,82$	0,8

Tabela 4: Composições estudadas

Composto	Identificação	Razão molar (A/A+C)	Massa de CaCO_3 (%m)	Massa de Al_2O_3 (%m)
$\text{Ca}_{1,5}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	1,50C_6A	0,80	21,09	85,93
$\text{Ca}_{1,0}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$	1,00C_6A	0,86	14,06	85,93
$\text{Ca}_{0,5}\text{Al}_{12}\text{O}_{18,50}$	0,50C_6A	0,92	8,18	85,93
$\text{Ca}_{0,0}\text{Al}_{12}\text{O}_{18}$	0,00C_6A	1,00	0,000	100
$\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$	1,00C_6A	0,86	14,06	85,93
$\text{CaCO}_3 \geq 45\mu\text{m}$	1,00C_6A	0,86	14,06	85,93
PVB (% massa)	1%	1%	1%	1%

(*Composição para formação estequiométrica de 100% CaCO_3)

No diagrama de equilíbrio Figura 13 é mostrado as composições estudadas, onde da direita para a esquerda é apresentado a composição com 100% de Al_2O_3 , na sequência 0,5mol de CaCO_3 , 1,0mol de CaCO_3 e a composição com excesso de CaCO_3 contendo 1,5mol de CaCO_3 .

Figura 13: Identificação das composições estudadas no diagrama de equilíbrio

3.2 Procedimento para a preparação da mistura dos pós de carbonato de cálcio e alumina.

As composições com diferentes proporções de Al_2O_3 e CaCO_3 foram preparadas usando duas fontes de carbonato de cálcio com diferentes tamanhos de partículas, e com alumina calcinada. Frascos de polietileno de alta densidade (PEAD; 2 Litros) foram usados no processo de desaglomeração das partículas de alumina e carbonato de cálcio em suspensões de álcool isopropílico contendo 2% (em massa de pó seco) de PVB e 33% de sólidos (meio de moagem de esferas de zircônia, 5 mm de diâmetro, razão de massa de esfera/pó de 1:3, rotação de 90 rpm por 2 horas) para promover uma ótima mistura e dispersão simultaneamente. Em seguida, o álcool foi evaporado e o pó, agora com ligante PVB, foi conformado com barras de 6 x 20 x 60 mm sob compressão uniaxial de 40 MPa e posteriormente tratadas termicamente entre 500°C e 1500°C (taxa de 5°C/min, patamar de 2°C horas a 400°C e 3 horas na temperatura final, taxa de resfriamento de 5°C/min até 800°C e 10°C/min até temperatura ambiente).

3.3 Caracterização realizadas nas amostras antes e após tratamento térmico

3.3.1 Dilatometria

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

A dilatometria da amostra verde traz informações fundamentais no que se refere ao estabelecimento da curva de queima ideal, visando evitar o aparecimento de defeitos no produto final. Os ensaios dilatométricos foram realizados para avaliar as variações dimensionais que ocorrem em uma amostra submetida a um ciclo térmico. Para a caracterização do comportamento dilatométrico durante a sinterização foi empregado um equipamento DIL 402C (NETZSCH, Alemanha). Amostras cilíndricas com dimensões de 6mm de diâmetro por 8mm de comprimento foram aquecidas a uma taxa de 5°C/ min até 1500°C, visando encontrar as temperaturas características do processo para esta mistura, bem como avaliar o impacto da formação de hexaluminato de cálcio na densificação das amostras.

3.3.2 Porosidade Total Geométrica (PTG, %)

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

A densidade real (ρ , g.cm⁻³) das amostras verdes e após tratamento térmico foi medida por meio da técnica de picnometria de Hélio (Ultracycrometer 1200e, Quantachrome Instruments, EUA) em amostras pulverizadas em almofariz de ágata ($D_{90} < 100 \mu\text{m}$) para garantir a menor presença de poros possível.

Para as medidas da Densidade Aparente Geométrica (DAG; (g.cm⁻³)), utilizou-se a Equação 6:

$$\text{DAG} = \text{Massa Verde} / \pi * ((D_{\text{médio verde}}/10)^2/4 * (L_{\text{médio verde}}/10)) \quad (6)$$

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

A Porosidade Total Geométrica (PTG, %), foi calculada utilizando a Equação 7.

$$\text{PTG} = 100 * (1 - (\text{DAG}/\rho)) \quad (7)$$

3.3.3 Módulo de Elasticidade (E)

O módulo de elasticidade (E) é definido como a constante de proporcionalidade entre deformação elástica sofrida por um determinado material quando submetido a um esforço mecânico. Para determinação dos valores de módulo elástico das amostras verdes e sinterizadas, utilizou-se a técnica de excitação por impulso (equipamento Sonelastic, ATP, Brasil), Figura 10, de acordo com a norma ASTM C 1198-91. Este método permite o cálculo do módulo elástico (E), o módulo de cisalhamento (G) e o coeficiente de Poisson (μ) a partir das dimensões e da densidade da barra e das frequências de ressonância obtidas pelo equipamento. As equações 8, 9 e 10 mostram respectivamente o cálculo de E, G e μ . Na equação do cálculo do módulo elástico (E), f_n corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) flexurais da barra. Para o cálculo do módulo de cisalhamento (G), f_n corresponde às frequências de ressonância (de ordem n) torcionais da barra.

$$E = \frac{\rho}{K} \left(\frac{2.l.f_n}{n} \right)^2 \quad (8)$$

$$G = \rho \left(\frac{2.l.f_n}{n} \right)^2 . R \quad (9)$$

$$\mu = \frac{E}{2.G} - 1 \quad (10)$$

Onde:

E = Módulo elástico (GPa)

G = Módulo de cisalhamento (GPa)

