

## Produção *In Situ* de Hexaluminato de Cálcio Microporoso por Moldagem Direta

Vitoria M. Leite & Ivone R. Oliveira

O composto cerâmico hexaluminato de cálcio microporoso ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CA}_6$ ) destaca-se em aplicações como isolante térmico, revestimentos de fornos e caldeiras industriais, filtro de metais fundidos e gases, entre outros. O  $\text{CA}_6$  é produzido comercialmente pela rota  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$ , gerando emissão de gás  $\text{CO}_2$ . Diante disso, neste trabalho foi avaliado a produção de  $\text{CA}_6$  por rotas alternativas utilizando diferentes fontes de alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e cálcia ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  e  $\text{CaO}$ ) pela técnica de moldagem direta. As matérias-primas foram caracterizadas quanto à distribuição de tamanho de suas partículas, bem como as suspensões aquosas quanto ao tempo de pega, ou seja, tempo de trabalhabilidade até o endurecimento final (presa). Os produtos obtidos após sinterização a 1550 e 1600 °C foram caracterizados quanto a retração de diâmetro e espessura, fases cristalinas e microestrutura. Este trabalho mostrou que o  $\text{CA}_6$  pode ser produzido por meio da técnica de moldagem direta, usando as fontes alternativas propostas tanto para alumina quanto para cálcia. A  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou partículas menores quando comparada a alumina hidráulica, assim como o  $\text{CaCO}_3$  comparado ao  $\text{Ca(OH)}_2$  e, principalmente, ao  $\text{CaO}$ . O  $\text{CaO}$  foi a fonte de cálcia com maior efeito acelerador do tempo de pega, sendo intensificado nas suspensões de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . O produto produzido pela rota  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentou maior empacotamento em sua microestrutura com grãos com alta razão de aspecto, mais finos e longos quando comparado a produção por  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Palavras-chave:** *cerâmica porosa; hexaluminato de cálcio; moldagem direta.*

The microporous calcium hexaluminate ceramic compound ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{CA}_6$ ) excels in applications such as thermal insulation, industrial furnace and boiler coatings, molten metal, and gas filter, among others.  $\text{CA}_6$  is commercially produced by the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$  route generating  $\text{CO}_2$  gas emissions in the environment during the burning process. Therefore, this work evaluated the production of  $\text{CA}_6$  by alternative routes using different sources of alumina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  and  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) and calcium ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca(OH)}_2$  and  $\text{CaO}$ ) by the direct molding technique. The raw materials were characterized as size distribution of their particles, as well as suspensions as to the time of gripping, that is, the workability time until the final hardening (stuck). The products obtained after sintering at 1550 and 1600 °C were characterized for diameter and thickness shrinkage, crystalline phases, and microstructure. This work showed that  $\text{CA}_6$  can be produced through the direct molding technique, using the proposed alternative sources for both alumina and calcium.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  presented finer particles when compared to hydraulic alumina, as well as  $\text{CaCO}_3$  compared to  $\text{Ca(OH)}_2$  and especially to  $\text{CaO}$ .  $\text{CaO}$  was the calcium source with the greatest accelerating effect on setting time, being intensified in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  suspensions. The product produced by the  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  route showed greater packing in its microstructure with grains with a high aspect ratio, thinner and longer when compared to the production by  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

**Keywords:** *porous ceramic; calcium hexaluminate; direct casting.*

## Introdução

Normalmente em caldeiras, reatores e tanques, são utilizados como material isolante as fibras de cerâmica, compostas por eletrofusão da alumina e da sílica, com temperatura de cerca de 2000 °C, principalmente, devido à resistência a temperaturas de até 1380 °C, baixa condutividade térmica e excelente resistência à corrosão.<sup>1</sup> Porém, cerâmicas fibrosas refratárias possuem alto potencial carcinogênico e alergênico. Estudos têm sido realizados a fim de substituir as fibras para assim melhorar a proteção térmica e reduzir os riscos à saúde.<sup>2,3</sup>

