UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

CHRISTIANE LAGO OJAIMI

Comportamento de compósitos ZrO_2 / Al_2O_3 usando os processos de *flash sintering* e sinterização convencional

Pirassununga
2019

CHRISTIANE LAGO OJAIMI

Comportamento de compósitos ZrO_2 / Al_2O_3 usando os processos de *flash sintering* e sinterização convencional

VERSÃO CORRIGIDA

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais voltados à Agroindústria.

Orientador: Profª. Drª. Elíria M. J. Agnolon Pallone
Coorientadora: Profª. Drª. Adriana S. A. Chinelatto

Pirassununga
2019

Ficha catalográfica elaborada pelo
Serviço de Biblioteca e Informação, FZEA/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

O39c

Ojaimi, Christiane
Comportamento de compósitos ZrO2 / Al2O3 usando os processos de flash sintering e sinterização convencional / Christiane Ojaimi ; orientadora Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone ; coorientadora Adriana Scotton Antonio Chinelatto. -- Pirassununga, 2019.
151 f.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais) -- Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo.

1. sinterização assistida por campo elétrico. 2. flash sintering. 3. sinterização convencional. 4. sinterização em duas etapas. 5. zircônia-alumina. I. Maria de Jesus Agnolon Pallone, Elíria, orient. II. Scotton Antonio Chinelatto, Adriana, coorient. III. Título.

Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte - o autor

AGRADECIMENTOS

Tarefa difícil e talvez até injusta de agradecer em poucas palavras as pessoas que fizeram parte desta minha trajetória.

A minha orientadora Profª. Drª. Elíria Maria de Jesus Agnolon Pallone pelos ensinamentos e conselhos, disponibilidade e confiança em mim depositada. Isso foi fundamental nesses anos de doutorado.

A minha coorientadora Profª. Drª. Adiana Scoton Antonio Chinelatto pelos momentos de sabedoria e descontração.

Mulheres fortes e competentes, exemplos a serem seguidos, resumi-las em orientadora e coorientadora é pouco, muitas vezes foram além da condução do trabalho, foram conselheiras, amigas, mães...

Aos meus pais, Zeni Schinda Lago e Vitoldo Lago pelo apoio, amor e incentivo nesta longa jornada.

Ao meu marido Charles C. Ojaimi por ser tão companheiro e por acreditar em mim. Ao meu filho Vitor Francisco por entender os momentos que não pude brincar de "titibol" e abraçá-lo o suficiente.

A Drª.Julieta Adriana Ferreira e Prof. Dr. Adilson Luiz Chinelatto pela paciência, disponibilidade e pelas palavras bem direcionadas na hora certa.

Sou muito grata pelo financiamento da Fundação e Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) – Processo 2016/13256-1 e Processo 2015/07319-8. Foi de grande importância o investimento na minha formação científica e todo o respaldo a mim fornecido.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, por financiar parte da minha bolsa de doutorado.

À Universidade de São Paulo – FZEA e aos funcionários do departamento de Engenharia de Biossistemas, ao setor de Pós-graduação e a equipe do Programa de Pós-Graduação de Engenharia e Ciência de Materiais.

Ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, também ao técnico Leonardo Pozzobon pela realização das análises de Difração de Raios-X.

Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural de Materiais (DEMA), da Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR.

À Universidade Estadual de Ponta Grossa – UEPG, aos professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Laboratório Multiusuário por toda a infraestrutura fornecida para a realização dos ensaios.

Aos alunos de iniciação científica Davi, Vinícius e Victor pela ajuda e prontidão.

A Thauane Aparecida Inácio da Costa Sartori e Kátia Helena dos Santos por me fazerem sentir acolhida, pelo companheirismo e refeições em horários alternativos.

Ao Raphael Euclides Prestes Salem pela amizade de mais de uma década, por aguentar minhas “neuroses”.

Aos colegas queridos, Isabela, João Vitor, Thauane, Kátia, Fábulo, Raphael, Gabriela, Ana Gabriela, Mariana, Kethlinn, Leonardo, Josiane, Kairin, Fernanda, Guilherme, Jean, Janaína, Adriana, Edson, Flávia, João, Débora, Vinícius, Bruno pelo apoio e momentos de descontração.

Minha imensa gratidão a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Minha gratidão eterna e contínua a Deus e por tudo que me reservou até hoje.

“Se enxerguei mais longe, foi porque me apoiei sobre os ombros de gigantes”.

Isaac Newton

RESUMO

Um dos desafios enfrentados pelos pesquisadores em relação à sinterização de um material cerâmico é alcançar a alta densificação com tamanho de grão reduzido. Dessa forma, diversas técnicas não convencionais vêm se destacando. Entre essas técnicas, tem-se a *flash sintering,* em que um campo elétrico é aplicado até que ocorra a passagem da corrente elétrica, ao mesmo tempo em que o material é aquecido em forno convencional. A passagem da corrente elétrica provoca retração linear do material e é acompanhada de uma densificação instantânea (evento *flash*). Nesse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi comparar a *flash sintering* com técnicas convencionais já consolidadas, visando entender a influência dos parâmetros da *flash sintering* no sistema ZrO_2/Al_2O_3. Para tal, pós cerâmicos de ZrO_2, Al_2O_3, e ZrO_2 contendo 5, 25, 50, 75, 95 %vol de Al_2O_3 foram processados e sinterizados por diferentes técnicas: sinterização convencional em uma e duas etapas, e *flash sintering*. Os parâmetros envolvidos na *flash sintering* foram campo elétrico e corrente elétrica, em uma sinterização dinâmica. Os parâmetros foram alterados conforme a composição, e a permanência da corrente elétrica foi de 60 segundos. No processo convencional em uma etapa, a temperatura de 1550 °C/2 h foi utilizada. Na sinterização em duas etapas, curvas de sinterização foram avaliadas com o objetivo de alcançar a melhor relação densidade/tamanho de grão. Desta forma, as caracterizações físicas (densidade aparente e difração de raios X), microestruturais (medida de tamanho de grão) e elétricas (energia de ativação e condutividade do grão e contorno de grão) das diferentes composições foram avaliadas e comparadas entre as sinterizações utilizadas. De maneira geral, a *flash sintering* foi influenciada pela fase ZrO_2 e o evento *flash* ocorreu nas composições com até 25 %vol de ZrO_2. A condutividade, dos corpos de prova, após a *flash sintering* apresentou-se diferente do encontrado na literatura. Em todas as três técnicas de sinterização, densidades relativas superiores a 95 % foram alcançadas. A sinterização em duas etapas promoveu uma redução de mais de 40 % no tamanho de grão em relação à sinterização em uma etapa. Por outro lado, o tempo de sinterização foi reduzido em 95 % na *flash sintering* em relação às sinterizações convencionais.

Palavras-chave: sinterização assistida por campo elétrico, *flash sintering*, sinterização convencional, sinterização em duas etapas, zircônia-alumina.

ABSTRACT

One of the challenges faced by researchers regarding the sintering of ceramic material is to achieve high densification with reduced grain size. Thus, several unconventional techniques have been standing out. Flash sintering is one of those techniques, in which an electric field is applied until the electric current flows, while the material is heated in a conventional furnace. The electric current flow causes linear shrinkage accompanied by instant densification (flash event). In this context, this study aimed to compare flash sintering with conventional techniques already established to understand the influence of flash sintering parameters on the ZrO_2/Al_2O_3 system. For this purpose, ZrO_2, Al_2O_3, and ZrO_2 ceramic powders containing 5, 25, 50, 75, 95 vol% of Al_2O_3 were processed and sintered by different techniques: conventional (one and two-step) sintering, and flash sintering. The parameters involved in flash sintering were electric field and electric current using dynamic sintering. The parameters were changed according to the composition, and the permanence of the electric current was 60 seconds. In the conventional one-step process, the temperature of 1550 °C / 2h was used. In two-step sintering, sintering curves were evaluated to obtain the best density/grain size ratio. Therefore, the physical (apparent density and X-ray diffraction), microstructural (grain size measurement) and electrical (activation energy, grain and grain boundary conductivity) characterizations from the different compositions were evaluated and compared between the sintering techniques used. In general, flash sintering was influenced by the ZrO_2 phase and the flash event occurred in compositions containing up to 25 %vol ZrO_2. The conductivity of the specimens after flash sintering was different from that found in the literature. In all three sintering techniques, relative densities greater than 95% were achieved. Two-step sintering led to a more than 40% reduction in grain size over one-step sintering. On the other hand, sintering time was reduced by 95% in flash sintering compared to conventional sintering.

Keywords: electric field assisted sintering, flash sintering, conventional sintering, two-step sintering, zirconia-alumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1- Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização: densificação e crescimento de grão. 23

Figura 3.2- (a) Representação do modelo de duas esferas de raio r, tem-se x representando o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da interface das esferas. (b) Representação esquemática onde mostra a distribuição de vacâncias (◦) e de átomos de vapor (•) perto da curvatura da superfície da região do pescoço. 24

Figura 3.3 - Representação esquemática de: (a) ponto de contato das partículas iniciais; (b) mecanismos de transporte que atuam no processo de sinterização, onde (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica pelo contorno de grão e (6) fluxo plástico; (c) resultado dos mecanismos que levam a crescimento de grão (não ocorre retração); (d) resultado dos mecanismos que levam a densificação (ocorre retração).....26

Figura 3.4 - Representação do modelo de esferas para: (a) estágio inicial; (b) perto do final do estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final.....30

Figura 3.5 - Evolução esquemática das etapas de sinterização, com as respectivas microestruturas, comparado com uma curva de porcentagem de densidade teórica. 32

Figura 3.6 - Representação geral do processo SPS e seus dispositivos envolvidos no processo.....36

Figura 3.7 - Comparação de aquecimento entre a sinterização convencional e de micro-ondas.....37

Figura 3.8 - Curvas de retração linear da ZrO_2 estabilizada com ítria (3YSZ) sob diferentes campos elétricos. Em destaque a divisão do regime *FAST* e *FLASH* de sinterização. A curva de 0V se refere a sinterização convencional.....38

Figura 3.9 - Representação do tempo e temperatura de sinterização da 3YSZ em relação a diferentes técnicas de sinterização.....44

Figura 3.10 - Gráfico de Nyquist esquematizando um espectro de impedância com dois semicírculos. Sendo R_2 referente ao grão e R_1 ao contorno de grão. 45

Figura 3.11 - Representação geral do modelo *brick-layer*: (a) mostrando uma matriz de grãos cúbicos separados por contorno de grãos planos, (b) detalhe do caminho de condução via grão e contorno de grão. 46

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas utilizadas no trabalho. 48

Figura 4.2 - Esquema do processo de sinterização em 1T e em 2T, utilizado para todas as composições estudadas. 53

Figura 4.3 - Imagem do forno adaptado para o processo de FS. Em destaque o esquema representativo do ajuste da amostra com os eletrodos de platina. 54

Figura 5.1 - Curvas de retração linear em função da temperatura para Al_2O_3 e ZrO_2 e para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A. 62

Figura 5.2 - Curvas de retração linear e de densidade relativa em função do tempo. Destacando a temperatura na qual atingiu 90 %DT. 65

Figura 5.3 - Valores determinados de: (a) tamanho médio de grãos da Al_2O_3 e ZrO_2 e (b) %DT em função das condições de sinterização das composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A. Dados obtidos para os corpos de prova sinterizados em 1T a 1550 °C/2 h e em $2T_1$ a 1500 °C/5 min – 1450 °C/2 h. 66

Figura 5.4 - Micrografias, das superfícies polidas e atacadas termicamente, das composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A sinterizadas em 1T, $2T_1$ e $2T_2$.....72

Figura 5.5 - Curvas de retração linear, densidade de potência (P), campo elétrico e corrente elétrica em função da temperatura do forno para o corpo de prova de ZrO_2 sob a condições de 200 V/cm a 6 A. No gráfico da curva do campo elétrico está identificado os estágio da FS. 74

Figura 5.6 - Retração linear dos corpos de prova de ZrO_2 submetidos a FS, com campos elétricos de 200 a 100 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm). 79

Figura 5.7 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de ZrO_2 sinterizado a 150 V/cm – 6 A. As micrografias mostram detalhes da região densa (região central) e do dano físico no corpo de prova, onde: (a) superfície fraturada, (b) detalhe com maior aumento da região porosa, (c) detalhe com maior aumento de um dos orifícios com fusão, (d) região com maior aumento da região densa. 80

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova ZrO_2, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 100 V/cm - 5 A. 82

Figura 5.9 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da ZrO_2 das condições de FS e 1T.....84

Figura 5.10 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de ZrO_2 sinterizados em 1T (1550 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A). 84

Figura 5.11 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de ZrO_2 a verde e sinterizados em 1T e FS (100 V/cm – 5 A). 85

Figura 5.12 - Retração linear dos corpos de prova de Z5A submetidos a FS, com campos elétricos de 150 a 90 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).....86

Figura 5.13 - Corpos de prova após FS das condições 100 V/cm-6 A e da 100 V/cm-5 A.....87

Figura 5.14 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de Z5A sinterizado a 90 V/cm – 5 A, sendo (a) destaque da região central e (b) ampliação da região marcada na micrografia (a). 89

Figura 5.15 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da Z5A das condições de FS, 1T e $2T_2$. 90

Figura 5.16 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Z5A sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A). As micrografias em destaque (maior magnificação) apresentam a matriz de ZrO_2.....91

Figura 5.17 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Z5A sinterizados em 1T, $2T_2$ (1515 °C/5min – 1485 °C/2h) e FS (100 V/cm – 5 A) e do corpo de prova a verde. 92

Figura 5.18 - Retração linear dos corpos de prova de Z25A submetidos a FS, com campos elétricos de 200 e 300 V/cm e corrente elétrica de 2 e 3 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).....93

Figura 5.19 - Micrografias da superfície de fratura da composição Z25A sob a condição de 300 V/cm – 2 A, sendo: (a) região fundida e (b) região densa. 94

Figura 5.20 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova Z25A, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 200 V/cm - 3 A. 95

Figura 5.21 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da Z25A das condições de FS, 1T e $2T_2$. 97

Figura 5.22 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Z25A sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (200 V/cm - 3 A).....97

Figura 5.23 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Z25A sinterizados em 1T, $2T_2$ (1465 °C/5min – 1415 °C/2h) e FS (200 V/cm – 3 A) e do corpo de prova a verde. 98

Figura 5.24 - Retração linear dos corpos de prova de AZ50 submetidos a FS, com campos elétricos de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).....99

Figura 5.25 - Micrografias da superfície de fratura da composição AZ50 sob a condição de 350 V/cm – 1,5 A, sendo: (a) região fundida e (b) região densa. 100

Figura 5.26 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova AZ50, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 300 V/cm – 1,5 A. 101

Figura 5.27 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da AZ50 das condições de FS, 1T e $2T_2$. 103

Figura 5.28 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de AZ50 sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1485 °C/5 min – 1435 °C/2 h) e FS (300 V/cm – 1,5 A).....104

Figura 5.29 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de AZ50 sinterizados em 1T, $2T_2$ (1485 °C/5min – 1435 °C/2h) e FS (300 V/cm – 1,5 A) e do corpo de prova a verde. 105

Figura 5.30 - Retração linear dos corpos de prova de A25Z submetidos a FS, com campos elétricos de 500 e 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).....106

Figura 5.31 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de A25Z sinterizado a 500 V/cm – 0,5 A. As micrografias mostram detalhes da região densa (região central) e do dano físico no corpo de prova, onde: (a) superfície fraturada, (b) maior aumento da área fundida, (c) maior aumento da região central, (d) maior aumento da borda oposta a fusão.....107

Figura 5.32 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da AZ50 das condições de FS, 1T e $2T_2$. 110

Figura 5.33 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de A25Z sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,5 A).....110

Figura 5.34 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de A25Z sinterizados em 1T, $2T_2$ (1515 °C/5min – 1465 °C/2h) e FS (750 V/cm – 0,5 A) e do corpo de prova a verde. 111

Figura 5.35 - Retração linear dos corpos de prova de A5Z submetidos a FS com campo elétrico 750 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A, com campo elétrico de 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 A e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm). 112

Figura 5.36 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de A5Z sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A).....114

Figura 5.37 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de A5Z sinterizados em 1T (1550 °C/2h), $2T_2$ (1515 °C/5min – 1465 °C/2h) e FS (750 V/cm – 0,3 A) e do corpo de prova a verde. 115

Figura 5.38 - Retração linear dos corpos de prova de Al_2O_3 submetidos a FS com campo elétrico 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 A, com campo elétrico de 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 A e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm). 116

Figura 5.39 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Al_2O_3 sinterizada por 1T (1550 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A). 117

Figura 5.40 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Al_2O_3 sinterizados em 1T e FS (750 V/cm – 0,3 A) e do pó a verde. 118

Figura 5.41 - Gráfico de Arrhenius de densidade de potência em função da temperatura dos corpos de prova de ZrO_2 (100 V/cm – 5 A), Z5A (100 V/cm – 5 A), Z25A (200 V/cm – 3 A), AZ50 (300 V/cm – 1,5 A) e A25Z (750 V/cm – 0,5 A) sinterizados por FS. 119

Figura 5.42 - Espectros de impedância, sob fluxo de ar seco obtidos na temperatura de 300 °C, dos corpos de prova de ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizados em 1T. 122

Figura 5.43 - Espectros de impedância, sob fluxo de ar seco, obtidos a temperatura de 300 °C, dos corpos de prova de ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS. 124

Figura 5.44 - Condutividade elétrica obtida na temperatura de medida: 300 °C: (a) do grão e (b) do contorno do grão, em função das composições estudadas e para as sinterizações 1T, $2T_2$ e FS. 125

Figura 5.45 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (a) e do contorno de grão (b) em função da temperatura. A Z5A 1T e AZ50 FS estão indicadas no gráfico como limites das demais condições. 129

Figura A-1 - Curva da viscosidade em função do tempo de ultrassom na máxima taxa de cisalhamento.....150

Figura A-2 - Curva da viscosidade em função da concentração de dispersante PAA na Al_2O_3 nanométrica sob pH 9.....151

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Seis mecanismos de transporte de massa onde: DS é difusão superficial, DV é difusão volumétrica, E-C é evaporação-condensação, GB difusão por contorno de grão e FP é fluxo plástico. 27

Tabela 4.1 - Denominações das diferentes composições utilizadas no trabalho. 49

Tabela 4.2 – Condições utilizadas conforme a composição de ZrO_2 e Al_2O_3. 56

Tabela 4.3 – Densidade teórica, fornecida pelo fabricante, de cada material cerâmico. 57

Tabela 5.1 - Valores de T_1 e T_2 para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A do conjunto de curvas de sinterização em etapas ($2T_2$). 68

Tabela 5.2 -%DT, tamanho médio de grão da Al_2O_3, tamanho médio de grão da ZrO_2. Dados obtidos para os corpos de prova sinterizados a 1550 °C/2 h (1T) e em 2T: primeira curva de temperaturas ($2T_1$) e segunda curva de temperaturas ($2T_2$).....69

Tabela 5.3 - Densidades crítica obtidas na primeira etapa das condições $2T_1$ (primeira curva de temperatura) e $2T_2$ (segunda curva de temperatura) para todas as composições. 70

Tabela 5.4 - Valores de campo elétrico e corrente elétrica utilizados para todas as composições na sinterização FS. 76

Tabela 5.5 - %DT e pico da densidade de potência (P) para a ZrO_2 sinterizada nas condições de campo elétrico de 200 a 100 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A. 79

Tabela 5.6 - %DT e tamanho médio de grão o corpo de prova de ZrO_2 sinterizado em FS (100 V/cm – 5 A) e 1T (1550 °C/2 h).....83

Tabela 5.7 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a Z5A sinterizada nas condições de campo elétrico de 150 a 90 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A. 87

Tabela 5.8 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova Z5A sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A). 89

Tabela 5.9 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a Z25A sinterizada nas condições de campo elétrico de 200 e 300 V/cm e corrente elétrica de 2 e 3 A. 93

Tabela 5.10 -%DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova Z25A sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (200 V/cm – 3 A). 96

Tabela 5.11 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a AZ50 sinterizada nas condições de campo elétrico de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A. .100

Tabela 5.12 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova AZ50 sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1485 °C/5 min – 1435 °C/2 h) e FS (300 V/cm – 1,5 A). 102

Tabela 5.13 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a A25Z sinterizada nas condições de campo elétrico de 500 e 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A. 108

Tabela 5.14 -%DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova A25Z sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,5 A). 109

Tabela 5.15 -%DT para a A5Z sinterizada nas condições de campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A. 113

Tabela 5.16 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova: A5Z sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A). 113

Tabela 5.17 - %DT dos corpos de prova da Al_2O_3 sinterizada nas condições de campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A. 116

Tabela 5.18 - %DT e tamanho médio de grãos da Al_2O_3 para os corpos de prova Al_2O_3 sinterizado em 1T (1550 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A). 117

Tabela 5.19 - Energias de ativação da condutividade do grão e do contorno de grão da ZrO_2 e das composições Z5A, Z25A, AZ50 sinterizadas em 1T, $2T_2$ e em FS...130

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 17
2 OBJETIVOS 20
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS 20
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 21
3.1 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO 21
3.1.1. Via fase sólida 22
3.1.1.1. Força motriz na escala macroscópica 22
3.1.1.2. Força motriz em escala microscópica 24
3.1.1.3. Mecanismos de transporte de massa 26
3.1.1.4. Estágio de sinterização 29
3.1.2. Sinterização convencional em etapas 33
3.1.3. Sinterização não convencional 35
3.1.3.1. *Flash sintering* 37
3.1.3.1.1. Compósito contendo a fase Al_2O_3 e a fase ZrO_2 em *flash sintering* 41
3.1.3.1.2. Outros materiais utilizados na *flash sintering* e vantagens da técnica 43
3.1.3.1.3 Espectroscopia de Impedância 44
4 MATERIAIS E MÉTODOS 48
4.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS 48
4.1.1 Preparação dos Pós Submicrométricos 50
4.1.2 Preparação dos Pós Nanométricos 50
4.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA 52
4.3 SINTERIZAÇÃO 52
4.3.1 Sinterização convencional 52
4.3.1.1 Sinterização em uma etapa 52
4.3.1.2 Sinterização em duas etapas 52
4.3.2 *Flash sintering* 54
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA 56
4.4.1 Densidade teórica 56
4.3.2 Densidade aparente 57
4.4.3 Caracterização microestrutural 58
4.4.4 Caracterização elétrica 59
4.4.5 Difração de raios X (DRX) 60

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES 62
5.1 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL 62
5.2 *FLASH SINTERING* 73
5.2.1 ZrO_2 78
5.2.2 Composição Z5A 86
5.2.3 Composição Z25A 92
5.2.4 Composição AZ50 99
5.2.5 Composição A25Z 105
5.2.6 Composição A5Z 111
5.2.7 Al_2O_3 115
5.2.8 Considerações sobre a *Flash Sintering* 118
5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA 121
6 CONCLUSÕES 132
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 134
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 135
APÊNDICE A - Caracterização reológica da Al_2O_3 nanométrica 149

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos apresentam propriedades específicas que não são facilmente encontradas em outros tipos de materiais, como alta dureza, alta resistência à abrasão, estabilidade a altas temperaturas, baixa densidade e baixo coeficiente de expansão térmica, (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; JU et al., 2016). No entanto, a fragilidade da cerâmica é um ponto crítico. Devido a isso, estudos com compósitos que proporcionem aumento na tenacidade à fratura e dureza das cerâmicas são realizados (JU et al., 2016; EXARE et al., 2016; ZHU et al., 2018). Dentre os compósitos cerâmicos, aqueles contendo zirconia (ZrO_2) e alumina (Al_2O_3) são bastantes promissores e podem ser utilizados em diversas aplicações como em implantes na área biomédica e dental (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009; KURTZ et al., 2014, SCHIERAMO et al., 2015), materiais de proteção balística (HUANGA; CHEN, 2017), componente de válvulas petroquímicas para perfuração de petróleo (CLARK; GOSHE, 2016), entre outros.

Para a obtenção desses compósitos cerâmicos que apresentem um alto desempenho, o processamento deve ser controlado, a fim de que as propriedades desejadas possam ser alcançadas. Em geral, essas propriedades estão associadas a microestruturas densas e refinadas (SUTHARSINI; THANIHAICHELVAN, 2018). Diferentes rotas de processamento e métodos de sinterização promovem diferentes microestruturas (MANSHOR et al., 2017; CHUVIL'deev et al., 2017; YU et al., 2018; DOWNS; KETHARAM; VAIDHYANATHAN, 2016). Sendo o processo de sinterização o responsável pela microestrutura final do corpo cerâmico (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997).

Tradicionalmente a sinterização de corpos cerâmicos depende de aquecimento externo, que geralmente é fornecido por um forno convencional. Esse tratamento térmico ocorre a altas temperaturas e promove o transporte de massa no estado sólido (difusão atômica). Esse transporte de massa permite que ocorram as ligações entre as partículas possibilitando a densificação; todo esse processo exige um determinado tempo e muitas vezes o material cerâmico fica submetido à alta temperatura por algumas horas (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; GERMAN, 1996). Isso ocasiona um alto consumo de energia e emissão de gás carbônico (CO_2) (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Outra característica da sinterização é que, enquanto a temperatura impulsiona a difusão para que ocorra a densificação, também promove o crescimento de grão (MUNIR; ANSELMI-TAMBURINI; OHYANAGI, 2006). Por essa razão, na sinterização convencional, torna-se difícil o controle de crescimento de grão e obtenção de um corpo cerâmico totalmente denso. Desta forma, vários processos vêm sendo estudados para aperfeiçoar a sinterização de materiais cerâmicos, tais como: uso de aditivos, atmosfera controlada, sinterização em etapas, técnicas com pressão, sinterização não convencional, entre outras (CHUVIL'deev et al., 2017; YU et al., 2018, SUTHARSINI et al., 2017; GERMAN, 1996).

Dentre os processos de sinterização convencional, aquele que utilizada duas etapas se destaca pela simplicidade, pois se utiliza apenas do forno tradicional. Porém, o tratamento é realizado em etapas, onde é possível manipular a microestrutura, influenciando nos mecanismos que levam à densificação (prevalecendo) e ao crescimento de grão (reprimindo) do material (SUTHARSINI; THANIHAICHELVAN, 2018).

Dentre os processos não convencionais, os que utilizam campo elétrico durante a sinterização têm apresentado muitas vantagens em relação à sinterização convencional, tais como: menor temperatura e tempo de sinterização, e tamanho de grão reduzido (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; MUNIR; ANSELMI-TAMBURINI; OHYANAGI, 2006). Dentre esses processos, a sinterização por plasma (*Spark Plasma Sintering*- SPS) é um dos mais conhecidos. Outro método que vem se destacando por apresentar maior taxa de densificação com menor temperatura e tempo de sinterização é *flash sintering*. Esse processo foi reportado pela primeira vez por Cologna, Rashkova e Raj (2010). Nessa técnica, um campo elétrico é aplicado através de um corpo verde usando um par de eletrodos; a sinterização é então realizada em função da tensão elétrica e corrente elétrica aplicada (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Tanto o tempo quanto a temperatura requerida para alcançar uma alta densificação do material são reduzidos substancialmente no *flash sintering* (DOWNS, 2013). A sinterização acontece em segundos e a densificação ocorre de maneira abrupta, como um *flash*. Até o momento, a explicação do mecanismo envolvendo a sinterização por *flash sintering* não está bem definida. Embora algumas propostas de mecanismos foram apresentadas, ainda não há um consenso sobre a explicação para a alta taxa de densificação (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Além disso, esse processo de

sinterização não convencional é uma alternativa promissora no controle da microestrutura de materiais cerâmicos, com o atrativo de redução substancial de energia dando novas possibilidades na fabricação de material cerâmico (FRANCIS, 2013).

Desta forma, pretende-se nesse trabalho, avaliar a influência dos parâmetros do processo *flash sintering* na microestrutura no sistema ZrO_2/Al_2O_3 em diferentes proporções. Os resultados obtidos foram comparados com os da sinterização convencional em uma e duas etapas.

2 OBJETIVOS

Investigar a *flash sintering* e comparar com técnicas convencionais já consolidadas (sinterização uma e duas etapas), visando entender a influência dos parâmetros (campo elétrico e corrente elétrica) envolvidos nas composições com diferentes proporções de ZrO_2 e Al_2O_3 (ZrO_2 com 0; 5; 25; 50; 75; 95 e 100 %vol de Al_2O_3).

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estabelecer o ciclo de temperatura na sinterização convencional em duas etapas, que promova redução de tamanho de grão nos corpos de prova das diferentes composições, com densificação próxima em relação a uma etapa;
- Avaliar a densidade relativa e a microestrutura, dos corpos de prova das diferentes composições, variando parâmetros de campo elétrico e corrente elétrica no processo de *flash sintering*;
- Investigar por Espectroscopia de Impedância o comportamento elétrico das amostras que obtiveram densidade relativa superior a 95 %;
- Comparar os resultados obtidos para as três técnicas de sinterizações realizadas, considerando a densidade relativa, a microestrutura, bem como a temperatura e tempo de sinterização.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

A sinterização refere-se ao processo de queima e consolidação de um corpo cerâmico conformado a partir de um pó, transformando num corpo sólido único e coerente. Esse processo originou-se na era pré-história, sendo uma das tecnologias mais antigas da humanidade (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Quando a sinterização começou a ser analisada, depois da década de 1940, estudos iniciais e modelos quantitativos foram publicados, dando suporte para elaborar modelos teóricos para esse processo (GERMAN, 1996; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; KANG, 2005). Desde então pesquisas na área de sinterização estão sendo feitas, e novos modelos e métodos de sinterização vem sendo desenvolvidos (MUNIR, TAMBURINI; OHYANAGI, 2006; AGRAWAL, 2006; COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Quando um corpo cerâmico é submetido à aplicação de energia térmica, basicamente ocorre a densificação e o crescimento de grão, sempre visando obter um material com microestrutura refinada e totalmente densa (KANG, 2005). Porém, a sinterização é dependente de muitos fatores, tais como: taxa de aquecimento e resfriamento, tempo de patamar, controle de atmosfera e, em alguns processos a aplicação de pressão (RAINFORTH, 1994; GERMAN, 1996; KANG, 2005; LEE). Além do controle das variáveis do processo de sinterização, todo o processamento envolvido antes do aquecimento final é fundamental, pois a sinterização é um processo irreversível e qualquer defeito formado permanecerá no material (GERMAN, 1996). As variáveis envolvidas no processamento que formará as características do compacto a verde (sem sinterização) são: tamanho e forma da partícula, densidade inicial, porosidade, homogeneidade, e distribuição de outras fases (LEE; RAINFORTH, 1994; GERMAN, 1996; KANG, 2005).

Basicamente, o processo de sinterização de um material cerâmico pode ser realizado por duas principais vias: via fase sólida ou via fase líquida (GERMAN, 1996; BARSOUM, 2003). Na primeira via, somente a fase sólida está presente, é um processo mais lento e necessita de maior temperatura. Na segunda via, um dos componentes do material alcança o ponto de fusão antes dos demais componentes. Desta forma, ocorre à presença da fase líquida juntamente com a sólida, o processo

necessita de uma menor temperatura em relação à primeira via e consequentemente a sinterização é mais rápida (BARSOUM, 2003). Neste trabalho será abordada apenas a sinterização via fase sólida, processo que ocorre no material estudado.

3.1.1. Sinterização via fase sólida

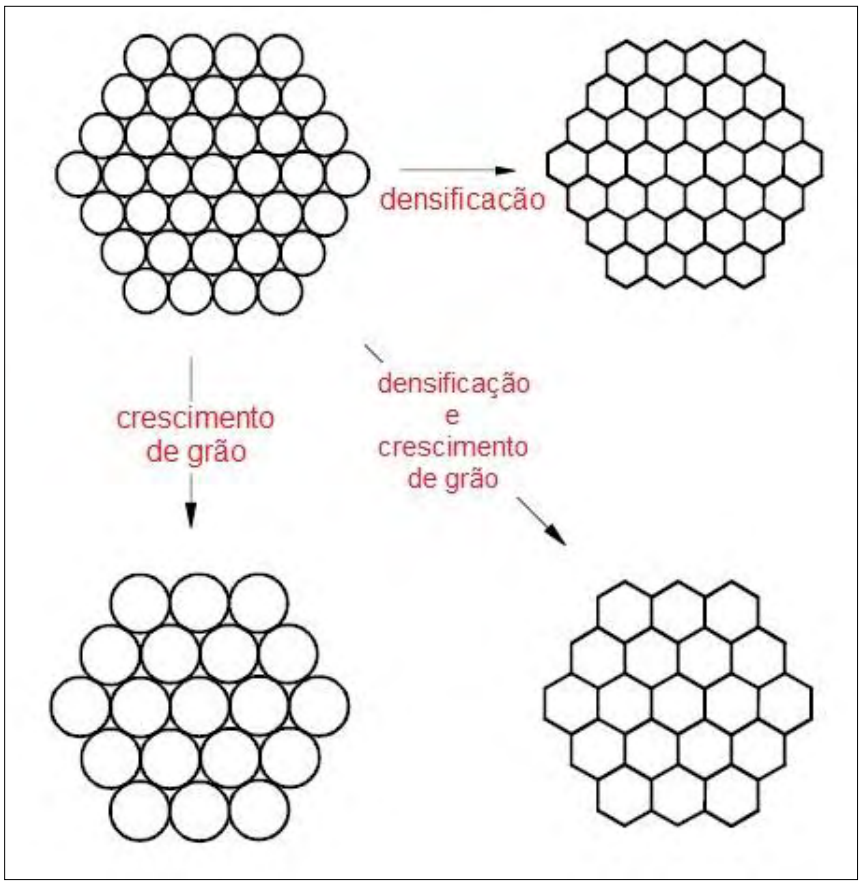
3.1.1.1. Força motriz na escala macroscópica

A força motriz, atuante em escala macroscópica, para o início da sinterização de um compacto é a redução da energia superficial livre do material (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Essa energia em excesso da superfície está relacionada com o tamanho de partícula do pó usado para obter o compacto a verde. Quanto mais fina a granulometria do pó, maior a área superficial específica da partícula e, consequentemente, maior será a energia superficial livre que será reduzida. Quanto maior essa energia, maior será a força motriz do processo de sinterização (LEE; RAINFORTH, 1994; DU et al, 2016).

Esta redução da energia superficial ocorre por meio de mecanismos de difusão, que são termicamente ativados, resultando em densificação (substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia) e/ou em crescimento de grão (aumento do tamanho médio das partículas reduzindo a área superficial total) (BARSOUM, 2003; DU et al, 2016).

A Figura 3.1 mostra esquematicamente a densificação e o crescimento de grão. No processo de densificação ocorre o transporte de matéria do interior do grão para os poros. Isso faz com que os poros se tornem cada vez menores até sumirem, ocasionando retração no compacto cerâmico, posteriormente seguido de crescimento de grão. Os grãos maiores crescem à custa dos menores, a superfície dos poros muda, porém, sem conduzir efetivamente a uma diminuição no volume dos poros (BARSOUM, 2003; RAHAMAN, 2003).

Figura 3.1- Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização: densificação e crescimento de grão.



Fonte: Adaptado de KANG, S-J. L. **Sintering: densification, grain growth & microstructure**. London: Elsevier, 2005. 265p.

É durante a sinterização que ocorre a eliminação da porosidade, visando atingir alta densificação do material. No entanto, pode ocorrer uma resistência no processo para eliminar a porosidade. Se os mecanismos impulsionados pela difusão atômica que conduz a densificação predominarem, um corpo cerâmico denso será favorecido. Mas se os mecanismos que conduzem ao crescimento de grão predominarem, um corpo cerâmico poroso será favorecido. Durante a sinterização, esses processos geralmente estão em competição. No entanto, ambos garantem certo ganho de resistência mecânica ao compacto a verde (RAHAMAN, 2003).

É relevante o entendimento dos processos que ocorrem durante a sinterização, pois estes determinam a microestrutura e propriedades finais do material. Para isso, os mecanismos responsáveis pela densificação e crescimento de grão serão identificados e abordados no item 3.1.1.3.

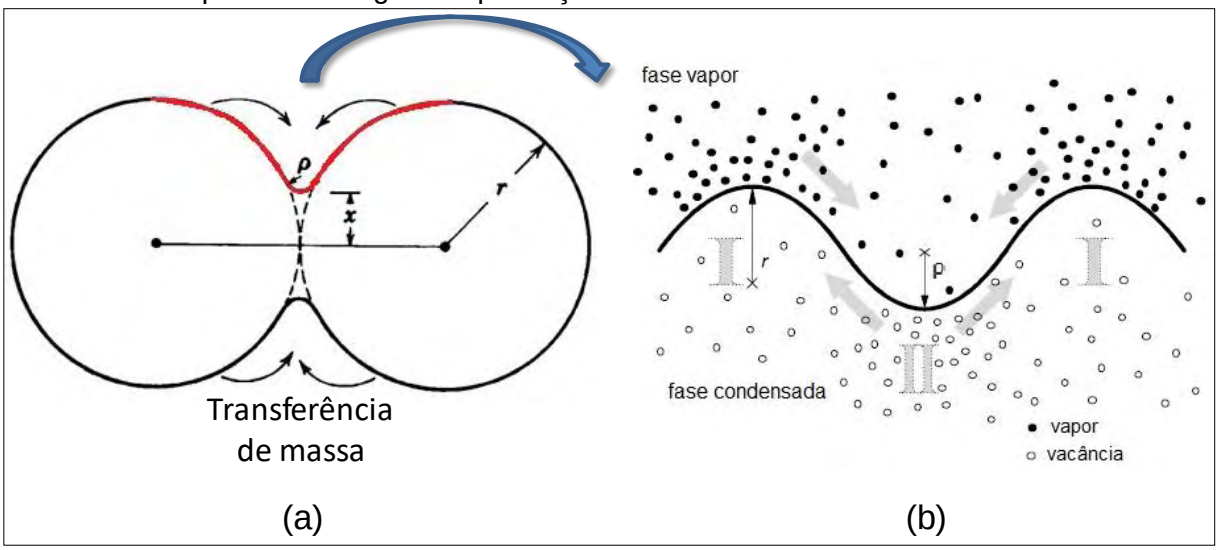
3.1.1.2. Força motriz em escala microscópica

Como foi visto, a força motriz em escala macroscopica, é a redução de energia superficial em excesso (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976). Em escala microscópica essa força é proveniente da diferença de curvatura das superfícies, no ponto de contato das partículas. Esse ponto de contato é chamado de pescoço, e é nessa região que mais ocorrerá alterações durante o processo (GERMAN, 1996; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Essa diferença de curvatura gera uma diferença de tensão, de pressão de vapor e uma diferença na concentração de vacâncias. Esses três eventos impulsionam o transporte de matéria (KANG, 2005).

A Figura 3.2 (a) apresenta o modelo de duas esferas, bastante utilizado para explicar o estágio inicial da sinterização. A Figura 3.2 (b) mostra a distribuição das vacâncias e dos átomos de vapor perto da interface das esferas.

Figura 3.2- (a) Representação do modelo de duas esferas de raio r, tem-se x representando o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da interface das esferas. (b) Representação esquemática onde mostra a distribuição de vacâncias (◦) e de átomos de vapor (•) perto da curvatura da superfície da região do pescoço.



Fonte: (a) Adaptado de: CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p. e (b) Adaptado de: KANG, S-J. L. **Sintering: densification, grain growth & microstructure**. London: Elsevier, 2005. 265p.

A equação de Laplace (eq.(3.1)) expressa à tensão gerada devido às diferenças de curvaturas entre o pescoço e o plano do contorno de grão conforme observado na Figura 3.2 (a) (GERMAN, 1996).

$$\tau = \gamma.\left(\frac{1}{\rho} + \frac{1}{x}\right) \tag{3.1}$$

Onde:

τ – tensão;

γ – energia de superficial;

ρ – raio de curvatura das interfaces;

x – raio do pescoço.

O raio de curvatura é definido como negativo para uma superfície côncava e positivo para uma superfície convexa. Então, pela equação de Laplace, uma superfície côncava causa uma tensão de compressão, e uma superfície convexa causa uma tensão de tração. Uma superfície plana é livre de tensão, por isso, durante o processo de sinterização, qualquer superfície tentará se tornar plana para remover a tensão (GERMAN, 1996; BARSOUM, 2003). Logo, a região do pescoço provoca uma tensão de tração, e a região do contorno de grão provoca uma tensão de compressão. Ressalta-se que as tensões são de igual magnitude (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

Conforme observado na Figura 3.2 (b), as diferenças de tensões entre o pescoço e o contorno de grão promovem um gradiente de concentração de vacâncias. Na região do pescoço, onde ocorre tensão de tração (região II), a concentração de vacâncias é maior. Na região do contorno de grão (regiões I), a concentração de vacâncias é menor (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). A diferença de concentração de vacâncias ativa um fluxo de difusão, entre as vacâncias e os átomos presentes no material, para diminuir a energia livre do sistema. A difusão de vacâncias ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, onde eventualmente serão aniquiladas. Consequentemente, a difusão de átomos ocorre da região do contorno de grão para o pescoço, preenchendo essa região. A diferença de curvatura também gera uma diferença de pressão de vapor, que é maior nos contornos de grão (regiões I) e menor na região do pescoço (região II). Isso promove uma difusão atômica da região de maior pressão para a de menor pressão de vapor. O mecanismo de transporte ocorre na forma de vapor para depois ocorrer a condensação (BARSOUM, 2003; RAHAMAN, 2007).

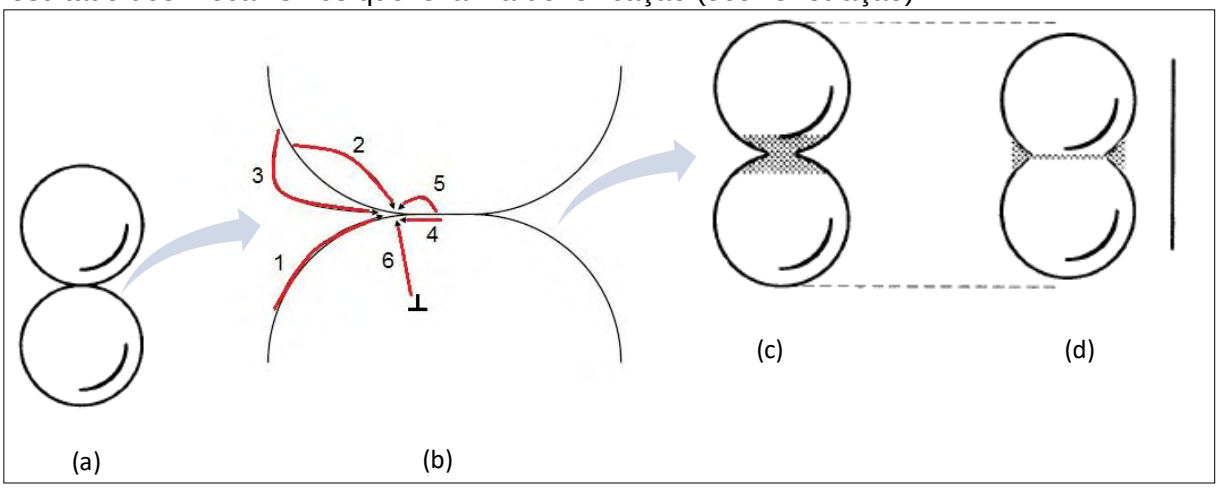
Portanto, as diferenças de tensão, de concentração de vacâncias, e de pressão de vapor induzem o transporte de massa de diferentes maneiras (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Os mecanismos atômicos que ocorrem durante a sinterização são

chamados de mecanismos de transporte de massa (BARSOUM, 2003; RAHAMAN, 2007).

3.1.1.3. Mecanismos de transporte de massa

Os mecanismos de transporte são responsáveis pela evolução geométrica das partículas (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). A Figura 3.3 mostra, esquematicamente, o modelo de duas esferas para compreender como cada mecanismo de transporte atua durante a sinterização. Embora as partículas do pó sejam raramente esféricas, utiliza-se esse modelo mais simples para compreensão. Além disso, nesse modelo é mostrada também a evolução do material, principalmente o efeito do crescimento do pescoço e da retração do material (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; DJOHARI; HERRERA; DERBY, 2009).

Figura 3.3 - Representação esquemática de: (a) ponto de contato das partículas iniciais; (b) mecanismos de transporte que atuam no processo de sinterização, onde (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica pelo contorno de grão e (6) fluxo plástico; (c) resultado dos mecanismos que levam a crescimento de grão (não ocorre retração); (d) resultado dos mecanismos que levam a densificação (ocorre retração).



Fonte: Adaptado de: (b) BLACKFORD, J. D. Sintering and microstructure of ice: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics.** v. 40, n. 21, p. R355-R385, 2007. E (a), (c), (d) BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor & Francis, 2003, 603p.

Os átomos de um material, mesmo estando no estado sólido, vibram e movem-se. A necessidade de reduzir a energia superficial livre associada com o aumento de temperatura faz com que ligações sólidas entre partículas sejam formadas (BANERJEE; JOENS, 2012). A partir do ponto de contato (Figura 3.3 (a)), há vários mecanismos (Figura 3.3 (b)) que fazem com que o fluxo de massa seja

transportado de uma região de maior potencial químico (fonte/origem) para uma de menor potencial químico (destino/pescoço). Todos os mecanismos promovem crescimento da região do pescoço e fornecem um aumento de resistência do compacto (RAHAMAN, 2007). Porém, alguns mecanismos favorecem a densificação (Figura 3.3(d)), que induz ao processo de retração do material, o que significa que a porosidade residual é eliminada, resultando na aproximação dos centros das partículas. Outros mecanismos contribuem para o crescimento de grão (Figura 3.3. (c)), isto é, a energia superficial em excesso é reduzida pelo crescimento do pescoço, ocorrendo mudança na forma dos poros, porém não ocorrendo retração no material (KANG, 2005; RAHAMAN, 2007).