μ = Coeficiente de Poisson

ρ = Densidade da amostra (g/cm³)

I = Comprimento da amostra (cm)

Kn e R = Fatores de correção

Figura 14: Equipamento de medida de módulos elásticos “Sonelastic” pelo método de excitação por impulso

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

3.3.4 Ensaio Mecânico de Flexão em 3 Pontos

Amostras sinterizadas com dimensões aproximadas de 6 x 20 x 60 mm foram testadas

mecanicamente sob flexão em 3 pontos (para cada composição foram testados 4 corpos-de-prova). Os ensaios de flexão em 3 pontos foram realizados em uma máquina de ensaios universal (EMIC, taxa de aplicação de carga de 0,5 mm/min). O cálculo da tensão de ruptura foi realizado utilizando-se a Equação 11.

$$\sigma_{rf} = \frac{3F_f L}{2bd^2} \quad (11)$$

3.3.5 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios-X (DRX) é um método que permite a identificação das fases cristalinas presentes em um material, desde que se conheça sua composição aproximada. Realizando um estudo comparativo entre fichas cristalográficas de referência de materiais puros com o difratograma obtido pelo material analisado, pode-se afirmar que esse composto está presente no material em análise. Na identificação das fases cristalinas presentes nas matérias-primas assim como as fases formadas nas peças cerâmicas sinterizadas, utilizou-se a técnica de difratometria de Raios-X (DRX). As análises foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo ROTAFLEX RV 200B, pelo método do pó, com faixa de 2θ de 5° até 100° , e velocidade de leitura de 2° min. Utilizou-se o programa (Crystallographica- versão 2,1,1,1- Oxford Cryosystems) que usa o banco de dados *PDF* para identificação das fases.

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A investigação das microestruturas das partículas foi realizada com o objetivo de fornecer informações sobre tamanho e morfologia dos grãos, estrutura dos poros e fases presentes. As imagens microscópicas das matérias-primas em pó e das seções de fratura das amostras verdes e sinterizadas foram feitas em um equipamento Inspect F50 (FEI-Holanda), no Laboratório de Microscopia e Microanálise (Campus II – USP São Carlos). Utilizou-se recobrimento de nanopartículas de platina sobre as superfícies observadas. A análise microestrutural permite a análise do tamanho e da forma dos grãos, estrutura dos poros e outras fases eventuais.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização física das matérias-primas como recebidas

A caracterização das matérias-primas como recebidas é mostrada na Tabela 3. A alumina calcinada usada nesse estudo apresentou valor de densidade característico de $4,0054 \text{ g.cm}^{-3}$, possui partículas de formato irregular (Fig. 15 a b), pois passou pelo processo de moagem e é formada apenas por $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 16a).

As densidades dos carbonatos foram de 3,7945 para o carbonato fino, e de 3,7033 g.cm^{-3} para o carbonato médio e grosso. Em relação ao diâmetro de partículas, o CaCO_3 fino apresentou tamanho de partícula menor que $10 \mu\text{m}$, com cristais regulares típicos de material produzido por precipitação de sais, formando aglomerados (Figura 15 c-d), com finas partículas com tamanhos inferiores a 500nm , condição favorável para uma boa interação com a alumina. Foi identificada, para a amostra de CaCO_3 fino, a fase cristalina de calcita de alta pureza (reagente analítico) (Figura 16b Ficha PDF 72-1937) e (Tabela 3). Observa-se também uma morfologia típica do carbonato de cálcio precipitado, com grãos alongados.

O CaCO_3 médio e grosso apresentaram tamanho médio de partículas de $\leq 45\mu\text{m}$ e $\geq 45\mu\text{m}$ respectivamente, mostrando-se bastante heterogêneo nos dois tamanhos ilustrados, por serem matérias-primas naturais, possuem menor pureza que o carbonato fino (Tabela 3). O seu formato altamente irregular (Figura 15 e f g h) é devido o processo de moagem a que foi submetido. Foram identificadas em pequena quantidade as fases $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ (PDF 89-1304) e $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Figura 16c Ficha PDF 5-622) .

Figura 15: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das matérias-primas como recebidas: (a-b) Alumina, (c-d) CaCO₃ Fino, (e-f) CaCO₃ ≤ 45µm e (g-h) CaCO₃ ≥ 45µm

Figura 16: Padrões de difração de raios X das amostras como recebidas: (a) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) CaCO_3 Fino e (c) $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ e $\geq 45\mu\text{m}$: $\diamond = \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 11-661), $\circ = \text{CaCO}_3$ (PDF 72-1937), $\otimes = \text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ (PDF 89-1304) e $\square = \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (PDF 5-622)

4.2 Porosidade Total Geométrica: Amostras Verde

A adição de diferentes fontes de CaCO_3 fino promoveu comportamentos semelhantes na porosidade total geométrica (PTG) das amostras verdes e secas, (Figura 17). Essas amostras apresentaram um elevado nível de PTG inicial de aproximadamente 50% em todas as composições estudadas. Esse efeito pode ser explicado considerando-se que foi utilizada uma mesma quantidade de ligante PVB em todas as composições e que foram realizados testes prévios de compactação com diferentes pressões nas amostras estudadas para garantir níveis de porosidade similares. Um ponto importante a ser destacado é que, com a utilização de amostras verdes com níveis de porosidade semelhantes, as variações observadas após os tratamentos térmicos podem ser associadas diretamente à decomposição do CaCO_3 e outras reações térmicas e não a diferenças de empacotamento e falhas de processamento.

