

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

EVERLIN CAROLINA FERREIRA DA SILVA

**Sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico *versus* sinterização
convencional de TiO₂ bifásico**

São Carlos
2023

EVERLIN CAROLINA FERREIRA DA SILVA

Sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico *versus* sinterização convencional de TiO₂ bifásico

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 Doutora em Ciências.

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

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

São Carlos
2023

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).

F586s Ferreira da Silva, Everlin Carolina
Sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico versus sinterização convencional de TiO₂ bifásico / Everlin Carolina Ferreira da Silva; orientador Jean Claude M'Peko. São Carlos, 2023.

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, 2023.

1. Titânia. 2. Transformação de fases. 3. Sinterização convencional. 4. Sinterização assistida por campo elétrico (flash sintering). I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada e Bacharela **EVERLIN CAROLINA FERREIRA DA SILVA**.

Título da tese: "Sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico versus convencional de TiO₂ bifásico".

Data da defesa: 18/10/2023.

Comissão Julgadora

Resultado

Prof. Dr. Jean Claude MPeko
(Orientador)

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

APROVADA

Prof. Dr. João Gustavo Pereira da Silva

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Dr. Marcos Antonio Couto dos Santos

(Universidade Federal de Sergipe/UFS)

APROVADA

Prof. Dr. Luis Fernando da Silva

(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADA

Prof. Dr. Eduardo Antonelli

(Universidade Federal de São Paulo/UNIFESP)

APROVADA

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais:
Prof. Assoc. **Rafael Salomão**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

*À minha mãe, pelo seu amor incondicional,
exemplo em minha vida, que sempre me ensinou a
lutar pelos meus sonhos e objetivos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus e todos os orixás, que me guiaram nesta jornada, sempre me protegendo e me dando força, coragem e persistência. Obrigada pela oportunidade de concretizar um sonho.

À minha família, mãe, pai e irmão, que foram minha base e sustentação desde a minha graduação, que sempre estiveram presentes em todas as etapas importantes da minha vida. Em especial à minha mãe, a maior responsável pela minha formação acadêmica e pessoal. Sem eles eu nunca teria condições de ter desenvolvido este trabalho.

Ao meu orientador, Professor Peko, muito obrigada por ter me dado esta oportunidade e acreditado em mim até nos momentos que nem eu acreditava. Vou levar para a vida todo o conhecimento adquirido. Agradeço pela orientação valiosa, pela compreensão e paciência, que, com certeza, me fizeram ter um crescimento pessoal e profissional incomparável. Obrigada por não desistir de mim!

A todos os técnicos do Grupo NaCA (Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas): Cássio, Geraldo, Inês e Luís, por terem de alguma forma contribuído com o desenvolvimento desta pesquisa. Neste sentido, agradecimento especial ao Engenheiro Luís.

Ao meu amigo e Dr. Raimundo Nonato. Não existem palavras para expressar o meu total agradecimento. Deus não poderia ter me dado melhor presente quando cheguei na USP. Obrigada por todo o companheirismo e pela amizade que espero levar para o resto da minha vida.

Aos meus queridos amigos, gratidão!

Ao IFSC/USP, em geral, e ao Grupo NaCA, em particular, pelo Parque de Equipamentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

A todos, meu muito obrigada!

RESUMO

SILVA, Everlin Carolina Ferreira da. Sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico *versus* sinterização convencional de TiO₂ bifásico. 2023. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2023.

A sinterização ultrarrápida de materiais assistida por campo elétrico é uma técnica recente de processamento através da qual corpos cerâmicos são produzidos com densificação quase instantânea (sinterização *flash*) em temperaturas (de forno) sensivelmente menores do que observado na sinterização convencional. Neste trabalho, um pó comercial nanométrico de dióxido de titânio (TiO₂) bifásico, composto de seus polimorfos anatase e rutilo, foi estudado em termos de sinterização sob campo elétrico *versus* sinterização convencional. A dinâmica da sinterização desse material foi analisada aplicando técnicas que incluíram a difração de raios X (DRX), a calorimetria diferencial de varredura (DSC), a dilatométrica (DIL) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), além do acompanhamento das características elétricas (corrente e potência dissipada) durante o processamento. No caso da sinterização convencional, os dados obtidos durante e após o tratamento térmico dos pós cerâmicos indicaram a incidência de uma transformação de fase anatase → rutilo, ocorrendo na faixa de temperaturas $700 \lesssim T$ (°C) $\lesssim 900$, paralelamente à retração do sistema que atinge sua total densificação em temperaturas $T \geq 1000$ °C. Em relação à sinterização assistida por campo elétrico, os resultados mostraram se tratar efetivamente de um processo ultrarrápido, ocorrendo em temperaturas cujos valores decrescem com o aumento do campo elétrico. Duas tendências foram notadas nesse processo: (i) em baixos campos, $150 \leq E$ (V/cm) ≤ 200 , a transformação de fase anatase → rutilo antecede a ocorrência do evento *flash*, enquanto (ii) em altos campos, $E \geq 300$ V/cm, essa transformação é promovida pelo próprio evento *flash* (espécie de síntese *flash*), conjuntamente com a rápida densificação do material (espécie de sinterização reativa *flash*). Assim, conclui-se, se partindo de um pó de anatase, da não necessidade de calcinação ou pré-sinterização de tal pó, caso o objetivo final seja produzir eletrocerâmicas densas de rutilo, a solução sendo então o uso de campos elétricos durante o processamento. Em relação às microestruturas, observou-se, com o aumento do campo elétrico aplicado, uma tendência de diminuição do tamanho médio dos grãos nos corpos cerâmicos assim preparados, resultado correlacionado com a diminuição da temperatura de *flash* causada pelo campo. Por fim, a densidade de corrente máxima e o tempo de patamar considerados durante o *flash* influenciam diretamente o grau final de densificação, assim como o tamanho médio dos grãos. Muitos dos resultados aqui apresentados são inéditos para a sinterização *flash* de um sistema composto de dois polimorfos do mesmo material.

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

ABSTRACT

SILVA, Everlin Carolina Ferreira da. Electric field-assisted flash sintering versus conventional sintering of biphasic TiO₂. 2023. Thesis (Doctorate in Materials Science and Engineering) – School of Engineering of São Carlos (EESC), University of São Paulo (USP), São Carlos, 2023.

Electric field-assisted flash sintering of materials is a novel processing technique which allows producing ceramic bodies through instantaneous-like densification at (furnace) temperatures significantly lower than observed in conventional sintering. In this work, a commercial nanometric powder of biphasic titanium dioxide (TiO₂), composed of the anatase and rutile polymorphs, was studied in terms of sintering under electric field action versus conventional sintering. The dynamics of material sintering was analyzed through applying techniques that included X-ray diffraction (DRX), differential scanning calorimetry (DSC), dilatometry (DIL) and scanning electron microscopy (SEM), in addition to monitoring the characteristics (current and dissipated power) during processing. In the case of conventional sintering, the data obtained during and after heat treatment of the ceramic powders indicated the incidence of anatase → rutile phase transformation in the $700 \lesssim T \text{ (}^\circ\text{C)} \lesssim 900$ temperature range, in parallel with shrinkage of the system which reaches its full densification at temperatures $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Regarding the electric field-assisted sintering, the results showed to be really dealing with an ultrafast process, occurring at temperatures whose values decrease with the increase of the electric field. Two trends were noted in this process: (i) at low fields, $150 \leq E \text{ (V/cm)} \leq 200$, the anatase → rutile phase transformation precedes the occurrence of the flash event, while (ii) at high fields, $E \geq 300 \text{ V/cm}$, this transformation is promoted by the flash event itself (kind of flash synthesis), together with the rapid densification of the material (kind of reactive flash sintering). Accordingly, it is concluded, in case of starting from an anatase powder, that there is in principle no need for calcining or pre-sintering such a powder if the final goal is to produce dense rutile electroceramics, the solution being then the use of electric fields during processing. Regarding the microstructures, a tendency of a decrease in average grain size in the prepared ceramic bodies was noted to apply with increasing the electric field applied, a result that is indeed linked to the observed field-induced decrease in flash temperature. Finally, the maximum current density and the annealing time considered during flash directly influence the final degree of material densification, as well as the average grain size. Many of the results presented here are unprecedented for flash sintering of a system composed of two polymorphs of the same material.

Keywords: Titania. Phase transformation. Conventional sintering. Electric field assisted flash sintering.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estruturas cristalinas do TiO ₂ : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita.....	28
Figura 2 - Diagrama com as etapas envolvidas na transformação de fase de nanopartículas de anatase sob taxa de aquecimento baixa [A] e taxa de aquecimento mais alta [B].....	32
Figura 3 - Esquemática do processo de sinterização envolvendo os processos de crescimento de grãos e densificação.....	34
Figura 4 - Fluxo de massa da região de maior convexidade para a de maior concavidade.....	35
Figura 5 - Dinâmica de sinterização entre duas partículas: (a) estágio inicial com as partículas em contato tangencial, (b) formação de pescoço e contorno de grão no estágio inicial, (c) quase no final do estágio inicial com crescimento do pescoço, e (d) estágio final com a coalescência das partículas.	37
Figura 6 - Mecanismos envolvidos no transporte de massa durante o processo de sinterização.	38
Figura 7 - Representação esquemática do: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento por micro-ondas.	41
Figura 8 - (a) Esquema do aparato experimental para a sinterização por plasma e (b) os eventos de descarga de plasma (elétrica) e aquecimento por efeito Joule.	42
Figura 9 - (a) cerâmica densa de 3YSZ, na qual foi aplicada eletrodos de platina; (b) linhas de campo esperadas quando uma tensão for aplicada aos eletrodos; e (c) influência do campo elétrico no crescimento dos grãos da cerâmica.	44
Figura 10 - Densidade relativa da cerâmica em função da temperatura em um experimento com taxa de aquecimento constante.....	45
Figura 11 - Curva de retração linear versus temperatura para 3YSZ sinterizada via flash sintering. Experimentos realizados a uma taxa de aquecimento do forno de 10 °C/min.....	46
Figura 12 - Evolução do número de publicações sobre o tema flash sintering entre 2010 e julho de 2023.....	48

Figura 13 - Preparação das amostras: (a) Pó TiO ₂ -P25, (b) pastilhador uniaxial, (c) amostras prensadas uniaxialmente e isostaticamente e (d) amostras após curagem da tinta platina.	50
Figura 14 - Foto do aparato experimental para a realização da sinterização assistida por campo elétrico.	51
Figura 15 - Esquema ilustrativo do aparato experimental para a realização da sinterização assistida por campo elétrico.	52
Figura 16 - Difratoograma de raios X do pó comercial TiO ₂ -P25, segundo medidas realizadas em temperatura ambiente (~ 23 °C). Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).	61
Figura 17 - Difratoograma de raios X do pó comercial TiO ₂ -P25 conjuntamente com os resultados gráficos do refinamento Rietveld.	62
Figura 18 - Micrografia MEV do pó comercial TiO ₂ -P25, com o histograma de distribuição de tamanho de partículas inserido.	63
Figura 19 - Curvas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) do pó comercial TiO ₂ -P25.	65
Figura 20 - Difratoogramas de raios X do pó comercial TiO ₂ -P25 após tratamento térmico em 600 °C, 830 °C e 1000 °C por 1 min. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (~23 °C). Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).	67
Figura 21 - Difratoogramas de raios X in situ do pó comercial TiO ₂ -P25 para as temperaturas de 650 °C, 850 °C e 1050 °C. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).	69
Figura 22 - Curva de retração (DIL = dL/Lo) do pó comercial TiO ₂ -P25 e sua derivada (ou seja, d(dL/Lo)/dT), conforme medidas realizadas em temperaturas de até 1225 °C. Ψ : região de superposição dos eventos (α) e (β) identificados no gráfico (vide texto para maiores detalhes).	71
Figura 23 - Micrografia MEV de amostras cerâmicas de TiO ₂ -P25 após sinterização convencional realizada em 1100 °C com patamares de (a) 2 minutos e (b) 2 horas.	74
Figura 24 - (a) Densidade de corrente (J) e variação do campo elétrico (E)	

com a temperatura durante um experimento de sinterização sob campo elétrico de 500 V/cm. (b) Gráfico do tipo Arrhenius para a densidade de potência dissipada (P) no material durante o experimento.	77
Figura 25 - Densidade da corrente (J) e variação do campo elétrico (E) com a temperatura durante os experimentos de sinterização sob campo elétrico de (a) 150, (b) 200, (c) 300 e (d) 400 V/cm.	79
Figura 26 - Magnificação, na região de transição entre o regime transiente (não-linear) II e o quase-estacionário III, dos dados de densidade da corrente (J) e variação do campo elétrico (E) com a temperatura nos experimentos de sinterização realizados sob campo elétrico de 150 e 500 V/cm, com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$. Dois comportamentos são verificados: flash e híbrido (pseudo-flash).....	82
Figura 27 - Gráfico relativo às derivadas da densidade de corrente (J) e variações do campo elétrico (E) com o aumento da temperatura nos experimentos de sinterização realizados sob campos elétricos de 150 e 500 V/cm, com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$. Trata-se das derivadas dos dados normalizados e apresentados na Figura 26, e cujos valores finais podem, em consequência, ser redimensionados multiplicando por J_{max} , no caso da corrente como grandeza física, e por E aplicado, no caso do campo como grandeza física.....	85
Figura 28 – Valores da intensidade de campo elétrico final, E_f (escala à esquerda), e de temperatura de flash, T_{flash} (escala à direita), em dependência do campo elétrico aplicado, E . O parâmetro Δi refere-se a $\Delta T_{flash} \Delta E$, cujas unidades (abreviadas como unid. no gráfico) são $^{\circ}\text{C/Vcm}^{-1}$	87
Figura 29 - Gráfico do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de potência dissipada (P) com a temperatura nos experimentos de sinterização sob campo elétrico (E) realizados, em que $E = 150 \text{ V/cm}$ a 500 V/cm.....	89
Figura 30 - Dependência da densidade da corrente (J) com o campo elétrico (E) aplicado, conforme dados tomados em várias temperaturas durante os experimentos de sinterização. Para comparação direta (vide texto), a temperatura de flash (T_{flash}) finalmente observada para cada	

campo elétrico está indicada. RIF: região de incubação do flash (vide texto).....	91
Figura 31 - Gráfico log-log da dependência da densidade da corrente (J) com o campo elétrico (E) aplicado, segundo dados tomados em várias temperaturas durante os experimentos de sinterização. RIF: região de incubação do flash (vide texto).	92
Figura 32 - Dados recuperados da Figura 25 (a) para a densidade de corrente (J) versus temperatura durante a sinterização sob campo elétrico $E = 150$ V/cm. Vide texto para entender (i) a indicação dos pontos (1), (2) e (3), que envolve a realização de análises estruturais, e (ii) o gráfico insertado, que envolve a comparação entre a curva original e curva reprocessada.	96
Figura 33 - Difratomogramas de raios X do material após interrupção dos experimentos nos pontos (1): 600 °C, (2): 860 °C e (3): 1026 °C durante sinterização sob campo elétrico $E = 150$ V/cm, segundo indicado na Figura 32. Vide texto para maiores detalhes.	97
Figura 34 - Dados recuperados da Figura 24 (a) para a densidade de corrente (J) versus temperatura durante a sinterização sob campo elétrico $E = 500$ V/cm. Vide texto para entender a indicação dos pontos (1A), (4), (5), (6), (7) e (8) que envolvem a realização de análises estruturais.	99
Figura 35 - (a) Difratomogramas de raios X do material após interrupção dos experimentos nos pontos (1A): 600 °C, (4) : 712 °C e 50 mA/mm ² , (5): 712 °C e 40 mA/mm ² , (6): 712 °C e 20 mA/mm ² , (7): 712 °C e 5,0 mA/mm ² , e (8): 712 °C e 2,5 mA/mm ² , durante sinterização sob campo elétrico $E = 500$ V/cm, segundo indicado na Figura 34. (b) Ampliação do gráfico, na região $2\theta = 23-35^\circ$, em que as flechas indicam (ou parecem indicar) traços residuais de anatase no início do evento flash (vide texto para maiores detalhes).	100
Figura 36 - Dependência da temperatura de flash com o campo elétrico aplicado durante a sintrização do TiO ₂ -P25 sob campo elétrico. A região (hachurada) de incidência do pico elétrico, atribuído à transformação de fase anatase (A) → rutilo (R), está mostrada, assim como dados extraídos da Ref. [12] para o caso de flash de TiO ₂ monofásico (rutilo).....	103

Figura 37 - Micrografias MEV de eletrocerâmicas de TiO ₂ -P25 produzidas via sinterização flash assistida por campo elétrico e tomadas sobre superfícies fraturadas. As condições de flash foram (a) $E = 200$ V/cm e (b) $E = 500$ V/cm, com $J_{max} = 50$ mA/mm ² e tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos em ambos dos casos.....	106
Figura 38 - Dependência do tamanho médio dos grãos (TMG) com o campo elétrico aplicado na sinterização do pó de TiO ₂ -P25, com $J_{max} = 50$ mA/mm ² e tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos. O gráfico inserido exibe a correlação existente entre TMG e temperatura de flash.	107
Figura 39 - Micrografias MEV de eletrocerâmicas de TiO ₂ -P25 produzidas via sinterização sob campo elétrico de $E = 500$ V/cm e densidades máximas de corrente de (a) $J_{max} = 40$ mA/mm ² e (b) $J_{max} = 5$ mA/mm ² , para um tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos.	109
Figura 40 - Dependência da densidade do material (em porcentagem da densidade teórica, DT, do rutilo) com a densidade de corrente máxima (J_{max}) em eletrocerâmicas de TiO ₂ sinterizadas sob campo elétrico $E = 500$ V/cm. Os resultados são mostrados tanto para a um tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos, quando nos experimentos interrompidos imediatamente após se estabelecer o regime flash: $t_{flash} = 0$	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros experimentais dos polimorfos do TiO ₂	29
Tabela 2 – Caminhos possíveis para o transporte de massa na sinterização de materiais.	39
Tabela 3 – Pó utilizado no processamento cerâmico.....	49
Tabela 4 – Fatores de qualidade do refinamento Rietveld e frações volumétricas das fases presentes no pó comercial TiO ₂ -P25.	62
Tabela 5 – Valores estimados (dentro de um erro da ordem de 3%) das frações volumétricas de anatase e rutilo do pó comercial TiO ₂ -P25 após tratamento térmico em 600 °C, 830 °C e 1000 °C por 1 min.	68
Tabela 6 - Valores estimados (dentro de um erro da ordem de 3%) das frações volumétricas de anatase e rutilo do pó comercial TiO ₂ -P25 após DRX in situ em 650 °C, 850 °C e 1050 °C.	70
Tabela 7 - Valores de campo elétrico aplicado (E), temperatura de flash (<i>T_{fornoflash}</i>) observada e densidade do material após o flash (ρ , em porcentagem da densidade teórica, DT=4,24 g/cm ³ , do rutilo, dentro de um erro da ordem de 2%). E_f refere-se ao campo elétrico final observado durante o flash (após J_{max} ter sido atingida, levando a fonte para o modo de controle de corrente).....	80
Tabela 8 - Um resumo da evolução de fases (estados inicial, intermediário e final) observada durante a sinterização assistida por campo elétrico do pó de TiO ₂ -P25, e tamanho médio de grãos (TMG) final nos experimentos realizados com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash} = 120 \text{ s}$. A = anatase, R = rutilo e a abreviação n/a é usada para dizer que o estágio intermediário não se aplica.....	103
Tabela 9 - Valores de densidade (ρ , em porcentagem da densidade teórica, DT=4,24 g/cm ³ , do rutilo, dentro de um erro da ordem de 2%) estimados nas eletrocerâmicas sinterizadas com campo $E = 500 \text{ V/cm}$, para diferentes densidades de corrente (J_{max}), e de temperatura aproximada das amostras estimada pela teoria da radiação do corpo negro (BBR). Lembrar estar-se falando de evento flash observado em $T_{flash} = 705 \text{ °C}$ (valor médio).	111
Tabela 10 - Valores temperatura de flash (<i>T_{flash}</i>) e temperatura da	

amostra (*TBBR*), estimada a partir do modelo de radiação do corpo negro (em inglês: black body radiation), durante a sinterização flash de TiO_2 -P25 (bifásico: anatase + rutilo) neste estudo e de TiO_2 (monofásico: rutilo) na Ref. [12], para experimentos realizados sob igual campo elétrico (E) aplicado e densidades de corrente máxima pré-estabelecida (J_{max}) comparáveis (basicamente iguais).....113

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 Materiais eletrocerâmicos e aplicações diversas.....	25
2.1.1 Dióxido de titânio (TiO ₂).....	26
2.2 Sinterização de Materiais.....	33
2.2.1 Método convencional: etapas de sinterização e mecanismos	33
2.2.2 Métodos não convencionais: sinterização assistida por campo elétrico (<i>flash sintering</i>).....	39
3 MÉTODO EXPERIMENTAL	49
3.1 Processamento do material objeto de estudo	49
3.2 Caracterizações: tamanho original de partículas, difração de raios X e densidade final dos materiais	53
3.2.1 Difração de raios X (DRX)	53
3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG).....	55
3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	56
3.2.4 Dilatometria (DIL).....	56
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).....	57
3.2.6 Densidade final dos materiais sinterizados	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
4.1 Características iniciais e processamento convencional do pó de TiO ₂ -P25	60
4.2 Processamento assistido por campo elétrico do pó de TiO ₂ -P25	76
4.2.1 Sinterização ultrarrápida (<i>flash</i>): características e influência da intensidade do campo elétrico	76

4.2.2 Desenvolvimento de fases e características microestruturais: influência do campo elétrico e da densidade de corrente	94
5 CONCLUSÕES.....	115
6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	117
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

Materiais na forma de eletrocerâmicas são usados em diversas aplicações que incluem capacitores, termistores, varistores, sensores de temperatura, entre outros.¹ Assim, por exemplo, materiais ferroelétricos, como é o caso do titanato de bário (BaTiO_3), exibem altos valores de permissividade dielétrica, fazendo deles materiais ideais para uso como dielétrico em capacitores de pequenas dimensões, com aplicação na microeletrônica. Já o BaTiO_3 dopado com terras raras (La^{3+} , por exemplo) encontra aplicações na indústria como excelente sensor do tipo termistor com coeficiente de temperatura positivo.¹ Outro exemplo que pode ser citado é aquele do óxido de zinco (ZnO), material semicondutor que, quando dopado com óxidos metálicos, como o Bi_2O_3 , apresenta um comportamento altamente não linear entre tensão e corrente elétrica, que é a base dos materiais varistores comerciais para proteção contra sobretensão em circuitos elétricos.² A zircônia (ZrO_2) é outro exemplo de material muito utilizado na forma de eletrocerâmica devido à alta condutividade elétrica que exhibe quando dopado e estabilizado com cátions de menor valência, como a ítria (Y_2O_3), encontrando, assim, uso como eletrólito sólido em células de combustível (SOFCs, do inglês *solid oxide fuel cell*).³

Por fim, outro exemplo de material muito utilizado na forma de eletrocerâmica é o dióxido de titânio ou titânia (TiO_2), objeto de estudo desta tese. Esse material é um semicondutor encontrado em diferentes polimorfos, a exemplo da anatase, rutilo e brookita, sendo os dois primeiros os de maior interesse tecnológico. Por suas propriedades intrínsecas, que incluem sua capacidade de refletir o espectro da radiação solar na região do visível, sua banda proibida larga e sua fotoestabilidade, o TiO_2 é um material que encontra diversas aplicações, como pigmento de cor branca em tintas, na fotocatalise, células fotovoltaicas, etc.⁴ Em termos de desenvolvimento de fases, no caso de se ter a anatase como ponto de partida, ela (a anatase) experimenta, próximo de 600 °C, a transformação para a fase rutilo, considerado como o polimorfo realmente estável do TiO_2 . Essa transformação de fase, abreviada como TAR (transformação anatase → rutilo), não é instantânea, senão que reconstrutiva,

que requer o reposicionamento dos átomos de Ti e uma mudança no arranjo dos átomos de oxigênio. A TAR pode ser afetada pela presença de vacâncias, impurezas ou dopantes presentes na estrutura, entre outros fatores.^{5, 6}

A preparação destes materiais envolve várias etapas, começando com a síntese da fase final do material desejado (em temperaturas relativamente baixas), conformação na forma geométrica desejada e sinterização em temperaturas relativamente altas para se obter um material rígido e altamente denso. Em termos de consumo de energia, existe uma clara tendência na literatura de se buscar métodos que permitam diminuir essas altas temperaturas de sinterização durante o processamento cerâmico, implicando em um melhor controle das microestruturas, uma vez que existe uma relação direta entre a estrutura final do material obtido e suas propriedades físicas.^{7, 8}

Paralelamente a esses e outros estudos, recentemente, em 2010, foi introduzida na literatura uma nova técnica de processamento: a sinterização de materiais assistida por campo elétrico, também chamada de *flash sintering* (pertencente ao grupo *FAST*). Esta técnica consiste na aplicação de um campo elétrico durante o tratamento térmico do material sendo sinterizado. A observação é que a aplicação do campo elétrico melhora a cinética dos processos de difusão e densificação do material, tudo acontecendo, finalmente, em temperaturas de forno bem abaixo das temperaturas observadas no processamento cerâmico convencional (sem a aplicação do campo elétrico). O aumento súbito da corrente que flui através da amostra, ocorrendo de forma não linear, juntamente com o encolhimento rápido, que leva o material à densificação acelerada, são duas impressões digitais do desenvolvimento do *flash* durante a sinterização na presença do campo.⁹ Este novo método de processamento vem sendo utilizado com êxito na sinterização de materiais diversos, incluindo isolantes, condutores iônicos e eletrônicos, tais como: ZrO_2 ,¹⁰ $BaTiO_3$,¹¹ TiO_2 ,¹² $BaCeO_3$,¹³ compósitos de $ZrO_2-Al_2O_3$,¹⁴ etc.

