

FABRICAÇÃO DE MONÓLITOS DE Al_2O_3/MgO VIA FREEZE-CASTING COM DMSO COMO SOLVENTE

Tomé Seichi da Nóbrega Guenka

Alysson Martins Almeida Silva

Marcela Rodrigues Machado

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília (UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília-DF
e-mail: tomesseichi@gmail.com

Resumo: Buscando desenvolver cerâmicas de alta porosidade com novas morfologias, estudamos a utilização de Dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente para o processo de freeze-casting da mistura $\alpha-Al_2O_3$ (alumina)/MgO. O processo de freeze-casting é um método de fabricação de materiais porosos que utiliza a cristalização dos solventes da barbotina para a formação de canais interconectados entre o material sólido que, após liofilização e tratamento térmico, torna-se poroso. Pouco relatado na literatura como solvente, o DMSO apresenta cristais com geometria “honeycomb” em seu congelamento. A mistura $\alpha-Al_2O_3/MgO$ apresenta formação bem definida de fases após tratamento térmico, nominalmente fases espinélio ricas em $\alpha-Al_2O_3$ ou MgO a depender da composição da mistura inicial de pós. Sob congelamento unidirecional para formação de poros alinhados, foram confeccionados monólitos com diferentes temperaturas, enquanto mantendo uma relação constante dos pós cerâmicos utilizados. Após liofilização e sinterização das amostras, essas foram analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM) e difratometria de raio-x (XRD) para verificação da microestrutura da amostra e de sua composição de fases. As micrografias obtidas a partir dos monólitos fabricados mostraram bom alinhamento dos poros com geometria lamelar, enquanto os gráficos de difratometria mostraram formação da fase espinélio.

Palavras-chave: freeze-casting; spinel; DMSO

1. INTRODUÇÃO

Materiais cerâmicos possuem cada vez mais ampla gama de aplicações em engenharia devido a suas características inerentes (e.g. alta dureza e resistência a choque térmico) e versatilidade de propriedades específicas às suas diferentes classes, como a piezoeletricidade. Uma possível categorização é o grupo de cerâmicas porosas: com diversos métodos de fabricação disponíveis e aplicações como membranas de filtração e absorção acústica, a pesquisa dessa classe é crescente e a customização da morfologia da porosidade associada à personalização de propriedades mecânicas, químicas e estruturais é de grande interesse da indústria.

Um dos principais métodos para a produção das cerâmicas porosas é o processo de *freeze-casting* (Chen et al., 2021). O método é amplamente estudado para diversas classes de materiais (Scotti & Dunand, 2018) e sua aplicação em materiais cerâmicos foi tema de diversos estudos em aplicações como estruturas bio-ativas (Qin, 2021), absorvedores para dessalinização da água (Yin, 2022) e até transdutores elétricos (Rymansaib, 2022). Essa rota, no contexto de materiais cerâmicos, consiste na produção de suspensões de pós cerâmicos (barbotina) em solventes diversos, congelamento de tal suspensão, liofilização do solvente congelado e posterior sinterização do corpo verde obtido. O principal mecanismo por trás da obtenção de estruturas porosas é a formação de cristais resultantes da transição de fase do solvente durante a etapa de congelamento e a decorrente rejeição de partículas sólidas do solvente, promovendo a concentração de material sólido entre as dendritas formadas (Dewille, 2008). O método pode, portanto, ser considerado um método de molde sacrificial (Chen et al., 2021) uma vez que os cristais formados pela solidificação do solvente tornam-se o molde para o material sólido.