As amostras contendo CaCO_3 médio e grosso apresentaram níveis de porosidade a verde similares entre si, porém significativamente inferiores à amostra com CaCO_3 Fino. Neste caso, a menor PTG esta associada a) ao maior tamanho de partículas do CaCO_3 , que pode ter modificado as condições de empacotamento e b) à menor porosidade intra-partícula (em relação ao CaCO_3 fino) (Fig. 17).

Figura 17: Porosidade total geométrica das amostras verdes com diferentes fontes e teores de CaCO_3

4.3 Caracterização das amostras contendo CaCO_3 Fino

A Figura 18 apresenta valores de porosidade total geométrica (PTG, Fig. 18a), variação dimensional térmica (Fig. 18b) e taxa de variação dimensional térmica (Fig. 18c) para as amostras contendo carbonato de cálcio fino tratadas termicamente entre 500°C e 1500°C. Também são mostrados os resultados de termogravimetria (Fig. 18b) e taxa de perda de massa (Fig. 18c) para a amostra de CaCO_3 fino. Observa-se que até 900°C a evolução no nível de porosidade, variação dimensional térmica e taxa de variação dimensional térmica foram semelhantes para todas as amostras. Na faixa de temperatura de 200°C a 400°C o ligante orgânico a base de PVB (Polivinil Butiral) é liberado do sistema gerando um pequeno aumento de porosidade na estrutura em relação às amostras verdes. A 500°C, os resultados de difração de raio X, para a composição $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$ (Fig. 19a) indicam que além da fase corundum, existe a presença de CaCO_3 (Ficha PDF nº 86-2339), mostrando que ainda não houve sua decomposição. Entre 650°C e 720°C ocorreu o processo de decomposição do carbonato de cálcio (Fig. 18 b c), liberando CO_2 e formando o CaO . Esse fenômeno é acompanhado pelo aumento da densidade das partículas ($\rho_{\text{CaCO}_3} = 2,3 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{CaO}} = 3,5 \text{ g/cm}^3$), contração volumétrica e geração de poros onde existia aglomerados de CaCO_3 para a composição $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$. Em sistemas similares onde o agente porogênico é o $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (SOUZA et al., 2015), tal contração volumétrica leva a um aumento nos níveis de porosidade. No presente caso, a ausência desse aumento significativo pode estar associada: i) à presença de porosidade interna pré-existente nas partículas de CaCO_3 , gerando uma falha de empacotamento localizada e ii) ao baixo teor volumétrico de porogênico empregado (até 25% em volume, contra 45-90% em volume de $\text{Al}(\text{OH})_3$ registrado na literatura).

Figura 18: (a) Porosidade Total Geométrica, (b) Variação dimensional térmica com perda de massa e (c) Taxa de variação dimensional térmica com ATG para as amostras contendo diferentes composições

A partir de 1100°C para a composição $C_{0.0}A_6$, (usada como padrão de referência), houve uma redução acentuada no nível de PTG (Fig. 18b), pois a alumina segue a tendência normal de sinterização, reduzindo a porosidade e ganhando resistência mecânica. Com o aumento da temperatura entre 1100°C e 1500°C, a densificação prossegue e a única fase cristalina presente é corundum (Fig. 19b Ficha PDF n° 43-1484). Não se verificou outras alterações significativas na composição das fases após tratamento térmico. Hábitos hexagonais regulares tabulares e prismáticos do corundum sinterizado foram comuns, como pode ser observado na Fig. 20 ao longo de toda evolução da microestrutura. A morfologia da alumina usada como referência evidencia o crescimento de grãos sem formação de fase líquida ou fluxo viscoso. Esse mecanismo é mostrado esquematicamente na Fig. 21.

Na composição $C_{1.0}A_6$, as fases CA (Ficha PDF n° 34-440) e Al_2O_3 (Ficha PDF n° 43-1484) encontram-se presentes a partir 900°C dando início ao primeiro estágio de formação dos aluminatos (Fig. 19a). Nessa fase, o volume interno do poro é parcialmente liberado, com pequena formação de fase líquida nas bordas. Entre 1100°C e 1300°C, é possível observar a formação da fase corundum e de uma pequena quantidade da fase $CaAl_4O_7$ (CA_2 Ficha PDF 72-767). Na imagem de MEV (Fig. 22 a-b) o aluminato formado provavelmente na parte interna do poro, via reação fase líquida (a fase líquida presente pode ter sua origem em razão das impurezas da alumina que formam o recobrimento na parede interna do poro), e a (Fig. 22 c-d) mostra que a fase CA_2 permaneceu até 1300°C.

É importante ressaltar que a morfologia aproximadamente esférica dos agregados de $CaCO_3$ proporciona à microestrutura uma menor interação entre os poros, formando ilhas de carbonato de cálcio (Fig. 22a). Essa interação deve-se também ao tamanho dos aglomerados de carbonato de cálcio, já que quanto menores forem esses aglomerados, maior será a área de contato com a matriz de alumina. Poros regulares e pequenos, afetam menos as propriedades mecânicas (em especial resistência a flexão em comparação com os poros grandes do carbonato médio e grosso).

