UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

MARCELO GOMES BACHA

Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo
elétrico

São Carlos
2017

MARCELO GOMES BACHA

**Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo
elétrico**

Versão Corrigida
Original na Unidade

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

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

Orientador: Eduardo Bellini Ferreira

São Carlos
2017

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

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Bacha, Marcelo Gomes.

B118s Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo
elétrico / Marcelo Gomes Bacha; orientador Eduardo Bellini Ferreira .
São Carlos, 2017.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais e Área de Concentração em
Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de
Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Sinterização. 2. Campo elétrico. 3. Flash Sintering. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **MARCELO GOMES BACHA**.

Título da tese: "Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico".

Data da defesa: 31/05/2017.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**
(Orientador)
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Profa. Dra. **Ana Candida Martins Rodrigues**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Prof. Dr. **Marcello Rubens Barsi Andreeta**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Profa. Dra. **Dulcina Maria Pinatti Ferreira de Souza**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

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

Resultado:

Aprovado

Aprovado

Aprovado

Aprovado

APROVADO

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

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Associado **Luís Fernando Costa Alberto**

Dedico esse trabalho aos meus pais e minha esposa que sempre me incentivaram e me deram suporte para realizar meus sonhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a FAPESP, financiadora do projeto através do CEPID Nº do Processo 2013/07793-6 concedido ao CeRTEV.

Agradeço a CAPES pela bolsa de estudos.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (CCP-CEM), ao Grupo de Materiais Vítreos (GMAV), ao grupo de pesquisa em Soluções Integradas em Manufatura e Materiais Cerâmicos (SIMMaC), ao Departamento de Engenharia de Materiais (SMM), a Universidade de São Paulo (USP) e a Escola de Engenharia de São Carlos (EESC).

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Eduardo Bellini Ferreira, durante os últimos anos pela orientação, paciência e amizade.

Agradeço aos amigos que ajudaram a realizar o projeto, Prof. Dr. Edgar Dutra Zanotto por sugerir o tema, Prof. Dr. Pedro H. L. Lima pela ajuda na pesquisa e compra dos equipamentos, Prof. Dr. Claudio J. Magon, pela ajuda no desenvolvimento do sistema de controle, ao Neto da WT indústria pela ajuda no desenvolvimento do molde de prensagem e do forno de Flash, a União Brasileira de Vidros UBV por fornecer o vidro utilizado no trabalho.

Agradeço aos amigos e alunos de iniciação científica Cristiane, Felipe, Guilherme, Matheus, Pedro e Pheterson, que colaboraram de maneira significativa no trabalho.

Agradeço a todos os amigos do Grupo de Materiais Vítreos (GMAV), Edu, Laerte, Roger, Raul, Vivian e Maria, pelo convívio e discussões.

Agradeço a minha amada esposa Larissa, que durante essa jornada sempre me ajudou a enfrentar todos os desafios do trabalho e da vida, sempre tão amável e compreensiva. Agradeço também a seus pais por todo o carinho que recebi.

Agradeço aos meus amados pais José Bacha e Silvia C. G. Bacha pelo amor concedido e suporte para enfrentar a vida. Agradeço a minha irmã e

cunhado Cristiane e Ricardo que me presentearam com duas lindas afilhadas Gabriela e Heloisa, a todos os meus familiares (tios, tias, primos e primas) pelo incentivo e carinho. E agradeço a amizade de muitos anos de Mário e Carla que me presentearam com um lindo afilhado Mariano.

RESUMO

BACHA, M. G. **Sinterização de vidro soda-cal-sílica comercial assistida por campo elétrico**. 87p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Métodos de produção eficientes que economizam tempo e energia são sempre exigidos e novos processos de sinterização de baixo custo têm sido desenvolvidos para materiais cerâmicos e implementados por empresas e pesquisadores em todo o mundo. Com este objetivo, uma nova abordagem conhecida como *Flash Sintering* está atraindo grande interesse. Esta nova técnica de sinterização envolve a aplicação de campo elétrico através de uma amostra durante o aquecimento, gerando assim aceleração abrupta da cinética de densificação, diminuindo o tempo de sinterização de horas para segundos e diminuindo o aquecimento do forno em até centenas de graus Celsius. Frequentemente descritas para cerâmicas policristalinas e compósitos de cerâmica e vidro, a sinterização auxiliada por campo elétrico com apenas vidro não foi encontrado na literatura. A sinterização assistida por campo elétrico foi controlada com sucesso, sem que ocorresse o escoamento da amostra, obtendo uma elevada densidade relativa do vidro comercial. Um vidro de janela soda-cal-sílica não estequiométrica foi usado na pesquisa devido à sua importância comercial, por ser um material de partida de baixo custo, por apresentar condução iônica e haver na literatura dados de propriedades físicas e de cinética de sinterização convencional. A tensão também influencia fortemente a cinética de sinterização do vidro soda-cal-sílica. Os resultados experimentais foram comparados com cálculos analíticos realizados a partir do modelo de Clusters não-isotérmico de sinterização de vidro por fluxo viscoso com cristalização concorrente. O aumento de temperatura nos compactos de pó de vidro durante o aquecimento do forno e aplicação da tensão foi estimado usando um modelo de radiação de corpo negro e condutividade. Preliminarmente, o aumento da temperatura devido ao efeito Joule pode explicar a diminuição da temperatura de amolecimento em comparação com a temperatura do forno e a rápida sinterização do vidro estudado.

Palavras chave: vidro, sinterização, Flash sintering, campo elétrico, soda-cal-sílica.

ABSTRACT

BACHA, M. G. **Commercial soda-lime-silica glass sintering assisted by electrical field**. 87p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Efficient production methods saving time and energy are always demanded and novel reduced-cost sintering processes have been developed for ceramic materials and implemented by companies and researchers of all over the world. With this aim, a new sintering approach generally known as flash sintering is attracting great interest. This new sintering technique involves the application of electric field through a sample while heating, thereby generating abrupt acceleration of the densification kinetics, decreasing the sintering time from hours to seconds and decreasing the oven heating in up to hundreds of degrees Celsius. Well described for polycrystalline ceramics and ceramic-and-glass composites, the sintering of pure glass aided by voltage is still lacking in the literature. The sintering assisted by electric field, was successfully controlled, without sample flow, achieved a high relative density of a commercial glass. A non-stoichiometric soda-lime-silica window glass was used due to its commercial importance, low cost starting material, ionic conduction, and literature on physical properties and conventional sintering kinetics. Voltage was observed to also strongly influence window glass sintering kinetics. The experimental results were compared with analytical calculations obtained from the non-isothermal Clusters model of glass sintering by viscous flow with concurrent crystallization. The temperature increase in the glass powder compacts during oven heating and electric field application was estimated by using a black-body radiation and conductivity model. Preliminary, the temperature increase due to Joule effect can explain the softening temperature decrease compared with the oven temperature, and the fast sintering of the studied glass.

Keywords: glass, sintering, flash sintering, electric field, soda-lime-silica

Símbolos e abreviações

α_s	Fração superficial cristalizada
γ	Energia superficial e
η	Viscosidade do vidro
ρ_o	Densidade relativa do compacto a verde
ρ_F	Densidade relativa pelo modelo de Frankel
ρ_{MS}	Densidade relativa pelo modelo de Mackenzie e Shuttleworth
$\sigma_{(T)}$	Condutividade em função da temperatura
σ_0	Fator pré-exponencial da condutividade
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
K_B	Constante de Boltzmann
FAST	Field Applied in sintering technique
SPS	Spark Plasma Sintering
Tf	Temperatura de fusão
Tg	Temperatura de transição vítrea
E_σ	Energia de ativação para difusão
E_b	Energia eletrostática
E_s	Energia deformação da estrutura vítrea
VTF	Equação de Vogel-Fulcher-Tammann
F	Modelo de sinterização de Frenkel
MS	Modelo de sinterização de Mackenzie e Shuttleworth
v_r	Frações volumétricas de partículas de raio r
u	Taxa de crescimento de cristais
N_s	Número de núcleos na superfície por unidade de área
q	Taxa de aquecimento
W	Potência dissipada

Lista de Figuras

Figura 1. Tempo versus temperatura de sinterização por diferentes técnicas de Zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria. (Adaptada de [10].).....	20
Figura 2. Volume versus temperatura dos materiais resultante de diferentes formas de resfriamento a partir do estado líquido. (Adaptada de [5].)	23
Figura 3. Estruturas esquemáticas da sílica SiO_2 (a) cristalina e (b) amorfa. Os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ são representados por triângulos de O com Si no centro, compartilhando vértices. (Retirada de [2]).....	25
Figura 4. Quebra da ligação de oxigênio ponteante por ação de um modificador de rede. Q_3 e Q_4 indicam o número de oxigênios ponteantes. (Retirada de [26]).	26
Figura 5. Viscosidade (Poise) versus temperatura de vidro soda-cal-sílica de embalagem. (Adaptada de [31]).....	28
Figura 6. Migração de cátions Na^+ por interstícios devido à aplicação de um campo elétrico. (Retirada de [26]).....	29
Figura 7. Condutividade de vidros silicatos alcalinos de lítio, sódio e potássio em função da temperatura. (Retirada de [34])	31
Figura 8. Resistência total de um compacto de partículas esféricas de vidro soda-cal-sílica durante a sinterização em tratamento não isotérmico a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. (Adaptada de [35])	33
Figura 9. Gasto estimado para sinterização de $15.000\text{ m}^2/\text{dia}$ de cerâmica branca com auxílio de campo elétrico, comparado ao necessário para sinterização convencional. (Adaptada de [51]).....	40
Figura 10. Retração linear de zircônia dopada com 3%mol ítria durante sinterização assistida por campo elétrico de diversas intensidades. (Adaptada de [8]).	42
Figura 11. Comportamentos da tensão, corrente, potência e densidade relativa em função do tempo durante os três estágios de <i>Flash Sintering</i> . (Adaptada de [55]) ...	44