Assim, as características finais de estrutura porosa estão diretamente relacionadas às características dos cristais formados. Já se demonstrou a relação direta entre a proporção de solvente para material cerâmico durante a produção da suspensão e a porosidade final obtida das amostras (Araújo et al., 2018; Shaga et al., 2016; Besser et al., 2016). A direcionalidade dos poros é dependente também da direção do gradiente de temperatura, podendo obter morfologias por exemplo unidirecionais (Zhang et al., 2010), radiais (Su et al., 2019) ou difusas (Araújo et al., 2018). A dimensão dos poros é dependente tanto da proporção de solvente para sólido quanto da temperatura de congelamento (Araújo et al., 2018), uma vez que o volume de cristais formados é visivelmente dependente da quantidade de solvente inicialmente presente na suspensão, e o gradiente de temperatura determina a intensidade do processo de nucleação de sólido.

Finalmente, uma das propriedades da estrutura porosa formada passível de controle na etapa de congelamento é o formato dos poros. Diversos solventes já foram utilizados para aplicações de *freeze-casting*, como água, canfeno e Tert-Butyl-Alcool (TBA). Tais solventes possuem diferentes geometrias de cristal e direções preferenciais de

congelamento (Deville, 2008), obtendo diferentes geometrias de poro, como lamelar (Deville; Saiz; Tomsia, 2007) e dendrítica (Zhang et al., 2015). Geometrias “honeycomb” foram obtidas em estudos de utilização de Dimetil Sulfóxido (DMSO) para fabricação de monólitos poliméricos via *freeze-casting* (Chu et al., 2015). Não há relatos, entretanto, do uso de tal solvente para aplicações em cerâmicas. O objetivo do presente trabalho é avaliar os resultados obtidos com o uso de DMSO como solvente para a fabricação de amostras de cerâmicas.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os pós cerâmicos utilizados foram a alumina CT3000SG α -Al₂O₃ (99.8 wt %, Almatris Brazil) e MgO (Sigma 342793, 99 % trace metals basis, -325 mesh). DMSO (Dinamica, PA ACS, $\geq 99,9$ %) foi usado como solvente e ácido cítrico (Sigma 251275, ACS reagent, $\geq 99,5$ %) foi usado como dispersante.

As suspensões foram produzidas inicialmente dispersando o ácido cítrico e posteriormente a alumina na quantidade determinada de solvente usando agitação magnética. Após verificação visual da dispersão da alumina, adicionou-se o óxido de magnésio cuidadosamente. A suspensão foi misturada por agitação magnética durante pelo menos 30 minutos. Então, coloca-se o recipiente com a suspensão dentro de banho ultrassônico por 15 minutos para dissolver eventuais aglomerados de material sólido formados durante a adição e mistura. A suspensão era então vertida em moldes de PTFE (teflon) cilíndricos apoiados sobre um sorvedouro de calor produzido em cobre e mantido a temperatura constante controlada eletronicamente. Após verificação visual da solidificação da amostra, essas eram demoldadas e posicionadas dentro da liofilizadora. A liofilização foi conduzida à -110 °C durante 24 horas. As amostras foram então sinterizadas em ar à 1300 °C durante 2 horas, com taxa de aquecimento de 3,5 °C/min.

Imagens da microestrutura foram obtidas usando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (FEI Quanta 450), as fases obtidas foram avaliadas usando Difractometria de Raio-X (DRX) (Shimadzu XRD-6000) e a porosidade foi verificada usando princípio de Arquimedes. Adicionalmente, para uso do MEV, as amostras foram todas metalizadas com carbono via sputtering.

2.1. Método de Arquimedes

O método de Arquimedes é uma forma simples de avaliação das porosidades abertas, fechadas e totais de amostras porosas de materiais com rigidez elevada. Três medidas de massa são necessárias: da amostra seca, da amostra imersa em água deionizada e da amostra umida (saturada). Assumindo que a massa de ar dentro dos poros fechados é desprezível, é possível obter as porosidades aberta ϕ_{abt} e fechada ϕ_{fec} através das Eqs. (1), (2):

$$\phi_{abt} = \frac{m_u - m_s}{m_u - m_i}; \quad (1)$$

$$\phi_{fec} = \frac{\rho_{sol}(m_s - m_i) - \rho_{H_2O}m_s}{m_u - m_s}, \quad (2)$$

em que ρ_{sol} é a densidade do material sólido constituinte do esqueleto da estrutura, ρ_{H_2O} a densidade da água, m_s a massa da amostra seca, m_u a massa da amostra saturada, m_i a massa da amostra imersa em água.