Seis mecanismos de transporte de massa podem contribuir no processo de sinterização como observado na Figura 3.3 (b). Frequentemente, eles atuam de maneira simultânea, porém podem existir mecanismos dominantes em diferentes etapas do processo, dependendo do tamanho da partícula, da curvatura do pescoço, tempo de patamar e temperatura de sinterização (RAHAMAN, 2007; KANG, 2005). A Tabela 3.1 apresenta os mecanismos de transporte, bem como o caminho que cada um percorre, a origem e destino.

Tabela 3.1 - Seis mecanismos de transporte de massa onde: DS é difusão superficial, DV é difusão volumétrica, E-C é evaporação-condensação, GB difusão por contorno de grão e FP é fluxo plástico.

Número do mecanismo	Mecanismo	Caminho do transporte	Origem	Destino
1	DS	Difusão pela superfície	Superfície	PESCOÇO
2	DV	Difusão pela rede	Superfície	
3	E-C	Difusão por vapor superficial	Superfície	
4	GB	Difusão por contorno de grão	Contorno de grão	
5	DV	Difusão pela rede	Contorno de grão	
6	FP	Difusão pela rede	Discordâncias	

Fonte: Adaptado de CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p.

Os mecanismos que resultam na Figura 3.3 (c) não promovem a retração do material, somente o crescimento da região do pescoço. Pois, a matéria que chega ao pescoço a partir da superfície apenas produz uma redistribuição do material, não reduzindo a distância interparticular (BARSOUM, 2003). Esses mecanismos são a difusão superficial, a difusão volumétrica partindo da superfície ao pescoço e a evaporação-condensação (mecanismos 1, 2 e 3 da Figura 3.3 (b) e Tabela 3.1). Esses mecanismos não podem ser esquecidos simplesmente pelo fato de não promoverem a densificação. Pois, ao contribuírem para o crescimento do pescoço, a curvatura dessa região é reduzida. Desta forma, diminuindo a força motriz e reduzindo também a velocidade dos mecanismos que promovem a densificação (KANG, 2005; RAHAMAN, 2007).

Os mecanismos que resultam na Figura 3.3 (d) são os que contribuem para a retração e densificação do material, sendo esses: difusão por contorno de grão e difusão volumétrica por contorno de grão (mecanismos 4 e 5 da Figura 3.3 (b) e Tabela 3.1). Nesses mecanismos, a densificação ocorre com a matéria proveniente do interior da partícula e depositada no pescoço. Esses mecanismos são os mais importantes para o material cerâmico. O fluxo plástico (mecanismo 6 da Figura 3.3 (b) e Tabela 3.1) também promove a retração e densificação do material sendo mais comum em materiais metálicos. Porém, em materiais cerâmicos sua atuação maior é na fase de aquecimento, pois, nessa fase, encontra-se uma alta densidade de discordâncias (RAHAMAN, 2007; GERMAN, 1996).

A superfície de um sólido é cheia de defeitos, por isso, na difusão superficial, os átomos movimentam-se através dos defeitos superficiais. Por ser um processo termicamente ativado, a temperatura é a variável de maior influência neste mecanismo. No entanto, a energia de ativação para este processo é menor em relação à energia de ativação dos demais processos. Como resultado, a difusão superficial inicia-se a uma temperatura mais baixa. Então, se um corpo cerâmico altamente denso é pretendido, um aquecimento rápido minimizaria a atuação da difusão superficial a baixa temperatura. Esse mecanismo é um contribuidor inicial para a sinterização de quase todos os materiais, pois, provoca a formação de ligações entre as partículas, que ajudam a manter a forma do compacto. Entretanto, o mecanismo de evaporação-condensação é lento para muitos materiais, sendo este processo frequentemente ignorado. Porém, para tamanho de partículas pequenas, com alta

área superficial e alta pressão de vapor, o processo evaporação-condensação pode ser o mecanismo dominante (GERMAN, 1996; BANERJEE; JOENS, 2012).

Na difusão volumétrica, os fluxos entre as vacâncias e os átomos ocorrem através da estrutura cristalina do material, pelos defeitos pontuais presentes na rede, até a região do pescoço (GERMAN, 1996). A movimentação é mútua, enquanto os átomos saem da região do contorno de grão e deslocam-se até a região do pescoço, as vacâncias saem da região do pescoço e deslocam-se para os contornos de grãos onde as vacâncias são aniquiladas. A energia de ativação segue a seguinte ordem: difusão volumétrica pelo contorno de grão > difusão por contorno de grão > difusão superficial (GERMAN, 1996; BANERJEE; JOENS, 2012). A difusão volumétrica, embora ativa em muitos materiais, não é o mecanismo dominante para pós-ultrafinos (GERMAN, 1996).

Na difusão por contorno de grão, os movimentos das vacâncias e dos átomos ocorrem somente pelo contorno de grão, região de alta concentração de defeitos devido à incompatibilidade de orientação dos grãos vizinhos. Esse processo tem energia de ativação menor que a difusão volumétrica por contorno de grão, no entanto, ainda é um mecanismo ativo. Por causa do contorno de grão ser estreito, a difusão por contorno de grão depende do tamanho do grão ou do número de contornos de grãos por unidade de volume (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2007; BANERJEE; JOENS, 2012).

No fluxo plástico ocorre a aniquilação das vacâncias resultando na “subida” ou deslizamento da discordância. É considerado um processo transitório, não sendo sustentável sob condições de sinterização isotérmica (GERMAN, 1996; BANERJEE; JOENS, 2012).

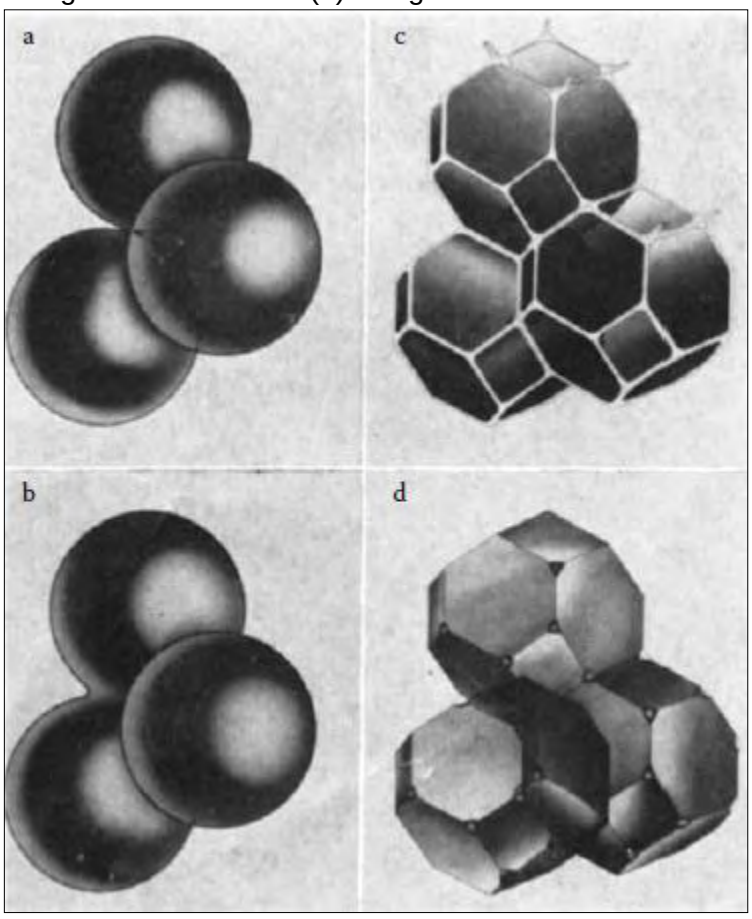
Conforme o processo de sinterização avança, mais material é transportado para a região do pescoço. Desta forma, ocorre alteração na geometria, na curvatura do pescoço e, consequentemente, na concentração de vacâncias, afetando o coeficiente de difusão dos mecanismos. Assim, ocorre uma variação de dominância de processos atuantes e da contribuição de cada mecanismo de transporte na mudança da região do pescoço com a evolução da sinterização (GERMAN, 1996).

3.1.1.4. Estágio de sinterização

De modo geral, o processo de sinterização pode ser dividido em três estágios sequenciais, sendo referidos como estágio inicial, estágio intermediário e estágio final.

Para Rahaman (2007), em alguns casos, pode-se incluir um estágio preliminar, que se refere ao contato instantâneo entre as partículas. Com o avanço da sinterização, os grãos têm mais relevância, os poros diminuem e o pescoço torna-se imperceptível (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2007). Coble (1961) estipulou que os estágios representam a evolução geométrica da estrutura, sendo que cada estágio representa um intervalo de tempo ou intervalo de densidade em que ocorrem essas mudanças. Na Figura 3.4, os estágios são representados esquematicamente por esferas rígidas.

Figura 3.4 - Representação do modelo de esferas para: (a) estágio inicial; (b) perto do final do estágio inicial; (c) estágio intermediário e (d) estágio final.



Fonte: COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied physics**. v. 32, n. 5, p. 787-792, 1961.

O estágio inicial compreende o contato instantâneo das partículas (Figura 3.4 (a)) que, a priori, se ligam, espontaneamente e aleatoriamente, de maneira fraca por forças de van der Waals. Nesse estágio também ocorre um rearranjo das partículas para melhorar o empacotamento. Com uma aproximação maior das partículas, a força de ligação aumenta. Os mecanismos de transporte de massa começam a atuar para

o crescimento da região de contato, atenuando-a, como pode ser observado na Figura 3.4 (b). Se mecanismos de densificação dominarem, ocorre a aproximação dos centros das partículas. Assim sendo, um compacto de densidade a verde de 50 a 60 %DT (porcentagem da densidade teórica) pode ter uma retração linear de 3 a 6 %, e sua densidade pode aumentar para 65 %DT (RAHAMAN, 2007; GERMAN, 1996). A partir do momento em que a região que está crescendo (pescoço) começa a interferir em outras regiões, ocorre o primeiro crescimento de grão e é o término da fase inicial (COBLE, 1961; VARELA; LONGO, 1984; GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2007).

No estágio intermediário, o foco volta-se para a estrutura de poros, visto que o crescimento do pescoço já está mais atenuado (COBLE, 1961). Forma-se um canal de poros contínuo (como se fossem cilindros contínuos) no decorrer da junção de três grãos, como mostra a Figura 3.4 (c). Essa forma complexa da estrutura de poros é toda interceptada por contornos de grãos e está interligada por todo o compacto. Com o avanço da sinterização, esses canais tornam-se mais estreitos e essa estrutura dura somente esse período (COBLE, 1961; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; BARSOUM, 2003). A etapa intermediária é a mais importante para a densificação, ocorrendo, concomitantemente, o crescimento de grão e o arredondamento dos poros. A difusão ocorre pelo volume, as vacâncias saem dos canais de poros e vão para o contorno de grão onde são aniquiladas, a porosidade diminui significativamente e a densidade ao final dessa etapa chega a aproximadamente 90 %DT (COBLE, 1961; BARSOUM, 2003; RAHAMAN, 2007). O crescimento de grão torna-se mais ativo conforme a estrutura dos poros retrai. Dessa maneira, o canal torna-se mais fino e em algum ponto desestabiliza e rompe, produzindo poros esféricos menores ao longo do contorno de grão e/ou pontos tríplices. É este ponto que caracteriza o final do estágio intermediário (COBLE, 1961; GERMAN, 1996; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; BARSOUM, 2003; RAHAMAN, 2007).

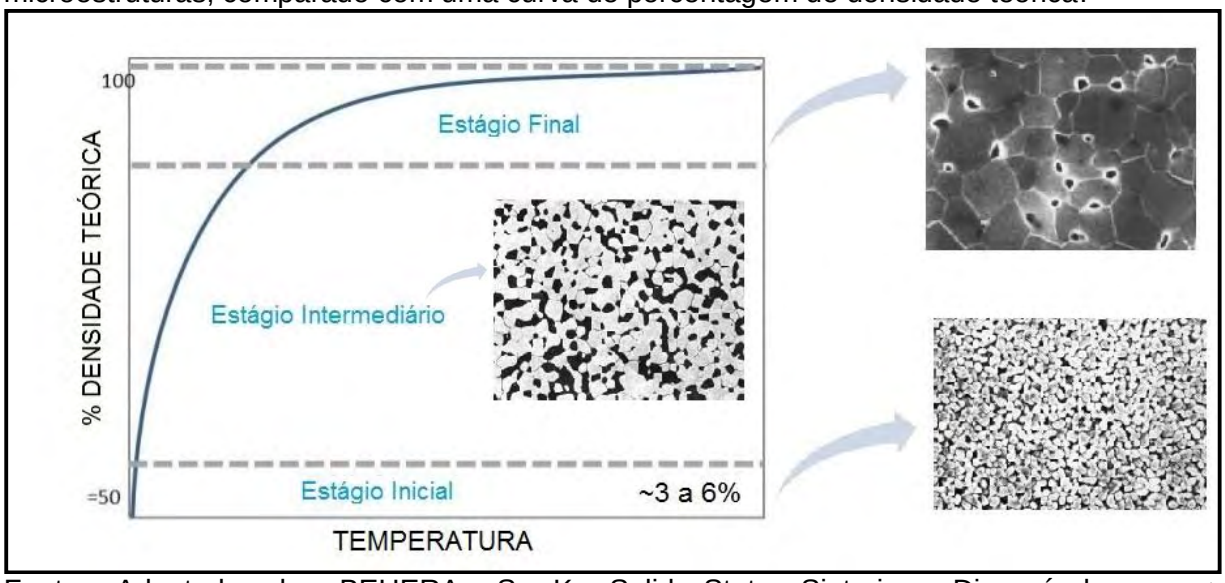
O estágio final é a etapa mais lenta do processo de sinterização, a estrutura nessa fase é de poros isolados que são eliminados lentamente (Figura 3.4 (d)). O crescimento de grão ocorre de forma mais rápida dificultando a densificação. Por esse motivo, a microestrutura final pode progredir de muitas formas. Os poros podem retrair continuadamente até desaparecerem e o compacto pode chegar a uma densidade muito próxima da teórica. Por outro lado, os poros podem retrair até um determinado ponto, porém não serem eliminados, o que impede o material de alcançar uma alta

densidade (COBLE, 1961; LEE; RAINFORTH, 1994; GERMAN, 1996; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997).

A posição dos poros é uma questão crítica no processo de densificação, pois a localização destes influencia no curso da difusão, facilitanto ou não sua eliminação (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Poros encontrados no contorno de grão são eliminados por difusão por volume ou por contorno de grão e os encontrados no interior do grão são eliminados somente por difusão por volume. No entanto, a difusão por volume para a maioria das cerâmicas é mais lenta, dificultando a eliminação do poro e fazendo com que este continue preso no interior do grão. Devido a isso, é importante o poro estar no contorno de grão para atingir um corpo cerâmico de alta densidade (CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997; COBLE, 1961; GERMAN, 1996).

A Figura 3.5 apresenta os estágios da sinterização em relação a curva que expressa a porcentagem de densidade teórica em função da temperatura, em conjunto com as microestruturas representativas de cada estágio.

Figura 3.5 - Evolução esquemática das etapas de sinterização, com as respectivas microestruturas, comparado com uma curva de porcentagem de densidade teórica.



Fonte: Adaptado de: BEHERA, S. K. Solid State Sintering. Disponível em: < https://www.slideshare.net/ashking235/lecturesolid-state-sintering>. Acesso em: 27 mai. 2017 e RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics.** New York: Taylor & Francis, 2007.

3.1.2. Sinterização convencional em etapas

Um dos métodos utilizados para melhorar a densificação/microestrutura é a sinterização convencional em duas etapas, que envolve utilizar patamares de sinterização para controle da microestrutura (KANG, 2005). A partir desses patamares, pode-se explorar a diferença na cinética que envolve a mobilidade do crescimento do grão e a difusão por contorno de grão (CHEN; WANG, 2000). Assim, o mecanismo de densificação é favorecido e o crescimento de grão é suprimido/minimizado, a fim de obter um corpo cerâmico denso com uma microestrutura mais homogênea e refinada (SUTHARSINI; THANIHAICHELVAN, 2018).

A metodologia sugerida por Chen e Wang (2000) reduz o crescimento de grão do corpo cerâmico por meio do controle dos mecanismos de densificação e crescimento de grão. Para isso, o material é submetido a uma temperatura maior (T_1), por um curto período de tempo, e logo após a temperatura é reduzida (T_2) e mantida nesta condição, com uma duração maior que a etapa anterior (CHEN; WANG, 2000; SUTHARSINI; THANIHAICHELVAN, 2018). Quando o aquecimento a alta temperatura é realizado, os contornos de grão são travados por outros contornos, em junções tríplices. Para isso, uma densidade crítica deve ser alcançada para que ocorram junções triplas suficientes no decorrer do corpo cerâmico. Nesta etapa, ocorre então o travamento/congelamento estrutural do material, as junções triplas inibem o crescimento de grão, enquanto os poros diminuem (CHEN; WANG, 2000; HESABI et al, 2009; WANG; CHEN; CHEN, 2006). O rápido resfriamento para uma faixa de temperatura crítica, chamada de “janela cinética”, permite que a densificação ocorra e o crescimento de grão seja interrompido; com isso, os poros podem retrair em uma baixa temperatura de sinterização. Como a cinética nesta etapa é mais lenta, o material deve fica exposto por um período mais prolongado na temperatura da segunda etapa (CHEN; WANG, 2000; WANG; CHEN; CHEN, 2006).

A escolha das temperaturas nas duas etapas é de extrema importância para atingir a microestrutura desejada (CHEN; WANG, 2000; WANG; HUANG; WU, 2009). A T_1 tem grande influência sobre a etapa subsequente. Devido a isso, a T_1 deve ser alta o suficiente para que o material alcance uma densidade relativa crítica, suficientemente alta (CHEN; WANG, 2000). O valor da densidade crítica pode variar, provavelmente devido à influência do tamanho e distribuição dos poros no material

(HESABI et al, 2009). Para Chen e Wang (2000), essa densidade deve ser superior a 75 %DT. No entanto, Li e Ye (2006) conseguiram melhores resultados quando atingiram 82 %DT. Bodišová et al. (2007) observaram a densidade crítica para a Al_2O_3 submicrométrica seria de aproximadamente 92 %DT.

Outro ponto relevante na escolha da T_1 é os mecanismos de sinterização envolvidos quando a densidade é alta ou baixa. Quando a densidade está abaixo do valor crítico, ocorre o rearranjo e coalescimento das partículas. A microestrutura evolui, tornando-se mais uniforme, com ou sem densificação (WANG; CHEN; CHEN, 2006; CHEN; CHEN, 1996). Quando a densidade crítica é alcançada, a microestrutura é estabilizada/congelada pelas junções triplas e o mecanismo de difusão por contorno de grão é suficiente para promover a densificação do material. Consequentemente, uma temperatura menor na T_2 é aceitável para atingir uma alta densidade final (WANG; CHEN; CHEN, 2006).

A falta de crescimento de grão na T_2 tem grande envolvimento termodinâmico. Numa dada faixa de temperatura, a mobilidade do contorno de grão pode ser extremamente lenta, mas a difusão por contorno de grão pode estar atuando, viabilizando a densificação (WANG; CHEN; CHEN, 2006). No entanto, temperatura acima desta faixa pode acarretar em crescimento de grão, enquanto que temperatura abaixo pode esgotar o processo de difusão atômica. Assim, resultando num material poroso decorrente da densificação incompleta (CHEN; WANG, 2000; HESABI et al., 2009). Então, a escolha da T_2 deve ser realizada dentro dessa faixa de temperatura denominada de “janela cinética”. Desta forma, permite que ocorra a supressão do crescimento de grão, enquanto os poros instáveis possam retrair, eliminando então a porosidade residual e permitindo a densificação (CHEN; WANG, 2000).

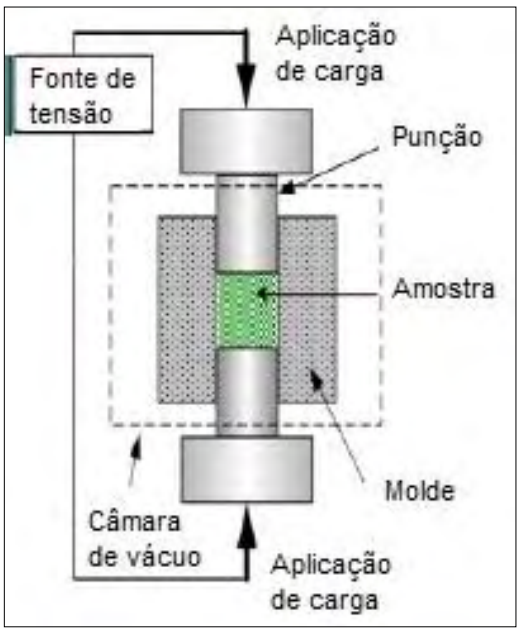
Trabalhos realizados nesta área apresentaram bons resultados no controle do crescimento de grão em materiais, tais como compósito Al_2O_3 / ZrO_2 (WANG; HUANG; WU, 2009; CHINELATTO et al., 2014), Y_2O_3 (CHEN; WANG, 2000), ZrO_2 estabilizada com 3 %mol de Y_2O_3 (3YSZ) (SUTHARSINI et al., 2017), 12Ce-TZP (ZHANG et al., 2017), Al_2O_3 (LÓH et al., 2017), $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (WANG et al., 2013a), entre outros.

3.1.3. Sinterização não convencional

Vários processos não convencionais de sinterização vêm sendo estudados com o objetivo de controlar a densificação e crescimento de grão (BECKER; SHOWRAT; TSUR, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019). Um desses processos é a sinterização assistida por campo (*Field Assisted Sintering Techniques* - FAST), em que um campo (elétrico, gravitacional ou eletromagnético) influencia o comportamento de sinterização da cerâmica (GRASSO; SAKKA; MAIZZA, 2009; NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014a; MUNIR, TAMBURINI; OHYANAGI, 2006). Os materiais sinterizados por campo elétrico apresentam certas vantagens em relação aos obtidos por outros processos. Entre essas vantagens, está o aumento da taxa de sinterização e diminuição no crescimento de grão, o que pode ter influência direta na maior parte das propriedades. (RAICHENKO, 2016; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; MUNIR, TAMBURINI; OHYANAGI, 2006).

Dentre esses métodos, o mais conhecido é processo de sinterização por plasma (SPS). Por ser uma técnica já bem estabelecida, estima-se que já foram instalados cerca de 3000 fornos pelo mundo (YU et al., 2017). É um processo que conforma e consolida um pó cerâmico com a aplicação simultânea de pressão uniaxial, baixa tensão (até 10 V) e alta corrente (podendo ser de vários kA), causando uma taxa de aquecimento extraordinariamente alta (centenas de °C/min) (MUNIR, TAMBURINI; OHYANAGI, 2006; MAMEDOV, 2002; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011). Nesse processo, o pó cerâmico é colocado dentro de um molde de grafite, onde é prensado e uma corrente elétrica passa através do molde e do pó, conforme pode ser observado na Figura 3.6. O aquecimento tanto no pó como no molde é por efeito Joule, pois, devido à dissipação de energia elétrica, ocorre o aquecimento do corpo de prova. Como resultado, obtêm-se corpos de prova com alta densificação e baixo crescimento de grão quando comparados com corpos de prova obtidos pelo processo de sinterização convencional (MAMEDOV, 2002; MUNIR, TAMBURINI; OHYANAGI, 2006; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; YU et al., 2017).

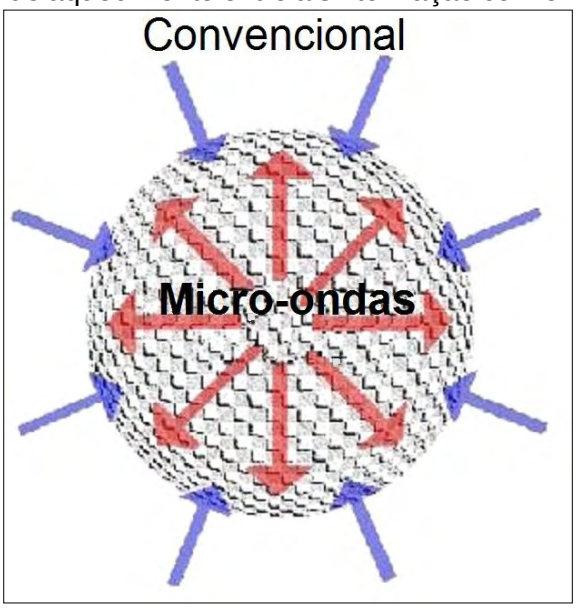
Figura 3.6 - Representação geral do processo SPS e seus dispositivos envolvidos no processo.



Fonte: Adaptado de KHANDAN, K.; KARAMIANE, E.; MEHDIKHANI-NAHRKHALAJI, M. et al. Influence of spark plasma sintering and baghdadite powder on mechanical properties of hydroxyapatite. **Procedia Materials Science.** v.11, p. 183-189, 2015.

Outro processo de sinterização não convencional é a sinterização por micro-ondas. Um corpo de prova já conformado é colocado no forno e a energia proveniente de um campo eletromagnético incide diretamente sobre o corpo de prova (THOSTENSON; CHOU, 1999). Neste processo não ocorre transferência de calor, mas a conversão de energia eletromagnética em energia térmica. Isso faz com que o corpo de prova seja aquecido mais rapidamente (THOSTENSON; CHOU, 1999; AGRAWAL, 2006). Tradicionalmente, o aquecimento ocorre da parte externa para o interior do corpo de prova. Neste processo, o aquecimento ocorre de maneira oposta, do interior para o exterior e de maneira volumétrica (o material aquece rapidamente como um todo), como pode-se observar na Figura 3.7 (AGRAWAL, 1998 e 2006; THOSTENSON; CHOU, 1999).

Figura 3.7 - Comparação de aquecimento entre a sinterização convencional e de micro-ondas.



Fonte: Adaptado de MATLI, P.R.; MOHAMED, A. M. A.; RAJURU, R. R. Microwave fast sintering of double perovskite ceramic materials. In: MOHAMED, A. **Advanced Ceramic Processing**. Publisher: InTech, 2015, Cap. 1, p. 1-24.

As micro-ondas tem frequência de 2,45 GHz e comprimento de onda de 1 mm a 1 m. Esse processo promove o aumento da taxa de sinterização e reduz a temperatura de sinterização. Assim, materiais com fator de perda dielétrico mediano, o efeito das micro-ondas é mais pronunciado (AGRAWAL, 1998 e 2006; THOSTENSON; CHOU, 1999; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011).

3.1.3.1. *Flash sintering*

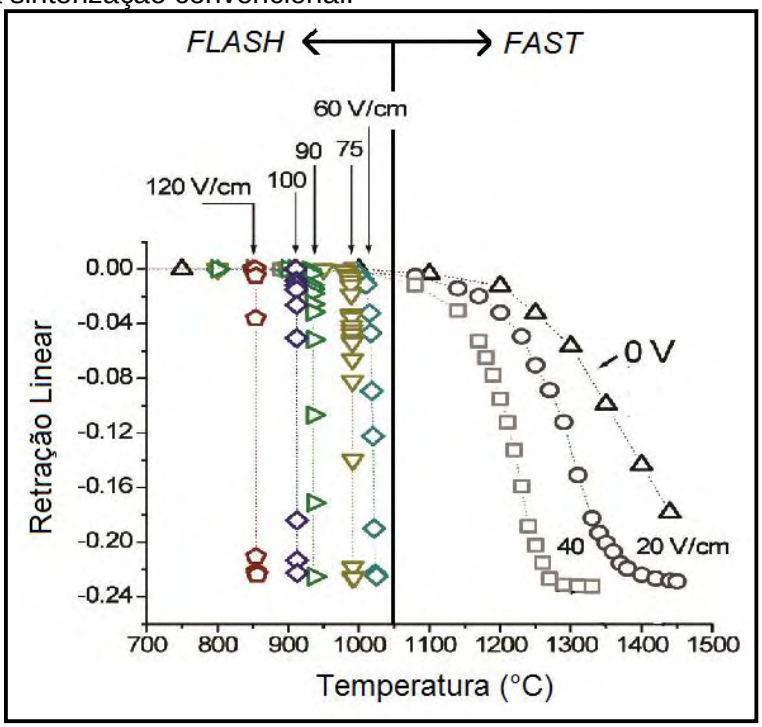
O processo proposto mais recente de sinterização não convencional utilizando campo elétrico é denominado *flash sintering* (FS). Nesta técnica, dois eletrodos são colocados em contato direto com o corpo de prova. Através desses eletrodos, um campo elétrico é aplicado, enquanto o aquecimento é realizado num forno (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; DU et al., 2016). Quando ocorre uma associação específica do campo elétrico com a temperatura, a corrente elétrica atravessa o corpo de prova, o qual é densificado rapidamente (evento *flash*) (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Os experimentos iniciais de Ghosh et al. (2009) mostraram que um pequeno campo elétrico de corrente contínua (*direct current* - DC), aproximadamente 4 V/cm, reduziu a taxa de crescimento de grão da 3YSZ. Os autores associam esse resultado à interação do campo elétrico com as cargas espaciais dos contornos de grãos do material. Desta forma, como a taxa de sinterização está relacionado com o tamanho

de grão (YANG; RAJ; CONRAD, 2010), outros trabalhos apresentaram a influência do campo elétrico DC e de corrente alternada (*alternating current* - AC) na 3YSZ (YANG; RAJ; CONRAD, 2010; YANG; CONRAD, 2010). Estes trabalhos corroboram com os resultados encontrados por Ghosh et al. (2009). Em ambos os campos elétricos (DC ou AC), ocorreu o aumento da taxa de sinterização associado ao retardo do crescimento do grão, devido à interação do campo elétrico com as cargas espaciais do contorno de grão (YANG; RAJ; CONRAD, 2010; YANG; CONRAD, 2010).

O primeiro relato do FS foi feito por Cologna, Rashkova e Raj (2010), em que os autores utilizaram uma faixa de campo elétrico (20 – 120 V/cm) maior em relação aos trabalhos mencionados acima. Desta forma, conseguiram observar dois comportamentos distintos, denominados *FAST* e *FLASH*. A Figura 3.8 mostra os resultados de retração linear sob diferentes campos elétricos encontrados por Cologna, Rashkova e Raj (2010); uma reta delimita os dois comportamentos.

Figura 3.8 - Curvas de retração linear da ZrO_2 estabilizada com ítria (3YSZ) sob diferentes campos elétricos. Em destaque a divisão do regime *FAST* e *FLASH* de sinterização. A curva de 0V se refere a sinterização convencional.



Fonte: Adaptado de COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5s at 850°C. **Journal of American Ceramic Society**. v.93, n.11, p.3556-3559, 2010.

Na curva com o comportamento *FAST*, a direita do gráfico, para campos elétricos de baixos valores (< 40 V/cm) a sinterização é similar à convencional (0 V).

Isto é, a densificação ocorre de maneira gradual com o aumento da temperatura, com o diferencial que ocorre a uma temperatura mais baixa (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Para a curva com comportamento *FLASH*, a esquerda do gráfico, o campo elétrico possui valores mais altos e a densificação ocorre de forma abrupta e em poucos segundos. Desta forma, sob as condições do estudo de Cologna, Rashkova e Raj (2010), há um valor crítico de campo elétrico para ocorrer a FS na 3YSZ. O evento *flash* não ocorreu para valores de campo elétricos menores do que 60 V/cm. Além disso, a temperatura de início do *flash* diminuiu com o aumento do campo elétrico aplicado (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Os experimentos da FS são realizados normalmente de duas formas: com taxa de aquecimento constante, também conhecido por dinâmica, e a isotérmica (CALIMAN, 2015; CARVALHO, 2018). A sinterização dinâmica (ou a taxa constante) é quando o campo elétrico é aplicado desde o início do aquecimento do corpo de prova. (CALIMAN, 2015). Para a sinterização isotérmica, o campo elétrico é aplicado somente quando o corpo de prova se encontra no patamar a uma determinada temperatura. O tempo para ocorrer o evento *flash* pode variar conforme o campo, a temperatura e o material (CALIMAN, 2015; CARVALHO, 2018). Independente da configuração de FS, isotérmica ou dinâmica, a temperatura do forno geralmente é menor em relação à temperatura de uma sinterização convencional (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018a).

Além da baixa temperatura do forno, o interesse pela FS é a velocidade que a densificação de um material acontece. Devido a esse novo fenômeno, em que a sinterização ocorre numa taxa extraordinariamente rápida, a FS se distingue de outros processos de sinterização (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011). Então, três eventos ocorrem simultaneamente no momento do evento *flash*: o *thermal runaway* devido ao aquecimento Joule gerado internamente; aumento abrupto da condutividade elétrica; e forte emissão de luz (BIESUZ; SGLAVO, 2019; COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Nos materiais cerâmicos, em sua grande parte, a resistividade tem uma relação inversa com a temperatura, seguindo um comportamento tipo Arrhenius (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Há então um balanço entre o calor gerado internamente no corpo de prova, devido ao efeito Joule, e a dissipação de energia (TOOD et al, 2015; BIESUZ; SGLAVO, 2019). Quando o calor gerado é maior que a dissipação de

energia pelo corpo de prova, ocorre um aumento instável de temperatura (*thermal runaway*), o que ocasiona um aumento na condutividade (ZHANG; JUNG; LUO, 2015). Em virtude disso, a condutividade elétrica não acompanha mais o comportamento tipo Arrhenius, devido ao aumento abrupto (RAJ, 2012; BIESUZ; SGLAVO, 2019). Uma vez que não é utilizado nenhum molde, a corrente elétrica passa impreterivelmente através do compacto (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Desta forma, a temperatura do corpo de prova se eleva acima da temperatura do forno, acompanhado pela retração devido à densificação do material (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; COLOGNA; FRANCIS; RAJ, 2011; RAJ, 2012).

Embora a intensidade do campo elétrico seja um parâmetro de controle, a condutividade peculiar de cada material torna-se um ponto crítico. A condutividade do corpo de prova reage à mudança de temperatura muito rapidamente, impulsionando o início da FS (DU et al., 2016).

Na FS é importante que o material seja condutor iônico ou eletrônico, para que ocorra a passagem de corrente pelo corpo de prova (CALIMAN et al., 2015). Prette et al. (2011) observaram que para o Co_2MnO_4, por ser predominantemente condutor eletrônico, a FS ocorreu em uma temperatura e campo elétrico menor em relação à 3YSZ, que é condutora iônica (PRETTE et al, 2011). Para cerâmicas não condutoras (como a Al_2O_3), a FS não é eficiente, necessitando a adição de um dopante (por exemplo, o MgO) para que ocorra a condução (COLOGNA; FRANCIS; RAJ, 2011). Para condutores iônicos, por íon de oxigênio, como a ZrO_2, o processo de FS é efetivo. Porém, por condução de cátions, o material usado como eletrodo influencia na eficiência do processo (CALIMAN et al, 2016). Caliman et al. (2016) utilizaram a β - Al_2O_3 ($MgNa_2Al_{10}O_{17}$) e observaram que o eletrodo de platina, normalmente utilizado no processo com condutores iônicos e condutores eletrônicos, tornou a sinterização ineficiente. Em contrapartida, ao utilizar eletrodo de prata, o evento *flash* da sinterização ocorreu (CALIMAN et al, 2016). O eletrodo de platina não permite o fluxo de corrente quando os portadores de carga são de origem catiônica (Li^+ ou Na^+) como em beta- Al_2O_3. Somente utilizando eletrodo de prata, a sinterização FS foi possível (CALIMAN et al, 2015). A interferência do campo elétrico no transporte de massa e no transporte de portadores de carga do material cerâmico pode levar a vários resultados, dependendo da temperatura e dos parâmetros de controle elétricos (JHA; RAJ, 2014). Para uma escolha apropriada destes parâmetros, deve-se analisar o comportamento elétrico da cerâmica, a forma e dimensão geométrica do corpo de

prova, densidade a verde, distribuição de tamanho de partícula e conformação do pó para uma sinterização bem sucedida (MUCCILLO; MUCCILLO, 2013).

A explicação para a rápida densificação que ocorre na FS ainda é muito discutida na comunidade científica. Há, na literatura, propostas sobre o FS, sendo os principais: (i) a alta temperatura alcançada no corpo de prova, devido ao efeito Joule. Quando a corrente passa pela amostra, a temperatura se eleva ainda mais, amplificando a condutividade elétrica e a difusão (BIESUZ; SGLAVO, 2019; TOOD, 2017; BARAKI, SCHWARZ, GUILLON; 2012); (ii) o superaquecimento nos contornos de grão devido ao aquecimento Joule preferencial na região, formando uma fase liquida que poderia aumentar a taxa de sinterização e a condutividade elétrica, proporcionando um caminho de difusão mais rápido (CHAIM, 2016; BIESUZ; SGLAVO, 2019; CHAIM; ESTOURNÈS, 2018); (iii) a geração de defeitos com a aplicação do campo elétrico melhora a taxa de sinterização, ainda esse aumento na densidade de defeitos contribuiria para o aumento da condutividade elétrica (BIESUZ; SGLAVO, 2019; RAJ, 2012; RAJ; COLOGNA, 2011).

Há um consenso entre a maior parte da comunidade científica, em que o *thermal runaway* é responsável pela ignição do evento *flash*. No entanto, não excluem outros mecanismos que possam aumentar a condutividade e compreendem que o *thermal runaway* não explica a alta taxa de densificação, fotoemissão, e a mudança de resistividade após o processo de sinterização da FS (ZHANG; JUNG, LUO,2015; TOOD, et al, 2015; BECKER; SHOWRAT; TSUR, 2018; BIESUZ, SGLAVO, 2019).

3.1.3.1.1. Compósito contendo a fase Al_2O_3 e a fase ZrO_2 em *flash sintering*

O primeiro material utilizado na sinterização *flash* foi a 3YSZ; deste então, muitos trabalhos foram realizados com essa cerâmica (GAO et al., 2017; JI et al., 2017; LEBRUN et al., 2016; LIU et al., 2016a; QIN et al.,2016, TERAUDS et al., 2015). Silva et al.(2017) utilizaram 3YSZ para verificar a influência de defeitos pré e pós sinterização no evento *flash*. Para isso, foi adicionado ao material agentes formadores de poros para criar defeitos pré-existentes na proporção de 5, 10 e 15 %vol. Os autores observaram que esses defeitos não alteram significativamente a condutividade da amostra a verde. Portanto, não afeta as condições para realizar a sinterização *flash*. A Al_2O_3 também foi investigada na FS (BIESUZ; SGLAVO, 2016; CALIMAN, et al., 2016; BIESUZ, 2017; BIESUZ et al., 2017). Porém, seu comportamento é diferente do comportamento da ZrO_2, como observado no trabalho

de Cologna, Francis e Raj (2011) que sinterizaram corpos de prova de Al_2O_3 pura (baixa condutividade elétrica) e de Al_2O_3 dopada com MgO. Os autores observaram que para a Al_2O_3 pura não ocorreu o evento *flash*; no entanto, com a presença do dopante, a Al_2O_3 apresentou o evento *flash* a um campo elétrico aplicado de 500 V/cm.

Compósitos cerâmicos contendo a Al_2O_3 e a ZrO_2 em sua composição tem ampla utilização industrial, tais como: ferramenta de corte; implantes biomédicos; próteses dentárias e células combustíveis. A combinação das propriedades desses materiais resulta num compósito de alta dureza, tenacidade à fratura, e resistência à abrasão (DE AZA et al., 2002; SOMMER et al., 2012; LEI; BAI; LIU, 2014; DOWNS; KETHARAM; VAIDHYANATHAN, 2016).

A pesquisa deste compósito na FS ainda é pequena. O primeiro estudo foi realizado por Naik, Sglavo, Raj (2014a) utilizando uma composição de 50 %vol de 3YSZ e Al_2O_3. Com uma temperatura de aproximadamente 1060 °C e campo elétrico de 150 V/cm, o compósito foi sinterizado rapidamente, atingindo uma densidade relativa maior que 95 %DT. Naik, Sglavo, Raj (2014b) utilizaram a mesma composição do compósito e consideraram que o FS tem característica de nucleação e crescimento. Como a aplicação do campo elétrico ocorre a nucleação de defeitos, este é acompanhado por um tempo de incubação. A nucleação seria o precursor do evento *flash*, e, quanto maior o campo elétrico, menor esse tempo de nucleação.

Bichaud et al (2015) estudaram o compósito de 3YSZ com 20, 40 e 60 %vol de Al_2O_3. Os autores demonstraram que o parâmetro elétrico determinante para o início do evento *flash* é a densidade de potência inicial fornecida para o corpo de prova e não o campo elétrico. Porém, essa densidade de potência é dependente do campo elétrico e da condutividade do material. Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016) trabalharam com compósito de 3YSZ com 10, 20, 70 e 75 % em peso (%p) de Al_2O_3, visando a aplicação em biomateriais. Em seu trabalho concluíram que compósitos com porcentagem abaixo de 10 %p de Al_2O_3, o perfil do evento *flash* se assemelha ao da ZrO_2 pura. Conforme ocorre o aumento da porcentagem da Al_2O_3 no compósito, há a necessidade de aumentar o campo elétrico. A composição com 75 %p de Al_2O_3 foi sinterizada a 1046 °C com campo elétrico de 500 V/cm e também a 920 °C com campo elétrico de 700 V/cm.

3.1.3.1.2. Outros materiais utilizados na *flash sintering* e vantagens da técnica

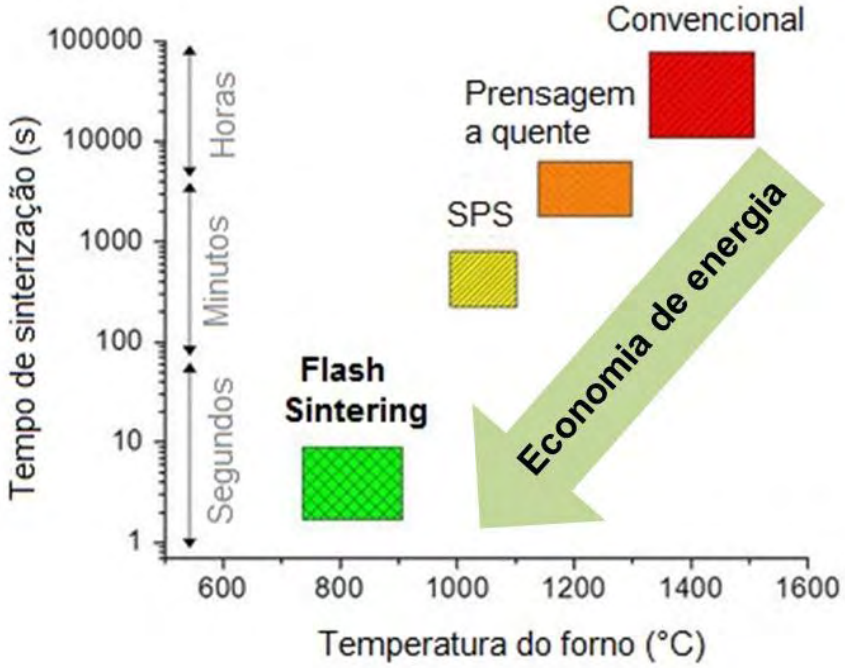
Muitas cerâmicas foram estudadas a partir da FS, entre elas pode-se citar: SnO_2 (MUCCILLO; MUCCILLO, 2014a), TiO_2 (JHA; RAJ, 2014; JHA, et al., 2016a), SnO_2 com adição de MnO_2 (MUCCILLO; MUCCILLO, 2014b), sistema Al_2O_3/ TiO_2 (JHA; LEBRUN; RAJ, 2016), $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (JESUS, et al., 2016); Y_2O_3 dopada com 1 %mol de Ni^{2+} (YOSHIDA, et al., 2016a), $MgNa_2Al_{10}O_{17}$ (CALIMAN, et al., 2016), $SrTiO_3$ (LEMKE; RHEINHEIMER; HOFFMANN, 2017), ZrO_2 com 8 %mol de Y_2O_3 (8YSZ) (COLOGNA; PRETTE; RAJ, 2011; MUCCILLO; MUCCILLO, 2014c; DU, et al., 2016), Al_2O_3 – $MgAl_2O_4$ – 8YSZ (KOK et al., 2017), óxido eutético ternário Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$-ZrO_2 (LIU et al., 2016b), B_4C (NIU, et al.,2016), entre outros.

A FS pode ser uma alternativa mais efetiva de processo de sinterização para materiais que apresentam fases indesejadas a altas temperaturas. No $KNbO_3$, por exemplo, temperaturas acima de 800 °C volatilizam o K_2O, devido a isso, fases indesejadas ricas em Nb são formadas, e a relação estequiométrica K/Nb muda. Esse composto foi sinterizado com sucesso a 750 °C com campo elétrico de 600 V/cm, obtendo um material denso e mantendo a razão estequiométrica K/Nb (SHOMRAT et al, 2015).

Independente do composto estudado, a aplicação do campo elétrico, seja DC ou AC, gera a densificação em temperaturas abaixo da sinterização convencional (MUCCILLO; MUCCILLO, 2014a).

A Figura 3.9 apresenta uma relação de tempo e temperatura de sinterização para diferentes métodos de sinterização.

Figura 3.9 - Representação do tempo e temperatura de sinterização da 3YSZ em relação a diferentes técnicas de sinterização.



Fonte: Adaptado de GUIRE, E. D. **Ceram building first commercial-scale flash sintering kiln?** Disponível em: < http://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceram-building-first-commercial-scale-flash-sintering-kiln>. Acesso em: 16 jun. 2017.