Apesar do número crescente de trabalhos produzidos neste tópico relativo ao processamento de materiais eletrocerâmicos, existiam, quando do planejamento deste estudo, ainda poucos trabalhos explorando a sinterização *flash* em sistemas multifásicos. Em pesquisas recentes, por exemplo, a ignição e o desenvolvimento da sinterização *flash* em misturas de alumina-zircônia

mostraram ser, curiosamente, dependentes da extensão da zircônia condutora de íons dentro da matriz de alumina, isolante por excelência, sendo que, após a sinterização *flash*, o material manteve sua natureza bifásica.¹⁵ Reações de fases podem também ocorrer durante a sinterização de materiais, o que é conhecido como sinterização reativa,¹ seu homólogo sendo a sinterização reativa ultrarrápida (em inglês: *reactive flash sintering*) sob campo elétrico.^{16, 17} Em outras palavras, a dinâmica da sinterização *flash* em sistemas multifásicos pode variar dependendo da natureza, inerte ou não, química e mecanicamente falando, das fases envolvidas.

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

- Estudar a dinâmica da sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*) versus sinterização convencional da titânia (TiO₂) partindo de um pó bifásico (composto de anatase mais rutilo).

Tendo em vista essa finalidade declarada, os **objetivos específicos** aqui perseguidos são:

- Estudar a influência da natureza bifásica do pó precursor na dinâmica da sinterização convencional versus *flash* do material;
- Estudar a influência da intensidade do campo elétrico e da densidade de corrente elétrica na dinâmica da sinterização *flash* do material; e
- Estudar a influência da intensidade do campo elétrico e da densidade de corrente elétrica no desenvolvimento de fases durante e (micro)estruturas finais após a sinterização *flash* do material.

Os resultados obtidos neste trabalho serão discutidos à luz das tendências observadas na literatura em matéria de sinterização *flash*, com uma atenção particular, em termos de comparação, aos resultados que têm sido observados em TiO₂ tanto monofásico (anatase ou rutilo) quanto dopado.^{12,18} De maneira geral, a meta final aqui pretendida é contribuir na compreensão da

fenomenologia por trás do evento *flash* durante a sinterização de materiais sob a ação de campos elétricos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão brevemente apresentadas algumas características importantes sobre eletrocerâmicas e suas aplicações, bem como os principais aspectos do material destaque desta tese, dióxido de titânio, e às técnicas de sinterização, com ênfase na sinterização ultrarrápida de materiais (*flash sintering*).

2.1 Materiais eletrocerâmicos e aplicações diversas

O desenvolvimento de cerâmicas para a utilização na indústria eletroeletrônica, tem despertado interesse nas pesquisas tecnológicas para a produção destes materiais através de métodos simples e eficazes, com diminuição do custo e do tamanho final dos grãos, gerando corpos rígidos e altamente densos, ideais na aplicação de dispositivos na área da microeletrônica que já é uma tendência tecnológica mundial.

Como assinalado na Introdução, os materiais eletrocerâmicos são comumente usados em dispositivos eletrônicos como capacitores, termistores, varistores e sensores de oxigênio e temperaturas.¹ As propriedades físicas e químicas destes materiais dependem de vários parâmetros microestruturais, incluindo tamanho de grãos e porosidade remanescente.

Como exemplo, podemos citar o titanato de bário (BaTiO_3), que envolve uma mistura de BaO e TiO_2 , sendo um dos materiais mais estudados pela comunidade científica devido a sua estrutura simples.¹⁹ Foi o primeiro material ferroelétrico com estrutura simples do tipo perovskita na forma policristalina a ter suas propriedades, tanto físicas quanto químicas, estudadas.²⁰ Dentre suas propriedades, as que mais se destacam são sua alta permissividade dielétrica em temperatura ambiente, baixas perdas dielétricas, temperatura de Curie (T_C) relativamente alta (~ 120 °C), além de ser um material piezoelétrico e piroelétrico,²¹ apresentando uma grande quantidade de aplicações principalmente na área de eletrocerâmicas, como termistores,²² memórias

dinâmicas de acesso randômico (DRAM),²³ transdutores piezoelétricos,^{24, 25} transdutores piroelétricos^{26, 27} e capacitores multicamadas.^{28, 29}

Outro exemplo de eletrocerâmico é o óxido de zinco (ZnO), um óxido metálico polimórfico que nas últimas décadas foi muito estudado por apresentar um potencial de aplicação em múltiplas áreas. A sua mistura com óxidos catiônicos exibe características de corrente-tensão altamente não lineares, para a aplicação em materiais varistores, como o TiO₂.^{30, 31} Por proporcionar a formação de um filme branco na pele, a formulação com nanopartículas de ZnO e TiO₂ é usado na aplicação de filtros inorgânicos, por representar um aumento da área superficial das partículas, viabilizando uma absorção mais eficaz da radiação.^{32, 33} Em outros estudos, ambos também são empregados como materiais fotocatalíticos por apresentarem baixa toxicidade, baixo custo, alta reatividade e usados à temperatura ambiente, existindo relatos na literatura da síntese de nanocompósitos semicondutores para testes fotocatalíticos e fotocatalise heterogênea.^{34, 35, 36}

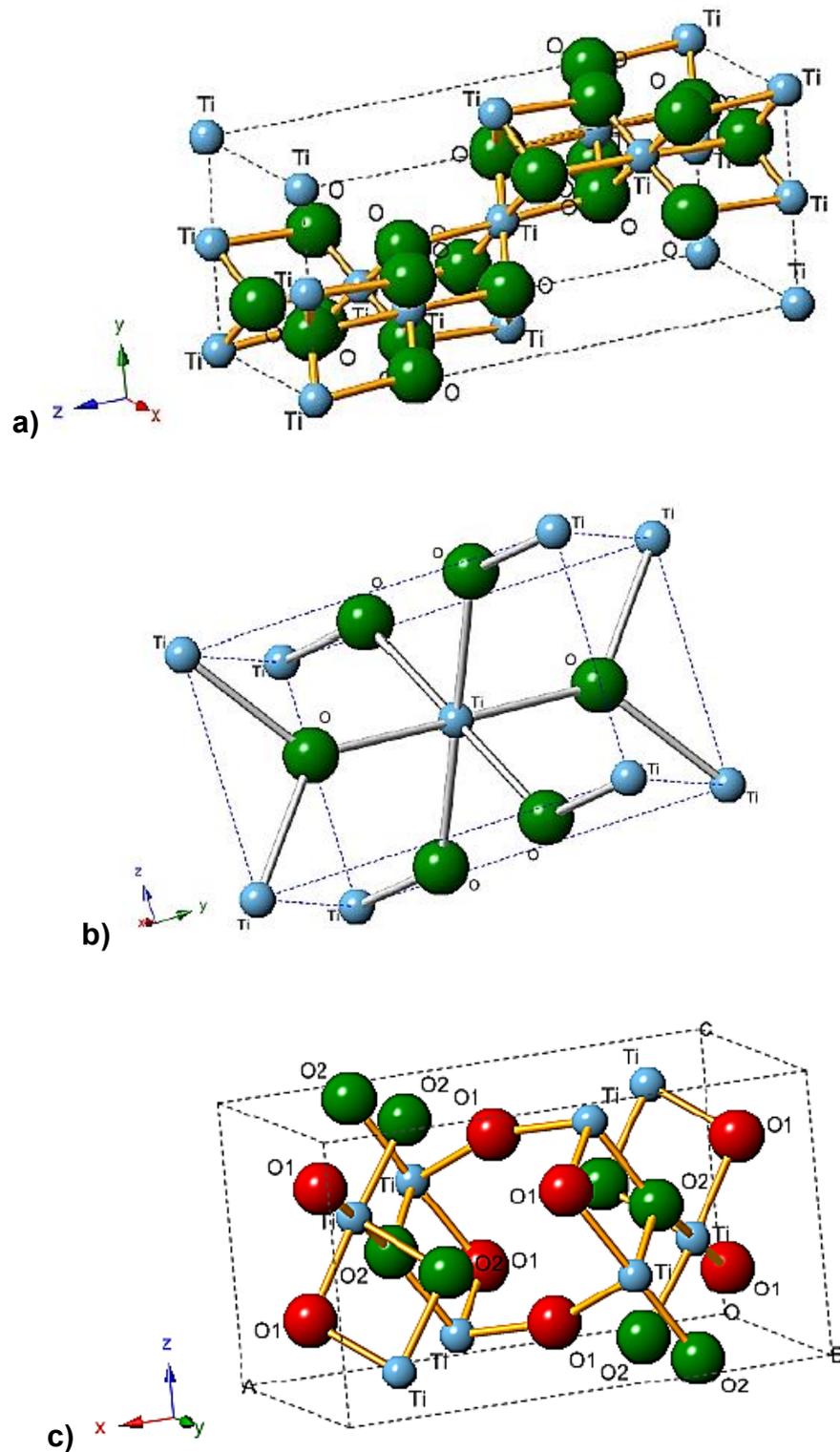
Dentre outros possíveis materiais que podem ser mencionados, a seguir será apresentado uma breve descrição do dióxido de titânio, material de estudo desta tese, sobre o qual já existem relatos na literatura sobre processamento assistido por campo elétrico.

2.1.1 Dióxido de titânio (TiO₂)

O dióxido de titânio, também chamado de titânia (TiO₂), é um material semicondutor que tem recebido muita atenção na comunidade científica por ser versátil e muito atrativo em virtude de suas características físico-químicas, como não ser solúvel em água, suas propriedades morfológicas e estruturais, baixa toxicidade, mostrar uma estabilidade química, além de ter baixo custo,^{37, 38} apresentando múltiplas aplicações tecnológicas como pigmento para tinta de cor branca, células solares, fotocatalise, baterias recarregáveis e sensores.^{4, 39, 40, 41, 42}

O TiO₂ cristaliza na natureza sob diferentes formas (polimorfos), sendo as três mais conhecidas: anatase (A), rutilo (R) e brookita (B). Suas estruturas são

representadas na Figura 1. Anatase e rutilo são isômeros de cadeia, apresentando estrutura tetragonal, enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica. Na rutilo a célula unitária contém duas moléculas de TiO_2 , enquanto a anatase contém quatro. A fase anatase e rutilo mostram uma coordenação formada por um átomo de titânio (Ti) coordenado por seis átomos de oxigênio (O), levando, portanto, a uma estrutura octaédrica, TiO_6 . Os dois se diferenciam pelo grau de distorção interna e ordenação dos octaedros, sendo mais distorcida na fase anatase que na rutilo. Na anatase cada octaedro compartilha quatro arestas e quatro vértices, enquanto na rutilo, cada octaedro compartilha dois pares de oxigênio nas arestas e oito átomos de oxigênio nos vértices. Ambos exibem duas ligações entre Ti-O nos vértices do octaedro ligeiramente mais longas. Assim, a estrutura da anatase é mais alongada e tem maior volume que a célula unitária da rutilo, sendo a fase rutilo mais compacta e densa. A fase brookita é a mais rara na natureza, dificilmente produzida na forma pura. É a fase menos pesquisada devido à complexidade da sua síntese e obtenção na forma pura.^{4, 6, 43}

Figura 1- Estruturas cristalinas do TiO_2 : (a) anatase, (b) rutilo e (c) brookita.Fonte: FERREIRA.⁴⁴

Algumas propriedades em relação à densidade e cristalinidade podem ser vistas na Tabela 1, observando, principalmente, os parâmetros de rede, que levam a diferentes empacotamentos e densidades das estruturas.

Tabela 1 – Parâmetros experimentais dos polimorfos do TiO₂.

Fase	Estrutura Cristalina	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Densidade (g/cm³)
Anatase	Tetragonal	3,7842	3,7842	9,5146	3,83
Rutilo	Tetragonal	4,5937	4,5937	2,9581	4,24
Brookita	Ortorrômbica	9,16	5,43	5,13	3,17

Fonte: Adaptada de RAHIMI.⁴³

Entre os polimorfos do dióxido de titânio, a fase rutilo é mais estável termodinamicamente, comparado com as demais fases que são metaestáveis. Enquanto a fase rutilo é estável em temperatura e pressão ambientes e em tamanhos macroscópicos, a fase anatase é mais estável em tamanhos nanoscópicos. Estudos apontam que esta estabilidade termodinâmica depende da energia da superfície se alterar com o tamanho das partículas. Em partículas com tamanho inferior a 14 nm a fase anatase é mais estável que a fase rutilo.^{37, 45} Em outro estudo concluiu-se que a anatase é mais estável termodinamicamente em tamanhos menores que 11 nm, entre 11 e 35 nm a brookita é a mais estável, e para tamanhos de partículas superiores a 35 nm a rutilo é a mais estável.⁴³

A fase anatase, por exibir um efeito fotoativo maior do que a fase rutilo, é a fase mais utilizada na fotodegradação de compostos orgânicos. Isso se deve a sua maior área superficial e complexa microestrutura cristalina que tem mais defeitos, o que contribui na separação de cargas impedindo a recombinação do par elétron-buraco, diferentemente da fase rutilo, em que os buracos estão mais próximos da superfície, facilitando a recombinação do par elétron-buraco, conseqüentemente diminuindo sua atividade fotocatalítica.⁴⁶ Outra particularidade da anatase é sua maior taxa de formação de radicais hidroxilas (OH⁻) em relação as outras fases, sendo considerada mais efetiva.⁴⁷ Essa

característica permite ao TiO_2 ser um potencial fotocatalisador na degradação de compostos orgânicos em água.^{48, 49}

Ambas as fases são capazes de absorver radiação na região do ultravioleta, porém o rutilo consegue absorver comprimentos de onda mais próximos à luz visível e do infravermelho. Isso se deve ao seu elevado índice de refração e capacidade de espalhar aproximadamente 95% da radiação solar. Assim, por suas efetivas propriedades de espalhamento de luz, é amplamente utilizado como pigmento reflexivo em revestimentos. Os revestimentos reflexivos do TiO_2 encontram aplicações em filtros ópticos, cosméticos, plásticos, tintas industriais, entre outros.^{50, 51, 52, 53}

As fases anatase e brookita podem ser convertidas irreversivelmente em rutilo quando tratadas em elevadas temperaturas, podendo a fase anatase em 400 °C primeiro se transformar parcialmente em brookita e totalmente em rutilo, ou em maiores temperaturas (> 500 °C) tanto anatase quanto brookita se transformarem diretamente em rutilo, dependendo do método de síntese empregado, reagentes e tamanho das partículas formadas.³⁷

A cinética de transformação da fase de anatase em rutilo, conhecida como TAR (no inglês, *ART*), é relatada como um processo de nucleação e crescimento,⁵ sendo uma transformação não instantânea. Por ser uma transformação também dependente do tempo, ela é reconstrutiva, sendo que o arranjo dos átomos pode ser alterado, via a quebra de todas as ligações e formação de novas ligações, diferentemente da transformação deslocativa em que as ligações originais são simplesmente distorcidas, alterando os ângulos e o comprimento das ligações, sendo assim uma transformação reversível. O processo de transformação de fase de anatase em rutilo depende de outros fatores, como tamanho de partícula, atmosfera, taxa de aquecimento, técnicas de medição, entre outros, que influenciam nas condições de temperatura e do tempo.⁶

Estudos de difração de raios X (DRX) e análise térmica diferencial (DTA) mostram que, para partículas pequenas, o início da transição de fase acontece em torno de 600 °C. Na técnica de DTA, como a transformação se inicia lentamente nesta temperatura, o pico exotérmico é observado mais tarde,

quando a taxa de transformação é maior. Posteriormente, a taxa diminui juntamente com o calor latente conforme a anatase se transforma em rutilo.⁶

Alguns estudos têm relatado que um fator importante na transformação da fase anatase em rutilo é a presença e quantidade de vacâncias de oxigênio, sendo que a fase rutilo é geralmente descrita com a fórmula TiO_{2-x} . Esta estequiometria requer, a princípio, a presença de íons (de menor valência em relação ao Ti^{4+}) na rede do dióxido de titânio, impurezas não intencionais e/ou dopantes adicionados intencionalmente. Quando substituindo o Ti^{4+} , a presença desses íons levaria a um aumento das vacâncias de oxigênio, resultando em um aumento na taxa de transformação da fase anatase em rutilo. Em outras palavras, mesmo quando a fase anatase pode adotar a estequiometria TiO_{2-x} (o que é possível), existe uma tendência de acelerar a transformação em rutilo devido à facilidade do rearranjo de íons.⁶

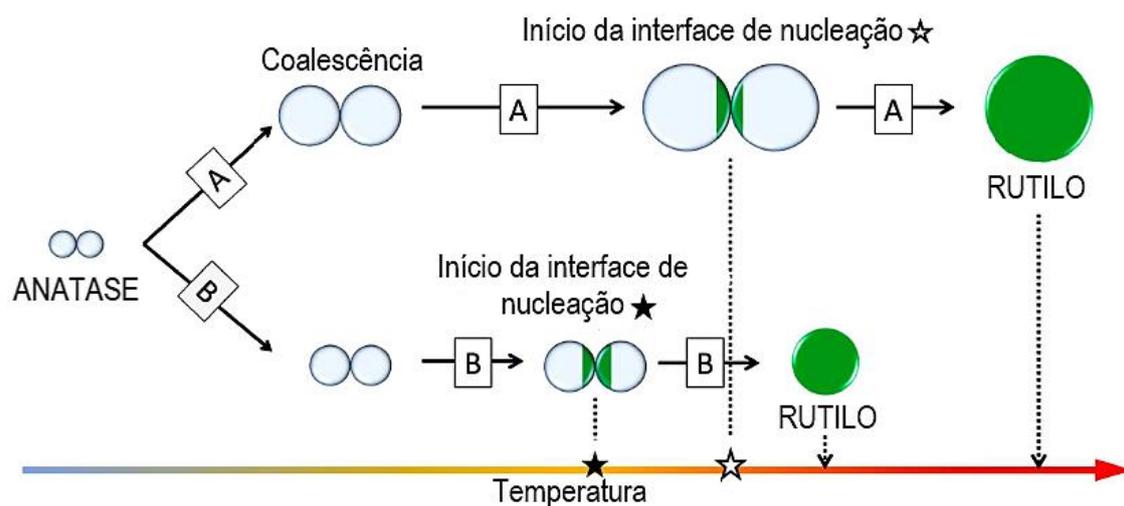
Até aqui, foram mostrados os aspectos (estruturais) gerais do dióxido de titânio. Porém, faz-se necessário apresentar também algumas características do pó comercial, o aeroóxido TiO_2 -P25, denotado como P25, material utilizado para os estudos dessa tese.

O P25 é um material comercial amplamente utilizado, sendo uma mistura de pós nanoscópicos das fases anatase e rutilo, mais uma pequena quantidade de material amorfo, sendo a fase anatase presente em maior quantidade, com variáveis proporções dependendo do lote. Este pó, sintetizado por pirólise em chama, é muito utilizado como fotocatalisador referencial, devido a várias propriedades notáveis.^{52, 54} A presença de nanopartículas, significando alta área superficial, melhora seu potencial químico, alterando a energia de ativação para a transformação de fase.

Como dito anteriormente, a transformação de fase de anatase para rutilo é relatada como um mecanismo de nucleação e crescimento, a nucleação se originando a partir da superfície (das partículas). Em um estudo com o pó P25 submetido a diferentes taxas de aquecimento,⁵⁴ constatou-se que esta transição depende de forças motrizes que diminuem com o aumento das partículas de anatase e sua área de superfície. Um modelo cinético da taxa de aquecimento para a transformação encontra na Figura 2. Visto que os contornos partícula-partícula da anatase são os sítios de nucleação para a transição de fase, a taxa

de transformação está relacionada com a “concentração” das partículas de anatase. Assim, caso o objetivo seja suprimir a coalescência das partículas de anatase adjacentes (etapa intermediária), de forma a estabilizar a fase rutilo em temperaturas relativamente baixas, é necessário fornecer energia térmica suficiente ao sistema em um pequeno intervalo de tempo (equivalente a falar de alta taxa de aquecimento). Neste estudo também foi confirmado o mecanismo de nucleação e crescimento, pressionando o pó de partida em um disco (modelo desta tese), aumentando o ponto de contato entre as partículas de anatase, o que melhorou significativamente a transformação completa de anatase em rutilo.⁵⁴

Figura 2 - Diagrama com as etapas envolvidas na transformação de fase de nanopartículas de anatase sob taxa de aquecimento baixa [A] e taxa de aquecimento mais alta [B].



Fonte: Adaptada de GALIZIA.⁵⁴

Em verdade, na transformação de fase anatase para rutilo, pode-se falar da formação de uma estrutura de heterojunção entre as fases anatase e rutilo (interface entre duas camadas ou regiões – dentro de uma mesma partícula). Nesse sentido, usando dados de difração de raios X (DRX) e de microscopia eletrônica de transmissão (MET), Jiang e colaboradores concluíram sobre a existência de 15% de estrutura de heterojunção, acompanhando as fases individuais, no $\text{TiO}_2\text{-P25}$.⁵⁵

2.2 Sinterização de Materiais

2.2.1 Método convencional: etapas de sinterização e mecanismos

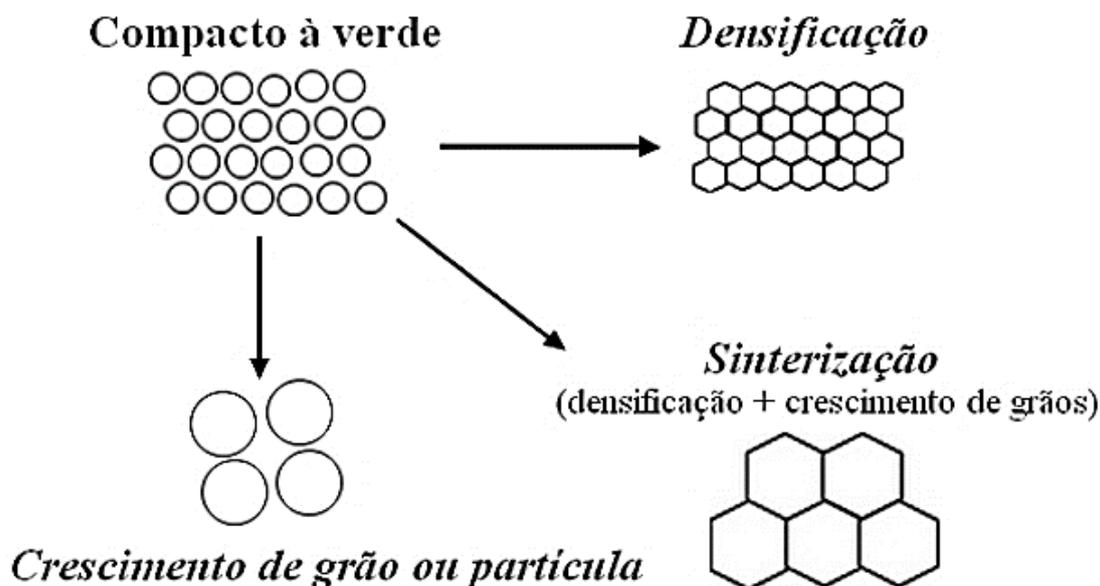
O processo de sinterização é muito utilizado na indústria para produzir materiais com características macro e microestruturais predeterminadas, sendo uma das etapas mais relevantes da produção de materiais cerâmicos e, historicamente, o principal método de processamento destes materiais.⁸ No processo de sinterização, um pó prensado (cerâmica verde) é submetido a tratamento térmico, se transformando em um corpo cerâmico de alta resistência mecânica com densidade controlável dependendo das aplicações.^{56, 57} A sinterização é comumente realizada em altas temperaturas (abaixo do ponto de fusão), levando a mudanças no tamanho e no formato dos poros. A importância da sinterização tem aumentado como tecnologia no processamento de materiais.^{51, 58}

Em geral, é esperado a produção de um material com propriedades específicas, sendo necessário entender como as variáveis do processamento de cerâmicas (temperatura, tamanho de partícula, pressão aplicada e o empacotamento das partículas) influenciam na microestrutura final do material.⁵⁹ A presença de poros, segundas fases e tamanho de grão têm uma grande influência nas propriedades físicas. A porosidade, em particular, prejudica propriedades importantes como resistência mecânica, dureza e condutividades térmica e elétrica.⁶⁰

Quanto maior a densidade de superfície (menor tamanho de partícula), e, em se tratando de interfaces sólido-poro, maior será a energia livre superficial do sistema. Na literatura, os estudos sobre sinterização foram fundamentados sob a condição da redução da energia livre superficial juntamente com o fluxo atômico, isto é, pode ser obtido pela redução da área superficial total e das interfaces do compactado pelo aumento médio dos grãos ou partículas (crescimento de grão ou partícula), assim como substituindo as interfaces do sólido-poro pela interface sólido-sólido que são de menor energia (densificação). A sinterização é resultado da combinação de crescimento de grãos e densificação, sendo que estes dois processos competem entre si, já que ambos

levam a redução da energia livre superficial.^{57, 58, 61} A Figura 3 esquematiza esses processos citados.

Figura 3 - Esquemática do processo de sinterização envolvendo os processos de crescimento de grãos e densificação.