3. Resultados e discussões

Os parâmetros utilizados para a fabricação de amostras são apresentados na Tab.1. Nota-se que três temperaturas de congelamento foram utilizadas para verificar também potenciais influências dessa variação sobre a microestrutura das amostras produzidas.

Tabela 1. Parâmetros de fabricação

Proporção de sólidos (massa)	72 wt% Al ₂ O ₃ /28 wt% MgO
Proporção solvente/sólido (volume)	80 vol% líquido/ 20 vol% sólido
Temperaturas de congelamento	-170 °C, -150 °C, -130 °C

As porosidades avaliadas por método de Arquimedes são mostradas na Fig. 1. Nota-se que a temperatura de congelamento aparenta ter pouca influência sobre o valor obtido das porosidades. Tal comportamento é alinhado com a influência esperada da variação de temperatura de congelamento: na literatura, o parâmetro que demonstra maior influência sobre a porosidade obtida é proporção de sólido para solvente durante a preparação da suspensão, enquanto a

temperatura/velocidade de congelamento é majoritariamente influente sobre as dimensões dos poros (Li; Lu; Walz, 2012). Nota-se, entretanto, outro comportamento interessante relacionado a variação da porosidade fechada: o aumento da porosidade fechada acompanhando o decréscimo de temperatura de congelamento. Há poucos estudos sobre a proporção de porosidade aberta e fechada e sua relação com parâmetros de fabricação do processo de freeze-casting, entretanto este comportamento parece é alinhado com aquele descrito em outros estudos (Araújo et al., 2018).