Na Figura 3.9 pode observar que na FS, o tempo e temperatura de sinterização em relação às outras técnicas são menores. Isso porque, além da velocidade de sinterização, a FS poderá requerer menor recurso de energia (somente o corpo de prova é aquecido no evento *flash*). Isso apresenta um grande potencial industrial, visando um processamento contínuo ao contrário de lotes cerâmicos, podendo esse processo fornecer menor consumo energético (TODD, 2017; FRANCIS, 2013, GUIRE, 2013).

No entanto, há muitos aspectos da FS que precisam ser entendidos. Neste trabalho busca-se o entendimento da FS numa faixa de composição de ZrO_2 e Al_2O_3.

3.1.3.1.3 Espectroscopia de Impedância

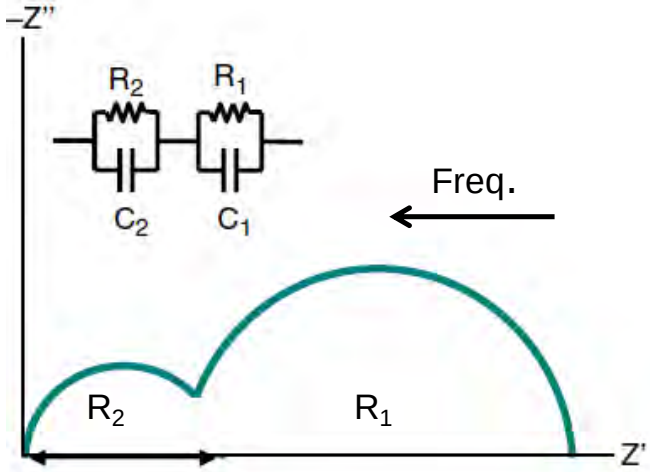
Embora os materiais aqui estudados por sinterização FS não têm a finalidade de aplicação elétrica, modificações ocorridas durante a sinterização podem ser detectadas pela Espectroscopia de Impedância (EI) (FLORIO; MUCCILLO, 1999). A EI contribui para o estudo de materiais e suas propriedades de transporte de cargas elétricas; estas contribuem para o entendimento da sinterização *flash*. Como as propriedades de transporte são afetadas pela microestrutura, principalmente materiais

policristalinos, a EI é um complemento da caracterização microestrutural. Isto é, informações microestruturais relevantes são obtidas relacionando as duas técnicas: EI e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

A EI é uma técnica importante e muito utilizada para a caracterização das propriedades elétricas de diversos materiais, devido à possibilidade das propriedades elétricas gerais serem separadas em suas componentes (grão, contorno de grão) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018, IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). A técnica consiste em aplicar uma tensão alternada, dentro de uma faixa de frequência, e medir a corrente elétrica; assim determina-se a impedância complexa (Z*) em função da frequência. No entanto, se tratando de tensão alternada, a impedância complexa possui a contribuição resistiva (Z') e capacitiva (Z") (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

A representação tradicional da impedância no plano complexo (espectro de impedância), chamada de gráfico de Nyquist, é composta da parte real, relacionada com o efeito resistivo (Z'), e parte imaginária, relacionada com o efeito capacitivo (Z") (KIDNER et al, 2008). A Figura 3.10 apresenta um gráfico de Nyquist onde o espectro da impedância apresenta dois semicírculos e a frequência aumenta da esquerda para direita.

Figura 3.10 - Gráfico de Nyquist esquematizando um espectro de impedância com dois semicírculos. Sendo R_2 referente ao grão e R_1 ao contorno de grão.

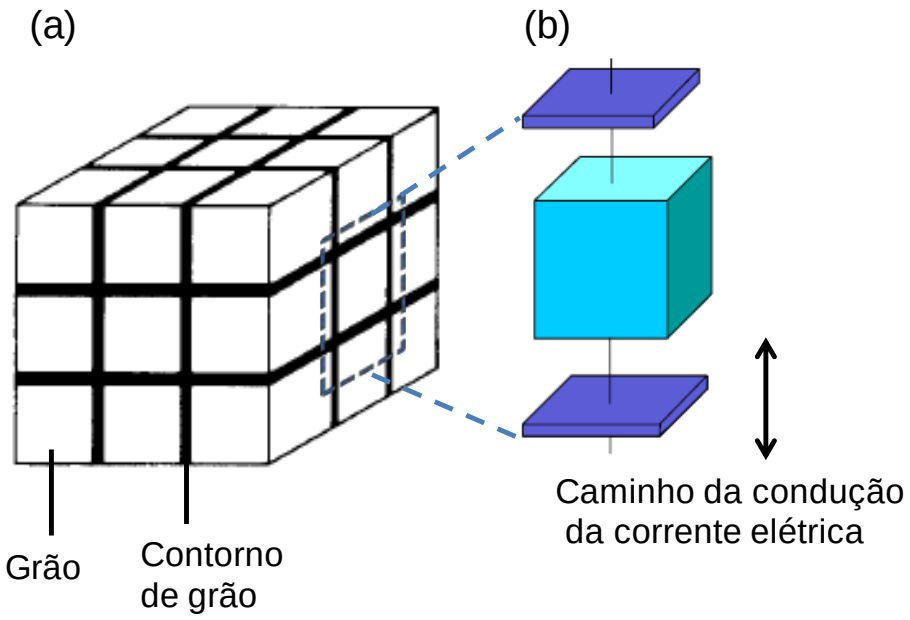


Fonte: Adaptado de KIDNER, N. J.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. The Brick Layer Model Revisited: Introducing The Nano-Grain Composite Model. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 91, n. 6, p, 1733-1746, 2008.

As interseções dos semicírculos no eixo real fornece a resistência de cada componente. Cada semicírculo refere-se um uma região do material, o grão (alta

frequência) e o contorno de grão (frequência intermediária). Cada região pode ser caracterizada por um resistor (R) e um capacitor (C), associados em paralelo e ligados em série, de acordo com o modelo *brick-layer* (KIDNER et al., 2008; BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). Este modelo é geralmente empregado para descrever o comportamento elétrico de cerâmica policristalina, em função da frequência (HWANG; MCLACHLAN; MASON, 1999). A microestrutura é tratada como uma matriz de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos, conforme mostra a Figura 3.11(a) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018).

Figura 3.11 - Representação geral do modelo *brick-layer*: (a) mostrando uma matriz de grãos cúbicos separados por contorno de grãos planos, (b) detalhe do caminho de condução via grão e contorno de grão.



Fonte: Adaptado de BARSOUKOV E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: theory, experiment, and applications. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2018, 528p; KIDNER, N. J.; PERRY, N. H.; MASON, T. O.; GARBOCZI, E. J. The Brick Layer Model Revisited: Introducing The Nano-Grain Composite Model. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 91, n. 6, p, 1733-1746, 2008.

Na maior parte das cerâmicas, a condutividade do contorno de grão é muito menor que a do grão. Desta forma, uma condução, como mostra a Figura 3.11 (b), através do grão e através do contorno de grão é a condução dominante (HWANG; MCLACHLAN; MASON, 1999; KIDNER et al, 2008; BARSOUKOV; MACDONALD, 2018). Isso resulta, como mencionado, numa associação de RC em paralelo, uma para o grão (R_2C_2) e outra para contorno de grão (R_1C_1), e estas associações RC

conectadas em série (HWANG; MCLACHLAN; MASON, 1999), como mostrado na Figura 3.10. Cada conjunto RC em paralelo é chamado de circuito equivalente (ABRAM; SINCLAIR; WEST, 2003).

De maneira geral, os espectros de impedância podem não apresentar semicírculos perfeitos. Estes podem mostrar-se achatados com seus centros deslocados para baixo em relação ao eixo real (KIDNER et al, 2008). Então, para espectros de impedância sem o comportamento ideal, o mais apropriado, para o ajuste dos dados experimentais com o circuito equivalente, é substituir o valor da capacitância (C) por um elemento de fase constante (*Constant Phase Element* – CPE) (ABRAM; SINCLAIR; WEST, 2003; KIDNER et al, 2008). A impedância do CPE pode ser definida pela eq. (3.2):

$$Z^*_{CPE} = \frac{1}{Q(iw)^n} \tag{3.2}$$

Onde:

Q = é a pseudo-capacitância;

n = defasagem do semicírculo, varia de 0 a 1, quanto maior o *n*, mais próximo do ideal;

w = é a frequência da tensão.

A partir dos dados da impedância do CPE (*Q* e *n*), determina-se a capacitância por meio da eq. (3.3) (WANG et al, 2013b):

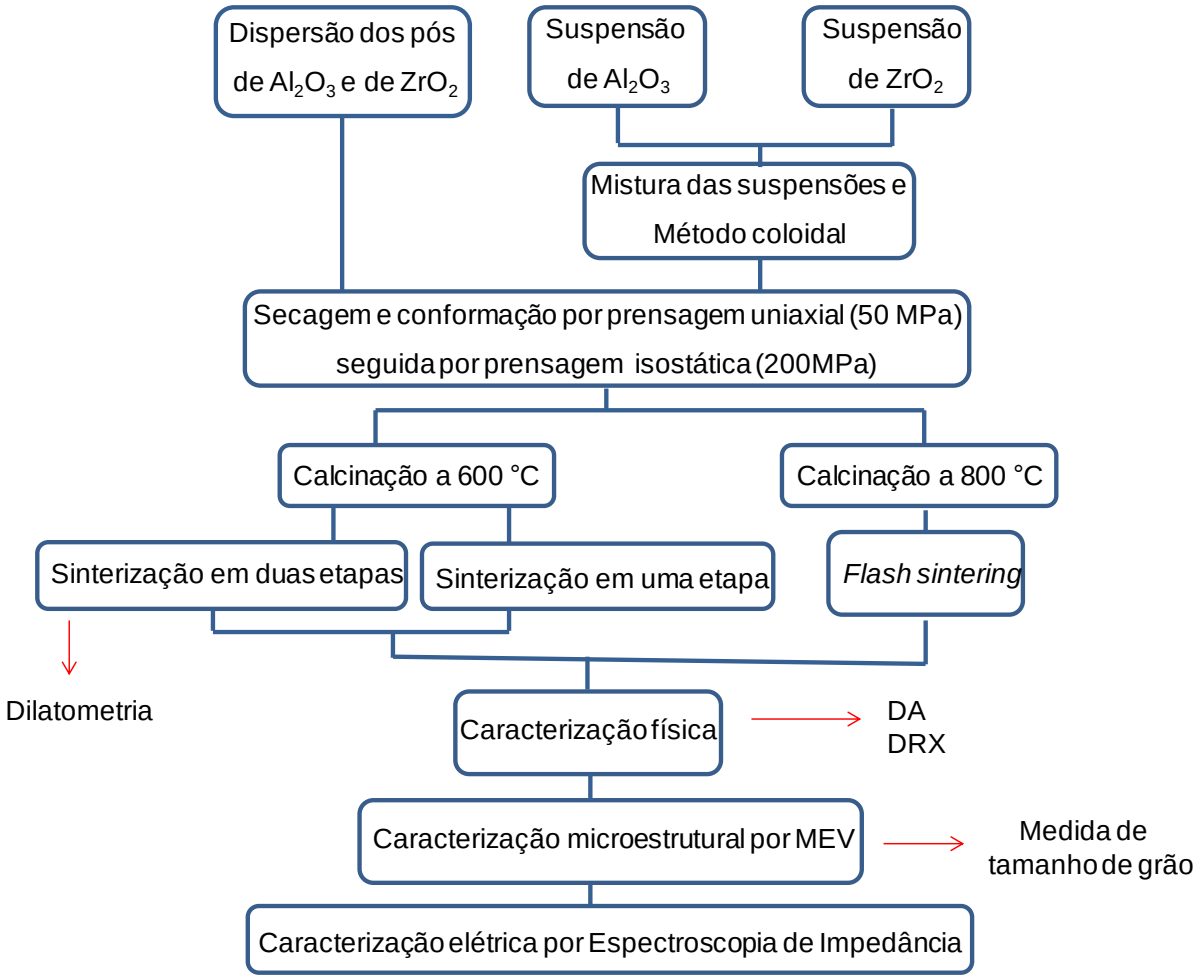
$$C = R^{\left(\frac{1-n}{Q}\right)} Q^{\left(\frac{1}{n}\right)} \tag{3.3}$$

Assim, a EI é usada para determinar parâmetros que auxiliem no estudo da sinterização, que tradicionalmente é monitorada pela %DT ou retração linear (FLORIO; MUCCILLO, 1999). Desta forma, busca-se auxílio na técnica de EI para ajudar a entender a influência da FS no sistema ZrO_2/Al_2O_3.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 mostra resumidamente o fluxograma das etapas utilizadas no trabalho. Cada etapa será descrita nos tópicos seguintes.

Figura 4.1 - Fluxograma das etapas utilizadas no trabalho.



Fonte: Própria autoria

4.1 PREPARAÇÃO DOS PÓS

Para obtenção das composições foram utilizados pós comerciais de:

- ZrO_2 submicrométrica estabilizada na fase tetragonal com 3% em mol de Y_2O_3, marca Tosoh (Japão), referência TZ-3Y-E, com tamanho médio de partícula de 40 nm, densidade de 6,05 g/cm^3 e área superficial específica de 16 m^2/g (TOSOH, 2019);

- α - Al_2O_3 submicrométrica da Sumitomo Chemicals (Japão), referência AKP-53, com tamanho médio de partícula de 180 nm, densidade de 3,98 g/cm^3 e área superficial específica de 11,7 m^2/g (SUMITOMO CHEMICAL, 2019);
- ZrO_2 nanométrica estabilizada na fase tetragonal com 3% em mol de Y_2O_3 da Nanostructural & Amorphous Materials, com tamanho médio de partícula de 15 - 50 nm, densidade de 5,84 g/cm^3 e área superficial específica de 10 - 50 m^2/g (NANOSTRUCTURES & AMORPHOS MATERIALS, 2019);
- α - Al_2O_3 nanométrica da Nanostructural & Amorphous Materials, com tamanho médio de partícula de 27-43 nm, densidade de 3,97 g/cm^3 e área superficial específica de 35 m^2/g (NANOSTRUCTURES & AMORPHOS MATERIALS, 2019).

A Tabela 4.1 apresenta as denominações das composições utilizadas, onde a letra A indica a Al_2O_3 e a letra Z indica a ZrO_2 com 3% em mol de Y_2O_3.

Tabela 4.1 - Denominações das diferentes composições utilizadas no trabalho.

Denominação	$Al_2O_{3(sub)}$ (%vol)	$Al_2O_{3(nano)}$ (%vol)	$ZrO_{2(sub)}$ (%vol)	$ZrO_{2(nano)}$ (%vol)
A	100	-	-	-
A5Z	95	-	-	5
A25Z	75	-	25	-
AZ50	50	-	50	-
Z25A	25	-	75	-
Z5A	-	5	95	-
Z	-	-	100	-

Fonte: Própria autoria

Devido às diferenças no preparo das composições, o trabalho foi dividido em preparo dos pós submicrométricos e preparo dos pós nanométricos.

4.1.1 Preparação dos Pós Submicrométricos

Os compósitos foram obtidos por mistura de suspensões, ou seja, foram preparadas suspensões separadas de ZrO_2 e Al_2O_3 para depois realizar a mistura. Esta metodologia foi baseada nos trabalhos de Chinelatto et al. (2012; 2014) e Guimarães et al. (2009).

A suspensão do pó de ZrO_2 foi preparada em moinho de bolas por 12 h, utilizando bolas de ZrO_2 com 5 mm de diâmetro em um frasco de polipropileno (marca Nalgene). A suspensão foi preparada em meio alcoólico, com 0,5 %p de defloculante ácido 4-aminobenzóico (PABA), e relação de bolas/pó de 5:1.

De forma simultânea, a suspensão de Al_2O_3 foi preparada em moinho de bolas, em meio alcoólico com 0,2 %p de PABA, com relação de bolas/pó de 2:1 e tempo de mistura de 12 h. Ao final desse período foi adicionado 0,5 %p de ácido oleico e mantida por mais 2 h a mistura.

Essas condições das suspensões da ZrO_2 e da Al_2O_3 foram utilizadas para todas as composições. A mistura das suspensões na proporção desejada de Al_2O_3 e ZrO_2 foi realizada mantendo a matriz da composição sob agitação manual e adição lenta da fase dispersa. Em seguida, a suspensão final foi misturada em moinho de bolas convencional por mais 10 h. A mistura resultante foi seca a temperatura ambiente, sob fluxo de ar quente, e passada em peneira de malha 80 *mesh*.

Para comparação, pós de ZrO_2 e Al_2O_3 foram preparados separadamente, usando o mesmo procedimento adotado para o preparo dos pós da composição antes da mistura.

4.1.2 Preparação dos Pós Nanométricos

Este tópico será dividido em duas partes. Primeiro, o preparo da composição A5Z, via mistura de suspensão, baseado no trabalho de Pierri (2011). Segundo, o preparo da composição Z5A, via método coloidal, baseado no trabalho de Rincón, Chinelatto e Moreno (2014).

<u>Compósito A5Z</u>

Foi preparada uma suspensão de Al_2O_3 em meio alcoólico, com 0,2 %p de PABA, com a relação de bolas/pó de 2:1 e tempo de mistura de 12 h.

De forma simultânea, uma suspensão de ZrO_2 foi preparada em moinho de bolas, em meio alcoólico, usando 0,5 %p de defloculante PABA, com relação de bolas/pó de 5:1 em massa. Depois de 10 h de mistura, a barbotina resultante foi separada dos meios de moagem. Esta suspensão foi levada à ultrassonificação pulsada e mantida sob resfriamento no banho de gelo para evitar o aquecimento excessivo. O equipamento de ultrassom de ponta (marca Sonics & Materials, modelo VC 505) foi utilizado com incidência de 5 min em pulsos de 30 s alternados com pausas de 30 s, na amplitude de 70 %, e repetido até completar 30 min.

Então, a suspensão de ZrO_2 foi gotejada na suspensão de Al_2O_3, a qual foi mantida em constante agitação. A suspensão final foi mantida em moinho de bolas por 10 h; ao final desse período foi adicionado 0,5 %p de ácido oleico e foi mantido por mais 2 h no moinho. A mistura resultante foi seca a temperatura ambiente sob fluxo de ar quente e agitação do frasco de moagem aberto, e passada em peneira de malha 80 *mesh*.

Compósito Z5A

Em razão da alta área superficial, pós cerâmicos nanométricos têm tendência a formar aglomerados fortes (BOWEN; CARRY, 2002); portanto, há a dificuldade de dispersar esses pós numa matriz cerâmica. Devido a isso, um estudo do comportamento reológico da Al_2O_3 nanométrica (Apêndice A) foi realizado e em função dos resultados obtidos, optou-se em utilizar o dispersante poliacrilato de amônio (PAA).

Assim, a suspensão de Z5A foi preparada para carga sólida de 10 %vol, em meio aquoso. Para isso, utilizou o seguinte procedimento: incorporação da Al_2O_3 na água destilada, seguida de ultrassonificação com incidência de 2 min, com pulsos de 59 s e pausas de 30 s. A quantidade de PAA (2 %p na Al_2O_3) foi adicionada, corrigiu-se o pH para 9, e a mistura foi mantida sob agitação mecânica por 10 min. Foi adicionado o PAA correspondente da ZrO_2 (0,5 %p), logo após, foi adicionado o pó de ZrO_2. A mistura resultante foi submetida novamente a ultrassonificação com incidência de 2 min, com pulsos de 59 s e pausas de 30 s. Em seguida, a suspensão final foi congelada com nitrogênio líquido, mantida por 24 h no *ultrafreezer* a -75 °C. A liofilização ocorreu após esse tempo em um liofilizador tipo estante (marca Terroni,

modelo LD1500). Em seguida, foi realizada a desaglomeração dos pós em almofariz de ágata e passado em peneira de malha 80 *mesh*.

4.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A conformação dos corpos de prova de A, A5Z, A25Z, AZ50, Z25A, Z5A e Z foi realizada por prensagem uniaxial (Marcon, modelo MPH-10) com 50 MPa; seguida de prensagem isostática (AIP, modelo CP-36) com 200 MPa (CHINELATTO, et al., 2014). Os corpos de prova foram prensados em formato cilíndrico de 6 mm de diâmetro e altura de 3 e 4 mm, sendo que a altura de 3 mm foi utilizada para os estudos de sinterizações convencionais e 4 mm para a FS.

4.3 SINTERIZAÇÃO

4.3.1 Sinterização convencional

Após a conformação, os corpos de prova foram calcinados a uma temperatura de 600 °C/1 h, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, em forno convencional com resistência de $MoSi_2$ (marca EDG, modelo EDG1800), para remoção de aditivos orgânicos usados durante o processamento (CHINELATTO et al., 2012).

4.3.1.1 Sinterização em uma etapa

Na sinterização em uma etapa (1T), os corpos de prova foram sinterizados a 1550 °C/2 h com taxa de aquecimento de 10 °C/min (CHINELATTO et al., 2012; LIU et al., 2016a).

4.3.1.2 Sinterização em duas etapas

Para determinar as temperaturas na sinterização em duas etapas (2T), previamente foi realizado um estudo em dilatômetro vertical (Setaram Instrumentation modelo SETSYS Evolution). Os corpos de prova de cada composição foram sinterizados a 1500 °C por 30 min, com taxa de aquecimento constante de 10 °C/min.

A variação da densidade durante a sinterização no dilatômetro foi calculada, assumindo que a retração linear é isotrópica e que não há variação de massa durante

o processo. Então, a densidade aparente foi calculada pela eq. (4.1) (BATISTA; MUCCILLO, 2016; MACA; POUCHLY; BOCCACCINI, 2008):

$$DA = \frac{dv}{\left(1-\frac{\Delta L}{Lo}\right)^3} \tag{4.1}$$

Onde:

DA = densidade aparente;

dv = densidade a verde;

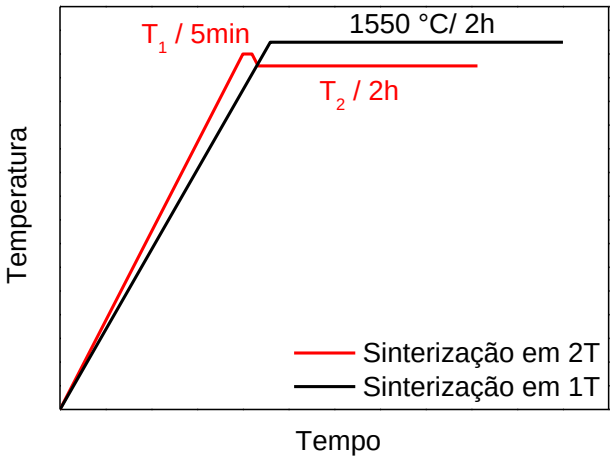
Lo = comprimento inicial

ΔL= deslocamento linear

Inicialmente, a partir do ensaio de dilatometria, os corpos de prova de todas as composições foram submetidos a uma única curva de sinterização, denominada $2T_1$. As temperaturas dessa curva foram 1500 °C por 5 min e 1450 °C por 2 h.

Após caracterizações houve a necessidade de modificar as temperaturas T_1 e T_2. Então, um segundo conjunto de curva de sinterização, denominada de $2T_2$, foram determinadas para todas as composições. As determinações das novas temperaturas foram baseadas na $2T_1$. A Figura 4.2 apresenta um esquema dos processos de sinterização em 1T e em 2T.

Figura 4.2 - Esquema do processo de sinterização em 1T e em 2T, utilizado para todas as composições estudadas.



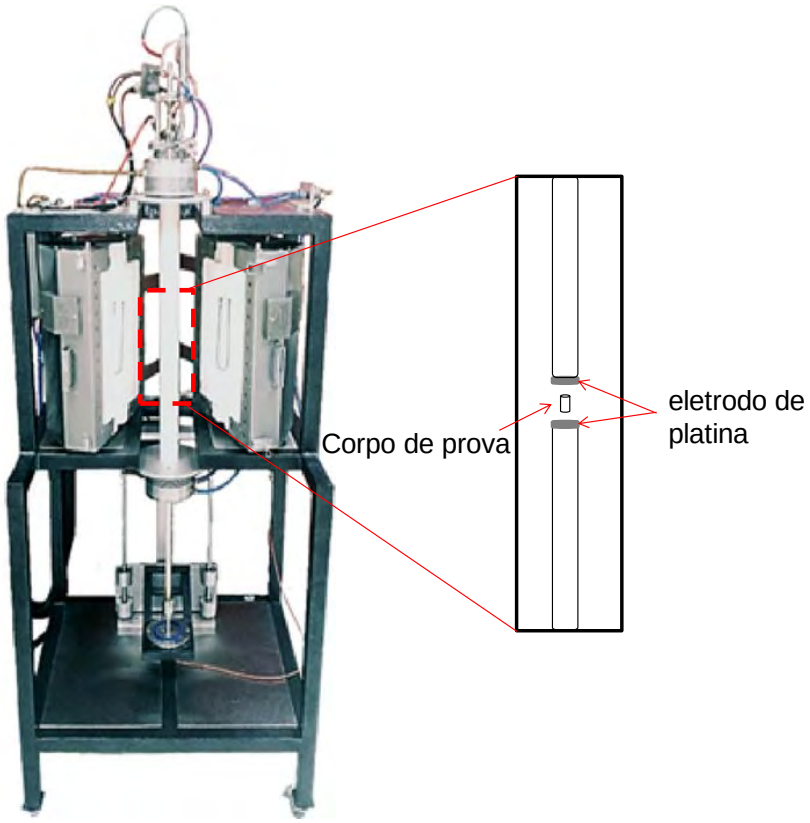
Fonte: Própria autoria

4.3.2 *Flash sintering*

Para eliminação dos materiais orgânicos que foram utilizados no preparo dos pós e na conformação, os corpos de prova foram calcinados a 800 °C/1 h em forno resistivo convencional (LIU et al, 2016a; CAMPOS, et al., 2019). Esse processo inicial também melhora a resistência mecânica a verde dos corpos de prova, necessária para que o mesmo possa suportar a carga de 2 bar aplicada durante a FS.

A FS foi realizada num forno vertical próprio para esta sinterização (CAMPOS, et al., 2019). O campo elétrico é aplicado diretamente sobre o corpo de prova por meio de eletrodos de platina que estão em contato com o material cerâmico, como mostra a Figura 4.3. Não foi utilizado tinta de platina na superfície do corpo de prova. O programa de computador desenvolvido e acoplado ao sistema do forno permite medir a retração dos corpos de prova e coletar os dados (temperatura, tempo, potência, corrente elétrica e retração) necessários para análise.

Figura 4.3 - Imagem do forno adaptado para o processo de FS. Em destaque o esquema representativo do ajuste da amostra com os eletrodos de platina.



Fonte: Adaptado de CAMPOS, J. V.; et al. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitorin and parameter control. **Journal of the European Ceramic Society**. v.39, p.531-538, 2019.

Foi realizado o aquecimento do forno com o campo elétrico aplicado desde o início, sinterização dinâmica, e verificou-se a temperatura em que ocorria o evento *flash*. Os testes foram realizados em AC, sendo que as tensões e as correntes são dadas em rms. A frequência utilizada foi de 1000 Hz e o tempo de aplicação da corrente elétrica após o evento flash foi de 60 s. A fonte utilizada foi a 75iX series II da California Instruments, projetada para aplicar tensão AC de 0 - 300 V com corrente elétrica de 0 - 3,25 A (quando a tensão é até 300 V) ou 0 - 6 A (quando a tensão é inferior a 150 V). A Tabela 4.2 mostra as diferentes composições e condições de campo elétrico e corrente elétrica utilizados conforme a variação de composição.

Tabela 4.2 – Condições utilizadas conforme a composição de ZrO_2 e Al_2O_3.

Composição	Campo elétrico (V/cm)	Corrente elétrica (A)	Frequência (Hz)	Tempo de aplicação da corrente elétrica (s)
ZrO_2	200	6	1000	60
	150			
	100	5		
		6		
Z5A	150	6	1000	60
		5		
	100	6		
		5		
	90	6		
		5		
Z25A	200	2	1000	60
		3		
	300	2		
		3		
AZ50	300	1	1000	60
		1,5		
	350	1		
		1,5		
A25Z	500	0,3	1000	60
		0,5		
	750	0,3		
		0,5		
A5Z	750	0,2	1000	60
		0,3		
	1000	0,2		
Al_2O_3	750	0,3	1000	60
	1000	0,2		

Fonte: Própria autoria

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS DE PROVA

4.4.1 Densidade teórica

A densidade teórica (DT) de cada composição foi calculada por média ponderada (CHEN, et al., 2018). Foram utilizados os valores de densidade fornecidos pelo fabricante apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Densidade teórica, fornecida pelo fabricante, de cada material cerâmico.

	$Al_2O_{3(sub)}$	$Al_2O_{3(nano)}$	$ZrO_{2(sub)}$	$ZrO_{2(nano)}$
Densidade (g/cm^3)	3,98	3,97	6,05	5,84

Fonte: Própria autoria

Os resultados de densidade relativa foram expressos por porcentagem da densidade teórica (%DT).

4.3.2 Densidade aparente

Medidas de DA dos corpos de prova sinterizados foram obtidas utilizando o método de imersão empregando o princípio de Arquimedes (ASTM C373-88, 2006). Os corpos de prova foram imersos por 24 h em água destilada, após este período foi realizada a medição do peso imerso e do peso úmido. Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa por 24 h, à temperatura constante de 100 °C, posterior a essa etapa foi determinado a massa seca dos corpos de prova. A densidade aparente foi calculada usando a eq. (4.2):

$$DA = \left(\frac{Ms}{Mu - Mi}\right) . \rho a \tag{4.2}$$

Onde:

DA - Densidade Aparente

Ms – massa do corpo de prova seco

Mu - massa do corpo de prova úmido

Mi – massa do corpo de prova imerso

ρa – densidade da água na temperatura do ensaio

A densidade aparente considera o volume dos poros abertos e dos poros fechados. Os valores da densidade aparente também são apresentados em relação a porcentagem da densidade teórica, ou seja, densidade relativa, por meio da eq. (4.3):

$$DR = \left(\frac{DA}{DT}\right).100 \tag{4.3}$$

Onde:

DR - densidade relativa

DA - densidade aparente

DT - densidade teórica da composição

4.4.3 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural foi realizada usando um microscópio eletrônica de varredura (FEG-MEV, marca TESCAN, modelo MIRA3) com imagens de superfície de fratura e superfície polida após ataque térmico. Para superfície de fratura, um pequeno entalhe foi feito no corpo de prova para auxiliar na fratura que foi realizada na direção longitudinal do corpo de prova. Para superfície polida, o preparo da superfície seguiu o procedimendo:

- Embutimento em resina epóxi, para servir de suporte para a etapa de desbastamento;
- A etapa de desbaste foi realizada com lixas d'água de carbeto de silício, de forma decrescente de granulometria (80, 320 e 600 *mesh*); desta forma, obtendo uma superfície mais plana;
- Polimento com pasta de diamante de 6 e 3 µm utilizando uma politriz (marca Arotec, modelo Aropol S), pano de polimento e álcool isopropílico;
- Desembutimento e limpeza;
- Ataque térmico a uma temperatura em torno de 100 °C abaixo da temperatura de sinterização, com taxa de 15 °C/min e 10 min de patamar, para revelar os contornos de grão.

As imagens foram obtidas utilizando elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Para os corpos de prova que apresentaram a melhor %DT em cada composição, a medida de tamanho de grão foi realizada, a partir das micrografias obtidas da superfície polida e fraturada. Para isso mediu-se o maior diâmetro de cada grão usando o *software* de análise de imagem *Image J* (domínio público desenvolvido pela *National Institutes of Health*, *USA*).

Os resultados de medidas de tamanho de grão e densidade relativa das sinterizações em 1T, 2T e FS foram avaliados estatisticamente pelo teste *Tukey*. Diferença estatística significativa foi considerada quando $p < 0,05$. O *software* estatístico utilizado foi Action Stat, versão 3.0.0 (ESTATCAMP, 2014).

4.4.4 Caracterização elétrica

O comportamento elétrico das composições estudadas foi avaliado por meio da espectroscopia de impedância (EI). Para isso os corpos de prova foram preparados, retirando alguma área fundida e as suas extremidades. Ambas as faces foram pintadas com tinta de platina para servir como eletrodos da EI. Para eliminação de orgânicos da tinta e promover aderência no material, foi realizado um tratamento térmico nos corpos de prova a 1100 °C por 30 min.

Para a análise EI, foi utilizado um potenciostato /galvanostato (AUTOLAB, modelo PGSTAT 30) numa faixa de frequência de 1 Hz a 1 MHz, utilizando uma tensão de 300 mV. A faixa de temperatura das medidas foi de 250 °C a 900 °C, com intervalo de 50 °C, sob atmosfera de fluxo de ar seco. Para a coleta de dados fez-se uso do programa Frequency Response Analysis (FRA) versão 4.9.004.

Os espectros de impedância foram analisados no *software* ZView 3.5 (*software* desenvolvido por *Scribner* Associados, *USA*). Por meio deste, foi possível calcular os componentes do circuito equivalente, os quais fornecem os valores de resistência elétrica e capacitância elétrica do grão e do contorno, ou a resistência elétrica total. As condutividades elétricas para cada composição foram calculadas por meio da eq. (4.4):

$$\sigma = \frac{l}{R.A} \tag{4.4}$$

Onde:

σ - condutividade elétrica

R - resistência elétrica

l - espessura da amostra

A - área da superfície do eletrodo.

As condutividades foram corrigidas em relação a porosidade do corpo de prova pela lei de Archie (THEVENOT; KLEITZ, 1997; PÉREZ-COLL; SÁNCHEZ-LÓPEZ; MATHER, 2010 ; STEIL) expressa na eq. (4.5):

$$\sigma^{ap} = \sigma^{o}.(1-P)^{m} \tag{4.5}$$

Onde:

σ^{ap} = condutividade aparente

σ^{o} = condutividade intrínsica

P = porosidade do corpo de prova

m = constante baseada em considerações geométrica do poro (m= 2).

Com os valores da condutividade determinada em cada temperatura, pode-se construir o gráfico de Arrhenius, de acordo com a eq. (4.6) (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018):

$$\sigma = \frac{\sigma_o}{T} exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \tag{4.6}$$

Onde:

σ_o = fator pré-exponencial da condutividade;

Ea= energia de ativação do processo de condução;

k = constante de Boltzmann;

T = temperatura absoluta.

Desta forma, a partir da inclinação da curva obtida, podem-se determinar as energias de ativação.

4.4.5 Difração de raios X (DRX)

As análises foram realizadas nos pós das composições a verde e nos corpos de provas sinterizados em 1T, 2T e FS. Para isso fez-se uso de um difratômetro de raios X (marca RIGAKU, modelo Miniflex 600) com radiação K_{β}(Cu)= 1,5405 Å, com corrente e tensão de operação de 15 mA e 40 kv, respectivamente. O intervalo de

varredura 2θ foi entre 5 ° e 90 ° com velocidade de 2 °/min. Os difratogramas foram analisados por meio do *software* Crystallographica SearchMatch. As fases foram identificadas pelas fichas padrões da base de dados *Powder Diffraction File* (PDF) mantido pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). A fase Al_2O_3 foi caracterizada pela ficha PDF – 81-2267 (α-Al_2O_3) e a fase da ZrO_2 foi caracterizada pela ficha PDF- 78-1808 (ZrO_2 tetragonal) e PDF- 83-0943 (ZrO_2 monoclínica).

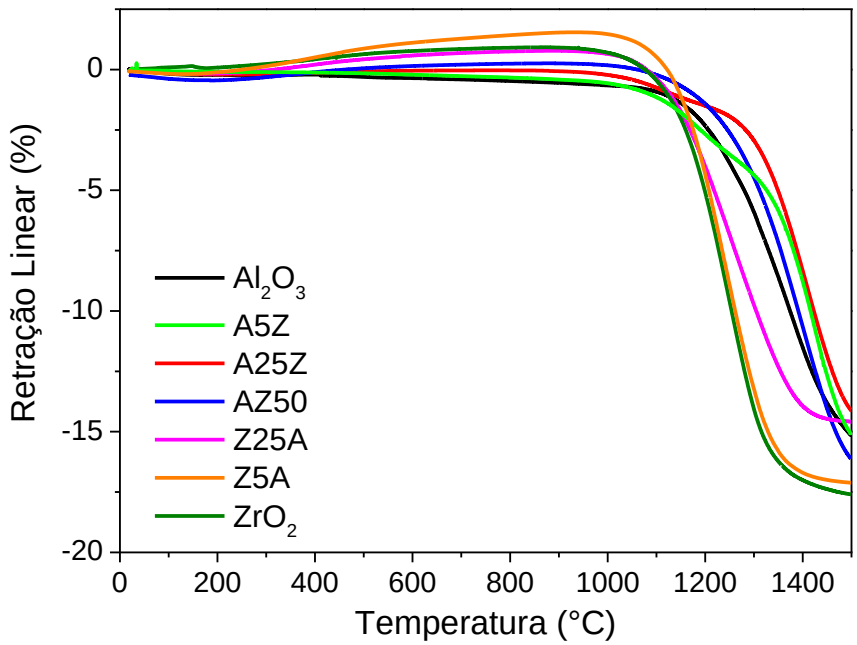
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SINTERIZAÇÃO CONVENCIONAL

Todas as composições foram sinterizadas convencionalmente em uma etapa (1T) e em duas etapas (2T). Para auxiliar na escolha das temperaturas dos patamares de 2T, foi feito um estudo do comportamento térmico em um dilatômetro. Os dados coletados no experimento fornecem uma estimativa do comportamento do material durante a sinterização (BATISTA; MUCCILLO, 2016).

A Figura 5.1 apresenta a variação das curvas de retração linear em relação à temperatura para as fases puras Al_2O_3, ZrO_2 e paras as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A.

Figura 5.1 - Curvas de retração linear em função da temperatura para Al_2O_3 e ZrO_2 e para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A.



Fonte: Própria autoria

Segundo as curvas de retração linear (Figura 5.1), as composições A5Z, A25Z e AZ50 apresentam um deslocamento da curva de retração linear para valores de temperatura maiores do que os observados para Al_2O_3. No entanto, as três composições apresentaram valores de retração linear próximo ao da Al_2O_3. A AZ50, em torno de 1380 °C, começou a retrair ligeiramente mais rápido do que o observado

para Al_2O_3, pois, em torno de 1440 °C, a AZ50 cruzou a curva da Al_2O_3. Possivelmente, a concentração da fase ZrO_2 neste compósito possibilitou esse comportamento, pois essa fase sinteriza numa temperatura menor (Figura 5.1).

A composição A5Z apresenta duas etapas de retração linear, deixando a curva ligeiramente desigual em relação às demais. A primeira começou a retrair em torno de 1050 °C até aproximadamente 1280 °C, representando menos de 5 % de retração linear. Esse comportamento pode ser associado ao rearranjo de partículas devido ao estágio preliminar da sinterização via fase sólida (MUCCILLO; MUCCILLO, 2002; BATISTA; MUCCILLO, 2016; GERMAN, 1996). Este estágio preliminar ocorre devido ao rotacionamento e rearranjo das partículas para obter maior densidade de empacotamento e menor energia nas estruturas de contorno de grão (GERMAN, 1996). Como as partículas estão dispostas de forma aleatória, essa redução de energia superficial de interface pode ocorrer no primeiro contato (adesão) entre elas (GERMAN, 1996; RAHAMAN, 2007).

Sato e Carry (1995) estudaram, em Al_2O_3 comerciais sub-micrométricas, o efeito da granulometria do pó e do pré-tratamento (calcinação de 820 °C e 920 °C) na densificação. Os autores observaram que esse comportamento fica mais evidente quanto o material apresenta muitas partículas nanométricas, como é o caso da A5Z. A segunda etapa da retração da A5Z, por sua vez, tem início em torno de 1280 °C, com comportamento semelhante às demais curvas.

A composição Z25A apresenta comportamento similar a ZrO_2 até em torno de 1116 °C. A partir desta temperatura, devido à presença da Al_2O_3, um deslocamento é observado na curva de sinterização para temperaturas maiores. A 1500 °C, a retração linear da Z25A foi em torno de 15,6 %, enquanto que a retração da ZrO_2 foi em torno de 17,1 %. Para a composição Z5A, o perfil da curva foi próximo da ZrO_2.

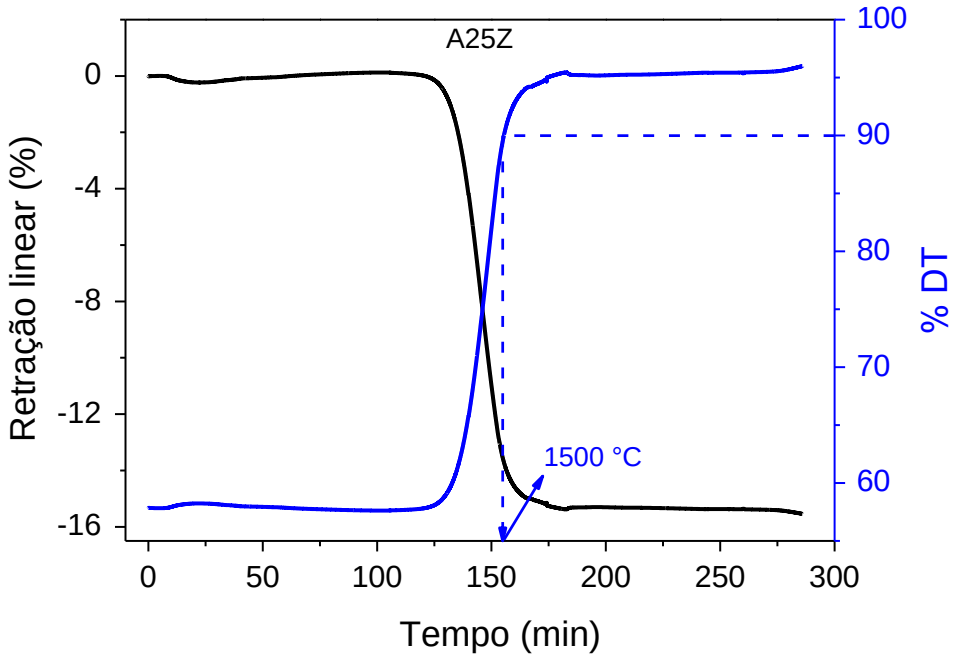
Os comportamentos da retração linear das composições em relação às suas fases puras foram os esperados. A adição de uma segunda fase numa matriz cerâmica dificulta a densificação, provocando aumento na temperatura de sinterização (PALMERO et al., 2011). Assim, de maneira geral, a presença da ZrO_2 numa matriz de Al_2O_3, ou a presença de Al_2O_3 numa matriz de ZrO_2, dificulta a densificação do material (RAHAMAN, 2003). A porcentagem de cada fase influência de maneiras diferentes o perfil de sinterização, como pode ser observado na Figura 5.1.

Para determinar as temperaturas dos patamares das sinterizações 2T, todas as composições foram submetidas à mesma curva de sinterização. Devido ao maior deslocamento na curva de retração linear para valores de temperaturas maiores (Figura 5.1), tomou-se como referência a composição A25Z.

Segundo a metodologia da sinterização 2T, proposta por Chen e Wang (2000), a T_1 (temperatura da primeira etapa) deve permitir que o material alcance uma %DT inicial alta. Na literatura encontra-se variação da %DT inicial na faixa de 75 – 94,1 %DT (CHEN; WANG, 2000; BODIŠOVÁ et al., 2007; LÓH et al., 2017; CHINELATTO et al., 2014; MAZAHERI, SIMCHI; GOLESTANI-FARD, 2008; OJAIMI et al., 2018). Chinelatto et al. (2014) e Ojaimi et al. (2018) estudaram algumas curvas de sinterização 2T em nanocompósitos de Al_2O_3 com 5 e 15 %vol de inclusões nanométricas de ZrO_2, respectivamente. Nesses dois trabalhos, a %DT alcançada na T_1 foi superior a 90 %DT. Neste contexto, baseando-se nesses trabalhos anteriores, definiu-se como %DT inicial valores maiores do que 90 %DT para a temperatura T_1.

A Figura 5.2 apresenta as curvas de retração linear e de %DT em função do tempo para a composição A25Z. Segundo a curva analítica obtida, nessas condições, a temperatura para alcançar a densidade de 90 %DT foi de 1500 °C. Assim, esta temperatura foi escolhida para a T_1 para todas as composições estudadas. O tempo de patamar foi de 5 min, baseado nos trabalhos de Chinelatto et al. (2014), Ojaimi et al. (2018) e Lóh et al. (2017).

Figura 5.2 - Curvas de retração linear e de densidade relativa em função do tempo. Destacando a temperatura na qual atingiu 90 %DT.