Cerâmicas porosas formadas por óxidos refratários ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  e  $\text{ZrO}_2$ ) têm se mostrado promissoras para aplicação industrial, principalmente pelo fato de apresentarem inércia química, resistência a altas temperaturas e ao choque térmico, resistência à corrosão e boa resistência mecânica. Dos materiais cerâmicos porosos comumente utilizados, o composto cerâmico hexaluminato de cálcio microporoso ( $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{CA}_6$ ) se destaca por exibir as melhores propriedades térmicas entre as fases do sistema de aluminato de cálcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ ), que, além das propriedades citadas anteriormente, também possui a vantagem de ter um ponto de fusão acima de 1850 °C, alta pureza química, estabilidade em alta temperatura até 1500 °C, baixa condutividade térmica até 1500 °C e boa refratariedade.<sup>4,5</sup>

O  $\text{CA}_6$  comercial é produzido pela rota  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$  e pode ser conformado a partir de diversas técnicas de processamento, tais como: estado sólido entre matérias-primas compactadas (prensagem), por via úmida (moldagem direta), coprecipitação de sal solúvel e via sol-gel.<sup>6</sup> A técnica de moldagem direta tem sido um dos métodos de processamento mais estudados para a conformação de peças em formatos complexos ou de grande volume por se tratar de uma suspensão cerâmica (via úmida), além da vantagem de aplicação direta em locais de revestimentos (como caldeiras industriais, fornos, tanques e reatores), economia de energia e rapidez na instalação e aplicação.

Avaliar e adequar as técnicas de processamento do  $\text{CA}_6$  para cada processo industrial é essencial para se obter produtos com volumes e tamanho de poros ideais para cada aplicação, além de possuir resistência suficiente para sua conservação por muitos

anos. Tal porosidade é resultante da morfologia do produto que, por sua vez, é determinada pelo crescimento de seus grãos na estrutura cristalina, que pode variar de acordo com os precursores usados na reação e as condições do sistema (como distância média e contato entre partículas).<sup>5,7</sup>

Diferentes combinações entre alumina e fontes de cálcia originam o  $\text{CA}_6$  e as proporções dos precursores auxiliam na manutenção da porosidade do produto. No sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ , de acordo com o aumento gradativo da temperatura (principalmente entre 400 e 1300 °C), fases intermediárias são formadas até a obtenção do  $\text{CA}_6$ , sendo inicialmente  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ,  $\text{CA}$ ,  $\text{CA}_2$  e por fim  $\text{CA}_6$ .<sup>6</sup>

Aluminas calcinadas ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são geralmente usadas na síntese do  $\text{CA}_6$ , porém, a fase  $\alpha$  da adição de é incapaz de reagir com a água, necessitando um ligante para a consolidação da suspensão.<sup>2,8</sup> O cimento de aluminato de cálcio (CAC) se destaca como ligante em produções em larga escala, pois, apresenta alta resistência mecânica à verde. Por outro lado, o uso de  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  em reação com uma fonte de cálcia confere ao  $\text{CA}_6$  um caráter altamente refratário, já que seu sistema é unitário (composto somente por alumina), uma vez que  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  já atua como um ligante hidráulico.<sup>7,9-11</sup> Além do uso de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , depender de um ligante para consolidar-se também é combinada comercialmente com  $\text{CaCO}_3$  como fonte de cálcia principal para a produção do  $\text{CA}_6$ . O uso de  $\text{CaCO}_3$  gera emissão de gás  $\text{CO}_2$  no ambiente durante o processo da queima, gerando problemas ambientais.<sup>5,12</sup>

Ligantes inorgânicos hidráulicos ( $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) são materiais promissores para a consolidação da mistura de pós devido a sua reação direta com água durante a hidratação e conversão em cerâmica durante tratamento térmico. Sua capacidade ligante é devido a fácil reidratação da  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  quando em contato com a água, que durante a reação forma uma pequena camada de gel amorfo que se cristaliza, parcialmente em forma de baierita e boemita, e garante alta área superficial.<sup>2</sup>

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi avaliar a produção do  $\text{CA}_6$  pelo método da moldagem direta usando rotas alternativas ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$ ,  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  e  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) comparando com os materiais normalmente usados comercialmente ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$ ).

## Materiais e Métodos

As matérias-primas utilizadas neste trabalho foram: alumina calcinada ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , A1000SG, Almatiss, USA), alumina hidráulica ( $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Alphasbond 300, Almatiss, USA), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ , Vetec, Brasil), óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ , Vetec, Brasil) e hidróxido de cálcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ , Synth, Brasil). Estes materiais foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho de partículas (S3550, Microtrac). Outras características dos materiais utilizados, fornecidas pelos fabricantes, são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1.** Características das matérias-primas.

