



RAIMUNDO NONATO RIBEIRO DA SILVA

Sinterização ultrarrápida de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ assistida por campo elétrico

São Carlos

2022

RAIMUNDO NONATO RIBEIRO DA SILVA

Sinterização ultrarrápida de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ assistida por campo elétrico

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Prof. Dr. Jean-Claude M'Peko.

São Carlos

2022

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

D111s da Silva, Raimundo Nonato Ribeiro
Sinterização ultrarrápida de compósitos
Al₂O₃-TiO₂ assistida por campo elétrico / Raimundo
Nonato Ribeiro da Silva; orientador Jean Claude M'Peko
M'Peko. São Carlos, 2022.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de Materiais e Área de
Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e
Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São
Carlos da Universidade de São Paulo, 2022.

1. Compósitos. 2. Sinterização. 3.
Transformação de fases . 4. Processamento assistido por
campo elétrico. 5. flash sintering. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **RAIMUNDO NONATO RIBEIRO DA SILVA.**

Título da tese: "Sinterização ultrarrápida de compósitos de Al₂O₃-TiO₂ assistida por campo elétrico".

Data da defesa: 02/12/2022.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Dr. **Jean Claude MPEko**
(Orientador)

(Instituto de Física de São Carlos/IFSC-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **João Gustavo Pereira da Silva**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Eduardo Bellini Ferreira**

(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)

APROVADO

Prof. Dr. **Marcos Antonio Couto dos Santos**

(Universidade Federal de Sergipe/UFS)

APROVADO

Prof. Dr. **Luis Fernando da Silva**

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

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

Prof. Associado **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

À minha linda e maravilhosa esposa Nilma e minha amorosa filha Sophia (Nathy), aos meus pais (José e Joana), aos meus familiares. Com amor, admiração e gratidão, por todo o apoio ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por toda oportunidade concedida, proporcionando paz, saúde e muita sabedoria para lidar com os desafios ao longo da jornada da vida.

À minha esposa, por me apoiar constantemente nesta caminhada de lutas diárias na construção deste grande projeto chamado doutorado. Permaneceu firme ao meu lado, proporcionado assim, a concretude deste doutorado.

À minha pequena, Sophia Natália, por entender e compreender o motivo da minha ausência nas suas atividades cotidianas. Agradeço-te por me acompanhar ao laboratório nos finais de semana para ficar sempre pertinho de mim.

Ao Professor M'Peko, pela amizade, companheirismo e as constantes discussões, que não foram poucas ao longo dessa jornada, mas proporcionaram um grande crescimento pessoal e um avanço no desenvolvimento e na conclusão deste trabalho.

Ao meu pai, por ter me ensinado a nunca desistir dos meus sonhos e a caminhar sempre, mesmo que seja em terrenos inseguros, persistindo e acreditando que a jornada da vida sempre nos fará mais forte.

Aos meus irmãos e à minha mãe, por acreditarem neste projeto de vida chamado doutorado. Acreditaram, inicialmente, em algo intangível para nossa realidade e agora, fico feliz em apresentá-los a concretude deste projeto.

A todos os técnicos do Grupo NaCA (Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas): Cássio, Geraldo, Inês e Luís; por terem contribuído com o desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus companheiros e amigos da USP e UFSCAR que construí durante esta caminhada, em especial, à Everlin, Washington e Anderson.

Ao IFSC/USP, em geral, e ao Grupo NaCA, em particular, pela disponibilidade de recursos e infraestrutura.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciências e Tecnologias do Tocantins-IFTO, por ter me concedido a oportunidade desta qualificação profissional.

A todos, muito obrigado!

RESUMO

SILVA, Raimundo Nonato Ribeiro da. Sinterização ultrarrápida de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ assistida por campo elétrico. 2022. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2022.

A sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico é uma técnica muito recente de processamento de materiais cerâmicos que são, dessa forma, produzidos com densificação quase instantânea (*flash sintering*) em temperaturas (de forno) menores do que na sinterização convencional. Neste trabalho, compósitos de alumina (Al_2O_3 , material isolante) e titânia (TiO_2 , material condutor iônico), contendo de 30% a 90% em volume da fase condutora, foram preparados e estudados precisamente em termos de sinterização sob campo elétrico. A sinterabilidade desse sistema bifásico foi analisada aplicando técnicas que incluíram a microscopia eletrônica de varredura e a dilatométrica, além do monitoramento do sistema via características elétricas durante o processamento em altas temperaturas. Em ausência de campo elétrico, os resultados de dilatométrica indicam que o pó de alumina da Alfa Aesar utilizado (micrométrico: 18 μm) não contrai, mesmo ao ser aquecido até 1350 °C, enquanto o de titânia (nanométrico: 23 nm) contrai, atingindo seu valor máximo de retração em 950 °C. Para efeito de comparação, em alguns casos foi usado o pó de alumina AKP53 (nanométrico: 11 nm), o qual, segundo indicou a dilatométrica, começa a contrair a partir de 1050 °C. Em relação à sinterização assistida por campo elétrico desses compósitos, os resultados revelam que a adição de titânia melhora a condutividade elétrica do sistema, possibilitando sua sinterização ultrarrápida em temperaturas (do forno) efetivamente inferiores às aquelas praticadas na sinterização convencional. Um dos resultados mais importantes deste estudo é a observação de que a manifestação do efeito *flash* está condicionada à percolação da fase condutora de titânia, enquanto a percolação da fase de alumina atua em detrimento da densificação do sistema, independentemente da observação ou não do evento *flash*. Esses e outros resultados são discutidos neste trabalho de forma a estabelecer as correlações cabíveis entre características (micro)estruturais e dinâmica de sinterização desses compósitos sob ação do campo elétrico.

Palavras-chaves: Alumina. Titânia. Compósitos. Sinterização. Transformação de fases. Sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*).

ABSTRACT

SILVA, Raimundo Nonato Ribeiro da. Electric field-assisted flash sintering of Al₂O₃-TiO₂ composites. 2022. Thesis (PhD in Materials Science and Engineering) – São Carlos School of Engineering (EESC), University of São Paulo (USP), São Carlos, 2022.

Electric field-assisted flash sintering is a new technique for processing ceramic materials that are thus produced through instantaneous-like densification at (furnace) temperatures lower than in conventional sintering. In this work, composites of alumina (Al₂O₃, insulating material) and titania (TiO₂, ionic conductive material), containing from 30% to 90% volume fraction of the conductive phase, were prepared and precisely studied in terms of sintering under electric field action. The sinterability of this two-phase system was analyzed by applying techniques that included scanning electron microscopy and dilatometry, in addition to monitoring the system via electrical characteristics during processing at high temperatures. In the absence of an electric field, the dilatometry results indicate that the alumina powder used (micrometric: 18 μm) does not shrink, even when heated up to 1350 °C, while the titania (nanometric: 23 nm) does shrink, reaching its maximum shrinkage value at 950 °C. For comparison purposes, in some cases alumina powder AKP53 was used (nanometric: 11 nm), which, as indicated by dilatometry, starts to shrink from 1050 °C. Regarding the electric field-assisted sintering of these composites, the results reveal that the addition of titania improves the electrical conductivity of the system, enabling its sintering in the form of flash at (furnace) temperatures effectively lower than those practiced in conventional sintering. One of the most important results of this study is the observation that manifestation of the flash effect is conditioned to the percolation of the titania conductive phase, while the percolation of the alumina phase acts to the detriment of the densification of the whole system, regardless of whether or not the flash event is observed. These and other results are discussed in this work in order to establish the appropriate correlations between (micro)structural characteristics and sintering dynamics of these composites under the action of the electric field.

Keywords: Alumina. Titania. Composites. Sintering. Phase transformation. Electric field-assisted flash sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas dos polimorfos mais conhecidos do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita (átomo de titânio, em branco, e de oxigênio, em vermelho).	16
Figura 2 - Esquema da estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	19
Figura 3 - Diagrama de fases do sistema alumina-titânia ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$).	21
Figura 4 - Representação esquemática dos principais efeitos produzidos na microestrutura durante a sinterização.....	24
Figura 5 - Diagrama representativo do fluxo de massa movendo-se de regiões de superfície convexa (fonte de matéria) para regiões de superfície côncava (sumidouro de matéria).	25
Figura 6 - Esquema dos mecanismos envolvidos no transporte de massa durante o processo de sinterização.....	26
Figura 7 - Ilustração dos estágios de sinterização com foco nas mudanças na estrutura de poros ocorridas durante o tratamento térmico.	28
Figura 8 - Diagrama esquemático dos efeitos devido à presença de inhomogeneidade no pó compacto. Observa-se (a) redução da densificação e (b) crescimento de falhas radiais, ambos os efeitos devido à inhomogeneidade que densificam mais lentamente que a matriz; e (c) falha circunferencial devido ao fato da heterogeneidade sinterizar mais rápido que a região circundante.	30
Figura 9 - Esquema ilustrativo da comparação entre o método de aquecimento convencional e por micro-ondas.	32
Figura 10 - Figura ilustrativa do esquema experimental da técnica SPS.....	33
Figura 11 - Curva de retração linear versus temperatura para 3YSZ sinterizada via flash sintering. Experimentos realizados com uma taxa de aquecimento do forno de $10\text{ }^\circ\text{C/min}$	35
Figura 12 - Evolução do número de publicações sobre o tema flash sintering.	36
Figura 13 - Esquema ilustrativo da montagem experimental para o flash sintering. ...	39
Figura 14 - Padrões de difração de raios X dos pós de partida: a) dióxido de titânio, e b) óxido de alumínio.....	44
Figura 15 - Resultados gráficos do refinamento pelo método de Rietveld do TiO_2	45
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do Al_2O_3 , cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.....	46
Figura 17 - Micrografia eletrônica de varredura do TiO_2 , cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.....	47

Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura do Al ₂ O ₃ - HPA AKP53, cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.	47
Figura 19 - Curvas de retração linear do Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar), do TiO ₂ e dos compósitos AT50, AT70, AT80, AT90, conforme medidas realizadas a uma taxa de aquecimento de 7°C/min.	48
Figura 20 - Curvas de retração linear da alumina AKP53 (0,17 µm), do TiO ₂ e dos compósitos AT50, AT80 e AT90 (contendo alumina AKP53), conforme medidas realizadas a uma taxa de aquecimento de 7°C/min.	51
Figura 21- Padrão de difração de raios X obtido nas temperaturas (in situ) de 50 °C e 1250 °C para o TiO ₂ e para o compósito AT80. Fases indexadas: anatase (PDF 84-1285), rutilo (PDF 76-1938), Alumina (PDF 71-1125) e Platina (PDF 04-0802).	53
Figura 22 – Densidades relativas finais do TiO ₂ , Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar), Al ₂ O ₃ (AKP53) e dos compósitos obtidos a partir das aluminas Alfa Aesar e AKP53. As densidades foram obtidas após a medida de dilatométrica.	55
Figura 23 - Curvas de densidade de corrente elétrica (J) de TiO ₂ , em função da temperatura para diferentes campos elétricos aplicados: a) 300 V/cm; b) 1000 V/cm; c) 1500 V/cm; e d) 2000 V/cm; com densidade de corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm ²	57
Figura 24 – Temperaturas da amostra (<i>T</i> *) estimadas pela teoria de radiação do corpo negro e temperaturas <i>T</i> _{fornoflash} em função do campo elétrico aplicado para o dióxido de titânio.	58
Figura 25 - (a) Curva de densidade de corrente elétrica (J) do Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar) em função da temperatura para E= 2000 V/cm, e (b) Gráfico do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de corrente elétrica de ambas as fases individuais (TiO ₂ e Al ₂ O ₃) para E=2000 V/cm. Ambos os experimentos foram realizados com a densidade de corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm ²	60
Figura 26 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para E=2000 V/cm, e corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm ² , conforme medidas realizadas nos compósitos a) AT40, b) AT50, c) AT60, d) AT70, e) AT80, e f) AT90.	62
Figura 27 - Curva da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para E=2000 V/cm (com corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm ²), conforme medidas realizadas no compósito AT30.	63
Figura 28 – Dependência da temperatura de flash (eixo à esquerda) e da densidade final relativa dos compósitos (eixo à direita) com a fração volumétrica de titânia nos compósitos de Al ₂ O ₃ -TiO ₂ , nos experimentos realizados com E=2000 V/cm e corrente máxima J _{max} =50 mA/mm ² . A região de formação de um pico elétrico antes do flash, segundo notado neste trabalho para baixos volumes de TiO ₂ nos compósitos e altos campos, está indicada.	64

Figura 29 - Curvas do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de corrente (J) para TiO ₂ , AT90, AT80, AT70, AT60, AT50 e AT40, na presença de E= 2000 V/cm. Experimentos realizados com J _{max} = 50 mA/mm ²	65
Figura 30 - Curvas das temperaturas das amostras e do forno (<i>T_{fornoflash}</i>) em função da fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar).....	67
Figura 31 - Dependência da densidade de Corrente (J) com a temperatura segundo medidas realizadas nos compósitos AT80 e AT90 (usando a alumina Alfa Aesar) sob um campo elétrico E=500 V/cm e J _{max} =50 mA/mm ² . Uma magnificação dos dados encontra-se insertada.	68
Figura 32 - Densidade de corrente (J) em função da fração volumétrica de TiO ₂ (<i>v_T</i>) obtida à temperatura de 605 °C.....	70
Figura 33 -Densidade relativa final após flash versus fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar) dos compósitos.....	72
Figura 34 – Dependência da porosidade com a fração volumétrica de Al ₂ O ₃ (Alfa Aesar) nos compósitos após sinterização convencional (após os testes dilatométricos) e sinterização sob campo elétrico aplicado (após flash). Neste último caso, as condições de tratamento foram E=2000 V/cm e J _{max} =50 mA/mm ²	73
Figura 35. Mapa para a sinterização flash bem-sucedida (com alta densificação do material) em compósitos de Al ₂ O ₃ -TiO ₂ para experimentos realizados com E ≥ 500 V/cm e J _{max} =50 mA/mm ² , em temperaturas de até 1100 °C, usando alumina Alfa Aesar (TMP=18 μm) e TiO ₂ (TMP=29 nm). As frações volumétricas críticas (threshold de percolação) do TiO ₂ (<i>v_c</i>) e do Al ₂ O ₃ (<i>ϕ_c</i>) estão indicadas.	74
Figura 36 – Dependência da densidade de corrente (J) com a temperatura durante experimentos de flash (com E=2000 V/cm) de três amostras AT50: uma contendo alumina Alfa Aesar (TMP=18 mm), outra contendo alumina AKP53 (TMP=0,17 mm), e uma última contendo essa alumina AKP53, porém, previamente tratada a 1000 °C por 1h.....	75
Figura 37. Valores de densidade de corrente (J), correspondentes a E=2000 V/cm e T=605 °C, versus fração volumétrica de TiO ₂ em torno de v=50% para o compósito AT50 contendo alumina Alfa Aesar (dados originalmente apresentados na Figura 32), e em v=50% para dois compósitos AT50 contendo alumina AKP53: tal como recebido ou após ser previamente tratada tremicamente (TT) em 1000 °C (por 1 hora) antes de ser misturada com o TiO ₂ . As linhas tracejadas são um guia para o olho, enquanto as setas sugerem deslocamentos de curvas nas situações discutidas no texto.....	77
Figura 38. (a)-(b) Mircografias em modo (a) normal e (b) elétrons retroespalhados (backscattering) do compósito AT50 contendo alumina AKP53. (c) Mircografia em modo elétrons retroespalhados do compósito AT50 contendo a alumina AKP53 previamente tratado em 1000 °C por 1 hora. Trata-se de amostras que foram submetidas a sinterização flash com	

E=2000 V/cm e $J_{max}=50 \text{ mA/mm}^2$. Em relação à micrografia em (a), com magnificação de 15,00 KX, as duas outras envolvem menor magnificação (1,55 e 1,95 KX, ou seja, quase iguais) para efeito de comparação entre elas duas, considerando a ocorrência de aglomerados de partículas de alumina.79

Figura 39- Difrátogramas de raios X em função da temperatura para o compósito AT40. Medida realizada in situ para as temperaturas de 50 °C, 650 °C, 850 °C ,1050 °C e 25 °C (após o resfriamento). Fases indexadas: anatase (PDF 84-1285), rutilo (PDF 76-1938) e Alumina (PDF 71-1125).....81

Figura 40 - Curva da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para E=500 V/cm (com corrente máxima preestabelecida em $J=50 \text{ mA/mm}^2$), conforme medidas realizadas no compósito AT70. A curva em destaque se refere aos dados de corrente em temperaturas antes da ocorrência do evento flash.....83

Figura 41 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura, conforme medidas realizadas no compósito AT30 com E=2000 V/cm. A amostra foi medida durante o aquecimento (curva a), experimento 1), logo resfriada após a ocorrência do pico elétrico, e, finalmente, medida durante reaquecimento (curva b), experimento 2).....84

Figura 42 - Padrão de difração da amostra AT70 com E= 500 V/cm. O ponto (1) simboliza a temperatura de 650 °C e o ponto (2), a temperatura de 890 °C, sendo as medidas de DRX realizadas em temperatura ambiente.....85

Figura 43 - Padrões de difração da titânia obtidos nas temperaturas de 650 °C, 850 °C e 1250 °C. Experimentos realizados com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min.86

Figura 44 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura, conforme medidas realizadas no compósito AT50 para diferentes campos elétricos aplicados: E=500, 600, 700, 1000, 1500, e 2000 V/cm.88

Figura 45. Dependência da taxa de retração (em que $Y=dL/L_0$) com a temperatura derivada das medidas de dilatométrica realizadas nos materiais: (a) TiO_2 , (b) AT90, (c) AT80, (d) AT70 e (e) AT50. Usou-se alumina Alfa Aesar (18 μm) nos compósitos AT ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$).89

Figura 46: (a) Dependência da taxa de retração ($Y=dL/L_0$) com a temperatura observada no TiO_2 puro e nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ em que foi usada a $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AKP53}$. (b) Gráfico identificando, a modo de exemplo, os eventos (α), (β) e (γ) nas curvas da taxa de retração nos compósitos AT90 a AT80.....92

Figura 47: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) segundo medidas realizadas no compósito AT50 (contendo alumina-AKP53) durante o aquecimento.....94

Figura 48. Dependência da taxa de retração máxima (TR_m) acompanhando o desenvolvimento dos eventos (α), (β) e (γ) nos materiais com o incremento da fração volumétrica de **(a)** alumina-Alfa Aesar e **(b)** alumina-AKP53 no sistema.96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Informações cristalográficas do TiO ₂ para cada tipo de polimorfo.	16
Tabela 2 - Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida	27
Tabela 3 - Reagentes utilizados na obtenção dos compósitos.....	37
Tabela 4 - Nomenclatura utilizada para os compósitos Al ₂ O ₃ -TiO ₂ preparados.	38
Tabela 5 - Índices de qualidade e porcentagem das fases existentes.	46
Tabela. 6 – Valores de retração linear medidos experimentalmente nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, e, valores de retração linear estimados pelos métodos de Voit e Reuss para os compósitos contendo alumina Alfa Aesar.	50
Tabela. 7 – Valores de retração linear medidos experimentalmente nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, e, valores de retração linear estimados pelos métodos de Voit e Reuss para os compósitos contendo alumina AKP53.	52
Tabela 8- Valores obtidos a partir da relação volume e área total (VA) da amostra de titânia, sendo as condições iniciais geométricas utilizadas como referência para a determinação dos valores de volume e área.	59
Tabela 9- Valores das densidades obtidas via sinterização assistida por campo elétrico.	66
Tabela 10: Valores estimados para as frações volumétricas de anatase e rutilo no TiO ₂ usado, válidos para as temperaturas indicadas.	87

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Materiais eletrocerâmicos e aplicações diversas	15
2.1.1 Dióxido de titânio (TiO ₂)	15
2.1.2 Óxido de Alumínio (Al ₂ O ₃)	18
2.1.3 Compósitos Al ₂ O ₃ -TiO ₂	20
2.2 Sinterização de materiais	23
2.2.1 Método convencional: etapas de sinterização e mecanismos	23
2.3 SINTERIZAÇÃO RESTRITA	29
2.3.1 Métodos não convencionais: sinterização assistida por campo elétrico	31
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	37
3.1 Preparação dos materiais compósitos objeto de estudo	37
3.2 Sinterização dos Materiais: flash sintering	39
3.3 Caracterizações: tamanho original de partículas, difração de raios X e densidade final dos materiais	40
3.3.1 Difração de raios X (DRX)	40
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	41
3.3.3 Dilatometria	42
3.3.4 Análise térmica diferencial- ATD	42
3.3.5 Densidade final dos materiais sinterizados	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Caracterização dos pós de partida	44
4.1.1 Difração de raios X	44

4.1.2 Morfologia e tamanho de partícula	46
4.1.3 Dilatometria.....	48
4.2 Efeito do campo elétrico e da fração volumétrica de alumina na sinterabilidade ultrarrápida de compósitos alumina-titânia	56
4.3 Desenvolvimento de fases durante a sinterização dos compósitos alumina-titânia	80
5 CONCLUSÕES.....	98
6 PERSPECTIVAS	100
REFERÊNCIAS.....	101

1 INTRODUÇÃO

Materiais eletrocerâmicos são conhecidos por encontrarem diversas aplicações no ramo eletroeletrônico, tais como: termistores, varistores, capacitores, sensores de temperatura, entre outros.¹ Neste contexto, pode-se citar materiais como BaTiO₃: composto ferroelétrico usado em capacitores e em termistores (quando dopado com La³⁺, por exemplo, no segundo caso); ZnO dopado com Bi₂O₃: material com alta resposta não linear em sua curva característica de corrente em função da voltagem (I-V), bom para uso como varistor; e ZrO₂ dopado com Y₂O₃: ótimo condutor iônico para uso como sensor de oxigênio. Os materiais eletrocerâmicos podem ser produzidos em três formas: cerâmica, monocristais, além de filmes finos e espessos.²

O processamento de materiais eletrocerâmicos consiste em várias etapas, a saber: síntese, conformação, prensagem e sinterização. Para a produção de materiais com propriedades físicas otimizadas em função das aplicações planejadas, essas etapas devem ser bem controladas. Em se tratando da última etapa, a sinterização de materiais é comumente realizada em temperaturas relativamente altas para se obter corpos cerâmicos altamente densos. Historicamente, tem existido um interesse da comunidade científica em reduzir as altas temperaturas e os tempos de sinterização de materiais, o que normalmente implica também um melhor controle das microestruturas.² Essa redução de temperaturas e tempos de processamento, que significa uma diminuição também em termos de custos energéticos, tem um impacto muito positivo especialmente na produção de dispositivos em escala industrial.

O presente trabalho foi desenvolvido aplicando-se a técnica de sinterização assistida por campo elétrico, introduzida na literatura recentemente (em 2010), com a finalidade de permitir obter materiais altamente densos em temperaturas relativamente baixas, quando comparada com a sinterização convencional.³ Atingida uma determinada temperatura, dependente do campo elétrico aplicado, a densificação do material acontece de forma quase instantânea (por isso, a técnica é chamada de *flash sintering*, em inglês), o que pressupõe uma melhora na cinética dos processos de difusão, durante a sinterização. A técnica vem sendo aplicada com sucesso no processamento de vários compostos, podendo-se citar, por exemplo: ZrO₂,⁴ TiO₂,⁵ BaTiO₃,⁶ BaCeO₃,⁷ e Co₂MnO₄.⁸

Até o presente, a sinterização assistida por campo elétrico tem sido aplicada principalmente em materiais monofásicos. No entanto, compósitos são também de

grande importância do ponto de vista tanto fundamental quanto de aplicações, haja vista a possibilidade de se produzir materiais com propriedades físicas superiores às fases individuais. Esse é o caso das misturas de alumina (Al_2O_3) e titânia (TiO_2) que serão objeto de estudo neste trabalho. Do ponto de vista elétrico, sabe-se que a alumina é um material isolante, enquanto a titânia é um condutor iônico, devido a defeitos (vacâncias de oxigênio, neste caso) que o material costuma naturalmente apresentar.

Desta forma, o presente trabalho tem como **objetivo principal**:

- Estudar a dinâmica de sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) em compósitos de alumina-titânia.

Os **objetivos específicos** previstos no seu desenvolvimento são:

- Estudar a influência do campo elétrico na temperatura de ocorrência do fenômeno *flash* no compósito;
- Possibilitar a compreensão da influência do campo elétrico na transformação polimórfica da fase anatase em rutilo;
- Estudar a influência da fração volumétrica da fase condutora na sinterabilidade do compósito via *flash*;
- Avançar no entendimento da fenomenologia por trás do evento *flash sintering* em materiais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, será realizada uma breve apresentação das principais características de materiais eletrocerâmicos e suas aplicações, assim como dos aspectos peculiares relativos às técnicas de sinterização, com destaque para a sinterização ultrarrápida (*flash sintering*) de materiais.

2.1 Materiais eletrocerâmicos e aplicações diversas

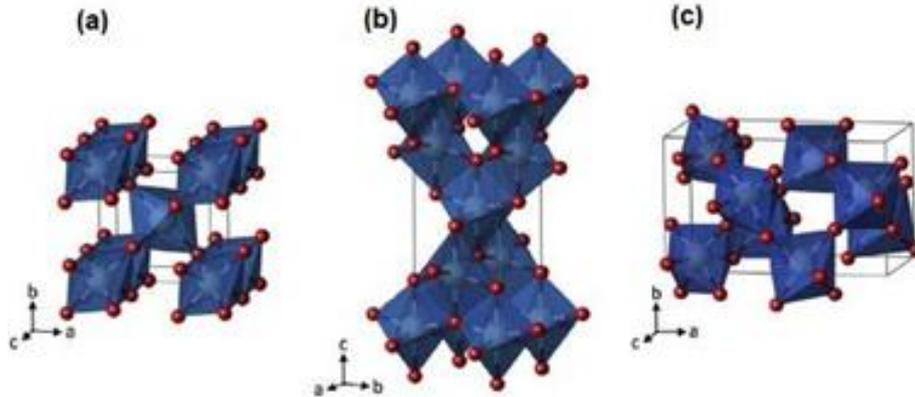
Como assinalado na Introdução, materiais eletrocerâmicos são preparados para executar uma gama de aplicações de complexidade variável, tais como: capacitores, termistores, varistores, sensores de temperatura e de oxigênio.¹ Essas aplicações envolvem uma diversidade de propriedades de interesse prático, incluindo ferroeletricidade, piroeletricidade, piezoeletricidade, semicondutividade.^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8} A seguir, serão apresentados brevemente alguns exemplos de materiais muito utilizados em dispositivos eletroeletrônicos e que já têm sido produzidos via *flash sintering*, a técnica de processamento que será aplicada neste trabalho.

2.1.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio, ou simplesmente titânia (TiO₂), é um material que tem atraído muito a atenção, devido às suas excelentes propriedades físico-químicas, sendo bastante estudado na literatura. Em geral, devido a essas características, a titânia encontra diversas aplicações tecnológicas, entre as quais podemos citar: pigmento para tintas de cor branca, corantes alimentícios, cosméticos, cremes dentais, células solares, fotocatalise e sensores.^{9, 10, 11, 12, 13} A titânia apresenta três formas cristalinas comumente conhecidas: anatase (A), rutilo (R) e brookita (B), cujas estruturas aparecem esquematicamente representadas na Figura 1. A anatase e o rutilo apresentam simetrias tetragonais, enquanto a brookita é ortorrômbica. Do ponto de vista da cela unitária, a fase anatase possui quatro moléculas de TiO₂, ao tempo em que na fase rutilo existem duas por célula unitária. A disposição geométrica dessas moléculas resulta em uma cela unitária de rutilo mais compacta, quando comparada com a fase anatase.¹⁴ As estruturas do TiO₂ são ordenadas em cadeias de octaedros de TiO₆, na qual o titânio apresenta a mesma valência nos três polimorfos,

coordenando-se a seis átomos de oxigênio para formar a geometria octaédrica.¹⁵ Além das formas polimórficas já citadas, são conhecidos, ainda, cinco polimorfos sintéticos da titânia: $\text{TiO}_2\text{-B}$, $\text{TiO}_2\text{-R}$, $\text{TiO}_2\text{-H}$, $\text{TiO}_2\text{-I}$ e $\text{TiO}_2\text{-II}$.¹⁶

Figura 1 - Estruturas dos polimorfos mais conhecidos do TiO_2 : (a) rutilo, (b) anatase e (c) brookita (átomo de titânio, em branco, e de oxigênio, em vermelho).



Fonte: RAHIMI.¹⁴

As principais diferenças entre os polimorfos da titânia são a orientação espacial dos octaedros; os comprimentos e os ângulos de ligações entre o titânio e o oxigênio; assim como os diferentes arranjos dos octaedros de TiO_6 na formação da rede cristalina.⁹ De forma resumida, na Tabela 1, são apresentadas algumas informações cristalográficas dos polimorfos (mais conhecidos) da titânia.

Tabela 1 - Informações cristalográficas do TiO_2 para cada tipo de polimorfo.

Propriedades	Rutilo	Anatase	Brookita
Estrutura	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Grupo Espacial	$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Parâmetros de rede (Å)	$a = 4,5936$ $c = 2,9587$	$a = 3,784$ $c = 9,515$	$a = 9,184$ $b = 5,447$ $c = 5,154$
Densidade (g/cm^3)	4,13	3,79	3,99

Fonte: Adaptado de MITAL.¹⁵

Dentre os três polimorfos apresentados na Figura 1, a fase do rutilo é a mais estável termodinamicamente, quando comparada com as demais fases, metaestáveis. A estabilidade termodinâmica está associada às dimensões dos cristalitos: tratando-se de um tamanho menor que 14 nm, a fase estável é a anatase; enquanto para tamanhos superiores a 35 nm, a fase estável é o rutilo.¹⁷ O processo de transformação de anatase e brookita em rutilo é irreversível, ou seja, uma vez obtida a fase rutilo, não é possível voltar à fase anatase. Esta última pode transformar-se diretamente em rutilo, em temperaturas superiores a 400 °C, ou – dependendo da pureza do reagente, do tamanho de partícula e do processamento adotado – pode transformar-se inicialmente em brookita e, por último, em rutilo.¹⁸

O processo de transformação da fase anatase em rutilo (TAR) não ocorre de forma instantânea, sendo dependente do tempo, caracterizando-se como uma transformação reconstrutiva, que envolve a quebra e a formação de novas ligações. Esse processo é o oposto da transformação deslocativa, na qual as ligações originais são distorcidas sem que haja quebra, ocorrendo mudanças nos ângulos e comprimentos das ligações, permitindo, assim, que a transformação seja reversível e ocorra de forma abrupta.¹⁹

Conforme exposto acima, a temperatura de início da transformação polimórfica da fase anatase em rutilo (TAR) depende de vários fatores. No entanto, estudos desenvolvidos através da técnica de análise térmica diferencial (DTA) apontam que, para sistema nanocristalinos, essa temperatura é de ~ 600 °C, indicando que o seu pico exotérmico (ápice) seja visto em temperaturas mais altas, quando a taxa de transformação atinge seu ponto máximo. Em seguida, a taxa diminui junto com o calor latente à medida que a anatase converte-se em rutilo.¹⁹

Alguns pesquisadores têm proposto que o fator preponderante na transformação da fase anatase em rutilo é a presença (e a quantidade) de vacâncias de oxigênio. Desta forma, cátions que tenham valência menor que quatro, quando inseridos na rede do dióxido de titânio, promoveriam um aumento das vacâncias de oxigênio resultante da substituição presumida de íons de Ti^{4+} pelos cátions, implicando, assim, em um aumento na taxa da transformação da anatase em rutilo.¹⁹

20

Nessa perspectiva, Riyas *et al.*²¹ estudaram a transformação anatase-rutilo em dióxido de titânio dopado com Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO , CuO e MnO_2 , em atmosfera de argônio e hidrogênio. Os autores observaram que as amostras de titânia dopadas

apresentaram um decréscimo da temperatura de transformação da fase anatase-rutilo, quando comparadas à titânia não dopada, indicando que esses óxidos apresentam um papel importante na formação da fase rutilo.

Até o momento, apresentou-se algumas características gerais do dióxido de titânio. Agora, faz-se necessário discorrer, de forma breve, sobre alguns aspectos do óxido comercial TiO₂ (Degussa P25), material utilizado na preparação dos compósitos objeto desta tese.

O P25 é constituído de uma mistura de fases de anatase (A) e rutilo (R), em uma razão (A/R) variável. Apresenta, ainda, uma pequena quantidade de material amorfo, reportado em alguns casos pela literatura. A coexistência das fases anatase e rutilo presentes no P25 permite que este exiba uma ótima atividade fotocatalítica, sendo o fotocatalisador mais empregado.²² Salienta-se, neste ponto, que há uma ampla discussão quanto às características da transformação de fase e da estrutura desse material. Em relação à primeira, pode-se citar o trabalho de Raj e Viswanathan²³, no qual revelaram que o óxido Degussa P25, mesmo tratado termicamente a 900 °C por 2h, apresentou 25% de anatase. A transformação completa só foi obtida após 4h de tratamento térmico na temperatura de 900 °C.