Fonte: Adaptada de KANG.⁵⁸

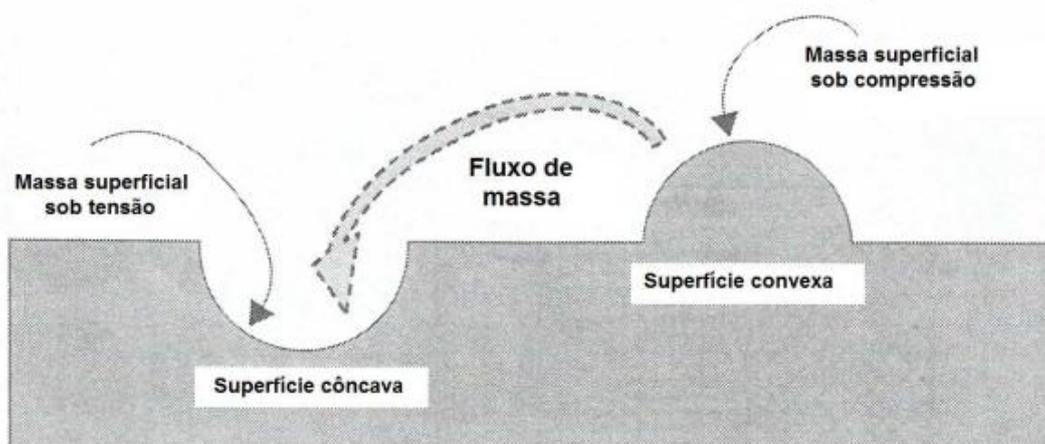
Como mencionado antes, a porosidade tem um grande efeito nas propriedades físicas da cerâmica sinterizada. Porém, estudar apenas o volume da porosidade não é o bastante para compreender a sinterização e as propriedades finais do material.⁶⁰ Algumas características adicionais seguem abaixo:

1. A conectividade dos poros: existem dois tipos de porosidade, a saber (i) a aberta, em que os poros se comunicam com o exterior do material, sendo que, teoricamente, podem ser preenchidos por um fluido que imerge no material; e (ii) a fechada, na qual os poros ficam isolados dentro do material.
2. O tamanho dos poros: poros pequenos são muito mais difíceis de eliminar.

3. A forma dos poros: os poros podem ter diferentes formatos. Os poros abertos são normalmente finos, alongados e de formato irregular, enquanto os poros fechados mostram formato regular.
4. A distribuição da porosidade: a porosidade nem sempre é uniforme em toda a espessura da camada.⁶⁰

Durante a sinterização o transporte de massa ocorre das regiões de maior curvatura para as de menor curvatura, ou seja, o fluxo de massa ocorre das superfícies convexas para as superfícies côncavas,⁶² de modo a remover as concavidades e convexidades, tornando as superfícies planas. A Figura 4 esquematiza este processo.

Figura 4 - Fluxo de massa da região de maior convexidade para a de maior concavidade.



Fonte: Adaptada de GERMAN.⁶²

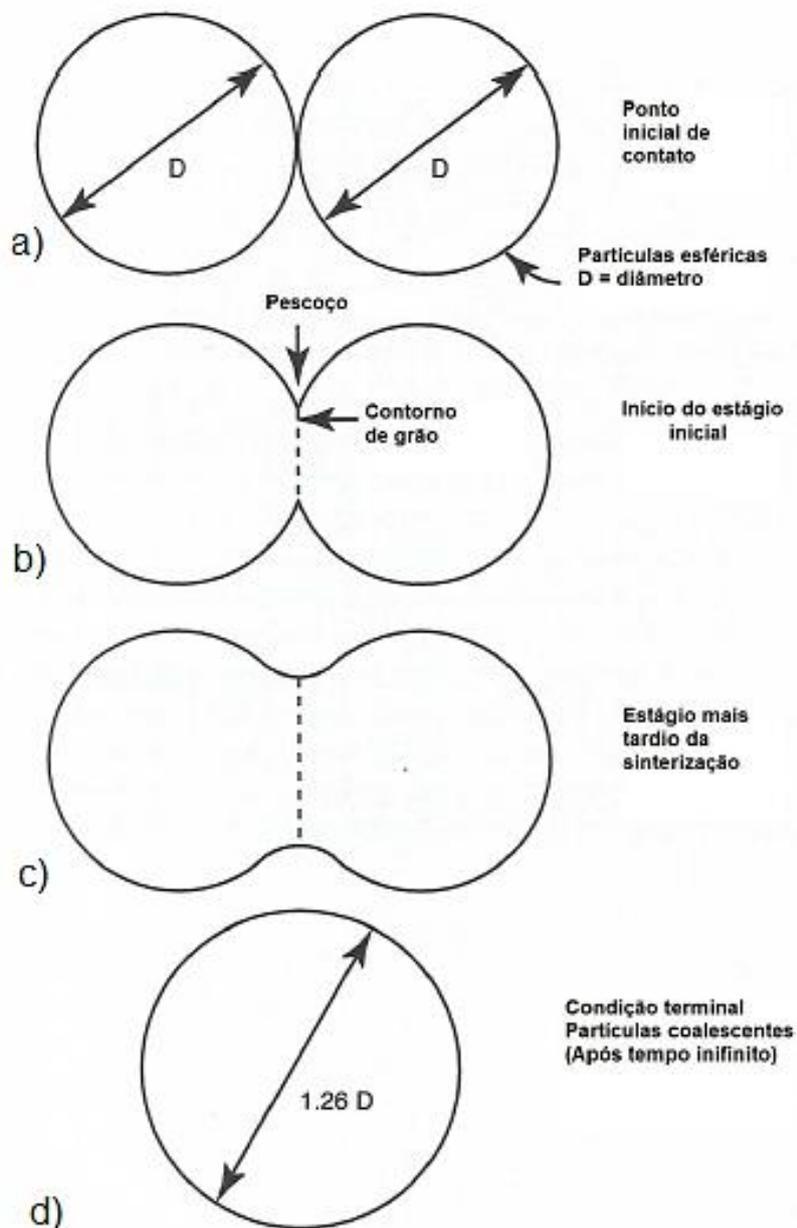
Embora a literatura demonstre que poucos são os poros, de fato, esféricos, as superfícies curvas sofrem pressão e sua tendência ao colapso é tão maior quanto menor for o seu raio de curvatura. Superfícies planas, que possuem raios de curvatura próximos do infinito, estarão livres de tensões, enquanto poros menores estarão submetidos a tensões compressivas maiores do que aquelas associadas a poros grandes. Quanto maior o poro, mais difícil a sua remoção ao final da sinterização.⁶²

O fluxo de material para preencher os poros pode ocorrer por diferentes métodos, desde a difusão (por vários processos diferentes) até o fluxo viscoso.⁵⁶

A sinterização conhecida como sinterização por fase líquida ocorre quando existe a formação de uma fase líquida devido à fusão de um dos componentes durante o processo, sendo o transporte de matéria realizado pelo líquido, que otimiza as taxas de densificação, já que a presença do líquido reduz a fricção entre as partículas, introduzindo forças capilares que levam a um rápido rearranjo das partículas sólidas.⁵⁷ Quando realizada na ausência de fase líquida, é chamada de sinterização via fase sólida, e ocorre através do transporte difusional de massa.

No processo de sinterização em estado sólido, analisa-se o efeito do calor sobre duas ou mais partículas em contato, pela formação de um pescoço, que leva a formação de uma interface com consequente diminuição da área superficial total. É comum na literatura que o processo de sinterização por fase sólida seja dividido em três estágios, como mostrado na Figura 5: (1) no primeiro estágio ocorre a formação do contorno de grão, seguida pela ativação dos mecanismos de transporte de massa que promove a formação e crescimento de pescoços, porém com pouca densificação. Como consequência, ocorre a diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas; (2) o estágio intermediário é caracterizado pela densificação do corpo cerâmico de 65 para cerca de 90% da densidade teórica (eliminação da porosidade aberta); (3) no estágio final ocorre o crescimento do tamanho de grão e a eliminação gradual dos poros residuais com pequena densificação. Uma característica importante deste estágio é o aumento das mobilidades de contorno de poros e grãos, que precisam ser controlados para que a densidade teórica seja alcançada.^{8, 56, 57}

Figura 5 - Dinâmica de sinterização entre duas partículas: (a) estágio inicial com as partículas em contato tangencial, (b) formação de pescoço e contorno de grão no estágio inicial, (c) quase no final do estágio inicial com crescimento do pescoço, e (d) estágio final com a coalescência das partículas.

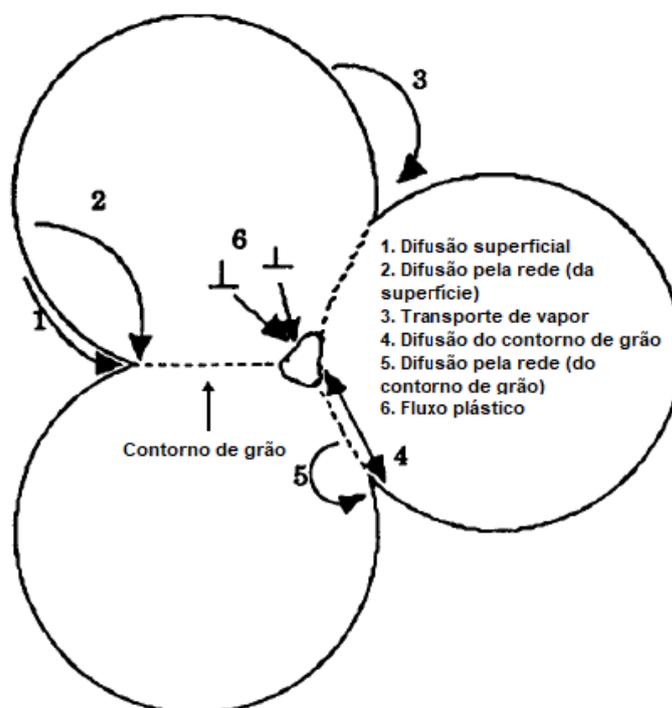


Fonte: Adaptada de CARTER.⁸

Vale frisar que o processo de sinterização quase sempre resulta da combinação da densificação e crescimento de grãos, que levam a diminuição da energia livre superficial. Assim sendo, é importante também falar dos mecanismos de transporte de massa.

Os mecanismos envolvidos no transporte de massa, para que ocorra a diminuição da área superficial e redução do excesso de energia livre superficial durante o processo de sinterização no estado sólido, englobam fenômenos como difusão volumétrica, difusão através dos contornos de grãos, entre outros. Em nível atômico, a força motriz da sinterização atua por meio das diferenças de curvaturas que existem nas superfícies das partículas, enquanto as diferenças nas concentrações de defeitos nestas superfícies proporcionam o transporte de massa. Existem basicamente seis mecanismos usados para estabelecer a cinética da sinterização, mostrados na Figura 6. Os mecanismos de 1 a 3 transportam a matéria da superfície para o pescoço, levando ao seu crescimento, mas sem densificação, enquanto, que, nos mecanismos de 3 a 6 a matéria é transportada dos contornos de grão e do interior dos grãos para os pescoços, unindo os centros das partículas, tendo como consequência a densificação e o crescimento dos pescoços.⁵⁷ A Tabela 2 faz um resumo sobre os mecanismos de transporte de massa.

Figura 6 - Mecanismos envolvidos no transporte de massa durante o processo de sinterização.



Fonte: Adaptada de RING.⁵⁶

Tabela 2 – Caminhos possíveis para o transporte de massa na sinterização de materiais.

Mecanismo	Caminho de transporte	Origem	Destino	Resultado
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
2	Difusão pela rede (da superfície)	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço	Crescimento de grão
4	Difusão do contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Densificação
5	Difusão pela rede do contorno de grão	Contorno de grão	Pescoço	Densificação
6	Fluxo plástico	Discordâncias	Pescoço	Densificação

Fonte: Adaptada de RING.⁵⁶

2.2.2 Métodos não convencionais: sinterização assistida por campo elétrico (*flash sintering*)

O processamento cerâmico convencional envolve longos tratamentos térmicos, exigindo altas temperaturas para atingir um alto nível de densificação do material cerâmico, com um crescimento de grão significativo. Para aprimorar o processo de sinterização, vários métodos não convencionais de processamento foram desenvolvidos para atender aos requisitos de materiais com novas propriedades e/ou funcionalidades, onde se produz corpos cerâmicos densos em temperaturas menores quando comparadas ao método convencional. Isso inclui técnicas como prensagem isostática a quente, sinterização em duas etapas, micro-ondas, sinterização por plasma e o *flash sintering*.⁶³

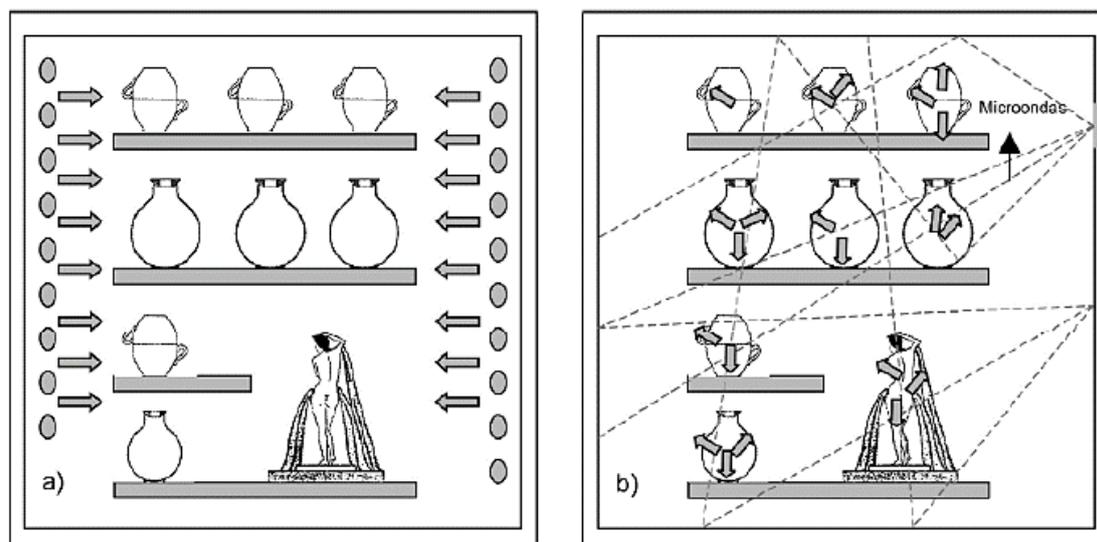
No processo conhecido por prensagem isostática a quente (HIP – do inglês: *Hot Isostatic Pressing*), a sinterização é promovida usando simultaneamente temperatura e pressão. Isto é, a amostra em forma de pó, colocada dentro de uma matriz selada (deformável e resistente à altas temperaturas), é aquecida dentro de um vaso de pressão, conseguida através do bombeamento de argônio, que faz com que as amostras sofram pressão de todos os lados levando a uma maior densificação e menor tamanho médio de grãos. A temperatura viabiliza o aumento do transporte de material, enquanto a pressão, intensifica ainda mais este transporte através da deformação plástica e deslizamento das partículas.⁶⁴ Este processo resulta, normalmente, em peças cerâmicas com densidades iguais ou superiores a 98% da densidade teórica.⁶⁵ Após a sinterização, agentes químicos são utilizados para atacar a matriz e poder, assim, retirar a amostra. A desvantagem dessa técnica é a manipulação, limitações nos formatos, baixas taxas de produtividade, longo tempo de ciclo e preço das matrizes.^{64, 66}

A sinterização em duas etapas (TSS – do inglês: *Two Step Sintering*), proposta em 2000 por Chen e Wang,⁶⁷ tem como objetivo a obtenção de cerâmicas densas e com tamanho de grãos reduzidos. A técnica consiste, primeiramente, em levar a amostra a uma alta temperatura T_1 por um tempo muito pequeno ou nulo, atingindo uma densidade intermediária, e em seguida é resfriada rapidamente até uma temperatura específica T_2 , na qual é mantida até que a densidade total seja atingida. Um estudo sobre este tipo de sinterização, em $\text{TiO}_2\text{-P25}$, apresentou uma amostra que foi aquecida até 800 °C (T_1) a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, mantida nesta temperatura por uma hora, e posteriormente, resfriada para 700 °C (T_2) a uma taxa de 50 °C/min, mantida nesta temperatura por 25 h. Como resultado obtiveram tamanhos de grão de 250 nm e densidade relativa de 98%.⁶⁸ A otimização da técnica é obter uma densidade relativa em torno de 75-85% na primeira etapa da sinterização. Este processo limita o crescimento de grãos que ocorre no estágio final da sinterização.⁶⁷

Entre as técnicas não convencionais de sinterização podemos citar a sinterização por micro-ondas (MS – do inglês: *Microwave Sintering*), que tem sido investigada em razão dos benefícios como custos e redução da temperatura

de sinterização, com maiores taxas de densificação e microestrutura similar aos dos materiais cerâmicos sinterizados convencionalmente.⁶⁹ Às micro-ondas, que são ondas eletromagnéticas, corresponde a faixa de frequência no espectro que vai de 0,3 a 300 GHz, correspondendo a um intervalo de comprimento de onda de 1 m a 1 mm. Devido a essas características, a energia por micro-ondas é transformada em calor diretamente de dentro do material para fora, através de oscilações moleculares e atômicas com o campo eletromagnético, possibilitando, assim, um aquecimento interno e volumétrico, com formação de gradientes de temperatura e fluxos de calor invertidos, diferentemente da sinterização convencional, em que, inicialmente, o aquecimento é superficial, seguido de processos de convecção e condução, transferindo calor para o interior do corpo cerâmico.⁷⁰ Este processo é ilustrado na Figura 7. Apesar das consideráveis características desta técnica na sinterização de materiais, algumas desvantagens podem ser citadas, como pequena absorção de micro-ondas em muitas cerâmicas em baixas temperaturas, tornando o aquecimento inicial muito difícil, e instabilidades térmicas que podem levar ao superaquecimento da amostra.⁷⁰

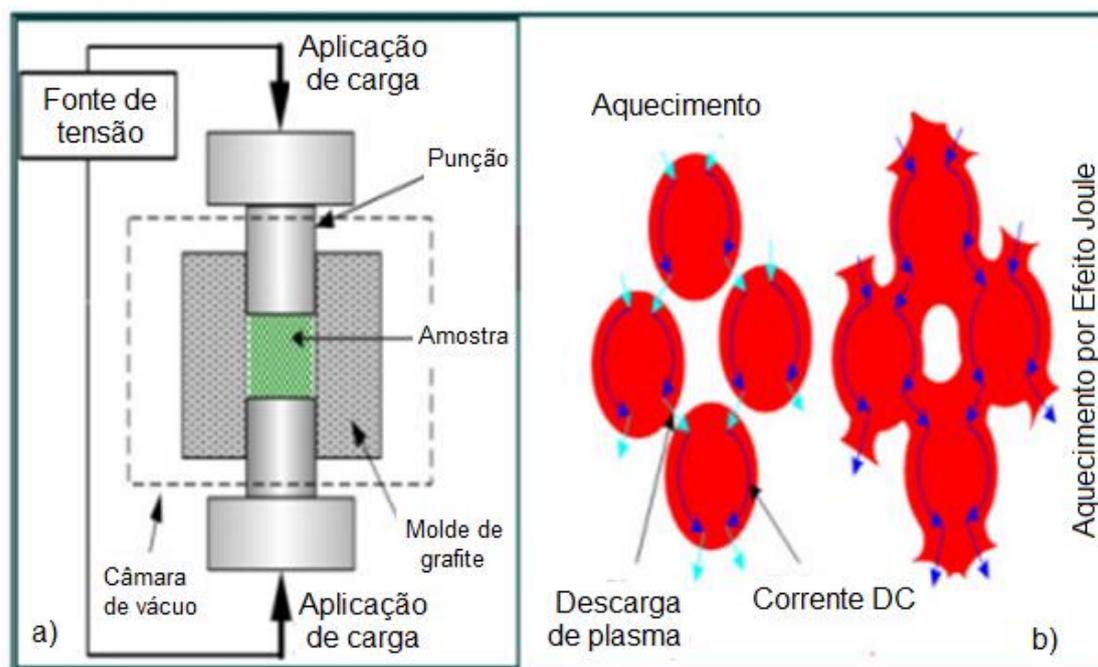
Figura 7 - Representação esquemática do: (a) aquecimento convencional e (b) aquecimento por micro-ondas.



Fonte: MENEZES.⁷⁰

A sinterização por plasma (SPS – do inglês: *Spark Plasma Sintering*) é um método com muitos benefícios em relação a técnica convencional, como maior rapidez e controle do processo, baixo crescimento dos grãos e alta densidade relativa do material produzido, utilizando baixas temperaturas e tempos menores de sinterização.^{71, 72} O processamento envolve a sinterização de pós sob influência simultânea de corrente e pressão. Os pós são colocados em um molde, tipicamente de grafite, e o aquecimento por efeito Joule é efetuado, passando de forma contínua (repetida) uma alta corrente pulsada através do molde e da amostra, enquanto é aplicada uma pressão uniaxial no pó, implicando uma taxa de aquecimento mais alta.⁷³ Em virtude das descargas elétricas, as superfícies das partículas são ativadas, gerando um auto aquecimento entre as partículas, ocorrendo transferência de calor e de massa rapidamente.⁷² A Figura 8 mostra este processo e o aparato experimental para a sinterização por plasma. O fator limitante desta técnica é o tamanho da seção transversal, que está relacionada à carga total a ser aplicada na prensagem e à corrente máxima que atravessa o material.^{73, 74}

Figura 8 - (a) Esquema do aparato experimental para a sinterização por plasma e (b) os eventos de descarga de plasma (elétrica) e aquecimento por efeito Joule.

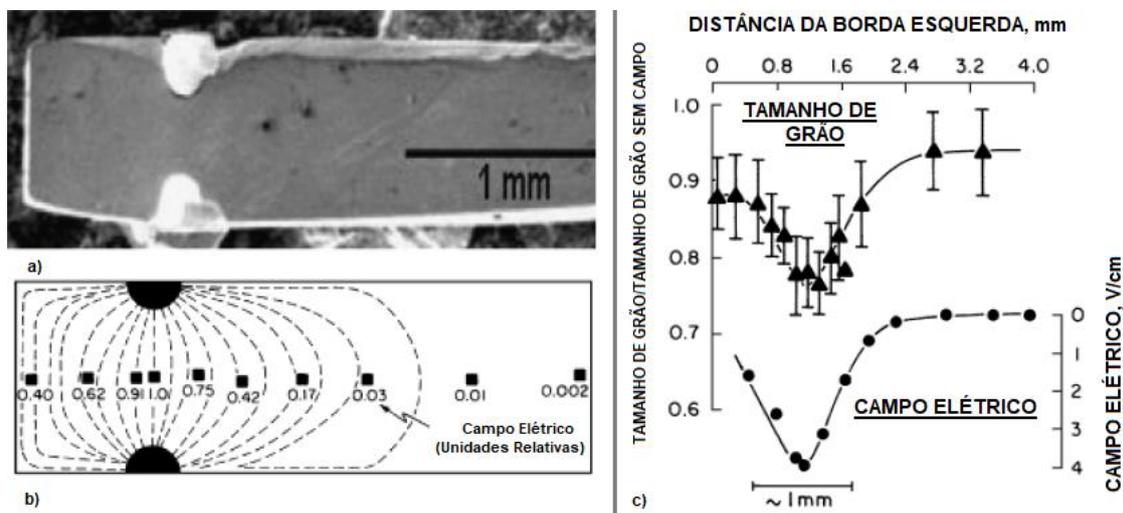


Fonte: Adaptada de KHANDAN.⁷⁴

Mesmo com a produção de grãos menores com os métodos citados acima, é de interesse para a otimização do processo de sinterização a diminuição de parâmetros envolvidos nas técnicas, como eliminar a aplicação de pressão, que limita significativamente a geometria das amostras produzidas, e diminuir o alto consumo de energia. Neste caso, o método de sinterização ultrarrápida assistida por campo elétrico (em inglês: *Electric Field-assisted Flash Sintering* ou, apenas, *flash sintering*, FS) é uma técnica de sinterização inovadora que não envolve a aplicação de pressão, permitindo a densificação muito rápida (efeito *flash*) do pó cerâmico compactado em temperaturas mais baixas que na sinterização convencional.⁶³

A sinterização *flash* (FS) foi descoberta por Cologna e colaboradores em 2010,⁹ passando a integrar o grupo de técnicas de sinterização conhecido por (do inglês: *Field-Assisted Sintering Techniques*). Eles descobriram que a zircônia estabilizada com 3% molar de ítria (3YSZ) pode ser sinterizada em poucos segundos a ~ 850 °C até a densidade total, aplicando um campo elétrico DC (< 40 V/cm) nas extremidades do pó cerâmico compactado. A fim de compreender esta técnica de sinterização, se faz necessário relatar o trabalho desenvolvido por Ghosh e colaboradores,⁷⁵ no qual os autores estudaram o efeito de um campo elétrico DC no crescimento de grãos de uma cerâmica de zircônia 3YSZ já sinterizada. O experimento consistiu na aplicação de um campo elétrico DC baixo, ~ 4 V/cm, por 10 h a uma temperatura de 1300 °C. Como resultado, mostrado na Figura 9, concluiu-se que a aplicação de um pequeno campo elétrico DC melhorou significativamente a taxa de sinterização, estando relacionada com o crescimento reduzido do grão, acompanhado de uma economia de energia no processamento da cerâmica. Os autores atribuíram este efeito à interação do campo elétrico com a carga espacial presente nos contornos de grãos.⁷⁵

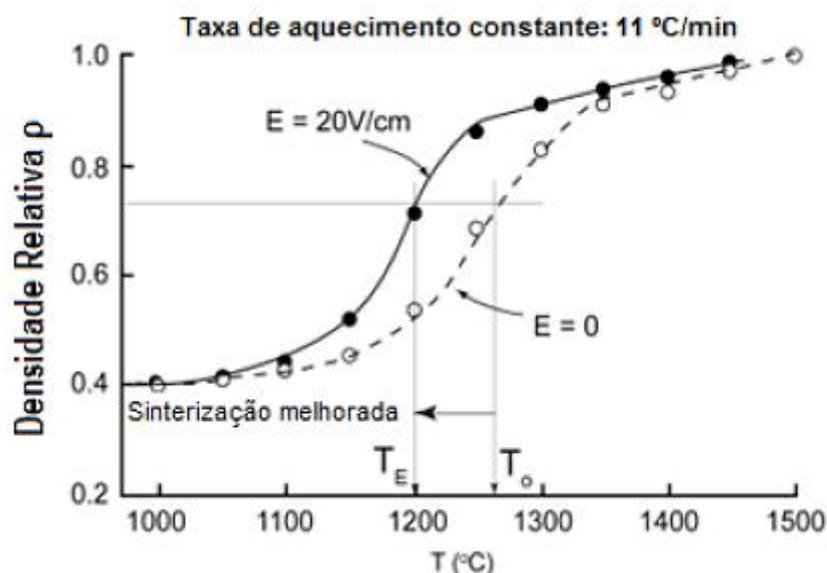
Figura 9 - (a) cerâmica densa de 3YSZ, na qual foi aplicada eletrodos de platina; (b) linhas de campo esperadas quando uma tensão for aplicada aos eletrodos; e (c) influência do campo elétrico no crescimento dos grãos da cerâmica.