Sumário

1	Introdução	19
2	Revisão Bibliográfica	23
2.1	Vidros	23
2.2	Condutividade de vidros	28
2.3	Vitrocerâmicas.....	33
2.4	Modelo de sinterização com cristalização concorrente	34
2.5	Sinterização por Flash Sintering.....	40
3	Conclusões	49
4	Bibliografia	50

1 Introdução

A produção de materiais cerâmicos é em geral realizada a partir da tecnologia do pó, que inclui as etapas de beneficiamento (cominuição, ajuste granulométrico, mistura, dispersão e granulação) ou síntese dos componentes, conformação, secagem e queima [1–3]. Durante a queima ocorre a sinterização, ou seja, a união das partículas das matérias-primas (com ou sem reação) em um corpo íntegro, coeso, e a densificação do compacto. Como a queima é realizada em fornos a altas temperaturas, podendo chegar a 1500 °C ou mais e durar horas, essa é uma etapa que exige grande demanda de energia [1–5]. Novos processos de fabricação tentam diminuir o tempo e/ou temperatura de queima dos materiais cerâmicos, gerando economia e maior eficiência do processo [6].

Dentre os métodos mais modernos de sinterização de materiais cerâmicos, alguns utilizam campo elétrico e/ou magnético para auxiliar a sinterização, o conjunto dos quais é denominado FAST (do termo em inglês *Field Assisted Sintering Technology*) [7]. O FAST engloba técnicas tais como sinterização por micro-ondas e *Spark Plasma Sintering* (SPS), que diminuem drasticamente a temperatura e o tempo de sinterização, gerando economia de energia. Entretanto, uma nova técnica de sinterização conhecida como *Flash Sintering* vem chamando a atenção para a sinterização de cerâmicas cristalinas. Com essa técnica, estudos concentrados em cerâmicas à base de ZrO_2 vêm demonstrando redução do tempo de sinterização de horas para alguns segundos [8] e diminuição da temperatura em até 1000°C em relação ao tratamento térmico de queima convencional [9].

A Figura 1 mostra os tempos e temperaturas de sinterização de Zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria pelas técnicas de *Flash Sintering*, *Spark Plasma Sintering* (SPS), *Field Assisted Sintering Technique* (FAST), e prensagem isostática (HIP) à quente em relação à sinterização convencional. Observa-se que a técnica de *Flash Sintering* possui os menores tempos e temperaturas de sinterização, sendo o processo mais eficiente e que gera a maior economia.

Figura 1. Tempo versus temperatura de sinterização por diferentes técnicas de Zircônia estabilizada com 3% mol de Ítria. (Adaptada de [10].).

Apesar do sucesso com cerâmicas cristalinas, até o momento foram relatadas apenas falhas nas tentativas de aplicar a técnica de *Flash Sintering* na sinterização de materiais vítreos [10]. A diminuição da viscosidade induzida pela aplicação de campo elétrico e consequente aumento da temperatura em vidros faz com que o material escoe e perca o formato, ficando inutilizável.

A aplicação de campo elétrico em vidros vem sendo utilizada para diminuir as temperaturas de cristalização [11,12] e amolecimento (ou *softening*) [13], assim como orientar o crescimento de cristal [14–16]. Vidros também podem ser utilizados como aditivo auxiliar da sinterização com campo elétrico de cerâmicas cristalinas de baixa condutividade iônica [17,18], como a alumina, diminuindo a temperatura de sinterização. Entretanto, a aplicação da técnica para sinterização de materiais totalmente vítreos é difícil e até o momento não se encontra na literatura relatos de sucesso nesse caso. Os mecanismos que regem o processo de sinterização auxiliada por campo elétrico ainda são desconhecidos, mas estudos realizados em vidros sugerem que é devido a uma combinação de fenômenos como aquecimento por efeito Joule, eletrólise e ruptura dielétrica [13], causando aumento de temperatura e fotoemissão em tais materiais.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi controlar a técnica de *Flash Sintering* em materiais vítreos e, visando à sinterização e densificação em temperaturas mais baixas e tempos menores em relação à queima convencional (sem aplicação de campo), mantendo a forma geométrica da amostra, ou seja, sem o escoamento (*softening*).

Para a realização dos experimentos, foi utilizado vidro de janela soda-cal-sílica comercial, que têm grande importância econômica e muitas aplicações, sendo facilmente encontrado para confecção das amostras. Vidros deste sistema possuem condução iônica principalmente pelo sódio e uma gama de informações sobre suas propriedades podem ser encontradas na literatura, tais como a dependência da temperatura da cinética de sinterização com cristalização concorrente [19,20], da viscosidade [21,22] e da condutividade elétrica [23], entre outras, importantes para avaliar a base fenomenológica da sinterização assistida por campo elétrico.

A sinterização e posterior cristalização de compactos de vidro em pó possibilita a obtenção de vitrocerâmicas com cristais no volume devido à nucleação heterogênea na superfície das partículas. Entretanto, nesse processo, tanto a cinética de sinterização como a de cristalização das partículas precisa ser controlada para a obtenção de vitrocerâmicas com alta densidade relativa. A cristalização prematura na superfície das partículas pode limitar o processo de sinterização e densificação, deixando a peça porosa. Portanto, é um desafio obter vitrocerâmicas de alta densidade relativa em composições com alta taxa de cristalização e crescimento de cristais. Por isso buscar novos métodos de fabricação de vitrocerâmicas com baixa porosidade é de grande importância do ponto de vista industrial e comercial.

Nessa tese demonstra-se que é possível realizar sinterização em vidros soda-cal-sílica comercial em poucos segundos à aproximadamente 640 °C utilizando tensão elétrica, sem que o material escoe e/ou expanda devido à liberação de gases previamente dissolvidos a partir das matérias-primas (*foaming*). Foram obtidas amostras com densidade relativa maior que a de compactos de vidro em pó sinterizados de forma convencional, através de tratamento térmico não isotérmico com aquecimento a 10 °C/min até 750 °C.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Vidros

O vidro é um material aparentemente sólido que não apresenta estrutura atômica ordenada a longo alcance. É produzido comumente a partir do resfriamento de um líquido durante o qual não há tempo suficiente para o material cristalizar-se. A partir da chamada transição vítrea, a estrutura obtida é semelhante à de um líquido, denominada amorfa por não ser periódica. A relaxação estrutural não é mais observada, e o material passa a ter comportamento elástico típico de sólidos. Esse processo pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2. Volume versus temperatura dos materiais resultante de diferentes formas de resfriamento a partir do estado líquido. (Adaptada de [5].)

O volume de um líquido diminui gradualmente à medida que o mesmo se resfria. No resfriamento, ao ultrapassar a temperatura de fusão (T_f), o material tende ao estado termodinâmico mais estável de um sólido cristalino. Esse efeito pode ser visto na diminuição abrupta do volume em T_f na Figura 2, dada uma densidade tipicamente mais alta da estrutura cristalina. Se o líquido for resfriado abaixo da

temperatura de fusão sem cristalizar-se, portanto, sem a queda repentina do volume, ele passa a ser considerado um líquido super-resfriado e sua estrutura continua a relaxar até alcançar a estrutura amorfa de equilíbrio metaestável característica da temperatura em que se encontra. A viscosidade também tende a aumentar com o resfriamento. Se não houver cristalização, dependendo da taxa de resfriamento e à medida que o resfriamento avança, os átomos em algum momento são impedidos de relaxar completamente e desviam-se da estrutura do líquido de equilíbrio, pois não há tempo suficiente para a completa relaxação estrutural. Quando o volume começa a desviar-se do volume do líquido de equilíbrio, observa-se uma mudança de inclinação da curva com a variação da temperatura na Figura 2, até que o aumento da viscosidade impede completamente a movimentação dos átomos, congelando-os em uma estrutura amorfa rígida. O intervalo de temperaturas em que o volume do líquido começa a se desviar do líquido de equilíbrio até o momento do congelamento é denominado transição vítrea e, a partir de então, se não houve cristalização, o material é chamado de vidro. A região de transição vítrea é convencionalmente assinalada por uma temperatura convencional de transição vítrea T_g , obtida como mostrado na Figura 2.

A velocidade de resfriamento interfere na densidade e temperatura de transição vítrea do vidro. Quanto mais lento for o resfriamento, maior será o tempo disponível para a relaxação estrutural antes da transição vítrea, e o material alcançará uma maior densidade e menor T_g . Quando o resfriamento é mais rápido, o tempo disponível para relaxação estrutural é menor, resultando em menor densidade e maior T_g . Portanto, a história térmica influencia as propriedades dos vidros [5].

