

# **PROJETO DE GRADUAÇÃO**

## Caracterização de suportes cerâmicos de MgOdopados com $Fe_2O_3$ produzidos pelo método de *freeze casting*

Por,

## Leonardo Ancrin de Oliveira

Brasília, 5 de dezembro de 2019

# **UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

FACULDADE DE TECNOLOGIA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA Faculdade de Tecnologia Departamento de Engenharia Mecânica

# PROJETO DE GRADUAÇÃO

## Caracterização de suportes cerâmicos de MgOdopados com $Fe_2O_3$ produzidos pelo método de *freeze casting*

## Por,

## Leonardo Ancrin de Oliveira

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico

### Banca Examinadora

Prof. Alysson Martins Almeida Silva, Dr. UnB/ENM \_\_\_\_\_

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr. UnB/ENM

Lais Soares Vieira, UnB/ENM

Brasília 5 de dezembro de 2019

# Agradecimentos

#### Agradeço

Primeiramente a minha família e amigos próximos, pelos suporte e apoio durante minha vida e, principalmente, a minha mãe, pelos sacrifícios realizados para garantir que tivesse a melhor educação possível.

Ao professor Alysson, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa. Em princípio não possuía interesse na área acadêmica, mas ter essa experiência com um trabalho experimental mudou minha visão e perspectivas para o futuro.

Aos meus colegas de laboratório Lucas, colega de graduação, pela convivência, conversas e discussões que foram importantes durante a produção deste trabalho, e a Lais, aluna de mestrado, cujo suporte e ajuda durante todo a execução do trabalho foram essenciais para a finalização do mesmo.

Ao Piratas do Cerrado, equipe de competição BAJA SAE do departamento de engenharia mecânica da UnB, por ter despertado em mim o prazer e a paixão na engenharia mecânica no momento em que há maior desistência do curso. Agradeço também à equipe pelos amigos e momentos vividos que guardo com muito carinho.

À TECMEC, empresa júnior de engenharia mecânica do departamento de engenharia mecânica da UnB, pelos momentos vividos durante a reta final da minha graduação, onde pude conhecer pessoas e vivenciar novas experiências que trouxeram grande crescimento pessoal e profissional.

A todos os colegas de graduação que conheci, que permitiram que conseguisse chegar onde estou.

Por fim agradeço ao Abraão, Antônio, Bruno, Márcio, João Henrique, João Pedro, Lucas, Rodrigo e Victor pela amizade adquirida nesses seis anos de graduação, pois suas presença e ajuda foram essenciais para tornar esse período menos desgastante e difícil.

# Resumo

O freeze casting é uma técnica promissora que permite a produção de materiais diversos com um alto controle da sua micro e nanoestrutura. Apesar de promissora, muito do que se conhece hoje vem do uso de óxido de alumina, abrindo espaço para estudos com outros materiais. O óxido de magnésio (MgO) é um material compatível com aplicações médicas, mas sua baixa resistência mecânica é um impeditivo para sua utilização. Assim, o objetivo deste trabalho é produzir amostras cerâmicas de óxido de magnésio dopadas com óxido de ferro  $(Fe_2O_3)$  (10% em massa de MgO), com uso de canfeno e pela técnica de freeze casting directional, sendo sinterizadas a  $1100^{\circ}C$  e a  $1500^{\circ}C$ , para verificar alterações em sua microestrutura e características devido presença de óxido de ferro. Foram feitas análises de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosidade e densificação. Após analisadas identificou-se uma densificação de 90% para sinterização a 1500°C e 80% para sinterização a 1100°C, porosidades acima de 40% para sinterização a  $1500^{\circ}C$  e acima de 70% para sinterização a  $1100^{\circ}C$  e formação de fases magnesiowüstita e magnesioferrita. Dos resultados obtidos conclui-se que o aumento da temperatura junto da presença de óxido de ferro aumentou a densificação e diminuiu a porosidade, que para temperaturas diferentes mecanismos diferentes de sinterização atuam de forma predominante devido as diferentes fases formadas, e indícios de problemas de solubilidade do MgO durante a formação das novas fases.

**Palavras-chaves**: *freeze casting* directional. mgo. fe2o3. porosidade. microestrutura. drx. mev

# Abstract

Freeze casting is a promising technique that allows the production of various materials with high control of their microstructure and nanostructure. Although promising, much of what is known today comes from the use of alumina oxide, making room for studies with other materials. Magnesium oxide (MqO) is a material compatible with medical applications, but its low mechanical strength is an impediment to its use. Thus, the objective of this work is to produce iron oxide-doped  $(Fe_2O_3)$  magnesium oxide ceramic samples (10 wt% MqO) using camphene and the directional freeze casting technique, which are sintered to 1100 °C and 1500°C to verify changes in its microstructure and characteristics due to the presence of iron oxide. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, porosity and densification analyzes were performed. After analysis, a densification of 90%was identified for sintering at  $1500^{\circ}C$  and 80% for sintering at  $1100^{\circ}C$ , porosities above 40% for sintering at 1500 °C and above 70% for sintering at 1100°C and formation of magnesiowüstita and magnesioferrita phases. From the obtained results it can be concluded that the increase of the temperature with the presence of iron oxide increased the densification and decreased the porosity, that for different temperatures different sintering mechanisms act predominantly due to the different phases formed, and indications of solubility problems of MqO during the formation of the new phases.

**Key-words**: *freeze casting.* fe2o3. mgo. porosity. microstructure. XRD analysis. SEM analysis.

# Lista de Figuras

Figura 1 $$ –	Estrutura honeycomb. Fonte:(CHU et al., 2015)	4
Figura 2 $\ -$	Passos da técnica de freeze-casting: (a) Preparação da solução, (b) soli-	
	dificação da solução, (c) sublimação e (d) sinterização. Fonte: Adaptado	
	de (DEVILLE, 2008)	4
Figura 3 $-$	Diferença entre solidificação (a) multidirecional (homogênea) e (b) di-	
	recional. Fonte: (TANG et al., 2014).	6
Figura 4 $-$	Mudança da interface planar para não-planar: Em $(\mathbf{a})$ mudança da in-	
	terface, (b) instabilidade de Mullins-Sekerka e (c) reversão do gradiente	
	térmico Fonte: Adaptado de (DEVILLE, 2008)	9
Figura 5 $$ –	Break-through: Em (a, b) início e crescimento do fronte, (c) aprisiona-	
	mento das partículas pela fase sólida e $(\mathbf{d})$ mecanismo de break-through	
	em detalhe. Fonte: Adaptado de (DEVILLE, 2008)	10
Figura 6 $$ –	Influência do tamanho das partículas na porosidade. Fonte: Adaptado	
	de (DEVILLE, 2008)	11
Figura 7 $$ –	Zonas de estabilidade e instabilidade para diferentes tamanhos de par-	
	tícula e velocidades do fronte de solidificação. O eixo x apresenta o ta-	
	manho das partículas e o eixo y a velocidade da interface $S/L$ . Fonte:	
	Adaptado de (DEVILLE et al., 2009)	11
Figura 8 $\ -$	Tipos de sinterização. Em (a) sinterização com fase líquida e em (b)	
	sinterização em estado sólido. Fonte: (BARSOUM; BARSOUM, 2002)	13
Figura 9 $\ -$	Etapas da sinterização. Em (a) começo da primeira etapa, (b) finaliza-	
	ção da primeira etapa, (c) etapa intermediária e (d) etapa final. Fonte:	
	Adaptado de (BARSOUM; BARSOUM, 2002).	14
Figura 10 –	Mecanismos de sinterização. Em (a) sinterização por densificação e	
	em (b) sinterização por <i>coarsening</i> . Fonte: Adaptado de (BARSOUM;	
	BARSOUM, 2002)	15
Figura 11 –	Ângulo de equilíbrio diédrico. Em (a) ângulo de equilíbrio diédrico entre	
	fronteira de grãos e a interface sólido/vapor e (b) ângulo de equilíbrio	
	diédrico entre fronteira de grãos e a fase líquida. Fonte: Adaptado de	
	(BARSOUM; BARSOUM, 2002)	15

Figura 12 –	Influência das diferentes energias com o crescimento do raio. Fonte: Adaptado do(CALLISTER: RETHWISCH et al. 2007)	17
<b>D</b> :	Deie erftige Forter Adorte de de (CALLISTED, DETHWISCH et al.	11
Figura 15 –	Raio critico. Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH et al.,	10
<b>D</b> . 14		18
Figura 14 –	Energias de ativação para diferentes temperaturas. Fonte: Adaptado de	
_	(CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007)	19
Figura 15 –	Energias de superfície para o caso heterogêneo. Fonte: Adaptado de	
	(CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007)	19
Figura 16 –	Molhamento. Em (a) tem-se uma energia sólido-líquido alta, em (c)	
	uma energia sólido-vapor alta e em (b) um valor intermediário. Fonte:	
	(KINGERY, 1976)	20
Figura 17 –	Comparação entre energias de ativação para nucleação heterogênea e	
	homogênea. Fonte:(CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007)	21
Figura 18 –	Efeitos da temperatura na nucleação para a técnica de freeze casting.	
	Fonte: Adaptado de (LI; LU; WALZ, 2012).	22
Figura 19 –	Estrutura do tipo NaCl para o MgO. Fonte: Adaptado de (ALPER,	
	2012)	23
Figura 20 –	Diagrama de fases do sistema $MgO - Fe_2O_3$ . Fonte: Adaptado de (WO-	
	ERMANN; BREZNEY; MUAN, 1969)	25
Figura 21 –	Porcentagem de elementos escolhidos no digrama de fases do sistema	
	$MgO-Fe_2O_3$ . Fonte: Adaptado de (WOERMANN; BREZNEY; MUAN,	
	1969)	27
Figura 22 –	Montagem experimental para aplicação do gradiente térmico. Fonte:	
	Autor	29
Figura 23 –	Amostras colocadas sobre suporte coberto com alumina. Fonte: Autor.	29
Figura 24 –	Esquemático da montagem experimental para o princípio de Arquime-	
0	des. Fonte: (B962-15, 2015).	31
Figura 25 –	Montagem real para o princípio de Arguimedes. Fonte: Autor	31
Figura 26 –	Preparo das amostras para MEV e DRX. Fonte: Autor	33
Figura 27 –	Amostras solidificadas para sinterização a $1500^{\circ}C$ . Fonte: Autor	34
Figura 28 –	Amostras solidificadas para sinterização a $1100^{\circ}C$ . Fonte: Autor.	35
Figura 29 –	Princípio de colapso das amostras após sublimação do canfeno. Fonte:	
- 18ana -0	Autor	35
Figura 30 –	Amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C$ Fonte: Autor	36
Figura 31 –	Amostras sinterizadas a $1100^{\circ}C$ Fonte: Autor	36
Figura 32 –	Unidirecionalidade da amostra 1500-1 Fonte: Autor	39
Figure $32$ =	Unidirecionalidade da amostra 1500-2 Fonte: Autor	30
Figure $3/$ =	Unidirecionalidade da amostra 1100-1. Fonte: Autor	<u>4</u> 0
Figure 25	Unidirecionalidade da amostra 1100-1. Fonte: Autor	<u>т</u> 0 ДО
<u>- 15010 JO –</u>		-10

Figura 36 –	Exemplo de estrutura dendrítica encontrada em 1100-1. O quadrado	
	vermelho é um destaque feito para realçar a estrutura dendrítica. Fonte:	
	Autor	41
Figura 37 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-1 (1). Fonte: Autor	42
Figura 38 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-1 (2). Fonte: Autor	42
Figura 39 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-2 (1). Fonte: Autor	43
Figura 40 $-$	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-2 (2). Fonte: Autor	43
Figura 41 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1 (1). Fonte: Autor. $\ .$	44
Figura 42 $-$	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1 (2). Fonte: Autor. $.$	44
Figura 43 $-$	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1 (3). Fonte: Autor. $.$	45
Figura 44 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2 (1). Fonte: Autor	45
Figura 45 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2 (2). Fonte: Autor. $.$	46
Figura 46 –	Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2 (3). Fonte: Autor. $.$	46
Figura 47 –	Comparação de porosidades entre amostras (1). Fonte: Autor. $\ .\ .$ .	47
Figura 48 –	Comparação de porosidades entre amostras (2). Fonte: Autor. $\ldots$ .	47
Figura 49 –	Indícios da formação das fases magnesiowüstita e magnesioferrita para	
	1500-1. Fonte: Autor	48
Figura 50 –	Indícios da formação das fases magnesiowüstita e magnesioferrita para	
	1500-2. Fonte: Autor	48
Figura 51 –	Formação de fases e presença de pontos brancos com ampliação de	
	5000x. As setas em vermelho apontam para a fase de coloração mais	
	escura e os círculos verdes destacam os pontos brancos observados.	
	Fonte: Autor.	49
Figura 52 –	Formação de fases e presença de pontos brancos com ampliação de	
	9500x. As setas em vermelho apontam para a fase de coloração mais	
	escura e os círculos verdes destacam os pontos brancos observados.	
	Fonte: Autor.	50
Figura 53 –	Região da amostra 1500-1 onde foi realizado EDS, com $zoom$ de x1600.	
	Fonte: Autor.	50
Figura 54 –	Mapa da região da figura 53. Fonte: Autor	51
Figura 55 –	Elementos presentes na região da figura 53. Fonte: Autor	51
Figura 56 –	Ampliação de 5500x para amostra 1100-2. Fonte: Autor	52
Figura 57 –	Ampliação de 9000x para amostra 1100-2. Fonte: Autor	52
Figura 58 –	DRX da magnesiowüstita. Fonte: (STRANDKVIST; SANDSTRÖM;	
	ENGSTRÖM, 2017)	53
Figura 59 –	DRX da magnesioferrita. Fonte: (HUANG et al., 2006)	54
Figura 60 –	DRX para amostras sinterizadas a 1500°C. Fonte: Autor	54
Figura 61 –	DRX da amostra 1100-1. Fonte: Autor	55
Figura 62 –	DRX da amostra 1100-2. Fonte: Autor	55
Figura 63 –	Comparação entre literatura (STRANDKVIST; SANDSTRÖM; ENGS-	
	TRÖM, 2017) e dados para sinterização a 1500° $C.$ Fonte: Autor	56