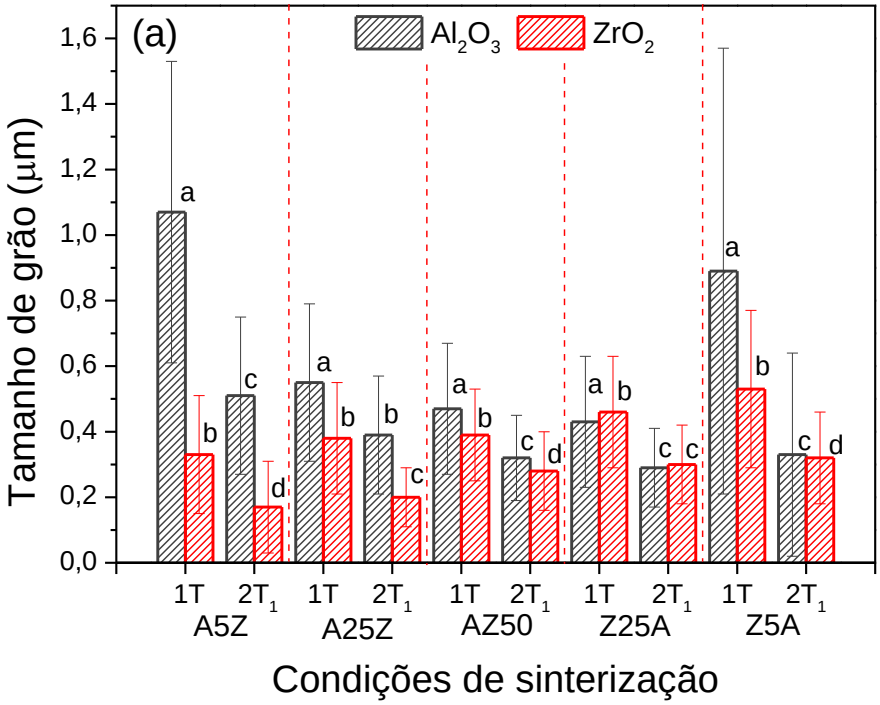
Fonte: Própria autoria

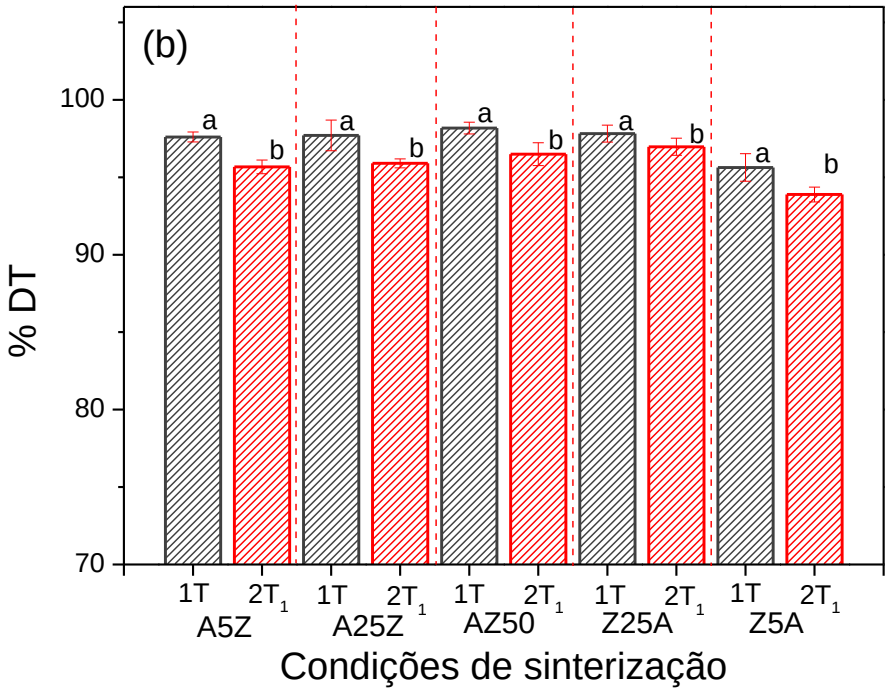
Lóh et al. (2017), em estudo de sinterização 2T de Al_2O_3, utilizaram, para a T_2 (temperatura da segunda etapa), valores de temperaturas menores que 50 e 100 °C da T_1. Os autores observaram que quanto menor a diferença de temperatura entre T_1 e T_2, a Al_2O_3 apresentou maior %DT e menor tamanho de grãos.

Dessa forma, assim como Lóh et al. (2017), para as composições estudadas, foi escolhido valor de temperatura para T_2 menor que 50 °C da T_1, isto é, 1450 °C com patamar de 2 h e taxa de aquecimento de 15 °C/min (CHINELATTO et al., 2014; OJAIMI et al., 2018).

A Figura 5.3 apresenta os valores de tamanho médio de grãos da Al_2O_3 e ZrO_2 (Figura 5.3(a)) e os valores de %DT (Figura 5.3(b)) em função das condições de sinterização das composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A sinterizadas em 1T a 1550 °C/2 h e em 2T a 1500 °C/5 min – 1450 °C/2 h. As condições de temperatura utilizadas nessa curva de sinterização 2T foram denominadas de $2T_1$.

Figura 5.3 - Valores determinados de: (a) tamanho médio de grãos da Al_2O_3 e ZrO_2 e (b) %DT em função das condições de sinterização das composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A. Dados obtidos para os corpos de prova sinterizados em 1T a 1550 °C/2 h e em $2T_1$ a 1500 °C/5 min – 1450 °C/2 h.





Fonte: Própria autoria

De maneira geral, as condições de sinterização das curvas $2T_1$ foram bastante eficientes em controlar o crescimento de grãos da Al_2O_3 e da ZrO_2. A redução dos tamanhos de grãos da sinterização $2T_1$ ficou entre 28 e 62 % quando comparado aos observados na 1T.

A fase ZrO_2 apresentou menor redução de tamanho de grãos na composição AZ50, enquanto a fase Al_2O_3 teve a maior redução na composição Z5A. As composições Z25A e A5Z apresentaram redução de tamanho de grãos superior a 30 % e 40 %, respectivamente, em ambas as fases. A fase ZrO_2 reduziu o tamanho de grão em 47,3 %, 39,6 % para a A25Z e Z5A, respectivamente. Enquanto a fase Al_2O_3 reduziu o tamanho de grãos em 29 % e 31,9 % para os compósitos A25Z e AZ50, respectivamente.

Embora o tamanho de grão médio tenha sido menor para todos os compósitos estudados, confirmado pelo teste estatístico, a densificação alcançada foi menor do que a obtida na 1T. A temperatura fornecida na sinterização em 1T, por ser maior que a da $2T_1$, promoveu alta %DT bem como crescimento de grão significativo (ZHANG et al., 2017).

Assim, as condições das curvas de sinterização foram alteradas para alcançar tanto menor tamanho de grão quanto valores de %DT iguais aos obtidos em 1T. Baseando-se no valor de T_1 da $2T_1$, mudanças para os novos valores de temperaturas T_1 da $2T_2$ foram realizadas. Após determinado às novas T_1 para cada composição, os valores das temperaturas T_2 foram definidos em 50 °C menores do que os valores de T_1 da $2T_2$.

Segundo as curvas de retração linear (Figura 5.1), o compósito A25Z apresentou maior temperatura inicial de retração (aproximadamente 1253 °C). Além disso, o tratamento térmico no dilatômetro, ao alcançar a densidade de 90 %DT, já se encontrava no patamar de 1500 °C (Figura 5.2). Isso ocorreu devido ao fato do experimento ser realizado na temperatura limite do equipamento. Neste sentido, nesta composição, o valor determinado para T_1 da $2T_2$ foi aumentado para 1515 ˚C. Para a composição A5Z, por apresentar um comportamento similar a A25Z (Figura 5.1), manteve a mesma T_1. Deste modo, as temperaturas T_1 e T_2 para a A5Z e A25Z foram 1515 °C por 5 min e 1465 °C por 2 h.

Para as demais composições, as temperaturas T_1 foram reduzidas. Isso foi feito, pois as curvas de retração para os compósitos com maiores quantidades de ZrO_2

estão deslocadas para temperaturas menores da curva de retração da A25Z, conforme mostra a Figura 5.1.

Logo, para a composição AZ50, por conter uma quantidade de ZrO_2 25 % maior que a A25Z, a T_1 foi reduzida na mesma proporção que a T_1 da A25Z foi aumentada em 15 °C. Desta forma as temperaturas T_1 e T_2 para a AZ50 foram 1485 °C por 5 min e 1435 °C por 2 h.

Para a Z25A fez-se relação com a nova T_2 da A25Z (1465 °C), devido a maior presença de ZrO_2 em relação a A25Z. A composição Z5A, por apresentar um comportamento similar a Z25A (Figura 5.1), manteve a mesma T_1 da Z25A (1465 °C).

Desta forma, os novos valores de T_1 e T_2 para as composições são apresentadas na Tabela 5.1. Para esse conjunto de curvas de temperaturas em etapas, adotou-se a denominação $2T_2$.

Tabela 5.1 - Valores de T_1 e T_2 para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A do conjunto de curvas de sinterização em etapas ($2T_2$).

Composição	T_1 (°C)	T_2 (°C)
A5Z $2T_2$	1515	1465
A25Z $2T_2$		
AZ50 $2T_2$	1485	1435
Z25A $2T_2$	1465	1415
Z5A $2T_2$		

Fonte: Própria autoria

A Tabela 5.2 apresenta %DT e tamanho médio de grãos da Al_2O_3 e ZrO_2 para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A, e Z5A sinterizadas em 1T e em $2T_2$. Os dados obtidos na $2T_1$, para comparação, são apresentados novamente.

Tabela 5.2 -%DT, tamanho médio de grão da Al_2O_3, tamanho médio de grão da ZrO_2. Dados obtidos para os corpos de prova sinterizados a 1550 °C/2 h (1T) e em 2T: primeira curva de temperaturas ($2T_1$) e segunda curva de temperaturas ($2T_2$).

Condição de sinterização	%DT	Tamanho de grão médio de Al_2O_3 (µm)	Tamanho de grão médio de ZrO_2 (µm)
A5Z 1T	97,66 ± 0,32[a]	0,95 ± 0,46[c]	0,33 ± 0,18[d]
A5Z $2T_1$	95,73 ± 0,44[b]	0,51 ± 0,24[e]	0,17 ± 0,14[f]
A5Z $2T_2$	97,20 ± 0,39[a]	0,43 ± 0,25[g]	0,16 ± 0,12[f]
A25Z 1T	97,70 ± 0,99[a]	0,55 ± 0,24[c]	0,38 ± 0,17[d]
A25Z $2T_1$	95,90 ± 0,29[b]	0,39 ± 0,18[d]	0,20 ± 0,09[e]
A25Z $2T_2$	97,05 ± 0,32[a]	0,36 ± 0,17[f]	0,20 ± 0,09[e]
AZ50 1T	98,18 ± 0,38[a]	0,47 ± 0,20[c]	0,39 ± 0,14[d]
AZ50 $2T_1$	96,49 ± 0,74[b]	0,32 ± 0,13[e]	0,28 ± 0,12[f]
AZ50 $2T_2$	98,20 ± 0,86[a]	0,27 ± 0,13[f]	0,21 ± 0,10[g]
Z25A 1T	97,82 ± 0,55[a]	0,43 ± 0,20[d]	0,46 ± 0,17[c]
Z25A $2T_1$	96,97 ± 0,55[b]	0,29 ± 0,12[e]	0,30 ± 0,12[e]
Z25A $2T_2$	97,63 ± 0,38[ab]	0,24 ± 0,10[f]	0,25 ± 0,10[f]
Z5A 1T	95,63 ± 0,89[a]	0,89 ± 0,68[b]	0,53 ± 0,24[c]
Z5A $2T_1$	93,89 ± 0,48[b]	0,33 ± 0,31[d]	0,32 ± 0,14[de]
Z5A $2T_2$	95,26 ± 0,52[ab]	0,31 ± 0,36[de]	0,26 ± 0,12[e]

* Médias seguidas pela mesma letra, na mesma composição, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95 % de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Segundo os resultados apresentados na Tabela 5.2, todas as composições sinterizadas nas condições $2T_2$ apresentaram controle microestrutural efetivo e, principalmente, valores de %DT iguais estatisticamente aos obtidos em 1T. De maneira geral, a redução nos tamanhos de grãos das fases Al_2O_3 e ZrO_2 foi superior a 40 % em todas as composições estudadas; tal redução foi confirmada pelo teste estatístico. Somente o tamanho de grão da Al_2O_3 na composição A25Z tive redução de 34,6 %, quando comparado ao valor em 1T.

O maior refinamento na microestrutura foi alcançado na fase dispersa da Z5A, no qual o tamanho de grãos da Al_2O_3 foi reduzido em 65,2 %. Já os tamanhos de grãos da ZrO_2 para as composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A foram reduzidos em 51,5 %, 47,4 %, 46,2 %, 45,6 % e 50,9 %, respectivamente. Os tamanhos de grãos

da Al_2O_3 apresentaram redução de 54,7 %, 42,6 % e 44,2 % para os compósitos A5Z, AZ50 e Z25A, respectivamente.

Quando se compara as caracterizações físicas e microestruturais das composições sinterizados em $2T_1$ e $2T_2$, as condições de $2T_2$ favoreceram aumento nas %DT, com valores similares aos da 1T, e redução nos tamanhos de grãos. De maneira geral, o teste de *Tukey* também indica a tendência na diferença entre os tamanhos de grãos nos compósitos obtidos por $2T_1$ e $2T_2$.

Estes resultados indicam que as mudanças nas temperaturas da curva de sinterização foram adequadas. Para Wang, Chen e Chen (2006) o controle de crescimento de grão sem obter a alta densificação está relacionado com a concentração das junções triplas. O travamento pelo pontos tríplices é prejudicado se a concentração de junção é reduzida (WANG, CHEN, CHEN; 2006). Isso ocorre se a %DT alcançada na primeira etapa é superior a densidade crítica ideal para o material (MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2008; MAZAHERI, SIMCHI; GOLESTANI-FARD, 2008). A Tabela 5.3 apresenta as densidades críticas, isto é, a densidade na primeira etapa da sinterização, obtidas nas composições para as curvas de temperaturas $2T_1$ e $2T_2$.

Tabela 5.3 - Densidades crítica obtidas na primeira etapa das condições $2T_1$ (primeira curva de temperatura) e $2T_2$ (segunda curva de temperatura) para todas as composições.

Composição	Condição	%DT
A5Z $2T_1$	1500 °C/5min – 1450 °C/2h	95,96 ± 0,24[a]
A5Z $2T_2$	1515 °C/5min – 1465 °C/2h	96,46 ± 0,30[a]
A25Z $2T_1$	1500 °C/5min – 1450 °C/2h	94,88 ± 0,12[a]
A25Z $2T_2$	1515 °C/5min – 1465 °C/2h	95,55 ± 0,82[a]
AZ50 $2T_1$	1500 °C/5min – 1450 °C/2h	94,52 ± 0,32[a]
AZ50 $2T_2$	1485 °C/5min – 1435 °C/2h	94,54 ± 0,32[a]
Z25A $2T_1$	1500 °C/5min – 1450 °C/2h	96,87 ± 0,99[a]
Z25A $2T_2$	1465 °C/5min – 1415 °C/2h	95,39 ± 0,11[b]
Z5A $2T_1$	1500 °C/5min – 1450 °C/2h	93,59 ± 0,11[a]
Z5A $2T_2$	1465 °C/5min – 1415 °C/2h	93,84 ± 0,27[a]

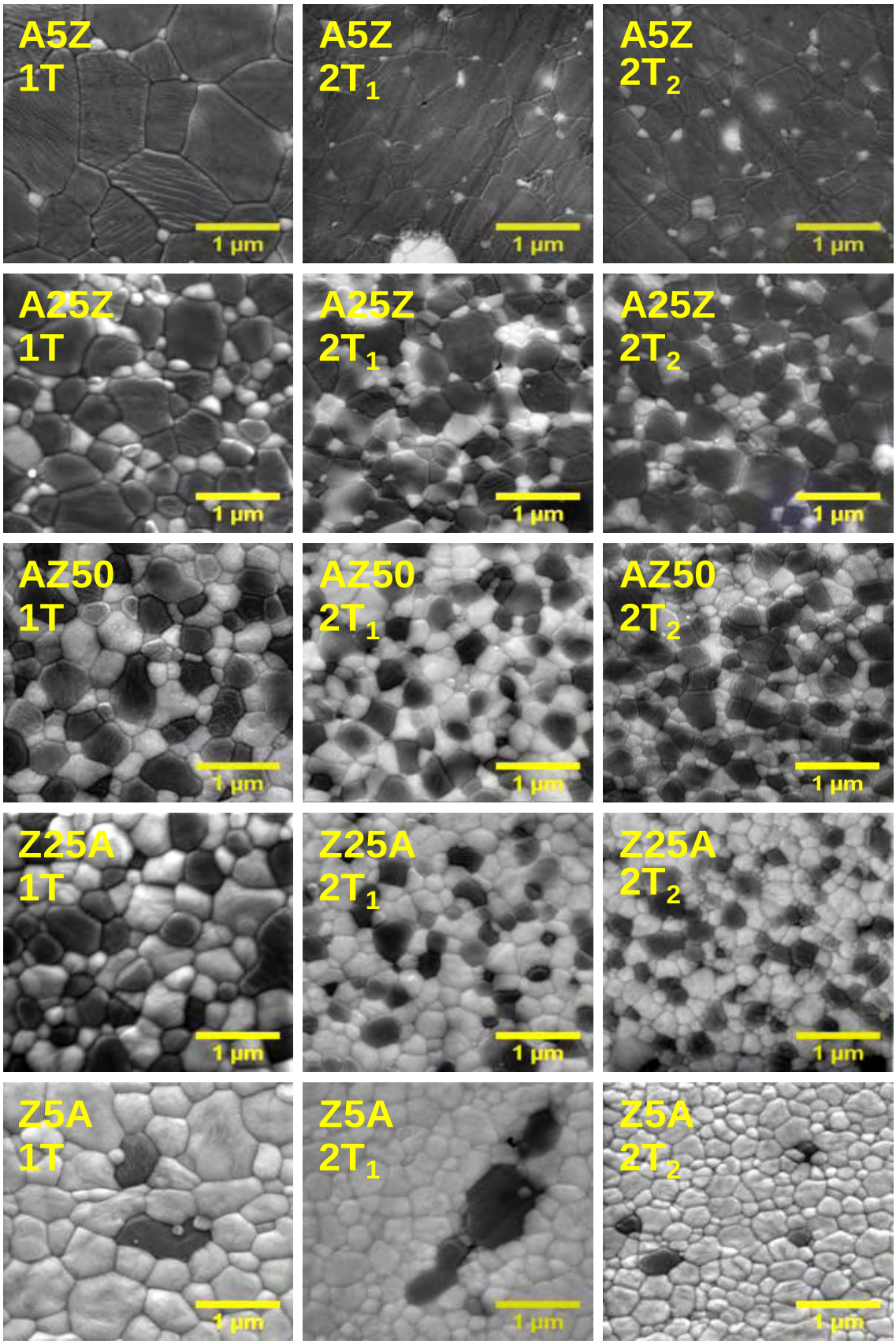
* Médias seguidas pela mesma letra, na mesma composição, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95 % de confiabilidade.
Fonte: Própria autoria

Com exceção da Z25A, as demais densidades críticas das composições mantiveram-se iguais; desta forma, a influência nos resultados possivelmente foi exercida pela T_2. Assim, para as composições A5Z e A25Z, a demanda de energia para a migração de contorno de grão e difusão pelo contorno de grão na T_2 da $2T_1$ possivelmente foi menor em relação a T_2 da $2T_2$ (ZHANG et al., 2017). Uma densificação incompleta é obtida devido à insuficiência da difusão do contorno de grão (LIU, J. et al., 2016). Para Zhang et al. (2017), o aumento da T_2 ativa primeiro a difusão do contorno de grão e promove a densificação, induzindo maior densidade.

Para as demais composições, onde foram reduzidas as temperaturas, o efeito pode ocorrer nas junções triplas. Possivelmente a T_2 da $2T_1$ foi alta o suficiente para deixar o contorno de grão e as junções triplas móveis; desta forma, o mecanismo de travamento pela junção tripla não suprimiu o crescimento dos grãos (MAZAHERI, SIMCHI, GOLESTANI-FARD; 2008).

Micrografias obtidas por MEV das microestruturas de todas as composições sinterizados por 1T, $2T_1$, e $2T_2$ estão apresentadas na Figura 5.4. Nessas micrografias, as regiões escuras são Al_2O_3 enquanto as regiões claras são ZrO_2. Observa-se também que as microestruturas se apresentam densas e com grãos poligonais. Além disso, a redução nos tamanhos de grãos é claramente observada nas sinterizações $2T_2$.

Figura 5.4 - Micrografias, das superfícies polidas e atacadas termicamente, das composições A5Z, A25Z, AZ50, Z25A e Z5A sinterizadas em 1T, $2T_1$ e $2T_2$.



Fonte: Própria autoria

Com base nos dados apresentados na Tabela 5.2 e nas micrografias da Figura 5.4, conclui-se que as condições das curvas de sinterização 2T, escolhidas para cada composição, foram eficientes no refinamento microestrutural. As condições de $2T_2$ foram mais efetivas, em grande parte, principalmente na obtenção %DT parecidas com as obtidas em 1T.

De maneira geral, obter uma microestrutura refinada com alta %DT exige combinação perfeita das temperaturas T_1 e T_2, como observado na mudança das curvas de sinterização da $2T_1$ para $2T_2$ (Tabela 5.2 e Figura 5.4). A $2T_2$ foi responsável pelo aumento da %DT do material e manteve o baixo crescimento de grãos.

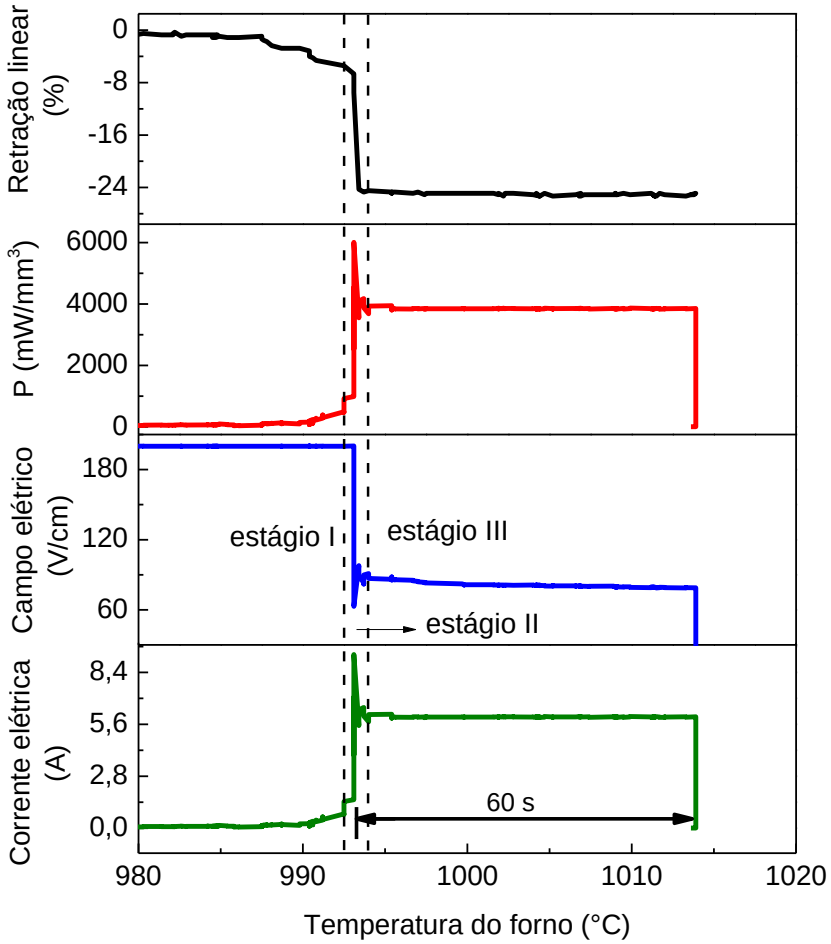
5.2 *FLASH SINTERING*

Além da sinterização convencional a técnica de sinterização por FS também foi utilizada para todas as composições estudadas e para as fases puras. O objetivo foi encontrar os parâmetros (campo elétrico e corrente elétrica) que proporcionassem alta densificação (≥ 95 %DT), além de comparação das técnicas.

Nos experimentos realizados para todas as composições estudadas, a frequencia foi mantida em 1000 Hz, em função dos resultados encontrados na literatura (BIESUZ et al, 2018; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018b). Biesuz et al. (2018) estudaram o efeito da FS na 8YSZ, com variação de campos elétricos usando AC e DC. Os autores observaram que na FS-AC, o campo elétrico e corrente elétrica aplicados numa frequência alta (> 10 Hz) favorecem um perfil de temperatura simétrico no corpo de prova, quando comparado aos valores de campo elétrico e corrente elétrica aplicados numa frequência menor (< 10 Hz) (BIESUZ et al, 2018).

Para exemplificar a FS realizada nas diferentes composições, a Figura 5.5 apresenta o comportamento das curvas de retração linear, densidade de potência (P), campo elétrico e corrente elétrica, que foram obtidas no equipamento utilizado para a ZrO_2 sob a condição de 200 V/cm e 6A.

Figura 5.5 - Curvas de retração linear, densidade de potência (P), campo elétrico e corrente elétrica em função da temperatura do forno para o corpo de prova de ZrO_2 sob a condições de 200 V/cm a 6 A. No gráfico da curva do campo elétrico está identificado os estágio da FS.



Fonte: Própria autoria

Como a FS foi realizada de forma dinâmica, o campo elétrico aplicado foi constante desde o início do aquecimento do forno. A fonte de alimentação funciona sob controle de tensão elétrica. Com o aumento da temperatura o corpo de prova gradualmente vai se tornando condutivo e a corrente elétrica começa a aumentar. Esta fase é geralmente chamada de estágio I e antecede o efeito *flash* (BIESUZ; SGLAVO, 2019; JHA et al., 2016b). O corpo de prova está em equilíbrio térmico com o forno até o momento onde a amostra começa a conduzir corrente elétrica. Este estágio é também chamado de tempo de incubação e o tempo de duração pode levar horas ou segundos (JHA et al., 2016b).

No estágio II ocorre o aumento abrupto da condutividade do corpo de prova, a duração é de poucos segundos. Devido ao aumento da corrente elétrica ocorre um pico da densidade de potência (BICHAUD et al., 2015). A densidade de potência pode

ser calculada pelo produto do campo elétrico e densidade da corrente elétrica (KOK et al., 2017). Dependendo da intensidade do pico da densidade de potência, pode gerar danos no corpo de prova (BICHAUD et al., 2015). A retração linear ocorre rapidamente e de forma simultânea ao aumento da corrente elétrica, a redução do campo elétrico e o pico de densidade de potência. O regime atuante é mudado para controle de corrente e nesta etapa é que ocorre o evento *flash* (JHA et al., 2016b; BICHAUD et al., 2015).

No estágio III, está sob regime de controle de corrente, o corpo de prova continua conduzindo corrente elétrica. A densidade de potência permanece praticamente estável, ocorre o crescimento dos grãos e o corpo de prova ainda pode ter uma pequena retração (NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014a, JHA et al., 2016b).

A Tabela 5.4 apresenta as condições de campo elétrico e corrente elétrica, utilizadas para as composições estudadas. Essas condições foram modificadas conforme a composição e os resultados obtidos no decorrer do trabalho.

Tabela 5.4 - Valores de campo elétrico e corrente elétrica utilizados para todas as composições na sinterização FS.

Composição	Campo elétrico (V/cm)	Corrente elétrica (A)
ZrO_2	200	6
	150	
	100	5
		6
Z5A	150	6
		5
	100	6
		5
	90	6
		5
Z25A	200	2
		3
	300	2
		3
AZ50	300	1
		1,5
	350	1
		1,5
A25Z	500	0,3
		0,5
	750	0,3
		0,5
A5Z	750	0,2
		0,3
	1000	0,2
Al_2O_3	750	0,3
	1000	0,2

Fonte: Própria autoria

Para a ZrO_2 a definição dos parâmetros (campo elétrico e corrente elétrica) foram baseadas no trabalho de Salem (2017) que estudou a FS-AC em ZrO_2, ZrO_2 /5 %vol Al_2O_3 e ZrO_2 /15 %vol Al_2O_3. Os parâmetros utilizados, para a ZrO_2 pura, foram campo elétrico de 200 e 150 V/cm e corrente elétrica de 3 A, para ambos os campos elétricos. Os valores de %DT obtidos pelo autor foram de 90,9 e 94,5 % respectivos àqueles campos elétricos. Com o intuito de aumentar a %DT, neste trabalho a corrente elétrica foi aumentada para 5 e 6 A para a ZrO_2. Para as demais composições foi realizado o ajuste dos parâmetros conforme aumentava a fase resistiva (Al_2O_3).

Para a Z5A, optou-se em utilizar, como parâmetro, a melhor condição da ZrO_2 (100 V/cm – 5 A), e mais duas variações de campo elétrico (150 e 90 V/cm), para observar o comportamento do material com a variação do campo elétrico. A corrente elétrica foi mantida em 5 e 6 A.

Para a Z25A, utilizou-se campos elétricos de 200 e 300 V/cm. Devido a maior quantidade de fase resistiva (Al_2O_3), optou-se em reduzir o valor da corrente elétrica para 2 e 3 A. Esses parâmetros foram baseados no trabalho de Bichaud et al. (2015) que estudaram a FS do compósito de ZrO_2 com 20 %vol de Al_2O_3, com sinterização isotérmica e campo elétrico de 100 e 200 V/cm. Os autores observaram que com um campo elétrico de 200 V/cm, o tempo de incubação foi praticamente 0 s a 1100 °C.

Na composição AZ50 utilizou-se campo elétrico de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A. A literatura apresenta a tendência de reduzir a corrente elétrica conforme aumenta a fase resistiva (Al_2O_3), para evitar danos físicos, e aumentar o campo elétrico (BIESUZ, SGLAVO; 2016; NAIK, SGLAVO, RAJ; 2104a; COLOGNA, FRANCIS, RAJ; 2011).

Para a A25Z, adotou-se os campos elétricos de 500 e 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A. Esses parâmetros foram baseados no trabalho de Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016). Os autores utilizaram uma composição com 75 %vol de Al_2O_3 na ZrO_2, e esta apresentou o evento *flash* com campo elétrico DC de 500 V/cm e 750 V/cm numa temperatura de 1046 °C e 920 °C, respectivamente.

Com base nas respostas aos parâmetros campo elétrico/corrente elétrica nas composições ZrO_2, Z5A, Z25A, AZ50 e A25Z, sugere-se que para a A5Z e a Al_2O_3, o valor do campo elétrico deve ser alto (> 750 V/cm), enquanto que para a corrente elétrica, o valor deve ser baixo (< 0,5 A).

Biesuz e Sglavo (2016) avaliaram o comportamento da α - Al_2O_3 (CT 3000, sem dopagem, fornecedor Almatis) com aplicação de campo elétrico de 250 a 1500

V/cm. Neste trabalho, a Al_2O_3 apresentou o evento *flash* com campo elétrico de 1000 a 1500 V/cm.

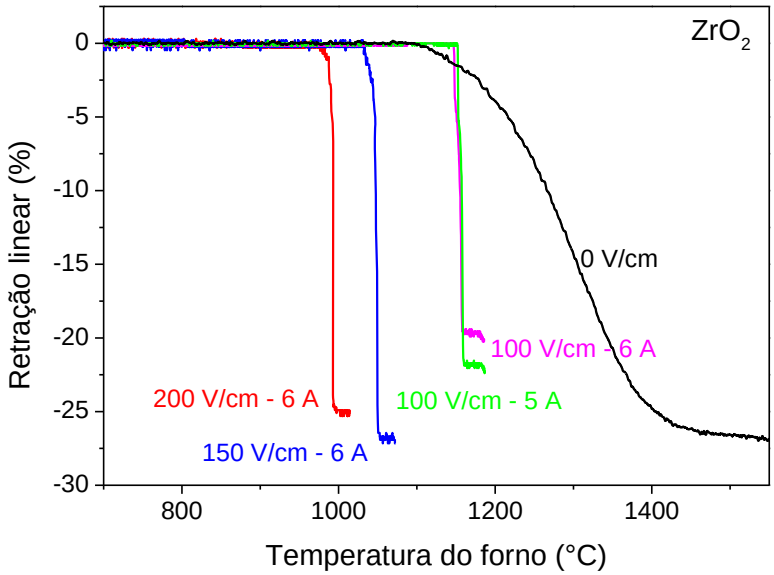
Diante disto, o objetivo seria utilizar campos elétricos acima de 1000 V/cm para a Al_2O_3 e A5Z. No entanto, há limitação de tensão da fonte utilizada no equipamento. Como a altura dos corpos de prova foi padronizada em 4 mm, a tensão máxima alcançada é de 300 V, isto é campo elétrico de 750 V/cm. Para alcançar um campo de 1000 V/cm, a altura foi modificada para 3 mm; sendo essa a redução máxima para não ocorrer interação entre os eletrodos. Desta forma, adotou-se, tanto para a Al_2O_3 quanto para a A5Z, campo elétrico de 750V/cm com corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A (para 4mm de altura) e campo elétrico de 1000 V/cm com corrente elétrica de 0,2 A (para 3mm de altura). A temperatura foi elevada junto com o campo elétrico, como nas outras composições. No entanto, devido a dificuldade de ocorrer o evento *flash* na Al_2O_3 e A5Z, estabeleceu uma temperatura limite de 1500 °C e tempo de permanência de 30 min nesta temperatura.

Nas próximas seções serão apresentados, separadamente, os resultados da sinterização FS para as diferentes composições estudadas.

5.2.1 ZrO_2

A Figura 5.6 mostra os resultados da retração linear dos corpos de prova de ZrO_2 submetidos a FS, variando o campo elétrico de 200, 150 e 100 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da ZrO_2, que foi realizada no forno de sinterização FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.6 - Retração linear dos corpos de prova de ZrO_2 submetidos a FS, com campos elétricos de 200 a 100 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

A partir das curvas de retração linear apresentadas na Figura 5.6, observa-se que todas as condições usadas, apresentaram o evento *flash*. Além disso, o evento *flash* ocorreu em menor temperatura em relação à curva de retração linear de 0 V/cm ao final da retração. Essas condições apresentaram retração linear na faixa de 19,6 a 26,8 % em relação à forma inicial. A Tabela 5.5 apresenta os valores de %DT e os valores de pico da densidade de potência para as condições usadas para a ZrO_2.

Tabela 5.5 - %DT e pico da densidade de potência (P) para a ZrO_2 sinterizada nas condições de campo elétrico de 200 a 100 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A.

Condição	% DT	P (mW/mm^3)
200 V/cm – 6 A	90,31 ± 0,17[a]	5927,6
150 V/cm – 6 A	86,38 ± 0,15[b]	4056,3
100 V/cm – 6 A	94,71 ± 0,20[c]	1945,3
100 V/cm – 5 A	96,23 ± 0,51[d]	1620,5

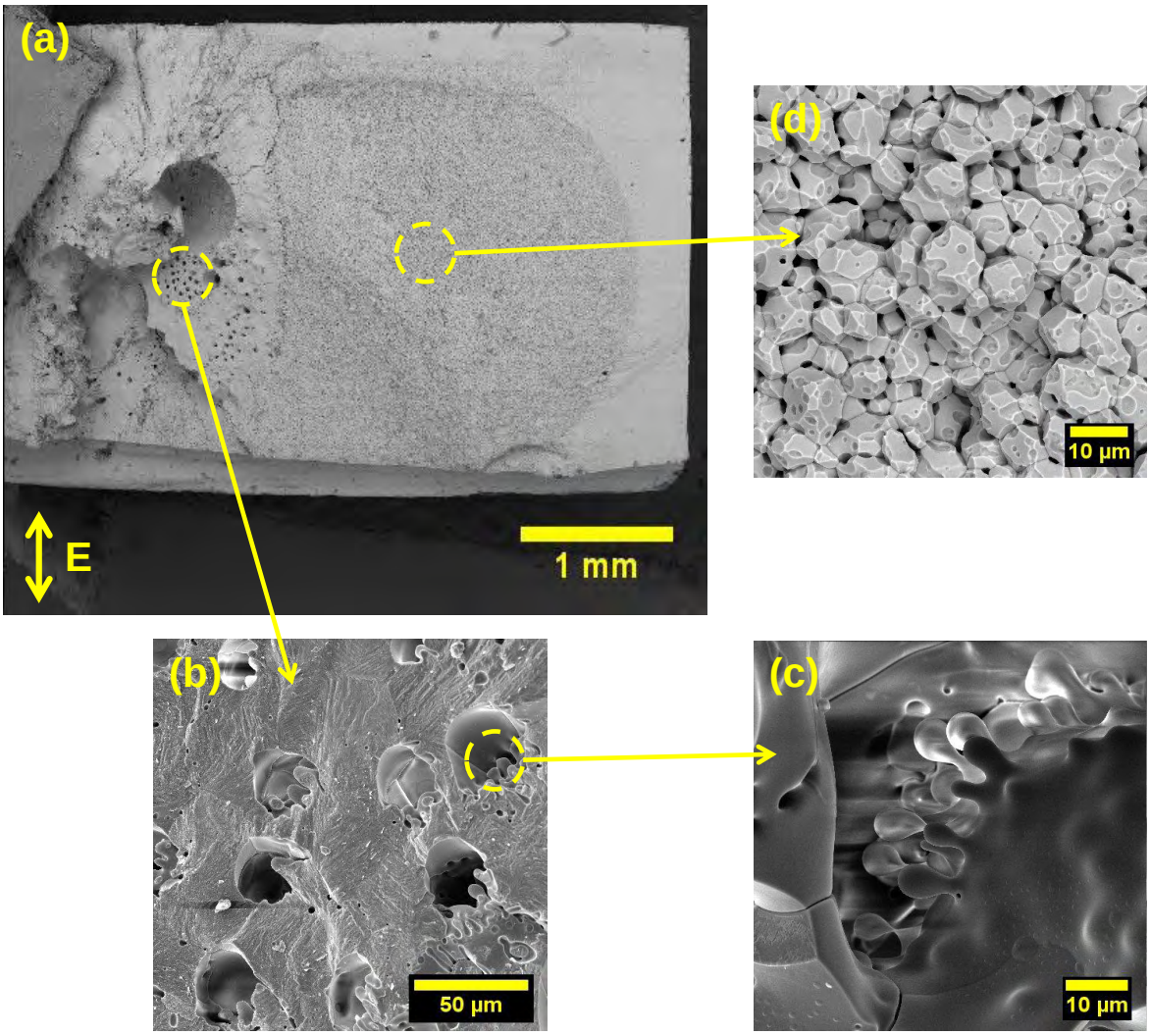
Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Geralmente, a retração linear está diretamente relacionada com %DT (RAHAMAN, 2007); no entanto, a maior retração linear nem sempre fornece a maior

%DT, como observado na Figura 5.6 e Tabela 5.5. Esse fato pode relacionar-se com possíveis regiões de fusão devido à localização da corrente elétrica, e esta pode intercorrer em qualquer região do corpo de prova sinterizado (DOWNS, KETHARAM, VAIDHYANATHAN, 2016). A região de fusão pode proporcionar maior retração linear, mas não aumento de %DT. Isso pode ser observado na condição de 150 V/cm – 6 A que apresentou regiões densas e regiões de fusão. A Figura 5.7 apresenta as microestruturas do corpo de prova da ZrO_2 sinterizada nessa condição e detalhes da região danificada e da região central.

Figura 5.7 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de ZrO_2 sinterizado a 150 V/cm – 6 A. As micrografias mostram detalhes da região densa (região central) e do dano físico no corpo de prova, onde: (a) superfície fraturada, (b) detalhe com maior aumento da região porosa, (c) detalhe com maior aumento de um dos orifícios com fusão, (d) região com maior aumento da região densa.



Fonte: Própria autoria

Na superfície de fratura apresentada na Figura 5.7 (a), observa-se o dano físico (região fundida – lado esquerdo da micrografia), ocorrido na direção do campo elétrico aplicado (indicado no canto esquerdo da micrografia). Além disso, orifícios de diâmetros variados também podem ser observados. Segundo Yoshida et al. (2016b), essa forma arredondada dos orifícios pode ser atribuída à evaporação de algum componente relacionado ao superaquecimento localizado (YOSHIDA et al., 2016b).

As micrografias da Figura 5.7 (b) e (c) mostraram detalhes da microestrutura na região danificada. A superfície da fratura do corpo de prova apresentou-se porosa, Figura 5.7(b), com traços de fusão. No detalhe da microestrutura, indicada na Figura 5.7(c), mostra detalhes de um dos orifícios, com parte do material em formato de gota, confirmando a fusão. A micrografia da Figura 5.7(d) mostra uma aproximação da região mais densa do corpo de prova.

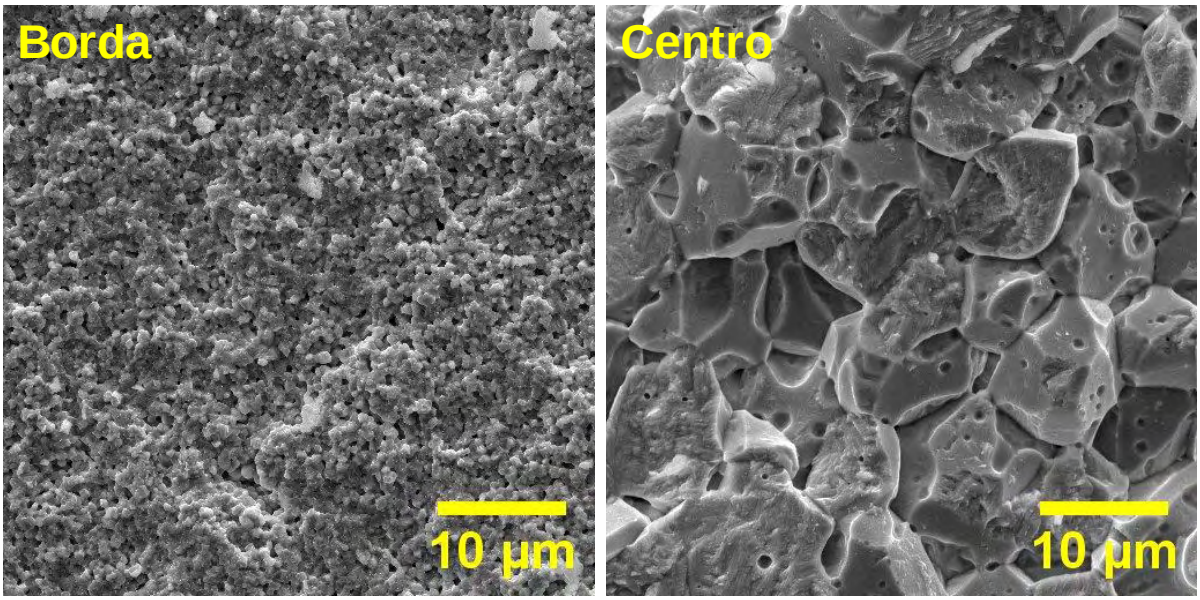
Outros trabalhos também observaram regiões com fusão na microestrutura. Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016), estudaram a FS em ZrO_2 pura e com inclusões de Al_2O_3 (10, 20, 70 e 75 %p). Os autores interromperam o experimento antes e/ou no início do evento *flash*, e observaram que a localização da corrente elétrica não é afetada pela relação entre o campo elétrico aplicado e temperatura do início do evento *flash*.

Em seu estudo, Carvalho (2018) entende que a região dos contorno de grãos apresenta um efeito capacitivo, carregando e descarregando conforme a corrente elétrica alternada atravessa a amostra. Os íons presentes nestas regiões movimentam-se acompanhando a alternância da corrente elétrica, se esta é muito alta, o movimento das cargas gera um efeito Joule muito forte, podendo chegar a uma rápida fusão.

Para Trombin e Raj (2014), condições severas, tanto de campo elétrico quanto de corrente elétrica, podem favorecer caminhos preferenciais para a corrente elétrica, podendo ocorrer a fusão. Além disso, qualquer heterogeneidade no corpo de prova a verde (gradiente de densidade, distribuição de segunda fase, entre outras) e o contato corpo de prova / eletrodo pode desencadear a formação de localização de corrente elétrica (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

As demais condições não apresentaram fusão, no entanto as microestruturas mostraram-se heterogêneas. A Figura 5.8 apresenta micrografias da região da borda e da região do centro do corpo de prova ZrO_2 sinterizado sob a condição de 100 V/cm - 5 A.

Figura 5.8 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova ZrO_2, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 100 V/cm - 5 A.



Fonte: Própria autoria

As demais condições estudadas estão semelhantes às micrografias da Figura 5.8. A região central é mais densa do que a borda do corpo de prova. Esse comportamento pode ser explicado em função do gradiente de temperatura, pois a perda de calor nas extremidades acontece de forma muito rápida em relação ao centro do corpo de prova (DOWNS, KETHARAM, VAIDHYANATHAN; 2016; DU et al., 2016). A medida de tamanho de grão foi realizada na região central do corpo de prova de todas as composições.

Desta forma, dentre as condições estudadas nesta conjuntura, a condição de 100 V/cm – 5 A mostrou-se a melhor condição para a ZrO_2, sendo então comparada com a sinterização em 1T. A Tabela 5.6 apresenta os valores de %DT e tamanho de grão do corpo de prova ZrO_2 sinterizado por FS e 1T.

Tabela 5.6 - %DT e tamanho médio de grão o corpo de prova de ZrO_2 sinterizado em FS (100 V/cm – 5 A) e 1T (1550 °C/2 h).