Figura 19: Padrões de difração de raio-X do sistema hexaluminato de cálcio em diferentes temperaturas de sinterização das amostras (a) $C_{1.0}A_6$ (b) $C_{0.0}A_6$, e (c) $C_{0.5}A_6$: $\triangle = Al_2O_3$ (PDF 43-1484), $\circ = CaCO_3$ (PDF 86-2339), $\diamond = CaAl_4O_7$ (PDF 72-767), $\square = CaAl_2O_4$ (PDF 34-440), $*$ = $CaAl_{12}O_{19}$ (PDF 84-1613) e $\bullet = CaO$ (PDF 37-1497)

Figura 20: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $C_{0.0}A_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas

Figura 21: Esquema do processo de evolução da porosidade total geométrica para a composição $C_{0.0}A_6$

Figura 22: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $C_{1.0}A_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas

A variação do nível de porosidade para a composição $C_{1.0}A_6$ pode ser explicada considerando a seguinte hipótese mostrada esquematicamente na Figura 23:

Figura 23: Esquema do processo de evolução da porosidade total geométrica da composição $C_{1.0}A_6$

A composição $C_{1.5}A_6$ apresentou níveis de porosidade próximos a 60% (Fig. 18a). O excesso de $CaCO_3$ em relação à estequiometria da fase CA_6 adicionado à amostra, proporcionou além do maior nível de porosidade, a maior expansão. As demais composições mantiveram sua porosidade na faixa de 50%, ou seja, não houve evolução nos níveis de porosidade, deixando evidente que já existiam poros no material a verde conforme visto na (Fig. 15 c-d). Os gráficos de variação dimensional térmica e taxa de variação dimensional térmica (Fig. 18b) e (Fig. 18c) mostram que entre $1100^\circ C$ e $1300^\circ C$ ocorrem dois eventos significativos, que estão associados à formação do aluminato de cálcio ($CaAl_2O_4=CA$) e o outro ao dialuminato de cálcio ($CaAl_4O_7=CA_2$). De acordo com a literatura, Auvray e Gault (2007), Kopanda e Maczura (1990) e Simonin (2000), a formação de CA_6 , em temperaturas superiores a $1450^\circ C$, resulta em uma expansão volumétrica teórica de 3,01 %.

Entre $1300^\circ C$ e $1400^\circ C$ todas as amostras contendo $CaCO_3$ expandiram, conforme observado nos resultados de variação dimensional térmica (Fig. 18b) e taxa de variação dimensional térmica (Fig. 18c) já que a fase CA_2 tem sua formação expansiva, ao mesmo tempo que a matriz de alumina densifica. A formação de fase líquida aumenta consideravelmente, conforme observado na (Fig. 22 c d) para a composição $C_{1.0}A_6$, reduzindo sua viscosidade e molhando toda a estrutura, possivelmente pela fusão do dialuminato de cálcio a $1362^\circ C$ conforme observado no diagrama de fase (Fig. 9), ocorrendo então a mudança da fase CA_2 para a fase CA_6 . A (Fig. 22 c-d) comprova também a extensa cristalização da fase líquida, formando cristais com habito cristalino hexagonal (CALIJURI et al., 2013) A partir de $1400^\circ C$ já é possível observar total formação da fase $CaAl_{12}O_{19}$ (Ficha PDF 84-1613) (Fig. 22 e-f).

Entre 1400 e $1500^\circ C$ ocorreu a interrupção da perda de porosidade para todas as composições (Fig. 18a), porém para a amostra $C_{1.0}A_6$, verifica-se que a fase CA_6 é a única fase presente no sistema (Fig. 19a), (portanto toda a alumina e os aluminatos foram

consumidos na formação do CA_6) (Fig. 22 g-h). A Figura 24 evidencia a alta concentração de cálcio na borda dos poros.

Figura 24: Mapeamento de composição da amostra $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$ sinterizada à 1400°C evidenciando a presença de cálcio na borda do poro

Nesse estágio ocorre a dissolução da Al_2O_3 ao redor do poro, onde o CaO , em reação com Al_2O_3 formaram um recobrimento inicialmente de CA líquido que, em seguida, se enriquece de íons cálcio na parede interna do poro, ocasionando a cristalização e formação do hexaluminato de cálcio. A 1500°C , o sistema adquire sua estequiometria e na (Fig. 22 g-h) é possível observar a formação dos cristais de CA_6 .

Figura 25: Mapeamento de composição da amostra $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$ sinterizada à 1500°C evidenciando a grande quantidade de cálcio na estrutura

A amostra $\text{C}_{0.5}\text{A}_6$ apresentou comportamento intermediário entre as amostras $\text{C}_{1.0}\text{A}_6$ e Al_2O_3 , em que as fases presentes são CaAl_2O_4 , CaAl_4O_7 , $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ e corundum (Fig. 19c) mostrando algum nível de reação em estado sólido, onde ocorre a formação do hexaluminato de cálcio, porém em menor quantidade (Fig. 26).

Figura 26: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $C_{0.5}A_6$ sinterizadas em diferentes temperaturas

4.4 Caracterização das amostras contendo CaCO_3 Fino: Porosidade Total Geométrica, Módulo elástico e Tensão de Ruptura

A Figura 27 apresenta os efeitos combinados da temperatura de sinterização e do teor de CaCO_3 na Porosidade Total Geométrica (PTG, mostrados novamente para facilitar a análise), no Módulo Elástico (E) e na Tensão de Ruptura (σ_R). Em relação ao módulo elástico (Figura 28b) e tensão de ruptura (Figura 28c), notou-se que ambos seguiram tendências opostas aos níveis de porosidade, onde há um aumento progressivo da tensão de ruptura e do módulo elástico que se intensifica a partir de 1300°C , devido à densificação do sistema em todas as amostras.

Observa-se que a composição $\text{C}_{0,0}\text{A}_6$ apresentou os maiores valores de módulo elástico e tensão de ruptura acima de 1000°C . De forma geral, quanto mais elevada foi a temperatura de sinterização, maior foi o módulo elástico e a tensão de ruptura. No entanto, a presença de poros também é responsável por uma grande variação na elasticidade do material, sendo que um aumento de 5% na porosidade reduz o módulo de Young em aproximadamente 20% (COBLE; KINGERY, 1956; KNUDSEN, 1962).