Figura 64 – DRX da amostra 1100-1 com mudança de escala. Fonte: Autor. $\ .$	56
Figura 65 – Comparação entre literatura (HUANG et al., 2006) e dados para sin-	
terização a 1100° $C$ . Fonte: Autor	57

# Lista de Tabelas

Tabela 1 –	Porcentagens e massa da solução usadas para preparação das amostras	27
Tabela 2 $\ -$	Massas dos componentes com base nas porcentagens $\ldots \ldots \ldots \ldots$	28
Tabela 3 $\ -$	Dimensões das amostras	37
Tabela 4 $\ -$	Volume das amostras e redução percentual do volume	37
Tabela 5 $\ -$	Porosidades medidas pelo princípio de Arquimedes	38

# Lista de símbolos

#### Símbolos latinos

$F_{\eta}$	Força de arrasto atrativo
n	Constante
R	Raio da partícula
d	Distância entre partícula e fronte de solidificação
$F_{\sigma}$	Força repulsiva
$a_0$	Distância intermolecular média
D	Diâmetro da partícula
A	Constante de Hamaker
g	Constante gravitacional
$d_0$	Distância mínima entre partícula e fronte de solidificação
S	Entropia molar de fusão
Н	Entalpia molar de fusão
$C_p$	Capacidade térmica molar
Т	Temperatura
G	Energia livre de Gibbs
r	Raio
$G^*$	Energia livre de ativação de Gibbs
$r^*$	Raio crítico
$S(\theta)$	Função somente de $\theta$
het	Heterogêneo

hom	Homogêneo
V	Volume
m	Massa em gramas
h	Altura

## Símbolos Gregos

σ	Energia livre
Δ	Variação
η	Viscosidade
v	Velocidade do fronte de solidificação
ρ	Massa específica
Ω	Volume molar
$\kappa$	Difusividade térmica
$\gamma$	Energia interfacial sólido/líquido, energia livre de superfície
$\Delta \theta$	Subresfriamento adimensional
$\Phi, \Psi$	Ângulo de equilíbrio diédrico
θ	Ângulo de molhamento

## Subscritos

sp	Sólido-partícula
sl	Sólido-líquido
pl	Partícula-líquido
p	Partícula
8	Sólido
l	Líquido
sv	Sólido-gás
gb	Fronteira de grão
u	úmida ou saturada
i	imersa

# Sumário

	1 INTRODUÇÃO
1.1	Contextualização e motivação
1.2	Objetivos
1.2.1	Objetivos específicos
1.3	Estrutura do trabalho
	2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA
2.1	Freeze Casting
2.1.1	Preparação da solução
2.1.2	Solidificação da solução
2.1.3	Sublimação do solvente
2.1.4	Sinterização do corpo verde
2.1.5	Teoria da solidificação
2.1.5.1	Termodinâmica da solidificação
2.2	Óxido de magnésio - $MgO$
2.3	Óxido de ferro - $Fe_2O_3$
2.4	<b>O</b> sistema $MgO - Fe_2O_3$
2.4.1	Magnesioferrite
2.4.2	Magnesiowüstite
	3 MATERIAIS E MÉTODOS
3.1	Definição das proporções e temperaturas de sinterização 26
3.2	Preparação das amostras para o <i>freeze casting</i>
3.3	Sinterização
3.4	Análise das amostras
3.4.1	Princípio de Arquimedes
3.4.2	Densificação
3.4.3	MEV e DRX
	4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1	Densificação	36
4.2	Porosidade pelo princípio de Arquimedes	38
4.3	Compressibilidade das amostras	38
4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
4.5	Difração de raios X	53
	5 CONCLUSÃO	58
5.1	Proposta de trabalhos futuros	59
	REFERÊNCIAS	60

# 1 Introdução

### 1.1 Contextualização e motivação

Nos últimos anos houve um aumento da procura por materiais cerâmicos porosos devido sua aplicabilidade em diferentes situações, como separação e purificação de gases, biocerâmicas (DEVILLE et al., 2006) e em algumas áreas do conhecimento, como engenharia de tecidos e na medicina do século XXI (DEVILLE, 2010). Para todas essas aplicações, uma variação na microestrutura do material, o nível de porosidade e sua composição final influenciam diretamente no seu desempenho (DEVILLE, 2010).

Existem diversos métodos para a produção destes materiais cerâmicos. Nem todos os métodos existentes conseguem atingir um alto nível de controle das propriedades mecânicas e porosidade das cerâmicas produzidas, exigindo então novas técnicas e procedimentos. Dentre as novas técnicas existentes, uma que permite, durante o processo de manufatura, ter um alto controle da porosidade e da microestrutura é o *freeze casting*, procedimento que vem ganhando destaque devido seus processos serem mais amigáveis ao meio ambiente e por ser um procedimento não limitado ao ramo das cerâmicas (DEVILLE, 2010).

Ainda que seja uma técnica promissora, o *freeze casting* precisa de mais pesquisa, principalmente para melhor entendimento das diferentes variáveis existentes no processo, como a influência de dopantes - materiais adicionados para alterar as propriedades do corpo cerâmico - na microestrutura, a porcentagem de dopantes adicionados, o tipo de solvente utilizado, temperatura de sinterização, interação entre partículas entre outros (DEVILLE, 2008).

Muitos trabalhos utilizam a alumina como elemento principal, pelo seu baixo custo e propriedades. O óxido de magnésio é um material biocompatível, porém sua baixa resistência mecânica torna difícil sua aplicação, assim procura-se maneiras de melhorar suas propriedades. O óxido de ferro é um material que melhora a densificação do óxido de magnésio, assim buscou-se trabalhar com óxido de magnésio dopado com óxido de ferro primeiramente para avaliar as mudanças que o dopante traz na sua microestrutura e também pela pouca quantidade de trabalhos tratando de *freeze casting* com uso de óxido de magnésio como elemento principal.

### 1.2 Objetivos

O objetivo deste trabalho é produzir amostras cerâmicas de MgO dopadas com  $Fe_2O_3$  por meio da técnica de *freeze casting* unidirecional. Como o óxido de magnésio é um material biocompatível e a presença do óxido de ferro pode melhorar as características do óxido de magnésio, ambos os materiais foram escolhidos para estudo neste trabalho.

#### 1.2.1 Objetivos específicos

- Analisar o efeito da temperatura de sinterização na densificação das amostras;
- Analisar a influência do óxido de ferro no processo de sinterização;
- Analisar a porosidade das amostras;
- Analisar a formação de fases do sistema  $MgO Fe_2O_3$  e seus efeitos na microestrutura das amostras;

### 1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho dividi-se em cinco capítulos principais, sendo eles a introdução, já apresentada, revisão bibliográfica, materiais e métodos, resultados e discussões e por último conclusão.

O capítulo de revisão bibliográfica serve como suporte teórico para as discussões realizadas no capítulo de resultados e discussões, além de introduzir conceitos que serão abordados durante todo o trabalho.

O capítulo de metodologia, chamado neste trabalho de materiais e métodos, tem como objetivo apresentar ao leitor a maneira como prosseguiram os procedimentos experimentais, tanto para produção das amostras como para a realização das análises necessárias.

O capítulo de resultados e discussões tem como função apresentar os resultados obtidos das análises realizadas e utilizar dos conhecimentos adquiridos por meio da revisão bibliográfica para descrever, analisar, avaliar e teorizar sobre os resultados encontrados.

Por último o capítulo de conclusão tem como função finalizar o raciocínio, juntamente com todas as ideias e fatos apresentados no decorrer deste trabalho.

# 2 Revisão Bibliográfica

## 2.1 Freeze Casting

A técnica de *freeze casting* é uma técnica de conformação úmida. Consiste de uma suspensão coloidal sólida produzida num meio liquido, podendo este ser água ou solventes orgânicos, como canfeno, naftaleno-cânfora, álcool tetrabutílico e outros (LI; LU; WALZ, 2012). Na utilização de água a solução é denominada solução aquosa, e no uso de solventes orgânicos é denominada solução não-aquosa. A técnica permite produzir materiais cerâmicos, poliméricos e até mesmo metais, e apesar de ter registros que datam do ano de 1954 (MAXWELL; GURNICK; FRANCISCO, 1954), ela tem ganho destaque na área de cerâmicas depois dos anos 2000 (DEVILLE, 2008). O aumento de interesse na técnica é devido sua capacidade de produzir micro e nanoestruturas controladas, gerando assim interesse em áreas como engenharia de tecidos e produção de biomateriais (DEVILLE, 2010).

Um dos motivos que permitem sua aplicabilidade em diversas áreas é o fato da técnica não ser limitada a um tipo específico de material, muito menos a um tipo específico de solvente. Em (ZHOU et al., 2013), o autor trabalha na criação de *nanowhiskers* poliméricos feitos em soluções de água com baixas concentrações de dimetil sulfóxido (DMSO). enquanto que em (CHU et al., 2015) e (MU et al., 2010) trabalham com materiais poliméricos usando DMSO como único solvente. Nos três trabalhos os autores utilizam DMSO pelo fato do solvente produzir, após o processo de sinterização, materiais com estrutura *honeycomb*. A figura 1 apresenta um exemplo dessa microestrutura. Trabalhos como o de (ARAKI; HALLORAN, 2004) onde se utiliza naftaleno-cânfora como solvente e trabalhos como o de (YOON et al., 2008) onde se utiliza canfeno corroboram para sua versatilidade.

Por mais diversa que a técnica seja, os maiores avanços e a maior parte do conhecimento obtido vem do uso de água como solvente. Os principais motivos para a preferência em usar água vem dela ser uma substância altamente abundante no meio ambiente, ser ambientalmente amigável e pelas propriedades de sistemas a base de água serem bem conhecidos. (LI; LU; WALZ, 2012) apresenta as contribuições obtidas por meio da análise de sistemas aquosos e sistemas não-aquosos.



Figura 1: Estrutura honeycomb. Fonte: (CHU et al., 2015).



Figura 2: Passos da técnica de freeze-casting: (a) Preparação da solução, (b) solidificação da solução, (c) sublimação e (d) sinterização. Fonte: Adaptado de (DEVILLE, 2008).

A técnica em si é simples, com apenas quatro etapas para sua realização. Porém as condições experimentais são altamente dependentes do solvente escolhido. As etapas consistem na preparação da solução líquida, congelamento da solução, sendo daí a origem do nome, sublimação da fase sólida e, por fim, sinterização do corpo verde. A sinterização é necessária para consolidar e densificar as paredes do corpo cerâmico produzido. A figura 2 apresenta, em inglês, os quatro passos para finalização do corpo cerâmico. A legenda apresenta os passos traduzidos.

#### 2.1.1 Preparação da solução

O primeiro passo, a preparação da solução, é feito de forma semelhante aos processos mais convencionais de preparação de materiais cerâmicos por via úmida, como o *slip casting* e *tape casting* (DEVILLE, 2008). Como a homogeneidade da solução interfere diretamente na homogeneidade e quantidade de defeitos do corpo cerâmico, o pó cerâmico deve ser corretamente disperso no solvente. Para isso dispersantes e plastificantes são geralmente utilizados. Outros tipos de aditivos podem ser adicionados, com objetivo de alterar a microestrutura dos corpos cerâmicos (DEVILLE, 2008).

O tipo de solvente influencia diretamente no preparo, principalmente na temperatura de trabalho das soluções. Como o meio deve ser líquido, a temperatura de trabalho deve ser tal que o solvente se encontre no estado líquido. No caso de sistemas aquosos isso não é um problema, mas no caso de sistemas não-aquosos é importante levar em consideração a temperatura de liquefação do solvente. Um exemplo de solvente é o canfeno, muito utilizado por não ser tóxico e ser amigável ao meio ambiente, que em temperatura ambiente se encontra em estado sólido.