Figura 3. Estruturas esquemáticas da sílica SiO_2 (a) cristalina e (b) amorfa. Os tetraedros $(\text{SiO}_4)^{4-}$ são representados por triângulos de O com Si no centro, compartilhando vértices. (Retirada de [2])

Abundante na crosta terrestre, a sílica é um excelente formador de vidro, sendo o principal componente utilizado para a fabricação dos vidros tradicionais. A sílica, no estado sólido forma redes atômicas tridimensionais pelo agrupamento de O^{2-} nos vértices de tetraedros com Si^{4+} no centro, que por sua vez ligam-se entre si pelos vértices através dos chamados oxigênios ponteantes (Si-O-Si). A sílica cristalina, representada na **Figura 3a**, apresenta ordem de longo alcance (da ordem de várias distâncias interatômicas). Na formação de um vidro a estrutura é congelada e o resultado é uma estrutura amorfa invariável com o tempo de observação típico de laboratório, **Figura 3b** (19). Um vidro constituído de sílica pura possui propriedades interessantes, como baixo coeficiente de expansão, baixa condutividade térmica e baixa condutividade elétrica, entre outras. Porém, sua produção em grande escala é limitada pela alta temperatura de fusão ($1710\text{ }^\circ\text{C}$) e altas viscosidades no estado líquido, que resultam em temperaturas de processamento (fusão, homogeneização e conformação do material) da ordem de $2000\text{ }^\circ\text{C}$, tornando a sílica pura um produto de alto custo [24].

Para aplicações ordinárias (embalagens, janelas, etc.), a produção de vidros em grande escala é conseguida através da adição de óxidos modificadores de rede

para diminuição da temperatura de processamento [25]. Embora a *liquidus* das composições modificadas alcance aproximadamente 1050 °C, temperaturas da ordem de 1500 °C são ainda necessárias para diminuir a viscosidade até níveis adequados para a fusão e dissolução das matérias-primas, bem como homogeneização e refino (eliminação de bolhas) do banho fundido, no entanto, a conformação pode ser realizada em temperaturas de 700 a 1200 °C. Os modificadores de rede também alteram outras propriedades dos vidros silicatos, como resistividade, solubilidade, etc. Os modificadores causam a ruptura das ligações de determinado número de oxigênios ponteantes (Si-O-Si), transformando-os em oxigênios não ponteantes (Si-O⁻). A carga negativa do oxigênio é compensada pela vizinhança composta pelos íons modificadores, por exemplo, íons de metal alcalino (Na⁺) ou alcalino terroso (Ca²⁺). Se o modificador de rede for o sódio, tem-se a formação de Si-O⁻ e Na⁺ [26], como pode ser visto na Figura 4.

Figura 4. Quebra da ligação de oxigênio ponteante por ação de um modificador de rede. Q₃ e Q₄ indicam o número de oxigênios ponteantes. (Retirada de [26]).

Com a adição de sódio em altas concentrações, a resistência química da estrutura diminui e o vidro passa a ser solúvel em água. Para aumentar a estabilidade química, modificadores adicionais, como o cálcio, são introduzidos no vidro, mantendo baixa a temperatura de fusão. Entretanto, uma grande quantidade de cálcio faz com que o vidro se cristalice (devitrifique) mais facilmente. Portanto, a faixa de composições para a produção desses vidros é pequena, podendo variar de 69 a 73% SiO₂, 13 a 16,5% Na₂O, e 9,5 a 16% CaO, em massa. Componentes, como Al₂O₃, MgO e K₂O, entre outros, podem ser adicionados para modificar e ajustar as propriedades do vidro, satisfazendo demandas de fabricação e uso, visando aumentar a durabilidade química, resistência mecânica, alterar a cor do vidro, etc. Tais vidros são conhecidos como soda-cal-sílica e são os mais produzidos no planeta, utilizados

em janelas, garrafas, embalagens, utensílios em geral, dentre várias outras aplicações [24,27].

A viscosidade é um fator importante em diversas propriedades dos vidros, como a condutividade no estado líquido, a cristalização e a sinterização, entre outras. Um modelo que descreve bem o comportamento da viscosidade em função da temperatura é o modelo empírico de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) [28–30], descrito abaixo:

$$\text{Log}(\eta_T) = A + \left(-\frac{B}{(T - T_0)} \right) \quad (1)$$

onde A , B e T_0 são constantes do material. Para o vidro de janela soda-cal-sílica utilizado neste trabalho, valores típicos são $A = -2,7$, $B = 4358$ e $T_0 = 533 \text{ K}$, resultando no gráfico de viscosidade em relação à temperatura observado na Figura 5. Através desse modelo, pode-se distinguir os pontos de viscosidade correspondentes à temperatura de recozimento (utilizado para eliminar tensões residuais), conformação e fusão, característicos de um vidro. Outro ponto característico importante para o presente trabalho é o de amolecimento ou *softening*, quando o líquido super-resfriado atinge a viscosidade convencional de $10^{7,6} \text{ Pa.s}$, em que o vidro não mantém seu formato durante o processamento tradicional e escoar.

Figura 5. Viscosidade (Poise) versus temperatura de vidro soda-cal-sílica de embalagem. (Adaptada de [31])

2.2 Condutividade de vidros

A condutividade iônica em vidros silicatos ocorre através da migração de íons através da rede atômica. Diversos fatores influenciam a difusão, como composição, temperatura, densidade do vidro, entre outros, alterando também a condutividade do vidro [2]. A adição de óxidos alcalinos modificadores de rede, aumenta a condução iônica devido ao aumento da concentração de portadores de carga elétrica com grande mobilidade na estrutura vítrea. Por apresentarem maior difusividade, íons alcalinos diminuem a resistividade do vidro. No caso de um vidro soda-cal-sílica contendo Na_2O e CaO , a condução iônica pode ser produzida através da difusão de Na^+ e Ca^{2+} . Isso acontece devido à energia de ativação para difusão ser muito menor para esses íons que para os formadores de rede [5].

Segundo o modelo de Anderson-Stuart [32], a energia de ativação (E_σ) para difusão é a soma de duas componentes independentes, uma eletrostática (E_b), necessária para quebrar as ligações iônicas do íon em seu sítio e outra para deformação da estrutura vítrea para sua passagem (E_s) [32]. Isso ocorre porque os

íons de sódio, por exemplo, ocupam interstícios que possuem oxigênios não ponteantes, que deixam a região eletricamente negativa, favorecendo a acomodação do cátion em um poço de potencial na estrutura vítrea. Quando aplicado o campo elétrico os cátions ganham energia para pular a barreira de potencial para sítios vizinhos, como pode ser visto na Figura 6.

Figura 6. Migração de cátions Na^+ por interstícios devido à aplicação de um campo elétrico. (Retirada de [26])

Com o tempo, a condução iônica em vidros através da aplicação de um campo elétrico de corrente contínua faz com que a amostra gradualmente seja eletrolisada. Cátions se movem para a região do catodo e ânions, oxigênios não ponteantes, para a região do ânodo. As reações de eletrólise em um vidro de silicato de sódio podem ser vistas abaixo:

Em relação à estrutura do vidro, a reação pode ser esquematicamente escrita como:

Com a eletrólise, dois sítios de oxigênios não ponteantes colapsam para formar um ponteante, o oxigênio excedente é liberado na forma de gás no anodo e sódio metálico se deposita na região do cátodo, podendo assim haver formação de camadas de depleção na amostra [25].

A energia de ativação para a difusão de íons no vidro não é constante como em estruturas cristalinas. Em estruturas cristalinas, as posições que os íons ocupam e em que se movimentam têm estrutura ordenada e, portanto, a quantidade de energia para um íon passar de uma posição a outra é também constante. Como o vidro não possui ordem de médio e longo alcance, essa energia varia e há então uma distribuição de energias de ativação [2].

A condutividade elétrica do vidro aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura. No caso de vidros soda-cal-sílica, varia de 10^{-9} - $10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, à temperatura ambiente, a $10^{19} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, à 1200 °C, transformando progressivamente um isolante em um condutor, com o aumento da temperatura [33]. Portanto, quanto maior a temperatura, maior a condutividade e menor a resistividade do vidro. Abaixo da temperatura de transição vítrea T_g , a variação da condutividade com a temperatura obedece a uma Equação de Arrhenius dada por:

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{K_B T}\right) \quad (2)$$

onde, σ_0 é um fator pré-exponencial, K_B a constante de Boltzmann, T a temperatura em Kelvin, e E_σ a energia de ativação para difusão, que corresponde à soma das energias eletrostática (E_b) para quebrar as ligações do íon em seu sítio e de deformação da estrutura vítrea para sua passagem (E_s).

Para temperaturas acima de T_g , a condutividade depende da viscosidade do material e, com o aumento da temperatura, aumenta mais rapidamente do que

previsto pela Eq. (2), tendendo ao comportamento descrito pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT):

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_\sigma}{K_B(T-T_0)}\right) \quad (3)$$

onde T_0 é aproximadamente $3/4$ da temperatura de transição vítrea T_g .

Com as Eq. (2) e (3) de condutividade acima e abaixo de T_g , respectivamente, obtém-se um bom ajuste aos dados experimentais em função da temperatura, Figura 7, para vidros silicatos alcalinos (lítio, sódio e potássio), onde se pode observar que a condutividade aumenta com o aumento da temperatura.

Figura 7. Condutividade de vidros silicatos alcalinos de lítio, sódio e potássio em função da temperatura. (Retirada de [34])

Nas curvas da Figura 7 é possível observar uma descontinuidade na região de transição vítrea e o desvio do comportamento de Arrhenius em temperaturas mais altas, quando o comportamento de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT), Eq. (3), passa a explicar melhor os dados experimentais.