As composições $\text{C}_{0,5}\text{A}_6$, $\text{C}_{1,0}\text{A}_6$ e $\text{C}_{1,5}\text{A}_6$ apresentaram níveis semelhantes em relação ao módulo de elasticidade e a tensão de ruptura. Sabendo-se que o percentual de massa de CaCO_3 para cada uma das composições foi de 10,37%, 18,79% e de 25,76 respectivamente, é razoável supor que a quantidade de carbonato de cálcio adicionado nas composições não foi o principal fator responsável pelos níveis de PTG atingidos e pelos resultados de módulo e tensão de ruptura. Dessa forma, a formação e cristalização de fase líquida rica em CA e CA_2 provavelmente seriam os agentes responsáveis pelo aumento do módulo elástico de 3,87 Gpa a 500°C para 125,96 Gpa a 1500°C , da composição $\text{C}_{0,5}\text{A}_6$, de 3,25 Gpa a 500°C para 67,02 Gpa a 1500°C e 4,24 Gpa a 500°C para 52,37 Gpa a 1500° para a composição $\text{C}_{1,5}\text{A}_6$.

Elevando-se ainda mais a temperatura de 1400°C até 1500°C , surge a fase CA_6 , resultante da reação da fase CA_2 com a alumina, onde nota-se nos resultados de módulo elástico e tensão de ruptura, que quanto mais CA_6 menos resistente a amostra tornou-se, possivelmente pela diminuição dos níveis de densificação.

Figura 27: (a) Porosidade total geométrica (PTG), (b) Módulo de elasticidade (E) e (c) Tensão de Ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas

4.5 Caracterização das amostras contendo de carbonato médio e grosso: Porosidade Total Geométrica, Módulo elástico, Tensão de Ruptura e DRX

Os resultados de porosidade total geométrica, módulo elástico e tensão de ruptura para as amostras contendo CaCO_3 médio e CaCO_3 grosso acompanharam a tendência de densificação da alumina até aproximadamente 1400°C (Fig. 29). Esse efeito acontece por causa do tamanho das partículas de carbonato de cálcio que são muito grandes em relação às de alumina (Fig. 15 a-b e 15 e-h). Isso faz com que elas estejam em um número reduzido e dispersas ao longo da matriz e se comportam como grandes espaços apenas de alumina e grandes áreas rica em carbonato, observado antes do tratamento térmico (Fig. 29 a-b). Na temperatura de 1100°C ocorreu geração de fase líquida (Fig. 30 a-b) e (Fig. 31 a-b), em quantidade significativamente maior que nas estruturas com CaCO_3 fino. Esse fato pode ser explicado pela quantidade de impurezas (MgO e SiO_2 , principalmente) que podem ter acelerado o processo de fusão.

Figura 28: (a) Porosidade total geométrica (PTG), (b) Módulo de elasticidade (E) e (c) Tensão de Ruptura para amostras sinterizadas em diferentes temperaturas

Figura 29: Fragmento das amostras a verde (a) CaCO_3 médio e (b) CaCO_3 grosso

Entre 1300°C e 1400°C , que é o intervalo previsto para a formação e fusão do aluminato de cálcio, ocorreu a geração de fase líquida (Fig. 30 c-d-e-f) e (Fig. 31 c-d-e-f) que migra pra região em volta do poro, deixando a região onde a partícula ocupava parcialmente vazia. A partir de 1400°C ocorre um grande aumento de porosidade (Fig. 28a), levando a queda do módulo elástico (Fig. 28b) e tensão de ruptura (Fig. 28c), no momento de formação do hexaluminato de cálcio (Fig. 30 g-h) e (Fig. 30 g-h). A porosidade total geométrica para os carbonatos médio e grosso pode ser explicado conforme esquematizado na Fig. 32.

Figura 30: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{CaCO}_3 \leq 45\mu\text{m}$ sinterizadas em diferentes temperaturas

Figura 31: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras $\text{CaCO}_3 \geq 45\mu\text{m}$ sinterizadas em diferentes temperaturas

A Figura 32 mostra um esquema do processo evolutivo da porosidade total geométrica dos carbonatos médio e grosso:

Figura 32: Evolução do nível de porosidade dos carbonatos médio e grosso

Os resultados de raio X indicam a presença da fase corundum Fig. 33a (Ficha PDF n° 43-1484) e da fase CA_2 Fig. 33 b-c (Ficha PDF n° 72-767) que se mantiveram até 1400°C . A 1500°C , as fases presentes são corundum (Ficha PDF n° 43-1484), CA (Ficha PDF n° 34-440) e a fase CA_6 (Ficha PDF n° 84-1613), mostrando que não houve total formação do hexaluminato de cálcio, possivelmente pelo tamanho dos carbonatos e pela necessidade de mais tempo de tratamento de sinterização ou temperatura mais elevada.

A microestrutura dos carbonatos médio e grosso, foi formada por poros mais irregulares que o carbonato fino, provavelmente devido ao formato inicial das partículas. As imagens de MEV (Fig. 30 g-h e Fig. 31 g-h) mostram que a microestrutura formada a 1500°C é composta por placas hexagonais de CA_6 bem definidas ao redor do espaço originalmente ocupado pelas partículas de carbonato. Esse tipo de microestrutura formada por placas hexagonais apresenta duas vantagens principais: (i) a alta resistência a densificação, portanto ajuda a preservar a porosidade em altas temperaturas e por longo tempo e (ii) elevada resistência ao dano por choque térmico.