A quantidade de sólidos geralmente varia entre 10 e 40% em volume (DEVILLE, 2008), e também é um parâmetro que influencia no preparo da solução, principalmente na dispersão e homogeneidade. Essas porcentagens dependem do solvente utilizado. Apesar de cargas menores que 10% não serem comuns, (KOH et al., 2006) produziram cerâmicas de alumina altamente porosas usando canfeno e quantidade de sólidos variando de 5 a 20% em volume. Neste caso, devido à alta diluição houve a necessidade de um maior cuidado na manipulação e sublimação do canfeno para evitar desmanche do corpo verde, principalmente quando produzidos com 5% em volume. Exemplos de porcentagens sólidas acima de 40% em volume em sistemas aquosos são apresentados por (SOFIE; DOGAN, 2001), que produziram amostras com até 60% volume de alumina, utilizando também glicerol como aditivo. Uma observação geral é de que a porcentagem de sólido é inversamente proporcional a porosidade, de tal forma que porcentagens menores geram corpos cerâmicos mais porosos e vice-versa, sendo possível observar esse fenômeno em diversos trabalhos.

O solvente serve como suporte estrutural para o corpo cerâmico. Porém, devido à etapa de sublimação o solvente é evaporado, deixando um corpo verde que não consegue manter sua forma. Assim, deve-se adicionar substâncias ligantes para garantir, até a etapa de sinterização, que não haja colapso da estrutura (DEVILLE et al., 2006).

Resumindo, para o correto preparo de soluções para o processo de *freeze casting*, aspectos como as características físico-químicas do solvente (viscosidade, constante dielé-

trica, etc), partículas (material, tamanho, densidade, etc) e dos diversos aditivos, sejam eles os dispersantes, plastificantes ou outros aditivos, devem ser levados em consideração para garantir uma suspensão adequada.

#### 2.1.2 Solidificação da solução

A etapa de solidificação divide a técnica de *freeze casting* em duas vertentes: *freeze casting* direcional e *freeze casting* multidirecional ou homogêneo (LI; LU; WALZ, 2012). Essa separação vem da forma como a etapa de congelamento é feita, podendo ser aplicado um gradiente de temperatura unidirecional ou sendo aplicado em todas as direções. A unidirecionalidade do gradiente térmico gera uma microestrutura direcional e a multidirecionalidade uma microestrutura homogênea ou multidirecional (LI; LU; WALZ, 2012). A figura 3 apresenta um esquemático das diferenças no crescimento do cristal para diferentes tipos de congelamento. Neste caso, a direção de congelamento foi radial para o caso direcional.



Figura 3: Diferença entre solidificação (a) multidirecional (homogênea) e (b) direcional. Fonte:(TANG et al., 2014).

A solidificação é a etapa crítica onde a estrutura é formada e a característica da porosidade do material final é determinada. Neste estági,o cristais contínuos do solvente são formados, em determinadas condições, e crescem continuamente na solução. Durante o crescimento dos cristais as partículas sólidas são repelidas e se acumulam nos vãos formados pelos cristais. Para induzir essa segregação a solução é vertida em um molde, que sofre um resfriamento isotrópico ou um resfriamento anisotrópico. A temperatura de resfriamento é determinada pelo solvente, sendo temperaturas abaixo de zero para a água e temperatura ambiente para o caso do canfeno, pois possui ponto de solidificação na faixa entre 44-48°C (DEVILLE, 2008). Durante o processo de solidificação o solvente sofre mudanças volumétricas, podendo ser positivas, como a água, e negativas, como o canfeno. O molde deve permitir a ocorrência dessa variação de volume (DEVILLE, 2008).

Os pontos importantes são a interação entre a fronte de solidificação e as partículas,

a nucleação e crescimento dos cristais de solvente e o tipo de resfriamento (homogêneo ou direcional) (LI; LU; WALZ, 2012). Para a interação entre as partículas e os cristais, termodinamicamente temos

$$\Delta \sigma_0 = \sigma_{sp} - (\sigma_{sl} + \sigma_{pl}) > 0, \qquad (2.1)$$

onde  $\sigma_{sp}$  é a energia livre entre a frente de solidificação e as partículas,  $\sigma_{sl}$  a energia livre de interação entre a frente de solidificação e o líquido e  $\sigma_{pl}$  é a interação entre as partículas sólidas e o líquido. A equação nos apresenta que para haver rejeição das partículas pela frente de solidificação e consequente aprisionamento entre os vãos dos cristais, a energia da interface entre elas deve ser superior à soma das energias entre a interface sólido-líquido e partícula-líquido.

Durante o avanço da frente de solidificação há também uma interação de forças entre as partículas mais próximas aos cristais (DEVILLE et al., 2006) e (LI; LU; WALZ, 2012). As partículas sofrem uma força de arrasto atrativo  $F_{\eta}$  e uma força repulsiva  $F_{\sigma}$ , ambas representadas pelas equações 2.2 e 2.3 respectivamente,

$$F_{\eta} = \frac{6\pi\eta\upsilon R^2}{d},\tag{2.2}$$

$$F_{\sigma} = 2\pi R \Delta \sigma_0 \left(\frac{a_0}{d}\right)^n, \qquad (2.3)$$

onde R refere-se ao raio da partícula,  $a_0$  à distância intermolecular média e d à distância entre a partícula e o fronte de solidificação. Já n é uma constante variando de 1 a 4, v é a velocidade da fronte de solidificação e  $\eta$  a viscosidade da suspensão. Assim, por meio das equações 2.1 a 2.3, pode-se prever o aprisionamento ou repulsão das partículas durante o processo de congelamento. De forma mais especifica, a equação 2.1 deve ser satisfeita para permitir uma possível repulsão das partículas de tal forma que haja uma camada de líquido entre os cristais e a partícula (DEVILLE, 2008). Essa repulsão é o mecanismo responsável por alimentar com moléculas de líquido os cristais de gelo e assim permitir seu crescimento contínuo (DEVILLE, 2008).

Juntamente com o critério estabelecido pela equação 2.1, a repulsão só é possível se houver uma presença de forças repulsivas na interface cristal/partícula, de tal forma que um balanço entre as forças repulsivas, equação 2.3, e forças atrativas, 2.2, deve ser considerado.

Um outro aspecto importante no processo de solidificação é a velocidade das partículas, afetada diretamente pela relação de forças exercidas durante o processo de congelamento. Diversos modelos foram feitos para descrever essa velocidade, que geralmente é afetada pelo raio das partículas e a densidade relativa entre o meio e as partículas, e é menos sensível à diferença de temperatura (LI; LU; WALZ, 2012). A equação 2.4 apresenta um dos modelos para a velocidade crítica do fronte de solidificação. O aprisionamento das partículas pela fase sólida ocorre caso a velocidade de solidificação seja maior que esse valor crítico  $v_c$ . Esse valor crítico é relacionado ao filme existente entre as partículas e o cristal, onde o aumento da velocidade diminui a espessura do filme, responsável por alimentar o cristal e seu crescimento (DEVILLE, 2008). Outros modelos de equações para a velocidade crítica envolvem igualar a somatória das forças de atração e repulsão a zero, sendo a diferença entre modelos referente à escolha das forças usadas. A equação 2.4 é deduzida considerando a gravidade, arrasto viscoso, forças de empuxo e forças moleculares de van der Walls.

$$v_c = \frac{\rho_1}{9\eta\rho_s} \left[ -\frac{A}{2\pi Dd_0} - gDd_0(\rho_p - \rho_1) \right],$$
(2.4)

onde D é o diâmetro da partícula, A a constante de Hamaker(1937) do sistema aquoso,  $\eta$  a viscosidade da fase líquida,  $d_0$  a distância mínima entre as partículas e o fronte de solidifcação,  $\rho_p$  a densidade da partícula,  $\rho_s$  e  $\rho_1$  as densidades das fases sólida e líquida e g a constante gravitacional. A constante de Hamaker, descrita por (HAMAKER, 1937), apresenta a relação entre as distâncias das partículas e as forças de van der Walls presentes no sistema.

A teoria por trás do desenvolvimento das equações baseia-se em sistemas aquosos, devido ao maior conhecimento das características da água, muito em função de outras áreas do conhecimento. Devido a forma do crescimento dos cristais para canfeno ser dendrítica e não lamelar, (LI; LU; WALZ, 2012) apresentam uma nova equação, equação 2.5, para a velocidade em sistemas com canfeno.

$$v = 0,018 \frac{\kappa \Delta S \Delta H}{\Omega \gamma C_p} \Delta \theta^{2,5}, \qquad (2.5)$$

onde  $\kappa$  é a difusividade térmica,  $\Delta S$  é a entropia molar de fusão,  $\Delta H$  a entalpia molar de fusão,  $\Omega$  o volume molar,  $\gamma$  a energia interfacial sólido/líquido,  $C_p$  a capacidade térmica molar do líquido e  $\Delta \theta$  o subresfriamento adimensional [ $\Delta \theta = \Delta T / (\Delta H / C_p)$ ].

Apesar das equações 2.1 a 2.5 apresentarem parâmetros para que haja a separação entre as partículas e o fronte de congelamento, um parâmetro importante que deve ser considerado para que haja estruturas porosas é a morfologia dos cristais, que deve ser nãoplanar (DEVILLE, 2008). Caso o fronte seja planar, a rejeição de partículas resultante irá gerar uma estrutura onde as partículas estão aglomeradas em um lado da amostra após a solidificação. Para uma estrutura porosa, as partículas devem ser redistribuídas, ficando depositadas nos vãos entre os cristais formados no fronte (DEVILLE, 2008). A morfologia desse fronte irá então determinar a estrutura final do material. A figura 4 apresenta os mecanismos que geram a mudança da morfologia planar para não-planar.



Figura 4: Mudança da interface planar para não-planar: Em (a) mudança da interface,
(b) instabilidade de Mullins-Sekerka e (c) reversão do gradiente térmico Fonte: Adaptado de (DEVILLE, 2008).

Analisando a figura 4, a interface inicia como sendo planar, mas deve passar por uma transição para uma superfície irregular. Essa superfície depende do tipo de solvente, sendo lamelar para água e dendrítica para o canfeno, com estruturas diferentes para outros solventes (DEVILLE, 2008) e (LI; LU; WALZ, 2012). A transição pode ser desencadeada por diversos mecanismos. Um desses mecanismos é a instabilidade termodinâmica da superfície, também conhecida como instabilidade de Mullins-Sekerka, baseada em efeitos de super congelamento, crescendo com a rejeição de soluto na interface. Outro mecanismo é baseado na presença da partícula, que gera uma instabilidade devido à reversão do gradiente térmico do líquido à frente da interface sólido-partícula e atrás da própria partícula (DEVILLE, 2008).

Garantidas as condições de crescimento do cristal, passa-se a avaliar a concentração e o tamanho das partículas presentes na solução. O tamanho da partícula influencia diretamente na morfologia final dos poros e na microestrutura do corpo cerâmico (DE-VILLE, 2008). Já a concentração de partículas interfere na concentração de solvente da solução e na capacidade de crescimento dos cristais, devido à menor quantidade de líquido disponível (DEVILLE et al., 2006).

A concentração de sólidos é um parâmetro controlado pela primeira etapa da técnica, mas os princípios que determinam a quantidade de sólido possível de ser adicionado à solução vem da etapa de solidificação. Quando o fronte de solidificação rejeita as partículas, a concentração de partículas nas regiões líquidas aumenta. Ao continuar seu crescimento, o fronte de solidificação empurra as partículas nos espaços formados pelos cristais, iniciando o processo de redistribuição das partículas. Com o tempo, essa redistribuição cessa e a concentração de partículas no espaços torna-se constante. No momento que a redistribuição termina, a interface sólido-líquido (S/L) move nos espaços entre as partículas. Esse fenômeno é conhecido como "break-through", e ocorre quando a interface S/L entra na suspensão (DEVILLE, 2008). A figura 5 ilustra o processo.



Figura 5: *Break-through*: Em (a, b) início e crescimento do fronte, (c) aprisionamento das partículas pela fase sólida e (d) mecanismo de *break-through* em detalhe. Fonte: Adaptado de (DEVILLE, 2008).

Devido a concentração de partículas ser constante nos vãos, o corpo verde possuirá densidade constante após a sublimação do solvente, desde que a formulação da solução seja constante. Também devido essa característica há a existência de uma concentração máxima de sólidos possível de ser adicionado na mistura. Caso essa concentração seja maior, o mecanismo de *"break-through"* inicia antes de ocorrer a redistribuição de partículas pela frente de solidificação, gerando uma distribuição homogênea de partículas e um corpo verde sem porosidade contínua após a sublimação (DEVILLE, 2008).