No que se refere à estrutura, Jiang *et al.*²⁴ investigaram as fases anatase e rutilo na formação de uma estrutura de heterojunção (interface entre duas camadas ou regiões). Os autores observaram, com base nas diferentes cinéticas de reação das fases anatase e rutilo, a partir dos dados de difração de raios X dependente do tempo e da microscopia eletrônica de transmissão, que o P25 é composto principalmente por fases individuais, juntamente com 15% da estrutura de heterojunção.

2.1.2 Óxido de Alumínio (Al₂O₃)

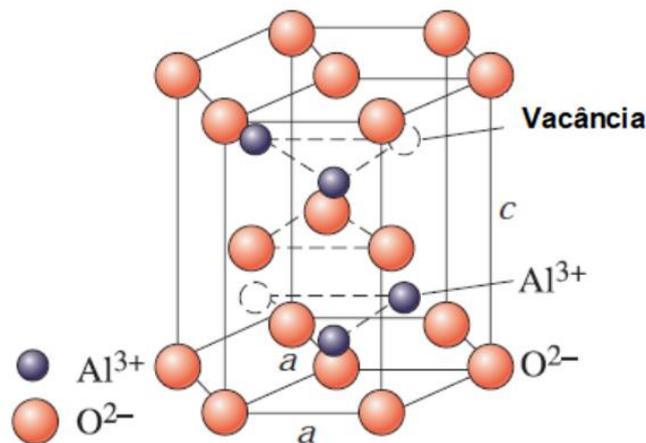
O óxido de alumínio (Al₂O₃), ou simplesmente alumina, é um composto químico que tem um custo financeiro relativamente baixo, além de possuir uma gama de aplicações. Apresenta um intervalo entre a banda de valência e a banda de condução (*bandgap*) em torno de 9 eV, constante dielétrica próxima de 9 (considerada baixa), baixas perdas dielétricas, baixa condutividade térmica, baixa condução elétrica, elevada dureza, boa estabilidade química e alto ponto de fusão (~ 2054 °C). Como consequência, esse material encontra aplicações diversas, apresentando-se, por exemplo, como: refratário, isolante dielétrico, elemento ativo em ressoadores

dielétricos, e utilizado na área automotiva.²⁵ Em particular, as propriedades elétricas da alumina são fortemente influenciadas pela presença de dopantes, principalmente de elementos alcalinos, ferro e titânio.^{26, 27}

A alumina possui vários polimorfos (também conhecidos como aluminas de transição), apresenta somente uma fase estável termodinamicamente, chamada de α -alumina (coríndon) – as outras fases são metaestáveis. Estas últimas podem ser divididas estruturalmente em cúbicas de face centrada (CFC) e hexagonais compactas (HC). As estruturas de alumina baseadas na estrutura CFC de empacotamento de oxigênios incluem γ , η (cúbica), θ (monoclínica) e δ (ambas tetragonal e ortorrômbica); enquanto as estruturas de alumina baseadas na estrutura HC são representadas pelas fases α (trigonal), κ (ortorrômbica) e χ (hexagonal).²⁸

A estrutura da fase estável (α -alumina) é do tipo hexagonal, formada por um empacotamento compacto de íons oxigênio com íons de alumínio, ocupando os interstícios octaédricos. Devido à sua estequiometria 2:3 (cátion-ânion), e para manter a eletroneutralidade, apenas 2/3 das posições octaédricas são preenchidas pelos cátions Al^{3+} .²⁹ Na Figura 2 está ilustrado um esquema da estrutura cristalina da alfa alumina.

Figura 2 - Esquema da estrutura cristalina da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Fonte: Adaptado de ASKELAND *et al.*³⁰

2.1.3 Compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

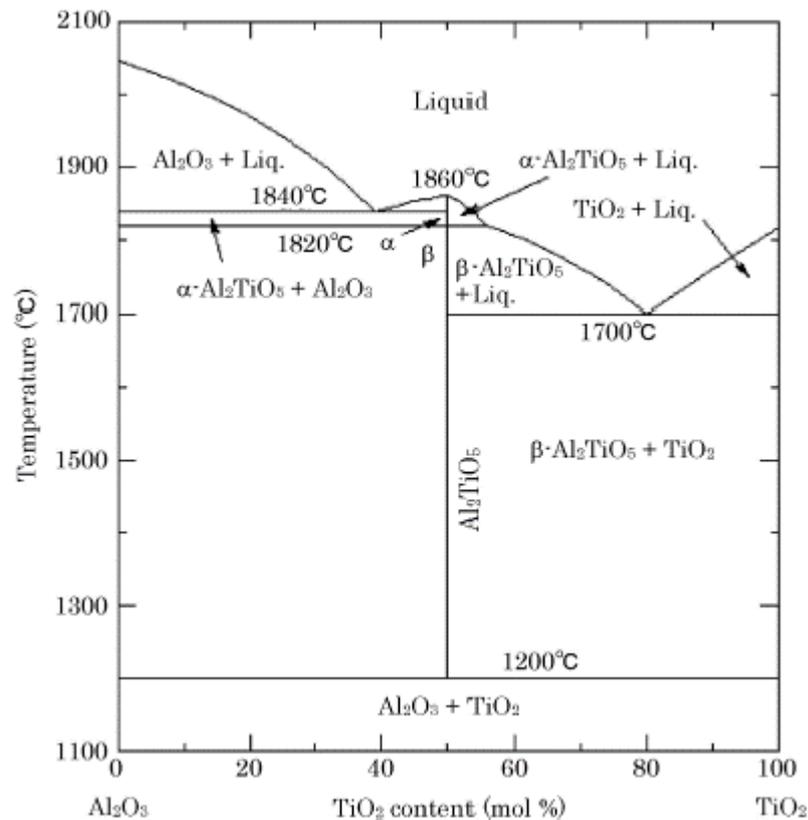
A necessidade de se obter materiais com propriedades diferenciadas para aplicações específicas explica o interesse da comunidade científica em materiais compósitos, ou seja, constituídos de duas ou mais fases. Do ponto de vista microestrutural, um compósito envolve (ou pode envolver) a presença de uma fase descontínua, chamada de dispersa, e outra que se apresenta de forma contínua, chamada de fase matriz.³¹ Alguns critérios são necessários para que um material possa ser denominado de compósito: (i) os elementos presentes devem apresentar proporções acima de 5%; (ii) as fases individuais devem ter propriedades diferenciadas; e (iii) as características finais do compósito devem ser distintas dos constituintes iniciais, atuando separadamente.³¹

Dentre os diversos compósitos relatados na literatura, a alumina-zircônia é uma dos mais extensivamente estudados, sobre o qual há um número significativo de publicações. Enquanto isso, estudos envolvendo compósitos de alumina-titânia, sendo esse de interesse direto para este trabalho, apresentam um número limitado de publicações, inibindo, assim, uma discussão mais aprofundada sobre esse sistema, principalmente quando se trata de *flash sintering* em compósitos alumina-titânia. De forma razoável, é possível imaginar que, devido à presença do titânio na mesma família da tabela periódica do zircônio, o compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ deveria apresentar um comportamento similar ao do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Na seção dos resultados, será mais bem explorada a relação comportamental entre estes dois compósitos no tocante ao efeito *flash* e sinterização pelo método convencional.

Com o intuito de compreender a formação ou não de fases, a partir da reação entre os constituintes presentes no compósito, apresenta-se de forma ilustrativa, na Figura 3, o diagrama de fases do sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Pode-se observar, de imediato, a formação da fase titanato de alumínio (Al_2TiO_5), também conhecida como tialita. Este composto é formado por uma reação equimolar de alumina e titânia quando aquecida acima de 1280 °C, mas sua formação é um processo muito complexo, sendo fortemente dependente do tempo e da temperatura.³² Não existe consenso quanto à formação e à estabilidade da fase Al_2TiO_5 em temperatura abaixo da prevista pelo diagrama de fases. O titanato de alumínio existe em duas formas alotrópicas: α e β . A forma alfa, conhecida como de alta temperatura, é estável em temperaturas elevadas, próximas de 1820 °C; enquanto a forma beta apresenta estabilidade somente até

~1700 °C.^{33,34} Além disso, essa fase é termicamente instável, tendendo a se decompor termodinamicamente em seus óxidos precursores (Al_2O_3 e TiO_2) em temperaturas abaixo de 1280 °C, devido a uma reação eutetóide, sendo esta acompanhada de um aumento no volume molar de ~11%. Vale ressaltar não haver consenso na literatura sobre a temperatura na qual ocorre a decomposição da fase tialita, sendo o mais aceito um intervalo entre 1200 °C a 1280 °C.

Figura 3 - Diagrama de fases do sistema alumina-titânia (Al_2O_3 - TiO_2).



Fonte: Adaptado de UNNO, H. *et al.*³³

Park, Jung e Chung³² prepararam amostras de Al_2TiO_5 a partir de Al_2O_3 e TiO_2 tratados a 1300 °C, e de compósitos de Al_2O_3 e Al_2TiO_5 tratados a 1600 °C, seguidas de um estudo da influência dos pós de partida na morfologia da fase Al_2TiO_5 , assim como no crescimento de grão do Al_2O_3 . Os autores observaram, por exemplo, (i) que o incremento da fase TiO_2 de 5% a 20%, em peso, inibe o crescimento de grãos da alumina; (ii) que ocorrem diferentes morfologias do Al_2TiO_5 , dependendo da composição considerada; além de (iii) que ocorrem mudanças na distribuição dos poros no material.

A estabilidade da fase Al_2TiO_5 tem sido objeto de vários estudos na literatura. No trabalho de Low e Oo³⁵, por exemplo, os autores preparam amostras cerâmicas desse material a partir de Al_2O_3 e TiO_2 misturados e sinterizados a 1500 °C por 2h. Os autores mostraram que a reação de formação da fase é reversível, sendo que sua recuperação é obtida a partir do reaquecimento acima de 1300 °C.³⁵

Microestruturas de cerâmicas de α -alumina dopadas com titânia para aplicações de mandris eletrostáticos foram investigadas por microscopia eletrônica de transmissão, correlacionando-as com suas propriedades elétricas. Observou-se que o parâmetro de rede do Al_2O_3 é independente do teor de adição do TiO_2 , indicando a imiscibilidade dessas fases em baixas temperaturas. Além do mais, os contornos de grãos da fase α -alumina apresentaram-se moderadamente ricos em Ti, formando uma rede condutora, responsável por um significativo aumento na condutividade eletrônica. Eles também observaram a formação da fase Al_2TiO_5 em temperaturas acima de 1300 °C.³³

Papitha e colaboradores³⁶ realizaram um estudo da influência da taxa de aquecimento na decomposição eutetóide da tialita (Al_2TiO_5) em amostras puras, assim como quando dopada com $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Para amostras sinterizadas por *spark plasma* (SPS), os autores observaram que o material puro apresentou ~100% de decomposição, enquanto nas amostras dopadas o valor foi ~36%. Esse efeito foi atribuído ao fato de que o silicato de magnésio se decompõe em MgO e SiO_2 , e os cátions Mg^{2+} e Si^{4+} substituem o Al^{3+} , promovendo a estabilização da fase Al_2TiO_5 . Na sinterização convencional, aconteceu que, nas amostras dopadas, a fase Al_2TiO_5 foi estabilizada, enquanto o material puro ainda apresentou uma decomposição de ~36%.

Jha, Lebrun e Raj³⁷ estudaram a transformação de fase do sistema alumina-titânia durante um experimento de *flash sintering*. Os autores observaram que a sinterização e a transformação de fase estão separadas temporalmente, com a formação da fase Al_2TiO_5 ocorrendo somente após o evento, sendo essa reação entre alumina e titânia fortemente acelerada com a presença de campos elétricos.³⁷ Os resultados obtidos demonstram que o experimento *flash sintering* não influencia somente os mecanismos de sinterização do material, mas também a cinética das reações químicas, melhorando os processos difusionais.

2.2 Sinterização de materiais

2.2.1 Método convencional: etapas de sinterização e mecanismos

Sinterização é um processo termodinâmico muito estudado na área da ciência de materiais. Pode-se dizer que esse processo acontece quando um compacto, cerâmico, também chamado de “cerâmica a verde”, é submetido a aquecimento abaixo do ponto de fusão do material, porém a uma temperatura suficientemente alta para ativar os mecanismos de transporte difusional de massa, objetivando remover os poros, de maneira a se obter um corpo cerâmico rígido e denso.^{38, 39} Na literatura, estima-se que a temperatura para ativar os processos de difusão é da ordem de 60% do valor do ponto de fusão do material.

Decerto, pode-se dizer que a sinterização é uma etapa de processamento usada para produzir materiais com (micro)estrutura reproduzível e, se possível, que possa ser idealizada através do controle das variáveis do processo. Além disso, as propriedades finais do material estão associadas ao controle do tamanho de grãos, da densidade final da cerâmica, da distribuição e do tamanho das fases e poros presentes. Em síntese, o objetivo desse controle é obter um corpo cerâmico denso com uma estrutura de grãos fina.⁴⁰

Do ponto de vista da força motriz, a sinterização pode ser compreendida como um processo em que os sistemas particulados apresentam a tendência de diminuir a sua energia superficial livre, sendo que quanto menor é o tamanho das partículas, maior é essa energia. Este processo é espontâneo, porém é acelerado quando o pó cerâmico é tratado termicamente em temperaturas relativamente altas.

A teoria da sinterização foi desenvolvida sob a premissa da redução da energia superficial livre, associando o fluxo atômico com os processos que ocorrem durante a sinterização. Analiticamente, é possível prever uma equação que retrate a variação da energia, considerando um sistema constituído de partículas esféricas. Assim, sendo γ a energia superficial específica (interface), e A , a área superficial total, a redução da energia superficial total é expressa da seguinte forma:⁴⁰

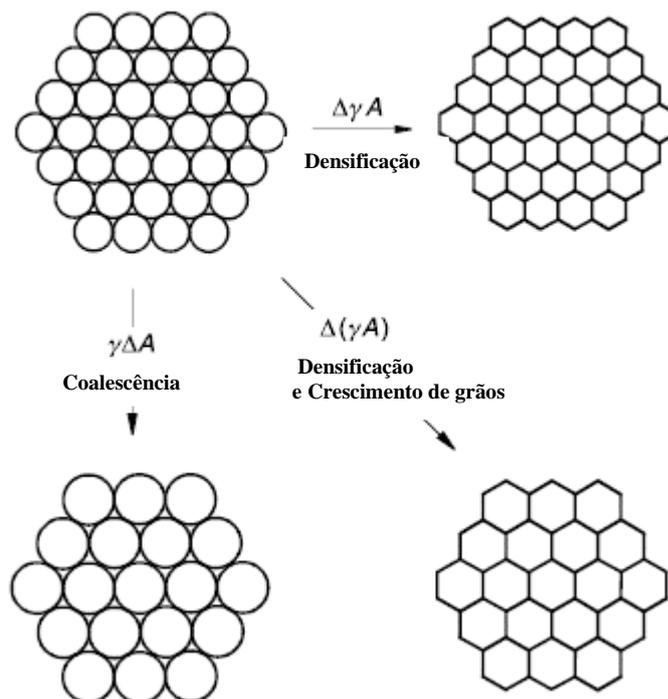
$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma \cdot A + \gamma \cdot \Delta A \quad (1)$$

A mudança na energia interfacial ($\Delta\gamma$) está associada à substituição das interfaces partícula-poro (superfície aberta) por partícula-partícula (contornos de grãos), sendo essa substituição o que permite ao sistema promover a densificação. Já a mudança na área superficial (ΔA) está associada ao crescimento dos grãos, sendo que, neste caso, o volume permanece constante, enquanto os poros tendem a ser eliminados, mas isso depende do mecanismo de transporte material por difusão durante a sinterização.⁴⁰

Resumidamente, pode-se dizer que a redução da energia livre total de um sistema pode ocorrer de duas formas: (i) crescimento de grão ou partícula – redução da área superficial total e interfaces pelo aumento do tamanho médio dos grãos ou partículas; (ii) densificação – substituição das interfaces sólido-gás por interfaces sólido-sólido, as quais são menos energéticas. Pode-se dizer que a sinterização é a combinação desses dois processos que ocorrem simultaneamente, competindo entre si e permitindo a redução de energia superficial livre do sistema.^{39, 41, 42}

Na Figura 4, estão apresentados, de forma esquemática, os principais fenômenos básicos que ocorrem durante a sinterização de materiais policristalinos, conforme discutido acima.

Figura 4 - Representação esquemática dos principais efeitos produzidos na microestrutura durante a sinterização.

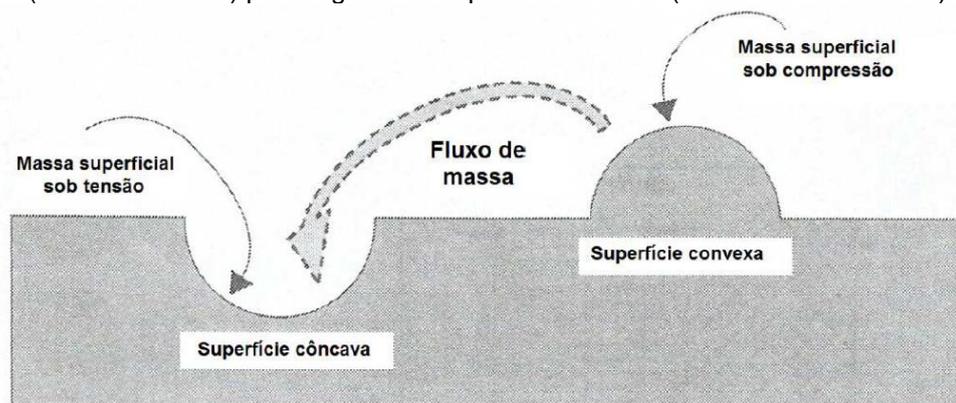


O processo de sinterização pode ser dividido em duas classes: sinterização na presença de fase líquida, e em estado sólido. Na primeira, a sinterização ocorre na presença de fase líquida devido à fusão de uma das fases presentes. Nesse caso, o transporte de matéria é efetivado pelo líquido, que também reduz o atrito entre as partículas por conta de forças capilares que levam a um rápido rearranjo dessas partículas. É comum se obter, ao fim deste processo, como tendência, cerâmicas densas e com crescimento anômalo de grãos (microestrutura bimodal).^{38, 39}

Até o momento, o fenômeno da sinterização foi discutido sem levar em consideração o transporte de matéria (fluxo atômico) e suas possíveis implicações, tais como redução da energia livre e densificação. A teoria da sinterização, via fase sólida, prevê a existência de diversos caminhos para o fluxo de massa durante a sinterização. Pode-se dizer que os diversos mecanismos de sinterização ocorrem devido à existência de uma força motriz associada à diferença de curvatura das superfícies que, neste caso específico, é o potencial químico, ou seja, a energia de Gibbs molar. Dessa forma, o potencial químico dos átomos e/ou vacâncias será modificado na presença de uma superfície curva, proporcionando, assim, um fluxo de massa que ocorrerá de regiões de maior potencial químico (fonte de matéria) para regiões de menor potencial químico (sumidouro de matéria), objetivando reduzir a energia livre do sistema, conforme demonstrado de forma ilustrativa na Figura 5.^{42, 43,}

44

Figura 5 - Diagrama representativo do fluxo de massa movendo-se de regiões de superfície convexa (fonte de matéria) para regiões de superfície côncava (sumidouro de matéria).

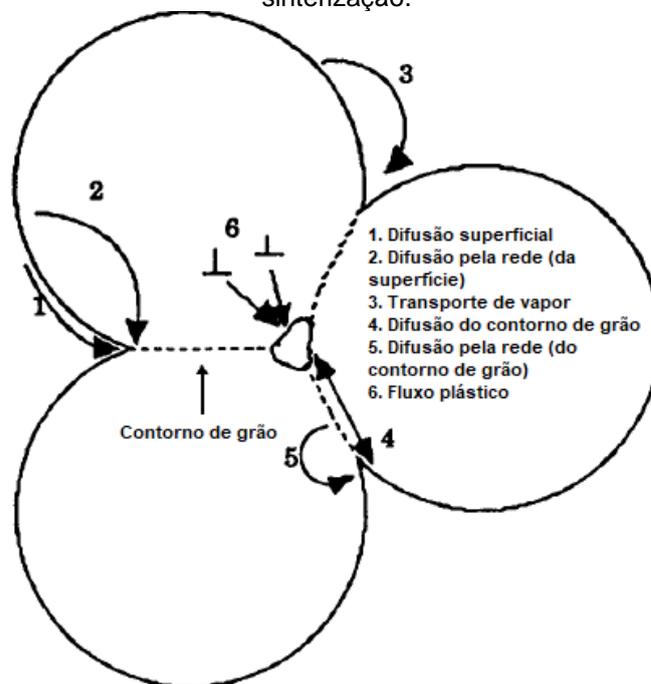


Fonte: Adaptada de FANG.⁴⁵

Durante o processo de sinterização na presença de elementos no estado sólido, vários são os mecanismos de transporte de massa que operam, sendo que podem ocorrer de forma simultânea e ser resumidamente separados em: difusão

volumétrica, difusão superficial, difusão através dos contornos de grãos, e evaporação/condensação. Esses mecanismos de transporte de massa estão relacionados com: a localização inicial das espécies químicas, o destino final, e o trajeto percorrido durante o transporte. A depender desse último, teremos duas possibilidades: crescimento de grão e/ou densificação, conforme mencionado anteriormente. Na Figura 6 está ilustrado um esquema desses mecanismos para um sistema constituído por três partículas esféricas.

Figura 6 - Esquema dos mecanismos envolvidos no transporte de massa durante o processo de sinterização.



Fonte: Adaptada de RING.³⁸

Os mecanismos de 1, 2 e 3 são conhecidos como superficiais e/ou não-densificantes; promovem a diminuição da área de interface sólido-vapor sem alterar o volume dos poros. Uma vez que o transporte de matéria ocorre a partir da superfície das partículas, da superfície como fonte de matéria, esses mecanismos levam somente ao crescimento do pescoço, sem modificar a densidade do material.^{39, 45} Aqueles demonstrados de 4 a 6 são conhecidos como mecanismos de volume e/ou densificantes; caracterizam-se pelo transporte de massa dos contornos de grãos e do interior dos grãos para os pescoços, tendo o volume como fonte de matéria. Portanto, o transporte ocorre das regiões internas para a superfície, promovendo a redução da interface sólido-vapor e do volume dos poros, levando à densificação do material.^{39, 45}

Na tabela 2, estão apresentados, de forma resumida, os mecanismos de transporte de massa, a fonte e o sumidouro de matéria, assim como as consequências desses transportes difusionais na microestrutura.

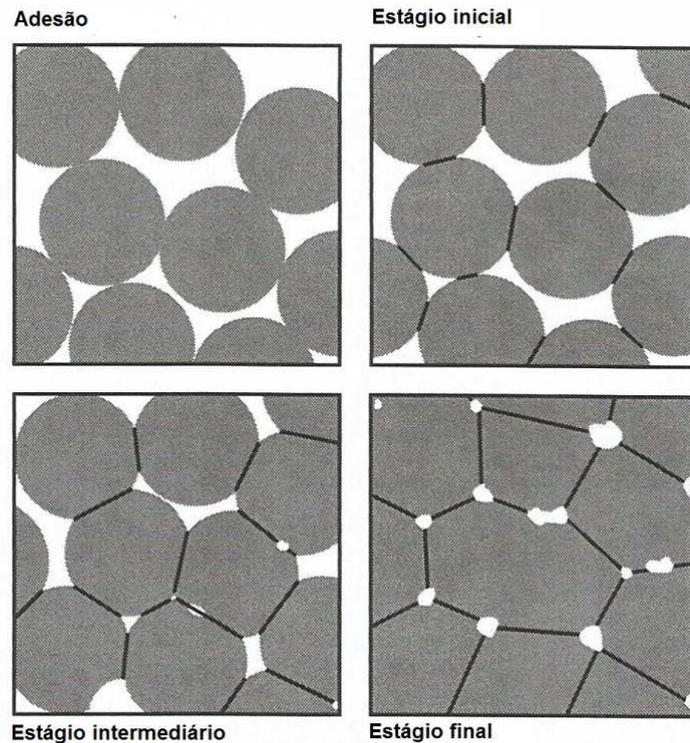
Tabela 2 - Mecanismos de transporte de massa na sinterização via fase sólida

Mecanismos	Caminhos de transporte	Fonte	Sumidouro	Resultado
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
2	Difusão pelo volume (rede)	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
3	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Densificação
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço	Densificação
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço	Densificação

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tratando-se do processo de sinterização na presença de elementos no estado sólido, este pode ser dividido classicamente em três estágios. Para a sua descrição, assume-se que: o material cerâmico é monofásico, as partículas apresentam um formato esférico, o sistema é monomodal, e os poros são de fácil eliminação. Desta forma, apresenta-se, na Figura 7, um modelo representativo desses estágios de sinterização, conforme discutido previamente.

Figura 7 - Ilustração dos estágios de sinterização com foco nas mudanças na estrutura de poros ocorridas durante o tratamento térmico.



Fonte: Adaptado de FANG.⁴⁵

No estágio inicial (1), ocorre o rearranjo das partículas, a formação dos contatos entre elas, culminando com a formação dos pescoços, observando-se, ao final, pouco crescimento das partículas e baixa densidade relativa na cerâmica a verde. Nesse estágio inicial, os mecanismos de sinterização via superfície devem prevalecer em relação aos mecanismos via volume, por possuírem menor energia de ativação quando comparados com estes últimos.^{39, 45} O estágio intermediário (2) é caracterizado pelo aumento do tamanho dos pescoços e pela densificação do corpo cerâmico de 65% para cerca de 90% de sua densidade relativa. Nesse estágio, os poros deixam de ser interconectados e a área sólido-vapor diminui rapidamente. Ressalta-se, ainda, que os mecanismos predominantes são os de volume, e que, ao final desse estágio, os contornos dos grãos apresentam mobilidade, observando-se o crescimento destes.^{38, 39, 45}

No estágio final (3), ocorre a eliminação gradual dos poros residuais, normalmente acompanhada do crescimento do tamanho de grão. Uma característica importante desse estágio a mobilidade do contorno de poros e grãos, que precisam ser controlados para que a densidade teórica seja alcançada.^{38, 39}

2.3 SINTERIZAÇÃO RESTRITA

Toda a discussão sobre sinterização até o presente momento foi pautada em um sistema no qual os pressupostos dos modelos teóricos se ajustam perfeitamente. No entanto, os materiais reais não são completamente homogêneos, apresentando heterogeneidades, tais como, ampla distribuição no tamanho de partículas e/ou poros, inclusões de material inerte e segunda fase. No caso de materiais compósitos, essas heterogeneidades podem fazer parte do delineamento da microestrutura final a ser obtida. No entanto, essas inhomogeneidades geram inconvenientes severos durante o processo de sinterização, observando-se o atraso na densificação da matriz do compósito como principal inconveniente.⁴⁴

Em materiais compósitos, a presença de uma segunda fase deve interferir no processo de sinterização quando essas fases apresentam uma diferença na temperatura de sinterização, vindo a ocorrer redução na sinterabilidade do compósito. Assim como nos casos em que existe uma ampla distribuição de partículas, o material deve apresentar uma mudança na taxa de densificação, ocasionando diferentes densidades locais, por causa da existência de desconformidades na compactação.⁴⁴

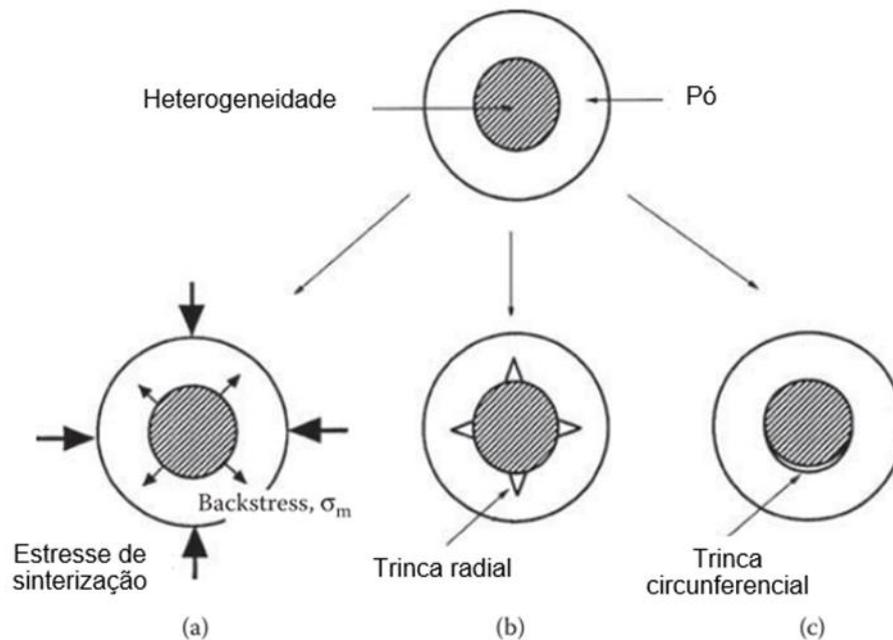
46

Como já exposto, a presença de inhomogeneidades afeta substancialmente a sinterização dos compósitos, permitindo, assim, que diferentes partes do material apresentem taxas de densificação discordantes entre si, em um processo denominado densificação diferencial. Essas regiões discordantes quanto às taxas de densificação interagem entre si durante a sinterização, e as interações impulsionam o aparecimento de tensões transitórias. A seguir, a partir de um modelo consistente de inhomogeneidades esféricas circundadas em uma matriz uniforme, serão discutidas as tensões transitórias que ocorrem durante a densificação diferencial.⁴⁴

Nesse sentido, alguns possíveis efeitos são descritos de forma esquemática na Figura 8, para heterogeneidades presentes durante o processo de sinterização. No primeiro caso, quando a inhomogeneidade (aglomerado) retrair a uma taxa menor do que a matriz, dois efeitos podem vir a ocorrer: (i) um *backstress* será originado, dificultando a densificação da matriz, devido ao fato de esse estresse ser contrário à tensão de sinterização; (ii) uma tensão circunferencial será formada e trincas radiais serão desenvolvidas em volta das inhomogeneidades, caso a tensão apresente um valor elevado o suficiente. No segundo caso, quando a inhomogeneidade densifica a

uma taxa maior do que a matriz, a heterogeneidade poderá apresentar uma diminuição em termos de volume, criando um vazio circunferencial.⁴⁴

Figura 8 - Diagrama esquemático dos efeitos devido à presença de inhomogeneidade no pó compacto. Observa-se (a) redução da densificação e (b) crescimento de falhas radiais, ambos os efeitos devido à inhomogeneidade que densificam mais lentamente que a matriz; e (c) falha circunferencial devido ao fato da heterogeneidade sinterizar mais rápido que a região circundante.



Fonte: Adaptado de RAHAMAN.⁴⁴

Conforme o exposto até aqui, a presença de inhomogeneidades impacta diretamente o processo de sinterização e/ou densificação, e, quando essas heterogeneidades são impostas ao sistema, diz-se que o material cerâmico apresenta uma sinterização restrita (*Constrained Sintering*). Esta deve ser discutida a partir da influência da fração volumétrica da fase inerte (inhomogeneidade), considerando-a um parâmetro importante na restrição da sinterização de materiais compósitos.⁴⁶

Ao projetar materiais cerâmicos a partir da regra das misturas, com o objetivo de prever o comportamento do sistema durante a sinterização, alguns erros são cometidos devido às simplificações excessivas, como pressupor que a densificação do material compósito será uma média ponderada das taxas de densificação da matriz e da fase inerte, como se ocorressem de forma independente uma da outra. Isto sucede porque não são levados em consideração alguns fatores, tais como: (i) tensões transitórias decorrentes da densificação diferencial entre as inclusões e a

matriz; (ii) formação de uma rede percolante de inclusões que poderão diminuir ou inibir completamente o processo de densificação.⁴⁴

A partir do aumento da fração volumétrica de inclusões presentes no compósito, existirá um estágio em que se tornarão numerosas a ponto de permitir a criação de contatos entre inclusões, produzindo, assim, uma rede contínua que se estenderá por toda a amostra. Esse estágio em que as heterogeneidades – neste caso, inclusões – formam uma rede de percolação é denominado “limiar de percolação”.⁴⁷

O desenvolvimento de uma rede contínua de inclusões tem influência direta na sinterização, assim como em outras propriedades do sistema. Caso as inclusões adicionadas sejam eletricamente condutoras, a estrutura formada pode transportar uma corrente elétrica; além disso, se as inclusões forem rígidas, a rede formada será mecanicamente rígida e não somente retardará ou inibirá a sinterização, mas também influenciará na cinética de sinterização.^{44, 48}

Como já assinalado, convencionalmente, a sinterização de materiais envolve a utilização de temperaturas relativamente altas, o que significa altos custos energéticos na obtenção de corpos cerâmicos densos. A redução desses custos implica considerar métodos alternativos para o processamento de tais materiais – um tópico de constante interesse para a comunidade científica. Além de permitir reduzir as altas temperaturas de sinterização, esses métodos permitem obter materiais com tamanhos de grãos submicrométricos, ideais para aplicações no ramo nanotecnológico.