Condição de sinterização	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (μm)
1T	97,33 ± 0,29[a]	0,63 ± 0,25[c]
FS	96,23 ± 0,51[b]	11,12 ± 3,58[d]

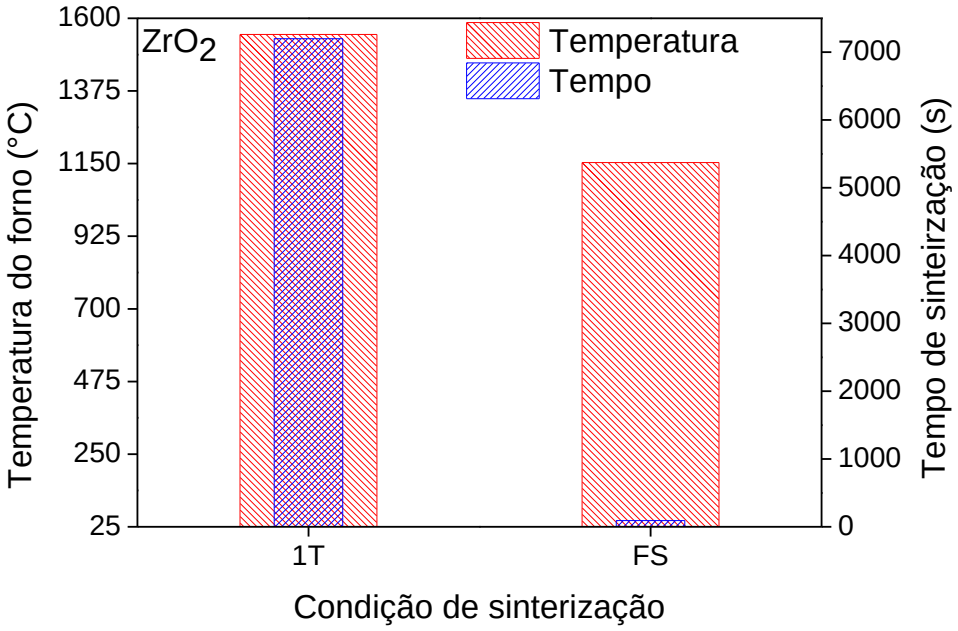
Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

A condição da FS não alcançou a %DT da 1T, observado pelo teste estatístico *Tukey*; além disso, o tamanho de grão foi muito maior na FS. Segundo a literatura, a interação do campo elétrico com as cargas espaciais e a concentração de vacâncias podem reduzir ou aumentar tanto a difusão por contorno de grão quanto à mobilidade do contorno de grão (CHAIM et al.,2018, JEONG; HAN; KIM, 2000; CONRAD, YANG; 2011; DU et al.; 2016). Carvalho, Muccillo e Muccillo (2018a), estudaram a ZrO_2 sob FS-AC, com 1000Hz, e compararam com 1T a 1400 °C, e obtiveram os mesmos valores de %DT nas duas condições que os autores estudaram. Eles observaram também que o tamanho de grão foi maior nos corpos de prova da FS. Du et al. (2016) estudaram a FS-AC em 8YSZ, 50 V/cm de campo elétrico, 6 A de corrente elétrica e 50 Hz de frequência. A %DT máxima alcançada foi de 95,5 %DT e tamanho de grão superior ao da convencional em 1T (1500 °C).

Porém, devido ao fato do tamanho de grão do corpo de prova FS ser aproximadamente 18 vezes maior em relação a 1T, é um indicativo que a temperatura excedeu 1550 °C devido ao aquecimento Joule (MUCCILLO, CARVALHO, MUCCILLO; 2018; DU et al., 2016). No entanto, essa condição não apresentou nenhum dano físico e vale destacar que somente o corpo de prova excede a temperatura do forno, não havendo custo energético adicional para aquecer o forno (TOOD, 2017). Além disso, a permanência do corpo de prova a alta temperatura foi extremamente reduzida em relação a 1T. A Figura 5.9 apresenta a relação da temperatura do forno e tempo de sinterização na FS e 1T. O tempo considerado no gráfico para a 1T foi de 2 h a 1550°C. Enquanto que para a FS, considerou-se o tempo inicial da retração até a interrupção da corrente elétrica, que foi de 60 s após o início do *flash*, e temperatura do forno de 1153 °C.

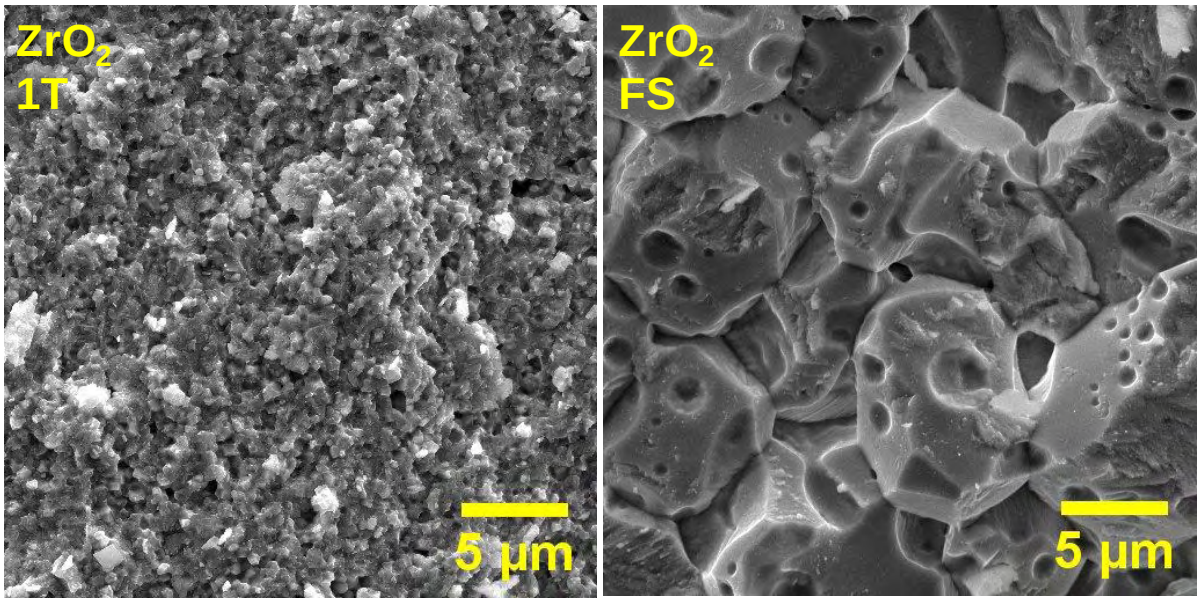
Figura 5.9 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da ZrO_2 das condições de FS e 1T.



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.10 apresenta as micrografias da superfície de fratura dos corpos de prova da ZrO_2 sinterizados por FS e 1T.

Figura 5.10 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de ZrO_2 sinterizados em 1T (1550 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A).

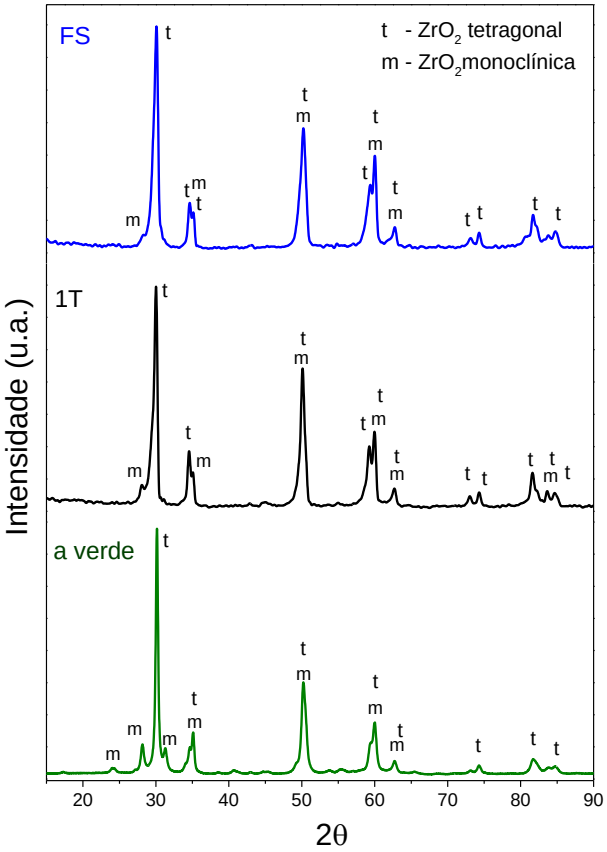


Fonte: Própria autoria

Observa-se nas micrografias a diferença de tamanho de grão entre as duas condições de sinterização. Fratura intergranular e transgranular é observada nas duas condições. A porosidade na FS é muito evidente, isso também foi observado em outros trabalhos (SALEM, 2017; STEIL et al, 2013; DONG; CHEN, 2018). Para Dong e Chen (2018), esses poros são resultados da cavitação no contorno de grão, causando também uma fraca coesão entre os grãos. Os autores observaram que a cavitação está relacionada com o grande aumento de tamanho de grão. Além disso, os autores propõem que a cavitação é resultado das reações internas entre defeitos, isto é, um acúmulo de vacâncias de oxigênio e um rearranjo de cátions, que estavam localizados na rede, para a superfície cavitada (DONG; CHEN, 2018).

A Figura 5.11 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova sinterizados em 1T e FS, bem como do corpo de prova ainda a verde. Observam-se nos difratogramas as fases monoclínica e tetragonal presentes na ZrO_2, não observando mudanças significativas de fases nas diferentes condições de sinterização.

Figura 5.11 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de ZrO_2 a verde e sinterizados em 1T e FS (100 V/cm – 5 A).

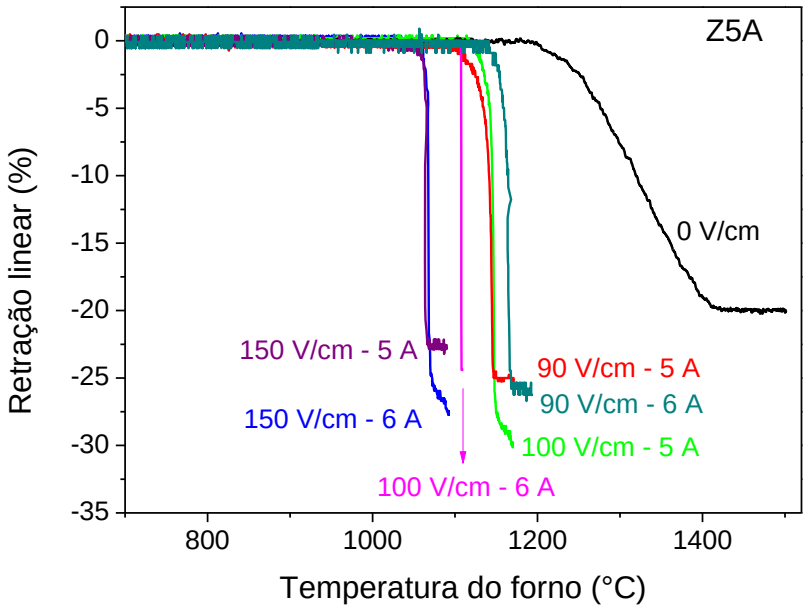


Fonte: Própria autoria

5.2.2 Composição Z5A

A Figura 5.12 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de Z5A submetidos à FS, variando o campo elétrico de 150 a 90 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da Z5A, que foi realizada no forno de sinterização FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.12 - Retração linear dos corpos de prova de Z5A submetidos a FS, com campos elétricos de 150 a 90 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

Todas as condições utilizadas para a composição Z5A apresentaram o evento *flash*, com menor temperatura de forno e maior retração linear em relação a 0 V/cm (Figura 5.12). A retração linear das condições de FS utilizadas variou de 22,7 a 30 %.

Geralmente, a temperatura inicial do evento *flash* depende da aplicação do campo elétrico, ou seja, quanto maior o valor de campo elétrico, menor a temperatura de sinterização (CHAIM et al., 2018; COLOGNA, RASHKOVA, RAJ; 2010). Como o experimento foi realizado de forma dinâmica, ocorreu uma variação de aproximadamente 50 °C para o mesmo campo elétrico. A Tabela 5.7 apresenta os valores de %DT e os valores de pico da densidade de potência para as condições utilizadas.

Tabela 5.7 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a Z5A sinterizada nas condições de campo elétrico de 150 a 90 V/cm e corrente elétrica de 5 e 6 A.

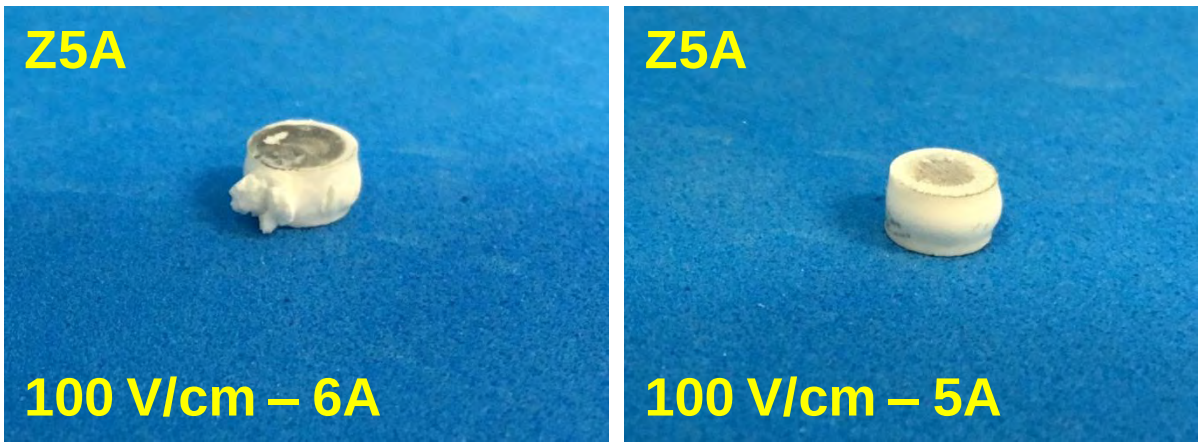
Condição	% DT*	P (mW/mm^3)
150 V/cm – 6 A	80,13 ± 0,39[a]	2911,0
150 V/cm – 5 A	70,20 ± 0,56[b]	2677,9
100 V/cm – 6 A	78,09 ± 0,87[a]	1937,2
100 V/cm – 5 A	90,86 ± 0,11[c]	1757,4
90 V/cm – 6 A	85,88 ± 0,32[d]	1880,2
90 V/cm – 5 A	84,60 ± 0,50[d]	1483,6

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Com relação à %DT, os valores finais frequentemente dependem da corrente elétrica que percorre os corpos de prova, sendo que, quanto maior a corrente elétrica, maior a %DT (DOWNS, SGLAVO; 2013; FRANCIS, RAJ; 2013). Esse comportamento foi observado no campo elétrico de 150 V/cm e 90 V/cm, no entanto, para o campo elétrico de 100 V/cm o comportamento foi diferente. A Figura 5.13 mostra os corpos de prova após FS das condições 100 V/cm-6 A e da 100 V/cm-5 A.

Figura 5.13 - Corpos de prova após FS das condições 100 V/cm-6 A e da 100 V/cm-5 A.



Fonte: Própria autoria

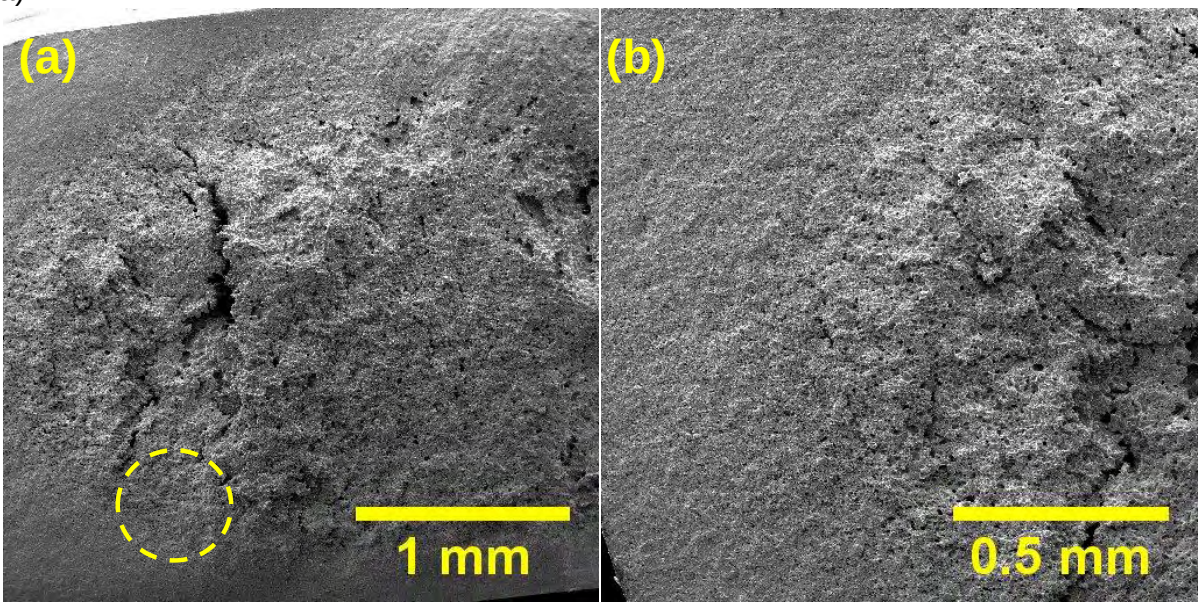
A condição de 100 V/cm–6 A apresentou, macroscopicamente, dano físico no corpo de prova, possivelmente relacionado com a região de fusão, o que afetou a %DT. A condição de 100 V/cm–5 A não apresentou esse dano e consequentemente teve a maior %DT. As condições utilizando campo elétrico de 150 V/cm também

apresentaram danos físicos similares a da condição 100 V/cm–6 A, conforme Figura 5.13. Para o campo de 90 V/cm não ocorreu diferença na %DT devido ao aumento da corrente, não apresentando nenhum dano físico. Desta forma, para as condições estudadas na composição Z5A, o aumento, ou redução, do campo elétrico em relação a 100 V/cm não foram benéficos.

Para as mesmas condições que foram usadas tanto para a ZrO_2 quanto para a Z5A, as temperaturas que ocorreram o evento *flash* ficaram bem próximas. Isso condiz com o trabalho de Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016) onde verificaram que o comportamento *flash* permanece igual a ZrO_2, quando o compósito contém porcentagem abaixo de 10 %p de Al_2O_3.

No entanto, a %DT da Z5A foi menor em relação a ZrO_2, possivelmente a segunda fase (Al_2O_3), não estando dispersa homogeneamente, afetou a %DT. Além disso, somente para essa composição (Z5A), o corpo de prova apresentou o efeito *skin*. Esse efeito ocorre quando a corrente elétrica percorre, pela extremidade do corpo de prova, mais intensamente que em relação ao centro (POPOVIC, POPOVIC; 2000). Consequentemente o efeito Joule é mais efetivo na extremidade que no centro (CARVALHO, MUCCILLO, MUCCILLO; 2018a). Se a frequência é alta esse efeito aumenta, limitando a corrente elétrica a uma camada fina na superfície do corpo de prova (POPOVIC, POPOVIC; 2000). Na Figura 5.13 observa-se esse efeito onde os corpos de prova apresentam ligeiramente maior retração nas bordas em relação ao centro, todas as condições utilizadas na Z5A apresentaram esse comportamento. Devido a isso, o centro do corpo de prova da Z5A apresentou pouca densificação em relação a extremidade. A Figura 5.14 mostra a superfície a fratura da condição 90 V/cm – 5 A para exemplificar o ocorrido. Nesta composição, a contagem de tamanho de grão foi realizada na borda, diferente das demais composições. Na superfície de fratura, Figura 5.14(a) observa-se a região central porosa com rachaduras, estas possivelmente ocorreu devido a diferença de taxa de densificação entre o centro e a borda. Na Figura 5.14(b) um maior aumento da região demarcada na Figura 5.14(a), onde observa-se a interface da região porosa com a região densa (borda).

Figura 5.14 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de Z5A sinterizado a 90 V/cm – 5 A, sendo (a) destaque da região central e (b) ampliação da região marcada na micrografia (a).



Fonte: Própria autoria

Desta forma, entre as condições estudadas, a condição 100 V/cm – 5 A foi considerada a mais adequada para a Z5A e foi comparado com a sinterização 1T e $2T_2$ da mesma composição. A Tabela 5.8 apresenta os valores de %DT e tamanho de grão da ZrO_2 e da Al_2O_3, do corpo de prova Z5A sinterizado por FS, 1T e $2T_2$.

Tabela 5.8 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova Z5A sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A).

Condição	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (μm)	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (μm)
1T	95,63 ± 0,89[a]	0,53 ± 0,24[c]	0,89 ± 0,68[d]
$2T_2$	95,26 ± 0,52[a]	0,26 ±0,12[e]	0,31 ± 0,36[e]
FS	90,86 ± 0,11[b]	0,57 ± 0,19[c]	0,87 ± 0,28[d]

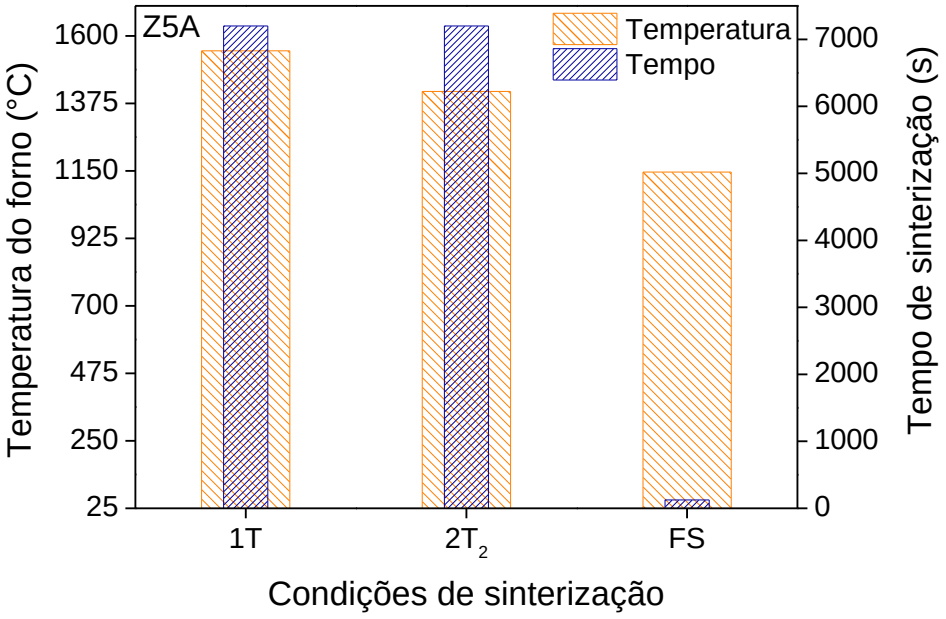
Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

O corpo de prova Z5A sinterizado por FS apresentou %DT aproximadamente 5 % menor em relação a outras duas condições. No entanto, o tamanho médio de grão foi equivalente ao sinterizado em 1T. Em relação ao refinamento da microestrutura, a

condição $2T_2$ foi o que promoveu a melhor redução. Porém, levando em consideração a temperatura do forno e o tempo de permanência durante a sinterização, a FS tem grandes benefícios energéticos em relação a 1T e $2T_2$. A Figura 5.15 apresenta a relação da temperatura do forno e tempo de sinterização na FS, 1T e$2T_2$. O tempo considerado no gráfico para a 1T foi de 2 h a 1550°C, para $2T_2$ foi de 2 h a 1415 °C. Enquanto que para a FS, considerou-se o tempo inicial da retração até a interrupção da corrente elétrica, que foi de 60 s após o início do flash, e temperatura do forno de 1146 °C.

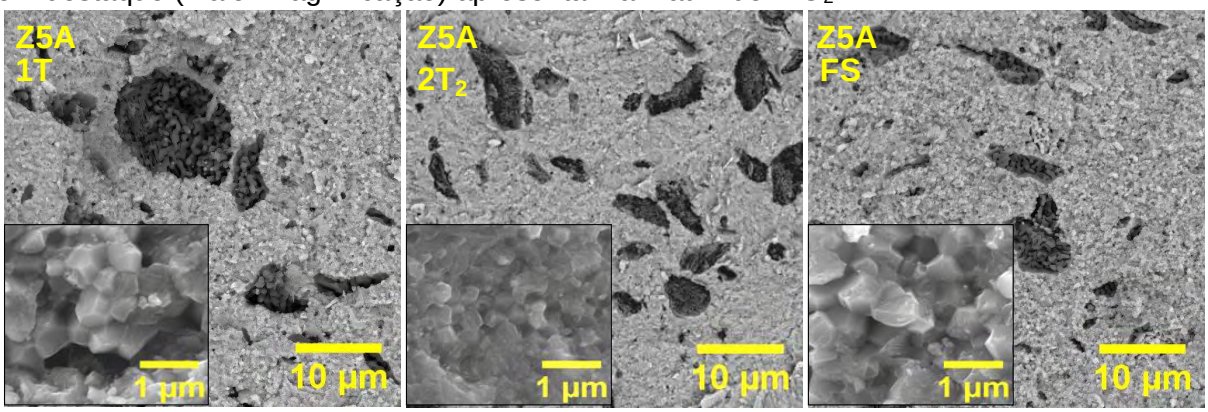
Figura 5.15 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da Z5A das condições de FS, 1T e $2T_2$.



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.16 apresenta as micrografias da superfície a fratura do corpo de prova da Z5A sinterizado por FS, 1T e $2T_2$. As regiões escuras são a Al_2O_3 e as regiões claras são a ZrO_2. Aumentos diferentes em cada micrografia são apresentados para melhor visualização dos aglomerados de Al_2O_3.

Figura 5.16 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Z5A sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (100 V/cm – 5 A). As micrografias em destaque (maior magnificação) apresentam a matriz de ZrO_2.

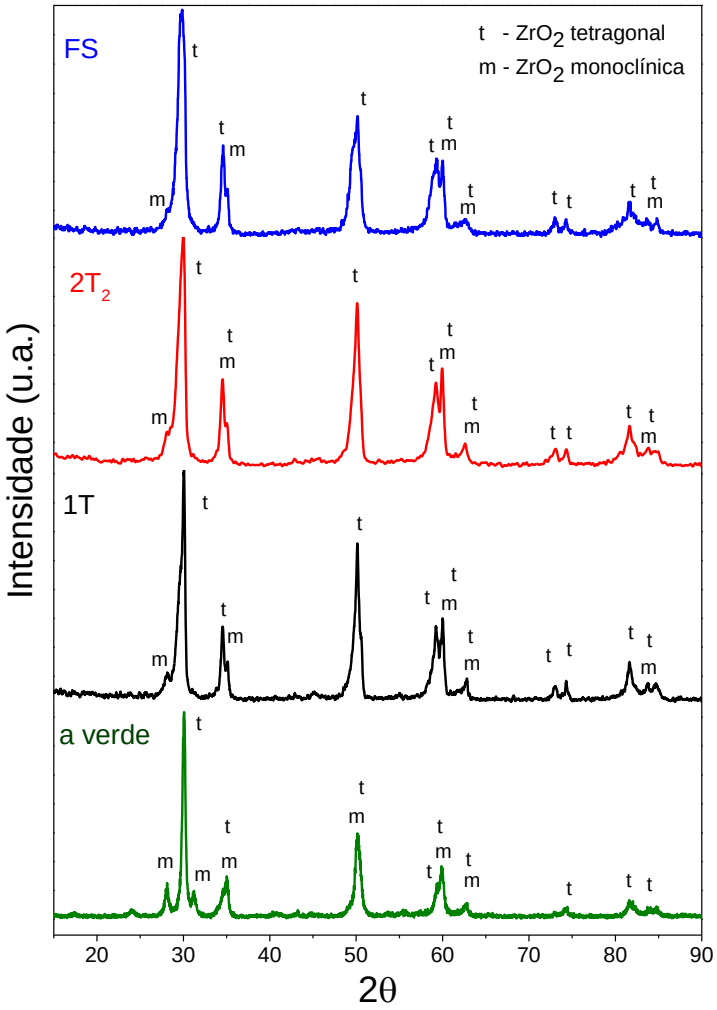


Fonte: Própria autoria

As micrografias apresentadas na Figura 5.16 mostram aglomerados da fase Al_2O_3 em todas as condições (regiões escuras). Devido a esses aglomerados, ocorreu a dificuldade de densificação nessas áreas. Observando as micrografias numa menor magnificação não se percebe grande diferenças. As micrografias, apresentadas em destaque na Figura 5.16 (maior magnificação), mostra a matriz de ZrO_2. Pela matriz consegue-se observar redução de tamanho de grão usando $2T_2$. Para todas as condições de sinterização, ocorreu fratura intergranular e, quase que predominantemente, transgranular.

A Figura 5.17 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS, bem como do corpo de prova Z5A ainda a verde. Entre as 3 condições de sinterizações não há mudança estrutural do material. Os DRX não apresentam picos da fase Al_2O_3, possivelmente devido à pequena quantidade adicionada na matriz.

Figura 5.17 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Z5A sinterizados em 1T, $2T_2$ (1515 °C/5min – 1485 °C/2h) e FS (100 V/cm – 5 A) e do corpo de prova a verde.

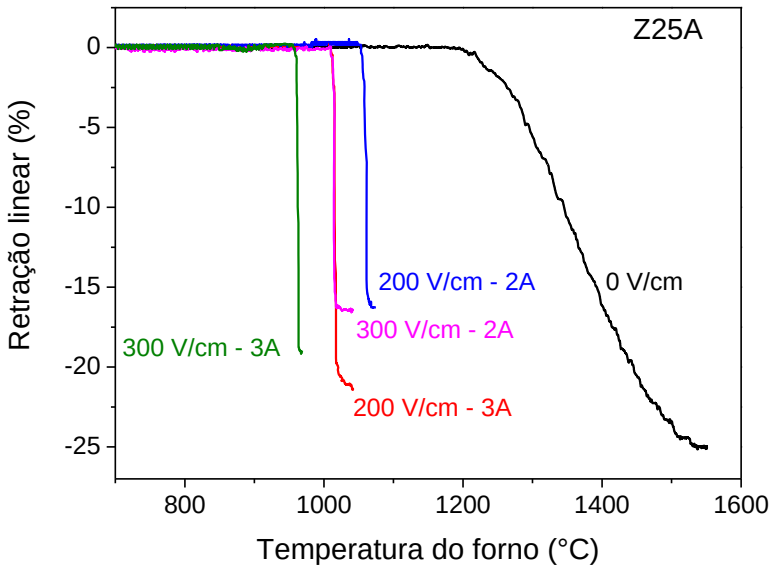


Fonte: Própria autoria

5.2.3 Composição Z25A

A Figura 5.18 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de Z25A submetidos a FS, utilizando campo elétrico de 200 e 300 V/cm e corrente elétrica de 2 e 3 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear realizada no forno de sinterizaçao FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.18 - Retração linear dos corpos de prova de Z25A submetidos a FS, com campos elétricos de 200 e 300 V/cm e corrente elétrica de 2 e 3 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

A partir das curvas de retração linear do corpo de prova da Z25A apresentadas na Figura 5.18, observa-se que todas as condições usadas apresentaram o evento *flash*. Além disso, o evento ocorreu em menor temperatura em relação a curva de retração linear de 0 V/cm. Essas condições apresentaram retração linear na faixa de 16,3 a 21,4 %; porém, esses valores não foram superiores aos da sinterização sem aplicação de campo elétrico. A Tabela 5.9 apresenta os valores de %DT e os valores de pico da densidade de potência para as condições usadas para a Z25A.

Tabela 5.9 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a Z25A sinterizada nas condições de campo elétrico de 200 e 300 V/cm e corrente elétrica de 2 e 3 A.

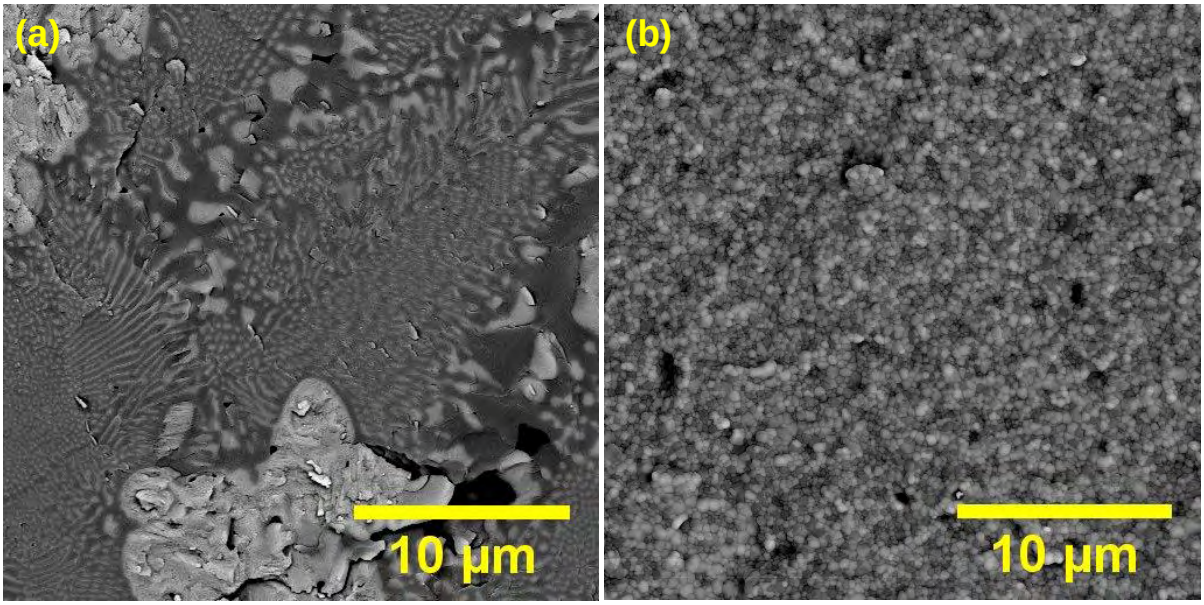
Condição	% DT*	P (mW/mm^3)
200 V/cm – 2 A	90,72 ± 0,35^a	1853,2
200 V/cm – 3 A	95,54 ± 0,25^b	2336,3
300 V/cm – 2 A	82,02 ± 0,03^c	4333,5
300 V/cm – 3 A	88,02 ± 0,23^d	5699,4

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Embora o campo elétrico influencie no pico de densidade de potência, os maiores valores de %DT foram obtidos para o campo elétrico de 200 V/cm. Com exceção da condição 200 V/cm – 3 A, as demais condições apresentaram regiões densas e regiões de fusão nas microestruturas dos corpos de prova da Z25A. A Figura 5.19 mostra a superfície de fratura da condição 300 V/cm-2 A para exemplificar a região fundida e a densa.

Figura 5.19 - Micrografias da superfície de fratura da composição Z25A sob a condição de 300 V/cm – 2 A, sendo: (a) região fundida e (b) região densa.



Fonte: Própria autoria

Observa-se na Figura 5.19(a) estrutura lamelares da composição Z25A que ocorreu em parte do corpo de prova; por outro lado, a Figura 5.19(b) apresenta a região densa. Na maior parte das condições estudadas, o comportamento foi semelhante ao apresentado na Figura 5.19. Isso indica que em alguns pontos a temperatura da amostra alcançou a temperatura de fusão da ZrO_2/Al_2O_3 (aproximadamente 1860 °C) (TARASI et al, 2011)

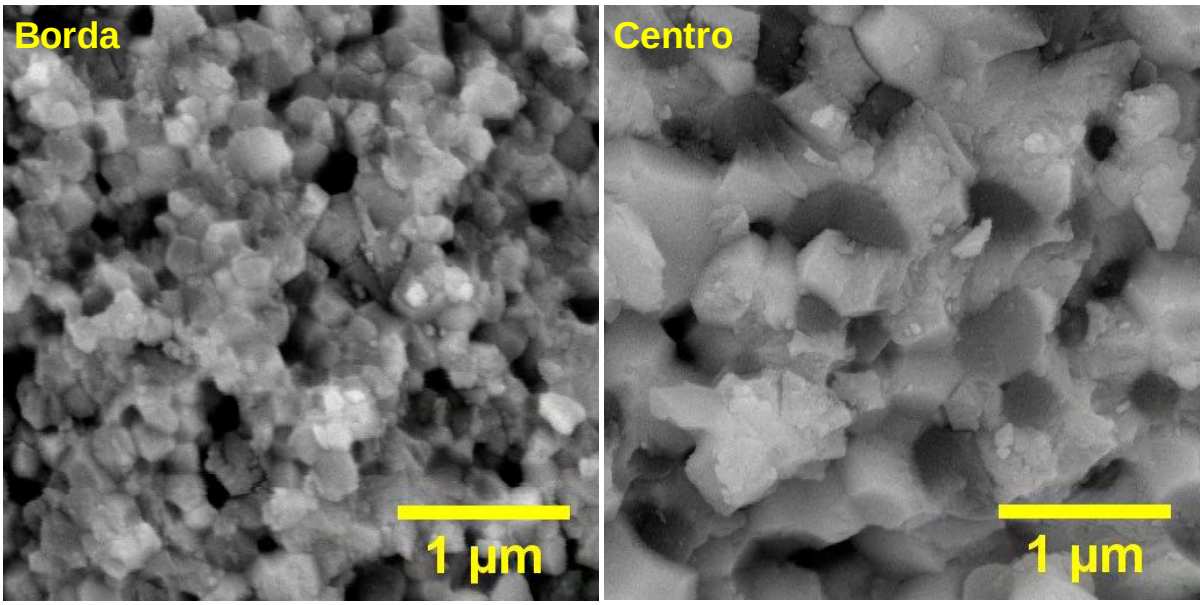
Outros trabalhos também observaram regiões com fusão nas microestruturas de cerâmicas de: ZrO_2 com 8 %mol Y_2O_3 (STEIL et al., 2013); $BaTiO_3$ (YOSHIDA et al., 2016b), e em nanocompósitos de ZrO_2 / Al_2O_3 com variações de porcentagem em peso dos constituintes (90, 80, 30, e 25 %p de ZrO_2) (DOWNS, KETHARAM, VAIDHYANATHAN, 2016).

Como discutido anteriormente, condições severas podem favorecer caminhos preferenciais de corrente elétrica (TROMBIN, RAJ; 2014). Isto explicaria os danos encontrados nas condições onde se utilizou 300 V/cm, devido ao alto pico de densidade de potência. Porém, não explica a condição de 200 V/cm – 2 A, a qual apresentou o menor pico de densidade de potência da composição Z25A.

A geometria do corpo de prova e a dos eletrodos favorece a uniformidade na aplicação do campo elétrico / corrente elétrica (QIN et al., 2016). Destaca-se que nenhuma pasta condutora foi utilizada para melhorar esse contato. Então, possivelmente uma alteração na resistência de contato ocorreu, provavelmente devido a algum deslocamento dos eletrodos ocasionada pela rápida retração (QIN et al., 2016). A resistência de contato favorece caminhos preferencias para a corrente elétrica, resultando na fusão encontrada (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

A condição 200 V/cm – 3 A não apresentou região com fusão; no entanto, a microestrutura mostrou-se heterogênea. A Figura 5.20 apresenta micrografias da região da borda e da região do centro do corpo de prova Z25A sinterizado sob a condição de 200 V/cm – 3 A.

Figura 5.20 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova Z25A, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 200 V/cm - 3 A.



Fonte: Própria autoria

Essa hetereogeneidade na microstrutura já foi explicada na seção 5.2.1. Assim, a condição 200 V/cm – 3 A apresentou a maior %DT entre as condições estudadas e

foi considerada a mais adequada para a composição Z25A. Os resultados da %DT e tamanho médio de grão da ZrO_2 e da Al_2O_3 foram comparados com a sinterização 1T e $2T_2$ e são apresentados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 -%DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova Z25A sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (200 V/cm – 3 A).

Condição	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (μm)	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (μm)
1T	97,82 ± 0,55[a]	0,46 ± 0,17[c]	0,43 ± 0,20[d]
$2T_2$	97,63 ± 0,38[a]	0,25 ± 0,10[e]	0,24 ± 0,10[e]
FS	95,54 ± 0,25[b]	0,54 ± 0,17[f]	0,43 ± 0,16[cd]

Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste Tukey com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

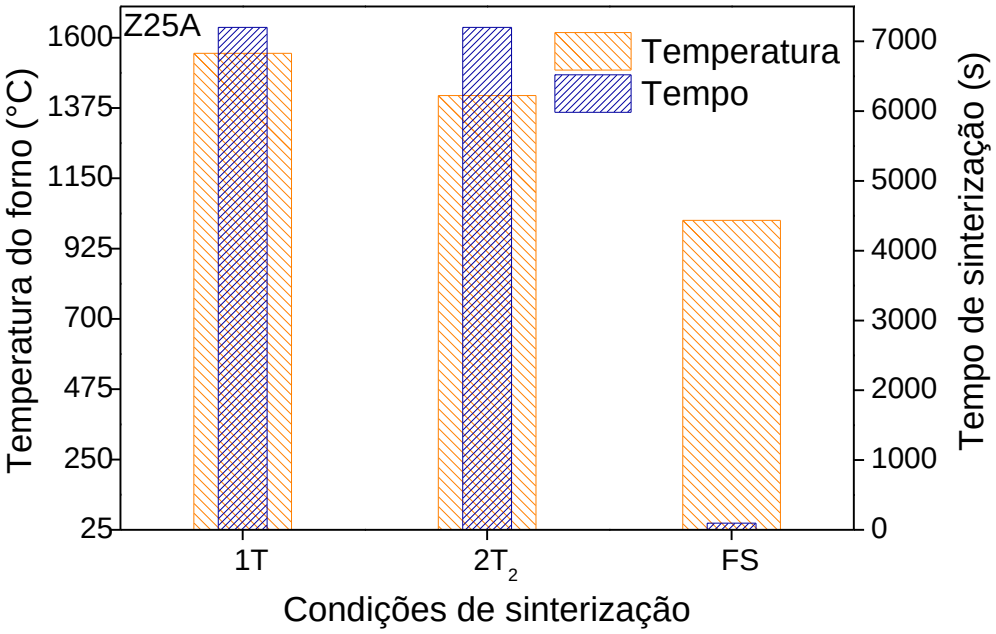
Os corpos de prova sinterizados por $2T_2$ apresentaram tamanho de grão significativamente menor quando comparados àqueles sinterizados por 1T, com valores de %DT estatisticamente iguais. Isto é, da mesma forma que a 1T, a condição de $2T_2$ foi eficiente em manter alta densificação, porém, com redução de tamanho de grão. Essa redução, considerando o valor médio, foi em torno de 45 % menor tanto para a ZrO_2 quanto para a Al_2O_3.

O corpo de prova sinterizado em FS apresentou altos valores de %DT e tamanhos de grão próximos quando comparados aos obtidos em 1T. O tamanho de grão da fase dispersa de Al_2O_3 foi estatisticamente igual aos encontrados em FS e 1T. Ainda esta fase apresentou uma distribuição do tamanho de grão da FS ligeiramente mais homogênea em relação a 1T, se observarmos o desvio padrão. No entanto, o tamanho de grão da fase ZrO_2 sinterizado sob FS foi aproximadamente 17 % maior do que o sinterizado sob 1T.

Por outro lado, a temperatura do forno (1015,5 °C) no FS, quando 200 V/cm e 3 A são aplicados, foi reduzida em 28,3 % e 34,5 % com relação às sinterizações em $2T_2$ e em 1T, respectivamente. Na $2T_2$, por sua vez, a temperatura de sinterização foi reduzida em torno de 8,6 % com relação à 1T. Além da redução da temperatura do forno, o tempo se sinterização é drasticamente reduzido para a FS. A Figura 5.21 mostra a relação da temperatura e tempo de sinterização com os diferentes tipos de

sinterização. O tempo considerado no gráfico para a 1T foi de 2 h a 1550°C, para $2T_2$ foi de 2h a 1415 °C. Enquanto que para a FS, considerou-se o tempo inicial da retração até a interrupção da corrente elétrica, que foi de 60 s após o início do flash, e temperatura do forno de 1015,5 °C.

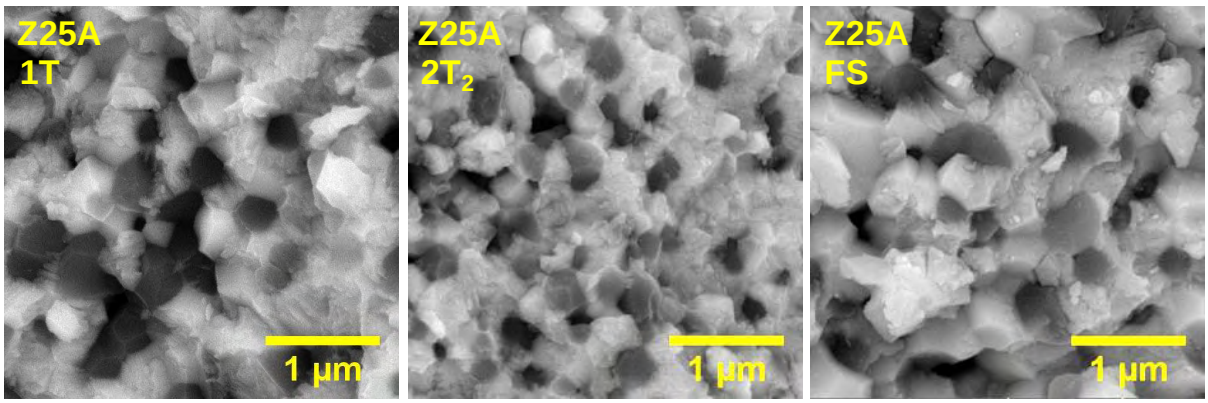
Figura 5.21 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da Z25A das condições de FS, 1T e $2T_2$.



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.22 apresenta as micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova da Z25A sinterizados por FS, 1T e $2T_2$. Observa-se uma dispersão homogênea das fases presentes.

Figura 5.22 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Z25A sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1465 °C/5 min – 1415 °C/2 h) e FS (200 V/cm - 3 A).