O tamanho das partículas interfere na homogeneidade da estrutura porosa, havendo perda caso as partículas possuam tamanho semelhante ao cristal de solvente. As características morfológicas do cristal não podem ser replicadas caso o tamanho das partículas seja da ordem dos espaços entre os cristais. A distribuição de tamanho das partículas também devem ser levado em consideração pelos mesmos princípios, com aglomerados de partículas ou partículas muito grandes sendo detrimentais para a estrutura final. A velocidade crítica é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Partículas maiores diminuem a velocidade, podendo sair do intervalo onde velocidades altas de congelamento não podem ser utilizados (velocidades mais altas geram poros menores) (DEVILLE, 2008). A figura 6 apresenta a influência do tamanho das partículas. Em (a) a ordem de tamanho das partículas é menor que a dos braços do cristal, enquanto em (b) são de ordem maior ou igual.



Figura 6: Influência do tamanho das partículas na porosidade. Fonte: Adaptado de (DE-VILLE, 2008).



Figura 7: Zonas de estabilidade e instabilidade para diferentes tamanhos de partícula e velocidades do fronte de solidificação. O eixo x apresenta o tamanho das partículas e o eixo y a velocidade da interface S/L. Fonte: Adaptado de (DEVILLE et al., 2009)

Visando entender melhor como o tamanho das partículas interfere na porosidade, (DEVILLE et al., 2009) analisam a estabilidade da interface S/L (sólido/líquido) durante a solidificação direcional, usando tomografia e radiografia de raio-X, em condições de velocidades próximas às existentes nos processos atuais. Por meio de sua análise os autores obtiveram uma relação entre a velocidade, tamanho das partículas e estabilidade do crescimento dos cristais. Com isso, eles identificaram regiões onde o crescimento dos cristais é estável com consequente homogeneidade da estrutura de poros, e regiões onde a instabilidade interfere no crescimento adequado dos cristais para uma estrutura homogênea. A figura 7 apresenta os resultados obtidos por (DEVILLE et al., 2009). Na zona inferior a "A", há completa rejeição, com uma zona congelada e uma zona formada somente pelas partículas. Em "A"há uma instabilidade onde há multidirecionalidade dos cristais. Em "B"há uma região metaestável, com cristais crescendo unidirecionalmente. Em "C"há o mecanismo de *break-through* desde o início, com distribuição homogênea de partículas e cristais.

#### 2.1.3 Sublimação do solvente

Essa etapa, como o nome já diz, envolve sublimar o solvente do estado sólido diretamente para o estado gasoso. Isso gera uma peça cerâmica cuja microestrutura dos poros é o negativo da estrutura formada pelos cristais do solvente. A presença do ligante é muito importante nessa etapa, pois o solvente congelado serve como elemento estrutural responsável por manter o formato do corpo cerâmico, garantindo que não haja colapso do corpo verde após sua sublimação. O tempo de sublimação está relacionado ao tamanho da amostra produzida. Para peças pequenas a sublimação pode ocorrer durante a noite, mas ainda sim esse processo deve ser controlado com cuidado para evitar a formação de defeitos durante a transição sólido-vapor, e esse controle pode ser problemático para peças maiores (DEVILLE, 2008).

Assim como nas outras etapas, o tipo de solvente selecionado irá influenciar na forma como a sublimação deverá ocorrer. Para os sistemas aquosos é necessário o uso de baixas pressões e temperatura por causa da água, necessitando muitas vezes de equipamentos mais complexos para ser realizado. Como os sistemas não aquosos são mais abrangentes, existem solventes que permitem o uso de temperatura e pressão ambiente, como o canfeno.

#### 2.1.4 Sinterização do corpo verde

Sinterização é o processo por onde um pó compacto é transformado em um corpo cerâmico forte e denso através do aquecimento (BARSOUM; BARSOUM, 2002). A sinterização pode ocorrer com presença ou ausência de uma fase líquida. No caso da fase líquida é chamado de *liquid-phase sintering*, com composições e temperaturas escolhidas

de tal forma que algum líquido é formado durante o processamento (BARSOUM; BAR-SOUM, 2002). Esse processo é de primordial importância e é tecnologicamente o processo escolhido. Na ausência de fase líquida é chamado de *solid-state sintering* (BARSOUM; BARSOUM, 2002). A figura 8 apresenta a diferença entre os processos.



Figura 8: Tipos de sinterização. Em (a) sinterização com fase líquida e em (b) sinterização em estado sólido. Fonte:(BARSOUM; BARSOUM, 2002).

De forma geral, a sinterização ocorre em três etapas chamadas de: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final (BARSOUM; BARSOUM, 2002). A figura 9 ilustra as etapas.

- Estágio inicial: A área de contato entre partículas aumenta pelo crescimento do pescoço de 0 para 0,2, com aumento de 60 para 65% na densidade relativa;
- Estágio intermediário: A densidade relativa cresce de 65 para 90% pela difusão de matéria, sendo caracterizada pelos canais de poros contínuos coincidentes com as bordas dos grãos;
- Estágio final: Começa com a interrupção dos poros e ausência de poros contínuos. Poros individuais são redondos, se residem em um grão, ou lenticulares (formato de lente) caso estejam na fronteira do grão. Uma característica importante dessa etapa é o aumento da mobilidade da fronteira de grãos e de poros, que devem ser controlados caso se objetive atingir a densidade teórica do corpo cerâmico



Figura 9: Etapas da sinterização. Em (a) começo da primeira etapa, (b) finalização da primeira etapa, (c) etapa intermediária e (d) etapa final. Fonte: Adaptado de (BARSOUM; BARSOUM, 2002).

A força motriz macroscópica responsável pela sinterização é a redução do excesso de energia entre as superfícies (BARSOUM; BARSOUM, 2002). Isso pode acontecer pela redução da área total de superfície com um aumento do tamanho das partículas, levando ao mecanismo de *coarsening*. E pode também ocorrer pela eliminação das interfaces sólido/vapor e a criação de uma área de fronteira de grãos, seguida pelo crescimento dos grãos, levando à densificação do corpo cerâmico. A figura 10 apresenta ambos os mecanismos.

Usualmente esses mecanismos estão em competição. Caso os processos atômicos responsáveis pela densificação dominem, os poros diminuem de tamanho e desaparecem à medida que o tempo avança, com a compactação do corpo cerâmico. Caso os processos atômicos levem ao *coarsening*, tanto os poros quanto os grãos irão crescer com o tempo.



Figura 10: Mecanismos de sinterização. Em (a) sinterização por densificação e em (b) sinterização por *coarsening*. Fonte: Adaptado de (BARSOUM; BARSOUM, 2002).

Como critério inicial para a densificação ocorrer, é necessário que a energia na fronteira do grão  $\gamma_{gb}$  seja menor que o dobro da energia de superfície sólido/vapor  $\gamma_{sv}$  para a sinterização de estado sólido. Isso implica que o ângulo de equilíbrio diédrico  $\phi$ , apresentado na figura 11 e definido pela equação 2.6, deva ser menor que 180°. Para a maioria dos sistemas formados por óxidos o ângulo é próximo de 120° (BARSOUM; BARSOUM, 2002).



Figura 11: Ângulo de equilíbrio diédrico. Em (a) ângulo de equilíbrio diédrico entre fronteira de grãos e a interface sólido/vapor e (b) ângulo de equilíbrio diédrico entre fronteira de grãos e a fase líquida. Fonte: Adaptado de (BARSOUM; BARSOUM, 2002).

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv} \cos\frac{\phi}{2}.\tag{2.6}$$

Na sinterização com presença de fase líquida, a equação 2.6 torna-se a equação 2.7, onde  $\gamma_{sl}$  é a energia de superfície na interface sólido/líquido e  $\Phi$  o ângulo de equilíbrio diédrico. Na sinterização com fase líquida  $\Phi$  deve ser igual a 0, pois a condição necessária para a penetração e separação dos grãos com um filme líquido espesso é  $\gamma_{gb} > 2\gamma_{sl}$ .

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sl} cos \frac{\Phi}{2}.$$
(2.7)

Para o caso da sinterização no processo de *freeze casting*, após removido o solvente, o corpo verde pode ser sinterizado por métodos convencionais de sinterização, mas a baixa resistência do corpo verde impede o uso de sinterização com auxílio de pressão. A pouca quantidade de ligante não requer nenhum processo específico para sua remoção. Durante o processo a microporosidade pode ser removida das paredes da cerâmica, mas a macroporosidade criada pelo solvente não (DEVILLE, 2008).

#### 2.1.5 Teoria da solidificação

A solidificação é a transformação de fase líquida para a fase sólida, sendo caracterizada pela transferência de calor e por uma fronteira que se desloca no tempo. No caso da técnica de *freeze casting*, é caracterizada pela nucleação e crescimento de cristais do solvente utilizado. A nucleação consiste na formação de núcleos da nova fase, os quais são capazes de crescer. Os sítios com imperfeições são posições favoráveis para a formação desses núcleos e, em especial, os contornos dos grãos. O segundo estágio é o crescimento, ao longo do qual os núcleos aumentam de tamanho. Durante esse processo uma parte do volume original desaparece (CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007). Inicialmente, a nucleação possui uma alta razão superfície-volume, o que tende a torná-la instável devido sua alta energia de superfície (KINGERY, 1976).

Na análise do processo de solidificação pode-se ter duas abordagens: uma termodinâmica que analisa as energias envolvidas no processo e uma cinética, responsável pela velocidade do crescimento dos grãos.

Quanto à nucleação, ela pode ser classificada como heterogênea ou homogênea. Conforme Kingery (1976), a nucleação homogênea decorre de uma fase homogênea, enquanto a nucleação heterogênea possui como característica o uso de descontinuidades em estruturas como superfícies, fronteira de grãos entre outras como catalisadores para o processo. O autor afirma que a nucleação heterogênea é muito mais comum de ser observada.

#### 2.1.5.1 Termodinâmica da solidificação

De um ponto de vista termodinâmico a solidificação requer um fluxo de calor do sistema para a vizinhança gerando mudança nas energias livres e, portanto, na estabilidade termodinâmica das fases presentes (KURZ; FISHER, 1989). Pelo mesmo ponto de vista, fases estáveis são mais prováveis termodinamicamente de serem observadas, mas as transformações entre uma fase e outra requer o rearranjo de átomos. Isso pode envolver rearranjos relativamente curtos (atômicos) em alcance para formar uma nova estrutura cristalina, como é o caso de uma substância pura. Alternativamente, movimentos atômicos podem ser requeridos em distâncias muito maiores, porém ainda microscópicas, para o caso de ligas. Devido à esses movimentos atômicos, a solidificação sempre terá alguma fuga irreversível do equilíbrio para continuar o processo (KURZ; FISHER, 1989).

A nucleação envolve a análise da energia livre de Gibbs G, mais precisamente a variação da energia livre de Gibbs  $\Delta G$ , pois para a ocorrência de uma transformação de fase espontânea  $\Delta G$  deve ser menor que 0. Analisando a energia livre, nota-se que sua variação decorre de duas partes principais, sendo a primeira devido à formação de uma interface entre as fases e uma segunda decorrente da mudança da energia livre de volume devido à mudança de fase líquido para sólido. Assumindo que a nova fase solidificada possui formato esférico para simplificação, temos

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma, \qquad (2.8)$$

onde  $\Delta G_v$  é a variação da energia livre de volume, r é o raio da partícula e  $\gamma$  a energia livre de superfície. A contribuição das energias é apresentada na figura 12. Analisando melhor a equação 2.8 e a figura 12, é possível notar que a energia de volume decresce com o raio ao cubo, enquanto a energia de superfície cresce com raio ao quadrado. Isso indica que  $\Delta G$  inicialmente cresce mas diminui com o aumento do raio, atingindo um valor crítico  $r^*$  e depois decrescendo. A figura 13 apresenta essa análise.



Figura 12: Influência das diferentes energias com o crescimento do raio. Fonte: Adaptado de(CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007).



Figura 13: Raio crítico. Fonte: Adaptado de (CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007).

A figura 13 indica que à medida que uma partícula sólida começa a ser formada átomos de líquido se juntam, aumentando a energia livre. Caso esse aglomerado atinja um tamanho correspondente ao raio crítico  $r^*$ , essa partícula irá crescer e a energia livre diminuir. Caso o raio desse aglomerado seja menor que o valor crítico ele irá diminuir e se dissolver novamente na solução. Essa partícula subcrítica é denominada embrião e a partícula com raio maior que  $r^*$  denominada núcleo . A energia no ponto do raio crítico  $\Delta G^*$  é denominada energia livre de ativação de Gibbs, parâmetro requerido para a formação de núcleos estáveis. Também pode ser conhecida como barreira para o processo de nucleação (CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007).

Derivando a equação 2.8 com relação a r, igualando o resultado obtido e fazendo  $r = r^*$ , tem-se:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}.\tag{2.9}$$

Substituindo o valor de  $r^*$  encontrado e aplicando a equação 2.8, tem-se:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2},\tag{2.10}$$

isso indica que a energia  $\Delta G_v$  é a força motriz da solidificação, sendo sua magnitude uma função da temperatura. Na temperatura de equilíbrio de solidificação  $T_m$  seu valor é zero, decaindo à medida que a temperatura diminui. Como  $\Delta G_v$  é uma função da temperatura, o valor de  $\Delta G$  e de  $r^*$  diminuem à medida que a temperatura diminui, indicando que temperaturas menores facilitam o processo de solidificação. A figura 14 apresenta esse fenômeno.