Matérias-primas	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Composição (%-p)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,9	10,8	$\text{Al}_2\text{O}_3(99,8)$ ; $\text{Na}_2\text{O}(0,08)$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3(0,02)$ ; $\text{SiO}_2(0,03)$ ; $\text{CaO}(0,02)$ ; $\text{MgO}(0,07)$
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$	3,2	107,9	$\text{Al}_2\text{O}_3(99,4)$ ; $\text{Na}_2\text{O}(0,5)$ ; $\text{Fe}_2\text{O}_3(0,02)$ ; $\text{SiO}_2(0,03)$ ; $\text{CaO}(0,02)$ ; $\text{MgO}(0,07)$
$\text{CaCO}_3$	2,7	5,6	$\text{CaCO}_3(99,0)$ ; $\text{Sr}(0,1)$ ; $\text{Na}(0,1)$ ; $\text{SO}_4(0,01)$ ; $\text{K}(0,01)$ ; $\text{Mg}(0,02)$ ; $\text{Fe}(0,003)$ ; $\text{NH}_4(0,003)$ ; $\text{Cl}(0,001)$ ; $\text{Ba}(0,005)$ ; $\text{F}(0,0015)$
$\text{CaO}$	3,3	1,3	$\text{CaO}(95,0)$ ; $\text{Fe}(0,1)$ ; $\text{Pb}(0,005)$ ; $\text{Cl}(0,05)$ ; $\text{SO}_4(0,5)$ ; 4% perda total por ignição e insolubilidade do processo
$\text{Ca(OH)}_2$	2,2	14,7	$\text{Ca(OH)}_2(95,0)$ ; $\text{CO}_3(3,0)$ ; $\text{Cl}(0,03)$ ; $\text{SO}_4(0,1)$ ; $\text{Fe}(0,05)$

As matérias-primas foram misturadas em proporções definidas pela estequiometria da reação, visando à produção isolada de hexaluminato de cálcio ( $\text{CaAl}_2\text{O}_9$ ,  $\text{CA}_6$ ):



As condições utilizadas no preparo das suspensões aquosas são apresentadas na Tabela 2. O ligante utilizado

foi o cimento de aluminato de cálcio (CAC, Secar 71, Kerneos). Os aditivos dispersantes usados foram poliglicol (Castament FS60, Basf e polimetacrilato de sódio (Darvan 7NS, Vanderbilt Minerals).

**Tabela 2.** Condições de preparação das suspensões aquosas.

Composições	Ligante (%-p)	Dispersante (%-p)	Teor de sólidos (%)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$	25	Poliglicol (0,16)	78
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	25	Polimetacrilato de sódio (2,0)	75,8
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$	25	Polimetacrilato de sódio (1,0)	74
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaCO}_3$	-	Poliglicol (1,4)	66
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$	-	Poliglicol (1,6)	57
$\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca(OH)}_2$	-	Poliglicol (2,8)	54

As suspensões foram caracterizadas quanto a trabalhabilidade. O ensaio consistiu em verter as suspensões em um porta amostras (180 mL) sobre uma placa de vidro e colocá-lo no suporte do equipamento de registro automático Vicat (Vicatron E044 – Solotest), mantendo-se sob a temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C.

A distância de penetração da agulha na amostra foi medida a cada 2 minutos, para um total de 90 medidas. Dessa forma foi determinado o tempo em que a distância de penetração diminuiu (trabalhabilidade) até o tempo em que a agulha não conseguiu mais penetrar na amostra (presa).

Em seguida, as suspensões foram preparadas e utilizadas na moldagem de amostras utilizando-se moldes cilíndricos de PVC (16 mm diâmetro x 18 mm ou 4 mm de altura) sobre uma mesa vibratória. Após a moldagem, os corpos de prova foram submetidos aos processos de cura (50 °C, 24 horas) em ambiente saturado, secagem (110 °C, 24 horas) e sinterização (1550 e 1600 °C, 5 °C/min, patamar 2 horas).