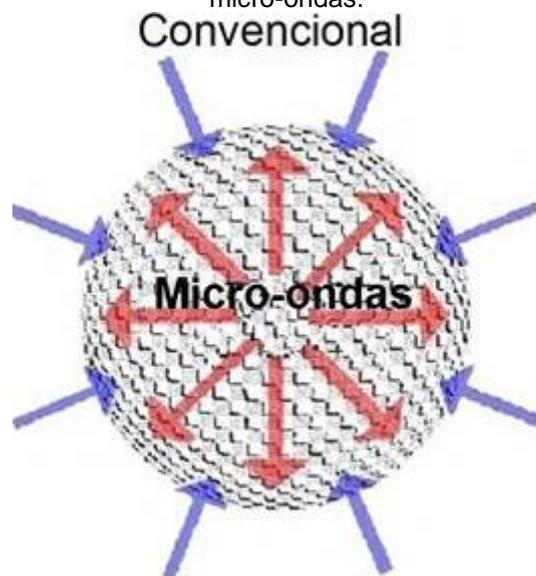
2.3.1 Métodos não convencionais: sinterização assistida por campo elétrico

Dentre as diversas técnicas não convencionais de sinterização, pode-se citar os métodos de sinterização assistida por campo elétrico, tais como: micro-ondas (MS, do inglês: *microwave sintering*); sinterização por plasma (SPS, do inglês: *spark plasma sintering*); e sinterização ultrarrápida (FS, do inglês: *flash sintering*).⁴⁹ Nesses métodos, consegue-se produzir corpos cerâmicos densos em temperaturas relativamente baixas, quando comparados à abordagem convencional, além de que se permite um melhor controle da microestrutura.

Na sinterização por micro-ondas (MS), a transferência de energia é feita diretamente para o interior do material, em que a energia oriunda do campo

eletromagnético é convertida em energia térmica através da interação do campo com as moléculas e átomos que compõem o sólido. Desta forma, o aquecimento do material é realizado com maior eficiência quando comparado ao método convencional, pois, diferente deste último, o aquecimento ocorre da região interna da amostra para a região externa, conforme ilustrado na Figura 9. Pode-se apontar como uma das desvantagens dessa técnica o fato de o aquecimento do material depender de fatores tais como: constante dielétrica relativa, tangente de perdas, e frequência da radiação *versus* frequência de relaxação dipolar.^{50, 51}

Figura 9 - Esquema ilustrativo da comparação entre o método de aquecimento convencional e por micro-ondas.

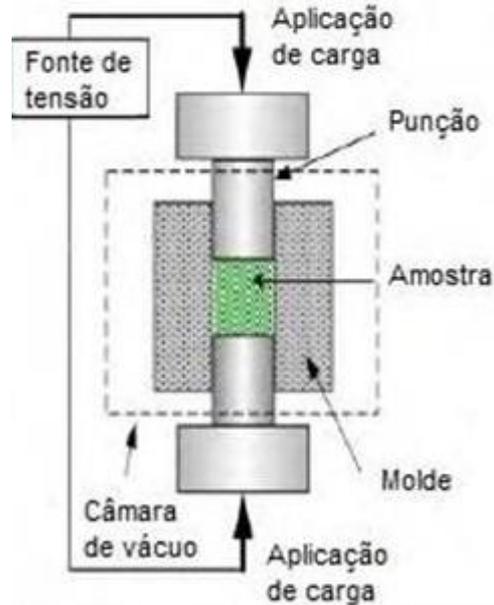


Fonte: Adaptado de MATLI.⁵¹

Na técnica de sinterização por plasma (SPS), a amostra é colocada num molde de grafite – material que possui alta condutividade elétrica e térmica, além de uma excelente resistência mecânica. O molde é colocado em uma câmara de vácuo para evitar sua oxidação durante a operação do sistema, conforme demonstrado esquematicamente na Figura 10. Em seguida, uma corrente elétrica pulsada DC de duração controlada é aplicada sobre o grafite, enquanto a amostra é sujeita a uma pressão mecânica, promovendo o aquecimento tanto do molde de grafite como do material por efeito Joule, devido ao efeito de dissipação de energia elétrica, tendo, como resultados, altas taxas de aquecimento, baixo crescimento de grãos e boa densificação do material, quando comparados àqueles obtidos pelo método de sinterização convencional.⁵² Como fator limitante do uso dessa técnica, pode-se

apontar o tamanho da seção transversal, pois esta está relacionada à carga total a ser aplicada pela prensa e à corrente máxima que atravessa o material.^{52, 53}

Figura 10 - Figura ilustrativa do esquema experimental da técnica SPS.



Fonte: Adaptado de KHANDAN *et al.*⁵³

A técnica de sinterização assistida por campo elétrico (FS) é de interesse direto para este trabalho, a qual pode ser considerada uma adaptação do método convencional em que o material é simplesmente sujeito à ação de um campo elétrico enquanto é aquecido num forno resistivo. Este método permite produzir corpos cerâmicos altamente densos em temperaturas relativamente baixas quando comparado à sinterização convencional.⁴⁹

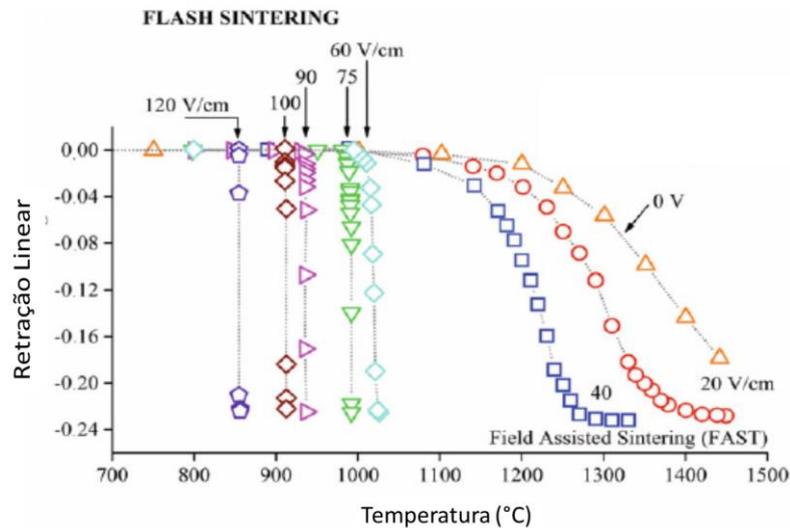
Essa técnica de processamento foi inicialmente proposta na literatura no ano de 2010, sendo considerada, desde então, tema de grande relevância na área de materiais cerâmicos.³ Com o intuito de compreender a evolução desta técnica de sinterização, faz-se necessário citar o trabalho realizado por Ghosh *et al.*⁵⁴ em 2009. Os autores mostraram que a aplicação de campo elétrico DC de baixa intensidade – cerca de 4 V/cm em amostras tratadas termicamente a 1300 °C por 10 horas, com a aplicação de campo elétrico – pode inibir o crescimento de grãos da zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (3YSZ). Os autores associaram esse resultado à interação do campo elétrico com as cargas espaciais do contorno de grãos. Esse trabalho mostrou que a taxa de sinterização e a deformação superplástica em

cerâmicas iônicas podem ser significativamente melhores com a aplicação de campos elétricos DC.⁵⁴

O primeiro trabalho publicado na literatura reportando o evento *flash sintering* é creditado a Cologna *et al.*³ que observou esse evento a uma temperatura de 850 °C, para a zircônia estabilizada com 3 mol % com ítria (3YSZ). Os experimentos consistiram em aplicar um campo elétrico DC, de 20 a 120 V/cm, nas amostras a verde durante o processo de aquecimento. Os autores observaram que acima de um certo valor crítico de campo elétrico a sinterização ocorre a temperaturas mais baixas do que as observadas pelo método convencional. Na Figura 11, são apresentados os resultados desse trabalho, que traz dados de retração *versus* temperatura durante a sinterização de amostras de zircônia estabilizada com 3% mol ítria (3YSZ) sob a influência de diferentes campos elétricos (E). Assim, por exemplo, para E=0 V/cm, equivalente à abordagem convencional, precisa-se de temperaturas próximas a 1500 °C para se obter um material denso. Na presença de um campo elétrico, observa-se uma redução dessas temperaturas, com o valor de aproximadamente 850 °C para E=120 V/cm.³

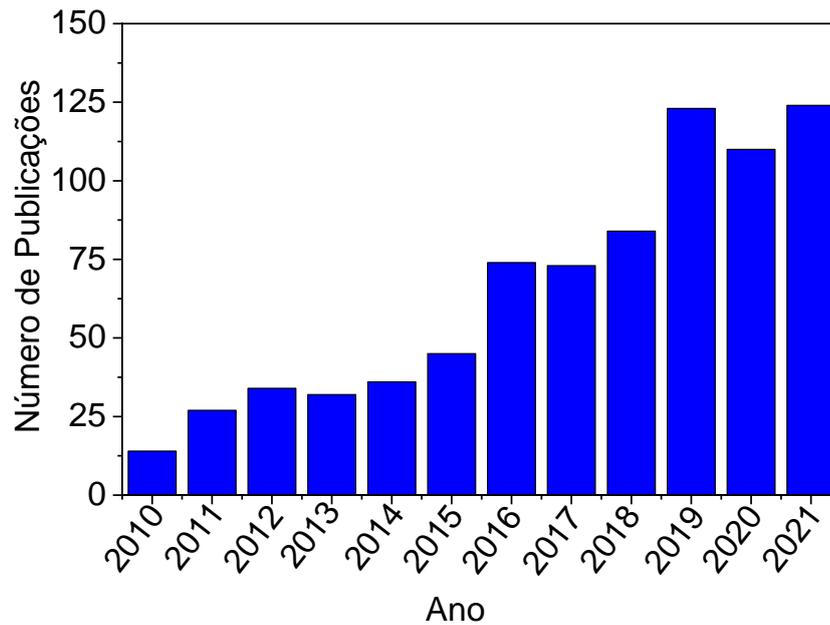
Os autores desse trabalho verificaram a existência de dois tipos de regimes, a saber: o regime denominado de *FAST sintering* (do inglês, *field-assisted sintering technique*), observado nesse material para valores de baixos campos elétricos ($0 \leq E \leq 40$ V/cm) e caracterizado por uma melhora gradual das taxas de sinterização com o incremento da temperatura; e o regime denominado de *FLASH sintering*, observado para valores de campos elétricos a partir de 60 V/cm, na qual a sinterização ocorre quase que instantaneamente. Segundo os autores, a melhora nas taxas de sinterização no regime *FAST* pode ser compreendido a partir da inibição do crescimento dos grãos. Contudo, esse pressuposto não é suficientemente capaz de explicar o evento *flash sintering*.³

Figura 11 - Curva de retração linear *versus* temperatura para 3YSZ sinterizada via *flash sintering*. Experimentos realizados com uma taxa de aquecimento do forno de 10 °C/min.



Fonte: Adaptado de COLOGNA.³

Conforme mencionado, o trabalho de Cologna *et al.*³ foi o pioneiro sobre o evento *flash sintering* e, por esta ser considerada uma técnica bastante promissora e inovadora na área de sinterização de materiais, vem despertando grande interesse na comunidade científica. Assim sendo, o método vem sendo empregado em diversos materiais de natureza diferente, dentre eles: TiO_2 ,⁵⁵ SnO_2 ,⁵⁶ BaTiO_3 ,⁶ BaCeO_3 ,⁷ KNbO_3 ,⁵⁷ Al_2O_3 dopado com MgO ,⁵⁸ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$,⁵⁹ etc. A Figura 12 apresenta o número de publicações anuais obtido a partir da plataforma *Web of Science*, mostrando que há um aumento expressivo de artigos publicados sobre a temática *flash sintering* desde o trabalho pioneiro de 2010. Ressalto que o método de busca utilizado na plataforma *Web of Science* consistiu em buscar artigos do período compreendido entre 2010 e 2021 cujos resumos apresentavam a expressão *flash sintering*.

Figura 12 - Evolução do número de publicações sobre o tema *flash sintering*.

Fonte: *Web of Science*, 2022. Adaptado.⁶⁰

Independentemente deste interesse crescente da comunidade científica pela técnica de *flash sintering*, é oportuno assinalar que os mecanismos responsáveis pela sinterização ultrarrápida de materiais ainda não estão bem estabelecidos, mas algumas hipóteses têm sido propostas, tais como: (1) aumento da temperatura na amostra devido ao aquecimento por efeito Joule, implicando em um aumento da taxa de difusão iônica⁶¹; (2) aquecimento local nos contornos de grão devido também ao efeito Joule, levando novamente a um aumento da temperatura da amostra e melhora nas taxas de difusão iônica³; (3) interação entre o campo externo e a carga espacial, causando uma relação não-linear com os campos intrínsecos e modificando, assim, a cinética de difusão⁵⁸; e (4) nucleação de defeitos do tipo pares de Frenkel na forma de um processo de avalanche causado pelo campo elétrico durante o aquecimento da amostra, resultando também em uma melhora das taxas de transporte difusional de massa.⁵⁸

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os métodos experimentais utilizados na preparação dos compósitos Al_2O_3 - TiO_2 . Essa etapa do trabalho consistiu em: mistura dos reagentes em proporções predeterminadas, compactação dos pós, sinterização sob campo elétrico, e caracterização estrutural.

3.1 Preparação dos materiais compósitos objeto de estudo

As informações de pureza e procedência dos reagentes comerciais utilizados para a preparação dos compósitos alumina-titânia (Al_2O_3 - TiO_2) são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados na obtenção dos compósitos.

Reagentes	Fórmulas	Tamanho de Partícula	Fornecedores	Pureza (%)
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	NI*	Alfa Aesar	99
Óxido de Alumínio	Al_2O_3	0,17 μm	Sumitomo Chemical	99,99
Dióxido de Titânio	TiO_2	21nm	Sigma-Aldrich	99,5

NI: Não informado pelo fabricante
 Fonte: Elaborado pelo autor.

Neste trabalho, foram preparados compósitos com 30% a 90% em volume de titânia. Para os cálculos das composições, foram primeiramente determinadas as frações das fases anatase e rutilo no óxido de titânio, uma vez que esse pó de partida é constituído de uma mistura de fases. A análise quantitativa das fases foi realizada utilizando-se o refinamento de estruturas cristalinas pelo método de Rietveld. Após a determinação dessas frações, calculou-se a densidade teórica do dióxido de titânio, a partir da regra das misturas, utilizando-se a seguinte expressão

$$\rho_{\text{TiO}_2} = \rho_{\text{anatase}} \cdot \nu_{\text{anatase}} + \rho_{\text{rutilo}} \cdot \nu_{\text{rutilo}} \quad (2)$$

onde, do lado direito, ρ é a densidade teórica e ν a fração volumétrica, sendo esses valores calculados para as fases de anatase e rutilo.

Já para a determinação das frações volumétricas das fases, utilizou-se a seguinte expressão⁶²

$$f_B = \frac{W_B}{W_B + W_A \frac{\rho_B}{\rho_A}} \quad (3)$$

em que f_B é a fração volumétrica do Al_2O_3 , e W_B e W_A são, respectivamente, os pesos do Al_2O_3 e TiO_2 .

Após pesagem, os materiais foram colocados em um frasco de polietileno com bolas de zircônia, em uma razão de massa 5:1 (bolas de zircônia: material compósito), e misturados em meio alcoólico (álcool isopropílico P.A) em um moinho de bolas convencional, por 1 h, a fim de distribuir uniformemente os reagentes e, dessa maneira, obter-se uma composição homogênea. O material obtido foi colocado numa estufa para secagem a 80 °C por 24 horas, sendo em seguida desaglomerado em almofariz de ágata por aproximadamente 30 minutos para a obtenção de um pó homogêneo e fino.

Para a obtenção dos corpos cerâmicos à verde, esses pós foram conformados em um molde de aço e posteriormente prensados isostaticamente a 300 MPa, obtendo-se amostras com ~1 mm de altura e ~ 4 mm de diâmetro. As nomenclaturas adotadas neste trabalho para os compósitos assim preparados, dependendo da fração volumétrica da titânia, aparecem na Tabela 4.

Tabela 4 - Nomenclatura utilizada para os compósitos Al_2O_3 - TiO_2 preparados.

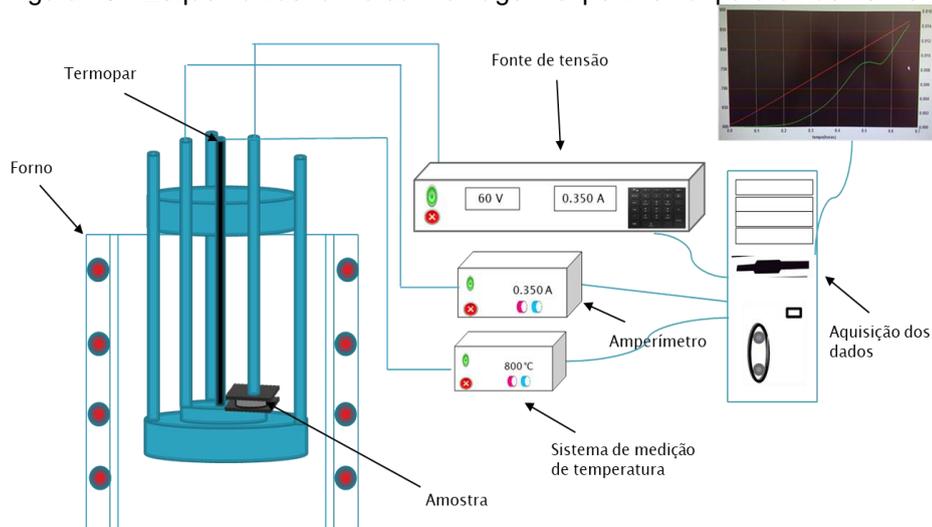
Amostra (Vol. %)	Sigla
TiO_2	T
10% Al_2O_3 e 90% TiO_2	AT90
20% Al_2O_3 e 80% TiO_2	AT80
30% Al_2O_3 e 70% TiO_2	AT70
40% Al_2O_3 e 60% TiO_2	AT60
50% Al_2O_3 e 50% TiO_2	AT50
60% Al_2O_3 e 40% TiO_2	AT40
70% Al_2O_3 e 30% TiO_2	AT30
Al_2O_3	A

Fonte: Elaborado pelo autor. A - Al_2O_3 e T - TiO_2 .

3.2 Sinterização dos Materiais: *flash sintering*

Para a realização da sinterização assistida por campo elétrico, aplicou-se tinta de platina como eletrodo nas bases inferior e superior dos corpos cerâmicos cilíndricos a verde, seguida da secagem a 300°C por 30 min, sendo esta condição estabelecida após alguns testes com o eletrodo. A instrumentação utilizada para a sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) aparece representada de forma esquemática na Figura 13, e consiste em: um forno convencional, tipo mufla; uma fonte de tensão contínua (referência: 228A Keithley); um amperímetro (referência: HP 3478 A) com escala acima de 20 mA e um electrômetro (referência: 6514 Keythley) para valores abaixo de 19 mA; um termopar (tipo K, termomitri); e um computador interconectado com esses equipamentos para aquisição de dados.

Figura 13 - Esquema ilustrativo da montagem experimental para o *flash sintering*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os experimentos consistiram em posicionar a amostra entre duas placas de platina, conforme mostrado na Figura 13, seguido de aquecimento até a temperatura de aproximadamente 1000 °C, a uma taxa de 7 °C/min, na presença de um campo elétrico, enquanto era medida a corrente elétrica através da amostra. Os valores de temperatura, campo elétrico, densidade de corrente, tempo de *flash* e taxa de aquecimento utilizados foram estabelecidos experimentalmente levando-se em consideração a limitação técnica instrumental.

Em um determinado momento do experimento, a condutividade elétrica da amostra aumenta bruscamente de forma não linear, momento em que se estabelece

o regime *flash sintering*. Nesse instante, atingida a corrente preestabelecida, o modo de operação da fonte é automaticamente mudado do controle de tensão para o de corrente, permanecendo a amostra nessa condição por um certo tempo (que pode ir de segundos a alguns minutos). Nesse estágio de corrente constante, conhecido como estágio estacionário, a voltagem apresenta uma tendência de estabilizar-se em um valor menor do que o predeterminado inicialmente. Esse valor final é determinado pela condutividade da amostra.

3.3 Caracterizações: tamanho original de partículas, difração de raios X e densidade final dos materiais

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de materiais, não destrutiva, sendo utilizada em diversas áreas do conhecimento. A análise dos padrões de difração, ou seja, dos difratogramas, permite obter informações relativas à estrutura, orientação preferencial, cristalinidade, tamanho de cristalito, e fases existentes, permitindo, assim, a identificação individual de cada fase via comparação com os dados da base de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).⁶³ Essa técnica foi aplicada nos pós de partida e nos compósitos, a fim de identificar as fases cristalinas presentes.

Os picos de difração de raios X ocorrem quando a condição da lei de Bragg é satisfeita, conforme equação abaixo⁶³

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (4)$$

na qual d_{hkl} é a distância interplanar, θ é o ângulo de difração dos raios, n é a ordem de interferência (número inteiro), e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.⁶³

Neste trabalho, os difratogramas de raios X foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo ULTIMA IV, do Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA, a radiação utilizada para as medidas foi Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e a taxa de varredura empregada foi de $0.02^\circ/\text{s}$, com um tempo fixo de 3s no intervalo de 2θ entre 20° e 80° .

Já para a realização do refinamento pelo método de Rietveld, o difratômetro foi operado nas mesmas condições, porém com passo de $0.01^\circ/s$ e intervalo de 2θ entre 10° e 110° . O programa utilizado para o refinamento foi o GSAS e os fatores refinados pelo *software* foram: célula unitária, *background*, fator de escala, assimetria do perfil, parâmetros da largura total à meia altura, posição atômica, deslocamentos atômicos isotrópicos, e fatores de ocupação dos cátions. Os fatores de refinamento foram acompanhados pelos seguintes índices de confiabilidade: R_{wp} (O R ponderado), χ^2 , R_p e R_{Bragg} .

Para as medidas de difração de raios X *in situ* foi utilizado um difratômetro modelo X`Pert, equipado com uma câmara de alta temperatura do tipo HTK 16N (temperatura máxima de operação de $1600^\circ C$), tendo como elemento de aquecimento um filamento de Pt 1.0 mm. O equipamento foi operado nas condições de 45 kV e 40 mA. A radiação utilizada para as medidas foi Cu $K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e a taxa de varredura empregada foi de $0.02^\circ/s$, no intervalo de 2θ entre 15° e 65° . A taxa de aquecimento da câmara foi de $7^\circ C/min$, sendo igual à taxa utilizada nos experimentos de dilatométrica e *flash sintering*. O procedimento de preparação da amostra consistiu em obter uma pasta a partir do pó (amostra) e depositá-la sobre um porta-amostra de platina fixo na câmara.

3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é considerada uma das mais versáteis para a caracterização de materiais, sendo possível obter informações de superfície, morfologia, constituição e distribuição das fases presentes no material analisado. Ela consiste na incidência de elétrons sobre a superfície de um material, promovendo a emissão de elétrons secundários, retroespalhados, Auger, raios X característicos, entre outros. A imagem eletrônica de varredura, em tom de cinza, é formada a partir dos sinais dos elétrons retroespalhados e secundários.⁶⁴

Em relação ao preparo das amostras, os pós de alumina e titânia foram depositados diretamente na superfície da fita de carbono sobre o porta-amostra (*stub*), com aplicação de tinta prata condutora na extremidade da fita, visando estabelecer o contato elétrico. A técnica de MEV foi utilizada neste trabalho a fim de verificar a morfologia e estimar o tamanho das partículas, assim como de verificar a presença de aglomerados nos pós de alumina e titânia. As imagens foram obtidas num microscópio

eletrônico de varredura de marca ZEISS, modelo SIGMA, equipado com um canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG). As imagens foram tratadas com o auxílio do software gratuito *Image J*, que permitiu determinar o tamanho médio de partículas nos pós.

3.3.3 Dilatometria

É uma técnica que permite investigar o processo de sinterização, possibilitando obter informações a respeito do comportamento térmico do material, tais como temperatura de formação de fase líquida, transformação de fases, tempo de isoterma, entre outros. Essas informações são adquiridas a partir das retrações obtidas em função da temperatura e do tempo programado.⁶⁵

O ensaio de dilatometria foi realizado no laboratório de análises térmicas do grupo de pesquisa NaCA- USP, em um dilatômetro marca NETZSCH, modelo DIL 402 PC, com taxa de aquecimento de 7 °C/min da temperatura ambiente até 1300 °C, com resfriamento natural sem controle de atmosfera. Essas medidas de dilatometria foram realizadas com o intuito de obter conhecimento acerca das curvas de sinterização (retração linear *versus* temperatura) dos compósitos, empregando, neste caso, a mesma taxa de aquecimento da sinterização assistida por campo.

3.3.4 Análise térmica diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial (Inglês *Differential Thermal Analysis*) é uma técnica que permite comparar a temperatura da referência (material inerte) e da amostra em estudo por meio do aquecimento ou resfriamento em um forno elétrico. A diferença da temperatura observada está associada à efeitos endotérmicos e exotérmicos, que podem ser relacionados com às propriedades físicas e químicas da amostra.

As curvas de DTA foram obtidas usando um TG/SDTA/851° da Mettler Toledo, sob atmosfera dinâmica de ar com fluxo de 50 mL min⁻¹, aquecimento de 25 a 1400 °C com razão de aquecimento 7°C/min, massa aproximada de 5 mg em cadinhos de platina de 70 µL. As amostras foram analisadas no Laboratório NaCA-IFSC- USP.

3.3.5 Densidade final dos materiais sinterizados

As densidades finais dos materiais após a sinterização assistida por campo elétrico foram obtidas utilizando-se o método de imersão regido pelo princípio de Arquimedes. Para a realização desse método, quatro variáveis devem ser conhecidas: (i) massa da cerâmica seca (m_{seca}); (ii) massa da cerâmica com os poros preenchidos pelo líquido ($m_{úmida}$); (iii) a massa da cerâmica submersa do líquido (m_{imersa}); e (iv) densidade do líquido na temperatura em que a medida foi realizada (ρ_L). Com essas variáveis, o valor da densidade aparente do material é determinado pela relação:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \rho_L \quad (5)$$

Após a medida da massa m_{seca} , as cerâmicas foram imersas em água destilada a 80 °C por 3 h e, então, mantidas à temperatura ambiente por 24 h. Antes de medir a massa úmida, o excesso de água foi retirado da amostra com um papel absorvente umedecido. Finalmente, a massa imersa foi aferida mediante cesta de metal montada na balança analítica (Mettler Toledo, AG285). Cada amostra passava por três medidas de massa úmida e massa imersa e, pelo menos duas amostras, em cada condição de sinterização assistida por campo elétrico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

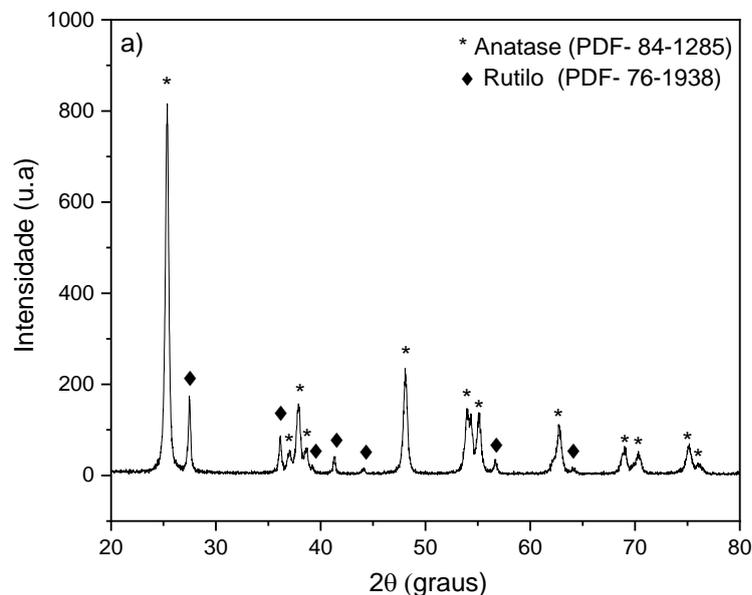
Neste capítulo, serão apresentados os resultados obtidos nesta pesquisa sobre características estruturais e microestruturais dos pós de partida, assim como aqueles referentes aos experimentos de sinterização assistida por campo elétrico, realizados nos materiais, tanto compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ quanto componentes individuais.

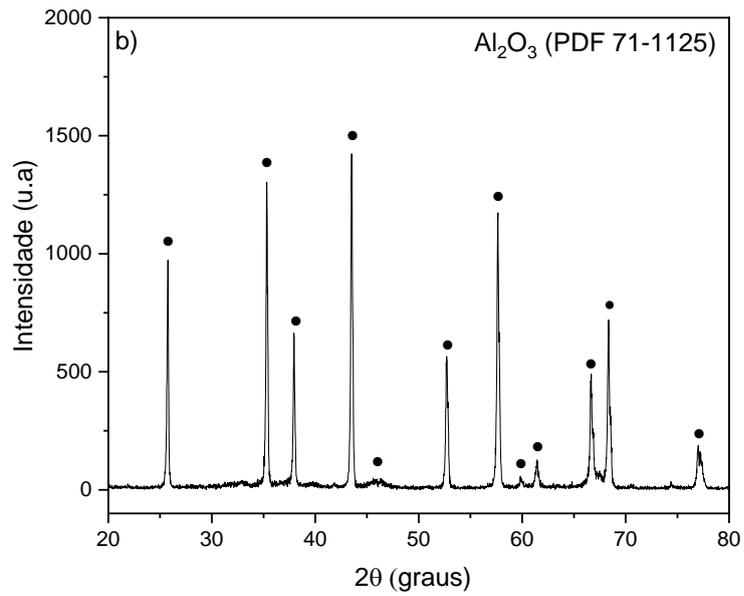
4.1 Caracterização dos pós de partida

4.1.1 Difração de raios X

A Figura 14 mostra os padrões de difração dos pós iniciais da titânia (TiO_2) e da alumina (Al_2O_3) utilizados para a obtenção do compósito. É possível verificar que o óxido de alumínio é isento da presença de fases secundárias, enquanto o dióxido de titânio é constituído de uma mistura das fases de anatase e rutilo, sendo a anatase a fase maioritária.

Figura 14 - Padrões de difração de raios X dos pós de partida: a) dióxido de titânio, e b) óxido de alumínio.

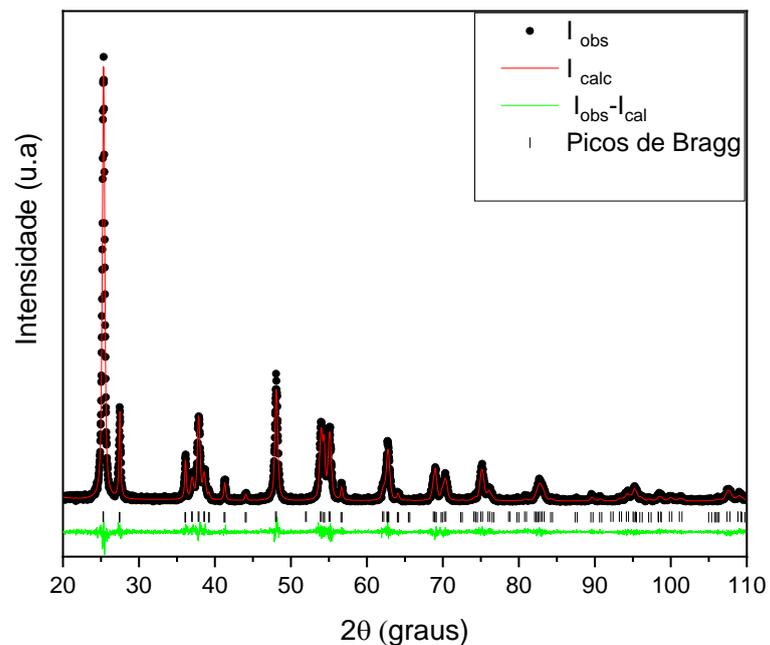




Fonte: Elaborado pelo autor.

Para estimar quantitativamente a fração de cada fase presente no pó inicial do dióxido de titânio (Figura 14a), foi realizado o refinamento dos dados pelo método de Rietveld, sendo os resultados mostrados na Figura 15. Verifica-se que a diferença de intensidade entre os padrões de DRX observado e calculado é pequena, conforme ilustrado pela linha ($I_{\text{obs}} - I_{\text{cal}}$), indicando uma boa correlação dos dados.