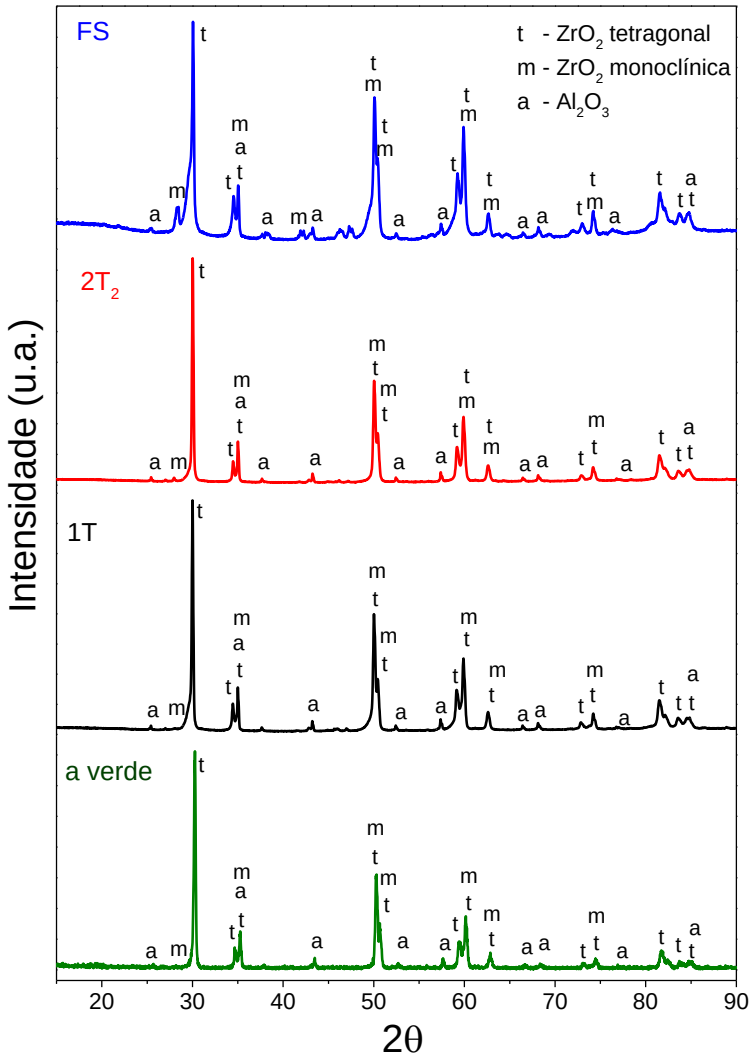


Fonte: Própria autoria

Fratura intergranular e transgranular estão presentes nas 3 condições de sinterização. A $2T_2$ promoveu a maior redução de tamanho de grão em relação às outras duas condições de sinterizações.

A Figura 5.23 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS, bem como do corpo de prova a verde. Entre os difratogramas apresentados, não se observou alterações significativas das fases nas condições estudadas.

Figura 5.23 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Z25A sinterizados em 1T, $2T_2$ (1465 °C/5min – 1415 °C/2h) e FS (200 V/cm – 3 A) e do corpo de prova a verde.

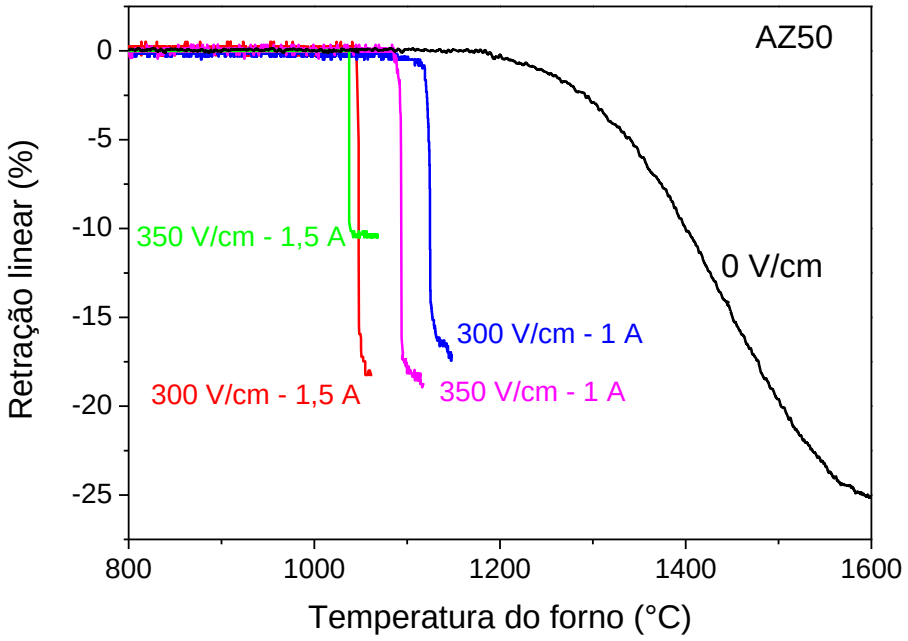


Fonte: Própria autoria

5.2.4 Composição AZ50

A Figura 5.24 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de AZ50 submetidos a FS, utilizando campo elétrico de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da AZ50 que foi realizada no forno de sinterizaçao FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.24 - Retração linear dos corpos de prova de AZ50 submetidos a FS, com campos elétricos de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

Todas as condições utilizadas para a composição AZ50 apresentaram o evento *flash* em menor temperatura de forno em relação a 0 V/cm. A retração linear das condições de FS utilizadas variou de 10,5 a 18,7 %. Novamente ocorreu variação de temperatura para o mesmo campo elétrico devido à sinterização dinâmica. A Tabela 5.11 apresenta os valores de %DT e os valores de pico da densidade de potência para as condições utilizadas.

Tabela 5.11 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a AZ50 sinterizada nas condições de campo elétrico de 300 e 350 V/cm e corrente elétrica de 1 e 1,5 A.

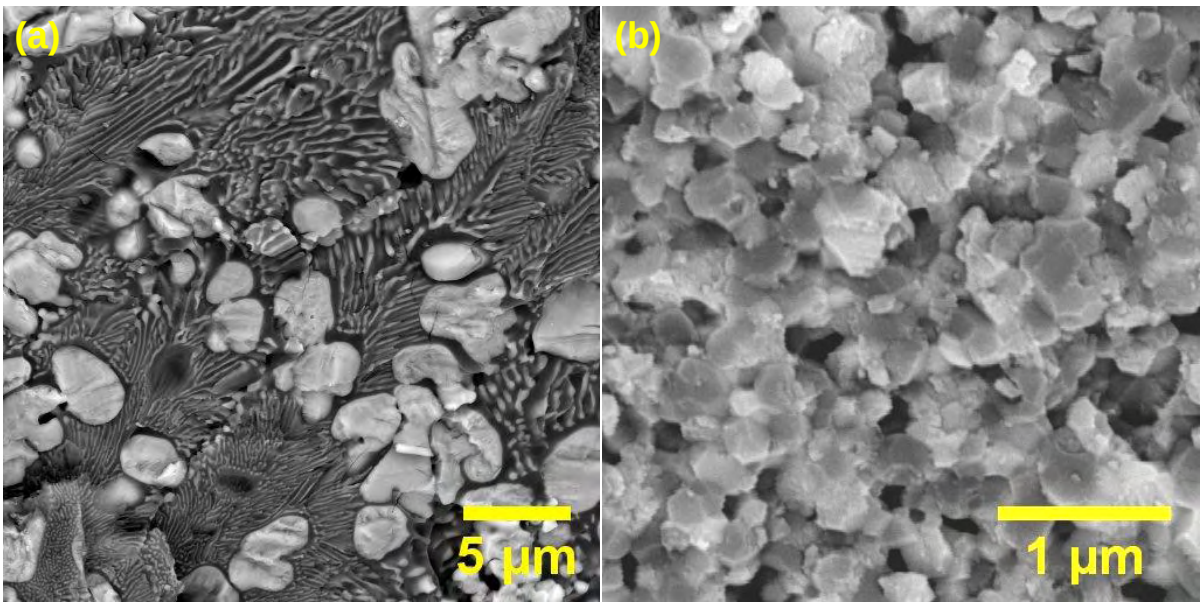
Condição	% DT*	P (mW/mm^3)
300 V/cm – 1 A	90,26 ± 0,36[a]	1277,2
300 V/cm – 1,5 A	95,01 ± 0,11[b]	1861,6
350 V/cm – 1 A	88,89 ± 0,10[c]	1856,7
350 V/cm – 1,5 A	80,49 ± 0,66[d]	3842,5

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste Tukey com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Os melhores valores de %DT foram encontrados para os campos de 300 V/cm em relação aos de 350 V/cm. O aumento da corrente elétrica de 1 A para 1,5 A favoreceu o aumento da %DT no campo de 300 V/cm, assim como ocorreu na composição Z25A usando campo de 200 V/cm. Regiões densas e com fusão foram observadas na condição utilizada de 350 V/cm-1,5 A. A Figura 5.25 apresenta a superfície de fratura da condição 350 V/cm-1,5 A da região fundida e a densa.

Figura 5.25 - Micrografias da superfície de fratura da composição AZ50 sob a condição de 350 V/cm – 1,5 A, sendo: (a) região fundida e (b) região densa.



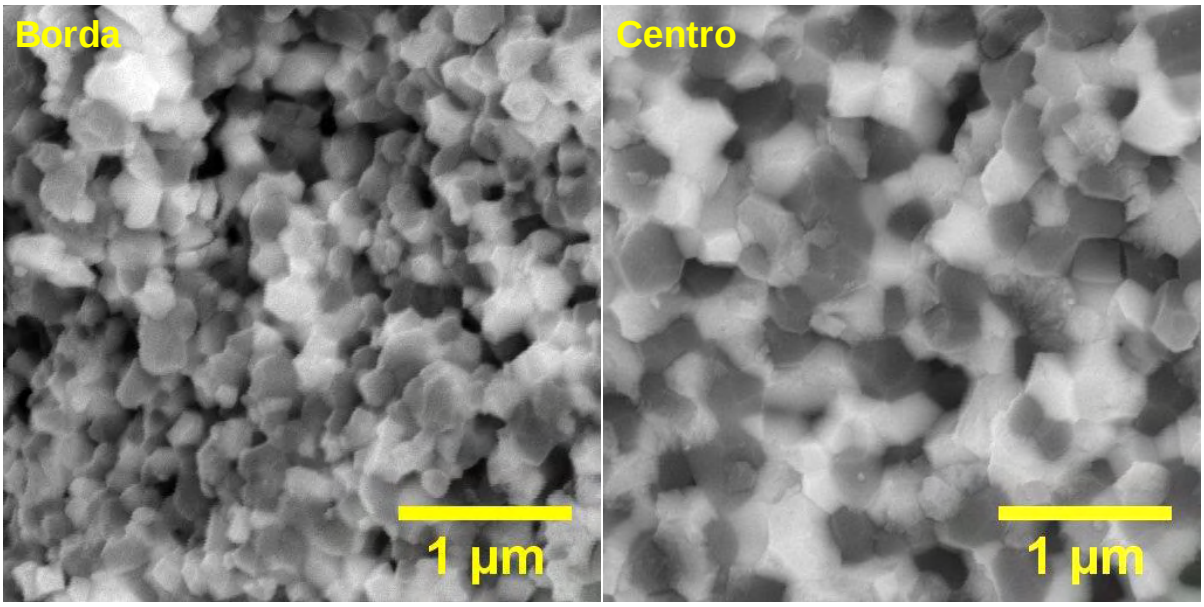
Fonte: Própria autoria

A densidade de potência fornecida para a condição de 350 V/cm – 1,5 A foi muito alta em relação às demais condições, o que promoveu região com fusão do

corpo de prova e afetando a %DT. Isso porque a temperatura do corpo de prova é proporcional à densidade de potência aplicada (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012). Esse alto valor de pico de densidade de potência pode indicar que, nesta condição (350 V/cm – 1,5 A), a corrente elétrica excedeu o limite pré-estabelecido, mesmo que por um breve segundo (YADAV, RAJ; 2017).

De modo geral, as microstruturas apresentaram heterogeneidades. A região central é mais densa que a região da borda, como mostra a Figura 5.26, que apresenta micrografias das duas regiões do corpo de prova AZ50 sinterizado sob a condição de 300 V/cm – 1,5 A.

Figura 5.26 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova AZ50, da região da borda e da região do centro, submetida à condição de 300 V/cm – 1,5 A.



Fonte: Própria autoria

As microestruturas da AZ50 mostraram o mesmo comportamento de heterogeneidade, da região central em relação à borda, que a composição Z25A, como mostrado na Figura 5.20. Desta forma, entre as condições estudadas, a condição 300 V/cm – 1,5 A foi considerada a melhor condição para a composição AZ50. Os resultados da %DT e tamanho médio de grão da ZrO_2 e da Al_2O_3 foram comparados com a sinterização 1T e $2T_2$ e são apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova AZ50 sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1485 °C/5 min – 1435 °C/2 h) e FS (300 V/cm – 1,5 A).

Condição	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (μm)	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (μm)
1T	98,18 ± 0,38[a]	0,39 ± 0,14[c]	0,47 ± 0,20[d]
$2T_2$	98,20 ± 0,86[a]	0,21 ± 0,10[e]	0,27 ± 0,13[f]
FS	95,01 ± 0,11[b]	0,32 ± 0,12[g]	0,32 ± 0,14[g]

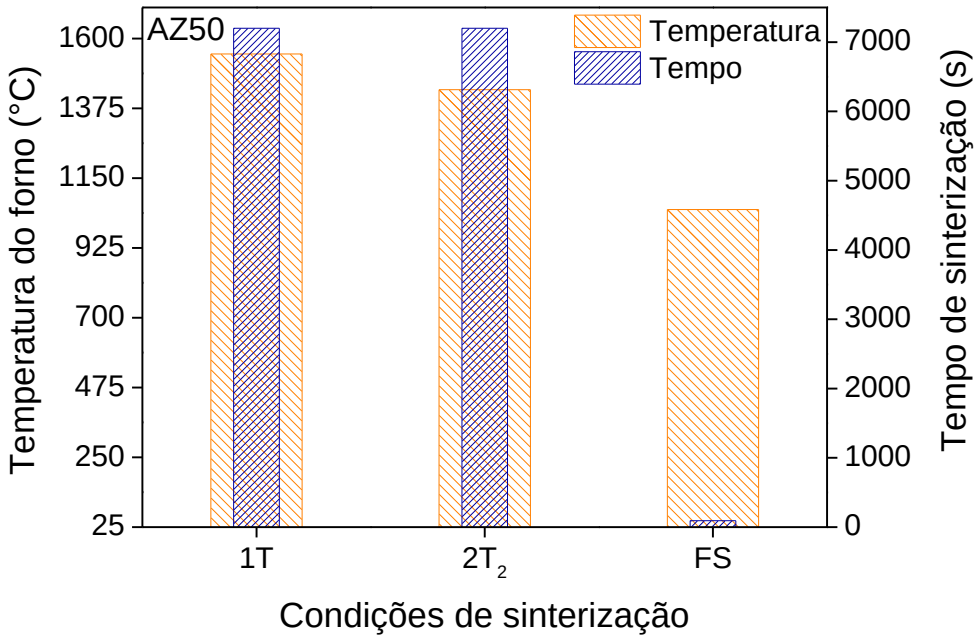
Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

A redução do tamanho de grão dos corpos de prova sinterizados em $2T_2$ em relação a 1T foi superior a 40 %, mantendo a %DT. No entanto, a redução do tamanho de grão dos corpos de prova sinterizados em FS, em relação a 1T, foram de 17,9 % e 31,9 % para a ZrO_2 e para a Al_2O_3 respectivamente, além de alta %DT.

Em contra partida, a temperatura do forno (1048,8 °C para 300 V/cm – 1,5 A) no FS é reduzida em 32,3 % e 26,9 % em relação a 1T e $2T_2$, respectivamente. Além disso, a permanência do corpo de prova à alta temperatura é extremamente reduzida em relação às outras duas sinterizações. A Figura 5.27 mostra a relação da temperatura e tempo de sinterização com os diferentes tipos de sinterização. O tempo considerado no gráfico para a 1T foi de 2 h a 1550°C, para $2T_2$ foi de 2h a 1435 °C. Enquanto que para a FS, considerou-se o tempo inicial da retração até a interrupção da corrente elétrica, que foi de 60 s após o início do *flash*, e temperatura do forno de 1048,8 °C.

Figura 5.27 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da AZ50 das condições de FS, 1T e $2T_2$.

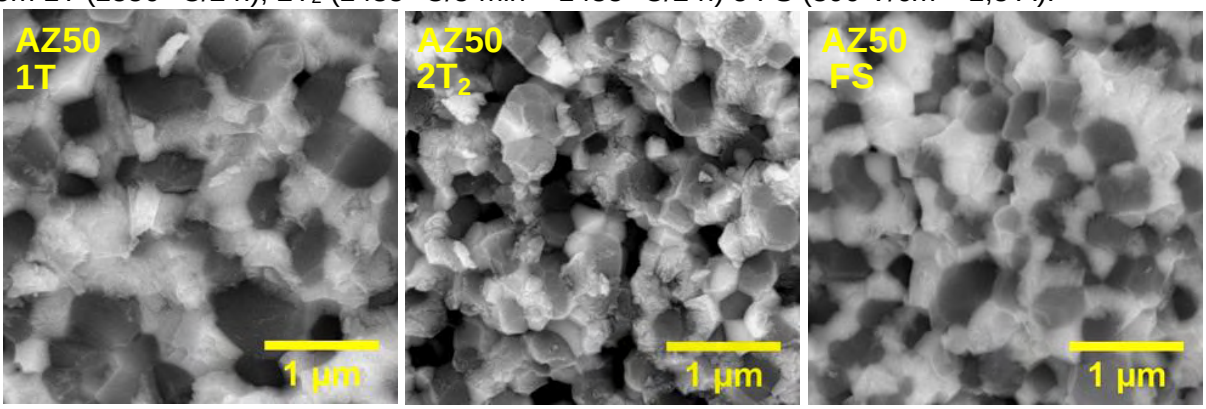


Fonte: Própria autoria

Naik, Sglavo e Raj (2014a) estudaram o compósito de ZrO_2 contendo Al_2O_3 50 %vol e obteram um comportamento parecido, embora não seja possível uma comparação direta devido as diferenças no processo. Com campo de 150V/cm e densidade de corrente (85 mA/mm^2) maior que a utilizada aqui, o corpo de prova apresentou alta %DT com tamanho de grão menor em relação a sinterização 1T (1600 °C). Ressaltando que a geometria do corpo de prova utilizada pelo autores é diferente da cilíndrica e o campo elétrico é DC. Nas circustâncias do trabalho de Naik, Sglavo e Raj (2014a) determinaram que a energia de ativação para o crescimento de grão entre a FS e 1T não mostrou alteração. Desta forma, os autores concluíram que a taxa absoluta de crescimento de grão é maior com a presença do campo elétrico, e este fato é atribuído ao aumento da concentração de defeitos. Assim, sugerem que o campo elétrico afeta a cinética de defeitos na interface dos grãos ZrO_2/Al_2O_3.

A Figura 5.28 apresenta as micrografias da superfície a fratura do corpo de prova da AZ50 sinterizado por FS, 1T e $2T_2$.

Figura 5.28 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de AZ50 sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1485 °C/5 min – 1435 °C/2 h) e FS (300 V/cm – 1,5 A).

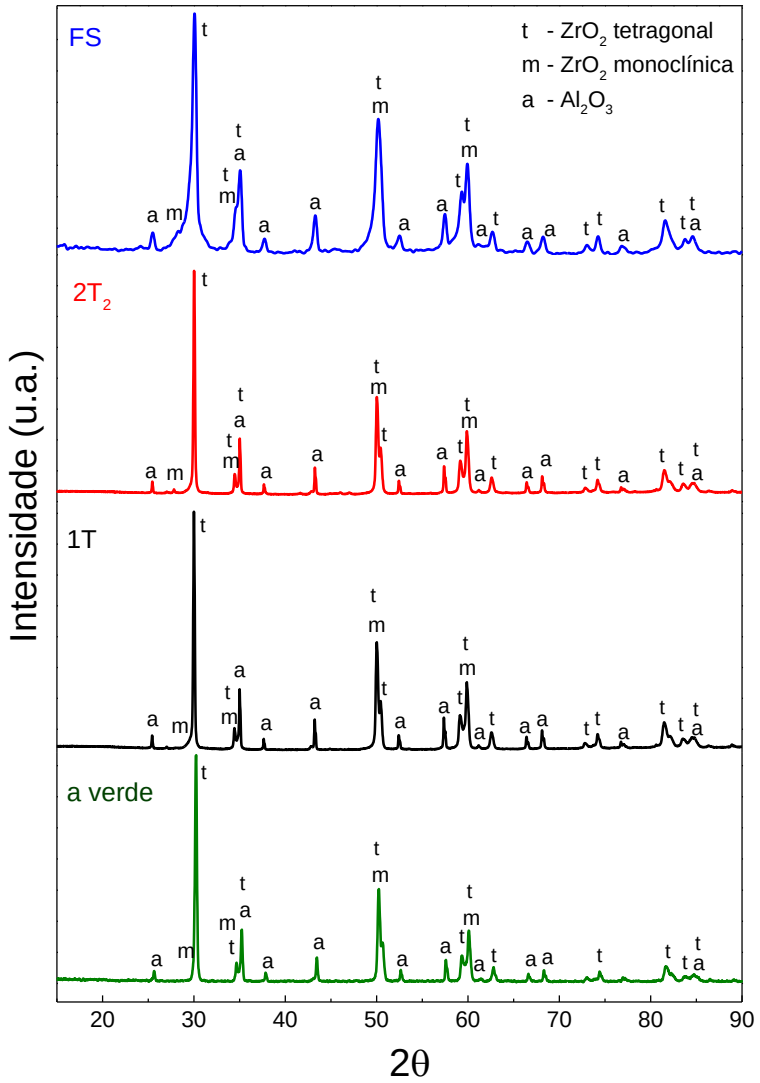


Fonte: Própria autoria

Nas micrografias da Figura 5.28 observa-se a redução de tamanho de grão na $2T_2$ e na FS em relação a 1T. Fratura intergranular e transgranular estão presentes nas 3 condições de sinterização.

A Figura 5.29 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS, bem como do corpo de prova a verde. Assim como na Z25A, os DRX dos corpos de prova não apresentaram diferença de fases significativas.

Figura 5.29 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de AZ50 sinterizados em 1T, $2T_2$ (1485 °C/5min – 1435 °C/2h) e FS (300 V/cm – 1,5 A) e do corpo de prova a verde.

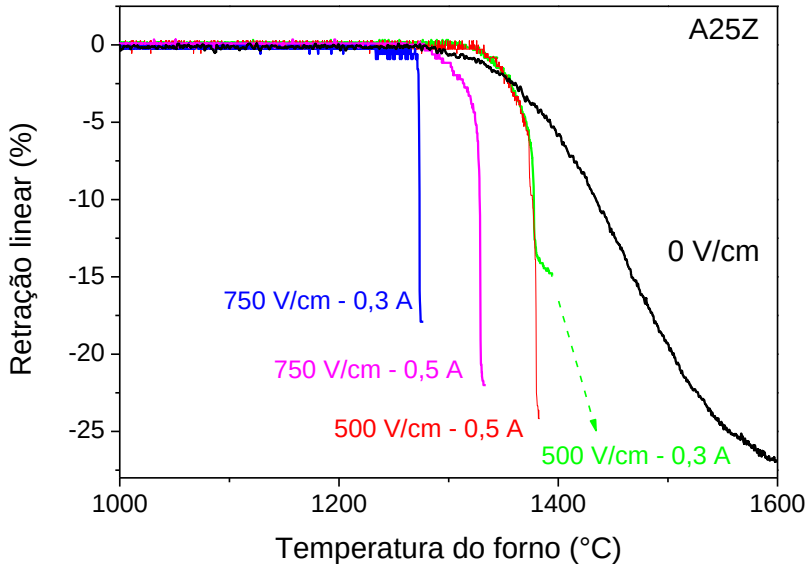


Fonte: Própria autoria

5.2.5 Composição A25Z

A Figura 5.30 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de A25Z submetidos à FS, variando o campo elétrico de 500 a 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da A25Z que foi realizada no forno de sinterizaçao FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.30 - Retração linear dos corpos de prova de A25Z submetidos a FS, com campos elétricos de 500 e 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A, e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).

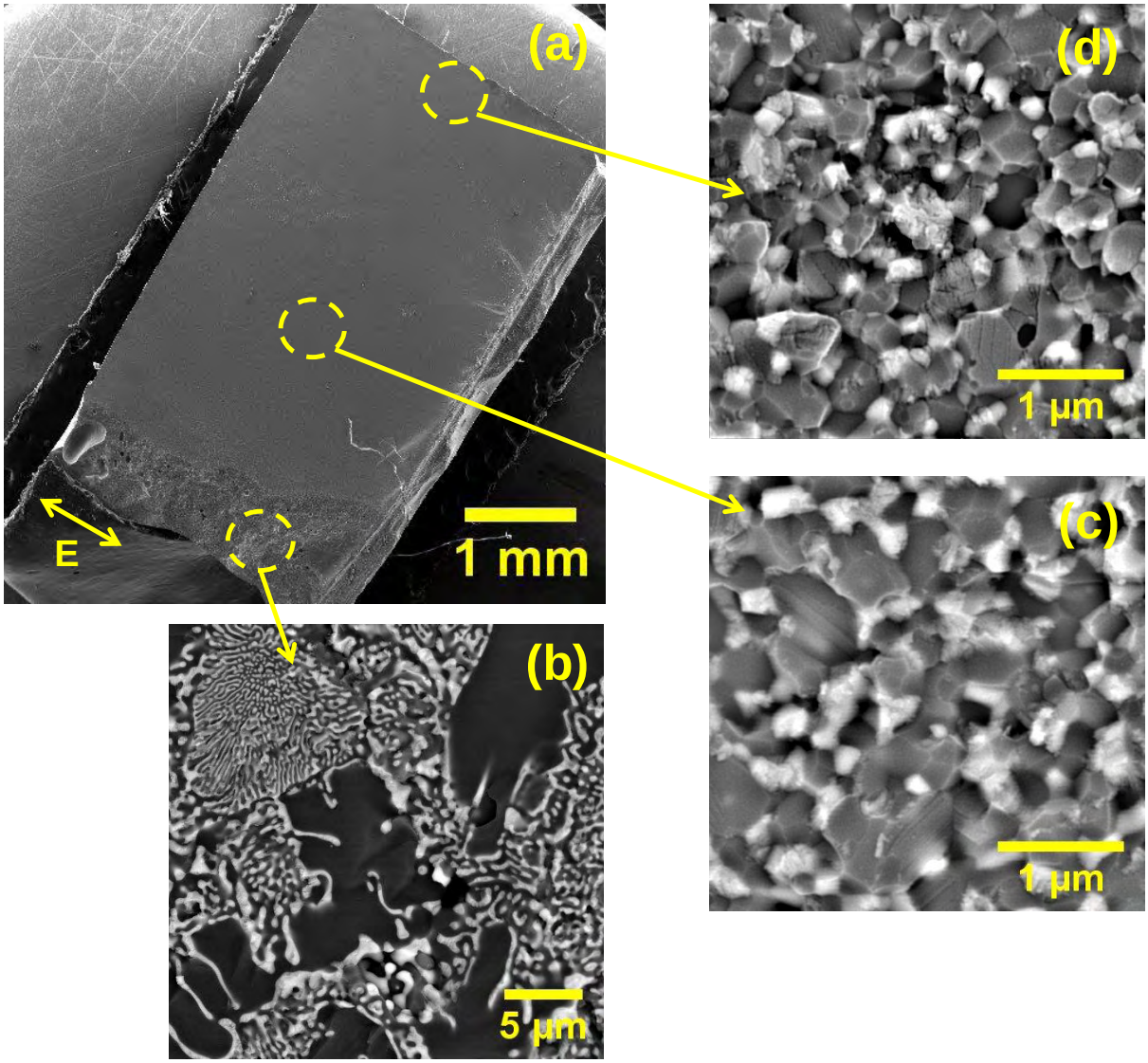


Fonte: Própria autoria

Diferente do encontrado no trabalho de Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016), as temperaturas do forno alcançadas pelas condições aplicadas nesta composição, variaram de aproximadamente 1270 a 1375 °C, ainda menor que a 0 V/cm. Todas apresentaram o evento *flash*; no entanto, com exceção da condição 750 V/cm – 0,3 A, as demais curvas de retração linear indicam uma sinterização híbrida. Isto é, a retração aumenta gradualmente com a temperatura (comportamento *FAST*) e em seguida a retração ocorre abruptamente (comportamento *FLASH*) (NAIK, SGLAVO, RAJ, 2014a). A retração linear variou de 14,9 a 24,1 %, sendo esses valores não maiores que a retração linear da 0 V/cm.

Todas as condições apresentaram, de maneiras similares, regiões de fusão em uma das bordas e regiões densas. A Figura 5.31 apresenta as micrografias da condição 500 V/cm – 0,5 A com a região de fusão, central e borda.

Figura 5.31 - Micrografias obtidas por MEV do corpo de prova de A25Z sinterizado a 500 V/cm – 0,5 A. As micrografias mostram detalhes da região densa (região central) e do dano físico no corpo de prova, onde: (a) superfície fraturada, (b) maior aumento da área fundida, (c) maior aumento da região central, (d) maior aumento da borda oposta a fusão.



Fonte: Própria autoria

Na superfície de fratura apresentada na Figura 5.31(a), observa-se em uma das bordas uma região de fusão no sentido da aplicação do campo elétrico. Na Figura 5.31(b), região com maior aumento, estruturas lamelares são observadas, confirmando a fusão. As micrografias da Figura 5.31(c) e Figura 5.31(d) apresentam a região com maior aumento do centro e da borda, respectivamente. A diferença de tamanho de grão entre o centro e a borda do corpo de prova não é significativa, comportamento diferente das composições anteriores, onde ocorria uma diferença maior entre as regiões. Esse comportamento pode estar relacionado com o pico de densidade de potência, que foi menor em relação às composições anteriores. Quando

ocorre o aumento da densidade de potência, o centro do corpo de prova se aquece mais que a superfície (QIN et al, 2017). Sendo a temperatura proporcional à densidade de potência (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012), possivelmente o menor valor de pico da densidade de potência pode ter induzido menor gradiente de temperatura entre o centro e a borda.

A Tabela 5.13 apresenta os valores de %DT e os valores de pico da densidade de potência para as condições utilizadas.

Tabela 5.13 - %DT e pico de densidade de potência (P) para a A25Z sinterizada nas condições de campo elétrico de 500 e 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 e 0,5 A.

Condição	% DT*	P (mW/mm^3)
500 V/cm – 0,3 A	92,28 ± 0,06[a]	704,3
500 V/cm – 0,5 A	95,37 ± 0,10[b]	756,0
750 V/cm – 0,3 A	90,02 ± 0,02[c]	939,7
750 V/cm – 0,5 A	95,48 ± 0,16[b]	1250,43

*Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Como esperado, para os mesmos valores de corrente elétrica, valores maiores de campo elétrico diminuem as temperaturas do forno. Para os mesmo valores de campo elétrico, o maior valor de corrente elétrica promove maior retração linear, consequentemente maior %DT.

Assim, considerando a %DT e a temperatura do evento *flash*, a condição 750 V/cm – 0,5 A foi considerada a melhor condição para a composição A25Z. Os resultados da %DT e tamanho médio de grão da ZrO_2 e da Al_2O_3 foram comparados com a sinterização 1T e $2T_2$ e são apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 -%DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova A25Z sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,5 A).

Condição	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (μm)	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (μm)
1T	97,70 ± 0,99[a]	0,38 ± 0,17[cf]	0,55 ± 0,24[d]
$2T_2$	97,05 ± 0,32[a]	0,20 ± 0,09[e]	0,36 ± 0,17[f]
FS	95,48 ± 0,16[b]	0,23 ± 0,09[e]	0,41 ± 0,12[c]

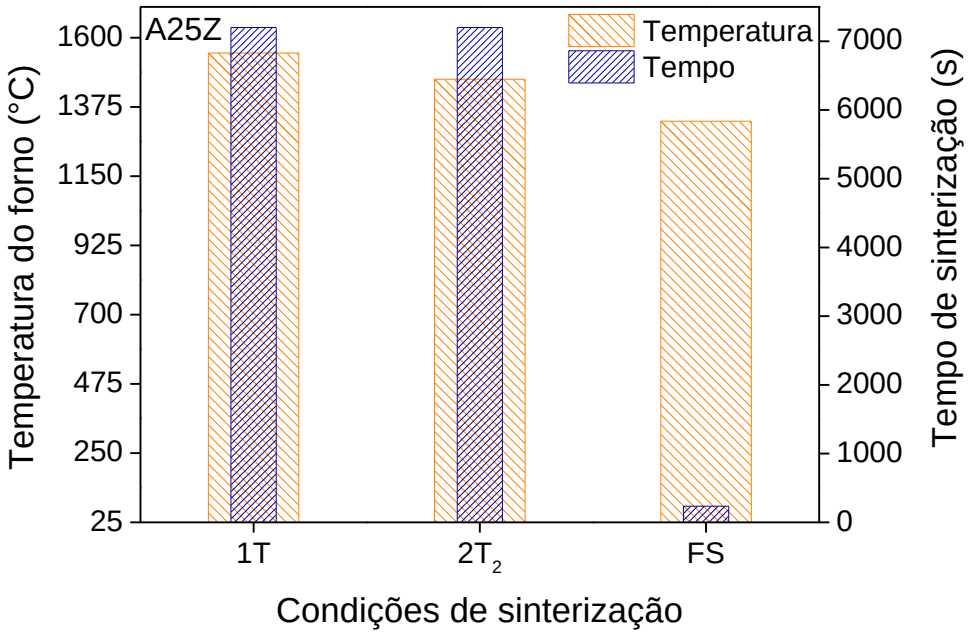
Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

A FS promoveu uma redução de tamanho de grão de 39,5 % para a ZrO_2 e de 25,4 % para a Al_2O_3, em relação a 1T, com %DT superior a 95 %DT. Ainda a $2T_2$ apresentou um maior refinamento da microestrutura; no entanto, a fase ZrO_2 mostrou igual estatisticamente com a FS. A fase Al_2O_3 apresenta uma diferença de aproximadamente 12 % no tamanho de grãos entre a $2T_2$ e a FS.

Vale ressaltar que esses resultados obtidos para a FS foram alcançados em uma temperatura (1328,4 °C) e tempo menores que a 1T e $2T_2$. A Figura 5.32 apresenta a relação da temperatura e tempo de sinterização com os diferentes tipos de sinterização. O tempo considerado no gráfico para a 1T foi de 2 h a 1550°C, para $2T_2$ foi de 2 h a 1465 °C. Enquanto que para a FS, considerou-se o tempo inicial da retração até a interrupção da corrente elétrica, que foi de 60 s após o início do flash, e temperatura do forno de 1328,4 °C.

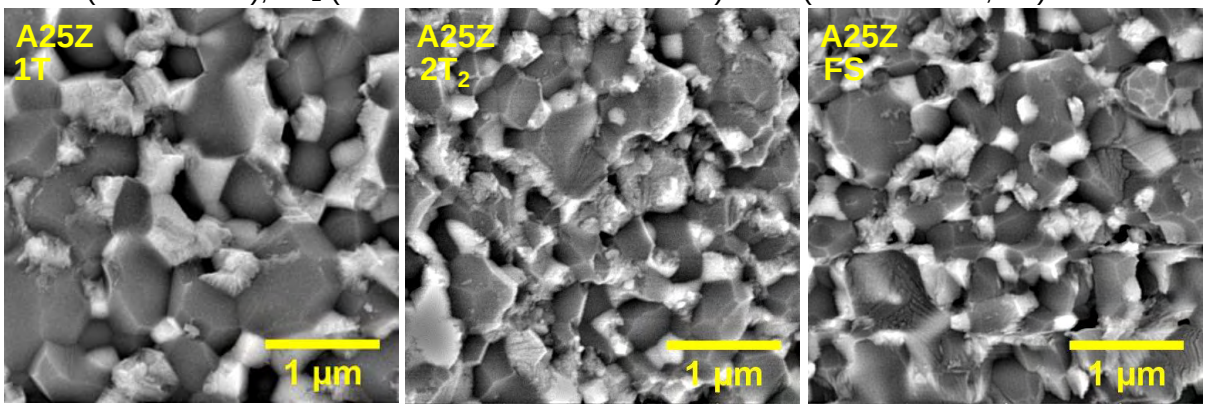
Figura 5.32 - Temperatura e tempo de sinterização do corpo de prova da AZ50 das condições de FS, 1T e $2T_2$.



Fonte: Própria autoria

A Figura 5.33 mostra as micrografias da superfície a fratura do corpo de prova da A25Z sinterizado por 1T, $2T_2$ e FS.

Figura 5.33 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de A25Z sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,5 A).



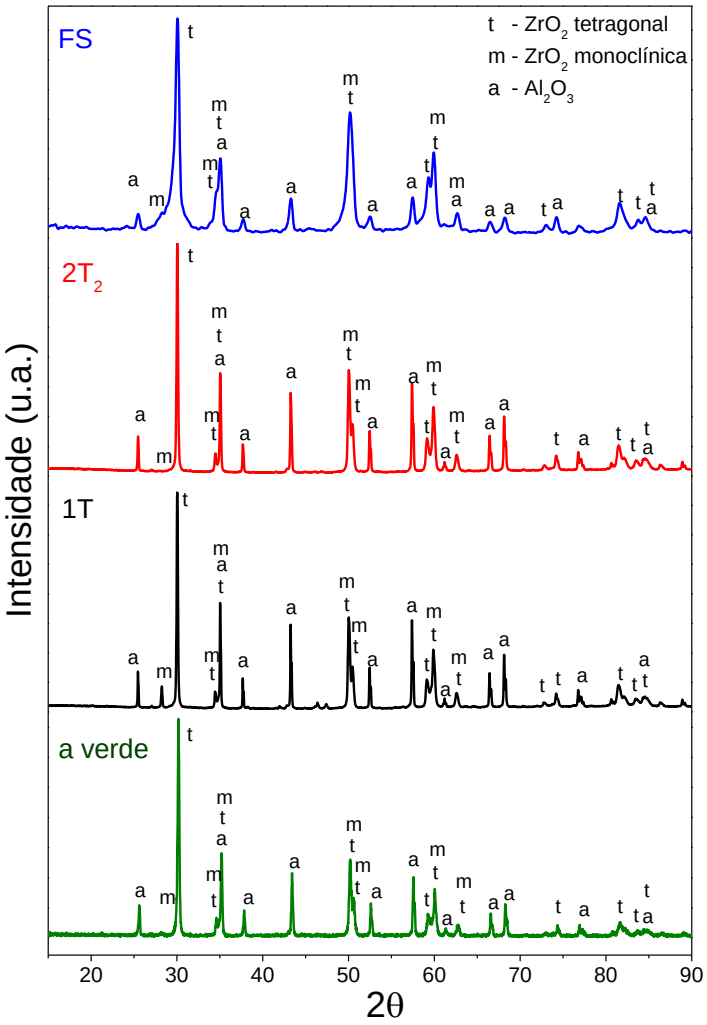
Fonte: Própria autoria

Pelas micrografias observa-se a redução de tamanho de grão na $2T_2$ e na FS em relação a 1T. Além disso, tanto da fase Al_2O_3 quanto da fase ZrO_2 há uma melhora na homogeneidade do tamanho de grão para a $2T_2$ e para a FS, também observado

pelo desvio padrão na Tabela 5.14. Fratura intergranular e transgranular estão presentes nas 3 condições de sinterização.

A Figura 5.34 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS, bem como do corpo de prova a verde. Não ocorreram mudanças significativas entre as sinterizações.

Figura 5.34 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de A25Z sinterizados em 1T, $2T_2$ (1515 °C/5min – 1465 °C/2h) e FS (750 V/cm – 0,5 A) e do corpo de prova a verde.

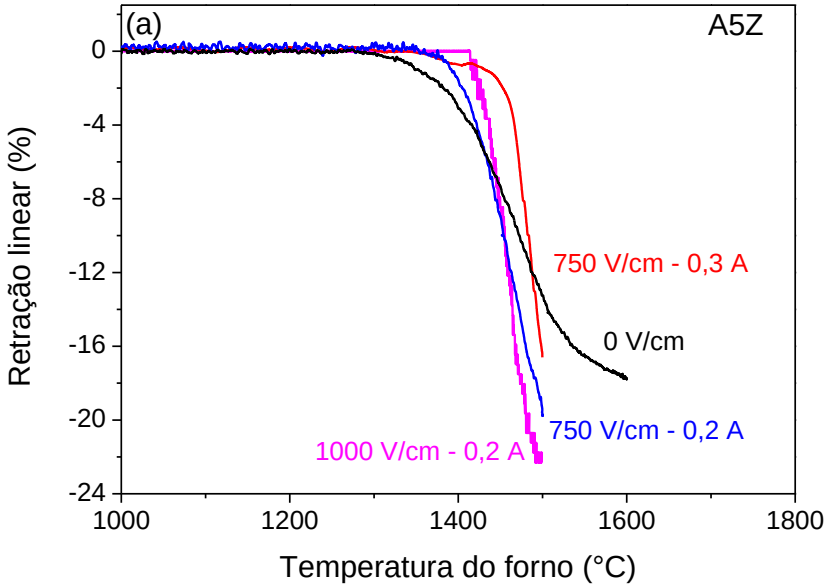


Fonte: Própria autoria

5.2.6 Composição A5Z

A Figura 5.35 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de A5Z submetidos à FS, utilizando campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da A5Z que foi realizada no forno de sinterizaçao FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.35 - Retração linear dos corpos de prova de A5Z submetidos a FS com campo elétrico 750 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A, com campo elétrico de 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 A e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

Pelas curva de retração linear da A5Z observa-se que em nenhuma condição ocorreu o evento *flash*, além disso as curvas foram similares. Para a maior parte das condições a retração linear foi maior em relação a curva sem campo elétrico. Os valores variaram de 22 a 16 % conforme o campo elétrico. Devido a baixa concentração de ZrO_2 nesta composição era aguardado que não apresentasse o evento *flash*. A Al_2O_3 e ZrO_2 possuem condutividades elétricas diferentes, sendo que a condutividade da Al_2O_3 várias ordens de magnitude menor que a ZrO_2 (HARPER, 2001; REVANKAR; MAJUMDAR, 2014; FORTULAN; SOUZA, 1999). Logo a fase ZrO_2 está abaixo do limite de percolação para que ocorra um caminho de distribuição de corrente elétrica dentro da Al_2O_3. Esse limite de percolação é a menor concentração de uma fase na qual um material isolante é convertido em condutor (WYPYCH, 2016). Geralmente o limite de percolação em um sistema de partículas esférica é de 16 %, acima de 22 % todos os caminhos de percolação estão interconectados (FORTULAN; SOUZA, 1999; LANGE et al, 1991).

A Tabela 5.15 apresenta os valores de %DT das condições usadas para a A5Z. Não serão apresentados valores de pico da densidade de potência, pois não ocorreu à passagem de corrente elétrica pelo corpo de prova; no entando, ainda será utilizado o valor da corrente elétrica e a sigla FS para indentificar as condições de sinterização.

Tabela 5.15 -%DT para a A5Z sinterizada nas condições de campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A.

Condição	% DT
750 V/cm – 0,2 A	96,54 ± 0,18[ab]
750 V/cm – 0,3 A	96,12 ± 0,46[ab]
1000 V/cm – 0,2 A	95,79 ± 0,26[b]

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

Entre as composições as %DT estão iguais estatisticamente, como esperado, desde que não ocorreu a passagem de corrente elétrica através do corpo de prova. A condição mais apropriada foi escolhida como sendo a 750 V/cm – 0,3 A para manter o padrão da altura de 4 mm. A Tabela 5.16 apresenta os resultados da %DT e tamanho médio de grão da ZrO_2 e da Al_2O_3 dos corpos de prova da A5Z e foram comparados com a sinterização 1T e $2T_2$.

Tabela 5.16 - %DT, tamanho médio de grãos da ZrO_2 e da Al_2O_3 para os corpos de prova: A5Z sinterizados em 1T (1550 °C), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A).

Condição	%DT	Tamanho médio de grão de ZrO_2 (µm)	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (µm)
1T	97,66 ± 0,32[a]	0,33 ± 0,18[c]	0,95 ± 0,46[d]
$2T_2$	97,20 ± 0,39[a]	0,16 ± 0,12[e]	0,43 ± 0,25[f]
FS	96,12 ± 0,46[b]	0,20 ± 0,12[e]	0,57 ± 0,23[g]

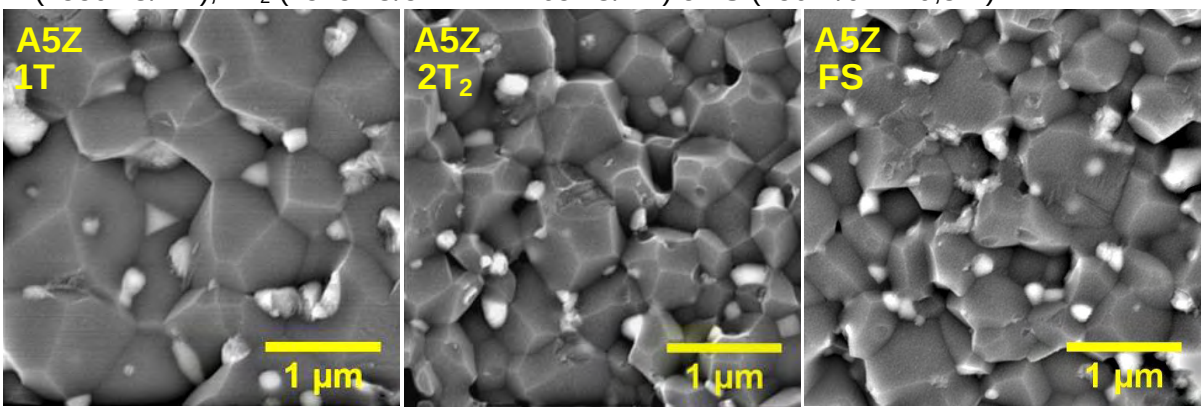
Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

A composição A5Z sob a condição de FS não alcançou a %DT das sinterizações convencionais. No entanto, a diferença é de apenas 1,6 % em relação a 1T, possivelmente a taxa de densificação aumentou com a aplicação do campo elétrico (NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014a). A $2T_2$ conseguiu retringir a mobilidade do contorno de grão resultando no refinamento da microestrutura. Para a FS o tamanho de grão ficou numa posição intermediária entre 1T e $2T_2$, mostrando igualdade de tamanho de grão com a $2T_2$ somente da fase dispersa. A Figura 5.36 mostra as

micrografias da superfície a fratura do corpo de prova da A5Z sinterizado por 1T, $2T_2$ e FS.