Fonte: Adaptada de GHOSH.⁷⁵

Dado que a taxa de densificação da cerâmica durante o processo de sinterização está associada fortemente ao tamanho de grão, tornou-se natural estudar o efeito do campo elétrico na sinterização. Yang, Raj e Conrad^{76, 77} aplicaram tanto a corrente AC,⁷⁷ quanto a corrente DC,⁷⁶ mostrando uma aceleração no processo de densificação em 3YSZ, resultado de um retardamento no crescimento de grãos devido à redução da energia livre interfacial do contorno de grão, efeito atribuído à interação do campo elétrico com a carga espacial desta microrregião, demonstrado analiticamente pelo procedimento desenvolvido por Conrad.⁷⁸ Como exemplo, a Figura 10 mostra o aprimoramento da taxa de densificação da cerâmica em verde quando um campo elétrico de 20 V/cm é aplicado, deslocando a curva de sinterização para uma temperatura mais baixa em um experimento com taxa de aquecimento constante.⁷⁶ Estes estudos, que envolveram campos elétricos bem baixos (14–20 V/cm), definidos como *FAST*, corroboram com os resultados apresentados por Ghosh e colaboradores.⁷⁵

Figura 10 - Densidade relativa da cerâmica em função da temperatura em um experimento com taxa de aquecimento constante.

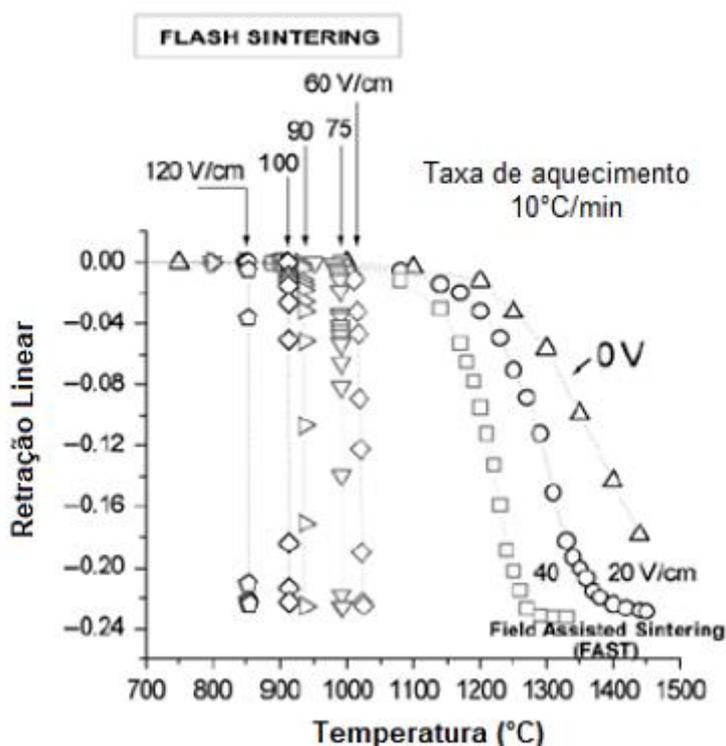


Fonte: Adaptada de YANG.⁷⁶

Desde a primeira publicação sobre *flash sintering* em 2010,⁹ o método vem sendo aplicado em diversos materiais, como pode ser observado na literatura.^{10, 11, 12, 13, 14} Os autores buscavam também estudar a influência do campo elétrico na sinterização do pó comercial de zircônia estabilizada com 3% molar de ítria (3YSZ) com tamanho de partícula de 60 nm. Para isso, utilizaram campos elétricos entre 20 e 120 V/cm nas amostras a verde, bem superiores do que os citados anteriormente. No caso da zircônia, a Figura 11 é um bom exemplo das características observadas durante a sinterização assistida por campo elétrico. No trabalho citado,⁹ o pó comercial foi prensado em forma de osso de cachorro e colocado em um forno tubular sob a aplicação de uma voltagem DC constante. É possível verificar na Figura 11 que para $E = 0\text{ V/cm}$, correspondente à abordagem convencional, é necessário temperaturas próximas de $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ para se obter um material denso, enquanto para um campo elétrico de $E = 120\text{ V/cm}$, observa-se a redução da temperatura de sinterização para aproximadamente $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. Isto mostra que a temperatura de sinterização diminui significativamente com o aumento do campo aplicado, significando uma melhora nas taxas de sinterização.

Os autores desse trabalho também observaram que existem dois regimes de sinterização, um denominado *FAST sintering*, com $0 \leq E \leq 40$ V/cm, no qual a aplicação de campos elétricos mais fracos aumenta ligeiramente a taxa de sinterização com o incremento da temperatura; e o segundo, denominado *flash sintering*, em que para campos maiores que 60 V/cm a sinterização ocorre quase que instantaneamente. Segundo os autores, o aprimoramento das taxas de sinterização no regime *FAST* pode ser compreendido a partir da inibição do crescimento dos grãos, mas essa hipótese não é suficientemente capaz de explicar o evento *flash sintering*.⁹

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



Fonte: Adaptada de COLOGNA.⁹

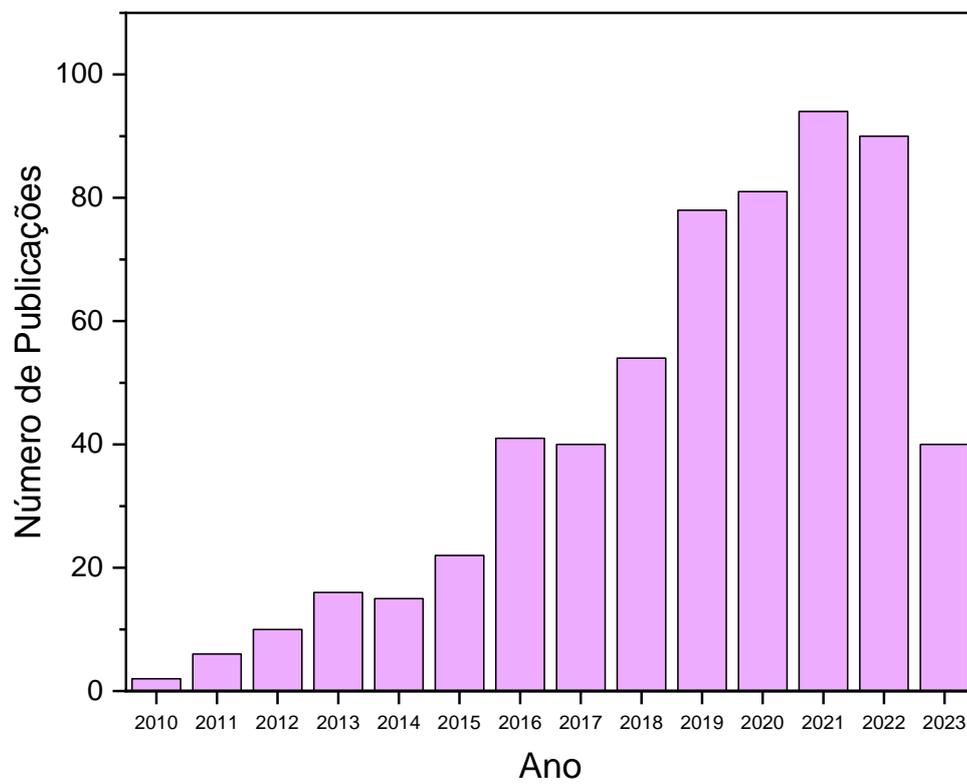
De um modo geral, o aparato experimental do *flash sintering* consiste em um forno, no qual a amostra é posicionada e aplica-se um campo elétrico – como será detalhado na seção Método Experimental. É possível realizar dois tipos de procedimentos durante o processo de *flash sintering*: o dinâmico, em que o

experimento é realizado variando a temperatura a uma taxa constante enquanto o campo é aplicado, e o isotérmico, no qual só ao atingir a temperatura de sinterização e mantê-la constante é aplicado o campo elétrico.⁷⁹

Os mecanismos envolvidos durante o *flash sintering* ainda não são claros, mas algumas teorias baseadas em experimentos ou hipóteses têm sido propostas para explicar a densificação ultrarrápida: (I) o aumento da temperatura da amostra devido ao aquecimento por efeito Joule, produzido pela potência ($P = I V$) dissipada durante a passagem da corrente através do material sendo sinterizado, implica em um aumento da taxa de difusão iônica;⁸⁰ (II) aquecimento local nos contornos de grão, em que os contatos partícula-partícula, regiões consideradas resistivas em relação ao *bulk*, levam a temperaturas locais mais altas que igualmente aumentariam a difusão iônica durante a sinterização;⁹ (III) interação entre o campo externo e o campo de carga espacial, no qual o campo aplicado interage de forma não-linear com os campos intrínsecos, alterando a cinética de difusão;⁸¹ (IV) nucleação de pares de Frenkel causados pelo campo aplicado e a temperatura da amostra que, juntamente, produziriam uma avalanche desse tipo de defeitos, sendo o resultado final novamente um aumento na taxa de transporte de massa.⁸¹

Conforme já foi comentado, após a primeira publicação sobre o *flash sintering*,⁹ a técnica foi considerada bastante promissora e inovadora na área da sinterização de materiais cerâmicos, despertando muito interesse na comunidade científica. A Figura 12 expõe a quantidade de publicações anuais, retirada da plataforma *Web of Science*, mostrando o aumento significativo de artigos publicados sobre FS desde 2010. A Figura mostra artigos publicados entre 2010 e Julho de 2023, cujos títulos, resumos e/ou palavras-chaves continham a expressão *flash sintering*.⁸²

Figura 12 - Evolução do número de publicações sobre o tema *flash sintering* entre 2010 e julho de 2023.



Fonte: Web of Science, 2023. Adaptado.⁸²

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

Neste capítulo encontra-se a descrição da preparação do pó comercial de TiO_2 para os experimentos de sinterização realizando tratamentos térmicos convencional e não convencional nas amostras, bem como as técnicas utilizadas para caracterizá-las.

3.1 Processamento do material objeto de estudo

O pó precursor do nosso estudo foi um pó de titânia, denominado TiO_2 -P25, cujas especificações seguem na Tabela 3. Primeiramente foram coletados dados de difração de raios X a fim de determinar as fases presentes. As frações correspondentes de cada fase foram obtidas através de refinamento Rietveld. Posteriormente, o pó foi submetido à análise termogravimétrica (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e dilatométrica (DIL), sendo os detalhes fornecidos na seguinte seção de Resultados, a fim de avaliar quais seriam os processos envolvidos ao longo do tratamento térmico do mesmo. Seguindo os resultados aqui obtidos, foi decidido a realização de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas: 600 °C, 830 °C e 1000 °C por 1 min, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, e posteriormente foram coletados dados de difração de raios-X dessas amostras para realizar uma análise sobre o desenvolvimento das fases.

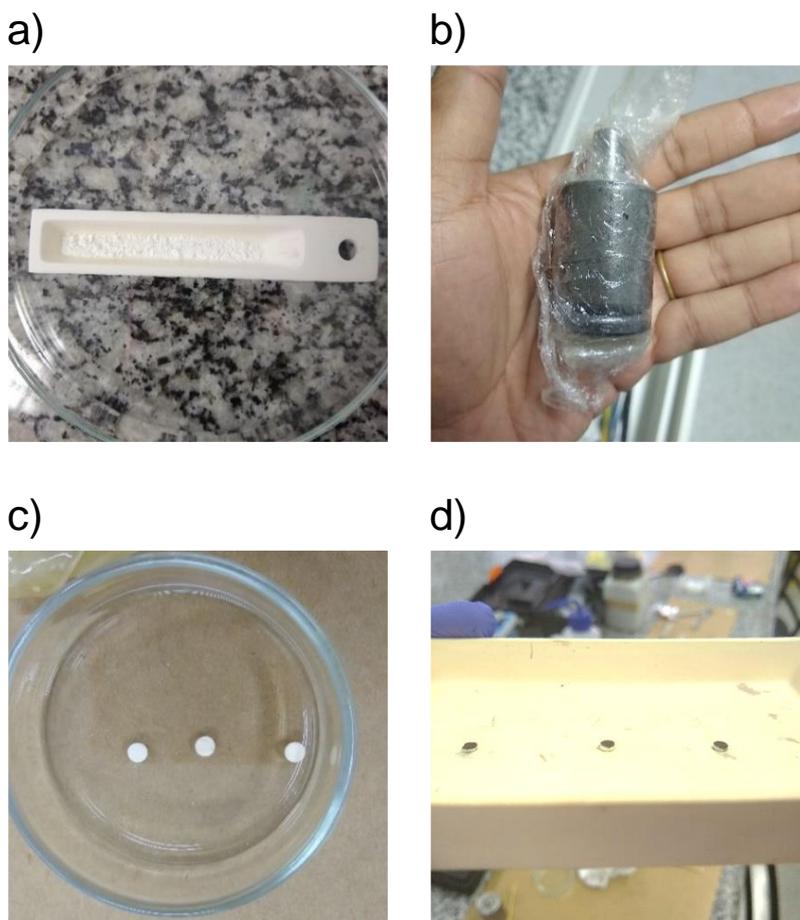
Tabela 3 – Pó utilizado no processamento cerâmico.

Pó de TiO_2	Fornecedor	Pureza (%)	Tamanho de partícula (nm)
P25	Sigma-Aldrich	99,5	< 21

Fonte: Elaborada pela autora.

No caso do processamento não convencional, aqui baseado na aplicação de um campo elétrico durante o tratamento térmico do material, o pó comercial foi prensado uniaxialmente em um molde de aço e, em seguida, as amostras foram prensadas isostaticamente a 300 MPa por 10 min. Essas amostras, com formato cilíndrico, tinham diâmetro e espessura aproximada de 4 mm e 1,3 mm, respectivamente, tudo se traduzindo em uma densidade a verde de ~ 54,0 % da densidade teórica (DT relativa à fase rutilo que exibe 4,24 g/cm³). Em todas as amostras foi aplicada tinta de platina para a função de eletrodo nas bases superior e inferior, seguido de secagem em uma estufa a 100 °C e curagem em um forno convencional a 300 °C/30min. Fotos desta preparação se encontram na Figura 13.

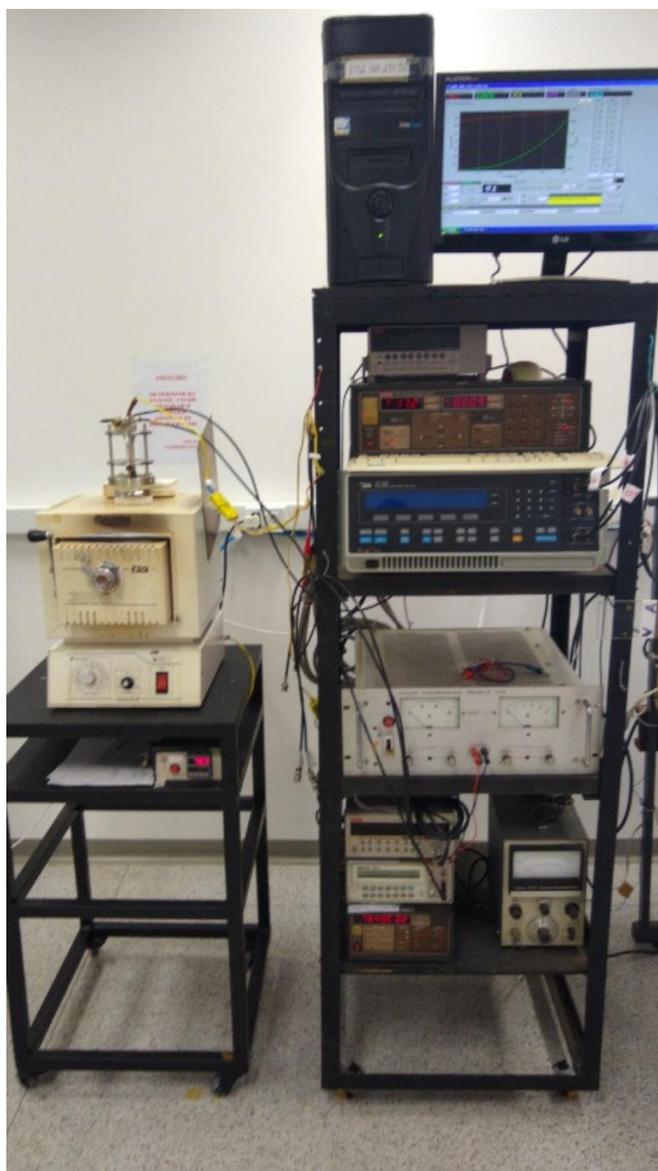
Figura 13 - Preparação das amostras: (a) Pó TiO₂-P25, (b) pastilhador uniaxial, (c) amostras prensadas uniaxialmente e isostaticamente e (d) amostras após curagem da tinta platina.



Fonte: Acervo pessoal da autora.

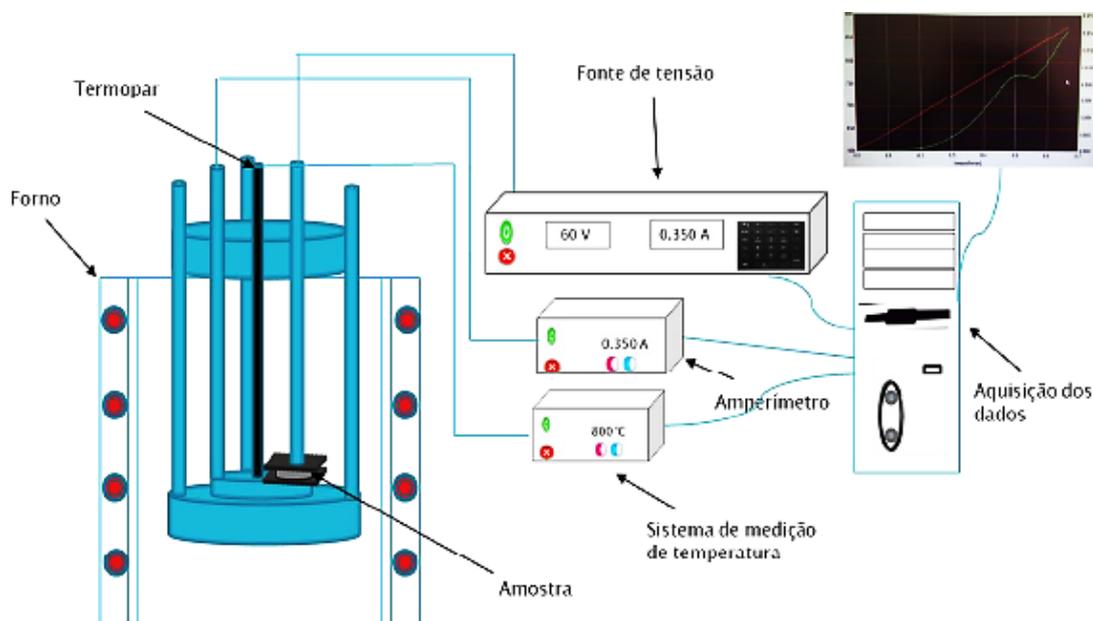
Uma foto e esquema do aparato experimental para a realização da sinterização assistida por campo elétrico são encontrados nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Ele é composto de um forno convencional, tipo mufla; uma fonte de tensão contínua (228A Keithley); um eletrômetro (6514 Keythley) para valores de corrente menores que 19 mA; um amperímetro (HP3478 A) com escala acima de 20 mA; um termopar (tipo K); e um computador conectado ao sistema para aquisição de dados.

Figura 14 - Foto do aparato experimental para a realização da sinterização assistida por campo elétrico.



Fonte: Acervo pessoal da autora.

Figura 15 - Esquema ilustrativo do aparato experimental para a realização da sinterização assistida por campo elétrico.



Fonte: SILVA.⁸³

As amostras foram posicionadas entre placas de platina e aquecidas no forno com taxa de 10 °C/min até 300 °C, permanecendo por 20 min até se igualar as temperaturas do termopar colocado perto da amostra e do termopar do forno. Após essa etapa, o material foi imediatamente aquecido na presença de um campo elétrico, utilizando uma fonte de tensão contínua, com taxa de aquecimento de 7 °C/min. Durante o processamento, a corrente foi medida usando um eletrômetro e/ou um amperímetro. Os valores preestabelecidos de temperatura, taxa de aquecimento, campo elétrico, densidade de corrente e tempo de *flash* respeitaram a limitação técnica dos equipamentos.

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

3.2.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X é uma das principais técnicas de caracterização estrutural devido à grande quantidade de informações que se pode obter, como identificar a fase do material, se existe a presença de fases secundárias, determinar o tamanho de partícula (ou cristalitos), observar se existe orientação preferencial, entre outros, comparando-se os difratogramas obtidos com os dados do banco de dados ICCD (*International Crystal Diffraction Database*).⁸⁴

Apenas lembrar, de forma resumida, que os raios X são uma radiação eletromagnética que envolve comprimentos de onda da mesma ordem da distância interatômica e alta capacidade de penetração, podendo passar facilmente pelo corpo humano, madeiras, pedaços espessos de metais, entre outros objetos opacos.⁸⁵

A difração de raios X é o resultado da interação entre um feixe de raios X incidente e a matéria. Em um material com estrutura cristalina, os átomos estão arranjados de forma periódica no espaço. O fenômeno de difração de raios X é observado para vários ângulos de incidência do feixe que satisfazem a Lei de Bragg, de acordo com a Equação 1:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

em que λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina, θ é o ângulo de incidência dos raios X, e n é a ordem de interferência (número inteiro).⁸⁵

Para o refinamento dos dados obtidos, utilizou-se o método de Rietveld, desenvolvido pelo físico Hugo M. Rietveld em 1969. O método consiste em cálculos matemáticos usados para o refinamento de estruturas cristalinas a partir de difratogramas, sendo a curva teórica ajustada aos picos da curva do difratograma experimental, a fim de minimizar a diferença entre pontos

experimentais e calculados, utilizando para isto o método dos mínimos quadrados, no qual a minimização do resíduo, S_y , é dada pela Equação 2:⁸⁶

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2)$$

em que $W_i = \frac{1}{y_i}$ é o peso de cada intensidade, y_i a intensidade observada e y_{ci} a intensidade calculada na i-ésima iteração.

Para o método ser utilizado algumas condições são necessárias:⁸⁷

- As medidas devem ser precisas e obtidas em intervalos angulares de 2θ ;
- Ter um modelo inicial similar à estrutura cristalina da amostra a fim de descrever a forma, a largura e os erros dos picos do difratograma;
- A amostra deve ser bem preparada e deve-se conhecer suas principais características.

As análises de DRX foram realizadas por um equipamento de modelo ULTIMA IV, Rigaku, do Laboratório de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP). O equipamento foi operado a uma tensão de 40 kV e corrente de 40 mA, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em modo de varredura contínuo, em um intervalo de varredura de 2θ entre 20° e 80° , com passo de 0.02° e velocidade de $2^\circ/\text{min}$. A coleta dos dados também foi feita em modo de varredura com tempo fixo de 3 ou 5 s em cada 2θ , dependendo da amostra, e com passo de 0.02° .

No caso do refinamento pelo método Rietveld, o mesmo difratômetro foi operado nas mesmas condições anteriores, porém com intervalo de varredura de 2θ entre 10° e 110° e passo de 0.01° . O refinamento foi feito em um programa denominado GSAS e os fatores refinados 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 dos seguintes índices de confiabilidade: R_{wp} (O R ponderado), χ^2 , R_p e R_{Bragg} .

Já nas medidas de difração de raios X *in situ* utilizou-se um difratômetro modelo X'Pert, equipado com uma câmara de alta temperatura do tipo HTK 16N (temperatura máxima de operação de 1600 °C), tendo como elemento de aquecimento um filamento de platina de 1.0 mm. O equipamento foi operado a uma tensão de 45 kV e corrente de 40 mA, utilizando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), em modo de varredura contínuo, em um intervalo de varredura de 2θ entre 15° e 65°, com taxa de varredura de 0.02°/s. A taxa de aquecimento da câmara foi de 7°/min, igual a taxa utilizada nas medidas de dilatométrica e *flash sintering*. O procedimento de preparação das amostras consistiu em obter uma pasta a partir da amostra (pó comercial) e depositá-la sobre um porta-amostra de platina fixo na câmara. Estas medidas foram realizadas na Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica consiste no monitoramento da perda de massa em função da temperatura (abordagem dinâmica) ou em função do tempo (abordagem isotérmica). A técnica trabalha com massas idênticas de uma amostra e de um material de referência, termicamente inerte, normalmente alumina. A amostra é colocada em um porta-amostra, também chamado de cadinho, envoltos por um bloco metálico de massa muito grande que atua como absorvedor de calor. Assim, é possível observar indícios de variação da massa dos corpos a partir da variação de temperatura.⁸⁸

O equipamento usado na análise termogravimétrica é um modelo STA 409C – NETZSCH em atmosfera com fluxo de ar sintético e argônio de 30 ml/min e taxa de aquecimento de 7 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1000 °C aproximadamente. Esse ensaio foi realizado Laboratório NaCA do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP).

3.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A técnica de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC: do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), além de analisar a decomposição do material, também avalia a formação de fases posteriores à pré-calcinação. Ela baseia-se em mensurar a diferença de energia fornecida à amostra e um material de referência, termicamente inerte, normalmente alumina, em função da temperatura, enquanto a amostra e o material de referência são submetidos a um programa de temperatura. Quando a amostra apresenta algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor (eventos exotérmicos e/ou endotérmicos), que geralmente estão relacionados com processos físicos e/ou químicos como desidratação, combustão, cristalização, entre outros. A DSC mede essas variações de energia térmica a fim de manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência durante o evento térmico.⁸⁸

O equipamento usado na calorimetria diferencial de varredura (do Laboratório NaCA do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo) também é um modelo STA 409C – NETZSCH em atmosfera com fluxo de ar sintético e argônio de 30 ml/min e taxa de aquecimento de 7 °C/min a partir da temperatura ambiente até 1000 °C aproximadamente.