Figura 15 - Resultados gráficos do refinamento pelo método de Rietveld do TiO_2 .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 5 mostra os índices de qualidade do refinamento, assim como as porcentagens das fases presentes. Os índices de confiabilidade do refinamento estão dentro da faixa de confiança, pois o χ^2 apresentou valor próximo de 1, enquanto o R_{Bragg} apresentou valores próximos de 10,⁶⁶ corroborando os modelos estruturais (estrutura cristalina, perfil da curva etc.) adotados como adequados. Dessa forma, conclui-se que o pó de partida consiste em anatase com 83,69 % e rutilo com 16,30 %.

Tabela 5 - Índices de qualidade e porcentagem das fases existentes.

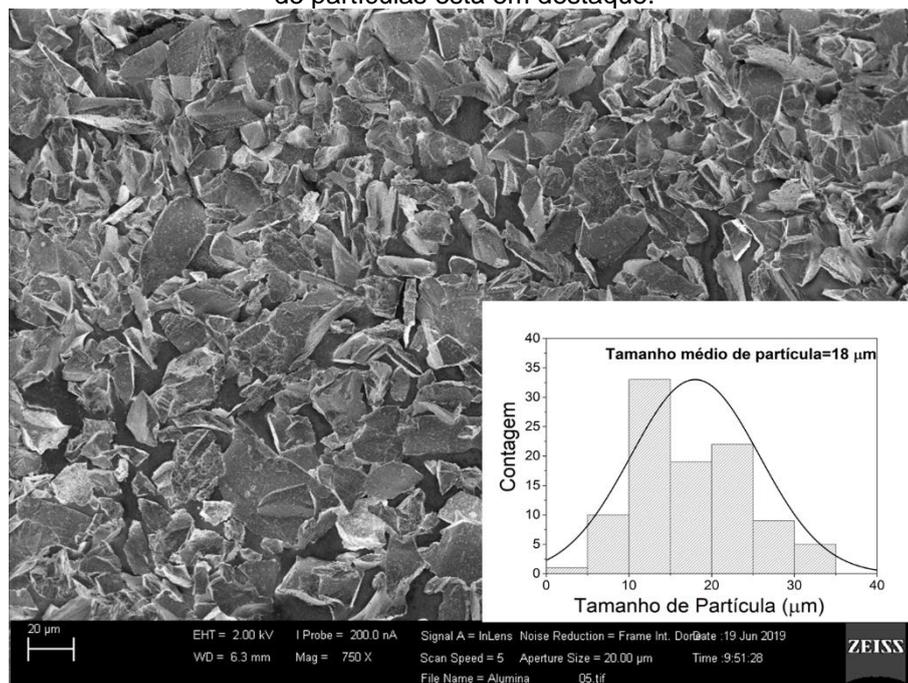
Amostra	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)	Anatase (%)	Rutilo (%)
TiO ₂	15,30	16,45	1,37	11,64	83,69	16,30

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.2 Morfologia e tamanho de partícula

A Figura 16 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da alumina Alfa Aesar (Al₂O₃), assim como o respectivo histograma de distribuição de tamanhos de partículas. Verifica-se que o pó de alumina apresenta partículas com formato de placas irregulares, com um tamanho médio de 18 μm .

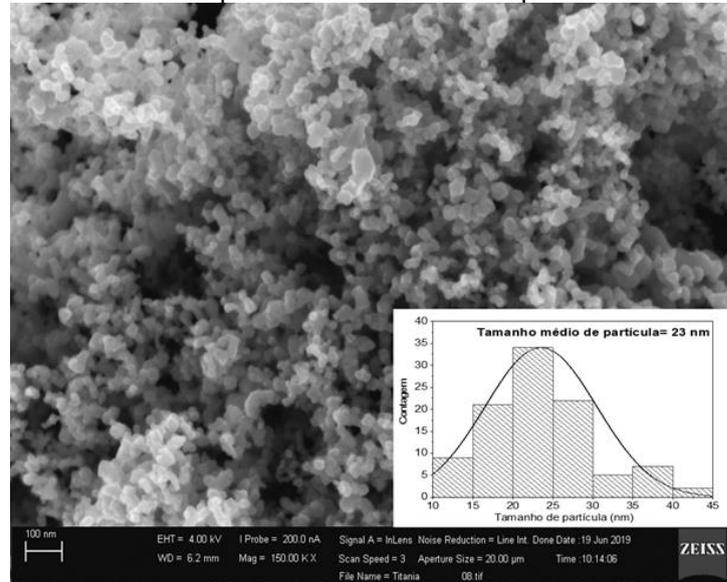
Figura 16 - Micrografia eletrônica de varredura do Al₂O₃, cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 17 refere-se à imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da titânia (TiO_2). Neste caso, o pó apresenta partículas com uma geometria do tipo esférica, com certo grau de aglomeração, exibindo um tamanho médio de 23 nm.

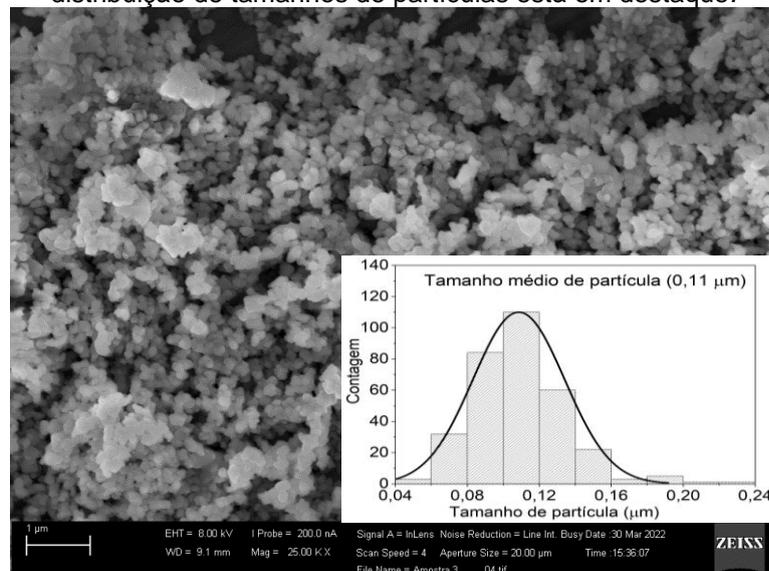
Figura 17 - Micrografia eletrônica de varredura do TiO_2 , cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 18 apresenta a imagem do Al_2O_3 - AKP53 obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nota-se que as partículas presentes no pó apresentam um formato do tipo esférico, com um tamanho médio de partícula de 0,11 μm .

Figura 18. Micrografia eletrônica de varredura do Al_2O_3 - HPA AKP53, cujo histograma de distribuição de tamanhos de partículas está em destaque.

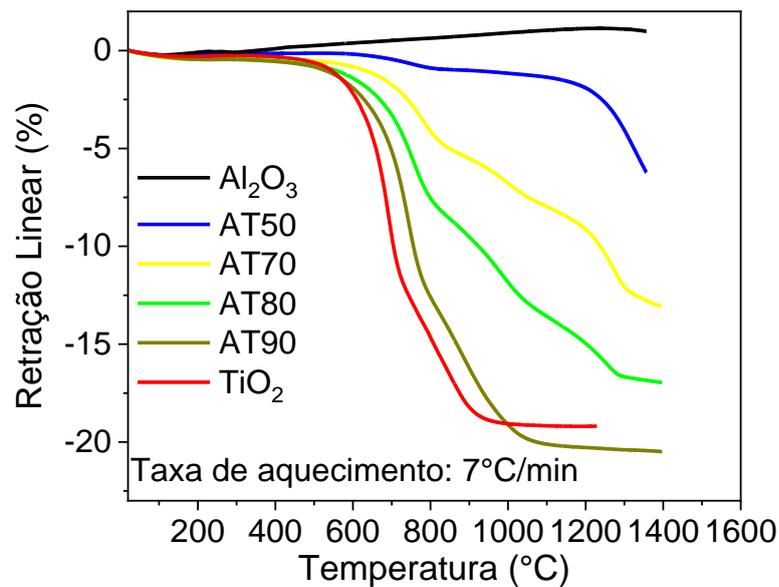


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.3 Dilatometria

A Figura 19 ilustra as curvas de retração linear *versus* temperatura obtidas por ensaio de dilatometria dos pós de partida de alumina (A) e titânia (T), e dos compósitos AT50, AT70, AT80 e AT90, até a temperatura de ~ 1350 °C.

Figura 19 - Curvas de retração linear do Al_2O_3 (Alfa Aesar), do TiO_2 e dos compósitos AT50, AT70, AT80, AT90, conforme medidas realizadas a uma taxa de aquecimento de 7°C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que a alumina (Alfa Aesar) não apresentou nenhuma retração significativa, chegando a um valor de apenas 1% mesmo quando aquecida a uma temperatura de ~ 1400 °C, sugerindo que o tratamento térmico utilizado não foi suficiente para ativar os mecanismos de transporte de massa associados ao processo de densificação do material. Por outra parte, a titânia apresentou uma retração máxima da ordem de 20%, o que ocorreu próximo à temperatura de 1000 °C. Esses resultados estão relacionados com a reatividade dos pós de partida, notando-se que o TiO_2 apresenta tamanho de partículas na escala nanométrica, diferentemente do Al_2O_3 que exibe partículas na escala micrométrica. Além disso, outros fatores podem estar influenciando na retração desses materiais, como a morfologia e o grau de aglomeração.^{19, 41}

De acordo com a regra das misturas, proposta por Voigt (1889) e Reuss (1929),^{67, 68, 69} cada componente presente no compósito deve contribuir com as

propriedades finais (por exemplo, mecânicas e elétricas), as quais são dependentes apenas das frações volumétricas das fases, conforme pode-se observar na equação

$$P_c^n = v_1 \cdot P_1^n + v_2 \cdot P_2^n \quad \left\{ \begin{array}{l} n=1 \rightarrow \text{Voigt} \\ n=-1 \rightarrow \text{Reuss} \end{array} \right. \quad (6)$$

em que, P_c é a propriedade final aproximada do compósito, v_1 e v_2 são as frações volumétricas, e, P_1 e P_2 são as propriedades das fases 1 e 2.

Os modelos de Voigt e Reuss (regra das misturas) aplicados à análise das propriedades dos materiais compósitos, não levam em consideração possíveis reações entre os componentes, transformação de fases, efeitos de interface etc.^{69, 70}. Além disso, esses modelos definem somente limites, inferior e superior, para as propriedades efetivas dos compósitos, e por isso, não garantem total eficácia no resultado da análise das propriedades. Apesar dessa limitação, é comumente utilizado na literatura como um método de estimativa das propriedades de um material compósito. Com base nisso e na Figura 19, verifica-se que os compósitos AT90, AT80, AT70 e AT50 apresentaram curvas de retração linear intermediárias em relação às fases individuais de alumina e titânia, o que está de acordo com o proposto pela regra das misturas.

Na Tabela 6 é possível observar os valores da retração das fases, em porcentagem, individuais e dos compósitos nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, assim como, os valores estimados pela regra das misturas (Voigt e Reuss). As temperaturas foram escolhidas, considerando as temperaturas finais das medidas de dilatométrica do TiO₂ e Al₂O₃.

Tabela. 6 – Valores de retração linear medidos experimentalmente nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, e, valores de retração linear estimados pelos métodos de Voigt e Reuss para os compósitos contendo alumina Alfa Aesar.

Amostra	Voigt (1228 °C)	Exp. (1228 °C)	Reuss (1228 °C)	Voigt (1356 °C)	Exp. (1356 °C)	Reuss (1356 °C)
TiO ₂	-----	-19,1 %	-----	-----	-----	-----
AT90	-17,1 %	-20,3 %	-22,8 %	-17,1 %	-20,4 %	-15,6 %
AT80	-15,1 %	-15,4 %	-7,1 %	-15,1 %	-16,8 %	-5,5 %
AT70	-13,1 %	-9,7 %	-4,2 %	-13,1 %	-12,7 %	-3,3 %
AT50	-9 %	-2,2 %	-2,3 %	-9,1 %	-6,2 %	-1,8 %
Al ₂ O ₃	-----	1,1%	-----	-----	0,9 %	-----

Exp.: Experimental

Fonte: Elaborado pelo autor.

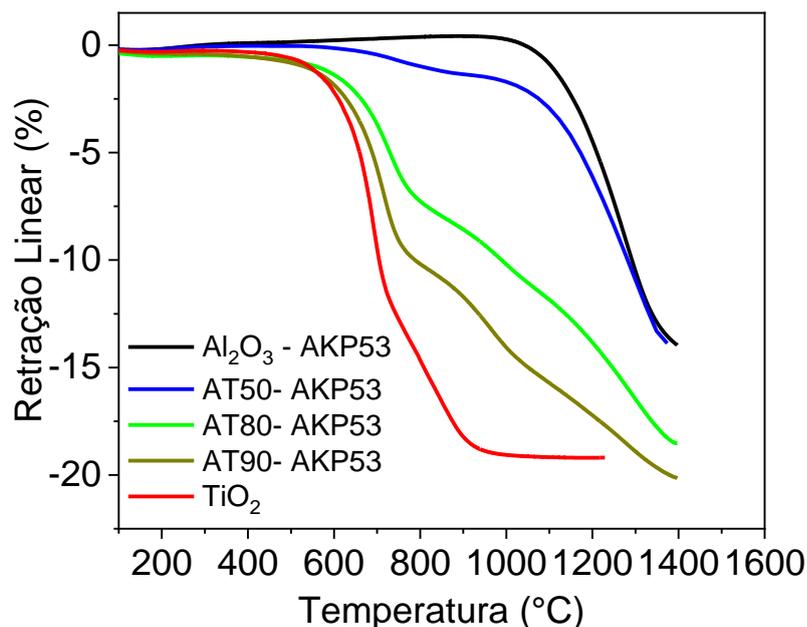
Lembrando que o modelo de Voigt permite estimar os valores máximos (limite superior) das propriedades dos materiais compósitos, enquanto o modelo Reuss estima os valores mínimos (limite inferior) dessas propriedades. Adotou-se nesta análise o modelo de Voigt para prever teoricamente a máxima retração dos compósitos. Desta maneira, pode-se constatar, por exemplo, para o compósito AT50, que a retração experimental foi de 2,2% à temperatura de 1228 °C, enquanto a teórica estimada era de 9%. Esse resultado indica que o compósito AT50 não atingiu a retração máxima teórica devido à necessidade de mais temperatura (acima de 1228°C). No entanto, isso não é verdadeiro, pois em mais alta temperatura, neste caso 1356°C, os valores de retração experimental e teórico foram 6,2 % e 9 %, respectivamente.

Assim, há de se considerar, a partir dos resultados discutidos para o compósito AT50, que a retração linear não está sendo influenciada apenas pelo fator temperatura, já que na temperatura de aproximadamente 1400 °C o compósito AT50 não atingiu o valor estimado pela regra das misturas. Isso indica que outros fatores devem contribuir com tal inibição, como transformação de fase e/ou reação entre os componentes presentes no compósito. Além desses fatores, há de se chamar a atenção para a diferença entre os tamanhos das partículas de titânia (23 nm) e alumina (18 µm) utilizadas na obtenção dos compósitos, uma vez que, nesses casos, a literatura reporta que a retração fica geralmente comprometida em virtude dessa diferença.⁴³

Conforme exposto anteriormente, o compósito AT70 apresentou uma curva intermediária em relação às fases individuais. Os valores de retração experimental (9,7%) e teórica (13,1%) também divergem na temperatura de 1228 °C. Já em mais alta temperatura, 1356 °C os valores de retração teórico (Voigt) e experimental apresentam uma boa concordância para o compósito AT70. O compósito AT80 apresentou valores coincidentes para a retração teórica e a prevista pela regra das misturas (Voigt), indicando que, para esse compósito, o modelo teórico ajusta-se muito bem. Já de forma aparentemente diferente, os valores da retração experimental do AT90, apresentaram-se maiores do que os estimados pela regra das misturas (Voigt). Tal resultado, justifica-se com base no erro experimental da medida de dilatométrica (*vide* Figura 19), uma vez que não é de se esperar que o AT90 retraísse mais do que o TiO_2 .

Com base na discussão realizada a partir das curvas de retração apresentadas na Figura 19, e com o objetivo de verificar a influência do tamanho de partícula na retração linear, resolveu-se preparar compósitos com alumina AKP53, que tem tamanho de partículas (TM) de 0,17 μm . Desta forma, apresenta-se, na Figura 20, as curvas de retração linear em função da temperatura para o TiO_2 , Al_2O_3 (AKP53) e para os compósitos AT90, AT80 e AT50 preparados a partir da alumina AKP53.

Figura 20 - Curvas de retração linear da alumina AKP53 (0,17 μm), do TiO_2 e dos compósitos AT50, AT80 e AT90 (contendo alumina AKP53), conforme medidas realizadas a uma taxa de aquecimento de 7°C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme observa-se na Figura 20, a alumina AKP53 apresenta uma retração linear de ~14 % até a temperatura de 1400 °C, enquanto o Al₂O₃ (Alfa Aesar) apresentou uma retração insignificante, conforme exposto na Figura 19. Esse resultado demonstra a influência do tamanho de partículas na curva de retração da alumina, indicando que o Al₂O₃- AKP53 é mais reativo do que a alumina (Alfa Aesar), o que está de acordo com diversos resultados apresentados na literatura quanto à influência do tamanho de partículas na retração linear.^{71,72}

Na Tabela 7 é possível observar os valores da retração das fases, em porcentagem, individuais (alumina AKP53 e titânia) e dos compósitos nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, assim como, os valores estimados pela regra das misturas (Voigt e Reuss). As temperaturas foram escolhidas, considerando àquelas utilizadas na análise das curvas de retração do Al₂O₃ (Alfa Aesar), do TiO₂ e dos compósitos AT50, AT70, AT80, AT90.

Tabela. 7 – Valores de retração linear medidos experimentalmente nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, e, valores de retração linear estimados pelos métodos de Voigt e Reuss para os compósitos contendo alumina AKP53.

Amostra	Voigt (1228 °C)	Exp.* (1228 °C)	Reuss (1228 °C)	Voigt (1356 °C)	Exp.* (1356 °C)	Reuss (1356 °C)
TiO ₂	-----	-19,1 %	-----	-----	-----	-----
AT90	- 17,8 %	-17,6 %	- 15,6 %	- 18,5 %	-19,7 %	- 18,2%
AT80	-16,5%	-14,5 %	- 13,3 %	- 17,9 %	-17,9 %	- 17,5 %
AT50	- 12,5 %	- 7,3 %	- 9,1 %	- 16,1 %	-13,6 %	- 15,5 %
Al ₂ O ₃	-----	-6 %	-----	-----	-13,1 %	-----

Exp.: Experimental

Fonte: Elaborado pelo autor.

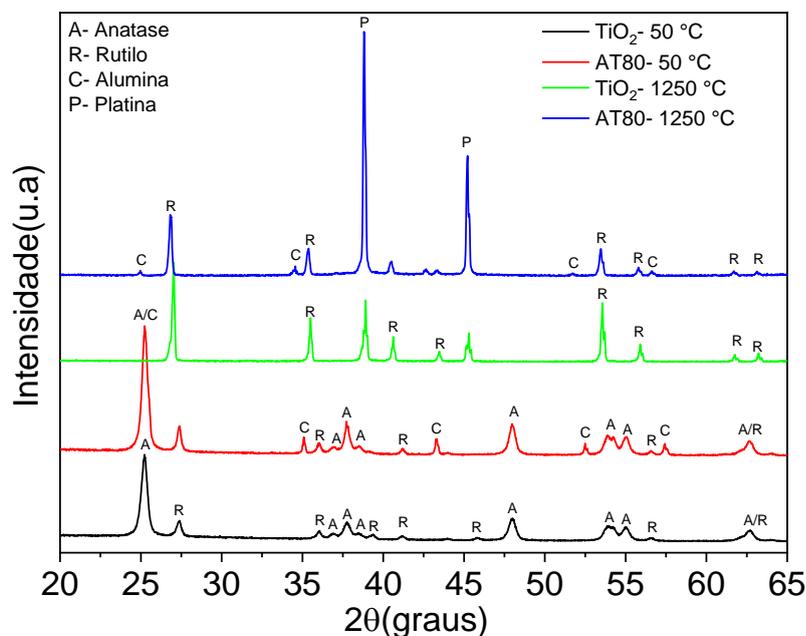
Realizando-se uma análise da curva de retração do AT50 (AKP53) a partir da regra das misturas (Voigt), verifica-se que o valor da retração experimental corresponde a 58,4 % do esperado teoricamente à temperatura de 1228 °C, porém, quando se observa os dados da retração linear obtidos à temperatura de 1356 °C, o valor experimental foi de 84,5 % do esperado, conforme previsto a partir da regra das misturas. Esses resultados indicam que a diferença entre a previsão teórica e os resultados experimentais, aparentemente, tendem a diminuir com o incremento da

temperatura. No entanto, mesmo na temperatura de aproximadamente 1400 °C, não foi possível obter o valor previsto teoricamente.

Ainda sobre a Figura 20, pode-se destacar, para o compósito AT90, que não houve uma diferença apreciável entre a previsão teórica e o resultado experimental da retração nas temperaturas de 1228 °C e 1356 °C, assim como para o AT80, na qual os valores previstos teórico e experimentalmente apresentaram certa concordância. Isso indica que esses resultados concordam com o esperado pelo modelo de Voigt (regra das misturas), além de sugerir que esses compósitos não apresentam nenhum efeito adverso (reação entre os componentes e/ou densificação diferencial) que possa inibir a retração.

Até o momento, a discussão foi realizada considerando somente a retração linear das fases individuais e dos compósitos. Para ser feito uma análise das densidades obtidas após a dilatométrica, é necessário conhecer as fases finais presentes no material. Desta forma, realizou-se medidas de difração de raios X (*in situ*) para o TiO₂ e o compósito AT80. Assim, apresenta-se a seguir, o padrão de difração de raios X (*in situ*) para o TiO₂ e para o compósito AT80, conforme Figura 21.

Figura 21- Padrão de difração de raios X obtido nas temperaturas (*in situ*) de 50 °C e 1250 °C para o TiO₂ e para o compósito AT80. Fases indexadas: anatase (PDF 84-1285), rutilo (PDF 76-1938), Alumina (PDF 71-1125) e Platina (PDF 04-0802).

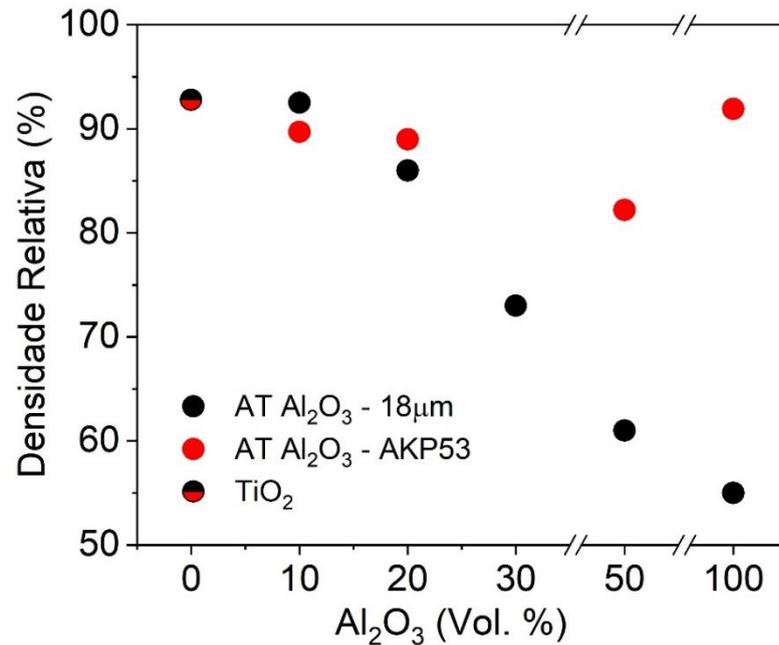


Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível constatar, para a temperatura de 50 °C, que o TiO₂ contém as fases anatase e rutilo. Além dessas duas, pode-se observar a presença da fase do óxido de alumínio no compósito AT80. Já para a temperatura de 1250 °C, verifica-se somente a existência da fase rutilo, para o TiO₂, e, para o AT80, nota-se a presença das fases rutilo e alumina. Outro ponto que vale ser destacado é que a intensidade do pico de difração $2\theta = 25,6^\circ$ é constituído de duas contribuições, associadas às fases anatase e alumina, o que pode ser constatado ao se observar a medida do AT80 realizada a 1250°C, na qual há somente a indexação da fase de alumina a essa temperatura. Destaca-se que os picos de difração sofrem deslocamento devido ao efeito térmico,^{73, 74} ocasionando uma sobreposição das reflexões dependendo da temperatura e da região 2θ , além da existência de alguns picos de platina nos padrões de difração de raios X exibidos na Figura 21. Isso ocorre devido a aspectos instrumentais utilizados durante a medida.

Na Figura 22, são apresentadas as densidades relativas em função do volume e da alumina (Alfa Aesar e AKP53) obtidas após a medida de dilatométrica. Aqui, vale chamar a atenção que os cálculos dessas densidades foram realizados levando-se em consideração somente a presença da fase rutilo no TiO₂ e nos compósitos de alumina-titânia, o que está em acordo com os resultados apresentados na Figura 21. Em relação à Figura 22 destaca-se que as densidades das fases individuais de titânia, alumina Alfa Aesar e alumina AKP53 obtidas após os ensaios de dilatométrica foram 92%, 53% e 89% respectivamente. Já quando se analisa as densidades dos compósitos, observa-se que essas apresentam uma tendência de diminuir com o acréscimo da fração volumétrica de alumina, sugerindo, que a densificação fica comprometida em decorrência do aumento do volume de alumina no compósito.

Figura 22 – Densidades relativas finais do TiO₂, Al₂O₃ (Alfa Aesar), Al₂O₃ (AKP53) e dos compósitos obtidos a partir das aluminas Alfa Aesar e AKP53. As densidades foram obtidas após a medida de dilatometria.



Fonte: Elaborado pelo autor

Vale destacar que, os compósitos contendo alumina Alfa Aesar apresentaram um decréscimo considerável na densidade relativa em função do aumento da fração volumétrica, no entanto, esse decréscimo foi menos evidente nos compósitos contendo alumina AKP53. Essa redução na densidade está associada à existência de elementos não densificantes no compósito, neste caso, a alumina, que apresenta taxa e temperatura de sinterização diversa da matriz (titânia). Destaca-se que esses resultados indicam que o tamanho de partícula de alumina influencia diretamente na densificação do compósito.

Sabe-se a partir das curvas de retração linear (Figura 19 e Figura 20) que a temperatura de sinterização da titânia (~900 °C) é relativamente baixa quando comparada com a temperatura de sinterização das aluminas Alfa Aesar e AKP53 (acima de 1200 °C). De acordo com a literatura ⁶², a diferença na temperatura de sinterização entre as fases do compósito promove uma restrição na densificação, com a formação de microtrincas em torno da alumina (inclusões rígidas), as quais são inertes na região de sinterização da titânia.

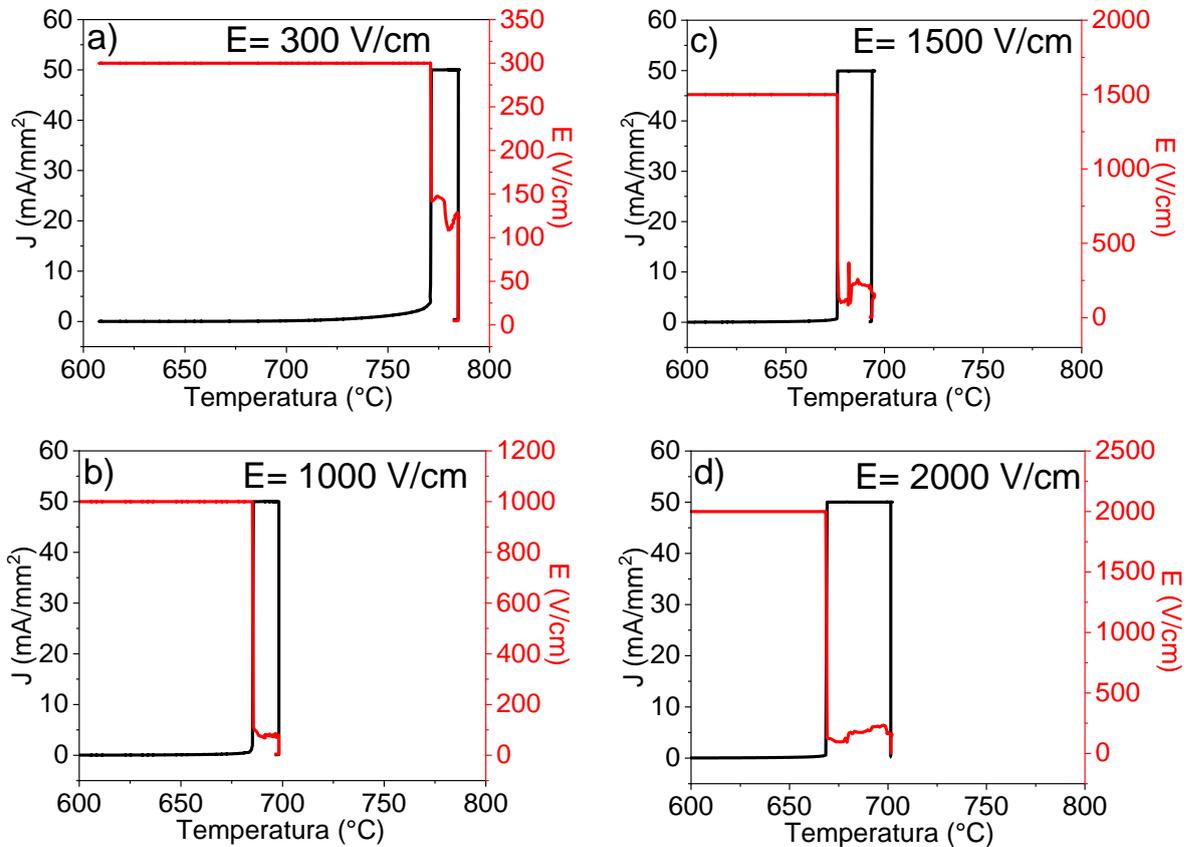
Em relação ao tipo de alumina utilizada, verificou-se que os compósitos contendo a alumina AKP53 apresentaram uma densificação maior, quando comparada aos compósitos contendo alumina Alfa Aesar. Esse resultado está de

acordo com os reportados na literatura, de que quanto menor o tamanho de partícula, menor será a temperatura de início da sinterização e maior será a taxa de densificação. Acredita-se que os valores de densidade relativa poderiam ser maiores, porém devido à alumina ser inerte na faixa de temperatura de sinterização da titânia, isso compromete de forma significativa a densificação do compósito.⁷¹

4.2 Efeito do campo elétrico e da fração volumétrica de alumina na sinterabilidade ultrarrápida de compósitos alumina-titânia

Seguindo o objetivo deste trabalho, procedeu-se ao estudo da sinterabilidade dos compósitos sob efeito do campo elétrico, começando com o comportamento das fases individuais de titânia e de alumina. A Figura 23 refere-se às curvas de densidade de corrente elétrica (J) medida durante o aquecimento dos pós de titânia na presença de diferentes campos elétricos: 300 V/cm, 1000 V/cm, 1500 V/cm, e 2000 V/cm. Observa-se um aumento súbito da densidade de corrente elétrica a uma determinada temperatura, o que é característico do evento *flash sintering*.⁵⁸ É por isso que, para se evitar fenômenos indesejados, incluindo ruptura dielétrica, é necessária a imposição de uma densidade de corrente máxima a ser atingida durante a sinterização sob campo elétrico, valor que neste trabalho foi de 50 mA/mm².

Figura 23 - Curvas de densidade de corrente elétrica (J) de TiO₂, em função da temperatura para diferentes campos elétricos aplicados: a) 300 V/cm; b) 1000 V/cm; c) 1500 V/cm; e d) 2000 V/cm; com densidade de corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm².



Fonte: Elaborado pelo autor.