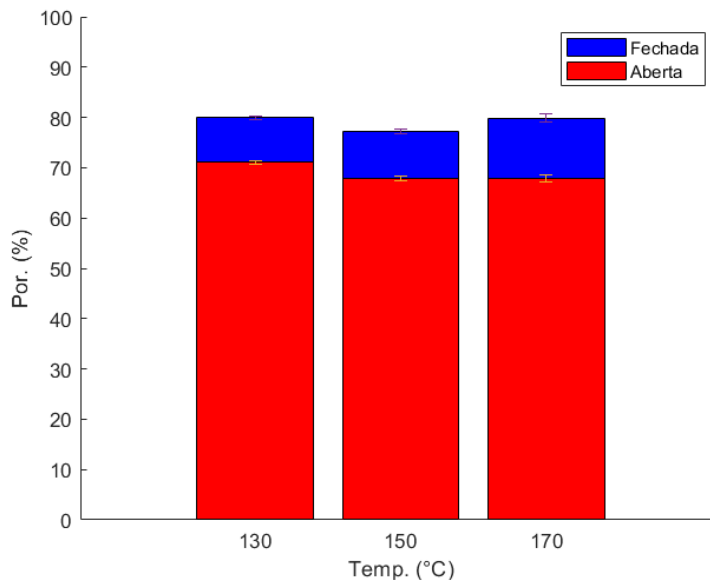


Figura 1: porosidades das amostras finais obtidas por método de Arquimedes

A Figura 2 mostra o difratograma da amostra final obtida e também dos pós cerâmicos usados para sua fabricação para fins de comparação. Nota-se que a proporção estequiométrica em massa para formação da fase espinélio 71,67 wt% Al_2O_3 and 28,33 wt% MgO (relação de 1 mol Al_2O_3 para 1 mol MgO) (Braulio et al, 2011), portanto a expectativa era de uma composição quase completa de fase espinélio. Refinamento Rietveld foi aplicado para analisar a proporção de fases presentes na amostra final. Utilizou-se o software MAUD (Luterotti et al., 1997) para tal. A proporção final de fases encontrada é dada na Tab. 2. É perceptível um rendimento satisfatório do processo, obtendo uma alta proporção da fase espinélio. Comparativamente, Araújo et al. (2018) obteve, para uma proporção de pós cerâmicos semelhante (70 wt% Al_2O_3 / 30 wt% MgO) à utilizada no presente trabalho, obteve uma composição com >80 wt% MgAl_2O_4 . Todavia, nota-se que o rendimento não foi perfeito, e há algumas possíveis causas para tal resultado. Além da proporção não perfeitamente estequiométrica, há outros fatores que devem ser analisados e que podem impedir um rendimento maior, como mistura imperfeita de componentes durante a preparação da suspensão e decantação de parte das cerâmicas antes do preenchimento do molde com a suspensão. É também importante frisar que para a produção de cerâmicas de fase pura espinélio para outras aplicações, há rotas mais econômicas e melhor estabelecidas, como a apresentada por Domanski et al. (2005), porém que obtém cerâmicas com propriedades microestruturais diferentes das apresentadas.

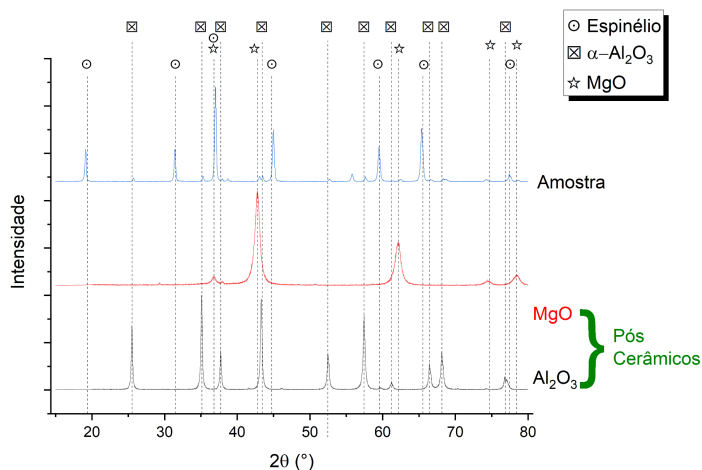


Figura 2: Difratomia de raio-x dos pós cerâmicos utilizados e da amostra final.

Tabela 2. Fases obtidas analisadas com refinamento Rietveld.

Fase	Proporção em massa (wt%)
α -Al ₂ O ₃	7.16 +- 0.0
MgO	2.39 +- 0.09
MgAl ₂ O ₄	90.45 +- 3.21

Para análise das estruturas formadas pelos cristais de solvente solidificado, utilizou-se MEV, tanto para a seção transversal ao canais formados da amostra, visível na Fig. 3, quanto para a seção paralela aos canais, visível na Fig. 4. As imagens mostradas na Fig. 3 foram obtidas a partir da superfície superior (mais afastada da placa gelada) das amostras, enquanto a Fig. 4 foi obtida da seção central de uma amostra clivada na direção do congelamento. É visível nas Figs. 3(a), 3(b) e 3(c) que a estrutura obtida é lamelar. Ainda assim é interessante notar que essas lamelas são compostas por estruturas que se aproximam da estrutura honeycomb encontrada por Chu et al. (2015). Nota-se que os métodos utilizados, mesmo que aproveitando do mesmo princípio que dita o funcionamento do método de *freeze-casting*, pelo presente estudo e o de Chu et al. (2015) se diferenciam na fase líquida do processo: o estudo citado produz uma solução, enquanto o presente produz uma suspensão. Portanto, para cada estudo, os diferentes aditivos utilizados associados com os mecanismos contrastantes de expulsão dos materiais estruturais (polímeros dissolvidos e cerâmicas suspensas) da frente de congelamento, resultam em uma dinâmica de cristalização diferente reportada em cada estudo, e consequentemente em uma estrutura de poro diferente. Adicionalmente, as diferenças não podem estar associadas às temperaturas de congelamento, dado que as temperaturas lá utilizadas estão na mesma faixas das utilizadas no presente trabalho.