Figura 14: Energias de ativação para diferentes temperaturas. Fonte: Adaptado de (CAL-LISTER; RETHWISCH et al., 2007).

Para o processo heterogêneo o valor da energia de ativação  $\Delta G^*$  é reduzido devido à redução da energia livre de superfície causada pela interação entre o sólido, a superfície de contato e o líquido. A figura 15 apresenta esse fenômeno. O ângulo de molhamento representa, para o caso de um líquido inserido numa superfície, a relação entre as energias de superfície nas interfaces sólido-líquido, sólido-vapor e vapor-sólido. Caso a energia de superfície sólido-líquido seja alta o líquido tende a formar uma bola com baixa área interfacial, mas caso a energia sólido-vapor seja alta o líquido tende a se espalhar indefinidamente para eliminar essa interface (KINGERY, 1976). A figura 16 apresenta o fenômeno do molhamento.



Superfície ou interface

Figura 15: Energias de superfície para o caso heterogêneo. Fonte: Adaptado de (CALLIS-TER; RETHWISCH et al., 2007)



Figura 16: Molhamento. Em (a) tem-se uma energia sólido-líquido alta, em (c) uma energia sólido-vapor alta e em (b) um valor intermediário. Fonte: (KINGERY, 1976)

A equação 2.11 estabelece as relações entre as energias de superfície da figura 15, onde  $\gamma_{il}$  é a energia interfacial líquido-interface,  $\gamma_{si}$  a energia interfacial sólido-interface e  $\gamma_{sl}$  a energia interfacial sólido-líquido.  $\theta$  é o ângulo de molhamento.

$$\gamma_{il} = \gamma_{si} + \gamma_{sl} \cos\theta. \tag{2.11}$$

Com base na interação sólido-superfície no caso heterogêneo, é possível formular a equação para o raio crítico e para a energia de ativação para o caso heterogêneo, conforme equações 2.12 e 2.13 respectivamente.

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v},\tag{2.12}$$

$$\Delta G^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v^2)}\right)S(\theta),\tag{2.13}$$

onde  $S(\theta)$  é uma função somente de  $\theta$  e representa o formato do núcleo, sendo seu valor entre 0 e 1.

Assumindo que as energias de superfície e os raios críticos são os mesmos, é possível notar que a energia de ativação heterogênea é menor que a energia de ativação homogênea pela função  $S(\theta)$ . Essa característica é representada pela figura 17. Devido à função  $S(\theta)$ só atingir valor unitário quando não houver contato com uma superfície, fica comprovado o motivo termodinâmico da nucleação heterogênea necessitar de menos energia para sua ocorrência. Na figura  $\Delta G_{het}^*$  é a energia de ativação de Gibbs heterogênea e  $\Delta G_{hom}^*$  a energia de ativação homogênea.



Figura 17: Comparação entre energias de ativação para nucleação heterogênea e homogênea. Fonte:(CALLISTER; RETHWISCH et al., 2007).

Como visto, a temperatura é um parâmetro importante para a nucleação. Até o momento a teoria apresentada é baseada no resfriamento de materiais aquecidos até seu ponto de fusão e depois deixados para solidificar. Usando dos conceitos apresentados e trazendo para a realidade da técnica de *freeze casting*, tem-se três regiões durante o processo de solidificação. Tem-se a região onde a taxa de crescimento do grão é maior devido a temperatura, e a região onde a nucleação é mais favorável devido a temperatura. Entre as duas regiões tem-se uma região intermediária onde ambos os mecanismos ocorrem de maneira similar. A figura 18 apresenta essas regiões.

Para a figura 18 o termo  $\Delta T$  representa o grau de super-resfriamento, ou a diferença entre a temperatura atual da solução e a temperatura de solidificação da solução. Pela análise é possível notar que pequenos graus de super-resfriamento (temperatura atual semelhante a temperatura de solidificação) favorecem o crescimento dos grãos, enquanto que altos graus de super-resfriamento (temperatura atual muito diferente da temperatura de solidificação da solução) favorecem a nucleação. Caso o mecanismo predominante seja a nucleação, grandes quantidades de pequenos núcleos serão formados por toda a peça, criando uma microestrutura de poros pequenos e uniformes. Caso o mecanismo predominante seja o crescimento dos cristais, serão formados menos cristais mas com maior tamanho, resultando em poros maiores depois da sublimação. Assim, diferentes temperaturas levam a diferentes morfologias de cristal. Como as partículas não conseguem se rearranjar suficientemente em altos graus de super-resfriamento, menores temperaturas de solidificação levam a maiores porosidades no material (LI; LU; WALZ, 2012).



Figura 18: Efeitos da temperatura na nucleação para a técnica de *freeze casting*. Fonte: Adaptado de (LI; LU; WALZ, 2012).

## 2.2 Óxido de magnésio - MgO

O cristal de MgO, ou periclase, é um cristal iônico cujo modelo pode ser considerado como simplesmente esferas rígidas juntas por meio de forças eletrostáticas. Os íons de oxigênio estão empacotados conforme uma geometria do tipo cúbico de face centrada (CFC). O empacotamento possui espaços octáedricos iguais ao número de átomos de oxigênio e o dobro de espaços tetraédricos. Os cátions de magnésio ocupam todos os espaços octaédricos. O resultado é uma estrutura igual a do cloreto de sódio - NaCl (ALPER, 2012). A figura 19 apresenta a estrutura do NaCl.

De maneira geral, o óxido de magnésio é utilizado devido sua capacidade de resistir ambientes altamente oxidantes como também altas temperaturas, devido seu alto ponto de fusão (2800 °C) (ALPER, 2012).


Figura 19: Estrutura do tipo NaCl para o MgO. Fonte: Adaptado de (ALPER, 2012).

# 2.3 Óxido de ferro - $Fe_2O_3$

Existem 16 tipos de óxidos de ferro. Esses compostos podem ser óxidos, hidróxidos ou óxido-hidróxidos. Os óxidos de ferro são compostos de Fe juntamente com O e/ou OH. Na maioria dos compostos o ferro está no estado trivalente; três compostos -FeO,  $Fe(OH)_2 \in Fe_3O_4$  contém  $Fe^{II}$ . Óxidos de ferro consistem de arranjos compactos de ânions (usualmente em empacotamento hexagonal ou cúbico de face centrada) onde os interstícios estão parcialmente preenchidos com Fe divalente ou trivalente predominantemente em arranjo octaédrico (VI) -  $Fe(O, OH)_6$  - e em alguns casos tetraédrico (IV) - $FeO_4$ . Os vários óxidos diferem em como as unidades básicas -  $Fe(O, OH)_6$  ou  $Fe(O)_4$ - estão arranjadas no espaço. Em alguns casos pequenas quantidades de ânions ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$ ) também podem participar de sua estrutura. Existem cinco polimorfos para o FeOOH e quatro para o  $Fe_2O_3$  (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Desses 16 óxidos, a hematita ou  $\alpha - Fe_2O_3$  é o mais antigo óxido mineral de ferro conhecido e está espalhado em rochas e solos. Sua cor é vermelho sangue (do grego: haima sangue) se dividido finamente ou preto/cinza brilhante se grosseiramente cristalino. Assim como a goethita, possui estrutura extremamente estável e geralmente é membro final na transformação de outros óxidos. É um importante pigmento e também um minério valioso. Outros nomes para a hematita incluem óxido de ferro (III), óxido férrico e especularita

#### (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003).

Como dopante, o óxido de ferro atua, pelo menos na alumina, como um controlador no crescimento de grãos, principalmente devido ao crescimento de grãos da alumina ser anisotrópico. (TARTAJ; MESSING, 1997) procuram analisar os efeitos da adição de óxido de ferro na microestrutura da boehmita, verificando que o óxido de ferro auxilia na completa densificação da boehmita a  $1300^{\circ}C$ , devido à microestrutura formada pela influência dos íons de  $Fe^{2+}$ , a criação de vazios de oxigênio e pela segregação da fronteira dos grãos pelos íons. No caso de temperaturas mais altas, essa influência gerou crescimento anisotrópico. Assim, (TARTAJ; MESSING, 1997) sugerem que controlando o tempo, temperatura e a atmosfera de sinterização é possível obter microestruturas diferentes.

Já em (TERWILLIGER; BOWEN; GORDON, 1970), a presença de óxido de ferro como dopante inibiu a taxa de crescimento de grãos de óxido de magnésio, tanto durante a formação das amostras para os testes como nos testes de fluência. Em (GORDON; MARCHANT; HOLLENBERG, 1970) tem-se outro exemplo da capacidade do óxido de ferro de inibir o crescimento de grãos no óxido de magnésio. Por fim, (NICHOLSON, 1966) afirma que o óxido de ferro, como também o óxido de titânio, aumentam a densificação do MgO em altas temperaturas.

# 2.4 O sistema $MgO - Fe_2O_3$

O digrama de fases apresentado na figura 20 apresenta o sistema  $MgO - Fe_2O_3$ e as estruturas formadas. Nota-se a formação das fases magnesiowüstite (ferropericlase - $(Mg_xFe_{1-x})O)$  e a fase magnesioferrite (magnesioferrita -  $MgFe_2O_4$ ).



Figura 20: Diagrama de fases do sistema  $MgO - Fe_2O_3$ . Fonte: Adaptado de (WOER-MANN; BREZNEY; MUAN, 1969).

#### 2.4.1 *Magnesioferrite*

A presença da fase magnesioferrita, de formulação  $MgFe_2O_4$ , traz interesse devido suas possíveis aplicações em materiais magnéticos, sensores, semicondutores, catalisadores, pigmentos e refratários (AZHARI et al., 2010). Sua presença em cristais cerâmicos de MgO permitiu um aumento na tensão de deformação em regime plástico (GROVES; FINE, 1964). Além disso, possui características ferromagnéticas, o que a torna interessante para campos relacionados ao magnetismo e eletrônica. Já no trabalho de (LAYDEN; MCQUARRIE, 1959), o autor afirma que a formação da fase espinélio inibe a sinterização.

#### 2.4.2 Magnesiowüstite

A fase magnesiowüstite (magnesiowüstita), de formulação  $(Mg_xFe_{1-x})O$ , possui a capacidade de diminuir o crescimento de grãos devido a presença de  $Fe_2O_3$ . Exemplo disso pode ser encontrado em (GORDON; MARCHANT; HOLLENBERG, 1970). Os autores procuraram avaliar o efeito da porosidade no crescimento de grãos em magnesia (MgO) pura e magnesia dopada. Neste trabalho, durante a produção das amostras, a magnesiowüstite possuía mais poros e menores.

# 3 Materiais e Métodos

O seguinte capítulo apresenta, de maneira mais aprofundada, os procedimentos necessários para a produção das amostras cerâmicas. Basicamente estão descritos os processos de definição das quantidades de material, as etapas para fabricação e o preparo das amostras para as análises realizadas.

Para atingir os objetivos específicos foram feitas as seguintes análises: de porosidade por meio do princípio de Arquimedes; observação da microestrutura e tamanho dos poros utilizando microscópio eletrônico de varredura (MEV); difração de raios X (DRX) para presença de novas fases; e medições das amostras para análise de densificação.

# 3.1 Definição das proporções e temperaturas de sinterização

Para definição das porcentagens de MgO e  $Fe_2O_3$  utilizou-se o diagrama de fases apresentado na figura 21. Dado o diagrama, escolheu-se a proporção de 10% de  $Fe_2O_3$ como dopante, indicando que deveriam ser produzidas amostras com temperaturas acima e abaixo de 1200 °C. Essa porcentagem foi escolhida com base na própria leitura do diagrama, tendo como base as escalas dos eixos de massa e de temperatura de sinterização. Assim, escolheu-se as temperaturas de 1100°C e 1500°C para sinterização e posterior análise. Para facilitação das contas, todas as porcentagens foram feitas com relação à massa da solução, com uma carga de sólidos de 20% da massa total. Houveram alguns problemas com soluções com maior carga de sólidos, assim optou-se pela quantidade de 20% para o trabalho.



Figura 21: Porcentagem de elementos escolhidos no digrama de fases do sistema  $MgO - Fe_2O_3$ . Fonte: Adaptado de (WOERMANN; BREZNEY; MUAN, 1969).