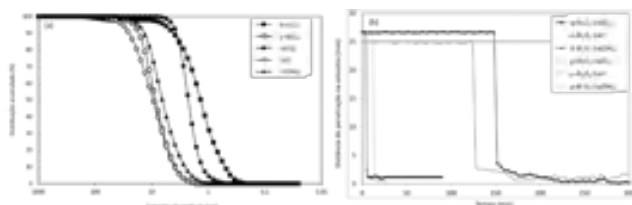
Os produtos obtidos após tratamento térmico a 1550 e 1600 °C foram caracterizados quanto à retração por medidas de diâmetro e espessura antes e após sinterização, fases

crystalinas usando um difratômetro XRD – 6000 (Shimadzu, radiação  $\text{CuK}\alpha = 1,54439 \text{ \AA}$ ) e microestrutura usando um microscópio eletrônico de varredura EVO MA10 (Zeiss).

## Resultados e Discussão

É de extrema importância conhecer as características das matérias-primas usadas na síntese do  $\text{CA}_6$ , uma vez que, tais características influenciam na resistência mecânica, porosidade, densidade, formação de fases e microestrutura do produto obtido. Os resultados obtidos para a caracterização das matérias-primas quanto à distribuição de tamanho de partículas são apresentados na Figura 1a.

A alumina calcinada ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) apresentou partículas mais finas ( $D_{50} = 1,4 \text{ }\mu\text{m}$ ) quando comparada a alumina hidráulica ( $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $D_{50} = 9,1 \text{ }\mu\text{m}$ ). Entre as fontes de cálcio usadas, o  $\text{CaCO}_3$  apresentou partículas menores ( $D_{50} = 2,1 \text{ }\mu\text{m}$ ), em forma de pequenos aglomerados, quando comparado ao  $\text{CaO}$  ( $D_{50} = 9,3 \text{ }\mu\text{m}$ ) e  $\text{Ca(OH)}_2$  com  $D_{50} = 6,5 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Figura 1.** (a) Distribuição de tamanho de partículas das matérias-primas e (b) Trabalhabilidade das suspensões aquosas usadas na moldagem direta das amostras de  $\text{CA}_6$ .

Durante o processamento é necessário evitar a formação de aglomerados entre as matérias-primas, pois, este fato pode afetar a microestrutura de diferentes formas. Assim, as suspensões aquosas foram preparadas com adição de aditivos dispersantes (Tabela 2).

Os grãos de  $\text{CA}_6$  começam a serem formados nas superfícies de contato entre  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A presença de aglomerados reduz as áreas de contato e conseqüentemente diminui o número de grãos formados por unidade de volume. Aglomeração também tende a produzir baixa densidade em corpos à verde, pois, se não houver espaços livres, o

crescimento dos grãos será impedido por outros grãos do mesmo material.

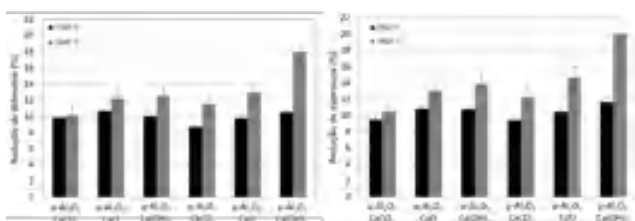
Por fim, pode também influenciar na velocidade da reação e no aparecimento de uma fase líquida transiente.<sup>5,13</sup> Por outro lado, quando as matérias-primas são bem dispersas,  $\text{CA}_6$  tem poros pequenos e seus grãos crescem rapidamente em uma direção delimitada por outros grãos, resultando em grãos com tamanhos menores e limites curvos.<sup>14</sup>

Os resultados das medidas de trabalhabilidade das suspensões aquosas das composições preparadas com os aditivos dispersantes e ligante (Tabela 2) usadas na moldagem das amostras em função do tempo são apresentados na Figura 1b.

Observa-se que na presença de  $\text{CaCO}_3$  ocorreu retardamento do tempo de pega usando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Já quando usado  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  o retardamento foi muito mais intenso e também na presença de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Por outro lado, composições  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  com  $\text{CaO}$  e  $\text{Ca(OH)}_2$  apresentaram um tempo de pega muito curto ( $< 20 \text{ min}$ ), o que dificultou a moldagem das amostras e poderá dificultar quando aplicado no revestimento de fornos para a produção de isolamento a base de  $\text{CA}_6$ .