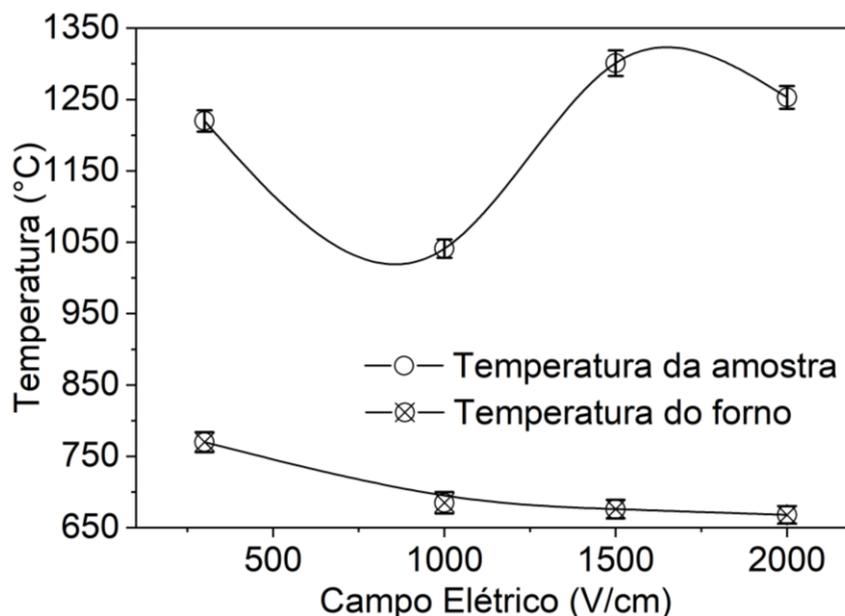
Na Figura 23 observa-se uma diminuição da temperatura de *flash* (T_{flash}) com o aumento do campo elétrico, indo de $T = 770$ °C quando $E = 300$ V/cm para $T = 668$ °C quando $E = 2000$ V/cm. No entanto, sabe-se que esses valores, nomeados de T_{flash} , são, na verdade, a temperatura do forno, precisando-se, assim, estimar a temperatura da amostra durante o evento *flash*, com o intuito de buscar compreender a influência do aquecimento por efeito Joule na densificação da amostra. A estimativa da temperatura do corpo cerâmico pode ser realizada a partir da teoria da radiação do corpo negro, considerando-se que a potência dissipada é igual ao aumento da radiação (que é proporcional a T^4 , segundo a lei de Stefan Boltzmann), o que conduz à seguinte equação, que relaciona a temperatura da amostra (T^*) com a temperatura do forno (T_{forno})⁶¹

$$\frac{T^*}{T_{Forno}} = \left[1 + \frac{1000P_v}{e_m \sigma T_{forno}^4} \left(\frac{V}{A} \right) \right]^{1/4} \quad (7)$$

em que P_v é a potência dissipada (mW/mm^3), (V/A) é a razão entre o volume e a área superficial da amostra (em mm), $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Wm}^{-2}\text{K}^{-4}$ é a constante de Stefan Boltzmann, e e_m é a emissividade da amostra. Para estimar a temperatura das amostras durante o *flash*, foi necessário adotar-se dois valores de emissividade ($e_m = 0,9$ e 1), que são comumente utilizados na estimativa das temperaturas de diversos materiais cerâmicos.^{61,75,76} Além disso, para este modelo, considerou-se que as perdas de calor por condução e convecção são nulas.

A seguir, apresenta-se o gráfico contendo os valores da temperatura da amostra (T^*) e das temperaturas *flash* ($T_{\text{forno}}^{\text{flash}}$) versus campo elétrico aplicado para o TiO_2 , conforme apresentados na Figura 24. Nota-se que as temperaturas estimadas apresentam uma barra de erro, a qual foi obtida devido ao uso de dois valores de emissividade durante os cálculos da estimativa de temperatura, enquanto a barra de erro nas temperaturas do forno advém da configuração experimental adotada durante os testes de *flash*. Além disso, pode-se observar que os dados apresentados estão de acordo com os relatados por Jha e Raj⁵⁵ na sinterização desse material. O comportamento decrescente de $T_{\text{forno}}^{\text{flash}}$ com E (com tendência aparente de saturação em altos campos) tem sido observado na sinterização de inúmeros materiais, inclusive podendo ser comparado com os resultados publicados por Jha e Raj, sendo considerado por alguns pesquisadores como uma característica do *flash sintering*.^{55,58}

Figura 24 – Temperaturas da amostra (T^*) estimadas pela teoria de radiação do corpo negro e temperaturas $T_{\text{forno}}^{\text{flash}}$ em função do campo elétrico aplicado para o dióxido de titânio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Aqui, pode-se ressaltar o estudo realizado por Jha e Raj⁵⁵ sobre o efeito do campo elétrico na sinterização e condutividade elétrica da titânia. No referido trabalho, a temperatura estimada da amostra foi de 984 °C e 917 °C para $E= 250$ V/cm e 1000 V/cm, respectivamente; enquanto neste trabalho a temperatura estimada foi de 1220 °C e 1041 °C, para $E= 300$ V/cm e 1000 V/cm. Tal divergência nas temperaturas da titânia entre àquele e este trabalho ocorre em decorrência da densidade de corrente elétrica (J) diferir, sendo naquele trabalho de 12 mA/mm² e neste de 50 mA/mm². Além disso, outros fatores podem contribuir com esta discrepância na temperatura da amostra (T^*), como o fato de os pós de titânia aqui utilizados divergirem quanto ao conteúdo inicial da fase rutilo e ao formato do corpo de prova.

Em relação ao comportamento da temperatura da amostra (T^*) em função do campo elétrico aplicado, era de se esperar um comportamento decrescente dos valores das temperaturas estimadas, conforme relatado naquele trabalho de Jha e Raj.⁵⁵ Visando entender o motivo pelo qual não foi possível observar tal comportamento, pode-se olhar para equação (7) e verificar que a estimativa da temperatura da amostra depende diretamente da temperatura do forno, ou seja, o decréscimo do T_{forno}^{Flash} levaria a uma diminuição de T^* , desde que seja mantida a relação do volume por área total (V/A) aproximadamente constante. Neste trabalho, as condições geométricas iniciais das amostras na determinação dessa relação são apresentadas na Tabela 8. Nota-se que V/A não é constante para os campos elétricos aplicados, impactando diretamente no comportamento da temperatura da amostra mostrado na Figura 24. Apesar desta suspeita, tal discrepância entre a tendência apresentada naquele trabalho e neste, necessita de maior investigação, pois não ficou claro a motivação deste comportamento para as amostras de titânia.

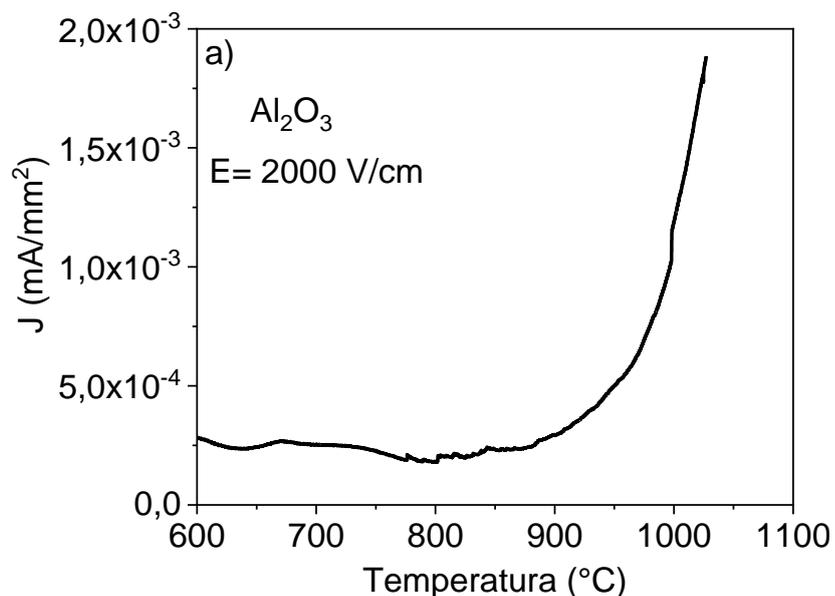
Tabela 8- Valores obtidos a partir da relação volume e área total ($\frac{V}{A}$) da amostra de titânia, sendo as condições iniciais geométricas utilizadas como referência para a determinação dos valores de volume e área.

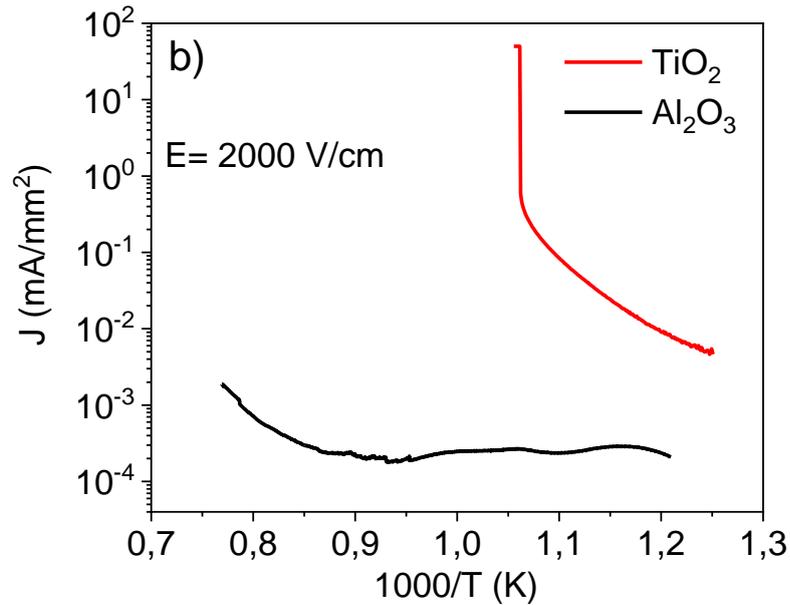
E (V/cm)	T_{forno}^{Flash} (°C)	$\frac{V}{A}$ (mm)	J (mA.mm ⁻²)	t_{flash} (s)
300	771	0,326	50	120
1000	685	0,290	50	120
1500	676	0,322	50	120
2000	669	0,304	50	120

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 25a, por sua vez, apresenta o comportamento da densidade de corrente elétrica com a temperatura para o caso do pó de alumina sujeito a aquecimento sob um campo elétrico de 2000 V/cm. Em termos de comparação, e para sanar qualquer dúvida quanto à possibilidade de o óxido de alumínio estar apresentando o início do evento *flash*, na Figura 25b aparecem estes dados da corrente da alumina junto aos da titânia tratada sob igual campo elétrico, usando-se um gráfico de tipo Arrhenius. Observa-se que os valores da densidade de corrente da alumina são muito inferiores aos da titânia, notando-se que até 1030 °C a alumina não mostrou nenhum indício de ocorrência de *flash*. Este resultado sobre o óxido de alumínio está de acordo com resultados da literatura, não havendo-se observado o *flash* desse material, mesmo sendo aquecido com campo (1000 V/cm) até 1400 °C.⁵⁸

Figura 25 - (a) Curva de densidade de corrente elétrica (J) do Al₂O₃ (Alfa Aesar) em função da temperatura para E= 2000 V/cm, e (b) Gráfico do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de corrente elétrica de ambas as fases individuais (TiO₂ e Al₂O₃) para E=2000 V/cm. Ambos os experimentos foram realizados com a densidade de corrente máxima preestabelecida em J=50 mA/mm².

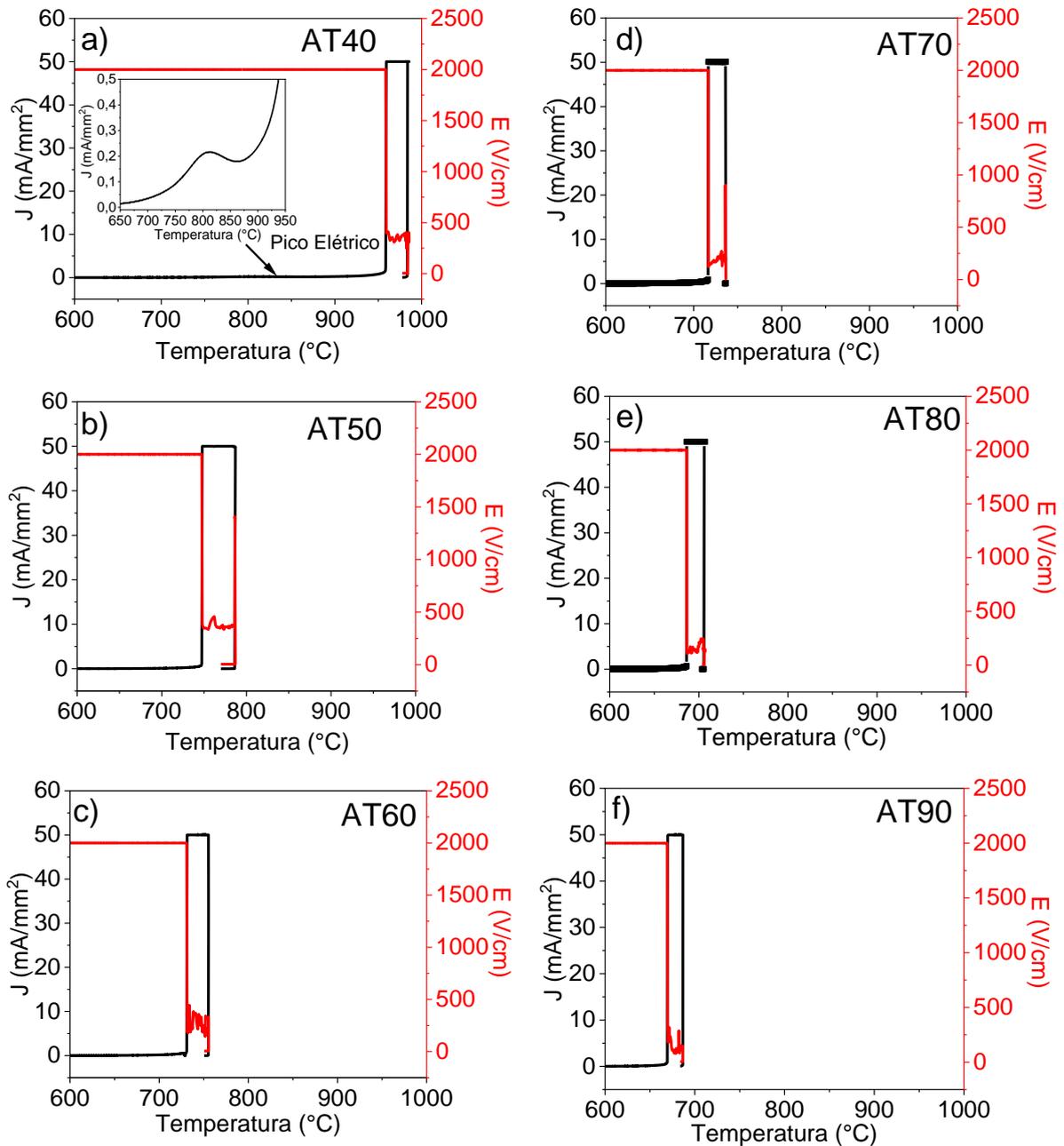




Fonte: Elaborado pelo autor.

Após o estudo das fases individuais, procedeu-se à análise do desenvolvimento ou não do fenômeno de *flash sintering* nos compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ (AT) contendo diferentes frações volumétricas da fase condutora (titânia). A Figura 26 mostra o comportamento da densidade de corrente elétrica (J) com a temperatura nos compósitos AT (contendo de 40% a 90% em volume de titânia) durante o aquecimento com campo elétrico de 2000 V/cm, e densidade de corrente máxima estabelecida em 50 mA/mm^2 . No caso de AT40, como destacado na figura, observou-se a ocorrência de uma anomalia consistente em um pico elétrico antes do evento *flash*, cuja origem será discutida em detalhe na próxima seção. Acrescenta-se que todos os compósitos apresentaram o pico elétrico quando foram aplicados campos elétricos de menor intensidade.

Figura 26 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para $E=2000$ V/cm, e corrente máxima preestabelecida em $J=50$ mA/mm², conforme medidas realizadas nos compósitos a) AT40, b) AT50, c) AT60, d) AT70, e) AT80, e f) AT90.

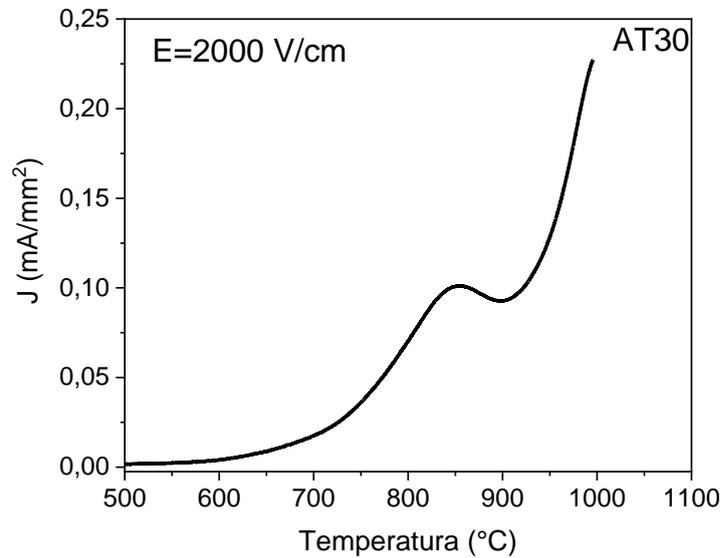


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 27 mostra o comportamento da densidade de corrente com a temperatura para o caso do compósito AT30, com a constatação de que não foi observado o evento *flash* para este caso. Porém, sobre a base dos valores de corrente mostrados em altas temperaturas (da ordem de $J=0.2$ mA/mm²), acredita-se na

possibilidade de que o *flash* possa também se manifestar neste material, toda vez que seja possível aumentar a faixa de temperaturas na realização desses experimentos.

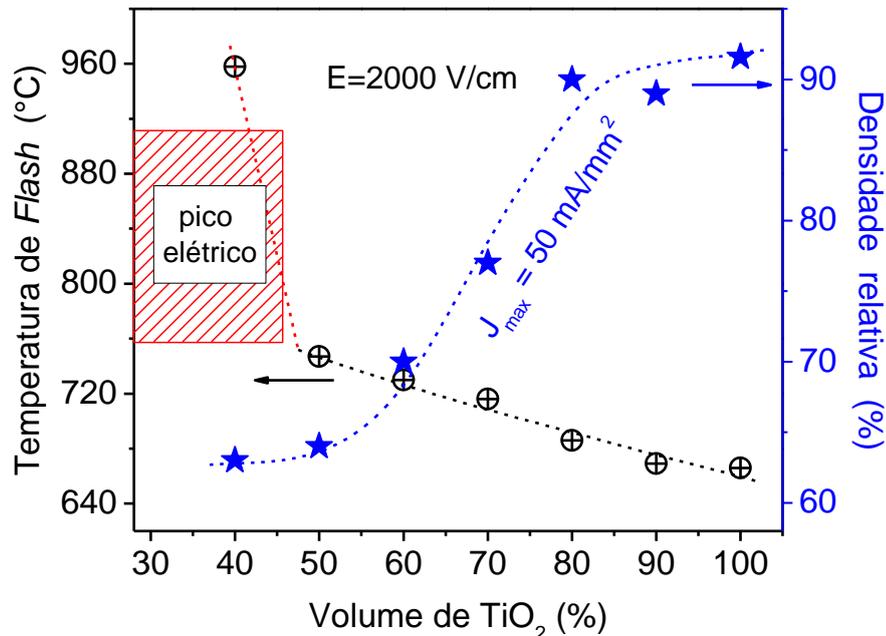
Figura 27 - Curva da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para $E=2000$ V/cm (com corrente máxima preestabelecida em $J=50$ mA/mm²), conforme medidas realizadas no compósito AT30.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Do ponto de vista elétrico, sistemas bifásicos nos quais uma das fases é muito mais condutiva do que a outra costumam apresentar uma transição de isolante para condutor, à medida que a fração volumétrica da fase condutora é incrementada.⁷⁷ O aumento da condutividade elétrica observado não resulta apenas das contribuições das fases condutora e isolante, individualmente, mas depende das frações volumétricas e da interconectividade das partículas.⁷⁸

Figura 28 – Dependência da temperatura de flash (eixo à esquerda) e da densidade final relativa dos compósitos (eixo à direita) com a fração volumétrica de titânia nos compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, nos experimentos realizados com $E=2000$ V/cm e corrente máxima $J_{\text{max}}=50$ mA/mm². A região de formação de um pico elétrico antes do flash, segundo notado neste trabalho para baixos volumes de TiO_2 nos compósitos e altos campos, está indicada.



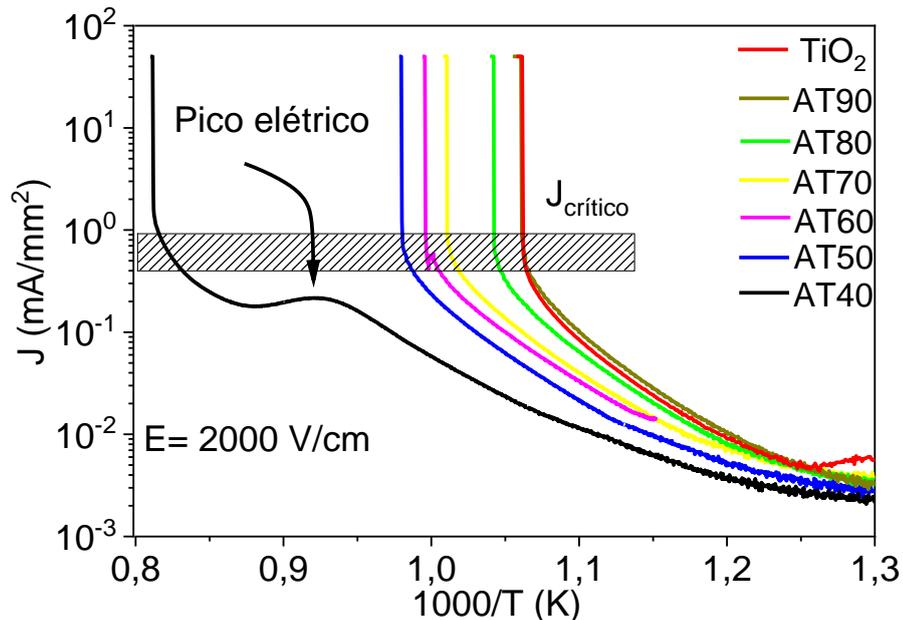
Fonte: Elaborado pelo autor.

Da Figura 26, conclui-se, ainda, que a temperatura em que ocorre o evento *flash* diminui quando a fração volumétrica de titânia é incrementada, como resumido na Figura 28. Os dados mostram uma mudança de tendência ao passar de AT40 a AT50, devido a uma região de temperaturas identificada como aquela em que ocorre o pico elétrico mencionado acima. O desenvolvimento desse pico elétrico protela a ocorrência do evento *flash*, que passa a ser observado em temperaturas mais altas, sendo este o caso de AT40.

Além disso, vale salientar, ainda sobre a Figura 28, que, para a composição AT40, houve uma postergação do evento *flash* devido à ocorrência do pico elétrico, conforme anteriormente destacado na Figura 26a. Ademais, do ponto de vista elétrico, é possível verificar que durante o desenvolvimento desse pico a densidade de corrente observada para o compósito AT40 não atingiu o valor crítico ($J_{\text{crítico}}$) necessário para o início do evento *flash sintering*. Isso indica que a anomalia deve interferir no aumento da densidade de corrente elétrica, inibindo que esta atinja o valor crítico na faixa de temperatura de 700 °C a 860 °C e, conseqüentemente, na temperatura de ocorrência do evento *flash*.

Na Figura 29 estão representadas curvas do tipo Arrhenius da densidade de corrente (J) por temperatura (T) do TiO_2 , AT90, AT80, AT70, AT60, AT50 e AT40, para $E= 2000 \text{ V/cm}$. É possível inferir que, para uma determinada temperatura e campo elétrico, a titânia e os compósitos apresentaram o evento de sinterização instantânea, o que pode ser confirmado pelo aumento abrupto da densidade de corrente. Além disso, é possível observar um aumento da temperatura de ocorrência do evento *flash sintering* em decorrência da adição de frações volumétricas de alumina no compósito. Outro ponto que vale destacar é que parece existir um valor de densidade de corrente crítica ($J_{\text{crítico}}$) para que haja o evento *flash*. No caso desses materiais, esse valor está compreendido entre 0,4 e 1 mA/mm^2 . Esse resultado aparenta estar dissociado do tipo de composição química adotada, ou seja, ser independente da amostra, levando a crer que se trata de uma característica própria do evento *flash sintering*.

Figura 29 - Curvas do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de corrente (J) para TiO_2 , AT90, AT80, AT70, AT60, AT50 e AT40, na presença de $E= 2000 \text{ V/cm}$. Experimentos realizados com $J_{\text{max}}= 50 \text{ mA/mm}^2$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir, na Tabela 6, são apresentados os valores do campo elétrico, da densidade de corrente elétrica, do tempo de permanência no *flash*, da temperatura do forno e das densidades dos materiais medidas antes e após o *flash*. As amostras AT40, AT50, AT60 e AT70 não densificaram, enquanto as composições AT80 e AT90 mostraram densidades próximas de 90%. Os resultados obtidos para essas duas últimas composições apontam que a técnica de *flash sintering* foi eficaz na obtenção

de compósitos densos em baixas temperaturas, quando comparados com os valores de densidade obtidos após os ensaios de dilatométrica realizados até ~ 1400 °C. No entanto, para os compósitos AT40, AT50, AT60 e AT70, o *flash sintering* mostrou-se ineficiente na obtenção de corpos cerâmicos densos.

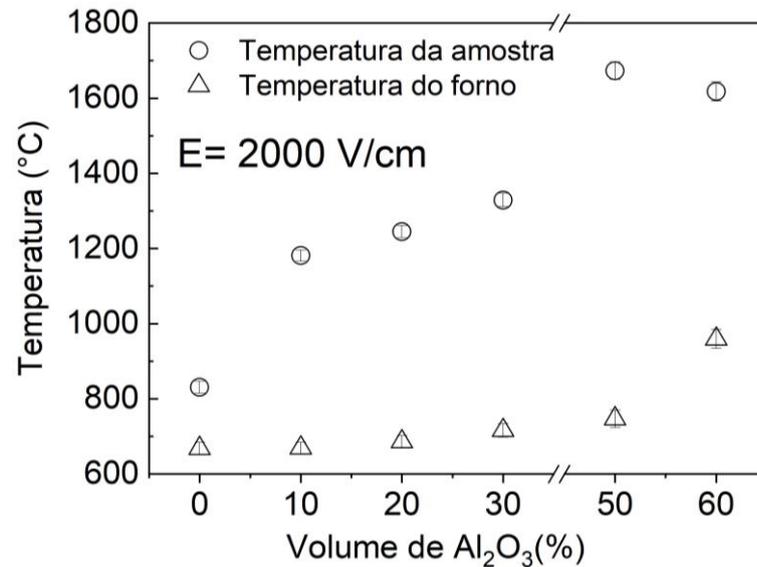
Tabela 9- Valores das densidades obtidas via sinterização assistida por campo elétrico.

Amostra	E (V/cm)	J (mA/mm ²)	Tempo (s)	T _{Forno} (°C)	Densidade inicial (± 2 %)	Densidade final (± 2 %)
TiO ₂ (T)	300	50	120	771	52	94
TiO ₂ (T)	1000	50	120	685	52	88
TiO ₂ (T)	1500	50	120	676	53	90
TiO ₂ (T)	2000	30	120	675	52	89
TiO ₂ (T)	2000	50	120	668	54	90
AT90	2000	50	120	669	54	89
AT80	2000	50	120	686	52	90
AT70	2000	50	120	716	52	77
AT60	1000	50	60	731	53	70
AT50	2000	50	120	747	51	64
AT50	1500	50	120	893	52	67
AT40	2000	50	300	930	53	60
AT40	2000	50	240	958	52	65

Fonte: Elaborado pelo autor.

Agora, apresenta-se a Figura 30 contendo os valores estimados da temperatura da amostra (T^*) a partir da teoria de radiação do corpo negro e das temperaturas *flash* (T_{forno}^{flash}) em relação à fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar). Vale destacar que foi utilizado dois valores de emissividade, $e = 0.9$ e $e = 1$, válidos para a maioria dos óxidos cerâmicos.

Figura 30 - Curvas das temperaturas das amostras e do forno (T_{forno}^{flash}) em função da fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme a Figura 30, pode-se observar que a temperatura estimada das amostras apresenta uma tendência de aumento em decorrência do incremento da fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar). Tal resultado sugere que a alumina influencia diretamente na resistividade dos compósitos alumina-titânia, o que está conforme o reportado por Jha e Raj.⁵ Esses autores sugerem que a dissipação de energia aumenta com o teor de alumina, já que a potência dissipada de energia é dada pela expressão $i^2 \cdot R$, em que i é a corrente elétrica e R a resistência elétrica da fase isolante. Ademais, pode-se dizer que se há um aumento na potência dissipada, isso implicará em um aumento da temperatura dos compósitos de Al₂O₃-TiO₂.

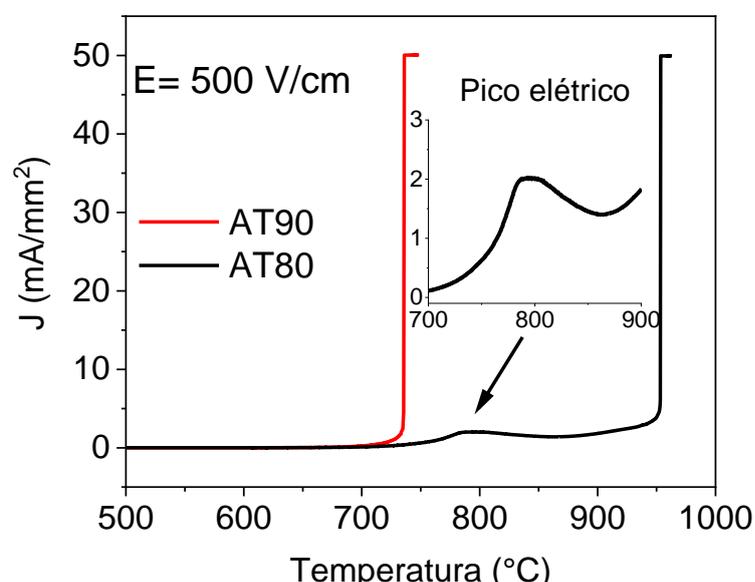
É possível constatar que as composições com até 30% em volume de alumina a temperatura estimada não ultrapassou o valor de 1400 °C. Tal resultado mostra que a temperatura obtida do TiO₂, AT90, AT80 e AT70 no decurso do evento *flash sintering* foi inferior àquela predeterminada durante as medidas de dilatometria. Vale lembrar que a temperatura máxima utilizada naquelas medidas foi de ~1400 °C. Já as composições com 50 e 60% de alumina, as temperaturas estimadas foram de ~1673 °C e ~1618 °C, ou seja, superiores à máxima preestabelecida na medida de dilatometria. Tal resultado sugere que a energia fornecida por efeito joule não foi suficiente para promover a densificação desses compósitos.

Os resultados até aqui apresentados deixam claro que em vários casos existe uma dissociação manifesta entre o efeito *flash* e a sinterização bem-sucedida (no

sentido de alta densificação) nestes compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. É oportuno assinalar que na literatura existem relativamente poucos trabalhos sobre sinterização *flash* de compósitos. No caso do sistema objeto de estudo neste trabalho, podemos citar dois exemplos de publicações em que, porém, a fração volumétrica de Al_2O_3 explorada não passou de 20%.^{5,37} Nesses casos, assim como observado neste estudo, constatou-se que o efeito *flash* leva, sim, à sinterização e densificação do sistema. A única diferença está em que algumas temperaturas de *flash* divergem bastante em relação aos resultados aqui obtidos, como discutido a seguir.

No trabalho de Jha e Raj.⁵, em particular, os pós usados apresentavam tamanho médio de partículas $\text{TMP}=20\text{ nm}$ para o TiO_2 e $\text{TMP}=10\text{ }\mu\text{m}$ para o Al_2O_3 , parecidos aos do presente estudo: 23 nm e $18\text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Isso faz desse trabalho⁵ um bom exemplo para realizar comparações. Três compósitos entre AT100 e AT81 foram explorados nesse trabalho, com sinterização realizada sob campo elétrico de 250 V/cm , evento *flash* observado em temperaturas na faixa de 827 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ (tendência crescente com o aumento de Al_2O_3), atingindo-se densidades relativas entre 99 e 88% (tendência decrescente com o aumento de Al_2O_3). Agora para o estudo aqui realizado, a Figura 31 colocada abaixo ilustra, a modo de exemplo, os resultados obtidos neste trabalho para os compósitos AT80 e AT90, usando um campo elétrico de 500 V/cm , ou seja, o dobro daquele usado no trabalho de Jha e Raj.⁵

Figura 31 - Dependência da densidade de Corrente (J) com a temperatura segundo medidas realizadas nos compósitos AT80 e AT90 (usando a alumina Alfa Aesar) sob um campo elétrico $E=500\text{ V/cm}$ e $J_{\text{max}}=50\text{ mA/mm}^2$. Uma magnificação dos dados encontra-se insertada.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Apenas lembrar, em matéria de sinterização *flash*, e a exemplo das Figuras 23 e 26, que a aplicação de um campo elétrico maior normalmente implica uma menor temperatura de *flash*. No entanto, o compósito AT80 preparado neste trabalho mostrou *flash* à temperatura de 950 °C (com $E=500$ V/cm, permitam recapitular), isto é, bem acima do valor de 850 °C obtido (com $E=250$ V/cm) no trabalho Jha e Raj.⁵ para uma composição similar (AT81). Essa aparente inconsistência explica-se pelo fato de que o TiO_2 usado no presente trabalho contém majoritariamente anatase, sendo que parte da energia fornecida ao sistema é primeiramente usada para a transformação da anatase em rutilo, diferentemente do TiO_2 já com fase rutilo usado naquele trabalho. Como será discutido em detalhe na próxima Seção, essa transformação de fase é responsável pelo desenvolvimento de um pico de corrente observado nas curvas de J versus T desse e outros compósitos antes do evento *flash* (vide gráfico inserado na Figura 31 e Figuras 26a e 27, por exemplo).