# 3.2 Preparação das amostras para o freeze casting

As amostras foram produzidas utilizando óxido de magnésio, canfeno, texafor 963 como dispersante e óxido de ferro. Os óxidos e o canfeno foram fornecidos pela Sigma-Aldrich (Brasil). Para todas as amostras produzidas usou-se uma solução com peso total de 10 g, o que permitia fazer de 2 a 3 amostras por solução. Primeiramente pesou-se o óxido de magnésio e o óxido de ferro, a 10% em peso do óxido de magnésio, em béqueres separados. Em seguida, pesou-se o texafor a 3% em massa de sólidos, adicionando no mesmo béquer o canfeno para completar os 10 g de solução. A tabela 1 apresenta as porcentagens usadas, sendo a abreviação wt - *weight total* (peso total). Já a tabela 2 apresenta os valores de massa para cada componente com base nas porcentagens definidas.

Tabela 1: Porcentagens e massa da solução usadas para preparação das amostras

Massa da solução (g)	10,00
Porcentagem de sólidos (wt)	20%
Porcentagem de $Fe_2O_3$ (wt)	10%
Porcentagem de texafor (wt)	3%

Componentes	Massa (g)
Óxido de ferro $(Fe_2O_3)$	0,182
Óxido de magnésio (MgO)	1,818
Texafor	0,060
Canfeno	7,940
Total	10,000

Tabela 2: Massas dos componentes com base nas porcentagens

O canfeno possui ponto de liquefação entre  $44^{\circ}C$  e  $48^{\circ}C$ . Assim, a solução foi aquecida em agitador magnético com aquecimento na temperatura de  $55^{\circ}C$ . Nessa etapa, primeiramente, colocou-se o canfeno e texafor no agitador para aquecimento, e a partir do momento que o canfeno estava completamente liquefeito adicionou-se os óxidos. Após a adição dos óxidos iniciou-se a contagem do tempo de agitação. Todas as soluções foram agitadas a uma velocidade de 400 rpm e o tempo mínimo de mistura foi de 14 minutos.

Após o tempo mínimo de agitação, as amostras foram vertidas em molde de náilon cilíndrico e submetidas a um gradiente térmico unidirecional, dado por uma extremidade do molde sobre um suporte de cobre imerso em nitrogênio líquido e a outra extremidade exposta ao ar ambiente. Para garantir a total unidirecionalidade, o molde de náilon foi colocado sobre a base do agitador para ser aquecido na temperatura da solução, evitando gradientes térmicos entre a solução e a parede do molde. A figura 22 apresenta o esquemático da montagem experimental. Após serem vertidas, as amostras ficaram sobre o suporte de cobre por cerca de 8 minutos, tempo para estarem totalmente solidificadas. Foi feita uma pequena lubrificação do molde para facilitar a remoção das amostras. A lubrificação consistiu em espalhar uma pequena gota de óleo na parede e fundo do molde. O óleo utilizado foi fornecido pelos técnicos em mecânica que também trabalhavam no prédio, assim não foi possível determinar o tipo de óleo utilizado. Uma sugestão de tipo de óleo lubrificante é o automotivo, como o SAE 5W-30.

Um cuidado importante para a produção de boas amostras consiste em evitar a presença de bolhas de ar durante o derramamento da solução no molde. Para isso sugere-se verter o líquido sobre a parede interna do molde, num ritmo devagar e constante.

Devido ao fato de existir somente um aparato para solidificação das amostras, a solução era colocada novamente sobre o agitador. O tempo de agitação para as amostras seguintes era igual ao tempo de solidificação e remoção das amostras do molde. Para garantir que as próximas amostras possuíssem mesmas condições de solidificação foram fabricados mais de um molde, que também ficavam sobre o agitador.





Depois de solidificadas, as amostras foram removidas e medições de suas alturas foram realizadas, para poder avaliar a densificação após sua sinterização. Finalizadas as medições as amostras foram colocadas em suportes cobertos com alumina (óxido de alumínio -  $Al_2O_3$ ) para poderem ser sinterizadas no forno. A figura 23 mostra um conjunto de amostras sobre o suporte coberto com alumina. A alumina foi colocada sobre os suportes para impedir as amostras de prenderem no suporte enquanto são sinterizadas. Os suportes foram utilizados para evitar danificar o revestimento do forno usado para sinterização.



Figura 23: Amostras colocadas sobre suporte coberto com alumina. Fonte: Autor.

Após a produção das amostras, as mesmas foram deixadas para sublimar em uma capela à temperatura ambiente por um tempo mínimo de 72 horas.

# 3.3 Sinterização

Para o processo de sinterização foram utilizadas temperaturas de  $1100^{\circ}C$  e  $1500^{\circ}C$ por 3 horas cada, com rampa de aquecimento de  $10^{\circ}C/\text{min}$ , em forno da marca Nabetherm. O forno utilizado não possuía controle de resfriamento. Assim durante esta etapa o mesmo era desligado e as amostras ficavam resfriando durante 18 horas aproximadamente.

### 3.4 Análise das amostras

A análise das amostras consistiu em medições macroscópicas e microscópicas. As medições macroscópicas foram a de porosidade e densificação, enquanto as microscópicas foram o tamanho dos poros, formação de fases e a composição química.

#### 3.4.1 Princípio de Arquimedes

Para o cálculo da porosidade foram aplicadas as metodologias apresentadas pela norma (B962-15, 2015) e por (SILVA, 2015). O primeiro passo consistiu na medição da massa seca das amostras. Em seguida elas foram inseridas em água destilada e mediu-se o valor da massa imersa. Por último removeu-se as amostras da água, retirou-se o excesso de água por meio de papel seco e mediu-se o valor da massa saturada com água. A figura 24 apresenta a montagem experimental para medição da massa imersa. A figura 25 apresenta a medição para massa seca e saturada em água. Para evitar nova absorção de água, a cesta foi seca antes da pesagem da massa saturada.



Figura 24: Esquemático da montagem experimental para o princípio de Arquimedes. Fonte: (B962-15, 2015).



Figura 25: Montagem real para o princípio de Arquimedes. Fonte: Autor.

Com os valores para as massas, a porcentagem de poros pode ser obtida por meio das equações 3.1 a 3.6. Para o cálculo do volume aparente, que inclui o volume de sólidos, de poros abertos e de poros fechados tem-se

$$V_{aparente} = \frac{m_u - m_i}{\rho_{H_2O}},\tag{3.1}$$

onde  $V_{aparente}$  é o volume aparente,  $m_u$  é a massa saturada ou úmida,  $m_i$  a massa imersa e  $\rho_{H_2O}$  a densidade da água destilada.

Para o cálculo do volume de poros aberto  $V_{aberto}$ , tem-se

$$V_{aberto} = \frac{m_u - m_s}{\rho_{H_2O}},\tag{3.2}$$

onde  $m_s$  é a massa da amostra seca.

Para o cálculo da fração de sólidos livre de poros  $V_{sólido}$  tem-se

$$V_{s\acute{o}lido} = \frac{m_s}{\rho_x},\tag{3.3}$$

onde  $\rho_x$  é a densidade do elemento principal na amostra. Para o trabalho em questão a densidade usada é a do óxido de magnésio.

Obtidos os volumes de sólidos, de poros abertos e o volume aparente é possível calcular o volume total de poros da peça  $V_{total}$ , que inclui tanto os poros abertos quanto os poros fechados.

$$V_{total} = V_{aparente} - V_{solido}.$$
(3.4)

Por último, o volume de poros fechados  $V_{fechado}$  é obtido por meio da equação 3.5.

$$V_{fechado} = V_{total} - V_{aberto}.$$
(3.5)

De posse dos valores de todos os volumes, para calcular a porcentagem de cada basta dividir os valores obtidos pelo volume aparente, conforme apresentado pela equação 3.6, onde  $%V_x$  é a porcentagem do valor de porosidade desejado.

$$\% V_x = \frac{V_x}{V_{aberto}}.$$
(3.6)

#### 3.4.2 Densificação

Foram feitas medições da altura das amostras congeladas logo após a remoção do molde com o uso de régua. Caso as amostras possuíssem a superfície superior muito

irregular para medição, realizou-se o corte de uma pequena camada para nivelamento usando estilete. Para o diâmetro bastou a medição do diâmetro do molde usado.

Após sinterização foram feitas medidas do diâmetro e da altura por meio de paquímetro. Para amostras com diâmetro e/ou altura mais irregulares várias medições foram realizadas e a média dos valores usada para os cálculos.

#### 3.4.3 MEV e DRX

Após as medições de porosidade e densificação, foram preparadas as amostras para o MEV e também para o DRX. Esse preparo consistiu em clivar as amostras no meio com uma cunha e utilizar parte da amostra clivada para o MEV e parte para o DRX. As etapas do processo de clivagem e preparo para as duas análises são apresentadas na figura 26. Não se deve cortar as amostras pois o pó gerado pelo corte deposita-se nos poros, impossibilitando a análise via microscópio.



Figura 26: Preparo das amostras para MEV e DRX. Fonte: Autor.

Para o microscópio eletrônico de varredura as amostras foram metalizadas com uma camada de ouro. O microscópio utilizado foi da marca JEOL modelo JSM-7100F.

Para a realização da difração de raios X as amostras foram maceradas até virarem um pó finamente disperso. Após maceradas foram colocadas em frascos do tipo ependorf e levadas para análise. O equipamento utilizado foi o D8 FOCUS da marca Bruker. As medições foram feitas no intervalo  $2\theta$  de  $10 - 80^{\circ}$ , com incrementendo (*step*) de  $0,02^{\circ}$  e velocidade de 1°/min. Feitas as análises os gráficos foram plotados e comparados com a literatura.

# 4 Resultados e Discussões

Seguindo a metodologia de produção de amostras apresentada no capítulo 3, foram feitas cinco amostras no total, sendo duas sinterizadas a  $1500^{\circ}C$  e três sinterizadas a  $1100^{\circ}C$ . As figuras27 e 28 apresentam as amostras produzidas logo após a solidificação. Nota-se também que a amostra no lado direito na figura 27 foi cortada, conforme a metodologia, para facilitar sua medição.

Durante o processo de sublimação de canfeno, observou-se o desprendimento de parte da superfície exterior das amostras. A figura 29 apresenta essa ocorrência. Isso ocorreu após as amostras ficarem mais de uma semana em espera. Na figura também estão presentes amostras de alumina, produzidas para outro trabalho. Assume-se que ocorreu esse fenômeno devido a não utilização de plastificante para suporte do corpo verde. As amostras da figura 27 não chegaram a este nível por terem ficado menos tempo em espera, mas foi possível notar a formação de pequenos flocos na parte externa, mas sem o processo de desprendimento.



Figura 27: Amostras solidificadas para sinterização a  $1500^{\circ}C$ . Fonte: Autor.



Figura 28: Amostras solidificadas para sinterização a  $1100^{\circ}C$ . Fonte: Autor.



Figura 29: Princípio de colapso das amostras após sublimação do canfeno. Fonte: Autor.

As amostras após sinterização são apresentadas nas figuras 30 e 31. Na figura 30 têm-se também amostras de alumina, de coloração branca, produzidas em condições iguais de sinterização para outro trabalho. Na figura 31 as amostras de coloração marrom são as analisadas neste trabalho, enquanto as mais amareladas são as amostras de alumina presentes na figura 29. Durante a sinterização a  $1100^{\circ}C$  uma das amostras acabou trincando ao meio. Assim, decidiu-se por não realizar análises de porosidade e densificação pois os resultados seriam imprecisos.



Figura 30: Amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}C$ . Fonte: Autor.



Figura 31: Amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}C$ . Fonte: Autor.

Para melhor identificação as amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}C$  receberam a denominação 1500-1 e 1500-2, enquanto as amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}C$  receberam a denominação 1100-1 e 1100-2.

# 4.1 Densificação

A tabela 3 apresenta as medições feitas para as amostras, tanto sinterizadas quanto solidificadas. Com as medições feitos bastou calcular o volume das amostras pela fórmula

$$\frac{\pi d^4 h}{4},\tag{4.1}$$

onde d é o diâmetro e h é a altura das amostras. A tabela 4 apresenta as medidas de volume calculadas, como também a redução percentual de volume. Essas reduções foram calculadas pela equação 4.2

$$1 - \frac{V_{sint}}{V_{solidif}},\tag{4.2}$$

onde  $V_{sint}$  é o volume após sinterização e  $V_{solidif}$  o volume após a solidificação.

	Solidificadas		Sinterizadas	
Amostras	Diâmetro (mm)	Altura (mm)	Diâmetro (mm)	Altura (mm)
1500-1	17,0	15,0	8,3	6,3
1500-2	17,0	16,0	8,3	$7,\!5$
1100-1	17,0	15,0	10,5	8,4
1100-2	17,0	14,0	10,5	$5,\!6$

Tabela 3: Dimensões das amostras

Tabela 4: Volume das amostras e redução percentual do volume

	Solidificadas	Sinterizadas	Redução (%)	
Amostras	Volume $(mm^3)$	Volume $(mm^3)$		
1500-1	3404,70	314,16	90,77	
1500-2	3631,68	400,67	88,97	
1100-1	3404,70	730,13	$78,\!56$	
1100-2	3177,72	484,90	84,74	

Observando as figuras 30 e 31, nota-se a formação de cascas ao redor das amostras após a sinterização, vindas do processo de desprendimento apresentado na figura 29. Observa-se que houve, para ambos os casos, uma redução de mais de 80%, em média, das amostras. Observa-se também que a densificação aumentou com a temperatura de sinterização.