Quando o  $\text{CaCO}_3$  é aquecido a temperatura entre  $700$  e  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , ele se decompõe em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Entretanto, o  $\text{CaO}$  ao entrar em contato com a água sofre dissociação dos íons em suspensão e em torno de seu grão forma-se uma solução supersaturada. Há nesse primeiro momento o aparecimento dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $(\text{OH})^-$ , iniciando a formação e cristalização do hidróxido de cálcio,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Trata-se de um processo que desenvolve gradualmente muito calor (processo exotérmico:  $272 \text{ kcal/kg cal}$ ), acelerando o processo de hidratação do ligante.<sup>15</sup> Portanto, o  $\text{CaO}$  é a fonte de cálcio com maior efeito acelerador do tempo de pega e este fator é intensificado nas suspensões de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido a presença do ligante, CAC ( $< 20 \text{ min}$ ).

As amostras cilíndricas produzidas por moldagem direta foram medidas, antes e após a sinterização a  $1550$  e  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ , obtendo-se as porcentagens de retrações de diâmetro e espessura (Figura 2).

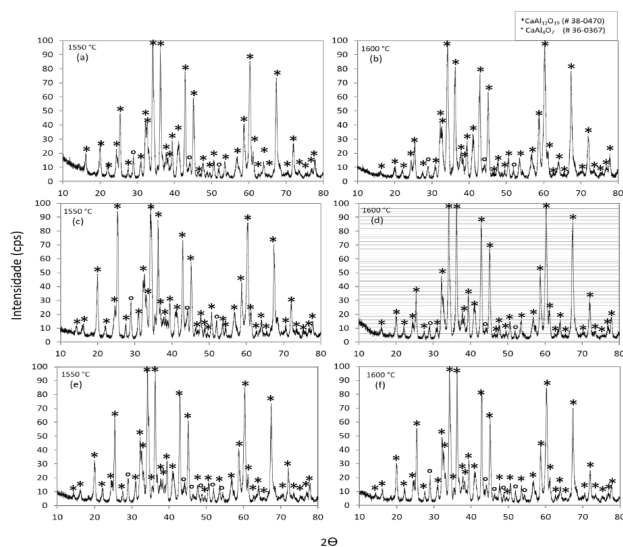


**Figura 2.** Porcentagem de retração de diâmetro e espessura para as composições de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  em diferentes temperaturas de sinterização.

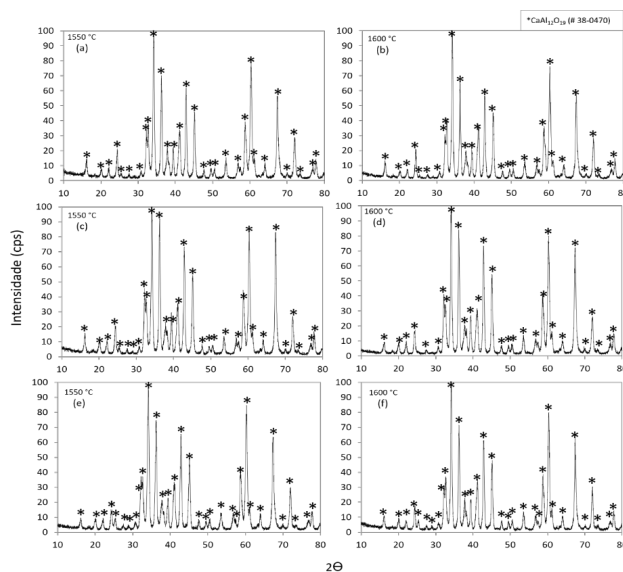
Observa-se que com o aumento da temperatura de queima ocorreu maior percentual de retração de diâmetro e espessura. No geral, as composições apresentaram percentual de retração próximo, com exceção da composição  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 1600 °C o qual apresentou o maior percentual de retração. As diferenças nos percentuais de retração das composições estão diretamente relacionadas com a sua microestrutura em três principais fatores: i) tamanho de partícula das matérias-primas; ii) rearranjo e crescimento dos grãos na estrutura cristalina e iii) volume e tamanho dos poros.<sup>5,13</sup>

Os resultados obtidos por Difração de Raios X para as amostras preparadas a partir de composições de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  após a sinterização a 1550 e 1600 °C são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente. Observa-se nos difratogramas das amostras  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a presença da fase  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  ( $\text{CA}_2$ ) além da fase desejada ( $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{CA}_6$ ) devido ser a principal fase presente no ligante usado (CAC). Dessa forma, pode-se concluir que ocorreu a conversão completa das fontes de alumina e cálcio em  $\text{CA}_6$  nwsas diferentes temperaturas de sinterização.