Figura 33: Padrões de difração de raio-X do sistema hexaluminato de cálcio em diferentes temperaturas de sinterização das amostras (a) $\text{C}_{0.0}\text{A}_6$, (b) $\text{CaCO}_3 \leq 45 \mu\text{m}$ e (c) $\text{CaCO}_3 \geq 45 \mu\text{m}$: $\Delta = \text{Al}_2\text{O}_3$ (PDF 43-1484), $\diamond = \text{CaAl}_4\text{O}_7$ (PDF 72-767), $\square = \text{CaAl}_2\text{O}_4$ (PDF 34-440), $*$ = $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ (PDF 84-1613)

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram desenvolvidas e caracterizadas estruturas porosas à base de hexaluminato de cálcio (CaAl_2O_9 ou CA_6) produzidas a partir da reação *in situ* de alumina calcinada ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e óxido de cálcio (CaO , obtido após a decomposição de diferentes tipos de carbonato de cálcio, CaCO_3). Os principais fatores que afetaram a evolução da microestrutura porosa foram o teor de CaCO_3 adicionado ao sistema (0-25 % em volume), o tamanho médio dessas partículas (10 μm , $\leq 45 \mu\text{m}$ e $\geq 45 \mu\text{m}$) e a temperatura final de tratamento térmico (500-1500°C).

A investigação do sistema com alumina calcinada e CaCO_3 de alta pureza e menor tamanho médio de partícula revelou que a reação de descarbonatação (650-720°C) não contribuiu significativamente para modificações nas propriedades físicas da estrutura. Este efeito destoou de outros sistemas encontrados na literatura (como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg(OH)}_2$) e foi associado à presença de porosidade intra-partícula previamente existente no sistema e à pequena fração de agente porogênico adicionada à matriz densa. Por outro lado, a formação temporária de fases intermediárias de menor ponto de fusão no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ (CA e CA_2 , até 1350°C) fez com que um volume significativo de poros fosse formado na região originalmente ocupada pelas partículas de CaCO_3 . Nas maiores temperaturas de sinterização testadas (1400°C e 1500°C), o sistema evoluiu para uma estrutura porosa formada por poros esféricos, com pouca conexão entre si, e revestidos internamente por cristais lamelares de CA_6 com hábito hexagonal e bastante assimétricos. Com a utilização de partículas mais grosseiras, efeitos semelhantes foram obtidos, porém com formação de poros maiores e menos regulares, e maior formação de fase líquida (possivelmente também pela presença de impurezas, como MgO e SiO_2 , oriundas das fontes de CaCO_3) em temperaturas entre 1100-1200°C.

Todas as estruturas contendo CA_6 formado *in situ* apresentaram resistência à densificação e à perda de porosidade, mesmo em altas temperaturas de sinterização. Esse comportamento foi atribuído à natureza expansiva da formação desse composto (verificada por meio de análise dilatométrica) e à morfologia altamente assimétrica das partículas formadas. Devido a isso, níveis de porosidade de até 57% foram obtidos para amostras sinterizadas a 1500°C por 3 h. Os elevados níveis de porosidade resultaram em redução das propriedades mecânicas (tensão de ruptura por flexão e módulo elástico) em relação à amostra de referência 100 % alumina calcinada. De forma geral, quanto maior a quantidade inicial de CaCO_3 maior a porosidade do sistema e menores os níveis de propriedades mecânicas

obtidos. No entanto, apesar disso, os níveis atingidos são comparativamente altos para estruturas cerâmicas com esses níveis de porosidade. Esse efeito está associado à sinterização por fase líquida ocorrida durante a evolução da microestrutura e à formação de cristais de alta assimetria que dificultam a propagação de trincas no material.

Sob o ponto de vista da investigação científica, este trabalho permitiu uma maior compreensão sobre o desenvolvimento da microestrutura do CA_6 formado *in situ*, até então não investigado em profundidade na literatura. Em relação ao desenvolvimento tecnológico, as estruturas obtidas têm grande potencial de aplicação como isolante térmico primário (em contato direto com a alta temperatura) e também como semi-isolante estrutural (de modo que possa suportar cargas, além de minimizar o fluxo de calor) ou como agregados porosos para concretos refratários.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Uma vez que o processo apresentado neste trabalho permite a obtenção do hexaluminato de cálcio “in situ” para aplicações comerciais, tem-se como propostas para trabalhos futuros as sugestões a seguir:

- Utilizar outras fontes de agentes porogênico, por exemplo óxido de cálcio e hidróxido de alumínio.
- Comparar os resultados obtidos com amostras equivalentes preparadas com CA_6 pré-formado.
- Realizar ensaios de condutividade térmica até 1500°C para verificar o potencial uso como isolante térmico.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ABDUL-KADER, K.; MORTIMER, M.; YAMAMURO, T. **Granular fibre-free microporous thermal insulation material and method**. wo 2006/097668 a1, 21 set. 2006.
- AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K. Control of calcium hexaluminate grain morphology in in-situ toughened ceramic composites. **Journal of Materials Science**, v. 31, p. 3223–3229, 1996.
- ARAI, H.; MACHIDA, M. Recent progress in high-temperature catalytic combustion. **Catalysis Today**, v. 10, n. 1, p. 81–94, Aug. 1991.
- ARITA, I. H.; CASTANO, V. M.; WILKINSON, D. S. Synthesis and processing of hydroxyapatite ceramic tapes with controlled porosity. **Journal of Materials Science: materials in medicine**, v. 6, p. 19–23, 1995.
- ASMANI, M. et al. Influence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1081–1086, 2001.
- ASMI, D.; LOW, I. M. Physical and mechanical characteristics of in-situ alumina/calcium hexaluminate composites. **Journal of Materials Science Letters**, v. 17, p. 1735–1738, 1998a.
- _____. 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, Dec. 1998b.
- AUVRAY, J. M.; GAULT, C. H. M. Evolution of elastic properties and microstructural changes versus temperature in bonding phases of alumina and alumina-magnesia refractory castables. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 3489–3496, 2007.
- BARG, S. et al. Cellular ceramics by direct foaming of emulsified ceramic powder suspensions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 9, p. 2823–2829, Sept. 2008.
- BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. New York: Taylor & Francis, 2003.
- BATTAGIN, A. **Uma breve história do cimento portland**. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br/conteudo/basico-sobre-cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland#.VSQoAfnF-oM>>. Acesso em: 7 abr. 2015.
- BEVILACQUA, P.; FERRARA, G. Comminution of porous materials. **International Journal of Mineral Processing**, v. 44-45, n. special issue, p. 117–131, 1996.
- BILEK, V. **Refratários para revestimentos de fornos industriais**. Joinville: Tupy, 1978.
- BUIST, D. S. A Study of calcium hexaluminate. **Mineralogical Magazine**, v.36, p.676-686, 1968.