Atribui-se a maior diferença percentual entre as amostras 1100-1 e 1100-2 às medições feitas. Como as amostras não tinham formato completamente cilíndrico após a sinterização, foram feitas várias medições do diâmetro e a média das medições foi usada para os cálculos.

Outro ponto importante a se destacar é que as medições de densificação apresentadas são somente das medidas macroscópicas das amostras, e é necessário comparar com a porosidade formada para se ter uma melhor quantificação do quanto as condições de temperatura influenciaram na densificação.

Não foram feitas medidas da amostra trincada pela grande dificuldade em saber exatamente suas dimensões reais, pois o processo de unir as metades aumentariam o nível de imprecisão das medidas.

# 4.2 Porosidade pelo princípio de Arquimedes

Os dados de porosidade foram coletados conforme metodologia apresentada no capítulo 3, por meio das medições de massa e uso das equações apresentadas. Os dados de porosidade calculados estão apresentados na tabela 5.

	1500-1	1500-2	1100-1	1100-2
Porosidade aberta	$37,\!61\%$	$36{,}36\%$	$74,\!03\%$	$74,\!19\%$
Porosidade fechada	$5,\!88\%$	$5{,}95\%$	$3{,}59\%$	$1,\!94\%$
Porosidade total	43,49%	42,31%	$77,\!61\%$	$76,\!12\%$

Tabela 5: Porosidades medidas pelo princípio de Arquimedes

Analisando os valores de porosidade, nota-se que ficaram muito próximos, porém não iguais. A maior diferença percentual foi entre a porosidade fechada das amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}C$ . Essas diferenças entre porosidades devem ser atribuídas à formação de bolhas de ar durante o processo de vertimento, que acabam por gerar, no corpo sinterizado, bolsões de ar com característica semelhante aos poros, porém com volume muito maior. Vale destacar também, juntamente com a análise de densificação, que as amostras a  $1500^{\circ}C$  tiveram uma maior densificação real, pois enquanto as quatro amostras tiveram uma redução semelhante quanto ao volume, nota-se que houve uma redução de mais de 30% na porosidade.

Apesar das metades formadas pela amostra trincada permitirem a análise da porosidade, o fato dela ter trincado tornariam as medidas imprecisas, pois poros e até mesmo bolsões de ar que antes estavam fechados agora estariam abertos. Esse foi o motivo principal para não analisar sua porosidade.

## 4.3 Compressibilidade das amostras

Durante a etapa de clivagem, foi possível notar uma maior dificuldade na realização do processo para as amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}C$ , necessitando do uso de um martelo juntamente com a cunha. Para as amostras a  $1100^{\circ}C$  bastou pressionar com força a cunha para garantir a clivagem. Esse fato indica que a maior densificação, juntamente com uma menor porosidade, tornam as amostras mais resistentes. Não foi possível coletar dados mais precisos de compressibilidade devido ao baixo número de amostras produzidas.

### 4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A primeira análise feita foi com relação à unidirecionalidade dos cristais formados. As figuras 32 e 33 mostram a direção de crescimento dos cristais de canfeno para as amostras sinterizadas a 1500°C. Já as figuras 34 e 35 apresentam a direção de crescimento para as amostras sinterizadas a 1100°C. A seta em vermelho apresenta a direção e sentido de crescimento nas imagens.



Figura 32: Unidirecionalidade da amostra 1500-1. Fonte: Autor.



Figura 33: Unidirecionalidade da amostra 1500-2. Fonte: Autor.



Figura 34: Unidirecionalidade da amostra 1100-1. Fonte: Autor.



Figura 35: Unidirecionalidade da amostra 1100-2. Fonte: Autor.

Por ter sido usado canfeno, era esperada a formação de estruturas dendríticas durante o processo de solidificação (DEVILLE, 2008). A figura 36 apresenta o formato esperado de uma estrutura dendrítica na amostra 1100-1. Vale ressaltar que o que está apresentado é o negativo do cristal, com as partículas ficando acumuladas nos espaços entre dendritas. Para facilitar a visualização foi feito um realce do formato.



Figura 36: Exemplo de estrutura dendrítica encontrada em 1100-1. O quadrado vermelho é um destaque feito para realçar a estrutura dendrítica. Fonte: Autor.

Nas análises por microscopia é possível observar o tipo de mecanismo presente durante a sinterização, seja por *coarsening* como pela densificação. Além disso, é possível também medir o tamanho dos poros. As figuras 37 e 38 apresentam tanto o empescoçamento como também o tamanho dos poros formados para a amostra 1500-1. As figuras 39 e 40 apresentam o empescoçamento e tamanho de poros para a amostra 1500-2. As medições foram feitas no computador, com uso de régua e usando a escala presente nas figuras como referência. Todas as figuras apresentam os poros em ampliações diferentes no micróscopio.



Figura 37: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-1(1). Fonte: Autor.



Figura 38: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-1 (2). Fonte: Autor.



Figura 39: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-2 (1). Fonte: Autor.



Figura 40: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1500-2 (2). Fonte: Autor.

Observam-se características associadas ao mecanismo de *coarsening*, com formação de grãos maiores, sendo em alguns pontos difícil de encontrar o pescoço do grão. Com relação ao tamanho dos poros, por meio das imagens o tamanho dos poros variou, em média, entre 5 e 12  $\mu m$ , com poros chegando a dimensões de 2  $\mu m$ .

Para as amostras 1100-1 e 1100-2 tem-se as figuras 41 a 46 apresentando o tipo de mecanismo de sinterização e também o tamanho de poros para sinterização a  $1100^{\circ}C$ .



Figura 41: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1 (1). Fonte: Autor.



Figura 42: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1 (2). Fonte: Autor.



Figura 43: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-1(3). Fonte: Autor.



Figura 44: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2(1). Fonte: Autor.



Figura 45: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2 (2). Fonte: Autor.



Figura 46: Tamanho dos poros e empescoçamento para 1100-2 (3). Fonte: Autor.

A primeira observação feita é a necessidade de se utilizar um zoom maior para identificar a formação de empescoçamentos. Pelas imagens é possível ver que o mecanismo predominante foi o de densificação ao invés de coarsening. O tamanho de poros também foi menor, chegando a valores menores que 1  $\mu m$ , mas com valores médios semelhantes às amostras a 1500°C. Visualmente é possível notar que as amostras 1100-1 e 1100-2 são muito mais porosas, corroborando com os dados de porosidade coletados. As figuras 47 e 48 apresentam as amostras lado a lado para melhor visualização. Como houve aumento do tamanho dos grãos, poros muito pequenos podem ter desaparecido no processo de formação desses grãos maiores.

Com relação à formação de dendritas, partículas com ordem de tamanho menor que o tamanho dos cristais permitem que elas se acomodem nos espaços interdendríticos, permitindo uma melhor visualização. Essa característica é apresentada no capítulo 2.1. Como houve aumento do tamanho dos grãos e consequente aumento das partículas, parte dessa característica foi perdida. Assim tornou-se mais difícil encontrar dendritas como foi possível visualizar na figura 36. Isso ocorre por ser mais difícil identificar os braços secundários ligados a um braço principal.

Ainda sobre o processo de sinterização, (NICHOLSON, 1966) afirma que há pouco crescimento de grãos do óxido de magnésio até temperaturas de  $1600^{\circ}C$ , e também afirma que o óxido de ferro auxilia na densificação do MgO. Assim, era esperado que as amostras 1500-1 e 1500-2 fosse semelhantes as amostras 1100-1 e 1100-2. Como elas possuem diferenças vísiveis e houve maior densificação das amostras 1500-1 e 1500-2, assume-se que o processo de *coarsening* juntamente com a maior densificação à 1500°C ocorreram devido à presença do dopante.



Figura 47: Comparação de porosidades entre amostras (1). Fonte: Autor.



Figura 48: Comparação de porosidades entre amostras (2). Fonte: Autor.

Ao analisar as amostras 1500-1 e 1500-2, foi possível notar indícios da formação de fases diferentes no processo de sinterização. As figuras 49 e 50 apresentam as possíveis fases diferentes. As fases são visíveis pela diferença de coloração entre elas, onde há um tom mais escuro formando uma espécie de padrão listrado nos grãos. Pelo diagrama de fases as fases formadas devem ser a magnesiowüstita e a magnesioferrita.



Figura 49: Indícios da formação das fases magnesiowüstita e magnesioferrita para 1500-1. Fonte: Autor.



Figura 50: Indícios da formação das fases magnesiowüstita e magnesioferrita para 1500-2. Fonte: Autor.

É possível notar nas figuras 49 e 50 a presença, além das diferentes fases, de pontos brancos entre as fases. Em ambas as figuras tem-se destacado, pelo quadrado em vermelho, a região analisada. O padrão listrado mostra que são fases diferentes, com a seta em vermelho apontando para a fase de cor diferente. As setas verdes mostram os pontos brancos.

Com a finalidade de investigar melhor foram feitas imagens com uma maior ampliação. As figuras 51 e 52 apresentam esse fenômeno. Possivelmente, os pontos brancos são óxido de magnésio não solubilizado. O microscópio usado possuía recurso para fazer análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), porém não foi possível fazer análises claras na ampliação utilizada e confirmar a composição dos pontos observados. A amostra utilizada para a realização das imagens foi a 1500-1.

Análises de EDS em ampliações menores não permitiram identificar diferenças entre as fases. A figura 53 mostra um exemplo com uma ampliação menor e as imagens 54 e 55 o mapa e os elementos presentes na região, respectivamente.



Figura 51: Formação de fases e presença de pontos brancos com ampliação de 5000x. As setas em vermelho apontam para a fase de coloração mais escura e os círculos verdes destacam os pontos brancos observados. Fonte: Autor.



Figura 52: Formação de fases e presença de pontos brancos com ampliação de 9500x. As setas em vermelho apontam para a fase de coloração mais escura e os círculos verdes destacam os pontos brancos observados. Fonte: Autor.



Figura 53: Região da amostra 1500-1 onde foi realizado EDS, com zoom de x1600. Fonte: Autor.



Figura 54: Mapa da região da figura 53. Fonte: Autor.



Figura 55: Elementos presentes na região da figura 53. Fonte: Autor.

O mesmo tipo de ampliação, de mais de 9000 vezes, foi realizado nas amostras sinterizadas a  $1100^{\circ}C$ , figuras 56 e 57. Não foi possível identificar, com a mesma definição, fases diferentes ou mesmo a presença de pontos brancos. Ainda sim a aparência dos grãos

indicam, a princípio, formação de fases diferentes. Vale ressaltar que houveram problemas na metalização das amostras. Um motivo para isso é a maior porosidade das amostras. A metalização é feita em ambiente à vácuo, com equipamento especializado, sendo necessário o uso de uma bomba para a formação desse vácuo. Como as amostras 1100-1 e 1100-2 possuem maior porosidade, assume-se que a bomba não conseguiu atingir vácuo total, consequentemente atrapalhando a metalização.



Figura 56: Ampliação de 5500x para amostra 1100-2. Fonte: Autor.



Figura 57: Ampliação de 9000x para amostra 1100-2. Fonte: Autor.

### 4.5 Difração de raios X

Foram feitas comparações entre difratogramas encontrados na literatura com difratogramas medidos conforme metodologia apresenta no capítulo 3. O difratograma apresentado em 58 apresenta análise feita para a fase magnesiowüstita por (STRANDKVIST; SANDSTRÖM; ENGSTRÖM, 2017). Devido à baixa concentração de  $Fe_2O_3$  das amostras o difratograma delas deve se comportar de forma semelhante à faixa com 20 wt% de FeO. Para o difratograma da fase magnesioferrite foi utilizado o difratograma da figura 59, produzido por (HUANG et al., 2006). Como as amostras foram sinterizadas a 1100°C o difratograma deve ser semelhante ao de 900°C.



Figura 58: DRX da magnesiowüstita. Fonte: (STRANDKVIST; SANDSTRÖM; ENGS-TRÖM, 2017).



Figura 59: DRX da magnesioferrita. Fonte: (HUANG et al., 2006).

Observando a figura 58 nota-se picos nos intervalos 30-40, 40-50 e 60-70, com dois picos menores entre 70-80. Já a figura 59 apresenta picos em 30, nos intervalos 30-40, 40-50, dois picos em 50-60, um pico em 60-70, e alguns picos menores entre 10-20 e 70-80.

A seguir estão apresentados, nas figuras 60 a 62 os gráficos para as amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}C$  e  $1100^{\circ}C$ .



Figura 60: DRX para amostras sinterizadas a  $1500^{\circ}C$ . Fonte: Autor.



Figura 61: DRX da amostra 1100-1. Fonte: Autor.



Figura 62: DRX da amostra 1100-2. Fonte: Autor.