A caracterização quanto à microestrutura das amostras obtidas a partir de precursores  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  após a sinterização a 1550 e 1600 °C são apresentadas nas Figuras 5 e 6, respectivamente. Pode-se observar que os cristais de  $\text{CA}_6$  produzidos a partir de diferentes composições apresentaram diferentes morfologias. Cristais mais finos e longos foram obtidos a partir de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  e com contornos curvados e mais regulares foram obtidos a partir de  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

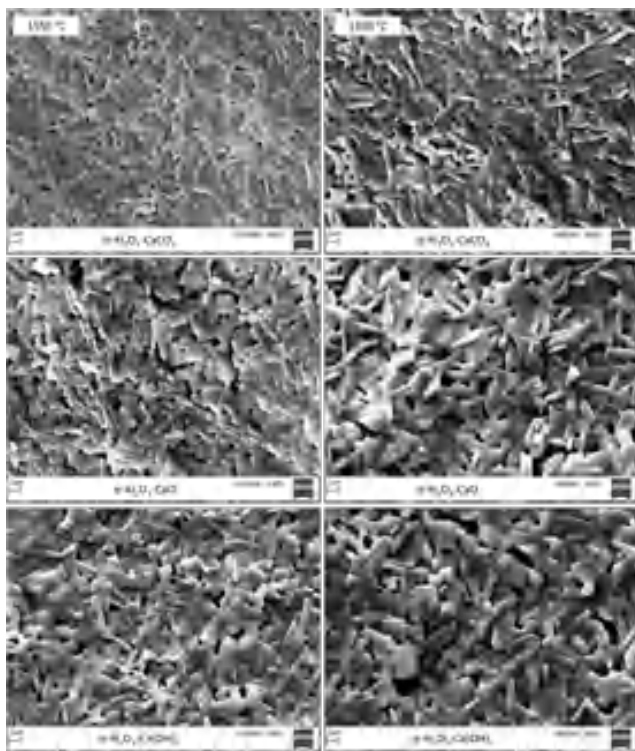


**Figura 3.** Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$  1550 °C, (b)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$  1600 °C, (c)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  1550 °C, (d)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  1600 °C, (e)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1550 °C e (f)  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1600 °C.



**Figura 4.** Difratogramas de raios X obtidos para as amostras preparadas a partir das composições: (a)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$  1550 °C, (b)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaCO}_3$  1600 °C, (c)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  1550 °C, (d)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  1600 °C, (e)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1550 °C e (f)  $\rho$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Ca}(\text{OH})_2$  1600 °C.

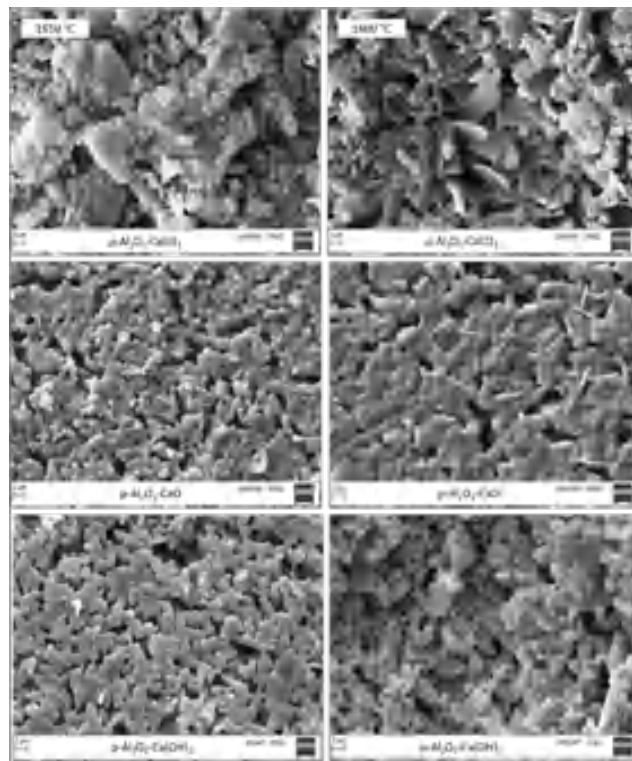
Como as fontes de alumina são os principais componentes das formulações, é razoável considerar que estes resultados podem ser atribuídos às diferenças físico-químicas entre elas. O desenvolvimento de grãos  $CA_6$  com morfologia diferente pode ser explicada em termos de mecanismos de reações diferentes, resultante de diferenças na reatividade dos pós. A formação do  $CA_6$  é uma reação baseada na difusão em estado sólido e durante os primeiros estágios de sinterização a densificação entre as partículas é prejudicada, pois, a reação ocorre principalmente nos pontos de contato entre as partículas e suas dimensões exercem um papel fundamental.<sup>16</sup>