A condutividade de um compacto de vidro também depende da quantidade de poros que ele apresenta, portanto, a amostra pode apresentar diferentes resistências elétricas durante os diferentes estágios de sinterização, à medida que os poros são eliminados a resistência da amostra diminui. A diminuição da resistência de um compacto de partículas esféricas de vidros soda-cal-sílica durante um tratamento não-isotérmico de sinterização pode ser observado na Figura 8 [35]. A resistência elétrica total da amostra durante o aquecimento é maior que a resistência em temperaturas correspondentes durante o resfriamento, como pode ser visto no início e final da sinterização em *A* e *B* na Figura 8. Isso ocorre porque durante o aquecimento a amostra é um compacto de partículas esféricas de vidro soda-cal-sílica, portanto, são duas as contribuições para a resistência total da amostra, uma devido à condutividade nas próprias esferas de vidro e outra devido aos poros entre as partículas. Após sinterização em altas temperaturas, eliminação dos poros e transformação do compacto em um corpo sólido, a resistência total se restringe apenas à do vidro no resfriamento. Na Figura 8, observa-se a transição vítrea (T_g) em 823 K, no aquecimento, resultando em mudança de inclinação da curva de resistência, separando os regimes de Arrhenius e Vogel-Fulcher-Tammann da condutividade.

Figura 8. Resistência total de um compacto de partículas esféricas de vidro soda-cálcico durante a sinterização em tratamento não isotérmico a 10 °C/min. (Adaptada de [35])

2.3 Vitrocerâmicas

Vitrocerâmicas são materiais cerâmicos produzidos a partir da cristalização controlada de vidros. Pela rota tradicional, vitrocerâmicas são fabricadas através de tratamentos térmicos de cristalização controlada do volume de um artigo de vidro previamente conformado. Os vidros são inicialmente obtidos pela fusão das matérias-primas, seguida de resfriamento rápido sem cristalização. Na fabricação de artigos de vidro normais, a cristalização é considerada causadora de defeitos (devitrificação). Entretanto, na fabricação de vitrocerâmicas, a cristalização é promotora de novas propriedades, que podem ser superiores as do vidro inicial.

A cristalização de vidros ocorre por nucleação e crescimento de cristais, a nucleação pode ser homogênea ou heterogênea. A nucleação homogênea ocorre quando os núcleos se formam em todo o volume do material, sem locais preferenciais

para a nucleação. A nucleação heterogênea ocorre em regiões energeticamente mais favoráveis, como na superfície do material e sobre defeitos e impurezas. Apenas algumas composições de vidro apresentam nucleação homogênea e para ocorrer cristalização no volume é necessário adicionar agentes nucleantes. A maioria dos vidros possui cristalização heterogênea porque a superfície do vidro é um local onde a barreira de energia livre é maior, e a cristalização ocorre preferencialmente nessa região [36].

Na fabricação de vitrocerâmicas pela rota tradicional, para obtenção de cristais no volume, agentes nucleantes são adicionados à mistura de matérias-primas antes da fusão do vidro. Entretanto, para cada composição é necessário encontrar um agente de nucleação eficaz, dificultando a aplicação dessa técnica à maioria dos vidros. Alternativamente, vitrocerâmicas podem ser fabricadas por sinterização com cristalização concorrente. Por essa rota, após a fusão e o resfriamento, o vidro obtido é moído e o pó é então compactado e tratado termicamente para sinterização e cristalização. No processo de fabricação por sinterização, a adição de agentes nucleantes não é necessária, pois a cristalização ocorre a partir da superfície das partículas vítreas no volume do compacto [37].

A sinterização e posterior cristalização de compactos de vidro em pó possibilita a obtenção de vitrocerâmicas com cristais no volume devido à nucleação heterogênea na superfície das partículas. Entretanto, nesse processo, tanto a cinética de sinterização como a de cristalização das partículas precisa ser controlada para a obtenção de vitrocerâmicas com alta densidade relativa. A cristalização prematura na superfície das partículas pode limitar o processo de sinterização e densificação, deixando a peça porosa. Portanto, é um desafio obter vitrocerâmicas de alta densidade relativa em composições com alta taxa de cristalização e crescimento de cristais. Por isso buscar novos métodos de fabricação de vitrocerâmicas com baixa porosidade é de grande importância do ponto de vista industrial e comercial.

2.4 Modelo de sinterização com cristalização concorrente

A redução da energia superficial é a força motriz que controla a cinética de sinterização e densificação, reduzindo a área de interface (gás-líquido super-resfriado) das partículas no volume, e o escoamento viscoso é o mecanismo pelo qual isso ocorre. Entretanto, o processo de cristalização causado pela diminuição da energia livre do sistema pode competir com a sinterização e a porção cristalizada da superfície das partículas não flui, diminuindo o fluxo viscoso entre as partículas [37]. A cristalização é desejável para produzir vitrocerâmicas sinterizadas, entretanto, é necessário controlá-la, fazendo com que ocorra primeiro a sinterização com densificação e posteriormente a cristalização, caso contrário ela pode impedir a obtenção de artigos vitrocerâmicos de alta densidade [37].

Diferentes modelos foram propostos para explicar a cinética de sinterização no estado viscoso de partículas de vidro de um dado tamanho ou distribuição de tamanhos. O modelo de Frenkel (F) [38] descreve bem a fase inicial da sinterização de partículas vítreas esféricas e de mesmo tamanho, permitindo calcular com boa aproximação o início do processo, até ~10% de retração linear. Esse modelo considera o aumento do pescoço formado pelo coalescimento no contato entre as partículas e consequente aproximação dos centros das mesmas. A energia liberada pela diminuição da área de superfície é utilizada para o escoamento viscoso responsável pelo transporte de massa e densificação. O modelo de Mackenzie e Shuttleworth (MS) [39], por sua vez, descreve melhor o estágio final da sinterização, através da diminuição de poros de um mesmo raio dispersos em uma matriz viscosa.

Entretanto, os modelos de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth [38,39] não descrevem bem todo o processo de sinterização, além de não considerarem partículas com uma distribuição de tamanhos e a simultânea cristalização superficial das partículas. O *Modelo de Clusters* [40,41] foi então proposto com o objetivo de descrever o processo completo de sinterização de vidros com cristalização concorrente, conectando os estágios de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth em regiões de partículas de um mesmo tamanho em um compacto com diferentes tamanhos de partículas. O modelo supõe que partículas de tamanhos iguais tendem a formar aglomerados denominados clusters e sinterizar-se nos espaços do empacotamento de partículas maiores. Como a taxa de sinterização é dependente do tamanho de partícula, quanto menor o tamanho das partículas, maior a área de superfície contida

no volume do cluster, maior a energia superficial disponível para sinterização e, portanto, maior a taxa de sinterização. Como um compacto de partículas com uma distribuição de tamanhos possui, de acordo com esse modelo, clusters de partículas de diferentes tamanhos, os regimes de F e MS ocorrerão simultaneamente e em tempos diferentes para os diferentes clusters, e o resultado do modelo corresponde à soma da densidade relativa alcançada pelos vários clusters, ponderada pela fração volumétrica de partículas de cada tamanho.

Cálculos da densidade relativa de compactos de vidros sinterizados com cristalização concorrente podem ser efetuados utilizando-se o modelo de *Clusters* desenvolvido para tratamentos isotérmicos [19,37,42] e para tratamentos não isotérmicos [37,43,44]. Com isso, pode-se conhecer previamente a possibilidade de densificar por escoamento viscoso um compacto de partículas de vidro sem que a cristalização superficial bloqueie o processo.

Assim, considerando tratamentos isotérmicos e partículas esféricas de mesmo tamanho e composição, em contato entre si e em um empacotamento regular cúbico simples, demonstra-se a partir do modelo de Frenkel [38] que a densidade relativa ρ_F nos estágios iniciais de sinterização do compacto, após um tempo t de sinterização, é dada por:

$$\rho_F(t) = \frac{\rho_o}{\left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta r}\right)^3} \quad (4)$$

onde ρ_o é a densidade relativa do compacto a verde, r o raio das partículas, γ é o valor da energia da superfície (gás-líquido super-resfriado) e η é a viscosidade do vidro na temperatura de tratamento. Assim, a densidade do compacto aumenta com o aumento do tempo e da energia superficial, e diminui com o aumento da viscosidade e do tamanho das partículas, em dada temperatura.

Com a evolução da densificação, se não houver impedimento devido à cristalização, por exemplo, o compacto deve atingir um estágio onde sua microestrutura é constituída de poros esféricos em uma matriz vítrea contínua. Nesse caso, uma pressão interna negativa em cada poro, equivalente à aplicação de uma pressão externa no compacto, faz os poros contraírem até desaparecer e,

consequentemente, o compacto densificar. Na prática, a retração dos poros movida pela redução da energia superficial não ocorre, pois sempre existe gás no interior dos poros, produzindo pressão contrária. Para o caso de poros de tamanhos iguais sem a presença de gases, a partir do modelo de Mackenzie e Shuttleworth [39] pode-se mostrar que após um tempo t de sinterização a densidade relativa ρ_{MS} do compacto é aproximadamente dada por:

$$\rho_{MS}(t) = 1 - (1 - \rho_o) \exp\left(-\frac{3\gamma t}{2a_o\eta}\right) \quad (5)$$

onde a_o é o raio inicial dos poros. Assim, a taxa de densificação diminui à medida que a densidade se aproxima da teórica $\rho_{MS} = 1$.