Comparando a figura 60 com a figura 58, nota-se que há indícios da presença da fase magnesiowüstita, conforme apresentado no digrama de fases da figura 20. Isso é evidenciado pelos picos de intensidade nos intervalos entre 40° e 50°, 60° e 70° e pela presença de pico próximo de 40°, pelos dois picos no intervalo 70° e 80° e pela presença

do pico próximo aos 40°. A figura 63 mostra os gráficos lado a lado para facilitar a visualização.



Figura 63: Comparação entre literatura (STRANDKVIST; SANDSTRÖM; ENGS-TRÖM, 2017) e dados para sinterização a 1500°C. Fonte: Autor.

Já comparando as figuras 61 e 62 com a figura 59, fica difícil identificar se houve ou não a formação da fase magnesioferrita. Analisando novamente o diagrama de fases 20, é possível notar a formação de uma fase dupla magnesiowüstita+magnesioferrita. Alguns picos são difíceis de serem identificados pela escala do gráfico, muito em função do pico no intervalo 40-50. Para contornar esse problema plotou-se um novo gráfico com medições da amostra 1100-1, dessa vez com escala de intensidade reduzida. A figura 64 apresenta este novo gráfico.



Figura 64: DRX da amostra 1100-1 com mudança de escala. Fonte: Autor.

Analisando o difratograma com escala reduzida da figura 64 é possível observar que seus picos estão semelhantes aos apresentados na figura 59, indicando a presença da fase magnesioferrita nas amostras. Como alguns picos estão próximos da outra fase presente, eles podem ter sido "absorvidos" pelos picos de maior intensidade, ficando menos evidentes na medição. A figura 65 apresenta os gráficos lado a lado para melhor visualização.



Figura 65: Comparação entre literatura (HUANG et al., 2006) e dados para sinterização a  $1100^{\circ}C$ . Fonte: Autor.

Uma última análise que pode ser feita diz respeito a semelhança entre os gráficos das amostras a  $1500^{\circ}C$  e  $1100^{\circ}C$ . Nota-se que a maior diferença entre eles está na intensidade dos picos, com picos mais intensos para  $1100^{\circ}C$ . Pelas imagens feitas no MEV e pelos difratogramas é possível inferir que ambas as amostras possuem as duas fases presentes. O diagrama de fases apresentado na figura 21 mostra que à  $1500^{\circ}C$  deveria haver somente magnesiowüstita, mas como não há informação do tempo, no diagrama, para a completa formação de magnesiowüstita, há fortes indícios de que o tempo de três horas não foi suficiente e que as amostras possuem ambas as fases magnesiowüstita e magnesioferrita. As figuras 51 e 51 corroboram para esse raciocínio. Como os picos são diferentes, possivelmente a quantidade de cada fase nas amostras é diferente. Pelas características gerais das amostras infere-se que há maior presença de magnesioferrita na sinterização à  $1100^{\circ}C$ , principalmente pelo pouco crescimento de grãos apresentado, que está condizente com (LAYDEN; MCQUARRIE, 1959). Sobre a instabilidade no intervalo 10-20, assume-se que houve o uso de um ângulo de medição muito rasante, gerando uma região amorfa nos difratogramas.

# 5 Conclusão

Amostras de MgO dopadas com  $Fe_2O_3$  foram produzidas por meio da técnica de freeze casting direcional. Por meio da produção, sinterização e posterior análise foi possível identificar características como porosidade, densificação, microestrutura e composição química.

Foi possível identificar, por meio da análise da densificação e da porosidade, que tanto a temperatura quanto o óxido de ferro influenciaram nos resultados obtidos. A presença do óxido de ferro aumentou a densificação das amostras a  $1500^{\circ}C$ , melhorando qualitativamente sua resistência e diminuindo sua porosidade. As imagens feitas por meio de microscopia eletrônica de varredura confirmaram esses resultados com relação à densificação. Mesmo a maior redução volumétrica observada para  $1500^{\circ}C$  pode ser atribuída ao óxido de ferro, pelas afirmações de (NICHOLSON, 1966).

Outras análises microestruturais mostraram que houve direcionalidade na microestrutura, estrutura dendrítica para os cristais de solvente, poros com tamanho semelhante para as amostras, na média das medições realizadas, e formação de fases magnesioferrita e magnesiowüstita. A formação de fases foi muito mais evidente nas amostras sinterizadas à  $1500^{\circ}C$ . Surgiram evidências de problemas de solubilidade do MgO, mas não foi possível confirmar tais hipóteses. Problemas de metalização e tamanho menor de grãos dificultaram análises mais precisas sobre formação de fases nas amostras 1100-1 e 1100-2, mas houveram evidências da formação das duas fases.

Quanto à composição química, foi possível identificar que existe a fase magnesiowüstita nas amostras 1500-1 e 1500-2, e que existe a fase magnesioferrita em 1100-1 e 1100-2. Pela semelhança entre os difratogramas das amostras e pelas imagens feitas pelo MEV assume-se que ambas as amostras possuem as duas fases, em quantidades diferentes.

Por fim, com base no processo de produção das amostras, sugere-se utilizar plastificantes para produção de amostras com MgO como elemento principal, pelo que foi relatado durante o processo de sublimação. O uso do plastificante visa impedir o desprendimento da casca formada durante a sublimação e também o possível colapso do corpo verde.
## 5.1 Proposta de trabalhos futuros

Durante a execução deste trabalho surgiram alguns questionamentos, como também possibilidades para mais estudos sobre o assunto. Abaixo estão listados sugestões de novos trabalhos baseados no que foi abordado:

- Análise das propriedades mecânicas do material sinterizado a  $1100^{\circ}C$  e  $1500^{\circ}C$  por meio de ensaios de compressão;
- Variação da concentração de dopante, para uma mesma temperatura, e análise da influência das fases diferentes de magnesioferrita e magnesiowustita formação da microestrutura;
- Análise do fenômeno de solubilidade do MgO no sistema;
- Variação no solvente utilizado e análise da nova microestrutura;
- Variação nas condições de resfriamento e análise da microestrutura;
- Análise das propriedades magnéticas da magnesioferrita nos suportes cerâmicos;

## Referências

ALPER, A. Magnesia, Alumina, Beryllia Ceramics: Fabrication, Characterization and Properties: High Temperature Oxides. [S.l.]: Elsevier, 2012. Citado 3 vezes nas páginas vi, 22 e 23.

ARAKI, K.; HALLORAN, J. W. Room-temperature freeze casting for ceramics with nonaqueous sublimable vehicles in the naphthalene–camphor eutectic system. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 87, n. 11, p. 2014–2019, 2004. Citado na página 3.

AZHARI, A. et al. Phase evolution in fe2o3/mgo nanocomposite prepared via a simple precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 124, n. 1, p. 658–663, 2010. Citado na página 25.

B962-15, A. Standard test methods for density of compacted or sintered powder metallurgy (PM) products using archimedes' principle. 2015. Citado 3 vezes nas páginas vi, 30 e 31.

BARSOUM, M.; BARSOUM, M. *Fundamentals of ceramics*. [S.l.]: CRC press, 2002. Citado 5 vezes nas páginas v, 12, 13, 14 e 15.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. et al. *Materials science and engineering: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons New York, 2007. v. 7. Citado 6 vezes nas páginas vi, 16, 17, 18, 19 e 21.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. et al. *Ceramic materials: science and engineering*. [S.l.]: Springer, 2007. v. 716. Nenhuma citação no texto.

CHU, Y. et al. Preparation of poly (l-lactic acid) with aligned structures by unidirectional freezing. *Polymers for Advanced Technologies*, Wiley Online Library, v. 26, n. 6, p. 606–612, 2015. Citado 3 vezes nas páginas v, 3 e 4.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses.* [S.l.]: John Wiley & Sons, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 24.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.* [S.I.]: EdiPUCRS, 2007. Nenhuma citação no texto.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. *Advanced Engineering Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 3, p. 155–169, 2008. Citado 14 vezes nas páginas v, 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 16 e 40.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. *Materials*, Molecular Diversity Preservation International, v. 3, n. 3, p. 1913–1927, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 3.

DEVILLE, S. et al. Metastable and unstable cellular solidification of colloidal suspensions. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 8, n. 12, p. 966, 2009. Citado 3 vezes nas páginas v, 11 e 12.

DEVILLE, S. et al. Freezing as a path to build complex composites. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 311, n. 5760, p. 515–518, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 1, 5, 7 e 9.

DOREMUS, R. H.; SHACKELFORD, J. F.; DOREMUS, R. H. Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing. Springer US, 2008. Nenhuma citação no texto.

GORDON, R. S.; MARCHANT, D.; HOLLENBERG, G. Effect of small amounts of porosity on grain growth in hot-pressed magnesium oxide and magnesiowustite. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 53, n. 7, p. 399–406, 1970. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

GROVES, G.; FINE, M. Solid solution and precipitation hardening in mg-fe-o alloys. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 35, n. 12, p. 3587–3593, 1964. Citado na página 25.

HAMAKER, H. C. The london—van der waals attraction between spherical particles. *physica*, Elsevier, v. 4, n. 10, p. 1058–1072, 1937. Citado na página 8.

HUANG, Y. et al. Synthesis of mgfe2o4 nanocrystallites under mild conditions. *Materials Chemistry and physics*, Elsevier, v. 97, n. 2-3, p. 394–397, 2006. Citado 5 vezes nas páginas vii, viii, 53, 54 e 57.

KINGERY, W. D. Introduction to ceramics. 1976. Citado 4 vezes nas páginas vi, 16, 19 e 20.

KOH, Y.-H. et al. Freezing dilute ceramic/camphene slurry for ultra-high porosity ceramics with completely interconnected pore networks. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 89, n. 10, p. 3089–3093, 2006. Citado na página 5.

KURZ, W.; FISHER, D. J. Fundamentals of solidification. trans tech publications Aedermannsdorf, Switzerland, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 17.

LAYDEN, G.; MCQUARRIE, M. Effect of minor additions on sintering of mgo. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 42, n. 2, p. 89–92, 1959. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 57.

LI, W.; LU, K.; WALZ, J. Freeze casting of porous materials: review of critical factors in microstructure evolution. *International materials reviews*, Taylor & Francis, v. 57, n. 1, p. 37–60, 2012. Citado 8 vezes nas páginas vi, 3, 6, 7, 8, 9, 21 e 22.

MAXWELL, W.; GURNICK, R.; FRANCISCO, A. Preliminary investigation of the'freeze-casting'method for forming refractory powders. 1954. Citado na página 3.

MU, C. et al. Fabrication of microporous membranes by a feasible freeze method. *Journal of Membrane Science*, Elsevier, v. 361, n. 1-2, p. 15–21, 2010. Citado na página 3.

NICHOLSON, G. Grain growth in magnesium oxide containing iron oxide or titanium dioxide. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 49, n. 1, p. 47–49, 1966. Citado 3 vezes nas páginas 24, 47 e 58.

SILVA, A. M. A. Otimização da densificação de suportes de alumina porosas fabricadas pelo processo de freeze casting. Tese de Doutorado — Universidade Federal de Minas Gerais, 2015. Citado na página 30.

SOFIE, S. W.; DOGAN, F. Freeze casting of aqueous alumina slurries with glycerol. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 84, n. 7, p. 1459–1464, 2001. Citado na página 5.

STRANDKVIST, I.; SANDSTRÖM, Å.; ENGSTRÖM, F. Effect of feo/mgo ratio on dissolution and leaching of magnesiowüstite. *steel research international*, Wiley Online Library, v. 88, n. 6, p. 1600322, 2017. Citado 3 vezes nas páginas vii, 53 e 56.

TANG, Y. et al. Novel freeze-casting fabrication of aligned lamellar porous alumina with a centrosymmetric structure. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 34, n. 15, p. 4077–4082, 2014. Citado 2 vezes nas páginas v e 6.

TARTAJ, J.; MESSING, G. L. Anisotropic grain growth in  $\alpha$ -fe2o3-doped alumina. Journal of the European Ceramic Society, Elsevier, v. 17, n. 5, p. 719–725, 1997. Citado na página 24.

TERWILLIGER, G.; BOWEN, H.; GORDON, R. S. Creep of polycrystalline mgo and mgo-fe2o3 solid solutions at high temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 53, n. 5, p. 241–251, 1970. Citado na página 24.

WOERMANN, E.; BREZNEY, B.; MUAN, A. Phase equilibria in the system mgo–iron oxide—tio2 in air. *American Journal of Science*, v. 267, p. 463–479, 1969. Citado 3 vezes nas páginas vi, 25 e 27.

YOON, B.-H. et al. Aligned porous alumina ceramics with high compressive strengths for bone tissue engineering. *Scripta Materialia*, Elsevier, v. 58, n. 7, p. 537–540, 2008. Citado na página 3.

ZHOU, Y. et al. Freeze-casting of cellulose nanowhisker foams prepared from a water-dimethylsulfoxide (dmso) binary mixture at low dmso concentrations. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 42, p. 19272–19277, 2013. Citado na página 3.