Figura 5.36 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de A5Z sinterizados em 1T (1550 °C/2 h), $2T_2$ (1515 °C/5 min – 1465 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A).

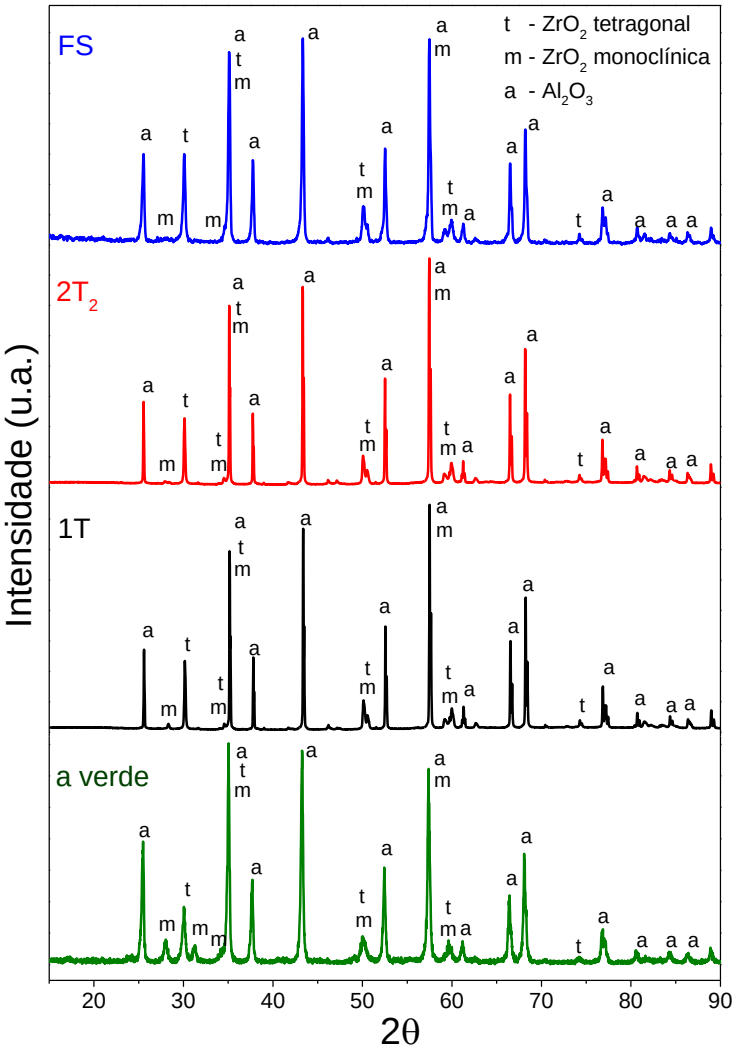


Fonte: Própria autoria

Pelas micrografias observa-se a redução de tamanho de grão na $2T_2$ e na FS em relação a 1T. Além disso, há uma melhora na homogeneidade do tamanho de grão da fase Al_2O_3 para a $2T_2$ e para a FS, observado pelo desvio padrão na Tabela 5.16. Fratura intergranular e transgranular estão presentes nas 3 condições de sinterização.

A Figura 5.37 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova de A5Z sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS bem do corpo de prova a verde. Para a A5Z os DRX não apresentaram mudanças significativas entre as sinterizações.

Figura 5.37 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de A5Z sinterizados em 1T (1550 °C/2h), $2T_2$ (1515 °C/5min – 1465 °C/2h) e FS (750 V/cm – 0,3 A) e do corpo de prova a verde.

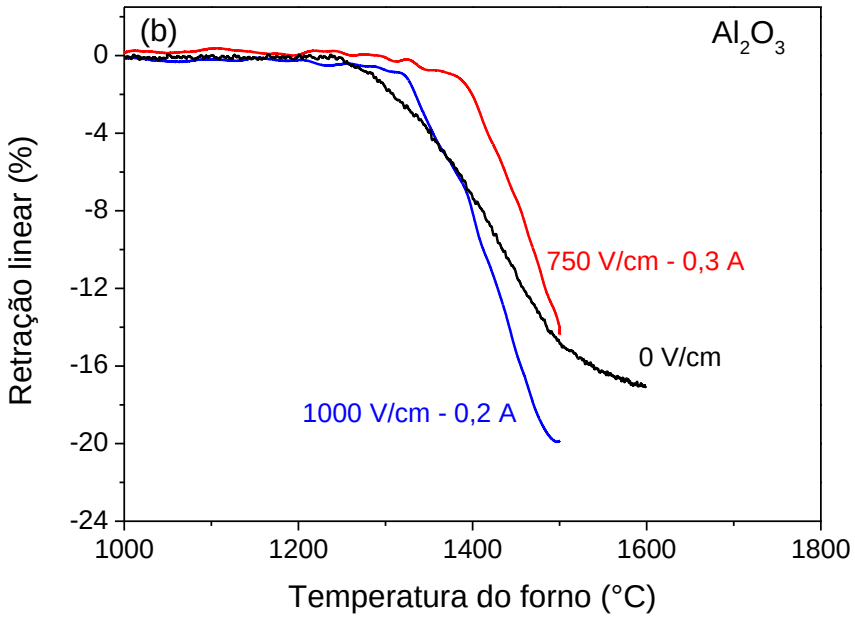


Fonte: Própria autoria

5.2.7 Al_2O_3

A Figura 5.38 apresenta as curvas de retração linear dos corpos de prova de Al_2O_3 submetidos à FS, utilizando campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A. Comparativamente, também é mostrada a curva de retração linear da Al_2O_3 que foi realizada no forno de sinterizaçao FS sem aplicação de campo elétrico.

Figura 5.38 - Retração linear dos corpos de prova de Al_2O_3 submetidos a FS com campo elétrico 750 V/cm e corrente elétrica de 0,3 A, com campo elétrico de 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 A e a sinterização sem aplicação de campo elétrico (0 V/cm).



Fonte: Própria autoria

Pelas curva de retração linear da Al_2O_3, observa-se que em nenhuma condição ocorreu o evento *flash*. Os valores de retração linear foram de 20 % para a condição de 1000 V/cm – 0,2 A e 14 % para a condição de 750 V/cm – 0,3 A. Somente para o campo de 1000 V/cm a retração foi superior a da curva sem aplicação de campo elétrico. A Tabela 5.17 apresenta os valores de %DT das condições usadas para a Al_2O_3. Não serão apresentados valores de pico da densidade de potência, pois não ocorreu à passagem de corrente elétrica pelo corpo de prova; no entanto, ainda será utilizado o valor da corrente elétrica e a sigla FS para indentificar as condições de sinterização.

Tabela 5.17 - %DT dos corpos de prova da Al_2O_3 sinterizada nas condições de campo elétrico de 750 e 1000 V/cm e corrente elétrica de 0,2 e 0,3 A.

Condição	% DT
750 V/cm – 0,3 A	$97,17 \pm 0,11^{a}$
1000 V/cm – 0,2 A	$96,75 \pm 0,14^{ab}$

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

O teste estatístico *Tukey* mostra que as %DT entre as condições realizadas estão iguais. Como a passagem de corrente elétrica pelo corpo de prova não ocorreu, esse é um comportamento esperado. Para manter o padrão da altura de 4 mm a condição escolhida como ótima é a 750 V/cm – 0,3 A.

A Tabela 5.18 apresenta os resultados da %DT e tamanho médio de grão da Al_2O_3 comparados as sinterizações 1T e FS.

Tabela 5.18 - %DT e tamanho médio de grãos da Al_2O_3 para os corpos de prova Al_2O_3 sinterizado em 1T (1550 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A).

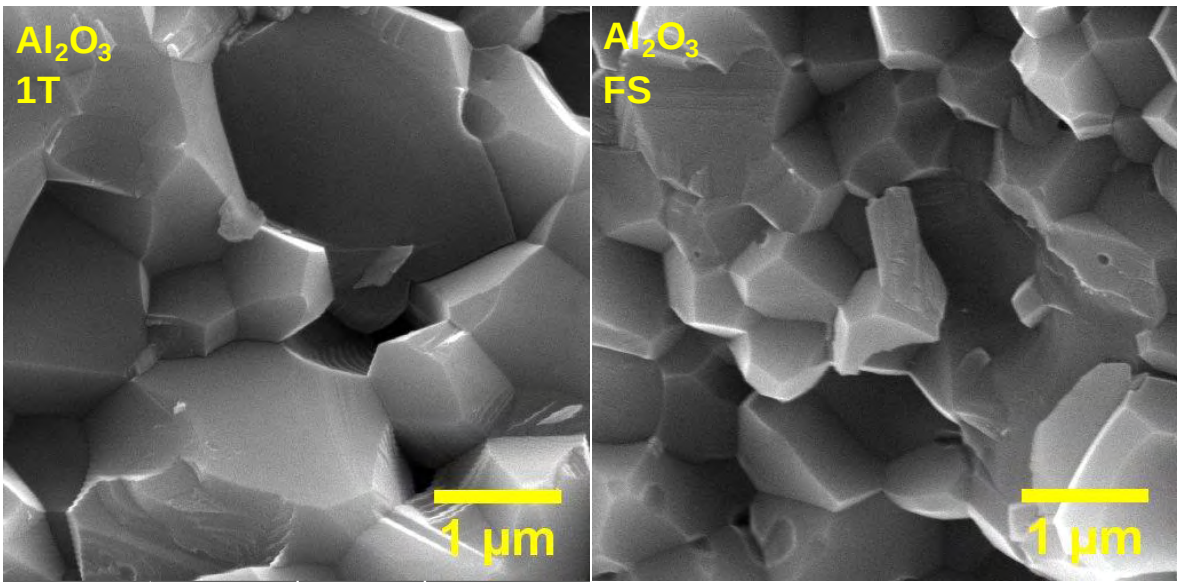
Condição	%DT	Tamanho médio de grão de Al_2O_3 (µm)
1T	$96,99 \pm 0,31^{ab}$	$1,29 \pm 0,79^{c}$
FS	$97,17 \pm 0,11^{ab}$	$0,92 \pm 0,37^{d}$

Médias seguidas pela mesma letra, na mesma análise, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95% de confiabilidade.

Fonte: Própria autoria

A FS alcançou a %DT da 1T em um tempo menor de sinterização (30 min para FS e 2 h para 1T), além disso o tamanho de grão é aproximadamente 28,7 % menor em relação a 1T. A Figura 5.39 mostra as micrografias da superfície a fratura do corpo de prova da Al_2O_3 sinterizado por 1T e FS.

Figura 5.39 - Micrografias da superfície a fratura dos corpos de prova de Al_2O_3 sinterizada por 1T (1550 °C/2 h) e FS (750 V/cm – 0,3 A).

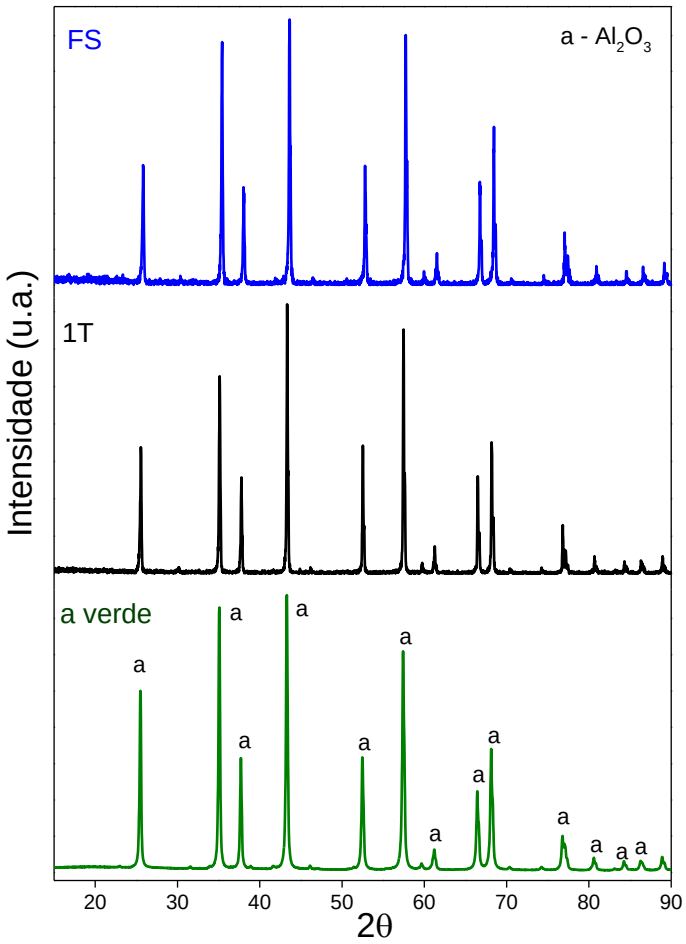


Fonte: Própria autoria

Pelas micrografias observa-se a redução de tamanho de grão da FS em relação a 1T. Além da redução, há uma melhora na homogeneidade do tamanho de grão da Al_2O_3 observado pelo desvio padrão na Tabela 5.18. Fraturas intergranular e transgranular estão presentes nas condições de sinterização.

A Figura 5.40 apresenta os difratogramas de DRX dos corpos de prova da Al_2O_3 sinterizada em 1T e FS e do corpo de prova a verde, não observando mudanças estruturais, como esperado.

Figura 5.40 - Difratogramas de DRX dos corpos e prova de Al_2O_3 sinterizados em 1T e FS (750 V/cm – 0,3 A) e do pó a verde.



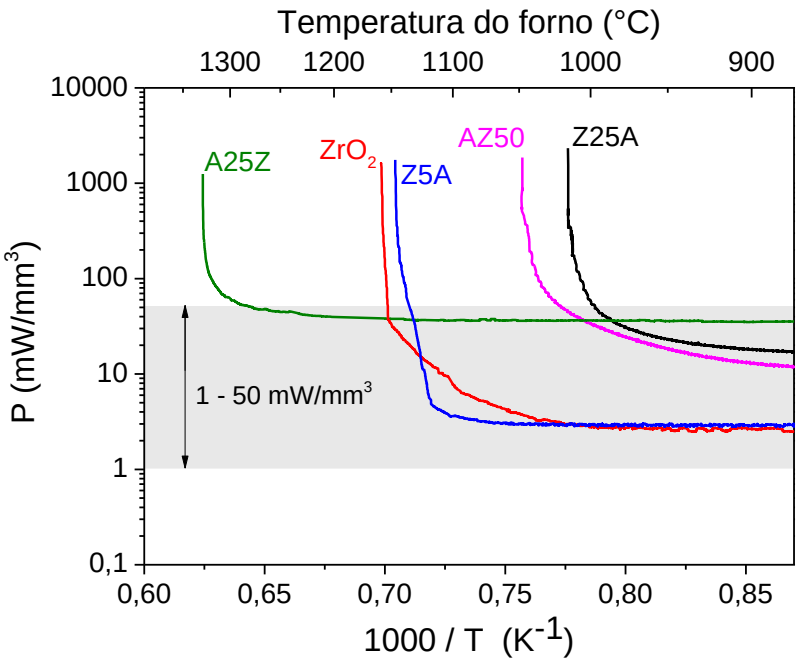
Fonte: Própria autoria

5.2.8 Considerações sobre a *Flash Sintering*

A Figura 5.41 apresenta o gráfico de Arrhenius de densidade de potência (P) em função da temperatura, para as melhores condições dos corpos de prova das

composições ZrO_2, Z5A, Z25A, AZ50 e A25Z. Não é apresentada a composição A5Z e Al_2O_3, pois não ocorreu a passagem de corrente elétrica.

Figura 5.41 - Gráfico de Arrhenius de densidade de potência em função da temperatura dos corpos de prova de ZrO_2 (100 V/cm – 5 A), Z5A (100 V/cm – 5 A), Z25A (200 V/cm – 3 A), AZ50 (300 V/cm – 1,5 A) e A25Z (750 V/cm – 0,5 A) sinterizados por FS.



Fonte: Própria autoria

O início da transição para o evento *flash*, nas condições estudadas, está dentro de um intervalo de valores característico entre 1 e 50 mW/mm^3 (NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014a; COLOGNA; PRETTE; RAJ, 2011; YADAV; RAJ, 2017; DOWNS; SGLAVO, 2013), sendo maior conforme aumenta a fração de Al_2O_3. Essa faixa de dissipação está em destaque na Figura 5.41. Além do compósito ZrO_2 / Al_2O_3, outros materiais, tais como $BaTiO_3$, $CoMnO_4$, SiC, entre outros, em diferentes condições de sinterização, também apresentam essa faixa de dissipação de potência (NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014a; COLOGNA; PRETTE; RAJ, 2011; YADAV; RAJ, 2017; DOWNS; SGLAVO, 2013).

Cologna, Prette e Raj (2011) estudaram a variação do campo elétrico (15 a 150 V/cm) na 8YSZ e compararam os resultados obtidos com os realizados em outro estudo. Os autores observaram que o nível de dissipação de potência foi semelhante entre os materiais (7 – 11 mW/mm^3). Desta forma, concluíram que para o início da FS, além de um valor de campo elétrico crítico, há a necessidade da dissipação de energia

exceder um valor crítico. Downs e Sglavo (2013) variaram o campo elétrico de 60 a 2250 V/cm na 8YSZ e a faixa de dissipação de potência para o início do evento *flash* foi de 1 - 10 mW/mm^3. Essa faixa crítica para maiores campos elétricos foi praticamente a mesma encontrada no trabalho de Cologna, Prette e Raj (2011) em campos elétricos menores. Raj (2016) analisou dados de várias cerâmicas e constatou que o comportamento característico do evento *flash* ocorre dentro de uma faixa de densidade de potência.

Embora esse comportamento reforce a suposição de que o efeito Joule seja responsável pelo início da FS, alguns autores sugerem que esse efeito é insuficiente para explicar todo o processo *flash* (BECKER; SHOWRAT; TSUR, 2018; RAJ, 2016; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Em relação aos parâmetros, Downs, Ketharam e Vaidhyanathan (2016) consideraram uma janela de processamento adequada, onde a inter-relação temperatura versus campo elétrico versus corrente elétrica propicia uma sinterização com maior %DT e com redução de tamanho de grão. Desta forma, é válido o estudo e ajuste de parâmetros da FS a fim de alcançar as melhores condições.

A evolução microestrutural dos corpos de prova sinterizados em 1T e em $2T_2$ é atribuída aos mecanismos de densificação e de crescimento de grãos ativados termicamente (GERMAN, 1996). Por sua vez, a evolução microestrutural dos corpos de prova sinterizados por FS sofre influência de outros fatores, tais como propriedades elétricas e térmicas do material, bem como dos parâmetros do processo (campo elétrico, corrente elétrica, forma do corpo de prova, tempo de duração do FS, e composição do material) (CHAIM et al, 2018, FRANCIS, RAJ, 2013).

De modo geral, conforme a configuração dos parâmetros elétricos, a evolução microestrutural das cerâmicas pode mudar (M´PEKO; FRANCIS; RAJ, 2014). Além disso, como já mencionado, as microestruturas das composições sinterizadas por FS exibem heterogeneidade e presença de fases fundidas, como observado, por exemplo, na Figura 5.31. Para Steil et al. (2013), a heterogeneidade na microestrutura é uma característica presente nos corpos de prova sinterizados por FS sob uma configuração tradicional (aplicação de corrente elétrica em uma etapa). No entanto, outras configurações têm sido pesquisadas, como o controle do limite de corrente elétrica na forma de etapas (BIESUZ; SGLAVO, 2019); e os resultados obtidos são promissores em relação à heterogeneidade da microestrutura (STEIL, et al, 2013; NIE, et al, 2017; CAMPOS, et al, 2019). Além disso, o uso de isolamento térmico, ao redor

da amostra, durante a FS, é uma alternativa para melhorar a heterogeneidade devido à perda por radiação (BIESUZ et al, 2019). Em todas as condições de FS aplicadas nas composições, neste estudo, nenhum isolamento foi utilizado, o que pode ter ocasionado na maior parte dos resultados, as heterogeneidades observadas.

Segundo Biesuz e Sglavo (2016), o controle da %DT final e da taxa de sinterização dos materiais cerâmicos é influenciado pela densidade de corrente. Embora este parâmetro seja o mais determinante sobre a %DT, o tempo de permanência do controle de corrente elétrica tende a favorecer o aumento da %DT (FRANCIS, RAJ, 2013). Porém, para Trombin e Raj (2014), o tempo de permanência muito longo também pode favorecer a localização da corrente elétrica no corpo de prova.

Dessa forma, para evitar danos no corpo de prova durante a sinterização, é necessário conhecer o limite nos ajustes dos parâmetros de FS. Assim, seria possível evitar fusão localizada ou obter microestruturas mais homogêneas com alta densidade. Entretanto, os ajustes dos parâmetros de sinterização são difíceis devido à interação complexa entre esses parâmetros com as características elétricas e físicas do corpo de prova (distribuição de poros, homogeneidade das fases, densidade a verde, entre outros) (DOWNS, KETHARAM, VAIDHYANATHAN, 2016; DANCER, 2016, MUCCILLO, MUCCILLO, 2013).

De maneira geral, com diferentes configurações dos parâmetros, diferentes microestruturas do compósito ZrO_2 / Al_2O_3 foram obtidas. Caminhos preferenciais da corrente elétrica através do corpo de prova produziram regiões densas e regiões com danos físicos, que afetaram a % DT de alguns corpos de prova. Apesar disso, foi possível produzir corpos de prova sob FS com tamanho de grão micrométrico e submicrométrico com temperatura de forno reduzida. Além do tempo de sinterização ser extremamente reduzido em relação a 1T e $2T_2$, chegando a uma redução de mais de 95 %.

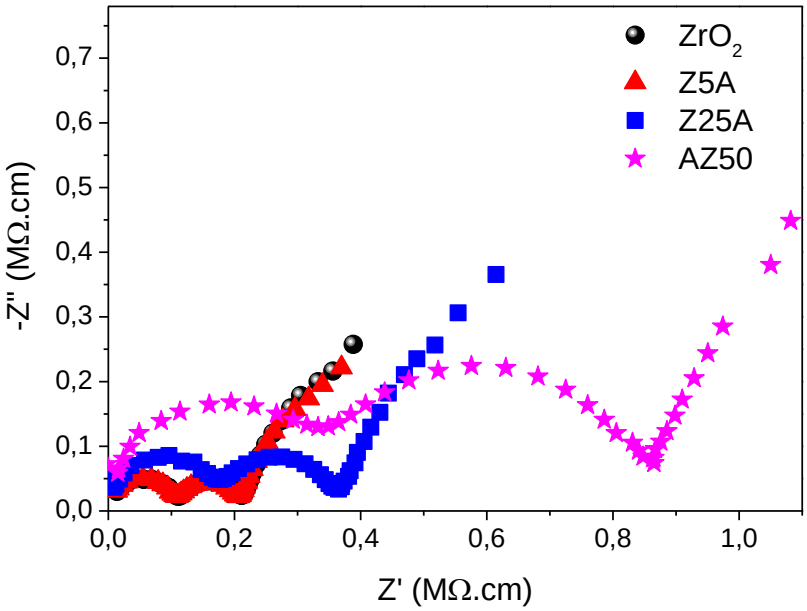
5.3 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

As medidas elétricas foram realizadas em todas as composições sinterizadas em 1T, $2T_2$ e nas melhores condições de FS encontradas para cada composição. Estas condições foram identificadas na seção 5.2.

Os espectros de impedância foram analisados adotando o método de circuito equivalente, o qual corresponde a um modelo físico do sistema. O circuito equivalente é constituído de um resistor (R) e um capacitor (C) associados em paralelo. Os dados de resistência elétrica foram obtidos ajustando (*fitting*) o modelo de circuito equivalente aos dados experimentais.

A Figura 5.42 mostra o gráfico de Nyquist obtidos dos espectros de impedância na temperatura de 300 °C (temperatura em que aparece os dois semicírculos bem definidos) da ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizadas em 1T. Os valores de impedância foram corrigidos pelo fator geométrico da amostra preparada para o experimento. Esses espectros são formados pela resposta do grão (alta frequência), do contorno de grão (frequência intermediária) e do eletrodo (baixa frequência). Os semicírculos foram atribuídos às regiões de grão e contorno de grão a partir dos valores de capacitância (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). Os valores da capacitância estimados para cada região foi na ordem de 10^{-11} a 10^{-12} F para o grão e 10^{-9} a 10^{-10} F para contorno de grão (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990; M'PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013).

Figura 5.42 - Espectros de impedância, sob fluxo de ar seco obtidos na temperatura de 300 °C, dos corpos de prova de ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizados em 1T.



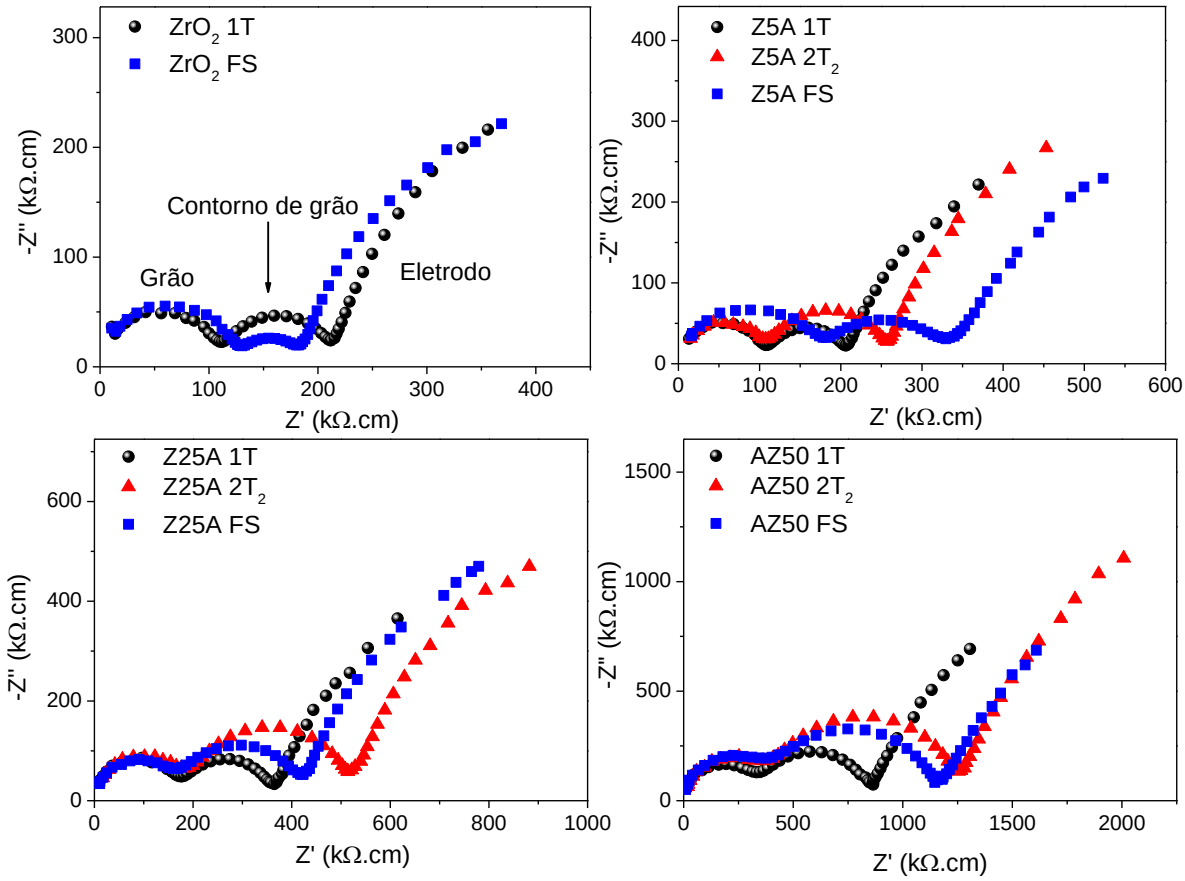
Fonte: Própria autoria

A análise dos espectros iniciou-se pela ZrO_2 devido a necessidade de uma referência para as composições. Desta forma mostrou-se continuidade ao perfil do

espectro de impedância (três semicírculos) desde a ZrO_2 até a composição AZ50. O aumento da fração volumétrica da fase Al_2O_3 (resistiva) diminui a fração de caminhos de percolação da matriz (ZrO_2), assim aumentando a resistividade da composição (STEELE,1990). Os dados das composições A25Z, A5Z e Al_2O_3 não são apresentados devido à dificuldade de medir a resistividade dos espectros a 300 °C (e demais temperaturas), em função da alta concentração da fase resistiva. Esta alta resistividade estava no limite de detecção do sistema de medida utilizado.

A Figura 5.43 mostra o gráfico de Nyquist obtidos dos espectros de impedância na temperatura de 300 °C da ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizadas em 1T, $2T_2$ e FS. Nos gráficos estão indicadas as regiões do grão, do contorno de grão e da interface material/eletrodo. O semicírculo não finalizado, indicado como eletrodo, tem o valor de capacitância estimado em aproximadamente 10^{-6} F. A informação dessa interface está associada ao comportamento dos eletrodos que foram utilizados para a medida (IRVINE; SINCLAIR; WEST, 1990). Esta contribuição não foi considerada dentro do escopo deste trabalho.

Figura 5.43 - Espectros de impedância, sob fluxo de ar seco, obtidos a temperatura de 300 °C, dos corpos de prova de ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50, sinterizados em 1T, $2T_2$ e FS.

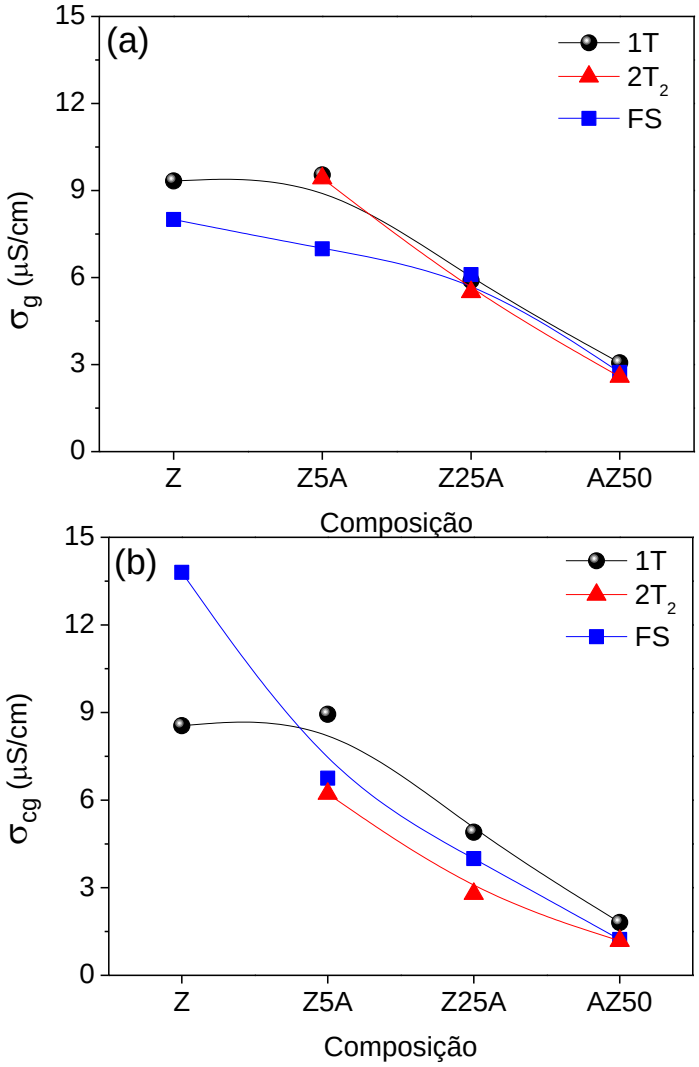


Fonte: Própria autoria

A Figura 5.43 compara as sinterizações 1T, $2T_2$ e FS de cada composição, onde observa-se o efeito destas na resposta elétrica do material. As interseções dos semicírculos no eixo real mostram a resistividade do grão, do contorno de grão e total (grão + contorno de grão) (M´PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013). Pela Figura 5.43 observa-se que a variação no processo de sinterização promove uma mudança na resistividade total; a $2T_2$ influencia mais no contorno de grão e a FS no grão e no contorno de grão dependendo da composição.

Os valores de condutividades foram calculados pela equação 4.4, e a Figura 5.44 apresenta as condutividades obtidas na temperatura de 300 °C em função das composições sinterizadas em 1T, $2T_2$ e FS. Sendo a Figura 5.44(a) condutividade do grão (σ_g) e Figura 5.44(b) condutividade do contorno de grão (σ_{cg}).

Figura 5.44 - Condutividade elétrica obtida na temperatura de medida: 300 °C: (a) do grão e (b) do contorno do grão, em função das composições estudadas e para as sinterizações 1T, $2T_2$ e FS.



Fonte: Própria autoria

Pelos dados de condutividade elétrica nota-se que com o aumento da fase Al_2O_3 no compósito ocorre uma tendência de redução das condutividades nos três tipos de sinterização. Este comportamento é esperado devido as grandes diferenças de condutividade elétrica entre as fases (FORTULAN; SOUZA, 1999).

A composição Z5A, apesar da fase resistiva, não apresentou redução na condutividade em relação a ZrO_2. Embora a quantidade seja pequena de Al_2O_3 em relação as demais composições, a Z5A apresenta um pequeno aumento de condutividade do contorno de grão em relação a ZrO_2. A literatura indica que a Al_2O_3 elimina a impureza mais comum da ZrO_2, a SiO_2 (DROZDZ, 2014; GUO, 2003). Esta apresenta uma tendência em formar uma camada vítrea e reduzir o transporte de íons

de oxigênio através do contorno de grão; desta forma, afetando esta condutividade (DROZDZ, 2014). Pequenas quantidades de Al_2O_3, até aproximadamente 5 %p, tende a reduzir a resistividade do contorno de grão; acima disso, o efeito isolador da Al_2O_3 é mais predominante e a resistividade aumenta gradualmente (DROZDZ, 2014; GUO, 2003).

Analisando a linha de tendência da Figura 5.44(a) e (b), a sinterização 1T apresenta o mesmo perfil entre as duas condutividades (grão e contorno de grão). A condutividade elétrica da ZrO_2 está de acordo com o encontrado na literatura (LIU et al., 2016a; SÁNCHEZ-HERENCIA; MORENO; JURADO, 2000; MERINO; FRANCISCO; PEÑA, 2007).

As condutividades elétricas totais das demais composições sinterizadas em 1T estão de acordo com as encontradas no trabalho de Sánchez-Herencia, Moreno e Jurado (2000). Os autores variaram as porcentagens de ZrO_2 e Al_2O_3 na composição e sinterizaram a 1500 °C por 1 h. Os valores de condutividade total a 300 °C da ZrO_2, ZrO_2 com 21 e 39 %vol de Al_2O_3 foi de 5,3 x 10^{-6}; 2,4 x 10^{-6} e 1,1 x 10^{-6} S/cm respectivamente. Os valores encontrados, neste trabalho, para ZrO_2, Z25A e AZ50 foi de 4,2 x 10^{-6}; 2,5 x 10^{-6} e 1,1 x 10^{-6} S/cm, respectivamente. Assim os valores de condutividade estão de acordo com os reportados na literatura.

Em relação à sinterização $2T_2$, a condutividade elétrica do grão não apresenta diferença de valores em relação a 1T. Estes resultados são esperados, pois para um material com alta %DT, o comportamento elétrico do grão é independente do seu tamanho (VERKERK; MIDDELHUIS; BURGGRAAF, 1982; FLORIO; MUCCILLO, 1999; SHINMI; ZHAO; XIAO, 2010). No entanto, a condutividade elétrica do contorno de grão apresenta-se menor em relação a 1T. Este fato está relacionado com a redução de tamanho de grão quando usou $2T_2$ em todas as composições (seção 5.1). Portanto, maior densidade de contorno de grão promove menor condutividade de contorno de grão (FONSECA; MUCCILLO, 2004). Desta forma, o comportamento elétrico da 1T e $2T_2$ estão de acordo com o reportado na literatura.

Em relação à FS, o comportamento elétrico encontrado neste trabalho difere, em maior parte, do reportado na literatura (M´PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019; LIU et al., 2016a). Embora os parâmetros utilizados pelos outros autores sejam diferentes, as respostas elétricas foram muito similares.

M'Peko, Francis e Raj (2013) compararam o comportamento elétrico da ZrO_2 sinterizada em 1T e FS-DC e observaram que a condutividade do grão entre as condições estudadas se assemelha. Porém, o material submetido a FS apresentou maior condutividade do contorno de grão em relação a 1T, no seu estudo. Os autores sugerem que o FS promoveu uma nucleção de vacâncias de oxigênio na região de carga espacial no contorno de grão. Liu et al. (2016a) estudaram a ZrO_2 sinterizada em 1T e em FS-DC com variação de campo elétrico (70, 120 e 300 V/cm) e encontraram o mesmo resultado que M'Peko, Francis e Raj (2013). No entanto, os autores também observaram um aumento na concentração de vacância no grão, embora a condutividade do contorno de grão seja muito mais sensível a aplicação do campo elétrico. Além disso, foi observado que a resistividade diminui com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado (LIU et al., 2016a). Vendrell et al. (2019) investigaram a 8YSZ sinterizada em 1T e FS-DC com variação de densidade de corrente elétrica (60, 80 e 100 mA/mm^2). Os autores observaram que após o FS a resistência do grão e do contorno de grão diminuíram significativamente em relação a 1T. Além disso, maior densidade de corrente apresentava maior condutividade. Segundo Vendrell et al (2019) esse aumento foi atribuído a uma mudança, ainda desconhecida, na estrutura de defeitos do material levando a uma maior concentração de portadores de carga.

No entanto, Du et al. (2016) analisaram a 8YSZ sinterizada em 1T e FS-AC e observaram que as respostas elétricas eram semelhantes. Os autores concluíram que o processo FS não tem uma atuação significativa no comportamento eletroquímico característico do grão e do contorno de grão. Biesuz e Sglavo (2019) sugerem que as diferenças de condutividade encontrada estejam relacionadas com o campo elétrico/corrente elétrica DC e não ao aquecimento rápido proporcionado pelo evento *flash*.

Contudo, Carvalho, Muccillo e Muccillo (2018) avaliaram o comportamento elétrico da ZrO_2 sinterizado em 1T e em FS-AC e observaram as mesmas mudanças na condutividade do contorno de grão que M'Peko, Francis e Raj (2013) e Liu et al. (2016a). Do mesmo modo, ocorreram mudanças na condutividade do grão. Os autores atribuem a mudança no contorno de grão a uma redução da barreira de potencial presente nesta região, ocasionando o aumento da condutividade. A mudança no grão foi associada a migração térmica das espécies químicas, que estavam localizadas na interface, para o grão. Consequentemente, aumentando a

concentração de vacâncias de oxigênio e a condutividade (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018).

Assim as composições Z25A e AZ50, submetidas ao FS, possuem condutividade do grão similares a da 1T, conforme relatado por M'Peko, Francis e Raj (2013). Entretanto, a ZrO_2 e a Z5A apresentam um comportamento diferente do relatado na literatura. Geralmente isto sugere alguma mudança na estrutura do material (VERKERK; MIDDELHUIS; BURGGRAAF, 1982). Porém, pela DRX apresentada na seção 5.2.1 e 5.2.2 observa-se que não ocorreu mudança significativa de fase da 1T para FS tanto para a ZrO_2 quanto para a Z5A.

A condutividade do contorno de grão, principalmente da Z5A, Z25A e AZ50, também se diferencia do apresentado na literatura. Ainda a Z5A e Z25A possuem tamanho de grão igual e maior que a 1T, e a resposta elétrica não acompanha esse fato. Para a ZrO_2 acredita-se que a alta condutividade do contorno de grão está mais associada ao tamanho de grão da FS, que foi 18 vezes superior ao da 1T.

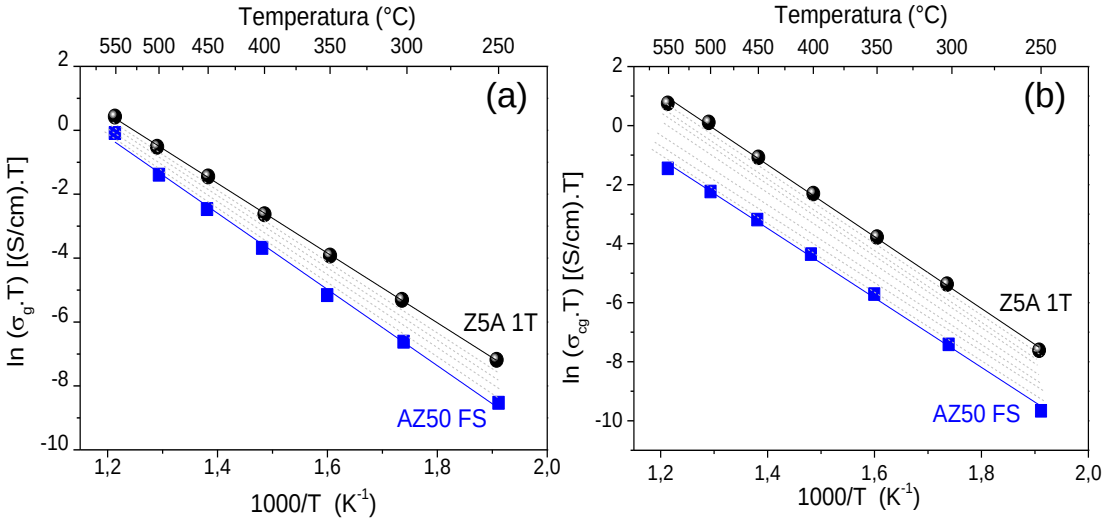
O comportamento encontrado tanto do grão quanto do contorno de grão pode estar vinculado à associação de defeitos (*clusters*). Pode ocorrer uma força de atração de Coulomb entre os defeitos individuais de carga efetiva oposta (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; CHIANG; BIRNIE; KINGERY, 1997). Assim, pode ocorrer uma associação de defeitos gerando um defeito complexo e tornando-o indisponível para a condução (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GUO, 2003). A condução iônica da ZrO_2 é realizada pela migração de íons O^{2-} pelas vacâncias, a introdução de dopantes promove essas vacâncias (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; PASCUAL; JURADO; DURAN, 1983). Mas há um limite, no trabalho de Kuwabara et al. (1985), onde variaram a porcentagem de Y_2O_3 (2, 3, 5, 8, 15 %mol) na ZrO_2, observaram que a máxima condutividade foi com 8 %mol de Y_2O_3. Com o aumento desta quantidade, a condutividade foi fortemente reduzida. Para Pascual, Jurado e Duran (1983), o aumento da concentração de vacâncias (após o limite) diminui a condutividade por causa da limitação da mobilidade de O^{2-}. A Al_2O_3 atua como partículas isolantes, e a sua orientação aleatória na matriz produz uma variação na condutividade. Então, a medida experimental EI é um efeito médio da composição (GUO, 2003; MCLACHLAN; BLASZKIEWICZ; NEWNHAM, 1999). Isto é, devido a baixa condutividade da Al_2O_3, esta restringe os caminhos de condução pela ZrO_2, conforme aumenta a concentração de Al_2O_3 o caminho de percolação da ZrO_2 diminui (FORTULAN; SOUZA, 1999).

Então, para as composições aqui estudadas e submetidas a FS, pode ter aumentado a concentração de defeitos e também ter ocorrido a migração térmica das espécies químicas para o grão. Assim, isso pode ter gerado associação de defeitos e prejudicado a condutividade das composições.

Os dados de condutividade do grão e do contorno de grão foram analisadas e os valores de energia de ativação foram estimados por meio do ajuste da reta (R^2=0,99) no gráfico de Arrhenius.

A Figura 5.45 apresenta o gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão e do contorno de grão em função da temperatura. As condições e composições limites (tanto superior quanto inferior) estão indicadas no gráfico (Z5A 1T e AZ50 FS). As demais condições e composições estão dentro desta faixa de medida, sendo que as inclinações foram similares.

Figura 5.45 - Gráfico de Arrhenius da condutividade elétrica do grão (a) e do contorno de grão (b) em função da temperatura. A Z5A 1T e AZ50 FS estão indicadas no gráfico como limites das demais condições.



Fonte: Própria autoria

A Tabela 5.19 apresenta as energias de ativação do grão e do contorno de grão da ZrO_2 e das composições Z5A, Z25A e AZ50 sinterizadas nas diferentes condições.

Tabela 5.19 - Energias de ativação da condutividade do grão e do contorno de grão da ZrO_2 e das composições Z5A, Z25A, AZ50 sinterizadas em 1T, $2T_2$ e em FS.