Como mencionado antes, os modelos de Frenkel e Mackenzie-Shuttleworth descrevem satisfatoriamente apenas alguns casos especiais de sinterização isotérmica de partículas de vidro [45,46], mas não conseguem descrever o processo completo de sinterização, além de não considerarem partículas de formatos irregulares e com uma distribuição de tamanhos.

Com o Modelo de *Clusters* [42] se propõe que a densidade de um compacto de partículas de vidro com uma distribuição de tamanhos, em um dado tempo, é a soma das densidades parciais alcançadas pelos diferentes clusters de partículas, de cada tamanho existente na distribuição, nos seus correspondentes estágios de sinterização: Frenkel ou Mackenzie-Shuttleworth, após um dado tratamento térmico. A soma é ponderada pela fração volumétrica de cada tamanho de partícula presente na distribuição, e a passagem do estágio de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é feita de forma contínua. Portanto, para um compacto de partículas de tamanhos dispersos, com frações volumétricas v_r de partículas de raio r , a seguinte expressão para a cinética de densificação em uma dada temperatura pode ser considerada:

$$\rho(t) = \frac{\sum_r [\rho_F \theta(t_{0,8} - t) + \rho_{MS} \theta(t - t_{0,8})] v_r}{\sum_r [\theta(t_{0,8} - t) + \theta(t - t_{0,8})] v_r} \quad (6)$$

Para realizar os cálculos da densidade relativa através do Modelo de *Cluster*, é necessário estimar os tempos $t_{0,8}(r)$ necessários para que os clusters de partículas de raio r atinjam a densidade relativa de 0,8 estimada considerando-se uma retração linear de aproximadamente 10%, o limite aproximado de validade do modelo de Frenkel. Com isso, a densidade ρ_F é calculada a partir da Eq. (4) para cada cluster, até $\rho_F = 0,8$. Posteriormente, para densidades relativas acima de 0,8, assume-se o modelo de Mackenzie-Shuttleworth calculado através da equação (5). Para garantir a continuidade da função $\rho(t)$ dada pela equação (6), os raios dos poros $a_o(r)$ calculados pela equação (5) são estimados considerando-se $t(r) = t_{0,8}(r)$ e $\rho_{MS} = 0,8$. A passagem do regime de Frenkel para o de Mackenzie-Shuttleworth é realizada utilizando-se a função degrau $\theta(X)$, que é igual a zero para valores negativos de X ou um, caso contrário.

Quando aquecidos acima da temperatura de transição vítrea T_g , os vidros com nucleação heterogênea começam a cristalizar-se a partir da superfície, e os cristais formados impedem o fluxo viscoso no contato entre as partículas durante a sinterização, interferindo na cinética do processo. Müller [47] propôs então que a taxa de densificação deve decrescer na mesma proporção que a fração superficial de vidro diminui com a cristalização. Neste caso, a taxa de densificação isotérmica pode ser dada por:

$$\frac{d\rho_c(t)}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} (1 - \alpha_s(t)) \quad (7)$$

onde $\alpha_s(t)$ é a fração superficial cristalizada e $\rho_c(t)$ é a densidade relativa de um compacto sinterizado após um tempo t , considerando-se o efeito da cristalização.

Vidros cristalizam-se tipicamente pelo crescimento de cristais a uma taxa linear $u(T)$ a partir de um número fixo de núcleos na superfície. Assumindo-se cristais circulares em uma superfície infinita, a teoria de Johnson, Mehl, Avrami e Kolmogorov [48] prediz uma fração superficial cristalizada $\alpha_s(t)$ dada por:

$$\alpha_s(t) = 1 - \exp(-\pi N_s u^2 t^2) \quad (8)$$

onde N_s é o número de núcleos na superfície por unidade de área.

O Modelo de *Clusters* foi posteriormente aprimorado para tratamentos não isotérmicos [44], considerando-se que o tempo é uma função da temperatura a dada taxa de aquecimento conhecida e constante: $dt = dT/q$, onde q é a taxa de aquecimento. Nesse caso, a fração cristalizada pode ser dada por:

$$\alpha_s(T) = 1 - \exp \left(- \pi \frac{N_s}{q^2} \left(\int_{T_g}^T u(T) dT \right)^2 \right) \quad (9)$$

onde T é a temperatura final alcançada no tratamento.

Substituindo a cristalização superficial para tratamentos não isotérmicos no modelo de densificação de Frenkel obtém-se:

$$\rho_{F,C}(T) = \frac{\rho_0}{1 - \left(\frac{3\gamma}{8rq} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)} dT \right)} \quad (10)$$

E para o estágio de densificação de Mackenzie-Shuttleworth obtém-se:

$$\rho_{MS,C}(T) = 1 - (1 - \rho_0) \exp \left(- \frac{3\gamma}{8a_0q} \int_{T_g}^T \frac{1 - \alpha_s(T)}{\eta(T)} dT \right) \quad (11)$$

Substituindo-se as equações (10) e (11) na equação (6), obtém-se o Modelo de *Clusters* de sinterização com cristalização concorrente para tratamentos não isotérmicos.

Conhecendo-se os parâmetros de tensão superficial γ , viscosidade $\eta(T)$, temperatura de transição vítrea T_g e taxa de crescimento de cristais $u(T)$ para uma dada composição de vidro, as condições de processo para produzir materiais com a densidade relativa desejada podem ser calculadas.

2.5 Sinterização por Flash Sintering

Publicada pela primeira vez em 2010 [8], a técnica de *Flash Sintering* é relativamente nova, embora muito promissora e pode ser usada para sinterização de vidros e obtenção de vitrocerâmicas. Tais aplicações ainda são desconhecidas na literatura sobre essa técnica, tornando a proposta do presente trabalho bastante original. Um levantamento realizado em maio de 2016 mostrou que na época existiam pelo menos 88 artigos científicos e 7 patentes [49] sobre aplicações da técnica em escala laboratorial. Trabalhos de adaptação para a escala industrial foram iniciados em 2013, apenas 3 anos depois da descoberta da técnica. A primeira planta piloto foi desenvolvida e instalada por Lucideon Ltd contendo um forno de 25 m de comprimento para produção de ladrilhos de 15 x 15 cm. Dados obtidos em maio de 2015 demonstraram que a utilização de campo elétrico auxiliando a sinterização pode reduzir a temperatura do forno em até 300 °C em relação ao tratamento convencional, economizando energia no processo, além de aumentar a taxa de produção em até ~ 25% [49].

Estima-se que o emprego da técnica de *Fast Sintering* na fabricação de cerâmica branca em uma empresa que produza 15.000 m²/dia resulte em economia de aproximadamente 1 milhão de dólares por ano em custos energéticos equivalentes à redução de 148.500 kg na emissão de CO₂ para a atmosfera [50,51], Figura 9.

Figura 9. Gasto estimado para sinterização de 15.000 m²/dia de cerâmica branca com auxílio de campo elétrico, comparado ao necessário para sinterização convencional.

(Adaptada de [51])

Várias técnicas de sinterização têm sido propostas visando economizar energia na produção de materiais cerâmicos utilizando campo elétrico e/ou magnético como auxiliar de sinterização. Tais técnicas são denominadas *FAST* (*Field Assisted Sintering Technology*) [7]. A técnica de *Flash Sintering* foi descoberta em 2010 [8] em um estudo de sinterização de cerâmicas à base de zircônia estabilizada com 3% mol de ítria (3YSZ). Descobriu-se que quando um campo elétrico de 120 V/cm é aplicado em um compacto de 3YSZ, a sinterização ocorre à 850 °C e em apenas 5 s, valores muito abaixo da temperatura de 1400 °C e do tempo de horas de tratamentos convencionais. O campo auxilia na sinterização de 3YSZ mesmo em menores intensidades, como pode ser observado na Figura 10 [8]. Nessa figura, campos de 60 V/cm ou maiores promovem sinterização em poucos segundos e o regime é considerado *Flash*. Campos de intensidades menores que 40 V/cm ainda causam um aumento da taxa de sinterização, embora a mesma não ocorra em segundos, e nessa condição o regime é denominado *Fast*, o aumento na cinética de sinterização é observado apenas em matérias condutores elétricos e/ou iônicos. A diferença entre as técnicas *Fast* e *Flash* está na intensidade do campo elétrico aplicado e o comportamento resultante nas amostras. A transição entre as técnicas pode ser vista na Figura 10 [8].

Figura 10. Retração linear de zircônia dopada com 3%mol ítria durante sinterização assistida por campo elétrico de diversas intensidades. (Adaptada de [8]).

Na Figura 10, em um tratamento não isotérmico convencional (0 V/cm) com aquecimento a 10°C/min, a sinterização de uma amostra de 3YSZ ocorre entre 1150°C e 1450°C, aproximadamente, com retração linear de 18% e sem densificação total. Quando um campo elétrico de 20 V/cm é aplicado, observa-se que as temperaturas de início e fim da sinterização diminuem para 1100°C e 1400°C, respectivamente, a retração linear aumenta para 24%, aproximadamente, resultando, portanto, em uma densidade relativa maior que a do tratamento convencional, e o tempo de sinterização é reduzido. Quando um campo elétrico de 40 V/cm é aplicado, a sinterização inicia-se a 1050°C e termina em 1270°C, também com retração linear de 24%, provavelmente próximo do máximo de retração. Verifica-se assim que as cinéticas de sinterização e aumenta com o aumento da intensidade do campo. Quanto maior a intensidade do campo elétrico, menores a temperatura e o tempo de sinterização. Na Figura 10, as curvas de densificação com campo elétrico mais à direita (altas temperaturas) correspondem ao regime de *Fast* onde, apesar do campo elétrico claramente auxiliar na sinterização, ela não ocorre em poucos segundos.