3.2.4 Dilatometria (DIL)

A dilatometria determina a contração ou dilatação linear (dL/L_0) do corpo de prova, quando submetido a um programa de temperatura. Essa técnica é utilizada para estabelecer as condições ideais para a sinterização de materiais cerâmicos, como transformação de fase. O aparato experimental é constituído basicamente por um forno tubular, por onde passa um fluxo de gás, contendo

um porta-amostra e uma ponta de prova sensível a variações da ordem de centésimos de microns nas dimensões lineares do material cerâmico.⁸⁹

As medidas de dilatometria também foram realizadas no Laboratório NaCA do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Utilizou-se um dilatômetro marca NETZSCH, modelo DIL 402 PC, com uma taxa de aquecimento de 7 °C/min, variando a temperatura de ambiente até 1000 °C, com resfriamento natural sem controle de atmosfera. As medidas foram realizadas com o intuito de obter conhecimento das curvas de sinterização (retração *versus* temperatura) do dióxido de titânio e estudar mais a fundo a transformação da fase anatase em rutilo. Por isso, as medidas foram realizadas com a mesma taxa de aquecimento dos experimentos de *flash sintering*.

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste na formação de imagens geradas a partir da interação de um feixe fino de elétrons de alta energia e a superfície da amostra, e, a partir desta interação, são produzidos elétrons secundários (SE – do inglês: *secondary electrons*), elétrons retroespalhados (BSE – do inglês: *backscattered electrons*), elétrons Auger, raios-X característicos, entre outros. O SE e BSE são os principais sinais para a formação de imagem por MEV, sendo que parte do feixe é refletida e coletada por um detector convertendo o sinal em imagem. Através desta técnica é possível fazer um estudo de superfície, morfologia das partículas tanto na superfície fraturada como na superfície polida do material.⁹⁰

Neste trabalho, o tamanho médio de grãos nas amostras sinterizadas foi determinado a partir de imagens obtidas num microscópio eletrônico de varredura de marca ZEISS, modelo SIGMA, equipado com um canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), no Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Também foram realizadas medidas no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE)/DEMa, na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), em um equipamento marca e modelo FEI Magellan 400 L

(MEV-FEG) de alta resolução que permite resolução sub-nanométrica. Os dados de tamanho de partícula foram obtidos com o auxílio do software gratuito *ImageJ*.

3.2.6 Densidade final dos materiais sinterizados

As densidades finais das amostras, após a sinterização assistida por campo elétrico, foram medidas fisicamente, medindo seus diâmetros, espessuras e massas, e posteriormente, comparando os resultados com a densidade teórica da fase rutilo, obtendo a densidade relativa das amostras, como é demonstrado na Equação 3:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{final}}{\rho_{rutilo}} \quad (3)$$

em que ρ_{rel} é a densidade relativa, ρ_{final} é densidade final da amostra após o *flash sintering* medida fisicamente e ρ_{rutilo} a densidade teórica da fase rutilo.

A densidades relativas das amostras também foram medidas através do método de densidade por imersão, baseado no princípio de Arquimedes, utilizando uma cesta de metal montada em uma balança analítica (Mettler Toledo, AG285) disponibilizada no Laboratório NaCA do Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. Para realizar as medidas por este método, foi necessário conhecer a massa da cerâmica seca (m_{seca}), a massa da cerâmica com os poros preenchidos pelo líquido ($m_{úmida}$), a massa da cerâmica submersa do líquido (m_{imersa}) e a densidade do líquido na temperatura em que a medida foi realizada (ρ_L). Com estes dados foi possível calcular a densidade aparente por meio da Equação 4:

$$\rho = \frac{m_{seca}}{m_{úmida} - m_{imersa}} \rho_L \quad (4)$$

Após os experimentos de *flash sintering*, foi medida a massa da cerâmica seca (m_{seca}) de cada amostra. Elas foram, então, imersas em água destilada a 80 °C por 3h e mantidas à temperatura ambiente por 24 h. Para medir a massa úmida ($m_{úmida}$), o excesso de água foi retirado com um papel absorvente umedecido. Por último, a massa imersa (m_{imersa}) foi obtida levando a amostra na cesta de metal montada na balança. Foram utilizadas pelo menos duas amostras de cada condição de sinterização assistida por campo elétrico, sendo que para cada passou por três medidas de massa úmida e massa imersa.

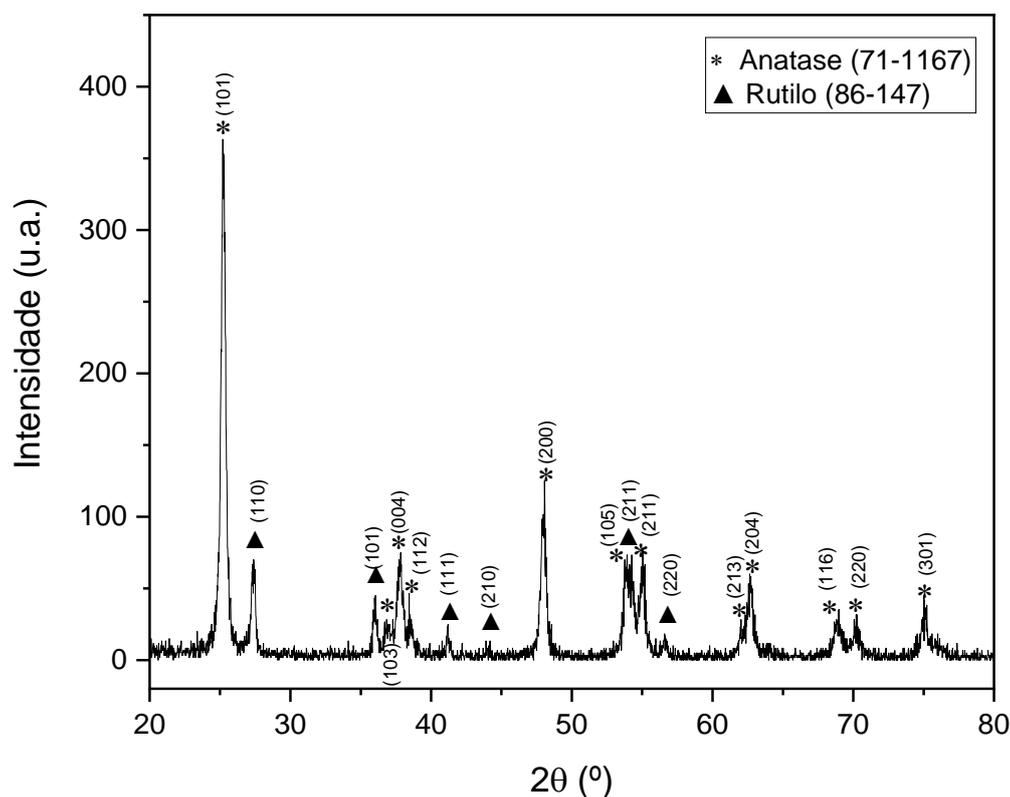
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos neste trabalho de pesquisa. Eles estão organizados em duas subseções, o primeiro trazendo um resumo das características principais encontradas nesse pó de TiO₂-P25, incluindo dilucidar como o mesmo evoluciona quando submetido a tratamento térmico convencional. Na sequência será realizada uma análise relativa ao processamento desse pó sob a ação de um campo elétrico, olhando para aspectos como influência da intensidade do campo aplicado, densidade de corrente através das amostras e características microestruturas finais, incluindo, neste último caso, grau de densificação e tamanho médio dos grãos.

4.1 Características iniciais e processamento convencional do pó de TiO₂-P25

Embora o objetivo desta Tese tenha inicialmente sido explorar o efeito de campos elétricos na sinterização ultrarrápida de eletrocerâmicas de titânia, a primeira preocupação consistiu em realizar uma caracterização básica pormenorizada desse pó comercial TiO₂-P25, aqui usado como material objeto de estudo, aplicando diversas técnicas. O primeiro passo foi proceder a uma análise das fases nele presentes e, nesse sentido, nada melhor do que aplicar a difração de raios X (DRX) para chegar a conclusões sólidas. Os resultados finais dessa análise são ilustrados na Figura 16 que traz o difratograma desse pó, conforme medidas realizadas em temperatura ambiente (~23 °C). Duas fases polimórficas da titânia são identificadas, a saber: anatase e rutilo, sendo a anatase a fase majoritária.

Figura 16 - Difratograma de raios X do pó comercial TiO₂-P25, segundo medidas realizadas em temperatura ambiente (~ 23 °C). Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).

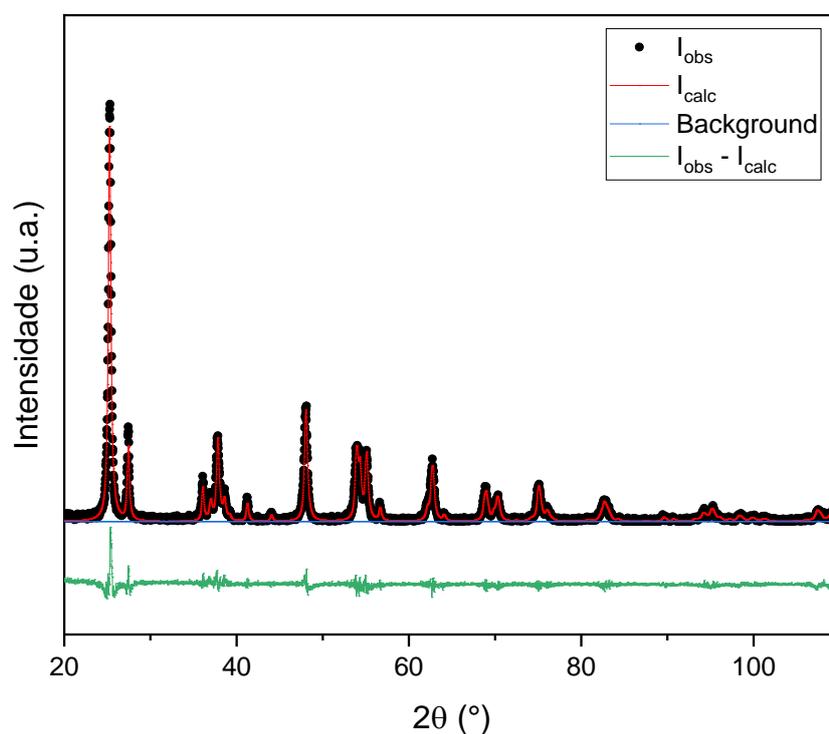


Fonte: Elaborada pela autora.

Para a quantificação da fração volumétrica de cada fase, foram coletados dados de DRX em uma faixa de ângulos bem maior, isto é, até $2\theta = 110^\circ$, com o intuito de realizar o refinamento desses dados aplicando o método de Rietveld. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 17, em que se verifica uma boa convergência, em termos de intensidade de difração, entre os padrões observado e calculado, segundo indicam os dados apresentados como: $I_{obs} - I_{calc}$. De modo geral, os fatores de qualidade do ajuste realizado encontram-se dentro da faixa tida como de confiança.⁹¹ Esses fatores, assim como as frações volumétricas finalmente encontradas para as fases, estão resumidos na Tabela

4: estamos falando basicamente de um pó de TiO_2 com 82,08% de anatase e 17,92% de rutilo, em boa concordância com outras estimativas realizadas na literatura para esse pó comercial TiO_2 -P25.^{54, 55, 92}

Figura 17 - Difratoograma de raios X do pó comercial TiO_2 -P25 conjuntamente com os resultados gráficos do refinamento Rietveld.



Fonte: Elaborada pela autora.

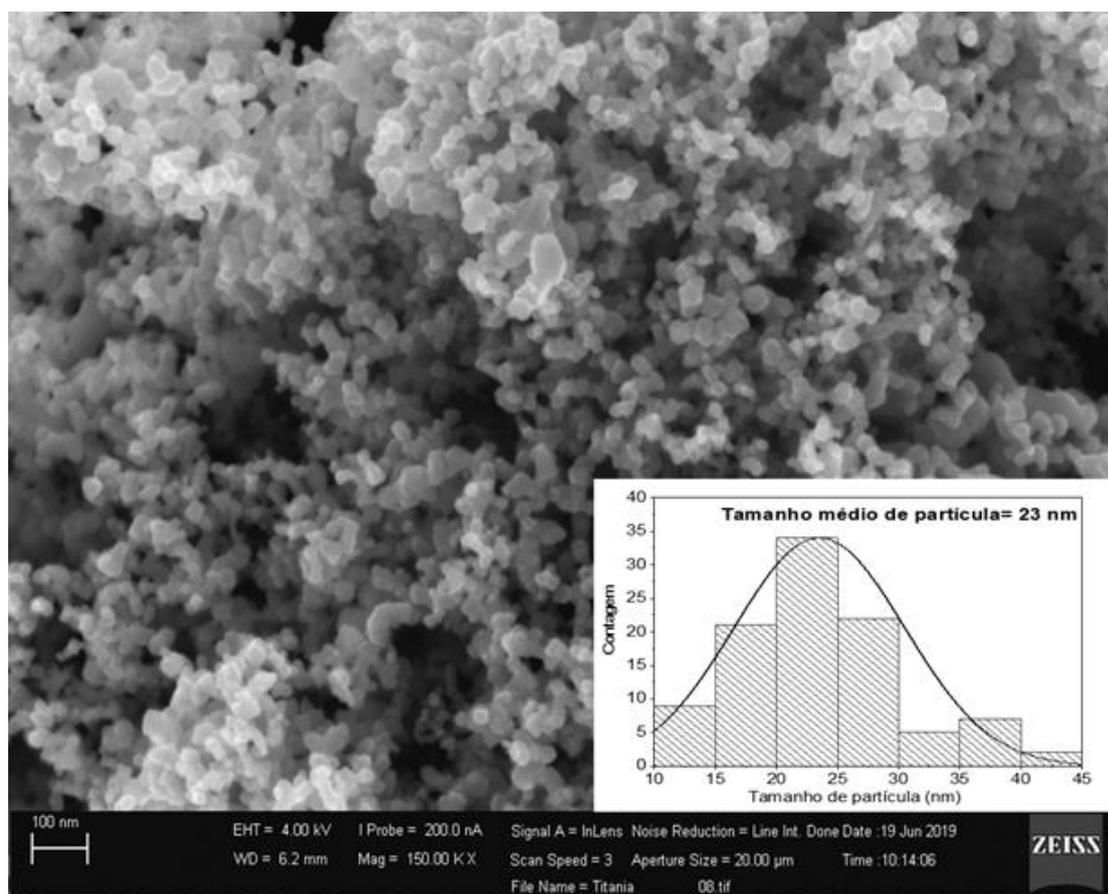
Tabela 4 – Fatores de qualidade do refinamento Rietveld e frações volumétricas das fases presentes no pó comercial TiO_2 -P25.

Pó de TiO_2	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg}	Anatase (%)	Rutilo (%)
P25	17,56	26,06	1,17	10,25	82,08	17,92

Fonte: Elaborada pela autora.

Ainda em termos de caracterizações básicas, na Figura 18 é apresentada uma micrografia desse pó obtida no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Ela mostra se tratar de um pó constituído por nanopartículas com morfologia esférica. Conforme estimativas realizadas usando o método dos interceptos,⁹³ o tamanho médio de partículas (TMP) nesse pó é de 23 nm (muito próximo do daquele indicado pelo fabricante: TMP = 21 nm). Na Figura encontra-se o “inset” do histograma que corresponde à distribuição de tamanhos de partículas nesse pó.

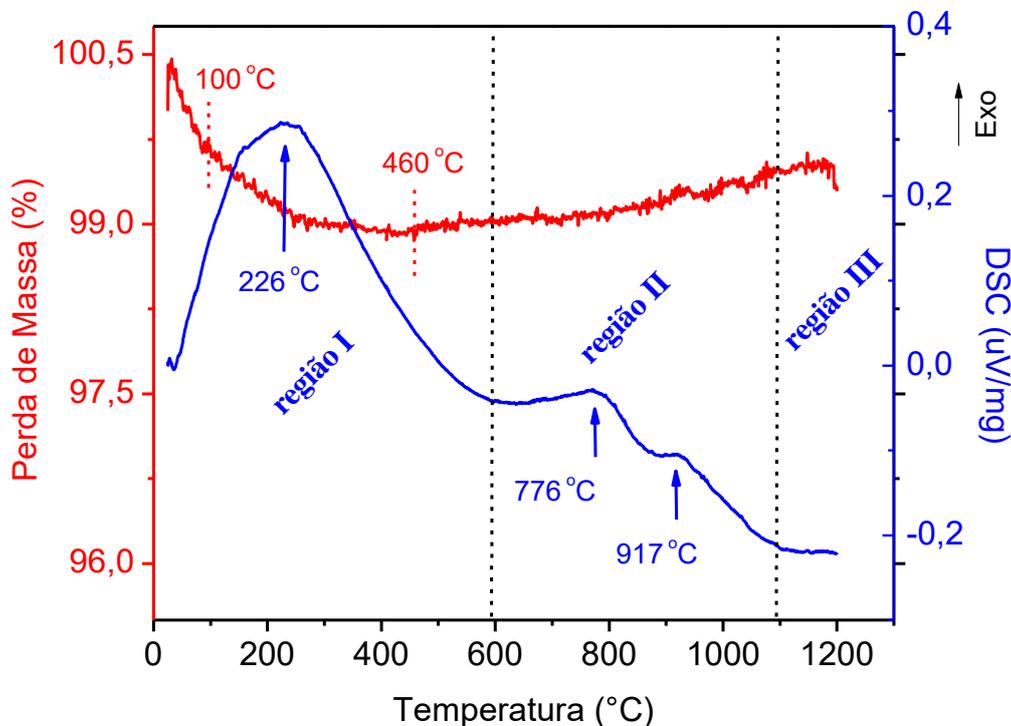
Figura 18 - Micrografia MEV do pó comercial TiO₂-P25, com o histograma de distribuição de tamanho de partículas inserado.



Fonte: Elaborada pela autora.

Para entender a evolução desse pó de TiO_2 -P25 quando submetido a tratamentos térmicos, procedeu-se à aplicação de algumas técnicas básicas de análises térmicas, isto é: termogravimetria (TG), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e dilatométrica (DIL). Para as duas primeiras técnicas, os resultados dessa abordagem experimental são mostrados na Figura 19. Olhando para os dados de TG (curva vermelha – escala à esquerda), nota-se que o material acusa uma perda de massa da ordem de 1 %, evento que ocorre desde baixas temperaturas até ~ 460 °C. Nessa região de temperaturas, paralelamente, a curva de DSC (curva azul – escala à direita) mostra a ocorrência de um evento exotérmico com um pico localizado em 226 °C. Ambos os eventos devem ter uma origem comum que é água física e quimicamente adsorvida no material.^{94, 95, 96} Isso porque sabe-se que a superfície do TiO_2 reage com as moléculas de água em soluções aquosas ou ar úmido, e grupos hidroxila (OH^-) são então formados. Dentre outras possíveis razões, tal reação é promovida por vacâncias de oxigênio ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) que são um tipo de defeito natural no TiO_2 ,⁹⁷ e cuja densidade espera-se que seja razoavelmente alta em se tratando especialmente de nanopartículas (significando alta densidade de superfícies).

Figura 19 - Curvas de termogravimetria (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) do pó comercial TiO₂-P25.



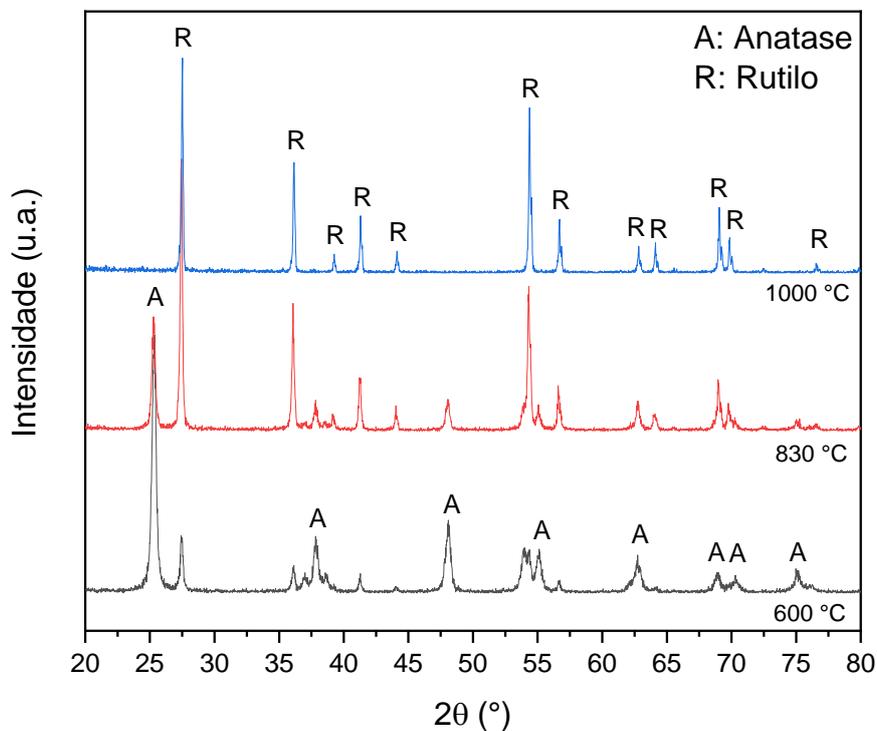
Fonte: Elaborada pela autora.

Os efeitos da existência de superfícies hidroxiladas no TiO₂ têm sido registrados na literatura usando precisamente técnicas de análises térmicas.^{94, 96} Na Figura 19 a curva de TG mostra uma sutil mudança de coeficiente angular em ~ 100 °C (posição indicada com uma linha vertical vermelha tracejada). A perda de massa até essa temperatura está vinculada à evaporação da água fisicamente adsorvida. Logo, segue, com o aumento da temperatura, a eliminação da água quimicamente adsorvida ou ligada (água estrutural): estamos falando da desidroxilação dos grupos OH⁻ da superfície contígua à rede cristalina do TiO₂,⁹⁵ na qual são formadas ligações do tipo Ti-OH (originalmente promovidas pelas vacâncias de oxigênio, V_O^{••}). Esses dois processos de eliminação da água (fraca e fortemente ligada) são os responsáveis pela ocorrência desse pico de DSC largo com máximo finalmente localizado em 226 °C.

Falando precisamente de DSC, o gráfico da Figura 19 foi em realidade dividido em três regiões: a **região I**, que vai desde baixas temperaturas até 600 °C, onde predominam, como mencionado, os processos de eliminação da água adsorvida na superfície das partículas; a **região II**, que vai de 600 °C a 1100 °C, onde dois eventos exotérmicos (com alta superposição) são registrados com picos nas temperaturas de 776 °C e 917 °C; e a **região III**, que vai de 1100 °C até 1200 °C, máxima temperatura de operação do equipamento utilizado. Em termos termogravimétricos, diferentemente do que acontece em boa parte da primeira região (até ~ 460 °C), na última parte dessa **região I** e nas **regiões II** e **III**, acontece que o material acusa, de forma inopinada, um ligeiro, porém, mensurável aumento da massa. Essa aparente “anomalia”, que é o único evento registrado no caso da **região III** (isto é, olhando TG e DSC), há de ser atribuída à oxidação do material em ar e altas temperaturas (altas o suficiente para promover grande mobilidade das espécies), uma vez que a eliminação da água adsorvida deixa vacâncias de oxigênio novamente disponíveis (nas terminações $Ti-V_O^{\bullet}$) para serem eventualmente ocupados no sistema desde o ar ou ambiente circundante.

Para tentar entender as particularidades do DSC na **região II**, aplicou-se de novo a técnica de difração de raios X, como explicado a seguir. Três temperaturas representativas foram escolhidas, a saber: 600 °C, 830 °C e 1000 °C, e pós de TiO_2 -P25 foram aquecidos até elas, deixados lá por (patamar de) apenas 1 minuto, e logo resfriados e medidos em temperatura ambiente (~ 23 °C). Esses são os resultados ilustrados na Figura 20, observando que: (i) o pó tratado em 600 °C/1min apresenta ambas as fases de anatase e rutilo, sendo a anatase a fase majoritária (ou seja, mantendo basicamente as características do pó original, Figura 16); (ii) aquele pó tratado em 830 °C/1min ainda apresenta as duas fases, porém, agora com o rutilo como fase majoritária (ou seja, transformação de fase anatase → rutilo em curso); e (iii) aquele pó tratado em 1000 °C/1min só apresenta a fase de rutilo (ou seja, transformação de fase acabada e pó final monofásico).

Figura 20 - Difratogramas de raios X do pó comercial TiO₂-P25 após tratamento térmico em 600 °C, 830 °C e 1000 °C por 1 min. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente (~23 °C). Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).



Fonte: Elaborada pela autora.

A fim de mensurar a evolução da transformação de fases no pó de TiO₂-P25, objeto de estudo neste trabalho, calculou-se, a partir dos resultados de DRX apresentados na Figura 20, o percentual de anatase e rutilo aplicando a equação de Spurr:^{54, 98}

$$f_R = \frac{1}{1 + 0,884 \left(\frac{I_A}{I_R} \right)} \quad (5)$$

em que f_R é a fração da fase rutilo, I_A refere-se à intensidade integrada do pico mais intenso da fase anatase (101), enquanto I_R diz respeito à intensidade

integrada do pico mais intenso da fase rutilo (110). O uso dessa equação é tido como um procedimento alternativo para a quantificação de fases em materiais (mesmo usando difratogramas que não atendem, por exemplo, as exigências requeridas para a aplicação do método de Rietveld). Os resultados das estimativas realizadas dessa forma são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores estimados (dentro de um erro da ordem de 3%) das frações volumétricas de anatase e rutilo do pó comercial TiO₂-P25 após tratamento térmico em 600 °C, 830 °C e 1000 °C por 1 min.