**Figura 5.** Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de  $CA_6$  obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de  $\rho-Al_2O_3$  com diferentes fontes de cálcio ( $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ) sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

Quando partículas de alumina maiores (como  $\rho-Al_2O_3$ ) são rodeadas por partículas menores de cálcio, em temperaturas próximas a 1400 °C, a fase  $CA_6$  é,

preferencialmente, formada nos pontos de contato, gerando uma pequena porção de fase líquida. Com a continuação no processo de sinterização, este líquido dissolve mais alumina das partículas vizinhas precipitando outros compostos mais ricos em alumina,  $CA_2$  inicialmente e por fim  $CA_6$ . A microestrutura e, portanto, as propriedades do corpo cerâmico, podem ser controladas por meio da morfologia e distribuição de tamanho de partícula precursoras bem como pela sua dispersão no meio líquido.



**Figura 6.** Micrografias eletrônicas de varredura para as amostras de  $CA_6$  obtidas por meio de moldagem direta a partir das composições de  $\rho-Al_2O_3$  com diferentes fontes de cálcio ( $CaCO_3$ ,  $CaO$ ,  $Ca(OH)_2$ ) sinterizadas a 1550 °C e 1600 °C.

Assim, com a formação de fase líquida na região de contato entre  $\rho-Al_2O_3$  e as fontes de cálcio, os cristais formados tendem a serem mais espessos e regulares. Dessa forma, o maior número de contatos, forneceu a nucleação de um maior número de grãos  $CA_6$  resultando em um crescimento com menor razão de aspecto, com contornos

curvados e de maneira uniforme. Por outro lado, para o uso de partículas menores ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) houve um processo de difusão com baixa geração de fase líquida.

Devido a isso, a interdifusão atômica ocorreu, principalmente, em poucos planos de alta energia cristalográfica, gerando cristais mais assimétricos que cresceram até colidir uns com os outros, apresentando aglomeração durante o processamento e menor densidade. Assim, grãos de  $\text{CA}_6$  tiveram espaço suficiente para se desenvolverem com alta razão de aspecto, mais finos e longos, concordando com a literatura.<sup>16,17</sup>

## Conclusão

Este trabalho mostra que o hexaluminato de cálcio ( $\text{CA}_6$ ) pode ser produzido por meio da técnica de moldagem direta, usando fontes alternativas ( $\text{CaO}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) ao  $\text{CaCO}_3$ . A alumina calcinada ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) é composta por partículas menores quando comparada a alumina hidráulica e entre as fontes de cálcio usadas, o  $\text{CaCO}_3$  também apresenta partículas menores comparado ao  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e principalmente o  $\text{CaO}$ . Em relação a trabalhabilidade, o  $\text{CaO}$  é a fonte de cálcio com maior efeito acelerador do tempo de pega e este fator é intensificado nas suspensões de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido a presença do ligante (CAC).

As composições apresentam percentual de retração próximo, com exceção da composição  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$  a 1600 °C o qual apresenta o maior percentual de retração o que deve estar associado a maior porosidade.

Ocorre a conversão completa das fontes de alumina e cálcio usadas em  $\text{CA}_6$  nas diferentes temperaturas de sinterização com a presença da fase  $\text{CA}_2$  nas amostras  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido a presença do CAC.

A formação de fase líquida na região de contato entre  $\rho\text{-Al}_2\text{O}_3$  e as fontes de cálcio geram cristais mais espessos e regulares. Por outro lado, para o uso de partículas menores ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ocorre um processo de difusão com baixa geração de fase líquida gerando cristais mais assimétricos o que resulta em grãos de  $\text{CA}_6$  com alta razão de aspecto, mais finos e longos.