A situação é diferente para o compósito AT90 que mostra *flash* a uma temperatura de 735 °C (com $E=500$ V/cm), ou seja, esperadamente bem abaixo do valor de 842 °C (com $E=250$ V/cm) computado no trabalho de Jha e Raj.⁵ para uma composição similar (AT90). Isso acontece porque este compósito AT90 é mais condutivo do que o AT80 que contém mais alumina (vide gráfico inserado na Figura 31), de modo que o limiar de densidade de corrente J a ser atingido para a ocorrência do evento *flash* toma materialidade em mais baixas temperaturas. Neste novo cenário, o compósito não mostra nenhum pico de corrente antes da manifestação do evento *flash* (vide novamente gráfico inserado na Figura 31), sugerindo que a transformação de fase de anatase para rutilo (única fase acompanhando a alumina neste material, segundo constatação final via DRX) ocorre paralelamente a esse evento *flash*, como consequência dos próprios processos de difusão responsável pelo desenvolvimento do referido evento.

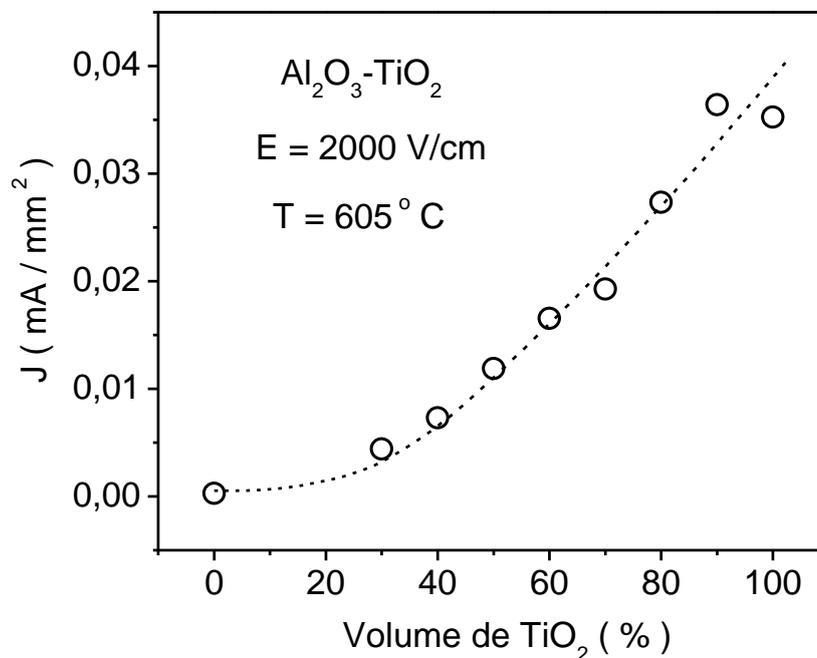
Outros trabalhos sobre sinterização *flash* de interesse para a interpretação das tendências observadas neste estudo são aqueles realizados no sistema Al_2O_3 - ZrO_2 .^{77, 78, 79, 80, 81} Os resultados mais completos, em termos de composições exploradas, podem ser encontrados no trabalho conduzido por M'Peko.⁷⁷ Pela discussão que será realizada a seguir, optou-se neste momento por apresentar o comportamento da densidade de corrente elétrica (J) destes compósitos de Al_2O_3 - TiO_2 como função da fração volumétrica de TiO_2 (v). São esses os dados mostrados na Figura 32 para a temperatura, por exemplo, de 605 °C (dados extraídos das Figuras

24, 26 e 28). Constata-se nessa Figura 32 que os pontos seguem um comportamento do tipo percolativo, reproduzindo muito bem a tendência também observada em compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 75, 77. Em um sistema isolante-condutor, teoricamente, a percolação prediz uma relação do tipo: 75, 82, 83, 84

$$J = J_o (v - v_c)^t \quad \text{para } v \geq v_c \quad (8)$$

entre a condutividade elétrica (σ) e, portanto, a densidade de corrente ($J = \sigma E$) e a fração volumétrica da fase condutora. O parâmetro v_c representa o limiar de condução (*threshold*), ou seja, o volume crítico de fase condutora a partir do qual o compósito começa a exibir um incremento considerável da condução, enquanto o parâmetro t é o expoente crítico que determina a potência com que esse incremento ocorre. Para frações $v < v_c$, a condutividade do compósito é desprezível: refletindo basicamente o valor observado para a fase isolante.

Figura 32 - Densidade de corrente (J) em função da fração volumétrica de TiO_2 (v_T) obtida à temperatura de 605 °C.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os dados apresentados nessa Figura 32 indicam que o limiar de condução nestes compósitos, denotando então o ponto de transição isolante → condutor, está localizado entre 20 e 30% de TiO₂ ($20 < v_c (\%) < 30$). Isso significa que a fase de TiO₂ começa a percolar através do compósito para valores $v \gtrsim 30\%$. Já o valor do expoente crítico estimado foi de $t \cong 1,36$. Esse valor está abaixo do intervalo universal de 1,65 a 2,0 esperado para conectividade tridimensional (3D) da fase condutora,^{82, 83, 84} sugerindo a existência de regiões dessa fase desconectadas ou fracamente conectadas, ao ponto de o expoente tender excepcionalmente aos valores (abaixo de 1,6) observados ou previstos para a conectividade 2D.^{85, 86}

Voltando ao conceito de volume crítico de percolação, e considerando que o TiO₂ é a fase eletricamente ativa, pode-se então concluir que o efeito *flash*, promovido por essa fase, será observado apenas para valores $v \gtrsim 30\%$, em total concordância com os resultados obtidos neste trabalho (em que nada de *flash* foi observado para $v \lesssim 30\%$). No caso dos compósitos de Al₂O₃-ZrO₂, o limiar relatado no trabalho M'Peko ⁷⁷ é $v_c = 20\%$, com a constatação de que nesse trabalho, e em outros realizados com sucesso,^{78, 80, 81, 86} o efeito *flash* induzido para $v \geq v_c$ leva à densificação de todos esses compósitos, diferentemente da dissociação entre *flash* e densificação observada neste trabalho, inopinadamente em vários casos. Ou seja, vale aqui fazer a seguinte pergunta:

Por que a implicação direta entre efeito flash e densificação, tal como encontrado no sistema Al₂O₃-ZrO₂, é frustrada (vide Tabela 9) no caso dos compósitos de Al₂O₃-TiO₂ com $v \leq 70\%$, mesmo quando $v \geq v_c$?

Na procura por uma resposta a essa pergunta, optou-se por realizar uma análise detalhada dos dados de densidade apresentados na Figura 33 e resumidos na Tabela 9. Eles foram convertidos para porosidade (γ) e são agora ilustrados, na Figura 34 abaixo, como função da concentração de alumina (ϕ) no sistema. O grau de porosidade estimou-se como: ⁶²

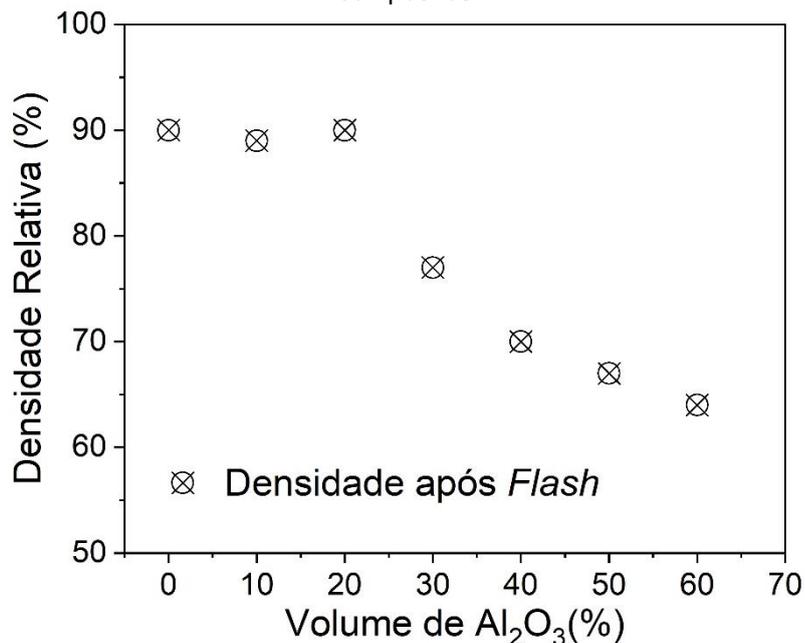
$$\gamma = 1 - \frac{\rho^{exp}}{\rho^{teo}} \quad (9)$$

na qual ρ^{exp} é a densidade experimental e ρ^{teo} é a densidade teórica do compósito. O gráfico também inclui os valores de porosidade determinados nos materiais ao final dos testes de dilatométrica (amostras cujas densidades foram mostradas na Figura 22 –compósitos contendo Al_2O_3 Alfa Aesar, $TMP=18 \mu m$). Em geral, nota-se que os dados de porosidade nestes compósitos de $Al_2O_3-TiO_2$ também seguem um comportamento muito parecido àquele observado em cenários de percolação. Sendo assim, poderia-se *empiricamente* propor, por analogia e em primeira aproximação, uma relação do tipo:

$$\gamma \propto (\phi - \phi_c)^n ; \text{ para } \phi_c \leq \phi < \phi' \quad (10)$$

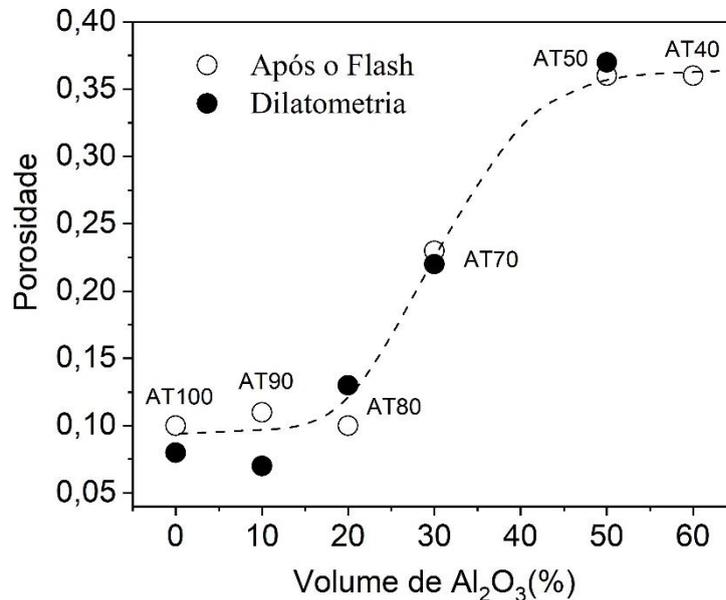
entre a porosidade e a fração volumétrica de Al_2O_3 no sistema ($\phi \equiv 100 - \nu$). A relação não inclui a região de aparente saturação de γ quando $\phi \gg \phi_c$ (isto é, para $\phi \geq \phi'$), o que é um comportamento muitas vezes observado (em determinados momentos e/ou casos) para várias propriedades (inclusive a condutividade) em sistemas percolativos.^{87, 88} ϕ_c representaria aquele limiar de fração volumétrica de Al_2O_3 a partir do qual o compósito começa a exibir um incremento considerável de porosidade, o valor sendo $\phi_c \approx 20\%$ segundo se nota nessa Figura 34.

Figura 33 - Densidade relativa final após *flash* versus fração volumétrica de alumina (Alfa Aesar) dos compósitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 34 – Dependência da porosidade com a fração volumétrica de Al_2O_3 (Alfa Aesar) nos compósitos após sinterização convencional (após os testes dilatométricos) e sinterização sob campo elétrico aplicado (após flash). Neste último caso, as condições de tratamento foram $E=2000 \text{ V/cm}$ e $J_{\text{max}}=50 \text{ mA/mm}^2$.



Fonte: Elaborado pelo autor.

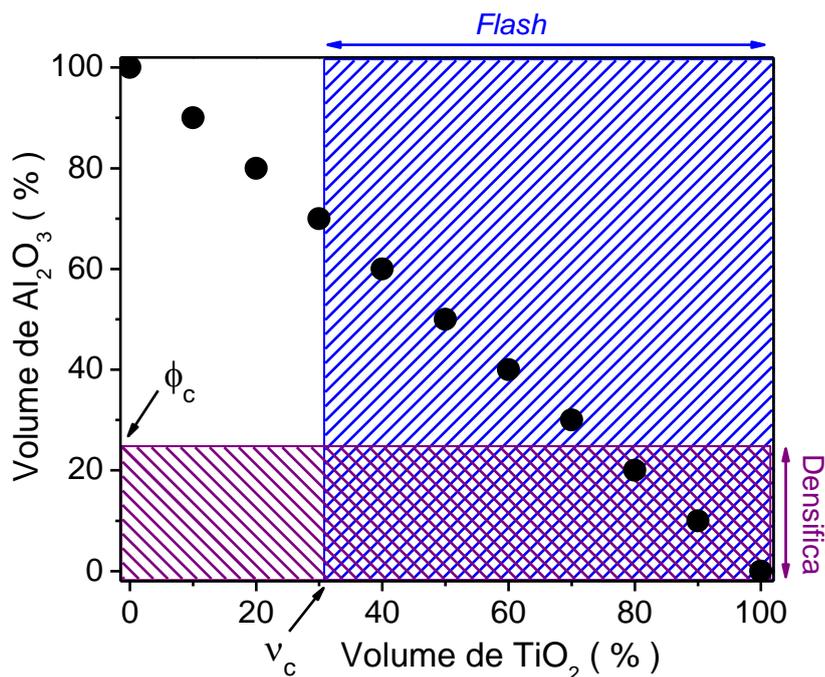
A pergunta que cabe realizar neste momento é: *Que interpretação esse gráfico suscita em termos de possível mecanismo modulando ou comandando então a densificação ou não de compósitos nesse sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$?*

É bom notar que, em termos de retração, o Al_2O_3 Alfa Aesar ($\text{TMP}=18 \mu\text{m}$) usado neste trabalho é inativo ou inerte até temperaturas próximas de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, isto é, bem diferente do TiO_2 que exhibe alta densificação em temperaturas abaixo de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (vide Figura 19). Em outras palavras, independentemente de se observar ou não efeito *flash*, fato determinado pela fração volumétrica da fase condutora de TiO_2 , é de se esperar que o Al_2O_3 passe a frustrar a densificação do sistema quando ela comece a percolar com sua estrutura rígida através do compósito. Conforme constata-se nessa Figura 34, isso acontece a partir da fração volumétrica $\phi = 30\%$, o que corresponde à composição aqui nomeada como AT70. Eis a informação que se extrai dessa Figura 34 e que muito ajuda a entender os resultados e tendências observados neste trabalho em matéria de ocorrência do *flash versus* densificação ou não dos materiais aqui estudados.

Para então resumir esta parte da discussão, a observação é que todos estes resultados permitem construir um mapa simples de sinterização assistida por campo

elétrico para este sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, como mostrado abaixo na Figura 35. Trata-se de um mapa cujos limites de aplicabilidade estão logicamente determinados pelas condições experimentais que foram aqui usadas: (i) campos elétricos explorados: $E \geq 500$ V/cm e (ii) mínima corrente máxima considerada: $J_{\max} = 50$ mA/mm², em compósitos contendo (iii) alumina e titânia com originalmente TMP=18 μm e TMP=23 nm, respectivamente. Nesse mapa, as regiões de *flash* e densificação são independentemente indicadas com áreas hachuradas. Nas condições acima especificadas, os compósitos que cumprem os requisitos de sinterização *flash* bem-sucedida, ou seja, acompanhada de alta densificação, são aqueles que se encontram na região duplamente hachurada, ou seja, com volumes de $\text{TiO}_2 \geq 80\%$.

Figura 35 - Mapa para a sinterização *flash* bem-sucedida (com alta densificação do material) em compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ para experimentos realizados com $E \geq 500$ V/cm e $J_{\max}=50$ mA/mm², em temperaturas de até 1100 °C, usando alumina Alfa Aesar (TMP=18 μm) e TiO_2 (TMP=29 nm). As frações volumétricas críticas (threshold de percolação) do TiO_2 (v_c) e do Al_2O_3 (ϕ_c) estão indicadas.

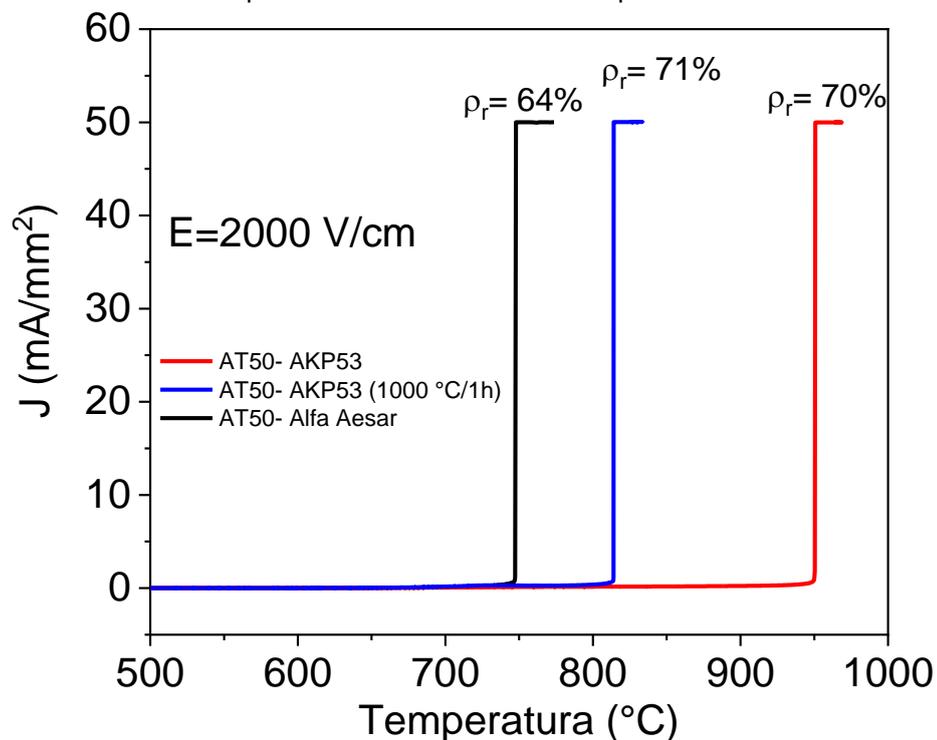


Fonte: Elaborado pelo autor.

A seguir, outro assunto de interesse que foi objeto de exploração neste trabalho, como foi assinalado, é a influência do tamanho médio de partículas (TMP) do pó de Al_2O_3 no desenvolvimento ou não (ignição incluída) da sinterização *flash* nestes compósitos. De forma ilustrativa, a Figura 36 é um gráfico de J versus T com as curvas correspondentes aos compósitos AT50 contendo um e outro pó de Al_2O_3 :

aquele Alfa Aesar com $TMP=18 \mu m$ (dados já apresentados na Figura 26b) e o AKP53 com $TMP=0,17 \mu m$. Completa o gráfico os dados processados para o compósito AT50 contendo o pó de Al_2O_3 AKP53 fino, porém, tratado em $1000 \text{ }^\circ C$ por 1h antes de ser homogeneamente misturado com o pó de TiO_2 ($TMP= 23 \mu m$). Os resultados mostrados nesse gráfico referem-se a testes de sinterização realizados sob campo elétrico de 2000 V/cm e densidade máxima de corrente de 50 mA/mm^2 .

Figura 36 – Dependência da densidade de corrente (J) com a temperatura durante experimentos de flash (com $E=2000 \text{ V/cm}$) de três amostras AT50: uma contendo alumina Alfa Aesar ($TMP=18 \mu m$), outra contendo alumina AKP53 ($TMP=0,17 \mu m$), e uma última contendo essa alumina AKP53, porém, previamente tratada a $1000 \text{ }^\circ C$ por 1h.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Conforme se observa nessa Figura, as três amostras manifestaram *flash*, porém, resultando todas elas finalmente porosas: com densidades relativas (ρ_r) finais na faixa de 64-71% da densidade teórica do compósito. Ou seja, mesmo usando um pó fino de Al_2O_3 (o pó AKP53), a sinterização bem-sucedida (no sentido de alta densificação) resultou ser igualmente frustrada, tal como o foi usando Al_2O_3 Alfa Aesar com partículas de tamanho médio $\sim 10x$ maior. Entretanto, isso sim, a temperatura de *flash* mostrou uma aparente dependência com o tamanho médio de partículas de Al_2O_3 . Isto é, para o compósito AT50 contendo o pó de Al_2O_3 Alfa Aesar, o *flash* ocorre,

como já foi também resumido na Tabela 9, na temperatura de 747 °C, enquanto para o AT50 contendo o pó fino de Al₂O₃ AKP53, por exemplo, observem que a temperatura de *flash* resulta ser amplamente maior: 950 °C. Isso sugere, descobre-se então aqui, uma suposta lógica segundo a qual a energia térmica necessária para o desenvolvimento do evento *flash* nestes compósitos é maior quanto menor seja o tamanho de partículas do pó de Al₂O₃ usado no sistema. No caso do AT50 contendo o pó fino de Al₂O₃ AKP53 previamente tratado em 1000 °C por 1h, nota-se que a temperatura de *flash* volta para valores menores, chegando a 814 °C.

É bom lembrar, conforme indicam observações envolvendo diversos materiais,^{89, 90} que o fenômeno de *flash* (seu desenvolvimento) está implicitamente associado a um certo limiar de densidade de corrente elétrica (J_c) a ser atingido durante o tratamento térmico dos materiais sob a ação do campo elétrico aplicado (vide, por exemplo, a Figura 29 na qual observou-se que $0,4 \leq J_c \text{ (mA/mm}^2\text{)} \leq 1,0$). Em se tratando do presente trabalho, além do mais, diante de um componente Al₂O₃ que é basicamente isolante (Figura 25), também foi concluído que o TiO₂ é o componente (eletricamente ativo e, portanto) responsável pela ignição do *flash* nos compósitos estudados. Em outras palavras, a influência do tamanho de partículas de Al₂O₃ sobre a temperatura de *flash* há de ser aqui tomada como indireta.

Para entender esta questão aparentemente complexa, a Figura 37 trazida abaixo recria os dados de J versus T em torno de $v = 50\%$ de TiO₂ nos compósitos contendo a alumina Alfa Aesar (dados originalmente apresentados na Figura 32), e resolveu-se incluir os valores de J que correspondem àqueles compósitos AT50 contendo alumina AKP53: o compósito normal ou convencional e aquele na qual a alumina AKP53 foi previamente tratada em 1000 °C por 1h. Neste momento, é muito importante sublinhar que, em sistemas percolativos, a experiência demonstra que o valor do volume crítico (*threshold*) de percolação muda conforme varia a razão de tamanho entre as partículas ou grãos dos componentes que formam o sistema, isto é:

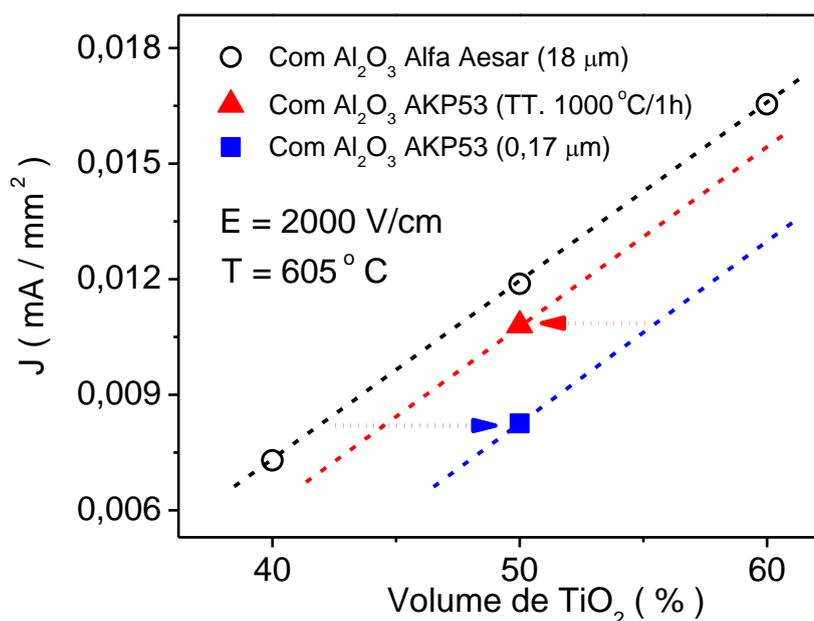
77, 84, 89, 93, 94

$$v_c \propto \frac{D_{cond}}{D_{isol}} \quad (11)$$

na qual a letra D =TMP (tamanho médio de partículas, em pós) ou TMG (tamanho médio de grãos, em cerâmicas), e os subíndices “*cond*” e “*isol*” referem-se a fase

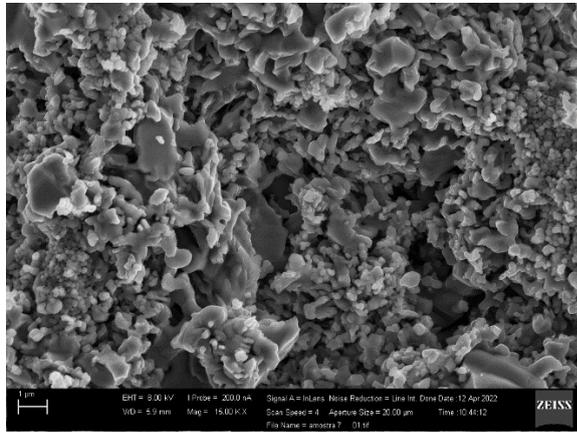
condutora e fase isolante, respectivamente. Vale assinalar, no entanto, que para uma determinada razão de tamanho (D_{cond}/D_{isol}), o limiar de percolação situa-se normalmente entre limites relativamente grandes.⁸⁹ Em todo caso, observem que uma diminuição do tamanho de partículas da alumina: de $D_{isol}=18 \mu m$ no pó Alfa Aesar para, por exemplo, $D_{isol}=0,17 \mu m$ no AKP53, implica um deslocamento do volume crítico v_c para um valor relativamente maior. Isso é equivalente a um deslocamento da curva de percolação para a direita, como pode-se efetivamente inferir na Figura 37 na qual os compósitos contendo alumina AKP53 exibem menores valores de corrente J (menores condutividades $\sigma = J/E$). As três linhas tracejadas na Figura são um guia referencial para os olhos, e ao caso exemplificado acima equivaleria um deslocamento dos dados da linha tracejada preta à linha (hipotética) azul: deslocação indicada com a seta azul para a direita. Notem que a consequência de uma queda da condutividade do material ou compósito é a necessidade de uma maior temperatura (como deveras constatado na Figura 36) para atingir o limiar de densidade de corrente elétrica (J_c) requerido para a ignição do efeito *flash*.

Figura 37. Valores de densidade de corrente (J), correspondentes a $E=2000 \text{ V/cm}$ e $T=605 \text{ }^\circ\text{C}$, versus fração volumétrica de TiO_2 em torno de $v=50\%$ para o compósito AT50 contendo alumina Alfa Aesar (dados originalmente apresentados na Figura 32), e em $v=50\%$ para dois compósitos AT50 contendo alumina AKP53: tal como recebido ou após ser previamente tratada termicamente (TT) em $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (por 1 hora) antes de ser misturada com o TiO_2 . As linhas tracejadas são um guia para o olho, enquanto as setas sugerem deslocamentos de curvas nas situações discutidas no texto.



Nessa mesma linha de raciocínio, claro que é então preciso saber também quais são, de fato, as características microestruturais do compósito AT50 contendo a alumina AKP53 previamente tratada (em 1000 °C por 1h), de forma a validar ou não a razão (de tamanho D_{cond}/D_{isol}) avançada como justificativa para explicar as tendências observadas nessas Figuras 36 e 37. E nada melhor do que usar a técnica de Microscopia Eletrônica para então comparar entre amostras, tendo sido essa a nossa abordagem do problema. A Figura 38 ilustra micrografias dos compósitos AT50 contendo, em um caso, alumina AKP53 não tratada e, no outro caso, essa mesma alumina, porém, previamente tratada. As micrografias (b) e (c) foram tomadas no modo *backscattering* (elétrons retroespalhados) para fins de contraste, na qual o titânio (Z=22; A=47,9 u) com maior peso atômico fica mais claro e o alumínio (Z=13; A=27,0 u) mais escuro.

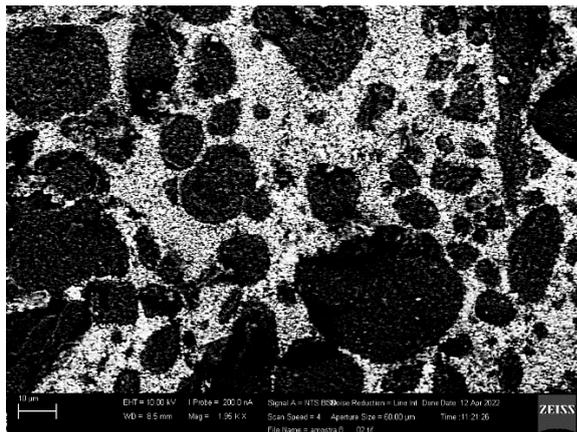
Figura 38. (a)-(b) Mircografias em modo (a) normal e (b) elétrons retroespalhados (backscattering) do compósito AT50 contendo alumina AKP53. (c) Mircografia em modo elétrons retroespalhados do compósito AT50 contendo a alumina AKP53 previamente tratado em 1000 °C por 1 hora. Trata-se de amostras que foram submetidas a sinterização flash com $E=2000$ V/cm e $J_{max}=50$ mA/mm². Em relação à micrografia em (a), com magnificação de 15,00 KX, as duas outras envolvem menor magnificação (1,55 e 1,95 KX, ou seja, quase iguais) para efeito de comparação entre elas duas, considerando a ocorrência de aglomerados de partículas de alumina.



(a)



(b)



(c)

Enquanto uma distribuição uniforme com partículas de TiO_2 e Al_2O_3 relativamente comparáveis em tamanho se observou no compósito contendo alumina não tratada, Figura 38(b), no outro caso as partículas de Al_2O_3 tratadas formaram aglomerados a serem considerados como “macropartículas” (com um tamanho médio $D_{isol} \cong 11,8 \mu m$) circundadas por nano a micropartículas de TiO_2 , Figura 38(c). Este novo cenário implica uma diminuição da razão de tamanho D_{cond}/D_{isol} e, portanto, uma diminuição do volume crítico de percolação. Coerentemente, esse resultado manifesta-se na Figura 37 como um aumento da densidade de corrente J do material em relação ao AT50 contendo a alumina AKP53 não tratada, por conta, em definitiva,

de um deslocamento dos dados que se presume ir da linha (hipotética) azul à vermelha: deslocação indicada com a seta vermelha para a esquerda.

Desta forma, três importantes conclusões derivam-se desta análise. Primeiro, os resultados mostrados na Figura 36 (exibindo diferentes temperaturas de *flash* para o mesmo compósito, e não tendo esse fato conexão direta com a fase promotora do próprio *flash*) são no fundo uma prova indireta de que o desenvolvimento do *flash* nestes compósitos obedece realmente às regras de percolação, tal como anunciado quando da apresentação da Figura 32. Segundo o uso da alumina AKP53 de pó fino nas misturas de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ não traz nenhuma vantagem em matéria de sinterização *flash*, pois não reverte o quadro de densificação malsucedida quando a alumina percola através do compósito. Eis a razão pela qual o pó de Al_2O_3 Alfa Aesar, que permite pelo menos induzir o *flash* em temperaturas relativamente mais baixas (implicando, aliás, poupança de energia), foi o pó definitivamente usado para desenvolver este trabalho sobre sinterização *flash* de tais compósitos. Terceiro, mesmo naqueles casos de sinterização não bem-sucedida, a eficiência do *flash*, falando, por exemplo, desses compósitos contendo Al_2O_3 Alfa Aesar, está refletida na Figura 34 na qual observa-se que os resultados finais de densificação atingidos são basicamente os mesmos, porém, em temperaturas e tempos de *flash* bem inferiores aos valores praticados na abordagem convencional (comparar, por exemplo, as temperaturas de máxima retração na dilatométrica: Figura 19, àquelas do *flash*: Figura 26).