Fase		600 °C	830 °C	1000 °C
TiO ₂ -P25	Anatase (%)	80,0	27,1	0
	Rutilo (%)	20,0	72,9	100

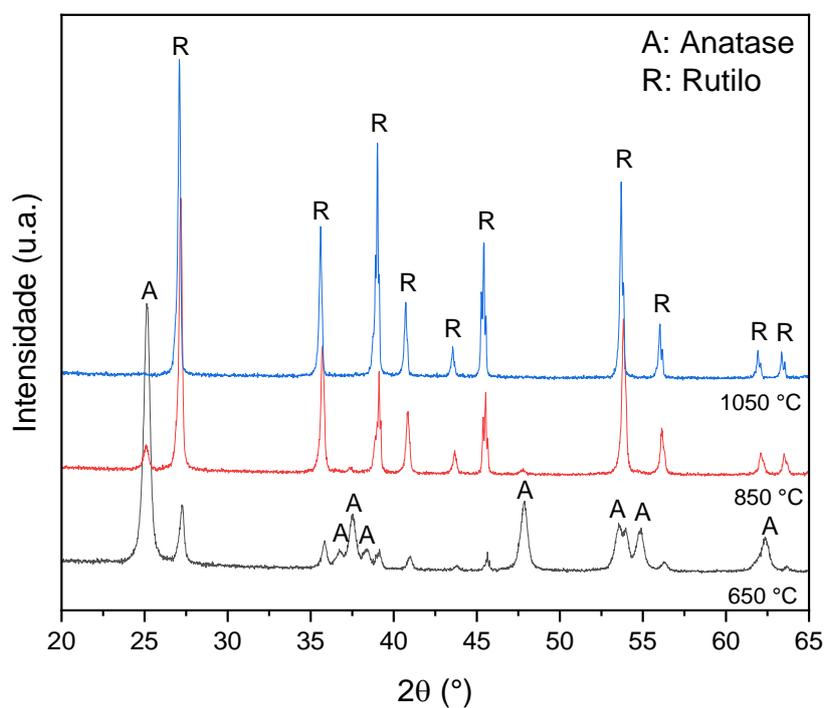
Fonte: Elaborada pela autora.

Esses resultados sugerem que ambos os picos exotérmicos encontrados na **região II** estão de alguma forma associados à transformação de fase anatase → rutilo. Sabe-se se tratar de uma transformação que não acontece de forma instantânea, senão que obedece a uma cinética própria de transformações do tipo reconstrutiva,^{6, 99, 100} cuja peculiaridade envolve, primeiro, a quebra das ligações Ti-O na anatase (uma espécie de colapso gradual da estrutura da anatase), seguido paulatinamente da nucleação e crescimento da fase rutilo. Acreditamos que essa complexidade do processo de transformação seja também responsável pela complexidade dos dados de DSC nessa região de temperaturas.

Apesar da validade dessas conclusões (parciais), e considerando que as medidas de DSC e TG foram realizadas de forma *in situ*, optou-se por também realizar medidas *in situ* de DRX a fim de comparar com os resultados obtidos a partir dos difratogramas de DRX medidos em temperatura ambiente (Figura 20). Três temperaturas representativas foram, neste caso, também escolhidas: 650

°C, 850 °C e 1050 °C, com os resultados finalmente expostos na Figura 21. As estimativas das frações volumétricas das fases, também realizadas utilizando a equação de Spurr (Equação 5) para estes outros ensaios, forneceram os resultados apresentados na Tabela 6.

Figura 21 - Difratogramas de raios X in situ do pó comercial TiO₂-P25 para as temperaturas de 650 °C, 850 °C e 1050 °C. Os picos de difração foram indexados de acordo com a base de dados PDF: anatase (71-1167) e rutilo (86-147).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 6 - Valores estimados (dentro de um erro da ordem de 3%) das frações volumétricas de anatase e rutilo do pó comercial TiO₂-P25 após DRX in situ em 650 °C, 850 °C e 1050 °C.

Fase		650 °C	850 °C	1050 °C
TiO ₂ -P25	Anatase (%)	77,6	14,1	0
	Rutilo (%)	22,4	85,9	100

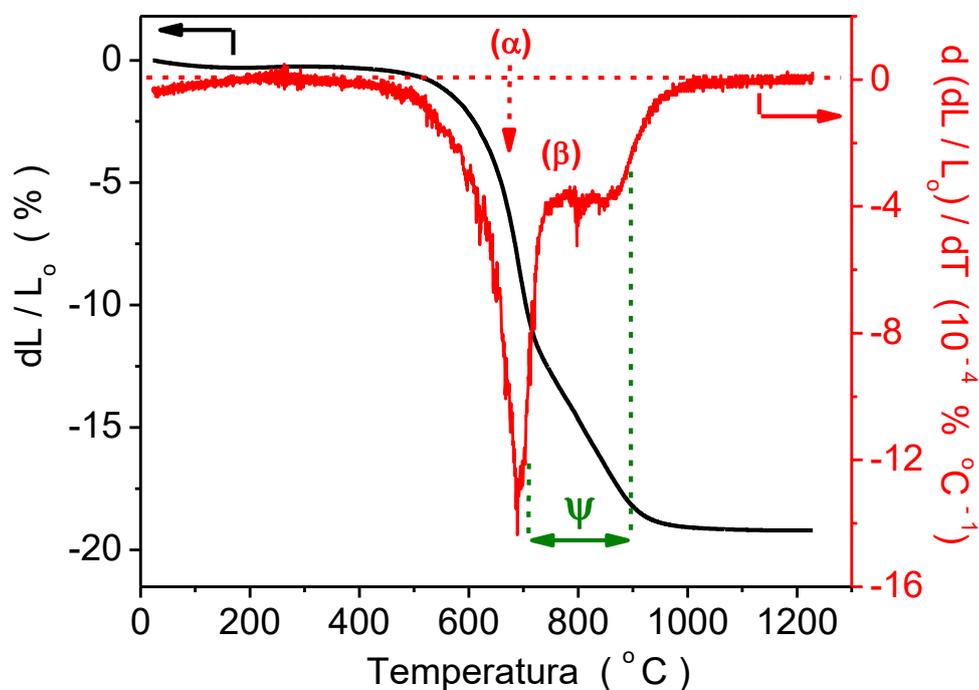
Fonte: Elaborada pela autora.

Esses resultados mostram total coerência e lógica com aqueles referentes às medidas *ex situ* de DRX que foram ilustrados na Tabela 5. Isto é, verifica-se em 650 °C uma leve diminuição na fração volumétrica da fase anatase: 77,63% (Tabela 6) *versus* 80,01% em 600 °C (Tabela 5). Apenas lembrar, também para efeito de comparação, que o pó original possui 82,08% de anatase (e, portanto, 17,92% de rutilo). Entretanto, quando a temperatura é aumentada para 850 °C a fração de anatase acusa uma grande queda, indo para 14,1% (Tabela 6) *versus* ainda 27,05% em 830 °C (Tabela 5). Já para 1050 °C tem-se a presença apenas da fase rutilo (Tabela 6), coerente com o resultado registrado para 1000 °C (Tabela 5). Desta forma, a combinação de DSC (Figura 19) e DRX *ex situ* (Figura 20 e Tabela 5) e *in situ* (Figura 21 e Tabela 6) permite, até aqui, concluir que a transformação de anatase → rutilo acontece na região de temperaturas $700 \lesssim T$ (°C) $\lesssim 1000$.

Para terminar esta parte do trabalho, procedeu-se também, como já foi anunciado, à avaliação da dinâmica de sinterização desse pó de TiO₂-P25 via o uso da técnica de dilatométrica (DIL). A Figura 22 mostra precisamente a curva DIL (dL/L₀) do pó prensado (ou seja, cerâmica à verde), para medidas realizadas em uma ampla faixa de temperaturas: até 1225 °C (curva preta – escala à esquerda). Observa-se que a retração do material começa em torno de 500 °C, e o seu término acontece por volta de 1000 °C, acumulando um total de 19,2% de retração. Em outras palavras, é de se esperar, em termos de processamento convencional, que o corpo de prova de tal pó resulte altamente denso quando

tratado em temperaturas $T \geq 1000$ °C. O que chama a atenção nessa curva é a ocorrência de uma “anomalia” na forma de um ombro observado na região de temperaturas $700 \lesssim T$ (°C) $\lesssim 750$; a consequência disso é que a curva, como um todo, apresenta mais de um ponto de inflexão e não somente um (único ponto de inflexão) como teria sido esperado no caso de um pó monofásico (e livre de aglomerados).

Figura 22 - Curva de retração (DIL = dL/L_0) do pó comercial TiO_2 -P25 e sua derivada (ou seja, $d(dL/L_0)/dT$), conforme medidas realizadas em temperaturas de até 1225 °C. Ψ : região de superposição dos eventos (α) e (β) identificados no gráfico (vide texto para maiores detalhes).



Fonte: Elaborada pela autora.

Para visualizar ainda melhor esse fato, colocou-se no mesmo gráfico a derivada da curva DIL, ou seja, $d(dL/L_0)/dT$, que é a taxa de retração do material com o aumento da temperatura (curva vermelha – escala à direita). Distinguem-se dois eventos aqui nomeados como (α) e (β). O primeiro há de ser naturalmente atribuído à retração do material que, nesse momento, é constituído majoritariamente por anatase, com um pico em 692 °C que é, então, a

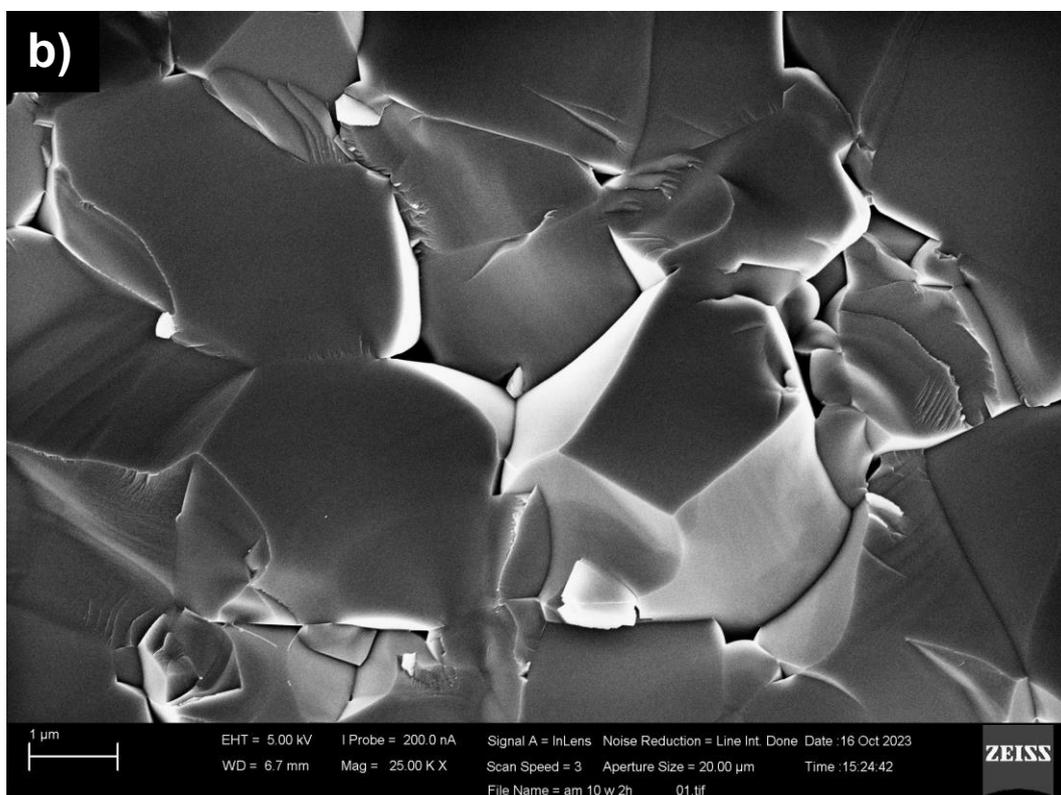
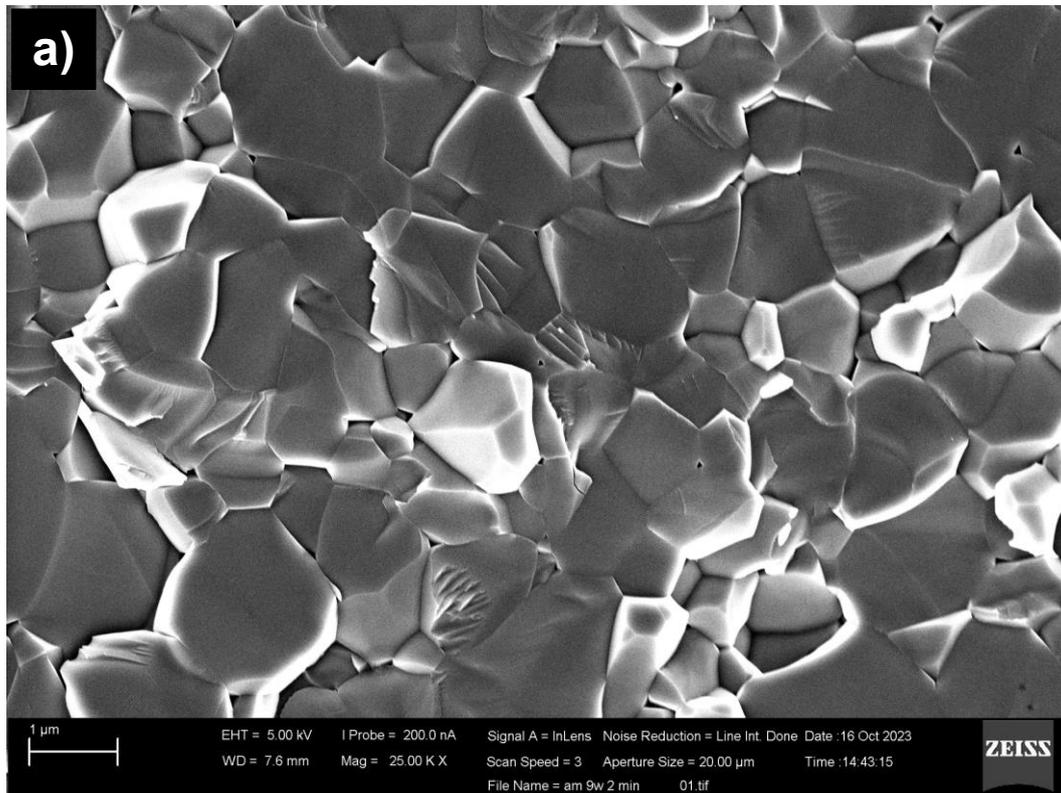
temperatura de máxima taxa de retração, sendo ela um ponto de inflexão na curva DIL original. Após esse ponto, esperar-se-ia, na sequência e na ausência de qualquer outro evento (de retração), que essa curva (referente à taxa de retração) seguisse subindo continuamente até atingir a linha horizontal tracejada que indica derivada nula, ou seja, a inexistência ou fim de todo sinal de retraimento ou expansão no sistema.

Em lugar disso constata-se a ocorrência de um segundo evento, o evento (β), que não pode aqui ser senão consequência (indireta) da transformação de fase anatase \rightarrow rutilo. Em outras palavras, enquanto o evento (α) advém da sinterização do material devido à retração da titânia majoritariamente na fase anatase, o evento (β) advém da subsequente sinterização da titânia agora com fase (total ou majoritariamente) rutilo. Nesse sentido, então, a observação desse segundo evento é no fundo um registro da ocorrência dessa transformação de fase. Estima-se do gráfico que a taxa máxima de retração do material durante o evento (β) acontece ao redor de 850 °C, temperatura marcando mais um ponto de inflexão na curva DIL original. Apenas ressaltar que o fato de o evento (α) não finalizar na linha horizontal tracejada (derivada nula) significa que existe uma região de (forte) superposição entre ambos os eventos (α) e (β), ou seja, uma simultaneidade entre transformação de fase e retração do material, simultaneidade que aqui acontece, infere-se da Figura 22, na região de temperaturas $700 \lesssim T \text{ (}^\circ\text{C)} \lesssim 900$ (região indicada com o símbolo Ψ no gráfico).

Considerando que os resultados da dilatometria (novamente, Figura 22) predizem alta densificação do pó quando tratado termicamente em temperaturas $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$, foi então escolhido 1100 °C como a temperatura mais interessante para realizar esse tratamento, pelo simples fato de ser aquela a partir da qual, em termos de energia térmica entregue ao corpo de prova, a densificação atinge visivelmente o seu valor máximo. Dito isso, e também para efeito de comparação em termos de cinética do processo, a sinterização foi realizada (nessa temperatura de 1100 °C) usando patamares de 2 minutos, num caso, e 2 horas, no outro caso. A inclusão de 2 minutos de patamar deve-se ao fato de esse ser o tempo também usado na maioria dos experimentos de sinterização assistida por campo elétrico, conforme explorado na próxima seção.

Então, para fechar, a Figura 23 mostra as micrografias MEV dos corpos de prova sinterizados em 1100 °C/2min e 1100 °C/2h. Como esperado as microestruturas mostram se tratar de cerâmicas densas: densidade de 92,3 % e 92,7 % da densidade teórica (DT do TiO₂ rutilo, que foi a única fase detectada em altas temperaturas), respectivamente, e tamanhos médios de grãos (TMG) de 1,0 μm e 4,6 μm , respectivamente, isto é, partindo de um pó de 23 nm (Figura 18). À luz destes resultados, a temperatura de 1100 °C e tempo de patamar de 2 minutos parecem ser suficientes como parâmetros de sinterização deste pó TiO₂-P25, tudo se resumindo em um tempo total consumido de 87 minutos (retração detectada a partir dos 500 °C, e taxa de aquecimento de 7 °C/min), ou seja, um tempo aproximando 1 hora e 30 minutos. Esse tempo será oportunamente comparado com o resultado aparente observado no caso da sinterização assistida com campo elétrico.

Figura 23 - Micrografia MEV de amostras cerâmicas de TiO_2 -P25 após sinterização convencional realizada em 1100°C com patamares de (a) 2 minutos e (b) 2 horas.



Fonte: Elaborada pela autora.

Eis as caracterizações que foram realizadas neste estudo para esse pó de TiO₂-P25, em termos de processamento convencional, os resultados sendo também certamente importantes para as observações e análises discutidas na próxima etapa deste estudo (próxima seção). Em resumo, estamos diante de um pó comercial bifásico: anatase (82,08%) + rutilo (17,92%), com a anatase então como fase majoritária, pó de alta pureza (99,5%), e cuja qualidade inclui também sua boa reatividade a julgar por sua sinterabilidade em temperaturas relativamente baixas: $T \cong 1000$ °C, com retração linear de até 19,2% (iniciando em $T \cong 500$ °C). Essa ótima reatividade é principalmente consequência do caráter nanométrico desse pó, com partículas do tamanho da ordem de 23 nm. Além do mais, os resultados sugerem que a transformação de fase anatase → rutilo nesse pó ocorre na faixa de temperaturas $700 \lesssim T$ (°C) $\lesssim 900$, isto é, considerando todas as técnicas que foram até aqui aplicadas: DSC, DRX e DIL, e cujos resultados mostraram uma boa correlação entre si.

Oportuno é também assinalar, finalmente, que em razão da alta reatividade mencionada acima para tal pó de TiO₂-P25, observou-se que, em termos de parâmetros otimizados, sua sinterização convencional pode ser realizada na temperatura de 1100 °C por um tempo de patamar de apenas 2 minutos, significando um tempo consumido de ao redor 1h e 30 minutos, e atingindo-se altas densidades da ordem de 92-93 % DT (dependendo também da densidade a verde), e um tamanho médio de grãos (TMG) da ordem de 1,0 μm . Um aumento no tempo de patamar para, por exemplo, 2 horas não mostrou muito impacto na densificação, mas sim no TMG, o elevando para 4,6 μm (um aumento de mais de 4 vezes).

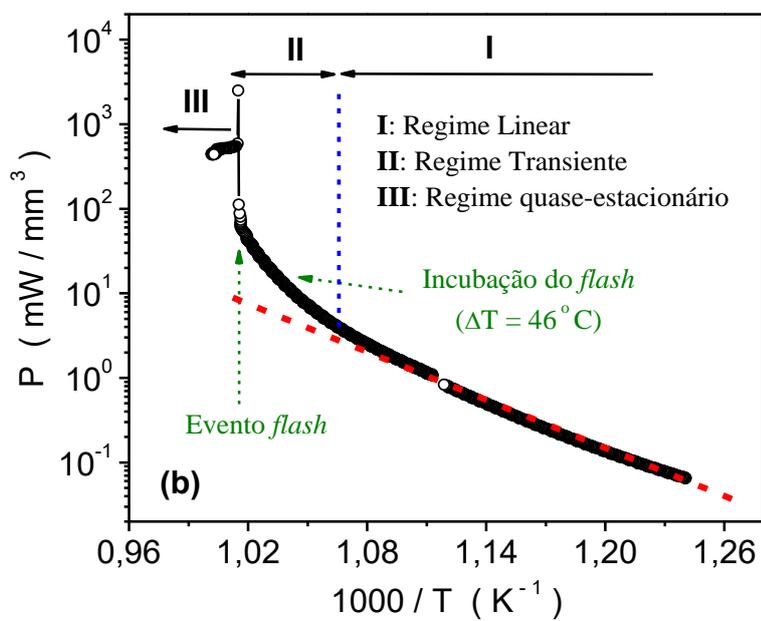
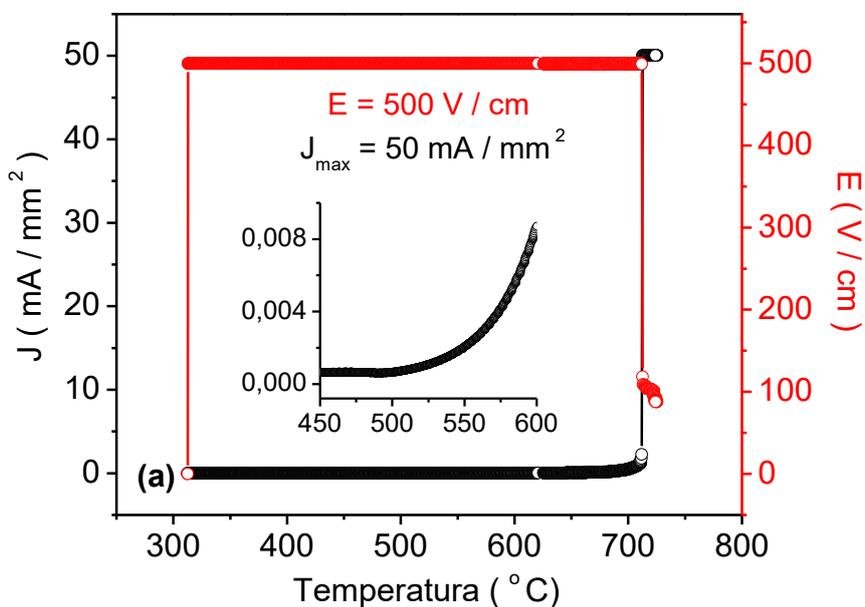
4.2 Processamento assistido por campo elétrico do pó de TiO₂-P25

4.2.1 Sinterização ultrarrápida (*flash*): características e influência da intensidade do campo elétrico

Os experimentos cujos resultados serão agora apresentados consistiram em aplicar um campo elétrico durante a sinterização do pó de TiO₂-P25. A Figura 24 (a) ilustra as variações da densidade de corrente J ($\equiv I/A$ – corrente por unidade de área) com a temperatura (curva preta – escala à esquerda) para um experimento realizado sob, por exemplo, um campo elétrico de 500 V/cm aplicado a partir de 312 °C (curva vermelha – escala à direita). Como assinalado na Seção Experimental, os experimentos de sinterização sob campo elétrico foram aqui realizados usando uma taxa de aquecimento ($\gamma = \Delta T / \Delta t$) de $\gamma = 7$ °C/min $\cong 0,1$ °C/s.

No início do experimento, a corrente através do material é relativamente desprezível. Já em altas temperaturas, a partir de ~ 525 °C, a corrente começa a experimentar um aumento apreciável, como mostra o gráfico inserido nessa Figura 24 (a). Na temperatura de 712 °C, em particular, acontece um aumento abrupto dessa corrente para valores muito altos: eis o evento *flash*. A Figura 24 (b) é um gráfico do tipo Arrhenius que mostra a potência dissipada (efeito Joule) ao longo do experimento, notando que esta grandeza física assume valores elevados durante o *flash*. É por isso que, em experimentos de sinterização assistida por campo elétrico, a corrente que flui através do material deve ser limitada a um valor máximo preestabelecido, de maneira a evitar fenômenos não desejados, como a ruptura dielétrica e mecânica, observada em alguns trabalhos.^{11, 101}

Figura 24 - (a) Densidade de corrente (J) e variação do campo elétrico (E) com a temperatura durante um experimento de sinterização sob campo elétrico de 500 V/cm. (b) Gráfico do tipo Arrhenius para a densidade de potência dissipada (P) no material durante o experimento.