CALIJURI, M. C. et al. Geologia e solos. In: CALIJURI, M. C.; CUNHA, D. G. F. **Engenharia ambiental**. São Paulo: Campus, 2012. Cap.2, p. 15–46.

CALLENDER, R.L.; BARRON, A. R. **New route to hexaluminate ceramics via a novel transmetalation reaction**. Hoboken: John Wiley, 1999.

CHIEW, Y. C.; GLANDT, E. D. Simultaneous conduction and radiation in porous and composite materials: effective thermal conductivity. **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, v. 22, n. 3, p. 276–282, Aug. 1983.

CINIBULK, M. K.; HAY, R. S. Textured magnetoplumbite fiber-matrix interphase derived from sol-gel fiber coatings. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 5, p. 1233–1246, May 1996.

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, Nov. 1956.

COLOMBO, P. Conventional and novel processing methods for cellular ceramics. **Philosophical transactions**. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences, v. 364, n. 1838, p. 109-124, Jan. 2006.

CRIADO, E.; PENA, P.; CABALLERO, A. Influence of processing method on microstructural and mechanical properties of calcium hexaluminate compacts. In: INTERNATIONAL CONFERENCE SCIENCE OF CERAMICS, 14., 1988, Shelton. **Proceedings...** Shelton: Institution of Ceramis, 1988. p.193-198.

CROOKE, P. A.; GALLIMORE, K. **Porous refractory materials**. US4332753 A, 11 Feb. 1981, 1 June 1982.

DAYAL, R. R.; GLSSER, F. P. **Phase relation in the system CaO-Al₂O₃-Fe₂O₃**. New York: Stewart, 1967. v. 3.

DE JONGHE, L. C.; SCHIMIDT, H.; CHANG, M. Interaction between Al₂O₃ and a CaO-Al₂O₃ melt. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 27–30, 1984.

DENG, Z.; FUKASAWA, T.; ANDO, M. 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, 2011.

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

DÍAZ, A.; HAMPSHIRE, S. Characterisation of porous silicon nitride materials produced with starch. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 413–419, 2004.

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.

DOMÍNGUEZ, C. et al. Microstructure development in calcium hexaluminate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 3, p. 381–387, Mar. 2001.

EOM, J.-H.; KIM, Y.-W.; RAJU, S. Processing and properties of macroporous silicon carbide ceramics: a review. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 1, n. 3, p. 220–242, 2013.

FILONENKO, N.E.; LAVROV, I.V. Calcium hexaluminate in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂ (in Russ.). **Doklady Akademii Nauk SSSR**, v. 66, p. 673–76, 1949.

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, Feb. 1963.

HALLORAN, J. W. Role of powder agglomerates in ceramic processing. **American Ceramic Society**, v. 9, p. 67–75, 1984.

HALLSTEDL, B. Assessment of the CaO-Al₂O₃ system. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 15–23, Jan. 1990.

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

IMLACH, J. A.; GLASSER, F. P. Sub-solidus phase relations in the system CaO-Al₂O₃-Fe-Fe₂O₃. **Transactions Journal Brazilian Ceramic Society**, v. 70, p. 227–234, 1971.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H.; UHLMANN, D. **Introduction to ceramics**. 2nded. New York: Wiley-Interscience, 1976. p.788-1016.

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

KOCKEGEY-LORENZ, R.; BUHR, A.; RACHER, R. P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92. In: INTERNATIONAL KOLLOQUIUM ON REFRACTORIES, 48., 2005, Aachen. **Proceedings...** Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2005. p. 66–70.

KOHATSU, I.; BRINDLEY, G. W. Solid state reactions between CaO and α -Al₂O₃. **Zeitschrift Fuer Physikalische Chemie**, v. 60, n.1, p. 79–89, July 1968.

KOPANDA, J. E.; MACZURA, G. Production processes, properties and applications for calcium aluminate cements. In: HART, L. D.; LENSE, E. (Ed.). **Alumina chemical: science and technology handbook**. New York: Wiley, 1990. p. 171–184.

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

LEE, W. E. et al. Castable refractory concretes. **International Materials Reviews**, v. 46, n. 3, p. 145–167, 2001.

LI, D.; LI, M. Porous Y_2SiO_5 ceramic with low thermal conductivity. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 28, n. 9, p. 799–802, 2012.

LISTER, D. H.; GLASSER, F. P. Phase relations in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -iron oxide. **Transactions Journal Brazilian Ceramics Society**, v. 66, p. 293–305, 1967.

MANOJ KUMAR, B. V.; KIM, Y.-W. Processing of polysiloxane-derived porous ceramics: a review. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 11, p. 044303, 2010.

MARK, I.; MORTIMER, D.; MATTHEWS, T. M. **Microporous thermal insulation material**. WO 2005040063 A1, 17 Sept. 2004, 6 May 2005.