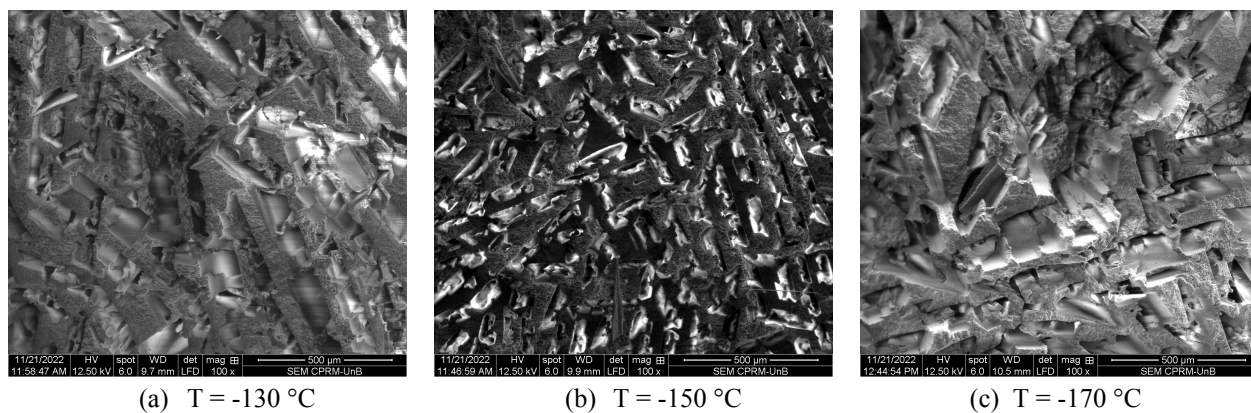


Figura 3: Micrografia da seção paralela ao sentido de congelamento para diferentes amostras.

Já a Fig. 4 mostra o alinhamento dos poros no sentido do congelamento e também sua estrutura lamelar. Este alinhamento é decorrente da forma como o congelamento foi conduzido, isto é, o gradiente de temperatura unidirecional promoveu a formação de cristais alinhados. Adicionalmente, dois fenômenos interessantes descritos na literatura são aqui visíveis: a formação de “pontes” entre as lamelas e a inclinação dos canais porosos formados em relação a direção de congelamento. Ambos são relatados por Deville; Saiz; Tomsia (2007). A inclinação (“*tilting*”) da direção dos poros formados notável na Fig. 4 pode ser resultado de velocidades da frente de congelamento elevadas, normalmente resultantes de uma temperatura de congelamento muito baixa. Também associado a velocidades de congelamento muito elevadas é o surgimento de pontes entre lamelas. As chamadas pontes podem ser resultantes do “engolimento” de partículas sólidas pela frente de congelamento que podem ocorrer devido as forças presentes na interface entre os crescentes cristais que surgem durante a solidificação e a suspensão ainda líquida. Tal engolimento é associado a uma velocidade crítica “ v_{cr} ” de propagação da frente de congelamento, acima da qual partículas são absorvidas pela frente de congelamento, podendo formar as pontes (Deville; Saiz; Tomsia, 2007).