## AVISO DE DIREITOS AUTORAIS

Todos os resultados desse manuscrito foram previamente publicados na forma de Dissertação de Mestrado, intitulada Caracterização de Cerâmica Microporosa à base de Hexaluminato de Cálcio Produzido por Moldagem Direta, do Programa de Pós-Graduação em Processamento de Materiais, da Universidade do Vale do Paraíba em 2019.

## Referências

1. SOLA, A. V. H.; MOTA, C. M. M. Melhoria da eficiência energética em sistemas motrizes industriais. *Production*, v. 25, n. 3, pp. 498-509 (2015).
2. NAGAOKA, T. et al. Forming and sintering of porous calcium-hexaluminate ceramics with hydraulic alumina. *Journal Material Science*, v. 41, p. 7401-7405. (2006)
3. DOMINGUEZ, C. et al. Microstructure development in calcium hexaluminate. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, p. 381-387. (2001)
4. GARSEL, D. V. et al. New insulating raw material for high temperature applications. *International Colloquium On Refractories Aachen*, v. 41, p. 122 – 128. (1998)
5. OLIVEIRA, I. R. et al. Production of porous ceramic material using different sources of alumina and calcia. *Revista Matéria*, v. 20 n. 03, p. 739 – 746. (2015)
6. SALOMÃO, R. et al. Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reaction using  $\text{MgO}$  and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precursors. *International Ceramic*, v. 37, n. 8, p. 3063 – 3070. (2011)
7. AMTHAUER, K. et al. New european sinter aggregate with 96%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *International Colloquium On Refractories Aachen*, v. 54, p. 95 – 98. (2011)
8. BRAULIO, M. A. L. et al. Agentes ligantes e seus efeitos em concretos refratários alumina-magnésia. *Cerâmica*, v. 56, p. 325-330. (2010)
9. SALOMÃO, R.; FERNANDES, L.; SPERA, NATALIA C. M. Combined effects of  $\text{SiO}_2$  ratio and purity on physical properties and microstructure of in situ alumina-mullite ceramic. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, v. 00, p. 1-8. (2021)
10. SOUZA, A. D. V.; SOUSA, L. L.; FERNANDES, L., et al. Development of densification-resistant castable porous structures from in situ mullite. *J. Eur. Ceram. Society*, v. 35, p. 1943 (2015) DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.03.328
11. SALOMÃO, R.; FERREIRA, V. L.; COSTA, L. M. M.; OLIVEIRA, I. R. Effects of the initial  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  ratio on the microstructure

- development and mechanical properties of porous calcium hexaluminate. *Ceramics International*, v. 44, p. 2626-2631. (2017)
12. SALOMÃO, R. et al. Mechanism of pore generation in calcium hexaluminate ( $CA_6$ ) ceramics formed in situ from calcined alumina and calcium carbonate aggregates. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 36, p. 4225 – 4235. (2016)
  13. GUZMAN, I. Y. Certain principles of formation of porous ceramic structures, properties and applications (a Review). *Glass and Ceramics*, v. 60, n. 9 – 10, p. 280 – 283. (2003)
  14. SCHNABEL, M. et al., Advantages of calcium hexaluminate in a corrosive environment. *Refractories WorldForum*, v. 3, n. 4, p. 87-94. (2011)
  15. LORENZ, R. K.; BUHR, A.; RACHER, R. P. Industrial application experiences with microporous calcium hexaluminate insulating material SLA-92. *International Colloquium On Refractories*, v. 48, p. 66 – 70. (2005)
  16. AN, L.; CHAN, H. M.; SONI, K. K.; Control of calcium hexaluminate grain morphology in situ toughened ceramic composites. *Journal Material Science*, v. 31, p. 3223-3229. (1996)
  17. SALOMÃO, R. et al. Hydratable Alumina-Bonded Suspensions: Evolution of Microstructure and Physical Properties During First Heating. *Interceram Refractories Manual*, v. 66, p. 28-37. (2017)

---

## Vitoria M. C. Leite & Ivone R. Oliveira\*

Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais, Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Universidade do Vale do Paraíba, Av. Shishima Hifumi, 2911 - Urbanova, São José dos Campos - SP, 12244-000 Brasil.

\*E-mail: [ivonero@univap.br](mailto:ivonero@univap.br)