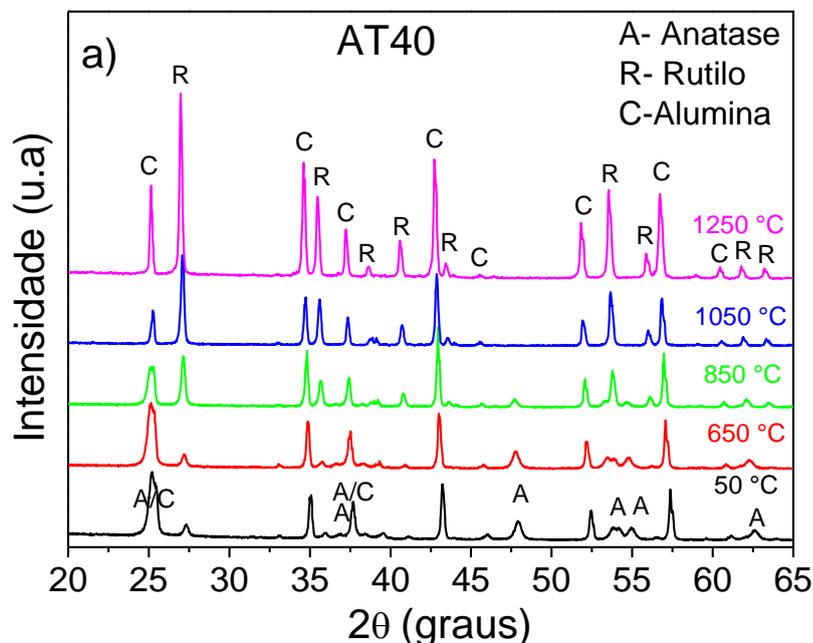
4.3 Desenvolvimento de fases durante a sinterização dos compósitos alumina-titânia

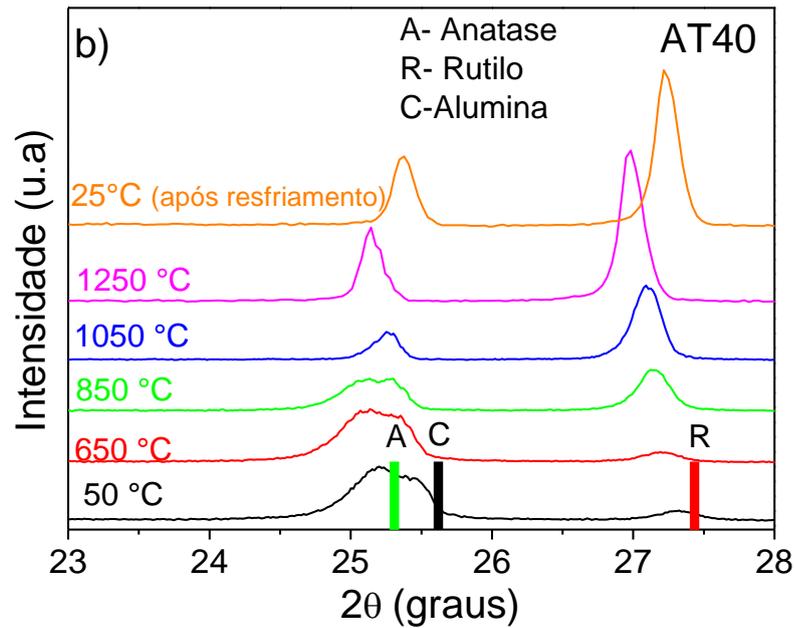
Como assinalado na seção anterior, o aquecimento dos compósitos durante os testes de sinterização sob campo elétrico revelou a ocorrência de um pico elétrico, cuja origem precisa ser esclarecida. Posto isso, iniciasse à discussão sobre o aparecimento do pico elétrico apresentando os resultados das medidas de difração de raios X (*in situ*) para o compósito AT40 nas temperaturas de 50 °C, 650 °C, 850 °C e 1050 °C, conforme pode ser observado na Figura 39a). Vale ressaltar que o AT40 é, justamente, a composição que apresentou a anomalia para $E=2000$ V/cm (Figura 26a). Observando a Figura 39, verifica-se que o AT40 na temperatura de 50 °C

apresenta as fases anatase, rutilo e alumina, enquanto na temperatura de 1050 °C exibe somente as fases rutilo e alumina.

Com o intuito de avançar no entendimento da anomalia para o caso do AT40, apresenta-se a Figura 39b), que corresponde simplesmente a uma região ampliada ($2\theta = 23^\circ - 28^\circ$) da Figura 39a), acrescida do padrão de DRX obtido após o resfriamento da amostra, sendo esta medida realizada à temperatura de 25 °C. Percebe-se que o primeiro pico ($2\theta \cong 25,5^\circ$) corresponde à sobreposição das reflexões das fases anatase e alumina, enquanto o segundo pico ($2\theta \cong 27,4^\circ$) coincide apenas com a reflexão do rutilo. Acrescenta-se a essas observações que os picos exibem um pequeno deslocamento (2θ) com o aumento da temperatura, o que é devido ao efeito térmico. Por isso, ao examinar o DRX (25 °C) em temperatura ambiente, nota-se que picos de DRX demonstram estar em concordância com as reflexões da alumina e rutilo.

Figura 39- Difratomogramas de raios X em função da temperatura para o composto AT40. Medida realizada *in situ* para as temperaturas de 50 °C, 650 °C, 850 °C, 1050 °C e 25 °C (após o resfriamento). Fases indexadas: anatase (PDF 84-1285), rutilo (PDF 76-1938) e Alumina (PDF 71-1125)

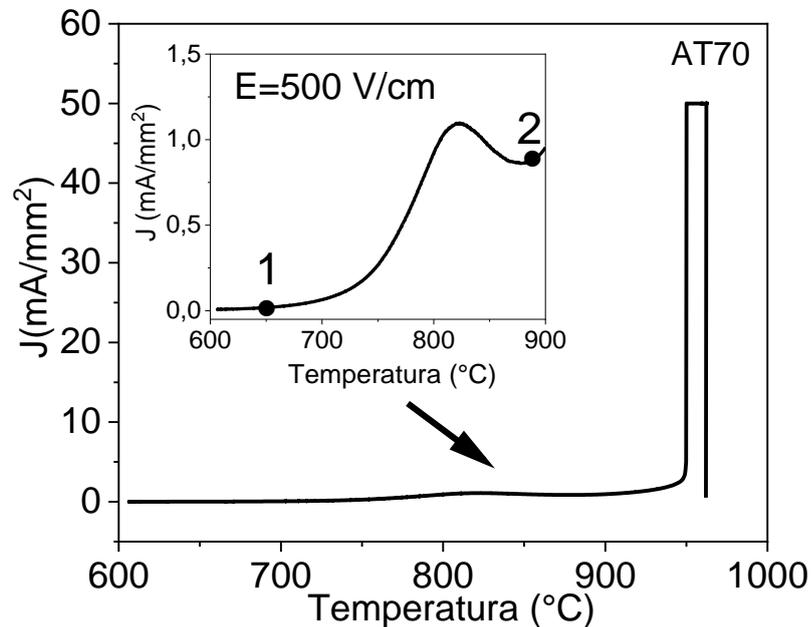




Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados da difração de raios X apresentados para o AT40 sugerem que a transformação de fase de anatase em rutilo esteja associada à existência do pico elétrico. Dito isso e lembrando a anomalia foi observada em todos os compósitos, aqui, estudados. A Figura 40 mostra, por exemplo, o comportamento da densidade de corrente elétrica (J) com a temperatura para o caso do compósito AT70 tratado sob campo de $E=500$ V/cm, em que é observado o desenvolvimento do referido pico na temperatura de 820 °C, antes da ocorrência do *flash sintering*.

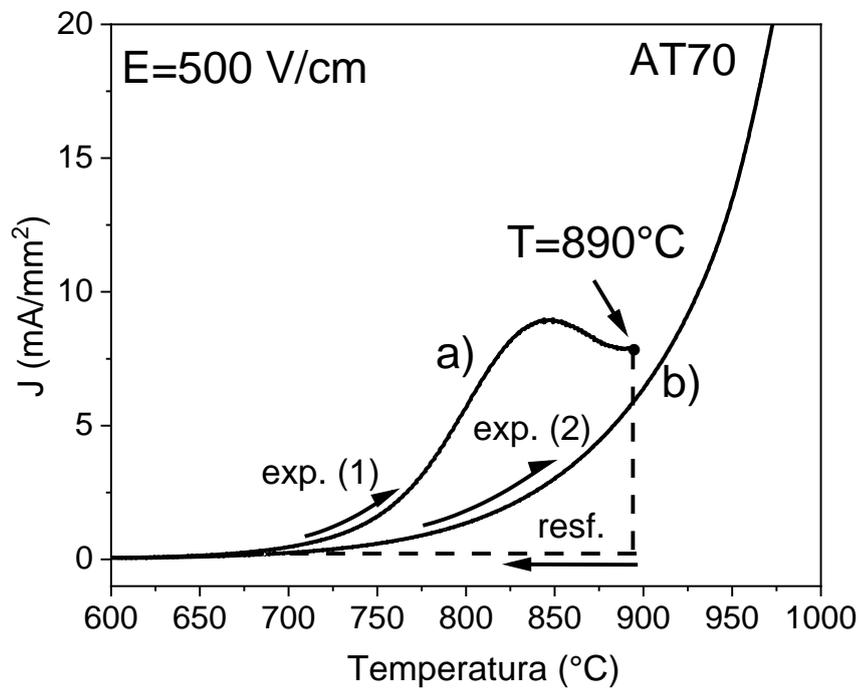
Figura 40 - Curva da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura para $E=500$ V/cm (com corrente máxima preestabelecida em $J=50$ mA/mm²), conforme medidas realizadas no compósito AT70. A curva em destaque se refere aos dados de corrente em temperaturas antes da ocorrência do evento *flash*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o objetivo de entender a causa por trás da ocorrência desse pico, escolheu-se realizar uma análise da ocorrência dessa anomalia do ponto de vista elétrico. Isto é, o compósito AT70 foi submetido a aquecimento com campo elétrico aplicado ($E=500$ V/cm) até a temperatura de 890 °C (experimento 1), localizada após o pico; momento em que a fonte DC foi desligada, o material foi resfriado até a temperatura de 600 °C e, em seguida, aquecido de novo sob a ação do campo elétrico até a temperatura de 1000 °C (experimento 2). Os resultados, em termos de densidade de corrente elétrica *versus* temperatura, são mostrados na Figura 41. Observa-se que a curva a), que corresponde ao experimento 1, mostra o desenvolvimento do referido pico, enquanto na curva b), que corresponde ao experimento 2, ele não foi detectado. Este resultado indica que o pico está associado à uma transformação, apontando para uma evidência da ocorrência da transformação da anatase em rutilo, uma vez que ela é irreversível.^{14, 19, 95} Desta forma, a mudança de tendência da temperatura de *flash* com a fração volumétrica de TiO_2 , como mostrado na Figura 29, está relacionada com a transformação da fase anatase em rutilo.

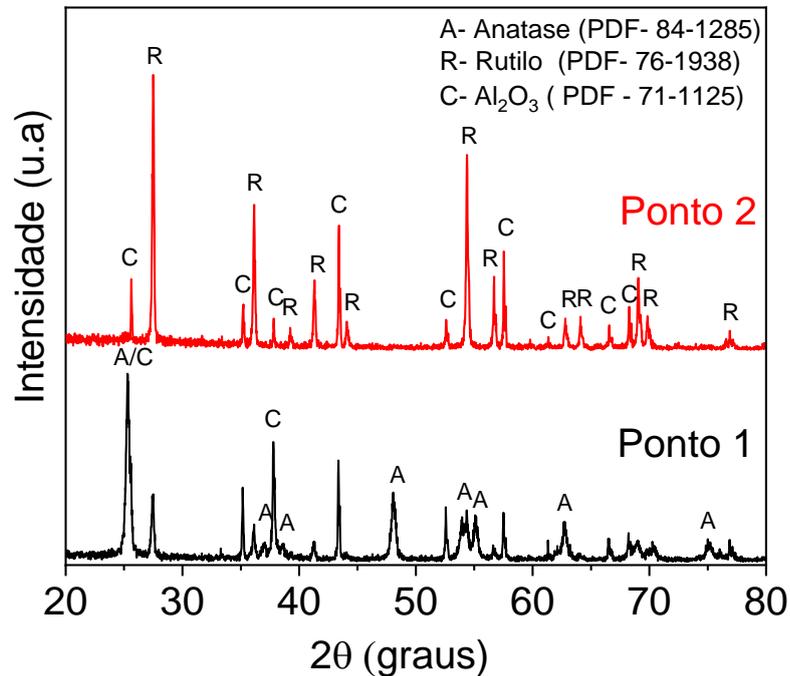
Figura 41 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura, conforme medidas realizadas no compósito AT30 com $E=2000$ V/cm. A amostra foi medida durante o aquecimento (curva a), experimento 1), logo resfriada após a ocorrência do pico elétrico, e, finalmente, medida durante reaquecimento (curva b), experimento 2).



Fonte: Elaborado pelo autor

Para se aprofundar a compreensão da natureza do pico elétrico associado à transformação da fase anatase em rutilo, escolheu-se realizar uma análise da ocorrência dessa anomalia do ponto de vista da difração de raios X, para isso foram escolhidos dois pontos (vide Figura 40); sendo um antes, em 650 °C (ponto 1), e o outro depois, em 890 °C (ponto 2), da formação do pico, na qual os experimentos foram interrompidos, e em seguida foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) em temperatura ambiente. Os padrões obtidos são ilustrados na Figura 42. Observa-se que no ponto 1 o compósito é basicamente idêntico ao pó de partida, exibindo ambas as fases de titânia (isto é, anatase e rutilo), além da fase de alumina. Já no ponto 2, é possível verificar apenas a fase de rutilo, acompanhada da de alumina. Assim, conclui-se que o desenvolvimento do pico elétrico está relacionado à transição da fase anatase em rutilo, transformação descrita na literatura como sendo reconstrutiva e não instantânea,¹⁹ o que justificaria o formato do pico (perfil mais ou menos amplo) associado à cinética do processo.

Figura 42 - Padrão de difração da amostra AT70 com $E= 500 \text{ V/cm}$. O ponto (1) simboliza a temperatura de $650 \text{ }^\circ\text{C}$ e o ponto (2), a temperatura de $890 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo as medidas de DRX realizadas em temperatura ambiente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para dirimir qualquer dúvida quanto à relação desse pico elétrico com a transformação da anatase em rutilo, realizou-se medidas de difração de raios X *in situ* no pó da titânia, nas temperaturas de 650°C , $850 \text{ }^\circ\text{C}$ e $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, com o objetivo de monitorar a transformação polimórfica da fase em função da temperatura, conforme resultados expostos na Figura 43. Para o cálculo das frações presentes no TiO_2 , utilizou-se a equação Spurr 94, 95

$$f_R = \frac{1}{1+0,8 \cdot \left(\frac{I_A}{I_R}\right)} \quad (12)$$

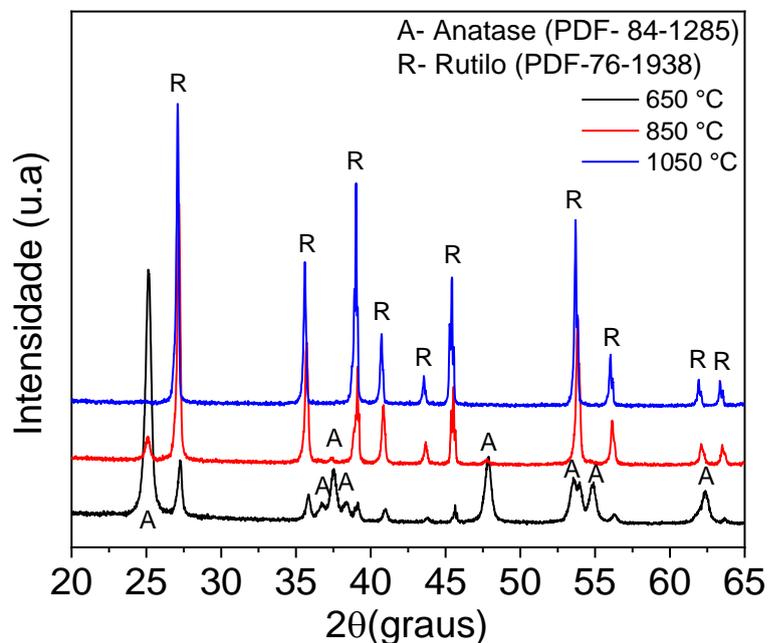
na qual f_R representa a fração da fase rutilo, I_A e I_R representam, respectivamente, as máximas intensidades integradas das reflexões do pico da anatase (101) e rutilo (110) como um método alternativo para a quantificação das fases.

Agora, vale a pena suscitar que na titânia Degussa P25 havia, inicialmente, 83,69% de anatase (A) e 16,30 % de rutilo (R), em peso, valores obtidos através do método de Rietveld, conforme apresentado na Tabela 5. Por outro lado, quando se utilizou a equação de Spurr para determinar as frações desse mesmo pó, obteve-se

82,75 % (A) e 17,25 % (R), indicando que a diferença entre os valores obtidos pelo método de Rietveld e a equação de Spurr não passou de 5%. Desta forma, resolveu-se utilizar tal equação com o intuito de quantificar as fases *in situ* do dióxido de titânio.

Com base no difratograma obtido para o TiO_2 a 650 °C, verificou-se que não houve nenhuma mudança nas frações das fases de anatase (82,75 %) e rutilo (17,25 %), indicando que até essa temperatura o padrão de difração continuava igual ao obtido à temperatura ambiente. No entanto, a 850 °C a fração da anatase corresponde a 8,5 %, apontando que a região entre 650 °C e 850 °C é a de maior taxa de transformação de anatase em rutilo (TAR). Além disso, atenta-se para o fato de que a finalização da TAR (transformação de anatase em rutilo), dá-se entre as temperaturas de 850°C e 1050 °C, uma vez que não foi observada a existência da fase anatase a 1050 °C. Escolhemos também listar esses valores de frações volumétricas estimados na Tabela 10. Finalizando-se esta discussão, chama-se a atenção para o fato de que a faixa de temperatura de ocorrência do pico elétrico coincide com a maior taxa de transformação (A→R), indicando que os dois eventos estão relacionados.

Figura 43 - Padrões de difração da titânia obtidos nas temperaturas de 650 °C, 850 °C e 1250 °C. Experimentos realizados com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 10: Valores estimados para as frações volumétricas de anatase e rutilo no TiO₂ usado, válidos para as temperaturas indicadas.

	Fase	650 °C	850 °C	1050 °C
TiO ₂ *	Anatase (%)	82,75	8,5	0
	Rutilo (%)	17,25	91,5	100

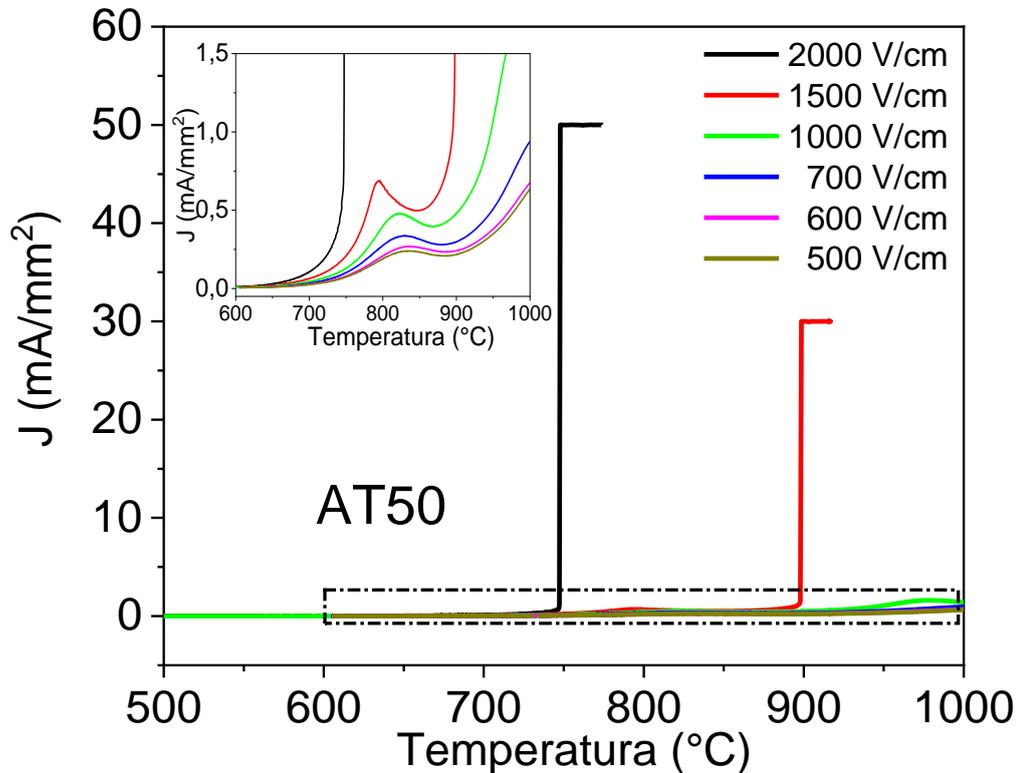
*Refinamento dos dados em temperatura ambiente: 83,69% e 16,30%

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o auxílio da técnica de DRX associada aos dados obtidos por sinterização assistida, fica inegavelmente claro que o pico elétrico observado consiste em uma transformação de fase – neste caso, anatase → rutilo. Acresce que, durante o desenvolvimento do pico elétrico, conforme observado na Figura 41, há um incremento na densidade de corrente (J), o que está associado ao aumento da mobilidade de íons durante a TAR, uma vez que a literatura tem reportado que essa transformação envolve a quebra e reconstrução das ligações, sendo conhecida como reconstrutiva.¹⁹ Já o decréscimo de (J) está relacionado ao aumento de porosidade adicional no compósito, devido à fase anatase retrair aproximadamente 8,6 % na transição para o rutilo, 96 e a condutividade da fase final obtida (rutilo) ser menor que a da fase anatase 97.

Como assinalado na seção anterior, o desenvolvimento do pico elétrico antes do evento *flash* foi observado em todos os compósitos. Isso inclui, portanto, o compósito AT50, escolhido como referência para realização de uma análise da influência do campo elétrico aplicado na transformação da fase anatase em rutilo, estando os resultados do comportamento da densidade de corrente elétrica com a temperatura mostrados na Figura 44. É possível verificar que, com o aumento do campo elétrico, o pico apresenta um leve deslocamento para a esquerda (em menores temperaturas), indicando que o campo elétrico influencia na transformação polimórfica (A→R). Além disso, para altos campos, como no caso de E= 2000 V/cm, na referida figura, o pico elétrico não é observado devido à ocorrência do *flash sintering*, em concordância com os resultados mostrados na Figura 28.

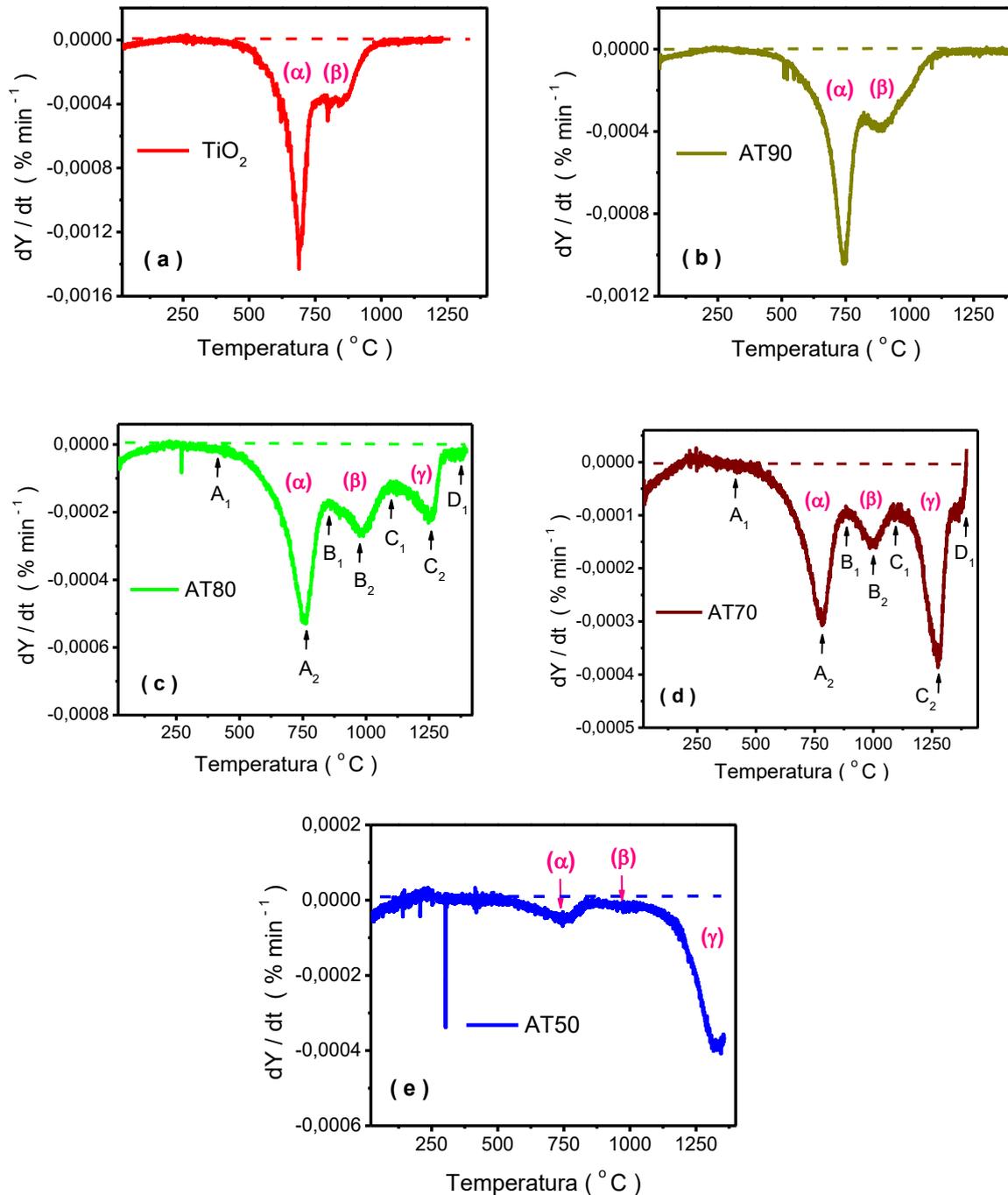
Figura 44 - Curvas da densidade de corrente elétrica (J) em função da temperatura, conforme medidas realizadas no compósito AT50 para diferentes campos elétricos aplicados: E=500, 600, 700, 1000, 1500, e 2000 V/cm.



Fonte. Elaborado pelo autor.

A dilatometria é uma das técnicas mais apropriadas para se discutir sobre dinâmica de densificação e sinterabilidade de materiais quando sujeitos a tratamentos térmicos. Quando da apresentação dos presentes resultados de dilatometria, na Seção 4.1.3, a observação foi que as curvas na Figura 19 exibiam um comportamento complexo, assunto que merecia ser tratado em detalhe posteriormente. É essa a análise apresentada a seguir. Na Figura 45, é mostrada a taxa de retração (TR) dos compósitos durante o tratamento térmico: trata-se, aqui, da derivada das curvas apresentadas na Figura 19, isto é: $TR = dY/dt$, em que $Y = dL/L_0$. Nestas curvas resultantes das derivadas, é possível identificar três eventos que ocorrem durante a retração e, portanto, a sinterização do compósito, ficando mais nitidamente distinguíveis nas composições AT80 e AT70. Eles são aqui denotados como: evento (α), que vai de A_1 a B_1 ; evento (β), que vai de B_1 a C_1 ; e, finalmente, evento (γ), que vai de C_1 a D_1 ; notando-se que A_2 , B_2 e C_2 são os pontos aos que corresponde a taxa máxima de retração acompanhando cada um desses eventos.

Figura 45. Dependência da taxa de retração (em que $Y=dL/L_0$) com a temperatura derivada das medidas de dilatometria realizadas nos materiais: (a) TiO_2 , (b) AT90, (c) AT80, (d) AT70 e (e) AT50. Usou-se alumina Alfa Aesar (18 μm) nos compósitos AT ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para o TiO_2 puro (equivalente a AT100), apenas os eventos (α) e (β) são observados. Como esperado, o primeiro deles, o evento (α) , há de ser atribuído à

retração do material que originalmente é constituído maioritariamente por anatase. Na ausência de qualquer outro evento (de retração), esperaria-se, com o aumento da temperatura, e uma vez passado o ponto de máxima taxa de retração (A_2), que a curva relativa a esse evento (α) seguisse subindo incessantemente até atingir a linha horizontal tracejada que serve de referência (correspondendo a derivada nula, ou seja, nulas variações) e denota, em todo momento, o término de todo e qualquer evento (de retração) no material. Dito isso, as curvas dos compósitos na Figura 45 mostram, em realidade, a ocorrência de duas “anomalias” cuja manifestação torna-se visível nos pontos identificados como B_1 , que está localizado ao redor de 800 °C e marcaria o início do evento (β), e C_1 , que está localizado ao redor de 1097 °C e marcaria o início do evento (γ). No que se refere o compósito AT90, em particular, ele exhibe características dilatométricas qualitativa e quantitativamente próximas às das do TiO_2 puro (Figuras 19 e 45), sugerindo que, nesse caso, a quantidade de alumina não influenciou substancialmente a dinâmica de sinterização do material.

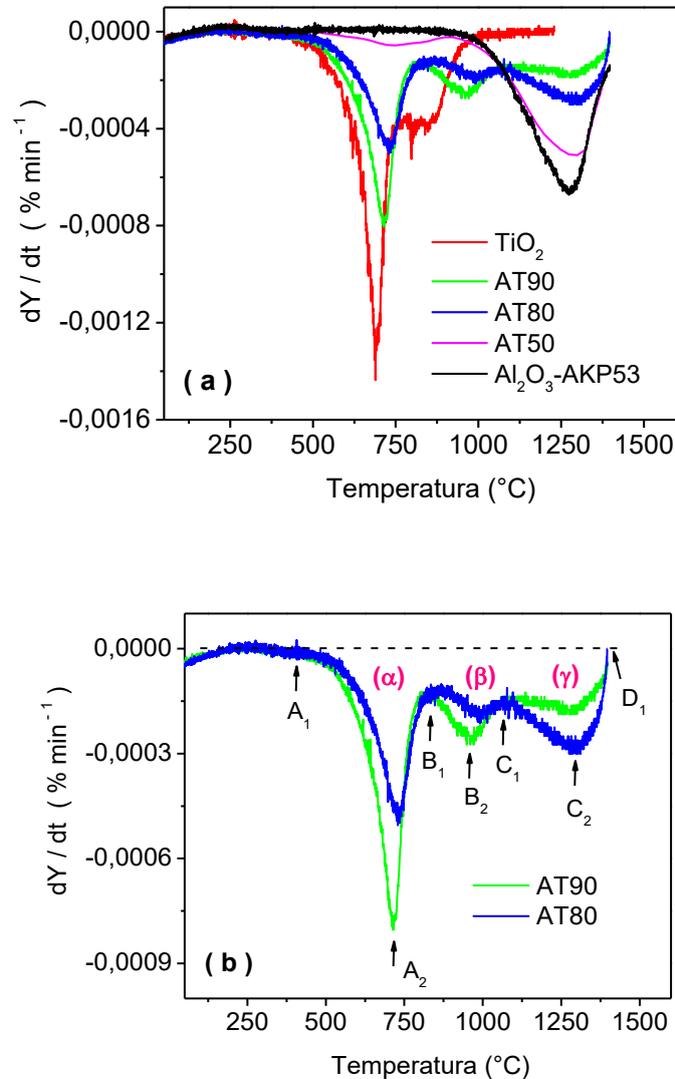
Desta forma, a “anomalia” iniciando em B_1 , tanto no TiO_2 puro (sendo nesse caso a única “anomalia” detectada) quanto nos compósitos, há de ser vista como consequência da transformação de fase anatase-rutilo (TAR).⁹⁸ Em outras palavras, enquanto o evento (α) advém da sinterização do material devido à retração da titânia maioritariamente na fase anatase, o evento (β) advém da subsequente sinterização da titânia agora com fase (total ou maioritariamente) rutilo. Nesse sentido, então, a ocorrência da referida “anomalia” não é senão um registro dessa transformação de fase que, no ponto B_1 , é responsável pela quebra (desaceleração) transitória observada na dinâmica do processo de sinterização (Figuras 19 e 45). Já em se tratando do evento (γ), todos esses resultados de dilatométrie indicam que ele está, então, relacionado com a introdução de Al_2O_3 no sistema. Deve-se notar, no entanto, que seu desenvolvimento ocorre em uma região de temperaturas em que essa alumina (Alfa Aesar) isoladamente mostrou ser, no caso, inerte. Isto é, enquanto a manifestação do referido evento começa, como já mencionado, ao redor de 1097 °C (pontos C_1 , Figura 45), a retração dessa alumina só inicia em mais alta temperatura: em torno de 1248 °C (Figura 19). Não advindo de um efeito isolado da alumina, o evento (γ) deve de alguma forma ser, portanto, o resultado de uma interação entre a alumina e a titânia, como será discutido mais adiante.