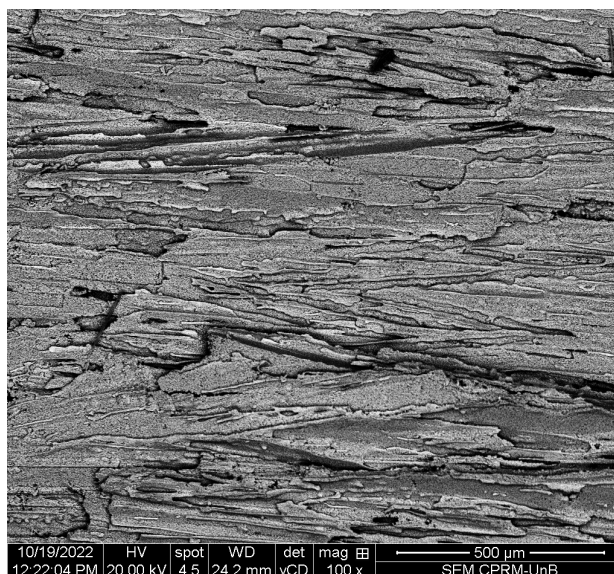


Figura 4: Micrografia da seção perpendicular da amostra feita a temperatura $T = -150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Portanto, a partir das imagens obtidas, é possível inferir que as velocidades de congelamento decorrentes das baixas temperaturas de congelamento incorreram em fenômenos associados a frente de congelamento que afetam a estrutura porosa final obtida, informações fundamentais para futuro uso da técnica com os presentes componentes.

Outro fator passível de análise a partir das imagens obtidas usando MEV é a variação de dimensão de poro. A dimensão média de poro já foi associada a dois parâmetros principais na literatura: proporção de sólido para líquido na suspensão e a velocidade de congelamento (Deville, 2008). Dado que a proporção foi mantida para todas as amostras, era esperado uma relação entre a dimensão dos poros e a temperatura de congelamento. As imagens obtidas, entretanto, não foram suficientes para estabelecer uma relação clara entre o parâmetro e a característica da amostra final, uma vez que as dimensões verificadas foram próximas para todas as amostras. Para tal estudo, análises com porosimetria de mercúrio e micro tomografia computadorizada (micro-CT) hão de ser realizados no futuro.

4. CONCLUSÃO

Foi realizada a caracterização de amostras cerâmicas fabricadas via freeze-casting unidirecional utilizando DMSO como solvente, solvente pouco coberto pela literatura quando associado a este processo. Amostras foram fabricadas usando diferentes temperaturas de congelamento e apresentaram níveis elevados de porosidade aberta (interconectada), acompanhadas de uma possível relação entre temperatura de congelamento e porosidade aberta. Além disso, as amostras, confeccionadas a partir de Al_2O_3 e MgO apresentaram rendimento de 90 % de composição em massa de fase espinélio. Finalmente, alinhamento de poros foi observado, confirmando o efeito desejado da orientação de congelamento.

5. REFERÊNCIAS

- Araújo, G. T., Brito, T. S., Souza, D. F., Silva, A. M. A., Nunes, E. H. M., & Houmard, M., 2018. Preparation of Al_2O_3 and MgAl_2O_4 -based samples with tailored macroporous structures. *Ceramics International*, Vol. 44, p. 580–587.
- Besser, B., Tajiri, H. A., Mikolajczyk, G., Möllmer, J., Schumacher, T. C., Odenbach, S., Rezwani, K., 2016. Hierarchical porous zeolite structures for pressure swing adsorption applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 8, p. 3277–3286.
- Braulio, M. A. L., Rigaud, M., Buhr, A., Parr, C., & Pandolfelli, V. C., 2011. Spinel-containing alumina-based refractory castables. *Ceramics International*, Vol. 37, p. 1705–1724.
- Chen, Y., Wang, N., Ola, O., Xia, Y., & Zhu, Y., 2021. Porous ceramics: Light in weight but heavy in energy and environment technologies. *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 143, p. 100589.
- Chu, Y., Lu, Z., Li, J., Zhu, Y., Zhang, S., & Chen, J., 2015. Preparation of poly (L-lactic acid) with aligned structures by unidirectional freezing. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 26, p. 606–612.
- Deville, S., Saiz, E., & Tomsia, A. P., 2007. Ice-templated porous alumina structures. *Acta Materialia*, Vol. 55, p. 1965–1974.
- Deville, S., 2008. Freeze-Casting of Porous Ceramics: A Review of Current Achievements and Issues. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, Issue 3, p. 155–169.