NAGAOKA, T.; KANZAKI, S.; YAMAOKA, Y. Mechanical properties of hot-pressed calcium hexaluminate ceramics. **Journal of Materials Science Letters**, v. 9, p. 219–221, 1990.

NETHRAVATHI, C. et al. Ferrimagnetic nanogranular Co_3O_4 through solvothermal decomposition of colloiddally dispersed monolayers of γ -Cobalt hydroxide. **Journal of Physical Chemistry**, v. 34, p. 11468–11472, 2005.

NETTLESHIP, I. Applications of porous ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 122–124, p. 305–324, 1996.

NISHIKAWA, A. **Technology of monolithic refractories**. [S.l.]: Plibrico Japan, 1984.

NORTON, F. H. **Introdução à tecnologia cerâmica**. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.

NURSE, R. W.; WELCH, J. H.; MAJUMDAR, A. J. The $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ phase in the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ system. **Transactions and Journal of the British Ceramic Society**, v. 64, p. 323–332, 1965.

O'DRISCOLL, M. Alumina cements- lining up against steel & sewage. **Industrial Minerals**, n. 399, p. 35, 2000.

ORTEGA, F. S. et al. Propriedades mecânicas de espumas cerâmicas produzidas via “gelcasting”. **Cerâmica**, v. 49, n. 309, p. 1–5, jan./mar. 2003.

PENA, P.; DE AZA, A.H. Cemento de aluminatos cálcicos. Constitución, características y aplicaciones. In: BAUDIN, C. **Refractarios monolíticos**. [S.l.]: Sociedad Española de Ceramica y Vidrio, 1999. p. 85–106.

PARK, J.-G.; CORMACK, A. N. Potential models for multicomponent oxides: hexa-aluminates. **Philosophical Magazine Part B**, v. 73, n. 1, p. 21–31, Jan. 1996.

PARKER, K. M.; SHARP, J. H. Refractory calcium aluminate cements. **Transactions Journal Brazilian Ceramics Society**, v. 81, n. 2, p. 35, 1982.

REED, J. S. **Principles of ceramics processing**. 2nded. New York: Wiley, 1938.

RICHERSON, D. **Modern ceramic engineering: properties, processing, and use in design**. 3rded. New York: CRC Press, 2005.

ROLIN, M.; PHAM, H. T. Phase diagrams of mixtures not reacting with molybdenum. **Review of the International Hautes Temperatures Refractaires**, v. 2, p. 175–185, 1965.

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

SALOMÃO, R. **Nova rota de sínteses de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a partir de suspensões aquosas de óxido de magnésio (MgO) e hidróxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e sua utilização em cerâmicas porosas para isolamento térmico em alta temperatura**. São Carlos: EESC/USP, 2012.

SALVINI, V. R.; INNOCENTINI, M. D. M.; PANDOLFELLI, V. C. Correlação entre permeabilidade e resistência mecânica de filtros cerâmicos no sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$. **Cerâmica**, v. 46, n. 298, p. 97–103, jun. 2000.

SEPULVEDA, P. Gelcasting foams for porous ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 76, n. 10, p. 61–65, 1997.

SHAN, S.-Y. et al. Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 9, p. 2594–2596, Sept. 2005.

SHEPHERD, E. S.; RANKIN, G. S. The Binary systems of alumina with silica, lime, and magnesia; with optical study by Fred. Eugene Wright. **American Journal of Science**, n. 166, p. 293–333, 1909.

SILVA, A. **Estrutura e propriedades de materiais cerâmicos**. [S.l.:s.n.], 2008.

SIMONIN, F. et al. Thermomechanical behavior of high-alumina refractory castables with synthetic spinel additions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, p. 2481–2490, 2000.

SINGH, V. K.; MANDAL, U. K. Hydration and some other properties of CA, CA₂ and their mixes. **Transactions of the Indian Ceramic Society**, v. 43, n. 1, p. 15–18, 1984.

SOUZA, A. D. V. et al. 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, 2015a.

_____. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}(\text{OH})_3$ -Based castable porous structures. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1943–1954, 2015b.

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

UTSUNOMIYA, A. et al. Structure refinement of $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 75, p. 197–200, 1988.

VAN GARSEL, D. et al. New insulating raw material high temperature applications. In: INTERNATIONALEN FEUERFEST-KOLLOQUIUM IN AACHEN SONDERDRUCK AUS DEM HEFT ZUM, 42., 1998, Düsseldorf. **Verfahren...** Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmbH, 1998.

VÁZQUEZ, B. A. et al. Corrosion mechanism of polycrystalline corundum and calcium hexaluminate by calcium silicate slags. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, p. 1347–1360, 2009.

VILLAS BÔAS, R.; SALOMÃO, V. C. P. Cerâmicas porosas para aplicação em altas temperaturas. *Cerâmica*, v. 53, p. 361–367, 2007.

VIVALDINI, D. O. **Engenharia de microestrutura de cerâmicas porosas**. 2013. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.

WISNYI, L. G. **The High alumina phases in the system lime-alumina**. 1955. Thesis (PhD.) - Rutgers University, New Brunswick, 1955.

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

YI, S. et al. Novel calcium hexaluminate/spinel-alumina composites with graded microstructures and mechanical properties. **Scientific Reports**, v. 4, p. 4333, 2014.

YUAN, B. et al. Superelastic properties of porous TiNi shape memory alloys prepared by hot isostatic pressing. **Materials Science and Engineering: A**, v. 438, p. 657–660, 2006.

ZHANG, L. et al. Sacrificial template method for fabrication of submicrometer-sized YPO(4):Eu(3+) hierarchical hollow spheres. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 18, p. 3305–3309, 2010.

ZHU, S. et al. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding. **Materials Letters**, v. 59, n. 5, p. 595–597, Feb. 2005.