Apenas destacar, diga-se de passagem, que ao se referir à temperatura no ponto B_1 como temperatura da transformação de fase (TAR), segundo extraído

indiretamente da análise dos dados de dilatométrica, há de se falar em realidade de temperatura *aparente* pois, considerando os resultados elétricos (Figura 41) e de raios X (Figura 43) já discutidos, essa transformação deve nessa temperatura (em torno de 800 °C) estar num estágio um tanto avançado. De fato, as transições de um evento para outro: $(\alpha) \rightarrow (\beta)$ ou $(\beta) \rightarrow (\gamma)$ não ocorrem na linha horizontal tracejada que denota derivada nula (Figuras 45 e 46), o que significa que nessas regiões (de transição) existe certamente uma superposição parcial dos processos.

Em linhas gerais, as observações realizadas até aqui são também válidas para os compósitos preparados usando a alumina AKP53 (com tamanho médio de partículas $TMP=0,17 \mu m$, versus $TMP=18 \mu m$ na alumina Alfa Aesar usada nos compósitos anteriores). A modo de exemplo, a Figura 46(a) traz as curvas da taxa de retração para estes outros compósitos (ou seja, a derivada daquelas curvas de dilatométrica previamente apresentadas na Figura 20). A ocorrência dos eventos (α) , (β) e (γ) pode também ser notada, ficando mais nítida nos dados coletados para os compósitos AT90 e AT80, como pode ser visto na Figura 46(b). No caso do evento (γ) , apenas assinalar que, desta vez, ele manifesta-se na região de temperaturas na qual a retração da alumina é também ativada, Figura 46(a), acontecimento que, à luz dos resultados observados nos outros compósitos (aqueles contendo a alumina Alfa Aesar), deve ser considerado como uma coincidência circunstancial.

Figura 46: (a) Dependência da taxa de retração ($Y=dL/L_0$) com a temperatura observada no TiO_2 puro e nos compósitos $Al_2O_3-TiO_2$ em que foi usada a Al_2O_3 -AKP53. (b) Gráfico identificando, a modo de exemplo, os eventos (α), (β) e (γ) nas curvas da taxa de retração nos compósitos AT90 a AT80.



Fonte: Elaborado pelo autor.

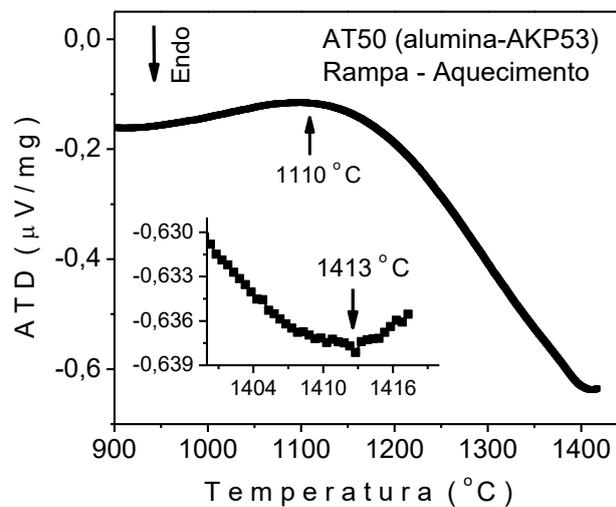
Sobre o mecanismo finalmente por trás da ocorrência desse evento (γ), algumas hipóteses foram consideradas, incluindo, especialmente, a possível reação dos componentes e, portanto, a formação do titanato de alumínio ou tialita (Al_2TiO_5) nesses materiais. Esta hipótese foi em realidade a responsável por realizarmos, em algumas amostras representativas, medidas de DRX *in situ* durante o tratamento térmico do sistema, cujos resultados foram antecipados na Figura 21 (para o caso do compósito AT80) e Figura 39 (para o compósito AT40). Em tais Figuras (21 e 39),

observa-se os dados coletados em 1250 °C, temperatura bem acima (pouco mais de 150 °C acima) daquela na qual localizam-se os pontos C_1 nessas Figuras 45 e 46: ao redor de 1097 °C (quando usado Al_2O_3 Alfa Aesar), como já assinalado, e 1080 °C (quando usado Al_2O_3 AKP53).

Desafortunadamente, esses dados de DRX não acusaram a formação da tialita. Mas, verdade seja também dita, esse resultado não deveria ser motivo de espanto pois, como assinalado cedo na revisão bibliográfica, Seção 2.1.3: (i) a formação da tialita costuma ser relatada em temperaturas ainda mais altas: $T \gtrsim 1300$ °C –a temperatura exata de manifestação sendo dependente de fatores como tamanho de partículas inicial, impurezas, aditivos, etc. 99 e (ii) a tialita é um composto termodinamicamente instável, com forte tendência natural de se decompor reversivelmente em Al_2O_3 e TiO_2 em temperaturas abaixo de 1280 °C.¹⁰⁰ É por isso que, aliás, após síntese em alta temperatura, a produção desse composto geralmente requer de se aplicar um *quenching* do material para frustrar a referida decomposição.

A análise térmica diferencial (ATD) é outra técnica certamente ideal para também explorar a ocorrência de eventos termicamente assistidos em materiais, podendo ela permitir a identificação de processos de reação, transformação e/ou formação de fases, transformação de estado etc.¹⁰¹ Por sua reconhecida alta sensibilidade, optou-se e apostou-se também por esta técnica para tentar entender o comportamento em altas temperaturas ($T \gtrsim 1000$ °C) desses compósitos objeto de estudo neste trabalho. Os resultados são mostrados na Figura 47 para o caso representativo do compósito AT50 (contendo o pó de Al_2O_3 -AKP53, por exemplo). O gráfico inserido dentro da Figura é uma magnificação (*zoom*) dos dados na região de mais altas temperaturas. Estes dados, que representam a diferença entre a temperatura da amostra sob estudo e aquela de uma amostra inerte tomada como referência, mostram um evento endotérmico (atribuível a uma reação) cuja manifestação começa ao redor de 1110 °C, com um pico se localizando em 1413 °C. Por acaso, essa temperatura de 1110 °C está muito perto da temperatura no ponto C_1 identificado nos dados que foram mostrados nas Figura 45 ($T_{C_1} \cong 1097$ °C) e Figura 46 ($T_{C_1} \cong 1080$ °C).

Figura 47: Curvas de análise térmica diferencial (ATD) segundo medidas realizadas no compósito AT50 (contendo alumina-AKP53) durante o aquecimento.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na busca por ainda mais elementos que permitam uma interpretação sólida desses dados de ATD, eles foram comparados com informações relatadas na literatura para o mesmo sistema. A observação é a de uma boa reprodução em relação a resultados encontrados, por exemplo, em um estudo de misturas de Al_2O_3 e TiO_2 , na razão molar 1:1, preparadas com o propósito de pesquisar precisamente sobre a dinâmica de formação e subsequente sinterização da tialita. 102Os autores desse trabalho concluíram, comparando medidas de ATD e de raios X, que o processo de reação para a formação da tialita (resultados de ATD mostrando um processo endotérmico) começava em 1380 °C (sendo 1110 °C neste trabalho), com maior taxa de produção em 1405 °C (sendo 1413 °C neste trabalho), temperatura de tratamento térmico a partir da qual a nova fase passaria a ser detectável por raios X. Observem aí, então, a diferença entre a temperatura em que começa a reação (detectável por ATD) e a temperatura em que o resultado final dessa reação é materialmente evidenciado (DRX).

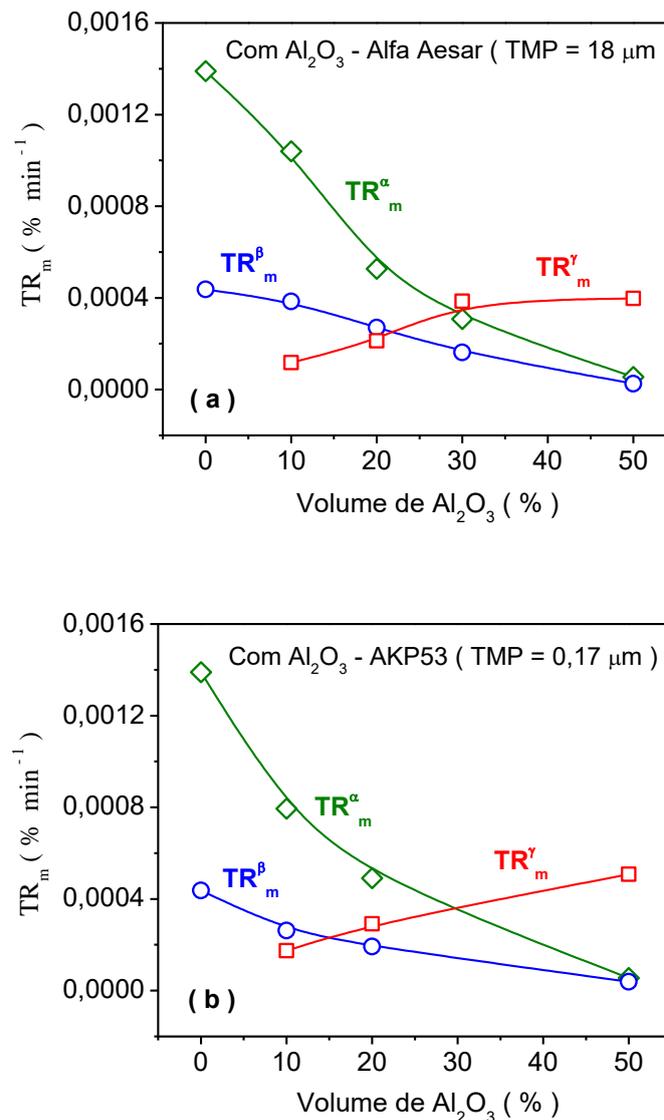
Essas observações ajudam a entender os resultados obtidos em nosso trabalho. Há de se notar, primeiramente, que todo processo de formação de uma fase a partir de uma mistura de componentes começa com a difusão dos elementos (de uma sub-rede para a outra) para a ocorrência da reação química produtora dessa nova fase. Essa reação seguirá uma cinética e dinâmica que envolve, com o aumento da temperatura, a nucleação e logo o crescimento dos novos embriões ou cristalitos.

Conclui-se aqui que essa reação (que mais tarde leva à formação da tialita, segundo sabido amplamente da literatura) é o evento cujo começo é detectado em 1110 °C, usando a técnica de ATD (Figura 47). Essa reação é a responsável pela ocorrência de uma quebra (desaceleração) transitória da dinâmica de sinterização do compósito em altas temperaturas, quebra detectada como “anomalia” começando nos pontos C₁, conforme foi constatado da dilatometria (Figuras 45 e 46). Em outras palavras, estamos falando de reação e sinterização ocorrendo simultaneamente (uma espécie de *sinterização reativa* para este sistema)^{37, 103}, ambos os eventos tendo um denominador comum: a difusão dos elementos constituintes do compósito. A maior taxa de síntese dessa nova fase acontece em 1413 °C (Figura 47), sugerindo que tratamentos térmicos em temperaturas $T \geq 1413$ °C seriam necessários para a detecção dessa nova fase por DRX, isso é considerando, em parte, que em temperaturas mais baixas ($T < 1280$ °C) esse composto (a tialita) é naturalmente instável.¹⁰⁰ Estudos *in situ* de DRX destes compósitos em mais altas temperaturas deverão ser realizados em trabalhos futuros.

Uma vez identificada a origem de cada evento que acompanha a dinâmica de sinterização destes materiais, é oportuno analisar alguns dos parâmetros de interesse que caracterizam essa dinâmica. É o caso das variações da velocidade (taxa de retração, TR, máxima) com que esses três eventos ocorrem na presença da alumina, tanto no caso do uso da alumina Alfa Aesar (TMP=18 μm) quanto no da alumina AKP53 (TMP=0,17 μm), como mostrado na Figura 48. Apenas lembrar que $TR = dY/dt$, em que $Y = dL/L_0$, e que, portanto, $TR_m^\alpha = TR(A_2)$, $TR_m^\beta = TR(B_2)$, e $TR_m^\gamma = TR(C_2)$. A observação em ambos os casos é que TR_m^γ experimenta um aumento razoável com o incremento da fração volumétrica de alumina no sistema, resultado que há de ser visto como consequência direta da associação do evento (γ) com essa componente, como foi anteriormente discutido. Paralelamente, TR_m^α e TR_m^β diminuem expressivamente com a adição da alumina, e o fazem até se tornarem inferiores a TR_m^γ . Isso sugere que o carácter inerte (rígido) da alumina em baixas temperaturas, em que esses eventos (α) e (β) se desenvolvem, dificulta parcialmente tanto a taxa de retração da titânia quanto a de transformação de fase anatase-rutilo (TAR). Ou seja, dá para concluir que enquanto o desenvolvimento do evento (γ) deriva-se de uma *interação química (reação)* entre a alumina e a titânia, a evolução dos eventos

(α) e (β) fica modulada também pela interação da titânia com essa alumina adicionada no sistema, sim, porém, uma *interação física (mecânica)*.

Figura 48. Dependência da taxa de retração máxima (TR_m) acompanhando o desenvolvimento dos eventos (α), (β) e (γ) nos materiais com o incremento da fração volumétrica de (a) alumina-Alfa Aesar e (b) alumina-AKP53 no sistema.



Fonte: Elaborado pelo autor.

De modo geral, para fechar esta Seção, resulta claro, olhando para os resultados resumidos na Figura 20, que a alumina de pó fino (AKP53) permite, como esperado em teoria, uma grande melhora nos processos de difusão e transporte de massa e, portanto, sinterização e densificação de tais compósitos de Al_2O_3 - TiO_2 . No entanto, os resultados da influência de uma alumina ou da outra (Alfa Aesar ou

AKP53) na interação entre os dois componentes da mistura revelam-se pouco divergentes quando se olha, por exemplo, para a dinâmica de sinterização do compósito na região de baixas temperaturas na qual a alumina é inerte: comparem, por exemplo, Figura 45 versus Figura 46, incluindo a similitude das temperaturas $T_{B_1} \cong 800 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_{C_1} \cong 1080\text{-}1097 \text{ }^\circ\text{C}$, e Figura 48(a) versus Figura 48(b). Igual observação se aplica (gostaríamos de reforçar) quando se olha para a sinterabilidade ultrarrápida em baixas temperaturas desses compósitos na presença de um campo elétrico, em que, com o aumento da alumina, a densificação resulta finalmente afetada por efeitos percolativos da fase inerte (independentemente de ser ela alumina Alfa Aesar ou AKP53), assunto que já foi discutido na parte final da Seção 4.2, sendo as Figuras 32 e 33 um exemplo desse fato.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi realizado um estudo da sinterização ultrarrápida (*flash sintering*) de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, na qual a alumina é eletricamente isolante, enquanto o dióxido de titânio é condutor iônico. As principais observações são apresentadas a seguir:

1 - Partindo de um pó de titânia bifásico, como o foi neste trabalho, a sinterização convencional desses compósitos é precedida pela transformação de fase da anatase em rutilo em baixas temperaturas. Além disso, tem-se que a alumina é mecanicamente inerte na região de sinterização da titânia, o que influencia na sinterabilidade dos compósitos na região de baixas temperaturas quando essa fase de alumina aumenta;

2 - Quando tais compósitos são processados sob a ação de um campo elétrico, a adição da fase condutora de titânia melhora significativamente a condutividade elétrica do sistema, sendo aliás notado que o desenvolvimento do evento *flash* fica finalmente condicionado à percolação dessa fase condutora através desse sistema;

3 - Durante o processamento térmico desses compósitos, observou-se uma tendência segundo a qual em baixos campos elétricos a transformação de fase da anatase em rutilo precede o *flash*, enquanto em altos campos elétricos ambos os eventos acontecem simultaneamente;

4- A temperatura de *flash* dos compósitos diminui com o aumento do campo elétrico, reproduzindo muito bem a tendência observada em materiais tanto monofásicos quanto bifásicos na literatura. Para frações volumétricas de titânia tão baixas quanto, por exemplo, $v=40\%$, o evento *flash* foi precedido da transformação de fase anatase em rutilo, mesmo usando um campo elétrico tão alto quanto $E=2000 \text{ V/cm}$, o resultado sendo a ignição do *flash* em temperatura comparativamente mais alta (postergação do evento);

5 – Como uma mostra ou evidência da validade do modelo percolativo para o desenvolvimento do evento *flash* nesses compósitos, observou-se que a temperatura de *flash* fica totalmente dependente da relação entre os tamanhos médios de

partículas das fases condutora (titânia, no caso) *versus* isolante (alumina) no sistema. Isto é, quanto maior é o tamanho médio de partículas da fase isolante (alumina), menor é a temperatura de *flash*;

6 – Em termos de densificação, para terminar, o processo de sinterização desses compósitos torna-se malsucedido quando a alumina, como fase mecanicamente inerte em baixas temperaturas, percola através do sistema, isto é, independentemente da observação ou não do evento *flash* durante o processamento assistido por campo elétrico.

6 PERSPECTIVAS

Com base nos resultados apresentados na presente tese, futuras abordagens poderão ser realizadas na preparação e sinterização dos compósitos cerâmicos alumina-titânia. A seguir, são apresentados alguns apontamentos:

- 1 - Estudar a influência do tamanho de partícula da alumina na sinterização do compósito de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$;
- 2 - Testar uma amplitude maior de densidades de corrente elétrica e seu efeito no grau de densificação do compósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$;
- 3 - Avançar no entendimento da influência do campo elétrico na cinética de transformação da fase anatase em rutilo;
- 4 - Contribuir com a literatura sobre possíveis mecanismo(s) do evento *flash sintering*.

REFERÊNCIAS

- 1 CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley & Sons, 1997.
- 2 PANDEY, R. K. **Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications**. 1. ed. USA: John Wiley & Sons, 2019.
- 3 COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash sintering of nanograin zirconia in <5 s at 850°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 11, p. 3556–3559, 2010.
- 4 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 American Ceramic Society**, v. 96, n. 12, p. 3760–3767, 2013.
- 5 JHA, S. K.; RAJ, R. Electric Fields Obviate Constrained Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 10, p. 3103–3109, 2014.
- 6 M'PEKO, J. C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3655–3660, 2014.
- 7 MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2311–2316, 2012.
- 8 PRETTE, A. L. G. et al. Flash-sintering of Co₂MnO₄ spinel for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2061–2065, 2011.
- 9 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v. 48, p. 53–229, 2003.
- 10 FITRA, M. et al. Effect of TiO₂ Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. **Energy Procedia**, v. 36, p. 278–286, 2013.
- 11 YANG, H. et al. Sol – gel synthesis of TiO₂ nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, p. 302–306, 2006.
- 12 LAHAN, H. et al. Anatase TiO₂ as an Anode Material for Rechargeable Aqueous Aluminum-Ion Batteries: Remarkable Graphene Induced Aluminum Ion Storage Phenomenon. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 47, p. 26241–26249, 2017.
- 13 MAZIARZ, W.; KUSIOR, A.; TRENCZEK-ZAJAC, A. Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 7, n. 1, p. 1718–1726, 2016.
- 14 RAHIMI, N.; PAX, R. A.; GRAY, E. M. Review of functional titanium oxides . I : TiO₂ and its modifications. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 44, n. 3, p. 86–105, 2016.

- 15 MITAL, G. S.; MANOJ, T. A review of TiO₂ nanoparticles. **Chinese Science Bulletin**, v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.
- 16 ZHAO, B. et al. Brookite TiO₂ nanoflowers. **Chemical Communications**, n. 34, p. 5115–5117, 2009.
- 17 WU, Q. et al. Study of relationship between surface transient photoconductivity and liquid-phase photocatalytic activity of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 102, n. 1, p. 53–59, 2007.
- 18 ZHU, K. et al. Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal. **Materials Science & Engineering A**, v. 403, p. 87–93, 2005.
- 19 HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of materials Science**, v. 46, p. 855–874, 2011.
- 20 DEPERO, L. E. et al. Morphology and microstructural properties of TiO₂ nanopowders doped with trivalent Al and Ga cations. **Journal Materials research**, v. 15, 2000.
- 21 RIYAS, S.; KRISHNAN, G.; MOHAN DAS, P. N. Anatase-rutile transformation in doped titania under argon and hydrogen atmospheres. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 5, p. 255–264, 2007.
- 22 MUTUMA, B. K. et al. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 1–7, 2015.
- 23 RAJ, K. J. A.; VISWANATHAN, B. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. **Indian Journal of Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 1378–1382, 2009.
- 24 JIANG, X. et al. Anatase and rutile in evonik aeroxide P25: Heterojunctioned or individual nanoparticles? **Catalysis Today**, v. 300, n. June 2017, p. 12–17, 2018.
- 25 ALFORD, N. M. N.; PENN, S. J. Sintered alumina with low dielectric loss. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 10, p. 5895–5898, 1996.
- 26 RIEDEL, R.; CHEN, I.-W. **Ceramics Science and Technology**. [s.l.] Wiley-VCH, 2010. v. 2
- 27 DOREMUS, R. H. Diffusion in alumina. **Journal of Applied Physics**, v. 100, p. 1013011–10130117, 2006.
- 28 LEVIN, I.; BRANDON, D. Metastable Alumina Polymorphs : Crystal Structures and. v. 81, n. 8, p. 1995–2012, 1998.
- 29 YOSHIDA, M. et al. Homogeneous nucleation of corundum nanocrystallites by rapid heating of aluminum formate hydroxide-based precursor powder. **Scientific Reports**, v. 9, p. 14889–14898, 2019.
- 30 ASKELAND, D. R.; FULAY, P. P.; WRIGHT, W. **The Science and Engineering of Materials**. sixth ed. USA: Cengage Learning, 2010.

- 31 DANIEL, I. M.; ISHAI, O. **Engineering Mechanics of Composite Materials** New York Oxford University Press , , 1994.
- 32 PARK, S.; JUNG, S.; CHUNG, Y. The effect of starting powder on the microstructure development of alumina – aluminum titanate composites. **Ceramics International**, v. 29, p. 707–712, 2003.
- 33 UNNO, H. et al. Microstructures and electrical properties of TiO₂ -doped Al₂O₃ ceramics. v. 59, p. 107–115, 2010.
- 34 KIM, I. J.; GAUCKLER, L. G. **Formation, decomposition and thermal stability of Al₂TiO₅ ceramics** **Journal of Ceramic Science and Technology**, 2012.
- 35 LOW, I.; OO, Z. In Situ Diffraction Study of Self-Recovery in Aluminum Titanate. v. 1029, n. 23339, p. 1027–1029, 2008.
- 36 PAPITHA, R. et al. Eutectoid decomposition of aluminum titanate (Al₂TiO₅) ceramics under Spark Plasma (SPS) and Conventional (CRH) thermal treatments. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 659–666, 2014.
- 37 JHA, S. K.; LEBRUN, J. M.; RAJ, R. Phase transformation in the alumina – titania system during flash sintering experiments. v. 36, p. 733–739, 2016.
- 38 RING, T. A. **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. San Diego, California: Academic Press, 1996.
- 39 BARSOUM, M. W. **Fundamentals of Ceramics**. Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
- 40 KANG, S. J. L. **Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.
- 41 CARTER, C. BARRY.; NORTON, M. GRANT. **Ceramic materials: science and engineering**. 2. ed. New York, NY: Springer, 2013.
- 42 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering, second edition**. 2. ed. [s.l.] CRC Press, 2003.
- 43 GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: Marcel Dekker, 2003.
- 44 RAHAMAN, M. N. **Sintering of ceramics**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- 45 FANG, Z. Z. **Sintering of Advanced Materials**. Philadelphia, USA: Woodhead Publishing, 2010.
- 46 JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M. N.; HSUEH, C. H. Transient stresses in bimodal during sintering compacts. **Acta Metallurgica**, v. 34, n. 7, p. 1467–1471, 1986.
- 47 LUX, F. Review Models proposed to explain the electrical conductivity of mixtures made of conductive and insulating materials. **Journal of Materials Science**, v. 28, p. 285–301, 1993.
- 48 BONDT, S. D. E. et al. Electrical conductivity of composites: a percolation approach. **Journal of Materials Science**, v. 27, p. 1983–1988, 1992.

- 49 OLEVSKY, E. A.; DUDINA, D. V. **Field-Assisted Sintering: Science and Applications**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2018.
- 50 OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering : A review of fundamentals , advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, 2010.
- 51 MATLI, P. R.; MOHAMED, A.; MOHAMED, A. Microwave Fast Sintering of Double Perovskite Ceramic Materials. Em: MOHAMED, A. M. A. M. AND R. R. R. E.-A. (Ed.). . Rijeka: IntechOpen, 2015. p. Ch. 1.
- 52 MUNIR, Z. A.; ANSEMI-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 of Materials Science**, v. 41, n. 3, p. 763–777, 2006.
- 53 KHANDAN, A. et al. Influence of Spark Plasma Sintering and Baghdadite Powder on Mechanical Properties of Hydroxyapatite. **Procedia Materials Science**, v. 11, p. 183–189, 2015.
- 54 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, ago. 2009.
- 55 JHA, S. K.; RAJ, R. The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania. **Journal American Ceramic Society**, v. 97 (2), p. 527–534, 2014.
- 56 MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 915–923, 2014.
- 57 SHOMRAT, N. et al. Flash sintering of potassium-niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015.
- 58 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, n. 15, p. 2827–2837, 2011.
- 59 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.
- 60 **Web of Science. Levantamento do número de publicações sobre o tema flash sintering.** Disponível em: <<https://www.webofscience.com/wos/woscc/basic-search>>. Acesso em: 10 abr. 2022.
- 61 RAJ, R. Joule heating during flash-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2293–2301, 2012.
- 62 GERMAN, R. M. **Particulate Composites: Fundamentals and Applications**. 1. ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2016.
- 63 BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289–299, 2015.
- 64 GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis : a text for biologists, materials scientists, and geologists**. 2. ed. New York: Springer US, 1992.

65 MARINO, L. F. B.; BOSCHI, A. O. A Expansão Térmica de Materiais Cerâmicos Parte I: Introdução, Aplicações e Composição da Massa. **Cerâmica Industrial**, v. 3, p. 17–21, 1998.

66 POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld Refinement of Crystal Structures Using Powder X-Ray Diffraction Data. **Modern Powder Diffraction**, v. 20, p. 277–308, 1989.

67 LIU, B.; FENG, X.; ZHANG, S. M. The effective Young's modulus of composites beyond the Voigt estimation due to the Poisson effect. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 13, p. 2198–2204, out. 2009.

68 EDREES, H. J.; SMITHT, A. C.; HENDRY, A. A Rule-of-mixtures Model for Sintering of Particle-reinforced Ceramic-matrix Composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 97, p. 275–278, 1998.

69 LUO, Y. Improved Voigt and Reuss Formulas with the Poisson Effect. **Materials**, v. 15, n. 16, p. 5656–5670, 1 ago. 2022.

70 EDREES, H. J.; HENDRY, A. Shrinkage and densification of particulate reinforced ceramic matrix composites. **British Ceramic Transactions**, v. 98, p. 6–11, 2013.

71 RAHIMIAN, M. et al. The effect of particle size, sintering temperature and sintering time on the properties of Al-Al₂O₃ composites, made by powder metallurgy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, n. 14, p. 5387–5393, 2009.

72 TARÌ, G.; FERREIRA, J. M. F.; FONSECA, A. T. Influence of particle size and particle size distribution on drying-shrinkage behaviour of alumina slip cast bodies. **Ceramics International**, v. 25, n. 6, p. 577–580, 1999.

73 PHILLIPS, R. et al. Influence of temperature and point defects on the X-ray diffraction pattern of graphite. **Carbon Trends**, v. 5, p. 1001–1012, 2021.

74 HU, C. X.; LIU, P.; LIU, Y. High temperature X-ray diffraction studies of the sample heating units. **Procedia Engineering**, v. 24, p. 404–411, 2011.

75 PENG, P. et al. Influence of the electric field on flash-sintered (Zr + Ta) co-doped TiO₂ colossal permittivity ceramics. **Ceramics International**, v. 48, n. 5, p. 6016–6023, 2022.

76 AN, G. et al. Rapid preparation of Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics by reactive flash sintering of Bi₂O₃-NaCO₃-TiO₂ mixed powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 42, n. 4, p. 1407–1413, 2022.

77 PEKO, J. M. et al. Electrical properties of zirconia – alumina composites. v. 156, p. 59–69, 2003.

78 XUE, Q. A percolation model of metal-insulator composites. **Physica B: Condensed Matter**, v. 325, n. August 2002, p. 195–198, 2003.

79 M'PEKO, J. C. Flash sintering in well-dispersed insulator-ionic conductor composites: The case of diphasic alumina-zirconia (Al₂O₃-3YSZ) system. **Scripta Materialia**, v. 175, p. 38–42, 2020.

80 OJAIMI, C. L. et al. Microstructural analysis of ZrO₂/Al₂O₃ composite: Flash and conventional sintering. **Ceramics International**, v. 46, n. 2, p. 2473–2480, 2020.

81 YAO, S. et al. Ultrafast preparation of Al₂O₃-ZrO₂ multiphase ceramics with eutectic morphology via flash sintering. **Ceramics International**, v. 47, n. 22, p. 31555–31560, 2021.

82 NAIK, K. S.; SGLAVO, V. M.; RAJ, R. Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2435–2442, 2014.

83 BICHAUD, E. et al. Flash sintering incubation in Al₂O₃ / TZP composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2587–2592, 2015.

84 MCLACHLAN, D. S.; BLASZKIEWICZ, M.; NEWNHAM, R. E. Electrical Resistivity of Composites. **Journal American Ceramic Society**, v. 73, p. 2187–2203, 1990.

85 **The Physics of Amorphous Solids The Percolation Model 4.1 INTRODUCTION**. . [s.l: s.n.].

86 KIRKPATRICK, S. Percolation and Conduction. **REVIEWS OF MODERN PHYSICS**, v. 45, 1973.

87 CLERC, J. P. et al. The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models. **Advances in Physics**, v. 39, n. 3, p. 191–309, 1 jan. 1990.

88 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. 92–97, 2 abr. 2016.

89 YOUNGS, I. J. A geometric percolation model for non-spherical excluded volumes. **Journal of Physics D: Applied**, v. 36, p. 738–747, 2003.

90 YI, J. Y.; CHOI, G. M. Percolation Behavior of Conductor-Insulator Composites with Varying Aspect Ratio of Conductive Fiber. **Journal of Electroceramics**, v. 3, n. 4, p. 361–369, 1999.

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

92 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, 1 out. 2016.

93 MALLIARIS, A.; TURNER, D. T. Influence of particle size on the electrical resistivity of compacted mixtures of polymeric and metallic powders. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 2, p. 614–618, 1971.

94 KUSY, R. P. Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 12, p. 5301–5305, 1977.

95 ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation. **Journal of Materials Research**, v. 15, p. 437–448, 2000.

96 TRANG, T. N. Q. et al. In Situ Spatial Charge Separation of an Ir@TiO₂ Multiphase Photosystem toward Highly Efficient Photocatalytic Performance of Hydrogen Production. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 31, p. 16961–16974, 2020.

97 BAKARDJIEVA, S. et al. Photoactivity of anatase-rutile TiO₂ nanocrystalline mixtures obtained by heat treatment of homogeneously precipitated anatase. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 58, n. 3–4, p. 193–202, 2005.

98 KIM, D. W.; KIM, T. G.; HONG, K. S. Origin of a shrinkage anomaly in anatase. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 6, p. 1692–1694, 1998.

99 ZHANG, Y.; NIE, J.; LUO, J. Effects of phase and doping on flash sintering of TiO₂. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, p. 296–300, 2016.

100 DUVARCI, Ö. Ç.; ÇİFTÇIOĞLU, M. Preparation and characterization of nanocrystalline titania powders by sonochemical synthesis. **Powder Technology**, v. 228, p. 231–240, 2012.

101 GUEDES-SILVA, C. C. et al. Formation of Aluminum Titanate with Small Additions of MgO and SiO₂. **Materials Research**, v. 19, n. 2, p. 384–388, 2016.

102 SHAN, Q. et al. The influence of sintering temperature on the mechanical evolution of Al₂TiO₅ flexible ceramics based on the acoustic emission. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 898, p. 163004, 2022.

103 POMEROY, M. J. **Thermal analysis techniques for technical ceramics and glasses**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2021. v. 1–3

104 VIOLINI, M. A. et al. A dynamic analysis of the aluminum titanate (Al₂TiO₅) reaction-sintering from alumina and titania, properties and effect of alumina particle size. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 143, n. 1, p. 95–101, 2021.

105 BUSCAGLIA, V. et al. Reaction sintering of aluminium titanate: I-Effect of MgO addition. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 13, n. 5, p. 411–417, 1994.