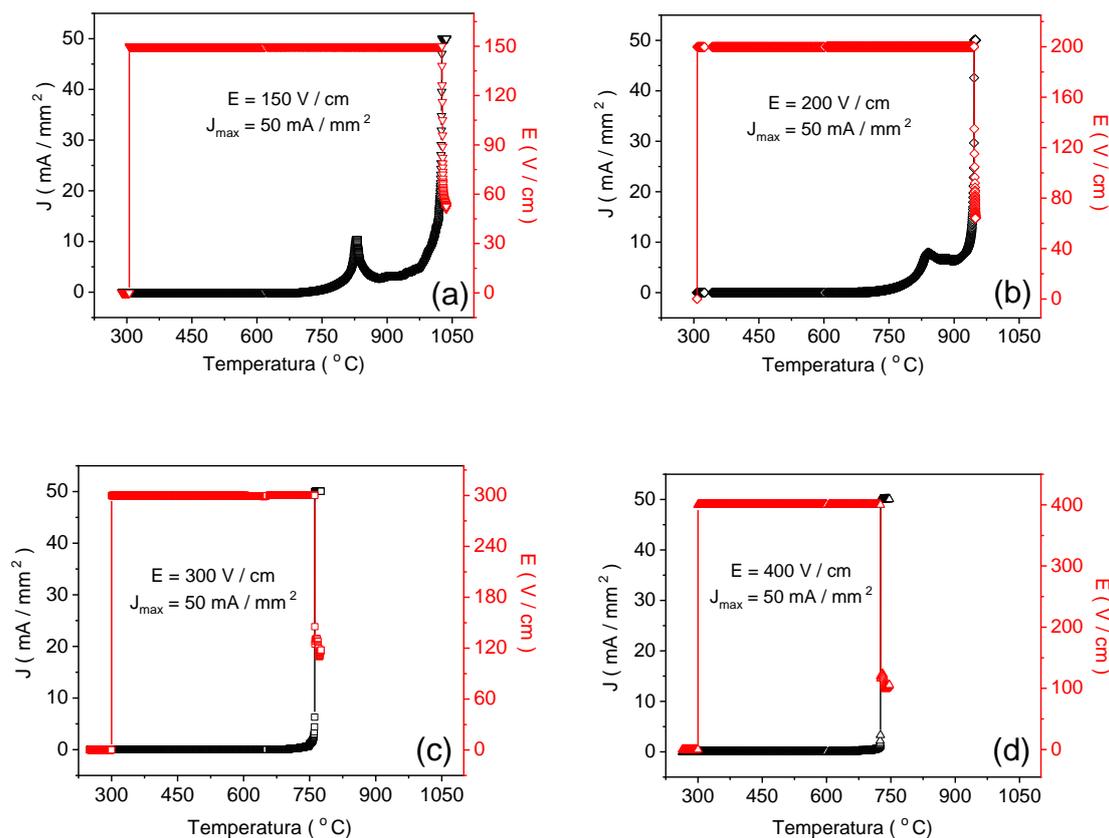
Fonte: Elaborada pela autora.

A densidade de corrente máxima preestabelecida nestes experimentos foi de $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$. Uma vez atingido esse valor, a fonte de tensão (em modo de controlador de voltagem) comuta para fonte de corrente (em modo, agora, de controlador de corrente) e, como resultado, a tensão no material experimenta uma redução igualmente abrupta, tal como indica o comportamento do campo elétrico nessa Figura 24 (a); curva vermelha – escala à direita. A consequência disso é também a observação de um pico na potência dissipada, como mostra a Figura 24 (b). Esta Figura 24 (b), diga-se de passagem, ajuda a identificar e delimitar três regimes que são encontrados em experimentos de sinterização assistida por campo elétrico: o **regime I**, que é linear (olhando tais dados em um gráfico do tipo Arrhenius, por exemplo) e manifesta-se em baixas temperaturas; o **regime II**, que é um estado transiente (ou dinâmico), altamente não-linear, e que inclui tanto a ocorrência do evento *flash* quanto do pico de potência dissipada; e o **regime III**, que é um estado quase-estacionário que se estabelece durante a manutenção do estado *flash*, cuja duração foi limitada a um máximo de 2 minutos em nossos experimentos. A região não-linear que antecede o evento *flash* está associada ao tempo de incubação do *flash*, estendendo-se, em termos de temperaturas, em uma faixa $\Delta T = 46 \text{ }^\circ\text{C}$ no caso dos dados exibidos nessa Figura 24 (b). Lembrando que $J \propto \sigma E$, apenas para assinalar que a queda de tensão que ocorre quando J_{max} é atingida, Figura 24 (a), significa que a condutividade elétrica do material (σ) segue aumentando durante o *flash* até se alcançar finalmente o estado ou **regime** quase-estacionário **III**.

Os experimentos de *flash* foram realizados para diferentes campos elétricos aplicados, com o intuito de estudar a influência da intensidade do campo na dinâmica da sinterização. Nesse sentido, o exemplo dado na Figura 24 para $E = 500 \text{ V/cm}$ foi somente uma prévia para descrever qualitativamente o cenário que se tem durante experimentos desse tipo. Dito isso, a Figura 25 traz os comportamentos da densidade de corrente (J) e do campo elétrico aplicado (E) com a temperatura para os outros experimentos realizados, em que $E = 150, 200, 300$ e 400 V/cm . Verifica-se efetivamente que as curvas obtidas são qualitativamente iguais às aquelas encontradas para $E = 500 \text{ V/cm}$, Figura 24 (a),

exceto pela ocorrência de um pico elétrico antes do evento *flash* para os casos de $E = 150$ e 200 V/cm, e cuja origem será analisada e decifrada mais adiante.

Figura 25 - Densidade da corrente (J) e variação do campo elétrico (E) com a temperatura durante os experimentos de sinterização sob campo elétrico de (a) 150, (b) 200, (c) 300 e (d) 400 V/cm.



Fonte: Elaborada pela autora.

Nessa Figura 25 optou-se por usar a mesma escala de temperaturas nos eixos das abscissas para facilitar a comparação visual entre dados. A observação imediata é que a temperatura de *flash* diminui com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado, o que é uma tendência bem conhecida da literatura.^{9, 11, 12} Na Tabela 7 encontram-se listados as temperaturas de *flash*, os campos elétricos finais no **regime** quase-estacionário **III**, assim como as densidades finais do material após o *flash*. Nota-se que os valores de densidade

alcançados são altos, da ordem de $\rho \gtrsim 93,0\%$ da densidade teórica, indicando boa densificação do material promovida pelo efeito *flash*. (Como será mostrado mais adiante, o material em todos estes experimentos exibiu fase única de rutilo após o *flash*, sendo a densidade teórica do rutilo igual a $4,24 \text{ g/cm}^3$).

Apenas assinalar que os dados colocados nessa Tabela 7 são os valores médios sobre um mínimo de 3 experimentos realizados em cada caso ou condição. Observe que para $E = 500 \text{ V/cm}$, por exemplo, o material é sinterizado e densificado em uma temperatura (média) de $705 \text{ }^\circ\text{C}$ (com patamar de apenas 2 minutos), ou seja, bem abaixo das temperaturas convencionais de $T \geq 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ deduzidas a partir da dilatométrica (Figura 22). Claro, sabe-se que devido à potência dissipada (P) por efeito Joule, o material há de estar a uma temperatura superior à do forno: $T_{amostra} = T_{forno} + \Delta T_{Joule}$, superioridade válida especialmente quando da instauração do *flash*.^{80, 102} Ainda assim, a análise comparativa realizada na literatura leva a sustentar que a sinterização assistida por campo elétrico consome menos energia do que vários outros métodos ou técnicas, incluindo a sinterização convencional.¹⁰³ Posteriormente, o texto trará uma observação do assunto sobre a base do conjunto de resultados a serem apresentados neste trabalho, assim como resultados da literatura envolvendo sinterização *flash* de TiO_2 (monofásico).

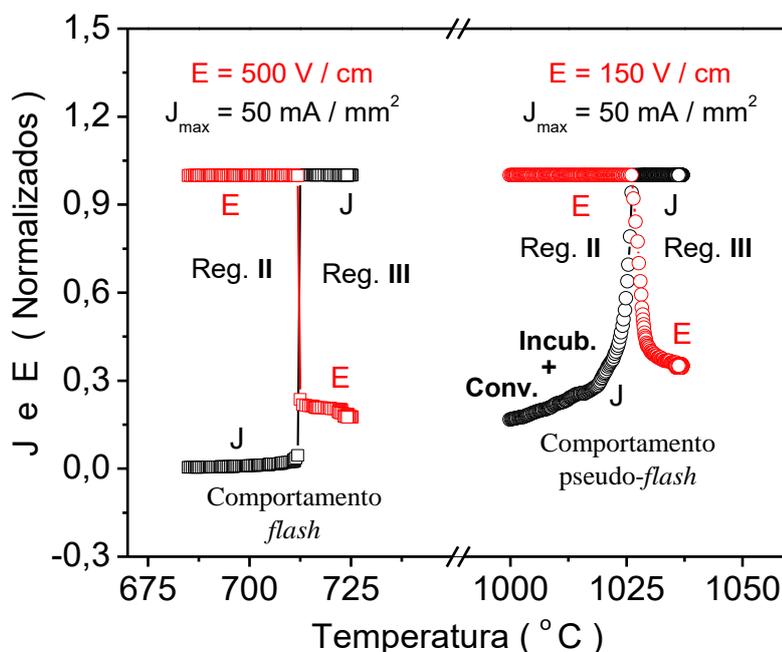
Tabela 7 - Valores de campo elétrico aplicado (E), temperatura de *flash* (T_{forno}^{flash}) observada e densidade do material após o *flash* (ρ , em porcentagem da densidade teórica, $\text{DT}=4,24 \text{ g/cm}^3$, do rutilo, dentro de um erro da ordem de 2%). E_f refere-se ao campo elétrico final observado durante o *flash* (após J_{max} ter sido atingida, levando a fonte para o modo de controle de corrente).

$E \text{ (V cm}^{-1}\text{)}$	$T_{forno}^{flash} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$E_f \text{ (V cm}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (% DT)}$
150	993	76,2	92,9
200	947	88,1	93,2
300	755	143,1	93,1
400	732	131,6	93,2
500	705	127,2	94,6

Fonte: Elaborada pela autora.

Em experimentos de sinterização sob campo elétrico, além do mais, não é pouco comum distinguir dois tipos de comportamentos dos dados na região de transição entre o **regime** transiente não-linear **II** e o quasi-estacionário **III**. Essa diferença diz respeito à rapidez com que a densificação do material realmente ocorre, em dependência da intensidade do campo elétrico aplicado. Esse é o resultado mostrado na Figura 26, em que foram recuperados, das Figuras 24 e 25, os dados da dependência da densidade de corrente (J) e do campo elétrico (E) com a temperatura para os experimentos conduzidos sob campos de, por exemplo, $E = 150$ e 500 V/cm. Trata-se de uma magnificação dos dados nessa região de transição entre um regime e o outro, dados esses que foram normalizados à unidade (J/J_{max} e E/E_{inic}) de forma a poder mostrá-los todos no mesmo gráfico sem contratempo com as escalas. Apenas assinalar, segundo a crescente literatura científica sobre sinterização assistida por campo elétrico, a possibilidade de inferir que, além da taxa de retração como parâmetro de referência, a taxa de variação tanto de J quanto de E na região de transição entre os dois regimes é também uma medida (indireta, no caso) da taxa de densificação do material.^{11, 12, 80, 101, 102, 104, 105}

Figura 26 - Magnificação, na região de transição entre o regime transiente (não-linear) II e o quase-estacionário III, dos dados de densidade da corrente (J) e variação do campo elétrico (E) com a temperatura nos experimentos de sinterização realizados sob campo elétrico de 150 e 500 V/cm, com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$. Dois comportamentos são verificados: *flash* e híbrido (*pseudo-flash*).



Fonte: Elaborada pela autora.

Para os dados que correspondem a $E = 500 \text{ V/cm}$, observa-se na Figura 26 que as mudanças tanto da densidade de corrente (J) quanto do campo elétrico (E), na transição de um regime para o outro, acontecem de forma instantânea (abrupta – numa região $\Delta T \cong 0$), o que é característico do fenômeno *flash* propriamente dito. Igual comportamento foi observado para os experimentos realizados sob os campos de $E = 300$ e 400 V/cm . No caso de $E = 150 \text{ V/cm}$, a mesma Figura 26 sugere que essas mudanças de J e E acontecem de forma rápida (*fast*), sim, mas não realmente instantânea (senão que numa região ΔT certamente pequena, porém, $\Delta T \neq 0$). Neste outro cenário, também válido para $E = 200 \text{ V/cm}$, segundo foi notado, pode-se em princípio falar de comportamento *pseudo-flash*.

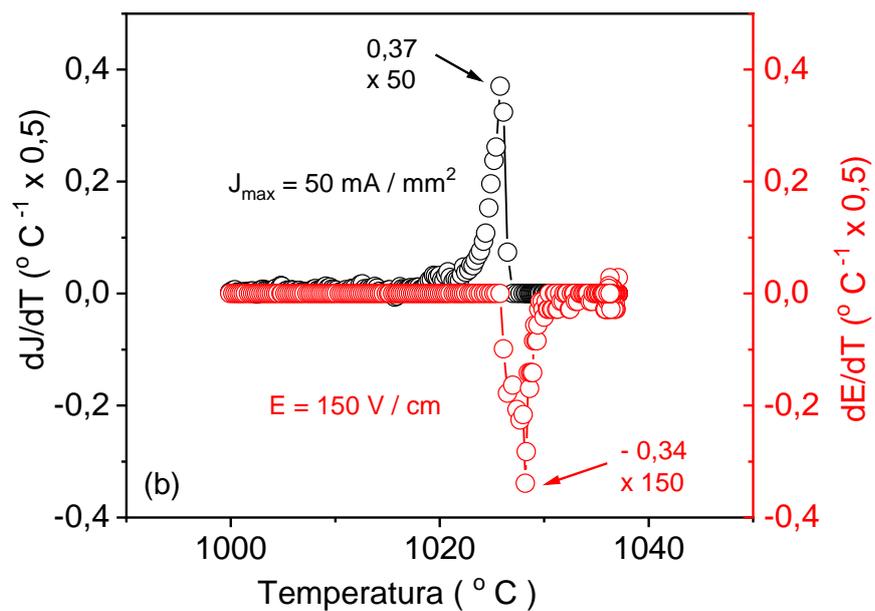
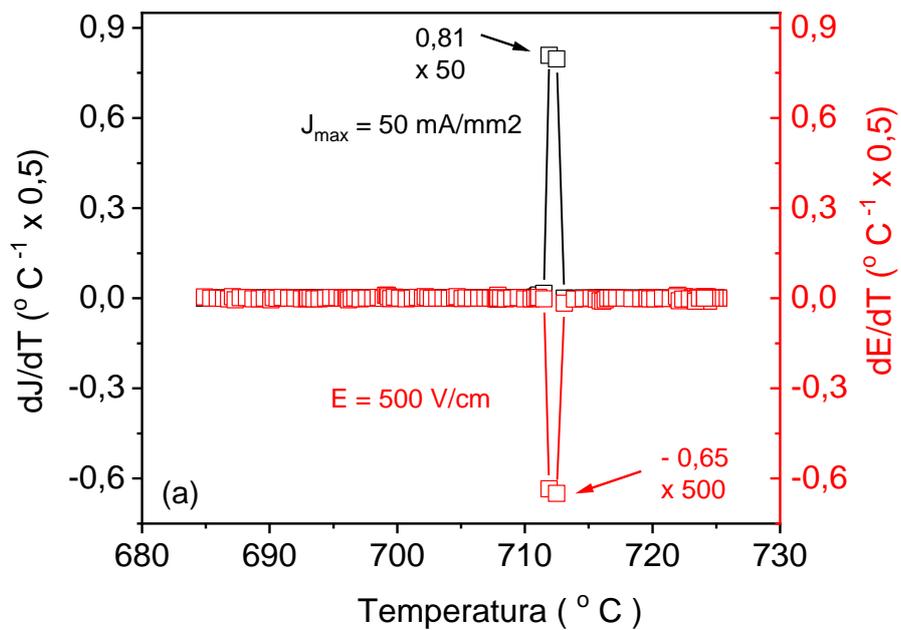
Esse último cenário não deve ser confundido com o comportamento *fast* às vezes relatado na literatura, que é quando a densificação do material é acelerada (em relação à sinterização convencional) pelo campo elétrico aplicado, porém, completada sem nunca se atingir o regime *flash*.^{9, 11, 12} Diferentemente disso, para $E = 150$ e 200 V/cm a corrente máxima J_{max} ($= 50$ mA/mm²) foi rapidamente atingida, sim (vide Figuras 25 e 26), instante que marca a transição entre os **regimes** não-linear **II** e quase-estacionário **III** (definidos na Figura 24 (b)), tendo-se, de fato, verificado que a fonte de tensão nesses dois casos também comutou para fonte de corrente, que é uma das impressões digitais do evento *flash*. Em consequência, houve uma queda do campo elétrico final para compensar pelo contínuo aumento da condutividade σ ($J_{max} = \sigma E$), isto é, até se alcançar verdadeiramente esse **regime** quase-estacionário **III**.

O aumento apreciável, porém, gradual (não-abrupta) de J observada para $E = 150$ e 200 V/cm ao se aproximar de T_{forno}^{flash} (Figuras 25 e 26) é indicativo de que a densificação do material nesses dois casos começa de forma *fast* ou, então, convencional, antes de terminar, finalmente, em *flash*. Tal processo acaba consumindo um *tempo razoavelmente maior* em comparação ao cenário puramente *flash*, por isso a denominação aceitável de *pseudo-flash*. Ou seja, trata-se de uma sinterização com caráter híbrido, em que, a julgar pelos resultados de dilatometria, já apresentados na Figura 22, a retração do material já tem um peso significativamente (boa contribuição de matriz) convencional, especialmente para $E = 150$ V/cm, antes da real ignição do *flash*. Aliás, pode-se dizer que, a retração do material sob altos campos tem também, inicialmente, uma contribuição de matriz convencional, mas a densificação real acontece maiormente durante o evento *flash*; isso se deduz das mudanças de J observadas para $E = 300$ a 500 V/cm nas Figuras 24 a 26, indicando finalmente baixos valores de T_{forno}^{flash} : da ordem de apenas 705 a 755 °C (Tabela 6), acompanhados, no entanto, de ótima densificação do material.

Para completar o quadro descritivo, quantitativamente falando, a Figura 27 traz agora, a modo de exemplo novamente para $E = 150$ e 500 V/cm, as

derivadas de J (curvas pretas) e de E (curvas vermelhas) que são, então, as taxas de variação dessas grandezas físicas (J e E) com a temperatura. Claro, é bom notar que se trata aqui de taxas apenas aparentes, no sentido de elas estarem limitadas à taxa de aquisição dos dados no sistema de medidas, registros que foram realizados a uma frequência de 0,5 Hz, ou seja, 1 aquisição cada $\Delta t = 2$ s. Isso significou, inicialmente, um passo $\Delta T \cong 0,23$ °C por leitura nos dados registrados, equivalente a uma taxa de aquisição de $\emptyset \equiv (\Delta T / \Delta t) \cong 0,1$ °C/s, reproduzindo, aliás, a taxa de aquecimento usada em todos esses experimentos: $\gamma = 7$ °C/min $\cong 0,1$ °C/s, como já foi oportunamente assinalado. Posteriormente, observou-se que essa taxa evoluiu para $\Delta T \cong 0,37$ °C a cada $\Delta t = 2$ s, ou seja: $\emptyset \equiv (\Delta T / \Delta t) \cong 0,2$ °C/s, na região do *flash*, o que é equivalente a falar de uma nova taxa de aquecimento (γ') *in situ*, ou seja, na amostra. Esse aumento não predeterminado é consequência da contribuição do efeito Joule (acarretado pelo evento *flash*) que, de fato, pôde ser detectado pelo termopar que, em nossos experimentos, foi sempre colocado muito perto (quase colado) às amostras estudadas.

Figura 27 - Gráfico relativo às derivadas da densidade de corrente (J) e variações do campo elétrico (E) com o aumento da temperatura nos experimentos de sinterização realizados sob campos elétricos de 150 e 500 V/cm, com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$. Trata-se das derivadas dos dados normalizados e apresentados na Figura 26, e cujos valores finais podem, em consequência, ser redimensionados multiplicando por J_{max} , no caso da corrente como grandeza física, e por E aplicado, no caso do campo como grandeza física.



Fonte: Elaborada pela autora.

Dito isso, no caso de $E = 500$ V/cm, por exemplo, a variação aparente de J produto do evento *flash* foi de $dJ/dT = 80,5$ (mA/mm²)/°C, o que, levando em conta a taxa de aquisição dos dados (\emptyset), e lembrando que: $dJ/dT = (dJ/dt) \times (dt/dT) = (dJ/dt) \times \emptyset^{-1}$, equivale a $dJ/dt = 16,1$ (mA/mm²)/s, ou seja, um *tempo aparente* de aproximadamente 3 s para se atingir $J_{max} = 50$ mA/mm². Realizando o mesmo cálculo para $E = 150$ V/cm, a taxa de variação observada nesse caso foi $dJ/dt = 7,4$ (mA/mm²)/s, significando um *tempo aparente* de aproximadamente 7 s para se atingir $J_{max} = 50$ mA/mm². Sabendo que esses valores de dJ/dT ou dJ/dt refletem de alguma forma a taxa de retração do material, eles são elevados o suficiente para aqui se falar de *flash*: característica constatada para $E = 300$ a 500 V/cm, e de *pseudo-flash*: característica constatada para $E = 150$ e 200 V/cm.

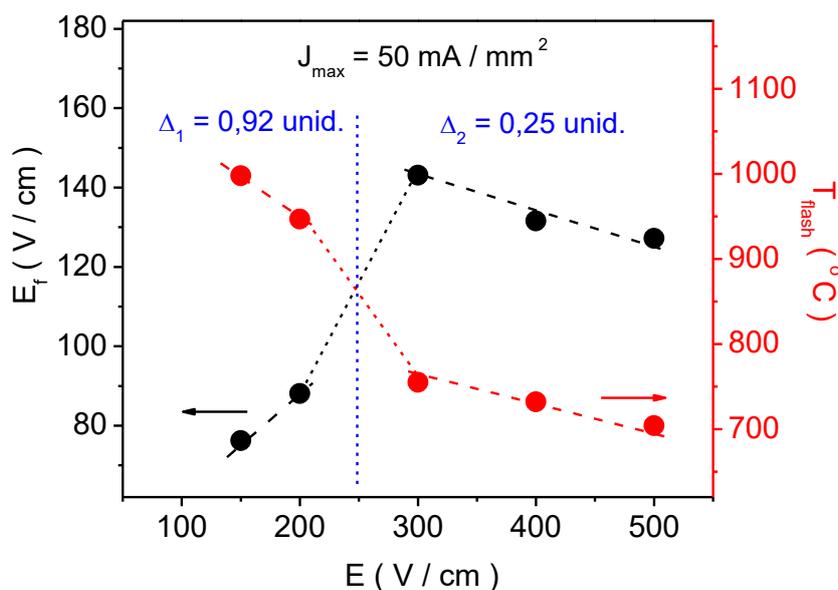
É bom frisar que estamos aqui falando de tempos aparentes, condicionados à taxa de aquisição e cômputo dos equipamentos de medida e processamento utilizados. Em todo caso, se puder existir alguma hesitação com o uso da terminologia “sinterização ultrarrápida” (simplesmente abreviado como *flash* em inglês), o leitor é convidado a comparar os valores de 3 s e 7 s computados acima, para a sinterização sob ação do campo elétrico, com aquele valor de ao redor 1 hora e 30 minutos encontrado para o caso da sinterização convencional do mesmo pó de TiO₂-P25, tal como deduzido na seção anterior a partir da técnica de dilatométrica (Figura 22).

Sobre a já mencionada queda do campo elétrico no **regime III**, nota-se que ela foi finalmente mais do que significativa em todos os casos aqui estudados (Tabela 7): quase 50% para $E = 150$ V/cm (comportamento *pseudo-flash*) versus, por exemplo, 52% para $E = 300$ V/cm (comportamento *flash*), chegando a 75% para $E = 500$ V/cm (comportamento também *flash*). Dentre os trabalhos de sinterização *flash* publicados na literatura sobre TiO₂, podemos citar aquele estudo realizado por Shikhar e colaboradores,¹² usando um pó comercial e monofásico (com fase rutilo), em que se constatam, de fato, diferenças $E - E_f$ similares às encontradas para essa faixa de campos $E \geq 150$ V/cm. A propósito,

e a modo de informação, uma distinção entre comportamentos *fast versus flash* é também realizada e discutida nesse trabalho consagrado à titânia.

Seguindo a análise sobre as quedas de campo elétrico uma vez atingida o valor da densidade de corrente máxima J_{max} , uma observação importante é que elas não acontecem proporcionalmente à intensidade do campo inicial aplicado. Esse resultado é ilustrado na Figura 28 (pontos pretos – escala à esquerda) em termos de E_f versus E , notando que E_f inicialmente aumenta, atingindo seu maior valor em $E = 300$ V/cm, e logo diminui modestamente. Para decifrar a razão por trás de tal comportamento, optamos por colocar no mesmo gráfico (pontos vermelhos – escala à direita) as temperatura de *flash* (T_{flash}) aqui encontradas: são aquelas que foram listadas na Tabela 7. O gráfico foi dividido em duas regiões caracterizadas pelo parâmetro Δ_i , aqui definido como $\Delta_i = \Delta T_{flash} / \Delta E$, mensurando duas condições contíguas de campo, e cujas unidades são $^{\circ}\text{C}/\text{Vcm}^{-1}$.

Figura 28 – Valores da intensidade de campo elétrico final, E_f (escala à esquerda), e de temperatura de *flash*, T_{flash} (escala à direita), em dependência do campo elétrico aplicado, E . O parâmetro Δ_i refere-se a $\Delta T_{flash} / \Delta E$, cujas unidades (abreviadas como unid. no gráfico) são $^{\circ}\text{C}/\text{Vcm}^{-1}$.