- Domanski, D., Urretavizcaya, G., Castro, F. J., & Gennari, F. C., 2005. Mechanochemical Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Powder at Room Temperature. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 87, Issue 11, p. 2020–2024.
- Li, W. L., Lu, K., & Walz, J. Y., 2012. Freeze casting of porous materials: Review of critical factors in microstructure evolution. *International Materials Reviews*, Vol. 57, p. 37–60.
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, H.-R., Schultz, A. S., & Richardson, J. W., 1997. Combined texture and structure analysis of deformed limestone from time-of-flight neutron diffraction spectra. *Journal of Applied Physics*, Vol. 81(2), p. 594–600.
- Qin, K., Parisi, C., & Fernandes, F. M. (1 2021). Recent advances in ice templating: From biomimetic composites to cell culture scaffolds and tissue engineering. *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 9, p. 889–907.
- Rymansaib, Z., Kurt, P., Zhang, Y., Roscow, J. I., Bowen, C. R., & Hunter, A. J., 2022. Ultrasonic Transducers Made from Freeze-Cast Porous Piezoceramics. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, Vol. 69, p. 1100–1111.
- Scotti, K. L., & Dunand, D. C., 2018. Freeze casting – A review of processing, microstructure and properties via the open data repository, Freezecasting.net. *Progress in Materials Science*, Vol. 94, p. 243–305.
- Shaga, A., Shen, P., Guo, R. F., & Jiang, Q. C., 2016. Effects of oxide addition on the microstructure and mechanical properties of lamellar SiC scaffolds and Al-Si-Mg/SiC composites prepared by freeze casting and pressureless infiltration. *Ceramics International*, Vol. 42, p. 9653–9659.
- Su, F. Y., Mok, J. R., & McKittrick, J., 2019. Radial-concentric freeze casting inspired by porcupine fish spines. *Ceramics*, Vol. 2, 161–179.
- Yin, J., Tang, L., Gao, Y., Fang, Z., Lu, C., & Xu, Z., 2022. Selective ceramic absorber with vertical pore structure for efficient solar evaporation. *Separation and Purification Technology*, Vol. 292, p. 121009.
- Zhang, H. X., Zhao, C. Z., & Hong, C. Q., 2015. Aligned and porous alumina ceramics prepared by camphene-based freeze-casting route: Microstructure and properties. *Materials Research Innovations*, Vol. 19, p. 34–38.
- Zhang, Y., Hu, L., Han, J., & Jiang, Z., 2010. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol for porous ceramics. *Ceramics International*, Vol. 36, p. 617–621.

5. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores é são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.

FABRICATION OF $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ MONOLITHS VIA FREEZE-CASTING ROUTE USING DMSO AS SOLVENT

Tomé Seichi da Nóbrega Guenka

Alysson Martins Almeida Silva

Marcela Rodrigues Machado

Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília (UnB), Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília-DF

e-mail: tomesseichi@gmail.com

Abstract. *Aiming at the development of highly porous ceramics with different pore morphologies, we studied the utilization of Dimethyl Sulfoxide (DMSO) as solvent for the freeze-casting process applied to the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (alumina)/MgO mixture. The freeze-casting process is a porous material fabrication method that uses solvent crystal formation during solidification to, after freeze-drying and sintering, form interconnected pores in the final porous material. With few reports in the literature, the use of DMSO as solvent for this process has been shown to produce honeycomb structures in its freezing. The $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ mixture presents well-defined phase formation after thermal treatment, namely spinel-rich phases of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ and MgO, depending on the initial starting powder proportion. Under unidirectional freezing, ceramic monoliths were manufactured using different freezing temperatures. The final samples were analyzed using Scanning Electron Microscopy (SEM) and x-ray diffraction (XRD) to verify the obtained microstructure and its phase composition. The SEM images show good pore alignment with lamellar pore shape, besides high spinel phase yield.*

Keywords: freeze-casting; spinel; DMSO

RESPONSIBILITY NOTICE

The authors are the only responsible for the printed material included in this paper.