Composição/Condição	Energia de ativação do grão (eV)	Energia de ativação do contorno de grão (eV)
ZrO_2 1T	0,93 ± 0,11	1,08 ± 0,38
ZrO_2 FS	0,96 ± 0,14	0,98 ± 0,21
Z5A 1T	0,94 ± 0,07	1,05 ± 0,19
Z5A $2T_2$	0,97 ± 0,30	1,04 ± 0,32
Z5A FS	0,96 ± 0,06	1,04 ± 0,18
Z25A 1T	0,95 ± 0,09	1,06 ± 014
Z25A $2T_2$	0,95 ± 0,15	1,07 ± 0,19
Z25A FS	0,97 ± 0,14	1,02 ± 0,17
AZ50 1T	1,01 ± 0,38	0,99 ± 0,39
AZ50 $2T_2$	0,99 ± 0,26	1,04 ± 0,20
AZ50 FS	1,03 ± 0,30	1,02 ± 0,21

Fonte: Própria autoria

As energias de ativação para a condutividade de grão e contorno de grão não apresentaram grandes diferenças entre si. A energia de ativação do contorno de grão, em sua grande parte, foi ligeiramente maior que do grão devido às características resistivas da região (M´PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013; LIU et al., 2016a). Todos os valores de energia de ativação de todas as sinterizações estão de acordo com os reportados na literatura para a ZrO_2 e compósitos a base de ZrO_2, em torno de 1,0 eV (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; M´PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013; CARVALHO, 2018; BICHAUD et al, 2015; LIU et al., 2016a).

Para Liu et al. (2016a), o fato das energias de ativação serem praticamente as mesmas em todas as condições sugere que as diferentes condutividades na FS pode ser associada a densidade de defeitos.

Embora Du et al (2016) não encontraram influência na resposta elétrica depois do FS, e Biesuz e Sglavo (2019) sugeriram que a característica de mudança da condutividade seria referente ao tipo de corrente elétrica, há trabalhos que utilizaram AC e encontraram o aumento de condutividade da FS em relação a 1T (MUCCILLO; CARVALHO; MUCCILLO, 2018; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018). Essas diferenças nos valores de resistência ou condutividade são devido às variações da

forma/dimensões da amostra bem como dos parâmetros envolvidos na FS (MUCCILLO; MUCCILLO, 2013). Devido a isso, há dificuldade de uma relação quantitativa entre parâmetros do processo, composição e a condutividade (VENDRELL et al, 2019), mesmo a maior parte dos trabalhos apresentando essa tendência de aumento da condutividade elétrica em relação a 1T.

Neste trabalho procurou-se entender de maneira comparativa o efeito da FS em composições que envolvam ZrO_2 e Al_2O_3. Na seção 5.2 observou-se o seu efeito na microestrutura das composições (MEV) e o resultado estrutural final (DRX). Na EI devido à sensibilidade da técnica, o objetivo foi verificar uma possível mudança na estrutura de defeitos.

Lebrun et al. (2017) realizaram medidas *in situ* de difração de raios X síncroton para medir as constantes de rede da ZrO_2 durante a FS. Os autores observaram uma expansão de rede anisotrópica, a qual não pode ser explicada pela expansão térmica, mas é consistente com a geração de pares de Frenkel. Além disso, os demais autores, aqui expostos, associam o aumento da condutividade com a geração de defeitos após o FS.

Para Vendrell et al (2019), a FS promove o aumento da concentração de vacâncias, porém não de sua mobilidade. Isto é, não está clara qual fração destas vacâncias são móveis para contribuir com a condutividade elétrica. Essa mobilidade das vacâncias ainda depende da composição do material (VENDRELL et al, 2019). Assim, de maneira especulativa, relacionamos a formação de associação de defeitos ao comportamento observado da condutividade elétrica da FS em relação a 1T e $2T_2$. Liu et al. (2016a), baseando nos seus resultados onde a resistividade diminuiu com o aumento da intensidade do campo elétrico, construíram uma hipótese que, maior a intensidade do campo elétrico, maior a concentração de vacâncias. Assim, os resultados deste trabalho vão de encontro com a hipótese de Liu et al. (2016a), pois os valores de campos elétricos utilizados podem ter sido elevados para cada composição. Assim, podem ter gerado defeitos além do limite da composição. Deste modo, formando defeitos complexos que não contribuem, até mesmo dificultem, a condução iônica.

6 CONCLUSÕES

- Nos processos de sinterização 1T, 2T e FS foram alcançadas altas %DT nos corpos de prova, independente da variação da composição. No entanto a temperatura e tempo de sinterização foram reduzidos na FS, chegando a ter um decréscimo de mais de 95 % no patamar de sinterização.
- O tratamento térmico $2T_2$ promoveu um refinamento da microestrutura superior a 40 % em relação a 1T, mantendo as %DT similares entre 1T e $2T_2$, para todas as composições.
- Os parâmetros para a fase Al_2O_3 e a A5Z não apresentaram evento *flash*. Para os demais sistemas ZrO_2 / Al_2O_3, o evento *flash* foi influenciado pela fase ZrO_2, devido ao limite de percolação desta fase na composição.
- Os parâmetros utilizados de campo elétrico e corrente elétrica de 150 V/cm e 6 A para a ZrO_2; 150 V/cm - 5 A e 6 A, e 100 V/cm e 6 A para a Z5A; 200 V/cm e 2 A e 300 V/cm - 2 A e 3 A para Z25A; e 350 V/cm e 1,5 A para a AZ50 não foram adequados pois promoveram regiões com fusão nos corpos de prova afetando a %DT final.
- As condições de campo elétrico e corrente elétrica de 100 V/cm e 5 A para a ZrO_2 e para a Z5A; 200 V/cm e 3 A para a Z25A; 300 V/cm e 1,5 A para a AZ50 foram consideradas mais adequadas, na FS, pois promoveram %DT superior a 95 %. No entanto, ajustes nesses parâmetros e no tempo de permanência da corrente elétrica, para cada composição podem melhorar a %DT e reduzir o tamanho médio de grão.
- A composição A25Z não apresentou heterogeneidade microestrutural entre o centro e a borda, possivelmente devido às valores de densidade de potência (< 1250,4 mW/mm^3), que foram menores que das composições ZrO_2, Z5A, Z25A e AZ50.
- As condutividades elétricas dos corpos de prova após a FS, apresentaram-se menores em relação a 1T, diferente do encontrado na literatura. Isso sugere condições dos parâmetros foram relativamente elevados para as composições.
- As condições utilizadas na FS, possivelmente tiveram campos elétricos muito intensos para as composições, deste modo, gerando excesso de defeitos. Esse

excesso pode ter formado associações complexas influenciando na condutividade final, como mostrado pela EI.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Baseando-se nos resultados alcançados e expostos neste trabalho, nesta seção será apresenta sugestões para continuidade nesta área de pesquisa.

- Investigar a variação de pressão na FS com o intuito de aumentar a densidade relativa do material;

- Utilizar isolamento térmico na FS para diminuir as heterogeneidades da microestrutura;

- Realizar FS com a aplicação de corrente elétrica em etapas, sistema MSFS (*Multi-step Flash Sintering*), com a finalidade de reduzir os danos físicos e heterogeneidade da microestrutura;

- Analisar os contornos de grão das composições por microscopia eletrônica de transmissão com o objetivo de avaliar se ocorre alguma formação de fase vítrea.

- Investigar por meio da EI as outras condições de FS a fim de verificar a influência dos parâmetros na formação de associação de defeitos.

- Realizar FS com EI *in situ* com variação dos parâmetros da FS (campo elétrico e corrente elétrica) para averiguar o comportamento durante o processo.

- Realizar caracterização mecânica (microdureza e tenacidade à fratura) nas condições de FS e compará-las com as de 1T e $2T_2$.

- Estudo da estabilidade das suspensões, da fase dispersa na matriz, dos pós nanométrico.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAM, E. J.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. A Strategy for Analysis and Modelling of Impedance Spectroscopy Data of Electroceramics: Doped Lanthanum Gallate. Journal of Electroceramics. v.10, p. 165-177, 2003.

AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State &Materilas Science**.v.3, n.5, 480-485, 1998.

AGRAWAL, D. Microware sintering of ceramic, composites and metallic materials, and melting of glasses. **Transactions of the Indian Ceramic Society.** v.65, n.3, p.129-144, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C373-88**. Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired white ware products. West Conshohocken, 2006.

BANNERJEE, S.; JOENS, C. J. Debinding and sintering of metal injection molding (MIM) components. In: HEANEY, D. F. **Handbook of metal injection molding.** Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. cap.7. p.133-180.

BARAKI. R.; SCHWARZ, S.; GUILLON, O. Effect of Electrical Field/Current on sintering of Fully Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 95, n. 1, p.75-78, 2012.

BARSOUKOV E.; MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy**: theory, experiment, and applications. 3 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2018, 528p.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics** (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor & Francis, 2003, 603p.

BATISTA, R. M.; MUCCILLO, E. N. S. Dilatometry analysis of the sintering processo f nanostructured gadolinia-doped ceria. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.126, n.3, p. 1007-1013, 2016.

BECKER, M. Z.; SHOWRAT, N.; TSUR, Y. Recent Advances in Mechanism Research and Methods for Electric-Field-Assisted Sintering of Ceramics. **Advanced Materials.** v.30, n. 41, p.1-8, 2018.

BEHERA, S. K. Solid State Sintering. Disponível em: < https://www.slideshare.net/ashking235/lecturesolid-state-sintering>. Acesso em: 27 mai. 2017.

BICHAUD, E. et al. Flash sintering incubation in Al_2O_3/TZP composites. **Journal of the European Ceramic Society**. v.35, p. 2587-2592, 2015.

BIESUZ, M. **Flash sintering of alumina-based ceramics.** 2017, 181f. Tese (Doutorado) – Universidade de Trento – Departamento de Engenharia Industrial, Trento, 2017. Disponível em:
<http://eprints-phd.biblio.unitn.it/2012/> . Acesso em: 09 ago. 2019.

BIESUZ, M. et al. Photoemission during flash sintering: An interpretation based on thermal radiation. **Journal of the European Ceramic Society.** v.37, p.3125–3130, 2017.

BIESUZ, M. et al. Investigation of electrochemical, optical and thermal effects during flash sintering of 8YSZ. **Materials.** v. 11, n.7, 1214, p. 1-15, 2018.

BIESUZ, M. et al. Thermally-insulated flash sintering. **Scripta Materialia.** v. 162, p. 99-102, 2019.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification. **Journal of the European Ceramic Society**. v.36, p.2535–2542, 2016.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society.** v.39, p. 115-143, 2019.

BLACKFORD, J. D. Sintering and microstructure of ice: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics.** v. 40, n. 21, p. R355-R385, 2007.

BODIŠOVÁ, K. et al. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 90, n. 1, p. 330-332, 2007.

BOWEN, P.; CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. **Powder Technology**. v.128, p. 248-255, 2002.

CALIMAN, L. B. **Sinterização *flash* do condutor catiônico beta-alumina sintetizada pelo método dos precursores poliméricos**. 2015, 137f. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

CALIMAN, L. B. et al. A simple flash sintering setup under applied mechanical stress and controlled atmosphere. **MethodsX.** v.2, p.392-398, 2015.

CALIMAN, L.B. et al. Flash sintering of ionic conductors: The need of reversible electrochemical reaction.**Journal of the European Ceramic Society**. v. 36, p. 1253-1260, 2016.

CAMPOS, J. V. et al. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitoring and parameter control. **Journal of the European Ceramic Society**. v.39, p.531-538, 2019.

CARVALHO, S. G. M. **Contribuição ao estudo de sinterização sem pressão assistida por campo elétrico de zircônia tetragonal estabilizada com ítria**. 2018,112f. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.

CARVALHO, S. G. M.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Electrical Behavior and Microstructural Features of Electric Field-Assisted and Conventionally Sintered 3 mol% Yttria-Stabilized Zirconia. **Ceramics**. v. 1,n., p. 3-12, 2018a.

CARVALHO, S. G. M.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. AC Electric Field Assisted Pressureless Sintering Zirconia: 3 mol% Yttria Solid Electrolyte. **Physica Status Solidi A.** v.215, n.3, p. 1-5, 2018b.

CHAIM, R. Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during flash sintering. **Materials**. v.9, n.4, 280, 2016.

CHAIM, R. et al. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review. **Journal of Materials Science**. v.53, n. 5, p. 3087-3105, 2018.

CHAIM, R.; ESTOURNÈS, C. On thermal runaway and local endothermic/exothermic reactions during flash sintering of ceramic nanoparticles. **Journal Materials Science.** v. 53, n.9, p. 6278-6389, 2018.

CHEN, P-L; CHEN, I-W. Sintering of fine oxide powders:I, microstructural evolution. **Journal of the American Ceramic Society.** v.79, n.12, p. 3129-3141, 1996.

CHEN, G. et al. Effect of CaO Additive on the Interfacial reaction between the BaZrO3 refractory and titanium enrichment melt. In: Kim, H. et al. (eds). **Rare Metal Technology 2018** (The Minerals Metals & Materials Series). Cham: Springer, 2018, p. 235-244.

CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth.**Nature.** v. 404, p. 168-171, 2000.

CHEVALIER, J,; GREMILLARD, L, Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 29, p.1245-1255, 2009.

CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Mechanisms of microstructure control in conventional sintering. In: LAKSHMANAN, A. (Ed.) Sintering of ceramics-new emerging techniques. Intech, 2012, p.401-422.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina-zirconia nanocomposites. **Ceramics International.** v.40, p.14669-14676, 2014.

CHUVIL'deev, V. N. et al. Spark plasma sintering of high-strength lightweight ceramics.**IOP conf. Series: Materials Science and Engineering.** v. 218, 2017.

CLARK, R.; GOSHE, A. J. The use of Advance ceramic materials in oil and gas applications. In: LIN, H-T.; HEMRICK, J. (Eds.), Advanced and Refractory Ceramics for Eneergy Conservation and Efficiency. Ceramic Transaction Series, USA, 2016, v. 256, p. 75-81.

COBLE, R. L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models. **Journal of Applied physics**. v. 32, n. 5, p. 787-792, 1961.

COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 31, p. 2827-2837, 2011.

COLOGNA, M.; PRETTE, A. L.G.; RAJ, R. Flash-sintering of cubic yttria-stabilized zirconia at 750°C for possible use in SOFC manufacturing. **Journal American Ceramic Society.** v.94, n.2, p. 316-319, 2011.

COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5s at 850°C. **Journal of American Ceramic Society**. v.93, n.11, p.3556-3559, 2010.

CONRAD, H.; YANG, D. Dependence of the sintering rate and related grain size of yttria-stabilized polycrystalline zirconia (3Y-TZP) on the strength of an applied DC electric field. **Materials Science and Engineering A.** v.528, p.8523-8529, 2011.

DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**. v.3, p. 1- 25, 2016.

DE AZA, A.H. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prosthese. **Biomaterials.** v.23, p. 937-945, 2002.

DJOHARI, H.; MARTINEZ-HERRERA, J.I.; DERBY, J.J. Transport Mechanismos and Densification during sintering: I. Viscous Flow versus Vacancy Diffusion. **Chemical Engineering Science**. v.64, n. 17, p. 3799-3809, 2009.

DONG, Y.; CHEN, I-W. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: II. Mapping electrode polarization and vacancy condensation in YSZ. **Journal of the Amercian Ceramic Society.** v.101, n.3, p.1058-1073, 2018.

DOWNS, J. A. **Mechanisms of Flash sintering in Cubic Zirconia**. 2013, 142 f. Tese (Doutorado) – Departamento de Ciência de Materiais e Tecnologia Industrial, Universidade de Trento, Trento, 2013. Disponível em: <http://eprints-phd.biblio.unitn.it/976/>. Acesso em: 01 ago. 2019.

DOWNS, J. A.; KETHARAM, A.; VAIDHYANATHAN, B. Field assisted sintering of nanostructured zirconia-alumina ceramics for demanding applications. **Transactions of the Indian Ceramic Society.** v.75, n.2, p.1-6, 2016.

DOWNS, J. A.; SGLAVO, V. M. Electric Field Assisted Sintering of Cubic Zirconia at 390°C. **Journal of the American Ceramic Society**. v.96, n. 5, p.1342-1344, 2013.

DROZDZ, E. The influence of the method of addition of Al2O3 to 3YSZ material on its thermal and electrical properties. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.** v.118, p.1345-1353, 2014.

DU, Y. et al. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ. **Journal of the European Ceramic Society.**v. 36, p. 749-759, 2016.

ESTATCAMP, E. (2014). Software Action. Estatcamp – Consultoria em estatística e qualidade, São Carlos - SP, Brasil. URLhttp://www.portalaction.com.br/.

EXARE, C. et al. Mechanical Properties of ZTA: Correlation with Structural properties and Influence of Ageing. **Journal of Ceramics.** v.2016, p.1-7, 2016.

FLORIO, D. Z.; MUCCILLO, R. Sintering of zirconia-yttria ceramics studied by impedance spectroscopy. **Solid State Ionics.** v.123, p.301-305, 1999.

FONSECA, F. C., MUCCILLO, R. Impedance spectroscopy analysis of percolation in (yttria-stabilized zirconia)-yttria ceramic composites. **Solid State Ionics**. v.166, p. 157-165, 2004.
FORTULAN, C. A.; SOUZA, D. P. F. Microstructural evolution of the Al2O3-ZrO2 Composite and its correlation with electrical conductivity. **Materials Research**. v.2, n.3, p. 205-210, 1999.

FRANCIS, J. S. C. **A study on the phenomena of flash-sintering with tetragonal zirconia.** 2013, 173f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Pós-Graduação da Universidade de Colorado, Boulder, 2013. Disponível em: <https://scholar.colorado.edu/mcen_gradetds/66/>. Acesso em: 01 ago. 2019.

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**. v.96, n.9, p.2754-2758, 2013.

GAO, Y. et al. Electrical-field induced nonlinear conductive behavior in dense zirconia ceramic. **Journal of Materials Science & Technology**. In Press, 2017.

GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice.** New York: John Wiley & Sons, 1996. 550p.

GHOSH, S. et al. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 92, n.8, p. 1856-1859, 2009.

GRASSO, S.; SAKKA, Y.; MAIZZA, G. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008. **Science and Technology of Advanced Materials.** v.10, n.5, p.053001-053024, 2009.

GUIMARÃES, F. A. T. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites. **Ceramics International**. v. 35, p.741-745, 2009.

GUIRE, E. D. **Ceram building first commercial-scale flash sintering kiln?** Disponível em: < http://ceramics.org/ceramic-tech-today/ceram-building-first-commercial-scale-flash-sintering-kiln> Publicado em 2013. Acesso em: 16 jun. 2017.

GUO, X. Roles of Alumina in Zirconia for functional Applications. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 86, n. 11, p. 1867-1873, 2003.

HARPER, C. A. Handbook of Ceramic, glasses, and Diamonds. New York: McGraw-Hill, 2001, p. 32-36.

HESABI, Z. R. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 29, p. 1371-1377, 2009.

HUANG, C-Y; CHEN, Y-L. Effect of varied alumina / zirconia content on ballistic performance of a functionally graded material. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials.**v. 67, p. 129-140, 2017.

HWANG, J-H; MCLACHLAN, D. S.; MASON, T. O. Brick Layer Model Analysis of Nanoscale-to-Microscale Cerium Dioxide. **Jounal of Electroceramics**. v.3, n.1, p.7-16, 1999.

IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. **Advanced Materials.**v. 2, n.3, p. 132-138, 1990.

JEONG, J-W; HAN, J-W, KIM, D-Y. Effect of Electric Field on the Migration of Grain Boundaries in Alumina. **Journal of the American Ceramic Society.** v.83, p. 915-918, 2000.

JESUS, L. M. et al. Electric field-assisted flash sintering of CaCu3Ti4O12: Microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**. v.682, p.753-758, 2016.

JHA, S. K. et al. Electric field induced texture in titania during experiments related to flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 36, p. 257-261, 2016a.

JHA, S. K. et al. Beyond flash sintering in 3mol.% yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramics Society of Japan**. v. 124, n. 4, p. 283, 2016b.

JHA, S. K.; LEBRUN, J. M.; RAJ, R. Phase transformation in the alumina–titania system during flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic Society.** v.36, p. 733-739, 2016.

JHA, S; RAJ, R. The effect of field on sintering and electrical conductivity of titânia.**Journal American Ceramic Society.**v. 97, n.2, p. 527-534, 2014.

JI, W.; PARKER, B.; FALCO, S. et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric Field. **Journal of the European Ceramic Society**. v.37, p. 2547–2551, 2017.

JU, Y. et al. Preparation and Characterization of Al_2O_3/ZrO_2 Composite Ceramics. **Key Engineering Materials.** v.697, p.372-376, 2016.

KANG, S-J. L. **Sintering: densification, grain growth & microstructure**. London: Elsevier, 2005. 265p.

KHANDAN, K.; KARAMIANE, E.; MEHDIKHANI-NAHRKHALAJI, M. et al. Influence of spark plasma sintering and baghdadite powder on mechanical properties of hydroxyapatite. **Procedia Materials Science.** v.11, p. 183-189, 2015.

KIDNER, N. J. et al. The Brick Layer Model Revisited: Introducing The Nano-Grain Composite Model. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 91, n. 6, p, 1733-1746, 2008.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. 1032p.

KOK, D. et al. Flash sintering of a three-phase alumina, spinel, and yttria-stabilized zirconia composite. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 100, n.7, p.1-7, 2017.

KURTZ, S. M. et al. Advances in Zirconia Toughened Alumina Biomaterials for Total Joint Replacement. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.**v.31, p. 107-116, 2014.

KUWABARA, M.; MURAKAMI, T.; ASHIZUKA, M. et al. Electrical conductivity of partially stabilized zirconia ceramics. **Journal of Materials Science Letters.** v.4, p. 467-471, 1985.

LANGE, F. F.; ATTERAAS, L.; ZOK, F.; PORTER, J. R. Deformation consolidation of metal powders containing steel inclusions. **Acta Metallurgica et Materialia.** v.39, n.2, p. 209-219, 1991.

LEBRUN, J-M. et al. Broadening of Diffraction Peak Widths and Temperature Nonuniformity During Flash Experiments. **Journal of American Ceramic Society**. v.99, n.10, p.3429–3434, 2016.

LEBRUN, J-M. et al. *In-situ* Measurements of lattice expansion related to defect generation during flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society.** v.100, p. 4966-4970, 2017.

LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures.** London: Chapman & Hall, 1994, 590p.

LEI, L.; BAI, Y.; LIU, J. Ni-based anode-supported Al_2O_3-doped-Y_2O_3-stabilized ZrO_2 thin electrolyte solid oxide fuel cells with Y_2O_3-stabilized ZrO_2 buffer layer. **Journal of Power Sources**. v.248, p. 1312-1319, 2014.

LEMKE, F.; RHEINHEIMER, W.; HOFFMANN, M. J. A comparison of power controlled flash sintering and conventional sintering of strontium titanate. **Scripta Materialia**. v.130, p.187–190, 2017.

LI, J.; YE, Y. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 89, n. 1, p. 139-143, 2006.

LIU, D. et al. Effect of the applied electric field on the microstructure and electrical properties of flash-sintered 3YSZ ceramics. **Ceramics International**. v.42, p.19075–19079, 2016a.

LIU, D. et al. Preparation of Al_2O_3-$Y_3Al_5O_{12}$-ZrO_2 eutectic ceramic by flash sintering. **Scripta Materialia.** v. 114, p. 108-111, 2016b.

LIU, X. et al. Pressureless sintered magnesium aluminate spinel with enhaced mechanical properties obtained by the two-step sintering method. **Journal of Alloys and Compounds.** v.680, p. 133-138, 2016.

LÓH, N. J.; SIMÃO, L.; JIUSTI, J.; DE NONI Jr., A.; MONTEDO, O. R. K. Effect of temperature and holding time on the densification of alumina obtained by two-step sintering. **Ceramic International**.v. 43, p.8269-8275, 2017.

MACA, K.; POUCHLY, V.; BOCCACCINI, A. R. Sintering Densification Curve – a Practical Approach For Its Construction From Dilatometric Shrinkage Data. **Science of Sintering**, v.40, p.117-122, 2008.

MAMEDOV, V. Spark plasma Sintering as Advanced PM sintering Method, **Powder Metallurgy**, v.45, n. 4, p. 322-328, 2002.

MANSHOR, H. et al. Microwave Sintering of Zirconia-Toughened Alumina (ZTA)-TiO_2-Cr_2O_3 Ceramic Composite: The Effects on Microstructure and Properties. **Journal of Alloys and Compounds.** v. 722,p.458-466, 2017.

MATLI, P.R.; MOHAMED, A. M. A.; RAJURU, R. R. Microwave fast sintering of double perovskite ceramic materials. In: MOHAMED, A. **Advanced Ceramic Processing**. Publisher: InTech, 2015, Cap. 1, p. 1-24.

MAZAHERI, M.; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**. v.28, p. 2933-2939, 2008.

MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.M.; SADRNEZHAAD, S.K. Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 91, n.1, p.56-63, 2008.

MCLACHLAN, D. S.; BLASZKIEWICZ, M; NEWNHAM R. E. Electrical resistivity of composites. **Journal American Ceramic Society.** v. 73, n. 8, p. 2187-2203, 1990.

MERINO, R. I.; FRANCISCO, I.; PEÑA, J. I. Ionic conductivity in directionally solidified Al_2O_3-ZrO_2 (3 % mol Y_2O_3) near eutectic composites. **Solid State Ionics.** v.178, p. 239-247, 2007.

M'PEKO, J-C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Impedance Spectroscopy and Dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics

viewed at the microstructural level. **Journal of the American Ceramic Society.** v. 12, p. 3760–3767, 2013.

M´PEKO, J-C; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped $BaTiO_3$: Microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 34, p. 3655-3660, 2014.

MUCCILLO, E. N. S.; CARVALHO, S. G. M.; MUCCILLO, R. Electric Field-assisted pressureless sintering of zirconia-scandia-ceria solid electrolytes. **Journal of Materials Science.** v.53, n.3, p.1658-1671, 2018.

MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Physical and electrical properties of yttria stabilised zirconia prepared from nanosized powders. **British Ceramic Transactions.**v. 101, n.6, p.259-262, 2002.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N.S. An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: Application to yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society.**v.33, p. 515-520, 2013.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 34, p. 915-923, 2014a.

MUCCILLO, E. N. S., MUCCILLO, R. Electric field-assisted sintering of tin dioxide with manganese dioxide addition. **Journal of the European Ceramic Society.**v.34, p. 3699-3706, 2014b.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Shrinkage control of yttria-stabilized zirconia during ac electric field-assisted sintering. J**ournal of the European Ceramic Society.** v.34, p. 3871-3877, 2014c.

MUNIR, Z. A.; ANSELMI-TAMBURINI, U.; OHYANAGI, M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, **Journal Materials Science**, v. 41, p. 763-777, 2006.

NAIK, K. S.; SGLAVO, V. M.; RAJ, R. Field assisted sintering of ceramic constitued by alumina and yttria stabilized ZrO_2. **Journal of the European Ceramic Society.** v. 34, p. 2435-2442, 2014a.

NAIK, K. S.; SGLAVO, V. M.; RAJ, R. Flash sintering as a nucleation phenomenon and a model thereof. **Journal of the European Ceramic Society.** v.34, p.4063-4067, 2014b.

NANOSTRUCTURES & AMORPHOS MATERIALS, INC. Disponível em: < https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/23069>. Acesso em 17 mai. 2019.

NIE, J. et al. Two-step flash sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth. **Scripta Materialia.** v.141, p.6-9, 2017.

NIU, B. et al. Ultra-fast densification of boro carbide by flash spark plasma sintering. **Scripta Materialia.** v. 116, p. 127-130, 2016.

OJAIMI, C. L. et al. Mechanical characterisation and hydrothermal degradation of Al_2O_3–15 vol% ZrO_2 nanocomposites consolidated by two-step sintering. **Ceramics International.** v.44, n. 14, p. 16128-16136, 2018.

PALMERO, P. et al. Role of immiscible and miscible second phases on the sintering kinetics and microstructural development of nano-crystalline a-Al2O3-based materials. **Ceramics International**. v.37, p.3547-3556, 2011.

PASCUAL, C.; JURADO, J. R.; DURAN, P. Electrical behaviour of doped-yttria stabilized zirconia ceramic materials. **Journal of Materials Science.** v.18, p. 1315-1322, 1983.

PÉRZ-COLL, D.; SÁNCHEZ-LÓPEZ, E.; MATHER, G. C. Influence of porosity on the bulk and grain-boundary electrical properties of Gd-doped ceria. **Solid State Ionics**. v. 181, p. 1033-1042, 2010.

PIERRI, J. **Nanocompósito de alumina com inclusões nanométricas de alumina com inclusões nanométricas de zircônia para infraestruturas de próteses odontológicas livres de meta: Avaliação de propriedades mecânicas e análise microestrutural**. 2011.173f. Tese (Doutorado) – Faculdade de odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2011.

PRETTE, A. L. G. et al. Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications.**Journal of Power Sources**.v.196, p. 2061-2065, 2011.

POPOVIC, Z.; POPOVIC, B. D. **Introductory Eletromagnetics**. New Jersey: Prentice Hall, 2000.

QIN, W. et al. Electrode Effects on Microstructure Formation During FLASH Sintering of Yttrium-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society.** v.99, n.7, p. 2253-2259, 2016.

QUIN, W. et al. Temperature gradient and microstructure evolution in AC flash sintering of 3 mol% yttria-stabilized zirconia. **Materials and Manufacturing Processes.** v. 32, p. 549-556, 2017.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics.** New York: Taylor & Francis, 2007.

RAICHENKO, A.I. Theory and technology of sintering, thermal and thermochemical treatment – Electric Current Activated Sintering of porous powder compacts. **Powder Metallurgy and Metal Ceramics.** v.54, p.525-533, 2016.

RAJ, R. Joule heating during flash-sintering. **Journal of the European Ceramic Society.**v.32, p. 2293-2301, 2012.

RAJ, R. Analysis of the power density at the onset of flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society.** v.99, n.10, p.3226-3232, 2016.

RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C. Influence of externally imposed and internally generated electrical fields on grain growth, diffusional creep, sintering and related phenomena in ceramic. **Journal American Ceramic Society.**v.94, n.7, p. 1941-1965, 2011.

REVANKAR, S. T.; MAJUMDAR, P. **Fuel Cells: Principles Design and Analysis.** New York: Taylor & Francis Group, 2014. p.401.

RINCÓN, A.; CHINELATTO, A. S. A.; MORENO, R. Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide. **Journal of the European Ceramic Society.** v.34, p. 1819-1827, 2014.

SALEM, R. E. P. Desenvolvimento de ZrO_2 /Al_2O_3 e ZrO_2 /Al_2O_3-NbC usando sinterização convencional e não convencional. 2017,162f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos da Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2017.

SÁNCHEZ-HERENCIA, A. J.; MORENO, R.; JURADO, J. R. Electrical transport properties in zirconia/alumina functionally graded materials. **Journal of the European Ceramic Society.** v.20, p.1611-1620, 2000.

SATO, E.; CARRY, C. Effect of powder granulometry and pre-treatment on sintering behavior of submicron-grained α-alumina. **Journal of the European Ceramic Society.** v.15, p.9-16, 1995.

SCHIERAMO G. et al. An Alumina Toughened Zirconia Composite for Dental Implant Application: *In Vivo* Animal Results. **BioMed Research International.** v. 2015, p. 1-9, 2015.

SHINMI, A.; ZHAO, X.; XIAO, P. Mechanical and electrical characterization of a phase transformation in thermal barrier coatings. **Surface & Coatings Technology.** v.205, p.2678-2686, 2010.

SHOMRAT,N. et al. Flash sintering of potassium-niobate. **Journal of the European Ceramic Society**. v.35, p.2209-2213, 2015.

SILVA, J. G. P. et al. Mechanical strength and defect distributions in flash sintered 3YSZ. **Journal of the European Ceramic Society**. v.37, p.2901–2905, 2017.

SOMMER, F. et al. Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10-24 vol.% 1Y-TZP reinforcement. **Journal of the European Ceramic Society.** v.32, p.4177-4184, 2012.

STEELE, B. C. H. Ceramics with Electrochemical Functions: The role of Charged Interfaces. In: SOMIYA, S. **Advanced Ceramics III**. New York: Elsevier Science Publishers, 1990, p.103-124.

STEIL, M. C.; THEVENOT, F.; KLEITZ, M. Densification of Yttria-Stabilized Zirconia. **Journal of the Electrochemical Society.** v. 144, p. 390-398, 1997.

STEIL, M. C. et al. From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society.** v.33, p. 2093-2101, 2013.

SUMITOMO CHEMICAL. Product Databook Excerpt – HPA (High Purity Alumina). Disponível em:< https://www.sumikamaterials.com/hpa-high-purity-alumina/>. Acesso em 11 mar. 2019.

SUTHARSINI, U. et al. Effect of two-step sintering on the hydrothermal ageing resistance of tetragonal zirconia polycrystals. **Ceramics International.** v.43, p.7594-7599, 2017.

SUTHARSINI, U.;THANIHAICHELVAN, M.; Singh, R. Two-Step Sintering of Ceramic, in: I. Shishkovsky (Eds.), Sintering of Functional Materials, Intech, 2018, pp.3-21.

TARASI F. et al. Amorphous and crystalline phase formation during suspension plasma spraying of the alumina-zirconia composite. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 31, p. 2903-2913, 2011.

TERAUDS, K. et al. Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic Society**. v.35, p.3195–3199, 2015.

THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**. V. 30, n. 9, p.1055–1071, 1999.

TOOD, R. I. Flash sintering of ceramics: a short review. In: LEE, B.; GADOW, R.; MITIC, V. **Proceedings of the IV advanced ceramic and applications conference.** Paris: Atlantis Press, 2017, Cap.1, p.1-12.

TOOD, R.I. et al. Electrical characteristic of flash sintering: Thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society.** v.35, p.1865-1877, 2015.

TOSOH CORPORATION. Disponível em: <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders>. Acesso em 11 mar. 2019.

TROMBIN, F.; RAJ, R. Developing processing maps for implementing flash sintering into manufacture of whiteware ceramics. **American Ceramic Society Bulletin.** v. 93, n. 6, 32-35, 2014.

VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípios de sinterização em estado sólido – parteI: modelos teóricos. **Cerâmica.** v. 30, p.95-102, 1984.

VENDRELL, X.; YADAV, D.; RAJ, R.; WEST, A. R. Influence of flash sintering on the ionic conductivity of 8 mol% yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society.** v.39, p. 1352-1358, 2019.

VERKERK, M. J.; MIDDELHUIS, B. J.; BURGGRAAF, A. J. Effect of grain boundaries on the conductivity of high-purity ZrO2-Y2O3 ceramics. **Solid State Ionics.** v.6, p. 159-170, 1982.

WANG, X-H; CHEN, P-L; CHEN, I-W. Two-Step sintering of ceramics with constant grain-size, I. Y_2O_3. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 89, n. 2, p. 431-437, 2006.

WANG, C-J; HUANG, C-Y; WU, Y-C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. **Ceramics International**. v. 35, n.4, p.1467-1472, 2009.

WANG, S. et al. Two-step sintering of ultrafine-grained barium cerate proton conducting ceramics. **Electrochimica Acta**.v.87, p. 194-200, 2013a.

WANG, K. et al. Complex Impedance Spectra of Polymer-Derived Silicon Oxycarbides. **Journal of the American Ceramic Society.** v.5, p. 1363-1365, 2013b.

WYPYCH, G. Physical properties of fillers and filled materials. In: **Handbook of Fillers**. 4 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016, p.303-371.

YADAV, D.; RAJ, R. The onset of the flash transition in single crystals of cubic zirconia as a function of electric Field and temperatura. **Scripta Materialia.** v.134, p. 123-127, 2017.

YANG, D.; CONRAD, H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) by application of a small AC electric field. **Scripta Materialia.**v.63, p.328-331, 2010.

YANG, D.; RAJ, R.; CONRAD, H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth. **Journal of the American Society**. v. 93, n.10, p.2935-2935, 2010.

YOSHIDA, H. et al. Reduction in sintering temperature for flash-sintering of yttria by nickel cátion-doping. **Acta Materialia.** v.106, p. 344-352, 2016a.

YOSHIDA, H. et al. Formation of grain boundary second phase in $BaTiO_3$ polycrystal under a high DC electric field at elecated temperatures. **Journal of the Ceramic Society of Japan.** v.124, p. 388-392, 2016b.

YU, M. et al. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. **Advances in Applied Ceramics.** v. 116, n. 1, p.24-60, 2017.

YU, H. et al. Study on mechanical properties of hot pressing sintered mullite-ZrO2 composites with finite element method. **Ceramics International.** v. 44, n. 7, p.7509-7514, 2018.

ZHANG, Y.; JUNG, J-I.; LUO, J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO-Bi_2O_3 under direct currents. **Acta Materialia.** v. 94, p.87-100, 2015.

ZHANG, W. et al. The effect of microstructure control on mechanical properties of 12Ce-TZP via Two-step sintering method. **Journal of Alloys and Compounds.** v.711, p. 686-692, 2017.

ZHOU E. et al. Synthesis of dense, fine-grained hexagonal barium ferrite ceramics by two-step sintering process. **International Journal of Applied Ceramic Technology**. v.15, p.1023-1029, 2018.

APÊNDICE A - Caracterização reológica da Al_2O_3 nanométrica

O comportamento reológico da suspensão de Al_2O_3 nanométrica foi determinada por meio do reômetro (marca TA Instruments, modelo *Discovery HR*-2). A geometria cone placa foi utilizada, tendo o cone 2° de ângulo. Curvas de fluxo foram realizadas pela mudança da taxa de cisalhamento entre 0 e 1000 s^{-1} em 5 min, com tempo de permanência na taxa máxima por 1 min e a 0 s^{-1} em 5 min. A temperatura foi mantida constante a 25 °C (RINCÓN, CHINELATTO, MORENO; 2014).

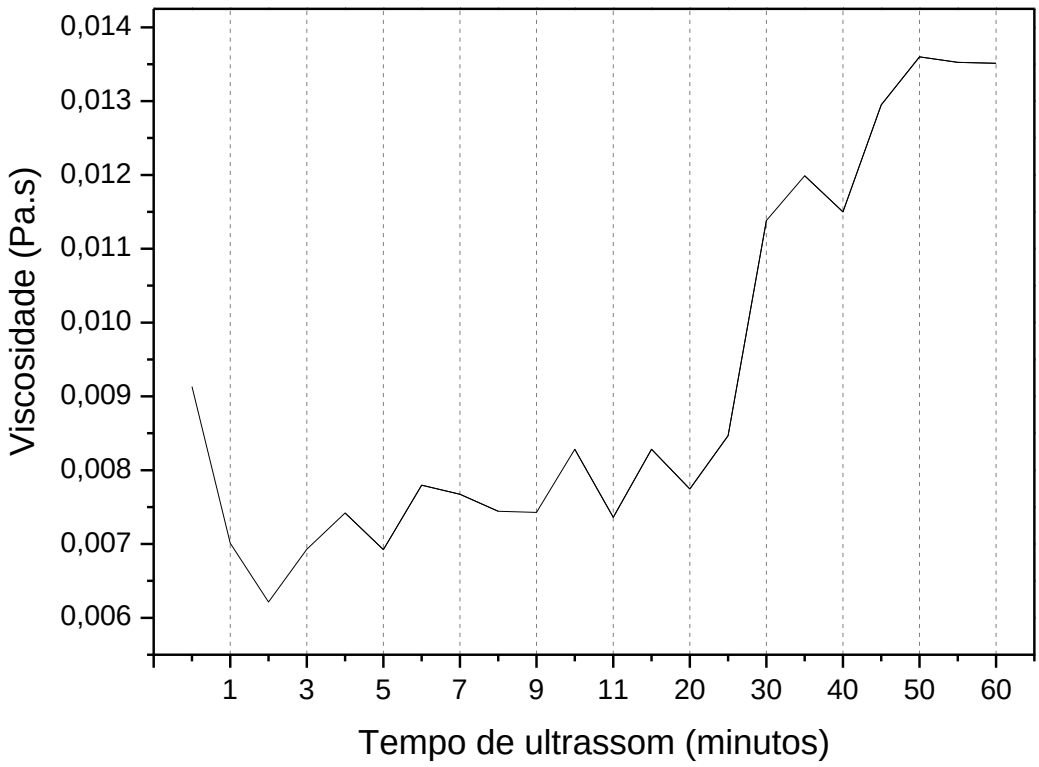
Para verificar se os aglomerados da Al_2O_3 estavam efetivamente sendo quebrados, diferentes tempos de ultrassonicação foram testados. O ultrassom de ponta (marca Sonics & Materials, modelo VC 505) foi utilizado com incidência de 1 minutos sem pulsos, na amplitude de 70 %. A suspensão foi resfriada em banho de gelo para evitar aquecimento excessivo enquanto a ultrassonicação era aplicada. O estudo foi realizado antes e após cada minuto de ultrassonificação. A cada 1 minuto de aplicação de ultrassonificação, amostra da suspensão era coletada e analisada no reômetro. A suspensão foi mantida sob agitação mecânica, como forma de espera, antes de iniciar uma nova aplicação de ultrassonificação.

Também foi realizado um estudo reológico com variação do dispersante poliacrilato de amônio (PAA). A suspensão foi mantida sob agitação e corrigido o pH para 9.

Resultados

O efeito da ultrassonificação na dissipação das partículas de Al_2O_3 nanométricas foi avaliado. Diferentes tempos de ultrassonificação foram realizados de modo contínuo, a cada 1 min até completar 11 min. Após esse tempo a análise reológica foi realizada de 5 em 5 min; no entanto, a incidência do ultrassom continuou sendo de 1 min de modo contínuo. Como a faixa de tempo de ultrassom foi grande (0 a 60 min), a Figura A-1 mostra a média da viscosidade na máxima taxa de cisalhamento.

Figura A-1 - Curva da viscosidade em função do tempo de ultrassom na máxima taxa de cisalhamento.

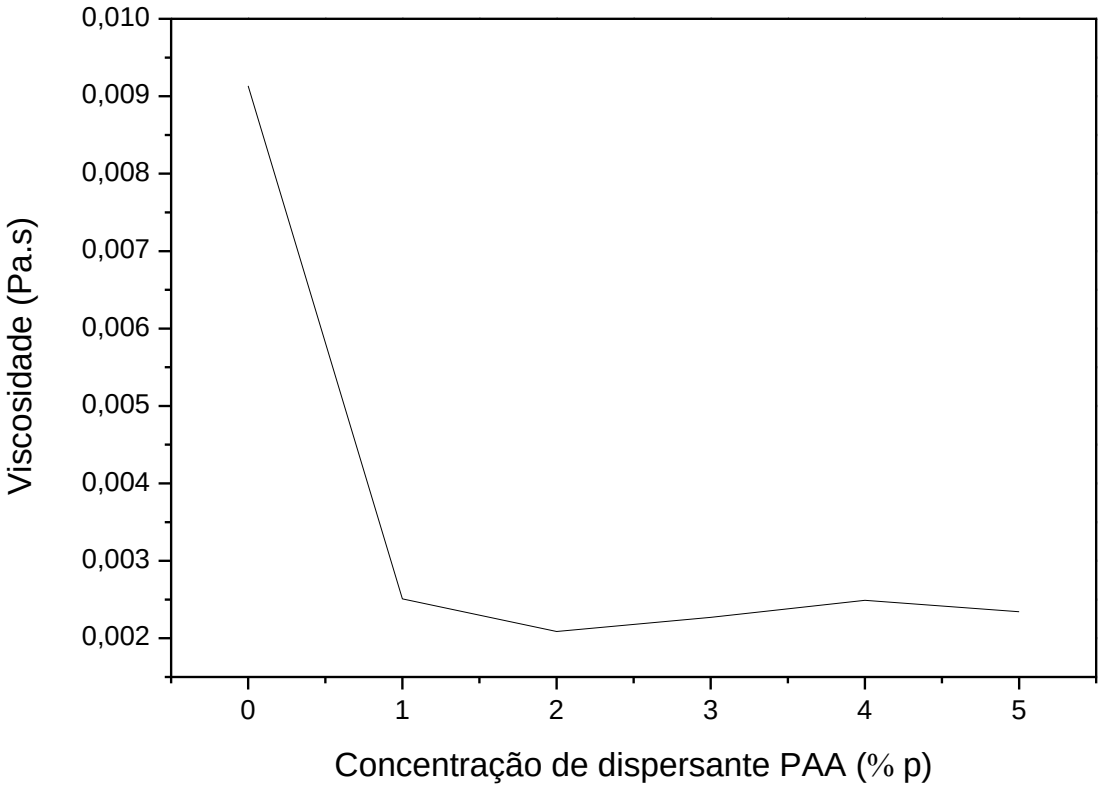


Fonte: Própria autoria

A aplicação de até 25 min de ultrassonificação dá uma menor viscosidade em relação a suspensão de Al_2O_3 sem a intervenção do ultrassom. Sendo que a menor viscosidade foi com o tempo de 2 min. O tempo adicional, principalmente acima de 25 min, não mostrou melhora no comportamento reológico e a viscosidade foi aumentada. Isso sugere formação de alguma estrutura ao longo das partículas (RINCÓN, CHINELATTO, MORENO, 2014). Então, pelo comportamento reológico da suspenção de Al_2O_3 em relação ao tempo de ultrassom, optou-se pelo tempo de 2 min.

Uma vez definido o tempo de ultrassom mais adequado para a Al_2O_3, decidiu-se avaliar a influência da porcentagem de dispersante PAA na viscosidade sob pH 9. A figura A-2 mostra a viscosidade em função da concentração de dispersante PAA.

Figura A-2 - Curva da viscosidade em função da concentração de dispersante PAA na Al_2O_3 nanométrica sob pH 9.



Fonte: Própria autoria

Novamente há uma flutuação da influência do dispersante na viscosidade. A concentração de 2 % de PAA foi que apresentou a menor viscosidade em relação à suspensão sem dispersante.