Com o aumento da intensidade do campo elétrico, a taxa de sinterização aumenta até que se chega a um limiar a partir do qual a sinterização ocorre em poucos segundos. Essa condição é então denominada *Flash Sintering*. No caso da Figura 10, é possível observar que o limiar para sinterização entre o *Fast* e o *Flash* ocorre entre 40 e 60 V/cm, considerando a taxa de aquecimento de 10°C/min. Pode-se observar ainda na Figura 10 que a sinterização por *Flash* dura apenas alguns segundos e ocorre em temperaturas cada vez menores à medida que se aumenta a intensidade do campo elétrico, esse fenômeno pode estar relacionado com a redução na energia livre de Gibbs para formação de defeitos próximo aos contatos interpartículas permitindo a formação do pescoço e aumentando a taxa de densificação [52,53]. Apesar das técnicas de *Fast* e *Flash Sintering* serem semelhantes, variando apenas a intensidade e o tempo de aplicação do campo elétrico, os resultados experimentais são diferentes. Cada técnica apresenta vantagens e desvantagens. As vantagens do *Fast* são a alta densidade relativa resultante, o baixo crescimento de grãos, chegando a apenas 0,55 do tamanho médio de grãos obtido pelo tratamento convencional [54], e menores tempos e temperaturas de tratamento térmico em relação ao tratamento convencional. A desvantagem é o maior tempo de sinterização em relação ao *Flash*. Uma vantagem do *Flash* é o tempo de sinterização, drasticamente menor que das técnicas convencionais, geralmente entre 1 e 4 h, enquanto o primeiro pode chegar a ínfimos 5 s. Além disso, a temperatura pode ser diminuída em até 1000 °C em relação à convencional [9], o crescimento de grãos é menor e a densidade relativa maior quando comparados com os obtidos com tratamentos sem campo elétrico. Uma desvantagem é o tamanho de grão maior em relação à técnica de *Fast*.

A Figura 11 mostra os comportamentos da tensão, corrente, potência dissipada e densidade relativa em função do tempo de uma amostra de 3YSZ, em um tratamento isotérmico a 900 °C. Três estágios podem ser delimitados ao longo das curvas da Figura 11, geralmente observados em compactos cerâmicos cristalinos durante o *Flash Sintering* [55–57]. O estágio I, denominado de tempo de incubação, corresponde ao período antes do início do *Flash Sintering* em que a fonte opera limitando a tensão e a amostra conduz corrente de maneira discreta, segundo o comportamento de Arrhenius. No estágio II observa-se um aumento abrupto de corrente até o valor constante pré-estabelecido na fonte. A fonte passa então a trabalhar como limitadora

de corrente, fazendo com que a tensão através da amostra caia até estabilizar-se. É durante esse estágio que o *Flash Sintering* propriamente dito ocorre, durante o qual se observa um grande aumento de condutividade elétrica na amostra através do aumento repentino da corrente. Nesse estágio, observa-se também um pico na potência dissipada durante o experimento e uma rápida densificação da amostra, onde a taxa de transporte de massa é estimada em quatro a cinco ordens de magnitude mais rápida que a difusão convencional [55]. Por fim, no estágio III a amostra entra em uma condição estacionária, a fonte permanece operando como limitadora de corrente, estabilizando corrente e tensão em função da condutividade da amostra. Em amostras cristalinas, tal estágio pode durar o tempo necessário para a máxima densificação, embora com crescimento de grãos [58,59].

Figura 11. Comportamentos da tensão, corrente, potência e densidade relativa em função do tempo durante os três estágios de *Flash Sintering*. (Adaptada de [55])

A técnica de *Flash* é promissora para a indústria, mas ainda não há compreensão completa dos mecanismos que geram a sinterização com aplicação de campo elétrico. Até o momento, duas vertentes tentam explicar os fenômenos que desencadeiam o *Flash*. A primeira indica que pode haver um aquecimento rápido e localizado, que se estima poder chegar entre 10^3 a 10^5 °C/min [60], fazendo com que a amostra chegue a altas temperaturas devido à dissipação de energia por efeito Joule [61,62]. A segunda vertente diz que durante o *Flash* o campo elétrico induz a produção de defeitos através de um efeito avalanche que auxilia a sinterização além do esperado pelo aumento da temperatura por efeito Joule [61,63–65].

Durante o estágio I, a amostra começa a conduzir corrente elétrica de maneira discreta, o que causa aquecimento devido ao efeito Joule. Com o aquecimento, a resistividade da amostra diminui e conseqüentemente a condução de corrente aumenta, o que por sua vez aumenta o efeito Joule. Assim, o processo torna-se autoestimulado, produzindo um efeito em cadeia até desencadear o *Flash* durante o estágio II [61].

No estágio II, além de ocorrer uma elevada taxa de transporte de massa, de quatro a cinco ordens de magnitude maior que na difusão convencional [55], a amostra emite luz, o que foi inicialmente interpretado como emissão de radiação de corpo negro causada pelo aquecimento por efeito Joule [61,62]. A temperatura estimada pela radiação de corpo negro é calculada pela lei de Stefan Boltzmann, dada pela equação (12) [54].

$$I_0 = \sigma T_0^4 \quad (12)$$

Onde I_0 é a energia irradiada da amostra a temperatura T_0 , σ é a constante de Stefan Boltzmann igual a $5,6704 \times 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ e T_0 a temperatura do forno. Para estimar o aumento da temperatura devido potência dissipada pela amostra, equação (13) [54].

$$I_0 + \frac{\Delta W}{A} = \sigma [T_0 + \Delta T]^4 \quad (13)$$

onde como ΔW é potência fornecida para amostra pelo *Flash* (Watt), A é a área de superfície da amostra e ΔT aumento de temperatura causado pela dissipação de energia. Dividindo ambos os lados por $\sigma(T_0)^4$, expandindo em série e considerando $\Delta T/T_0 \ll 1$, obtemos a temperatura estimada que a amostra pode alcançar dada pela equação (14) [61].

$$T = \left[T_0^4 + \frac{W}{A\sigma} \right]^{1/4} \quad (14)$$

onde T é a temperatura do corpo de prova. Entretanto, apenas a dissipação de energia pela amostra por Efeito Joule não é suficiente para explicar as temperaturas medidas por eletroluminescência durante o estágio III [55], que pode chegar de 740 °C acima da temperatura do forno para 3YSZ, dependendo da energia fornecida pela fonte [55], indicando que o aquecimento por efeito Joule não deve ser o único responsável pelo *Flash* [61]. Posteriormente, descobriu-se que a emissão de luz pela amostra é devida a eletroluminescência [13,66] causada pela recombinação de pares elétron-buraco e condutividade eletrônica, e está relacionada a um estado excitado em que o amostra entra durante o *Flash* [55]. Também são observadas mudanças de textura e fase cristalina, induzido pelo campo elétrico [55,67–69].

O tamanho de partícula pode influenciar as variáveis do *Flash* (intensidade do campo, corrente e temperatura). Em pós com pequenos tamanhos de partículas, a difusão através das partículas é facilitada pelo aumento do número de contatos, diminuindo o limiar para que ocorra o *Flash Sintering*. Fixando o campo elétrico e a corrente, e realizando um tratamento não isotérmico, quanto menor a granulometria do pó, menores são as temperaturas necessárias para que ocorra o *Flash*. Além disso, a densidade relativa final para pós mais finos é maior [70].

Até o momento, a técnica de *Flash* foi aplicada a diversos materiais utilizando diferentes intensidades de campo elétrico, com condutividade eletrônica (Co_2MnO_4) sendo necessário apenas 7,5 V/cm para desencadear o Flash [71], condutividade iônica (3YSZ) com 60V/cm [8], isolantes (Al_2O_3 dopado com MgO) 1.000 V/cm [72], cerâmicas brancas com 800 V/cm [17], alumina dopada com vidro soda-cal-sílica com 150 V/cm [18] e até mesmo em peças maciças de vidros silicatos alcalinos Na com 100 V/cm e Li com 175 V/cm [13]. Apesar dos sucessos com cerâmicas cristalinas e

compósitos com vidro, as tentativas de sinterização por *Flash* de compactos de pó vítreos relatadas na literatura não foram bem-sucedidas [10].

Os estudos que utilizam a aplicação de campo em vidros estão relacionados à utilização de peças maciças para diminuir a temperatura de cristalização [11,12], ou em vidros fundidos durante o resfriamento para orientar o crescimento de cristais [14–16]. O vidro também pode ser utilizado como aditivo para a sinterização por *Flash* de cerâmicas cristalinas isolantes elétricas [17,18]. No entanto, quando utilizadas em amostras totalmente formadas por vidros em pó, as técnicas de *Fast* e *Flash* apresentaram resultados diferentes dos das cerâmicas cristalinas. Quando um campo elétrico de baixa intensidade é aplicado, observou-se que o fluxo viscoso é induzido em temperaturas acima da transição vítrea, fazendo com que ocorresse uma ligeira diminuição da temperatura de amolecimento (*softening*), causando o escoamento do vidro e perda de formato. Quando utilizada a técnica de *Flash*, o comportamento da amostra foi dependente da intensidade da passagem de corrente. Com uma corrente de baixa intensidade, o vidro apresenta um aquecimento repentino devido ao efeito *Joule*, causando intenso escoamento viscoso, a amostra podendo pingar no forno, a temperaturas muito abaixo da temperatura de *softening* convencional. O *Flash* em vidros ocorre devido a uma combinação de fenômenos como o aquecimento Joule, eletrólise e ruptura dielétrica [13]. Para correntes muito altas, podem ainda ocorrer as rupturas dielétrica e mecânica da amostra.

Portanto, há um grande campo para estudos sobre a sinterização de vidros por campo elétrico e desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas. Com essa motivação, um vidro comercial soda-cal-sílica foi usado nesse trabalho para testar a sinterização por *Flash*. Os vidros desse sistema têm grande importância econômica e muitas aplicações, sendo facilmente disponíveis para produção de amostras, além de serem condutores iônicos. Para este sistema, pode ser encontrada muita informação na literatura sobre propriedades como a cinética de sinterização com cristalização concorrente [19,20], viscosidade [21,22] e condutividade [23], entre outras, dependentes da temperatura, que são importantes para avaliar a base fenomenológica da sinterização assistida por campo elétrico.

A técnica de *Flash* é bastante utilizada e tem muitas variáveis, como campos contínuo ou alternado, intensidades de campo variando de 0 a 2250 V/cm e correntes

de 0,1 a 10 A/cm². Entretanto os melhores resultados foram observados para 3YSZ utilizando campos elétricos de baixa intensidade, entre 60 a 150 V/cm, e correntes elétricas de até 1 A/cm², resultando em densidades relativas acima de 90% e crescimento de grãos controlado e abaixo do resultante do tratamento térmico convencional [56,73–76]. Com essas variáveis, o *Flash* tem baixo risco de passar dos limites físicos para manutenção da integridade da amostra. Esses dados guiaram os estudos do presente trabalho visando a montagem de um equipamento para sinterização com campo elétrico, que será apresentado no próximo capítulo.

3 Conclusões

No trabalho, a influência da intensidade da tensão na temperatura de softening foi verificada, e um valor crítico de tensão foi identificado para o início do *Flash Sintering*. Pela primeira vez, demonstra-se que é possível controlar a sinterização com tensão de compactos de vidro na técnica de *Flash Sintering* sem que a amostra perca sua forma geométrica, escoando e inflando.

Nos experimentos realizados, pôde-se observar que a sinterização de compactos de vidro soda-cal-sílica comercial em pó e tamanhos de partículas menores que 7 μm ocorre em apenas alguns segundos a 640 °C em 500 V. Mesmo ocorrendo a passagem de corrente pela amostra, não foi observada depleção química devido ao pouco tempo do processo e à baixa intensidade de corrente que passa pela amostra.

Não foi observada cristalização significativa nas amostras tratadas para sinterização com tensão. O processo de sinterização ocorre muito rapidamente, não havendo tempo para a cristalização das amostras, como previsto através do modelo de *Clusters* a partir das altas taxas de aquecimento estimadas. Determinamos através dos modelos possíveis taxas de aquecimento durante o flash de 1.000 °C/min.

A técnica de *Flash* pode ser uma excelente alternativa para fabricação de artigos vítreos e vitrocerâmicos por sinterização, com níveis de densificação mais elevados, em temperaturas menores e tempos mais curtos que os resultantes de tratamento não-isotérmico sem tensão elétrica. Com isso, há grande potencial tecnológico fabricação de artigos vítreos e vitrocerâmicos, com grande economia de energia e tempo de processo.

4 Bibliografia

- [1] J.F. Shackelford, R.H.D. Editors, eds., *Ceramic and Glass Materials*, 1st ed., 2008. doi:0.1007/978-0-387-73362-3.
- [2] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, Second, Wiley, New York, 1976.
- [3] J.G. Heinrich, C.M. Gomes, *Introduction to Ceramics Processing*, (2000) 222.
- [4] C.B. Carter, M.G. Norton, *Ceramic Materials - Science and Engineering*, Second Edi, Srpinge, 2007.
- [5] J.E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*, 2nd ed., 2005.
- [6] P. Wray, *New Paradigm Prophecy*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 28–33.
- [7] M. Cologna, A.L.G. Prette, R. Raj, *Flash-Sintering of Cubic Yttria-Stabilized Zirconia at 750°C for Possible Use in SOFC Manufacturing*, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 316–319. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04267.x.
- [8] M. Cologna, B. Rashkova, R. Raj, *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in <5 s at 850°C*, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3556–3559. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.04089.x.
- [9] J. a. Downs, V.M. Sglavo, *Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C*, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1342–1344. doi:10.1111/jace.12281.
- [10] P. Wray, *New paradigm prophecy*, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 92 (2013) 28–33.
- [11] J.E. De Souza, S.S. Rojas, J.C. M'Peko, A.C. Hernandez, *Evidence of fluoride oxidation for development of the electrochemically- induced crystallization observed in lead oxyfluoroborate glasses*, *J. Non. Cryst. Solids.* 356 (2010) 2994–2998. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2010.06.080.
- [12] J.C. M'Peko, J.E. De Souza, A.C. Hernandez, *Is the electrochemically-induced crystallization in lead oxifluoroborate glasses indeed an electrode- or/and an electric field-promoted phenomenon?*, *Scr. Mater.* 60 (2009) 133–136. doi:10.1016/j.scriptamat.2008.09.030.
- [13] C. McLaren, W. Heffner, R. Tessarollo, R. Raj, H. Jain, *Electric field-induced softening of alkali silicate glasses*, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 1–6. doi:10.1063/1.4934945.
- [14] C. Rüssel, *Oriented crystallization of glass. A review*, *J. Non. Cryst. Solids.* 219 (1997) 212–218. doi:10.1016/S0022-3093(97)00271-8.
- [15] R. Keding, C. Rüssel, *Electrochemical nucleation for the preparatioon of oriented*

- glass ceramics, *J. Non. Cryst. Solids*. 219 (1997) 136–141.
- [16] R. Keding, D.- Jena, Microstructural characterization of grain-oriented glass-ceramics in the system $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8 - \text{SiO}_2$, *J. Mater. Sci.* 4 (1999) 195–208.
 - [17] B.F. Trombin, R. Raj, Developing processing maps for implementing flash sintering into manufacture of whiteware ceramics, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 93 (2014).
 - [18] J. Gonzalez-Julian, O. Guillon, Effect of Electric Field/Current on Liquid Phase Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 (2015) 2018–2027. doi:10.1111/jace.13571.
 - [19] M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanotto, Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads, *J. Non. Cryst. Solids*. 331 (2003) 145–156. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.076.
 - [20] M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanotto, Non-Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads, *J. Non. Cryst. Solids*. 331 (2003) 157–167. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.076.
 - [21] A. Napolitano, E.G. Hawkins, Viscosity of a Standard Soda-lime-Silica Glass, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* (1934). 68 (1964) 439–448.
 - [22] K.C. Lyon, Prediction of the Viscosities of “Soda-Lime” Silica Glasses, 78 (1974) 497–504.
 - [23] F. V Natrup, H. Bracht, S. Murugavel, B. Roling, Cation diffusion and ionic conductivity in soda-lime silicate glasses, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 2279–2286. doi:10.1039/B502501J.
 - [24] M. Akerman, ECONOMIA DE BAIXO CARBONO: AVALIAÇÃO DE IMPACTOS DE RESTRIÇÕES E PERSPECTIVAS TECNOLÓGICAS - Indústria do Vidro, Ribeirão Preto, 2014.
 - [25] A.K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, 1st ed., San Diego, 1994.
 - [26] S.W. Martin, *Advanced Vitreous State - Physical Properties of Glass* Ionic Conduction in glass Lecture 25: Charge Conduction Properties of Glass: Ionic Conduction in Glass - Part 1 Relationship to Glass Structure and Composition, (2008).
http://www.lehigh.edu/imi/docs_GP/Slides/GlassProp_Lecture25_Martin1.pdf
 (Acessado em 22 de outubro de 2014).
 - [27] M. Akerman, Introdução ao vidro e sua produção, ABIVIDRO - Esc. Do Vidro. (2013) 53. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.

- [28] H. Vogel, No Title, *Phys. Z.* 22 (1921) 645.
- [29] G.S. Fulcher, Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355. doi:10.1111/j.1151-2916.1925.tb16731.x.
- [30] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten, *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 156 (1926) 245–257. doi:10.1002/zaac.19261560121.
- [31] M. Akerman, *Natureza , Estrutura e Propriedades do Vidro*, CETEV - Cent. Técnico Elabor. Do Vidro - Saint-Gobain. (2000) 1–37. <http://www.ceap.br/material/MAT10052011151508.pdf> (Acessado em 27 de setembro de 2016).
- [32] O.L. Anderson, D.A. Stuart, Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods, *J. Am. Ceram. Soc.* 37 (1954) 573–580. doi:10.1111/j.1151-2916.1954.tb13991.x.
- [33] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge New York Cambridge University Press, 1991.
- [34] J.L. Souquet, M.L.F. Nascimento, A.C.M. Rodrigues, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 1–7. doi:10.1063/1.3271154.
- [35] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, Y. V. França, C. Fredericci, M.O. Prado, E.D. Zanotto, Impedance spectroscopy of a soda-lime glass during sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 352 (2003) 232–239. doi:10.1016/S0921-5093(02)00893-6.
- [36] E.D. Zanotto. V. M. Fokin, N. S Yuritsyn, Nucleation and crystallization kinetics in silicate glasses: theory and experiment, in: J.W.P. Schmelzer (Ed.), *Nucleation Theory Appl.*, 1st ed., Wiley-VCH, 2005: pp. 74–125.
- [37] M.O. Prado, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, Sintering kinetics of crystallizing glass particles. A review, in: Y.Y. Hong Li, Chandra S. Ray, Denis M. Strachan, Richard Weber (Ed.), *Melt Chem. Relaxation, Solidif. Kinet. Glas. Proc. 106th Annu. Meet. Am. Ceram. Soc. Indianapolis, Indiana, USA 2004*, *Ceram. Trans.* Vol. 170, 2005: pp. 163–180.
- [38] J. Frenkel, Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension, *J Phys.* (1945) 385–391.
- [39] J.K. Mackenzie, R. Shuttleworth, A Phenomenological Theory of Sintering, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 62 (1949) 833–852. doi:10.1088/0370-1301/62/12/310.
- [40] M.O. Prado, E.D. Zanotto, Glass sintering with concurrent crystallization,

- Comptes Rendus Chim. 5 (2002) 773–786. doi:10.1016/S1631-0748(02)01447-9.
- [41] M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanotto, Glass sintering with concurrent crystallisation. Part 2. Nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles, *Phys. Chem. Glas.* 43 (2002) 215–223.
 - [42] E.D. Zanotto, M.O. Prado, Isothermal sintering with concurrent crystallisation of monodispersed and polydispersed glass particles . Part 1, 42 (2001) 191–198.
 - [43] V.O. Soares, R.C.V.M. Reis, E.D. Zanotto, M.J. Pascual, A. Durán, Non-isothermal sinter-crystallization of jagged $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass and simulation using a modified form of the Clusters model, *J. Non. Cryst. Solids.* 358 (2012) 3234–3242. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2012.09.010.
 - [44] M.O. Prado, C. Fredericci, E.D. Zanotto, Non-isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads, *J. Non. Cryst. Solids.* 331 (2003) 145–156. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.076.
 - [45] I.B. Cutler, Sintering of Glass Powders During Constant Rates of Heating, *J. Am. Ceram. Soc.* 52 (1969) 14–17. doi:10.1111/j.1151-2916.1969.tb12652.x.
 - [46] E.A. Giess, C.F. Guerci, G.F. Walker, S.H. Wen, Isothermal Sintering of Spheroidized Cordierite-Type Glass Powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C-328-C-329. doi:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19168.x.
 - [47] R. Mueller, M. Kirsch, H. Lorenz, Surface Crystallization - A Limiting Effect of Sintering Glass Powders, in: 15th Congr. Glas., Leningrad, 1989: pp. 334–337.
 - [48] M.C. Weinberg, Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems, *J. Non. Cryst. Solids.* 134 (1991) 116–122. doi:10.1016/0022-3093(91)90018-2.
 - [49] M. Yu, S. Grasso, R. Mckinnon, T. Saunders, M. Reece, Review of flash sintering : Materials , Mechanisms and Modelling, *Adv. Appl. Ceram. Struct. , Funct. Bioceram.* 0 (2016) 1–37. doi:10.1080/17436753.2016.1251051.
 - [50] Lucideon, Low Energy Firing: The Story So Far, (2016). <http://www.lucideon.com/materials-technologies/energy-reducing-firing-technology/the-technology>.
 - [51] Lucideon, Field Enhanced Sintering Technology, (2016). <http://www.lucideon.com/industries/ceramics/field-enhanced-processing>.
 - [52] H. Majidi, K. Van Benthem, Consolidation of partially stabilized ZrO_2 in the

presence of a noncontacting electric field, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.114.195503.

- [53] W. Qin, H. Majidi, J. Yun, K. van Benthem, Electrode Effects on Microstructure Formation During FLASH Sintering of Yttrium-Stabilized Zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 2253–2259. doi:10.1111/jace.14234.
- [54] D. Yang, R. Raj, H. Conrad, Enhanced Sintering Rate of Zirconia (3Y-TZP) Through the Effect of a Weak dc Electric Field on Grain Growth, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2935–2937. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03905.x.
- [55] S.K. Jha, K. Terauds, J. Lebrun, R. Raj, Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 283–288. doi:10.2109/jcersj2.15248.
- [56] K.S. Naik, V.M. Sglavo, R. Raj, Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2014) 2–9. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.042.
- [57] S.K. Jha, R. Raj, Electric Fields Obviate Constrained Sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* (2014) 1–7. doi:10.1111/jace.13136.
- [58] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, Shrinkage control of yttria-stabilized zirconia during ac electric field-assisted sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2014) 1–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.046>.
- [59] R. Muccillo, E.N.S. Muccillo, Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 915–923. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.09.017.
- [60] E.A. Olevsky, S.M. Rolfing, A.L. Maximenko, Flash (Ultra-Rapid) Spark-Plasma Sintering of Silicon Carbide, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. doi:10.1038/srep33408.
- [61] R. Raj, Joule heating during flash-sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2293–2301. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.030.
- [62] T.B. Holland, U. Anselmi-Tamburini, D. V. Quach, T.B. Tran, A.K. Mukherjee, Effects of local Joule heating during the field assisted sintering of ionic ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3667–3674. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.033.
- [63] J.-C. M'Peko, J.S.C. Francis, R. Raj, Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Flash Versus Conventionally Sintered Yttria-Doped Zirconia Electroceramics Viewed at the Microstructural Level, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3760–3767. doi:10.1111/jace.12567.

- [64] R. Raj, M. Cologna, J.S.C. Francis, Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 1941–1965. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04652.x.
- [65] R.I. Todd, E. Zapata-Solvas, R.S. Bonilla, T. Sneddon, P.R. Wilshaw, Electrical characteristics of flash sintering: Thermal runaway of Joule heating, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 1865–1877. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.022.
- [66] K. Terauds, J.M. Lebrun, H.H. Lee, T.Y. Jeon, S.H. Lee, J.H. Je, R. Raj, Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3195–3199. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.040.
- [67] S.K. Jhaa, J.M. Lebruna, K.C. Seymourb, W.M. Krivenb, R. Raja, Electric field induced texture in titania during experiments related to flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2015). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.002.
- [68] S.K. Jha, J.M. Lebrun, R. Raj, Phase transformation in the alumina–titania system during flash sintering experiments, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 733–739. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.006.
- [69] J.-M. Lebrun, T.G. Morrissey, J.S.C. Francis, K.C. Seymour, W.M. Kriven, R. Raj, Emergence and Extinction of a New Phase During On-Off Experiments Related to Flash Sintering of 3YSZ, *J. Am. Ceram. Soc.* 1497 (2015) n/a-n/a. doi:10.1111/jace.13476.
- [70] J.S.C. Francis, M. Cologna, R. Raj, Particle size effects in flash sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3129–3136. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.028.
- [71] A.L.G. Prette, M. Cologna, V. Sglavo, R. Raj, Flash-sintering of Co₂MnO₄ spinel for solid oxide fuel cell applications, *J. Power Sources.* 196 (2011) 2061–2065. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.10.036.
- [72] M. Cologna, J.S.C. Francis, R. Raj, Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2827–2837. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.004.
- [73] H. Conrad, D. Yang, Effect of the strength of an AC electric field compared to DC on the sintering rate and related grain size of zirconia (3Y-TZP), *Mater. Sci. Eng. A.* 559 (2013) 591–594.

- [74] K.S. Naik, V.M. Sglavo, R. Raj, Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2014) 1–5. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.043.
- [75] H. Yoshida, Y. Sakka, T. Yamamoto, J. Lebrun, R. Raj, Feature Article Densification behaviour and microstructural development in undoped yttria prepared by flash-sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 991–1000. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.031.
- [76] H. Conrad, J. Wang, Equivalence of AC and DC electric field on retarding grain growth in yttria-stabilized zirconia, *Scr. Mater.* 73 (2014) 33–34.
- [77] E.D. Zanotto, Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses, *J. Non. Cryst. Solids.* 129 (1991) 183–190. doi:10.1016/0022-3093(91)90094-M.
- [78] L.D. Pye, F. Group, *Properties of Glass-Forming Melts*, 2005.
- [79] K. K.A, *Issledovanie Elektroprovodnosti Natrii-Kaltsii-Magnii-Alyumosilikatnykh Stekol v Rasplavlennom Sostoyanii.*, 1952.
- [80] M. Oscar Prado, E. Dutra Zanotto, R. Müller, Model for sintering polydispersed glass particles, *J. Non. Cryst. Solids.* 279 (2001) 169–178. doi:10.1016/S0022-3093(00)00399-9.
- [81] M.Y. Chu, M.N. Rahaman, L.C. Dejonghe, R.J. Brook, Effect of Heating Rate on Sintering and Coarsening, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1217–1225. doi:10.1111/j.1151-2916.1991.tb04090.x.