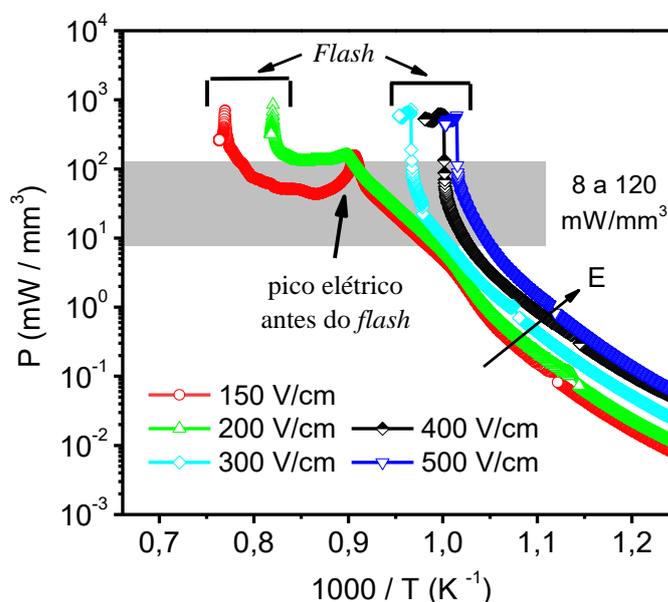
Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo esse parâmetro Δ_i , as variações da temperatura de *flash* (ΔT_{flash}) na região $150 \leq E(\text{V/cm}) \leq 200$ (baixos campos) têm um grande peso ($\Delta_1 = 0,92$ unidades), diferentemente do que acontece na região $300 \leq E(\text{V/cm}) \leq 500$ (altos campos) em que elas passam a ser insignificantes ($\Delta_2 = 0,2-0,3$ unidades, com média de 0,25 unidades), isto é, quando comparadas com as variações do campo elétrico aplicado (ΔE). Lembrando que $J \propto \sigma(T) E$, sendo $T_{amostra} = T_{forno} + \Delta T_{Joule}$, conclui-se que o peso de cada componente ou contribuição, T_{forno} ou ΔT_{Joule} , é importante para entender o cenário observado nessa Figura 28. É oportuno frisar que as temperaturas de *flash* aqui informadas, Tabela 7, são realmente as temperaturas do forno quando do acontecimento do evento *flash* ($T_{flash} \equiv T_{forno}^{flash}$).

Dito isso, e começando pela região de altos campos, por exemplo, o fato de ΔT_{flash} ser nessa região desprezível em relação a ΔE , leva a inferir, lembrando que $P = J E$ é a potência dissipada que contribui para $\Delta T_{Joule}(P) \propto P$, que maior campo elétrico aplicado implica maior temperatura final da amostra (advindo do efeito Joule) e, portanto, maior condutividade $\sigma(T)$ no ato do *flash*. Esse aumento de condutividade é finalmente compensado com uma diminuição de E_f , como efetivamente observado nessa Figura 28, para manter $J_{max} (\equiv \sigma E)$ constante. Ou seja, quanto maior seja o campo aplicado E , maior será a queda de tensão levando a um campo final E_f menor. Já na região de baixos campos, ΔT_{flash} tem maior peso em relação a ΔE , implicando que quanto maior é a temperatura de *flash* (T_{flash}), o que acontece ao diminuir E , maior será a condutividade elétrica $\sigma(T)$ e, portanto, menor será E_f , como também notado nessa Figura 28, de forma a manter $J_{max} (\equiv \sigma E)$ constante. Ou seja, quanto menor for o campo aplicado E , maior será a queda de tensão levando a um campo final E_f também menor. Apenas assinalar que a mudança drástica do comportamento observado para o parâmetro Δ_i de uma região para outra (de altos para baixos campos) deve ser consequência da ocorrência daquele pico elétrico notado na Figura 25 (a)-(b) para campos $E \leq 200$ V/cm, fato que será discutido na próxima Subseção.

A Figura 29 ilustra agora o gráfico do tipo Arrhenius para a potência dissipada no material em todos esses experimentos de sinterização *flash* até aqui apresentados. Como já foi notado no caso de $E = 500$ V/cm, Figura 24 (b), todas as curvas têm um comportamento basicamente linear (**regime I**) em baixas temperaturas, seguido de uma região não-linear (**regime II**) na qual o *flash* é incubado até acontecer seu desenvolvimento em uma determinada temperatura, e tempo depois o sistema alcança seu estado quase-estacionário (**regime III**).

Figura 29 - Gráfico do tipo Arrhenius para a dependência da densidade de potência dissipada (P) com a temperatura nos experimentos de sinterização sob campo elétrico (E) realizados, em que $E = 150$ V/cm a 500 V/cm.



Fonte: Elaborada pela autora.

O comportamento linear observado no **regime I** pressupõe que a densidade de potência dissipada, $P(\equiv J E = \sigma E^2)$, há de obedecer a uma expressão simples do tipo:

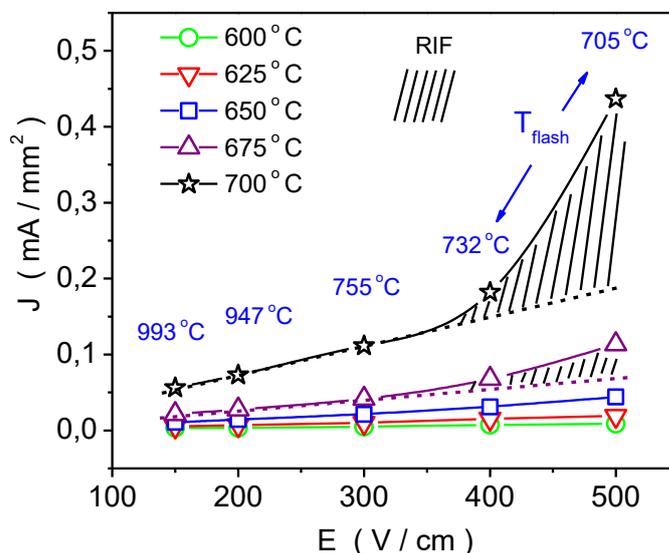
$$P = P_o \exp(-\Delta Q/k T) \quad (6)$$

em que P_0 é o fator pre-exponencial, k ($\equiv 8,671 \times 10^{-5}$ eV/K) é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta: $T(K) \cong T(^{\circ}\text{C}) + 273$ e, finalmente, ΔQ é a energia de ativação ou barreira de energia do processo. ΔQ está diretamente associada à mobilidade (μ) dos portadores de carga: $\mu = \mu_0 \exp(-\Delta Q/kT)$, grandeza física que, por sua vez, determina a evolução da condutividade (σ) do material com a temperatura: $\sigma = Nq\mu$, em que N é a densidade de portadores, cada um com carga elétrica q . Os valores estimados nesse gráfico para a energia de ativação foram da ordem de $\Delta Q = (1,5 \pm 0,2)$ eV, reproduzindo muito bem resultados também relatados na literatura para o transporte elétrico na titânia.¹²

106

É oportuno assinalar que o adjetivo linear adotado para se referir ao **regime I** em baixas temperaturas tem também a ver com o fato de que nessa região espera-se, por suposto, que a densidade de corrente cumpra a lei de Ohm: $J \equiv \sigma E$, em que σ (a condutividade) é tido como essencialmente constante (dependendo da temperatura de medida). Detenhamos-nos um momento nesse pressuposto. A Figura 30 mostra os dados de J versus E processados, em que σ é teoricamente o coeficiente angular, para várias temperaturas durante a sinterização, antes da ignição do evento *flash*, a saber: 600 °C, 625 °C, 650 °C, 675 °C e 700 °C. Segundo a Tabela 7, 705 °C é a mínima temperatura de *flash* encontrada neste trabalho, correspondendo ao campo elétrico $E = 500$ V/cm. Cada valor observado para a temperatura de *flash* (T_{flash}) aparece também informado nesse gráfico, posicionado em linha vertical acima do campo elétrico a que corresponde.

Figura 30 - Dependência da densidade da corrente (J) com o campo elétrico (E) aplicado, conforme dados tomados em várias temperaturas durante os experimentos de sinterização. Para comparação direta (vide texto), a temperatura de *flash* (T_{flash}) finalmente observada para cada campo elétrico está indicada. RIF: região de incubação do *flash* (vide texto).



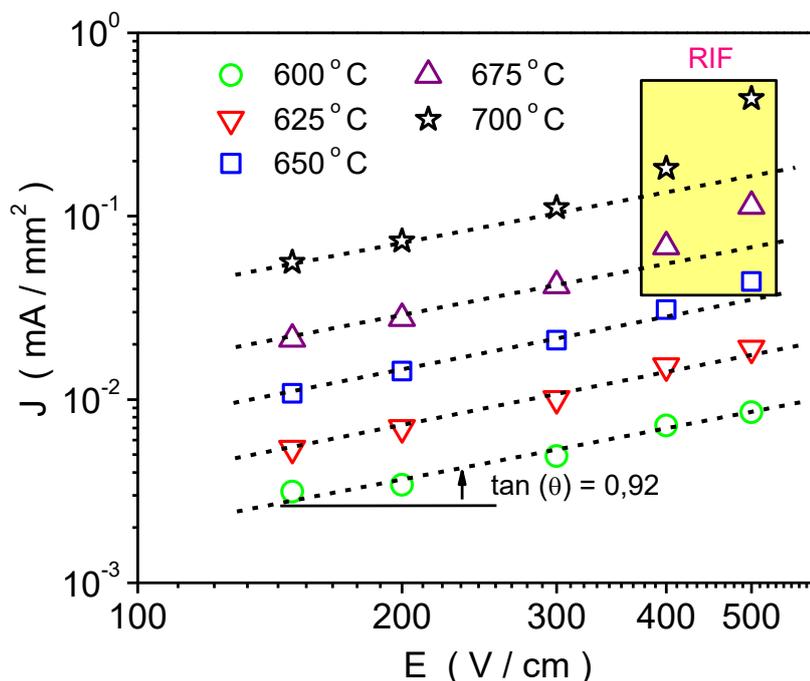
Fonte: Elaborada pela autora.

Exceto ao se aproximar da temperatura de *flash*, segundo o campo elétrico aplicado, os dados nessa Figura 30 exibem efetivamente comportamentos lineares. Isso fica indicado no gráfico usando linhas tracejadas para os dados de J registrados nas temperaturas de 675 °C (símbolo triângulo para cima) e, mais evidente ainda, em 700 °C (símbolo estrela); em ambos os casos, nota-se claramente que os referidos dados divergem da linearidade quando ao campo elétrico aplicado ($E = 400$ e 500 V/cm, no caso) corresponde uma temperatura de *flash* (732 °C e 705 °C, respectivamente) com valor próximo ao da temperatura da medida. Quando isso sucede, de acordo com a Figura 24 (b), a dinâmica do processo de sinterização leva o sistema ao **regime** não-linear II em que a incubação do *flash* entra em vigor. Na Figura 30, a região hachurada, nomeada RIF, refere-se precisamente à *região* de campos e temperaturas na qual a *incubação* do *flash* é estimulada.

Esse resultado, anunciando desvio de J à linearidade, fica também claro quando esses dados de J versus E são colocados em um gráfico do tipo log-log

(escala logarítmica em ambos os eixos), como mostrado na Figura 31, notando que $J = \sigma E$ implica $\log(J) = \log(\sigma) + \log(E)$. Efetivamente, comportamentos lineares (linhas tracejadas) do tipo $y = ax + b$ são também observados, em que $y = \log(J)$, $x = \log(E)$, o coeficiente linear é $b = \log(\sigma)$ e o coeficiente angular seria $a = 1$. Dentro de uma incerteza razoável de aproximadamente 10%, os coeficientes angulares (a) estimados em todos esses casos foram de 0,92 em média, ou seja, próximo do valor de 1 teoricamente esperado. Os dados que divergem da linearidade são apontados no retângulo (amarelo), indicando aquela região RIF de campos e temperaturas na qual a *incubação* do evento *flash* está em curso.

Figura 31 - Gráfico log-log da dependência da densidade da corrente (J) com o campo elétrico (E) aplicado, segundo dados tomados em várias temperaturas durante os experimentos de sinterização. RIF: região de incubação do *flash* (vide texto).



Fonte: Elaborada pela autora.

À luz dos resultados e tendências apresentados neste e outros trabalhos na literatura, fica claro que procurar pelo mecanismo (a fenomenologia) por trás

da sinterização *flash* em materiais é equivalente a indagar sobre o mecanismo instigador do **regime II** (transiente de natureza altamente não-linear, Figura 24 (b)) durante o tratamento térmico sob campo elétrico. Essa é uma discussão ainda em aberto na literatura especializada. Uma coisa, sim: parece existir um consenso sobre uma aparente conexão desse evento (o *flash*) com uma certa densidade de potência crítica a ser atingida para promover sua ignição,⁸⁰ densidade de potência relatada na literatura ser da ordem de 7 a 50 mW/mm³. Essa é a região sombreada que indicamos na Figura 29, com valores que pareceriam neste trabalho se estender até 120 mW/mm³. Tais observações logicamente colocam a temperatura (energia térmica) no patamar de parâmetro fundamental para o desenvolvimento da sinterização *flash* em materiais.

Em termos de hipóteses, aliás, existem duas tendências de opiniões sobre mecanismo provável por trás do desenvolvimento do *flash* em materiais, a saber: (1) a temperatura cuja magnitude é extraordinariamente acentuada via potência elétrica entregue ao sistema ou (2) a geração de grandes densidades de defeitos pelo campo elétrico aplicado. No primeiro caso, a ideia hoje mais aceita é, em termos de taxas, aquela que pressupõe uma maior potência fornecida ao sistema em relação à potência realmente dissipada, o que pode ou deve teoricamente conduzir a um fenômeno de avalanche térmica (do inglês: *thermal runaway*), causando, por essa via, e em determinado momento do experimento, a abrupta sinterização do material.¹⁰⁷

No segundo caso, a ideia é a da geração de defeitos que, no fundo, é um mecanismo que também contribui ou contribuiria para a elevação da densidade de potência elétrica no sistema: $P(= J E = \sigma E^2) \equiv N q \mu E^2$, em que N é a densidade de defeitos que poderiam levar ao *flash* se criados na forma de avalanche.^{10, 80} Muito recentemente, um estudo de cunho fundamental, usando dinâmica molecular aplicada à zircônia dopada com ítria, $(Zr, Y)O_{2-\delta}$, deu resultados que parecem validar essa hipótese de defeitos induzidos na forma de avalanche.¹⁰⁸ A verdade é que a sinterização *flash* é um tópico ainda muito jovem na literatura (introduzido apenas em 2010) e que, por isso mesmo, ainda precisa de muitas observações experimentais para se chegar a conclusões mais contundentes, no sentido pleno de fundamentadas. Acreditamos que os

resultados apresentados neste estudo (vide também próxima Subseção) vêm para agregar e contribuir um pouco nessa jornada (essa é a intenção), com informações no que diz respeito às características e à dinâmica do fenômeno de sinterização *flash* em um material bifásico.

4.2.2 Desenvolvimento de fases e características microestruturais: influência do campo elétrico e da densidade de corrente

Em Ciência e Engenharia dos Materiais, coexistência e desenvolvimento de fases são outro capítulo de interesse prático no estudo e caracterização de substâncias e ligas quando submetidas a diferentes condições de temperatura e pressão. Isso porque muitas propriedades físicas e químicas dos materiais são determinadas por suas características estruturais e a composição de fases, se estabelecendo correlações cujo entendimento é importante para a ciência básica dos materiais, com atenção, naturalmente também, nas possíveis aplicações. Como já foi verificado na Subseção anterior, o pó de TiO_2 -P25 consiste em anatase + rutilo, com a anatase como fase majoritária (82,08% *versus* 17,92%, Tabela 4). Combinando técnicas de difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e dilatométrica (DIL), foi possível deduzir que a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo (transformação TAR) nesse pó ocorre na faixa de temperaturas $700 \lesssim T \text{ (}^\circ\text{C)} \lesssim 1100$. A pergunta a se fazer agora é:

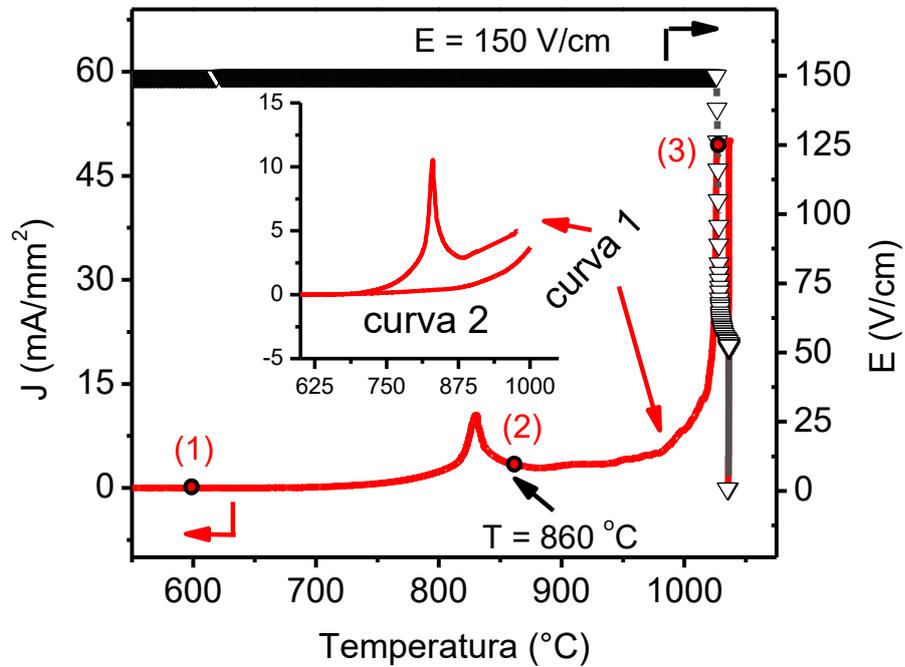
Qual a dinâmica dessa transformação de fase anatase \rightarrow rutilo na presença do campo elétrico?

Quando da apresentação dos espectros térmicos da densidade de corrente (J) medida durante a sinterização do material sob campo elétrico, Figura 25, foi observado um pico de corrente que antecede o evento *flash* para o caso dos campos $E = 150$ e 200 V/cm, Figuras 25 (a) e (b), respectivamente. Esse pico é detectado em torno de 825 $^\circ\text{C}$ e, em termos de origem, a transformação

de fase é uma das hipóteses que foram consideradas, sendo então sujeita a examinação. Isso porque, de acordo com os dados de DRX coletados nos pós convencionalmente tratados em, por exemplo, 830 °C e 850 °C, a transformação de fase nessa região de temperaturas (de 825-850 °C) está ainda em curso, com o rutilo tendo-se já tornado a fase majoritária, Figuras 20-21 e Tabelas 5-6. A seguir, os dados de densidade de corrente (J) versus temperatura da Figura 25 (a) são recuperados na Figura 32 apresentada abaixo, e servirão de exemplo para a análise subsequentemente realizada.

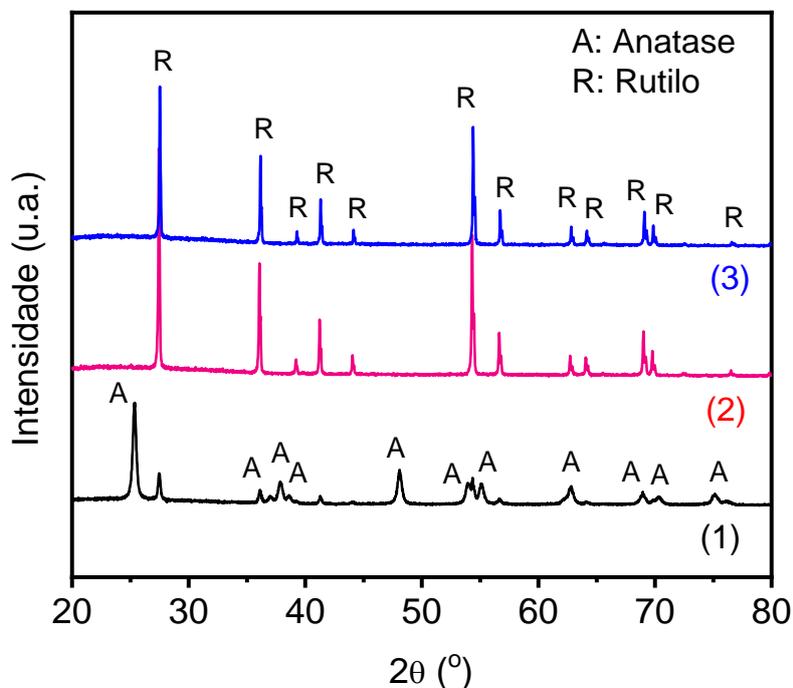
Nessa Figura 32 aparecem agora indicados três pontos de temperaturas escolhidos durante a sinterização sob o campo elétrico $E = 150 \text{ V/cm}$, a saber: **ponto (1)** em 600 °C (bem abaixo do pico elétrico), **ponto (2)** em 860 °C (logo após o pico elétrico) e **ponto (3)** em 1026 °C (logo após instaurado o *flash*, ou seja, logo após atingido $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$). Esses pontos de temperaturas são instantes em que o experimento foi interrompido após exposição do material nas temperaturas de 600 °C ou 860 °C, por apenas $t = 1$ minuto, e de 1026 °C, por $t_{flash} \cong 0$, seguido de resfriamento até temperatura ambiente e de medidas de DRX para constatar as fases presentes após tais tratamentos. Esses são os resultados ilustrados na Figura 33, observando que: (i) na temperatura de 600 °C (**ponto (1)**), o material basicamente conserva as características quantitativas do pó original bifásico; e (ii) tanto na temperatura de 860 °C (**ponto (2)**) quanto em 1026 °C (**ponto (3)**), o material revela já consistir apenas de rutilo. Esse é um forte indício de que o referido pico elétrico guarda uma relação direta com a transformação de fase TAR (anatase \rightarrow rutilo).

Figura 32 - Dados recuperados da Figura 25 (a) para a densidade de corrente (J) versus temperatura durante a sinterização sob campo elétrico $E = 150$ V/cm. Vide texto para entender (i) a indicação dos pontos (1), (2) e (3), que envolve a realização de análises estruturais, e (ii) o gráfico inserido, que envolve a comparação entre a curva original e curva reprocessada.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 33 - Difratogramas de raios X do material após interrupção dos experimentos nos pontos (1): 600 °C, (2): 860 °C e (3): 1026 °C durante sinterização sob campo elétrico $E = 150$ V/cm, segundo indicado na Figura 32. Vide texto para maiores detalhes.



Fonte: Elaborada pela autora.

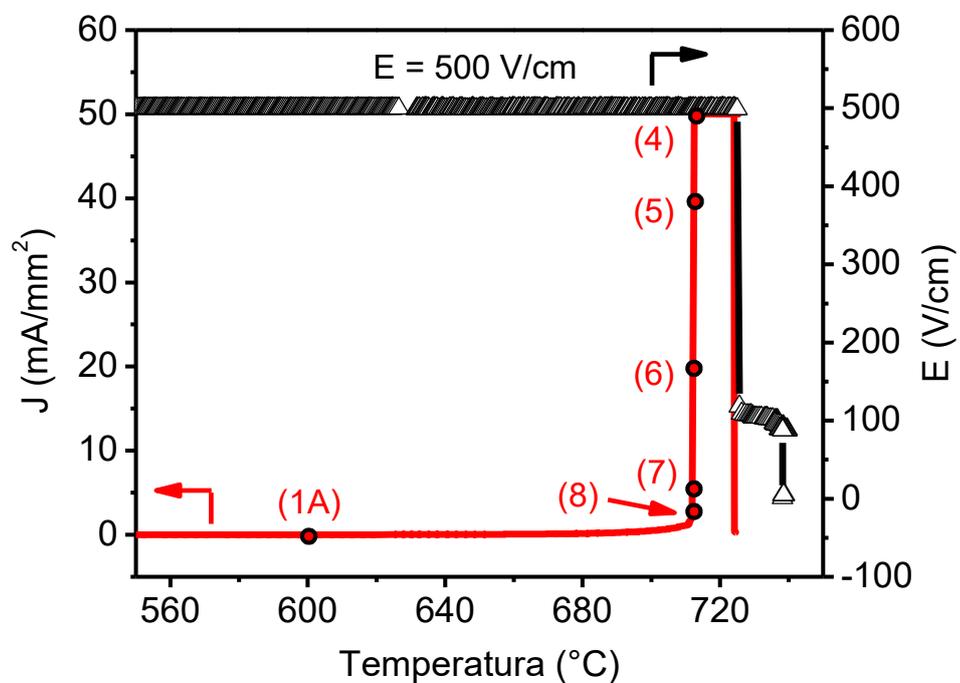
Uma vez realizada essa primeira observação, foi então explorada outra abordagem que poderia ser chamada de limpeza de curva, e que consiste em interromper o experimento de sinterização sob campo elétrico após a ocorrência do pico de corrente, resfriar o material até baixas temperaturas, e logo realizar uma nova corrida do experimento nas mesmas condições de campo elétrico e taxa de aquecimento. Esse é o resultado, mostrado no gráfico inserido na Figura 32, em que a **curva 1** representa os dados originais na primeira corrida do experimento, enquanto a **curva 2** se refere aos dados obtidos durante a segunda corrida, isto é, após interrupção do primeiro experimento em ~ 860 °C. Muito importante observar, eis o resultado revelador, que o pico elétrico já não é visto nessa **curva 2**, reforçando, então, ainda mais, a ideia desse pico ser realmente um produto da transformação TAR, evento que é conhecido ser de

natureza irreversível com a temperatura. Apenas lembrar: sabe-se que o rutilo é a fase estável do TiO_2 , enquanto a anatase é uma fase metaestável.

É também interessante observar, para a sinterização realizada sob campos elétricos de $E = 300$ a 500 V/cm, que os espectros térmicos da densidade de corrente (J) não evidenciaram o desenvolvimento de tal pico elétrico antes do evento *flash*. Aliás, notem que as temperaturas de *flash* nesses casos vão, em média, de 755 °C a 705 °C (Tabela 7), isto é, abaixo daquelas temperaturas de 830 °C ou 850 °C em que o material revelou ser ainda bifásico durante e após o tratamento térmico convencional, ou seja, com $E = 0$ (Figuras 20-21 e Tabelas 5-6). Isso sugere que o campo elétrico deve atuar no sentido de acelerar a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo, observação muito importante em termos de processamento de materiais. Nesse sentido, observem que o responsável direto por tal acontecimento parece ser (hipótese) o próprio efeito *flash*, uma vez que o mesmo envolve processos de difusão potencializados pelo campo elétrico: isto é, processos intensos o suficiente para, por exemplo, promover a densificação do material de forma instantânea.

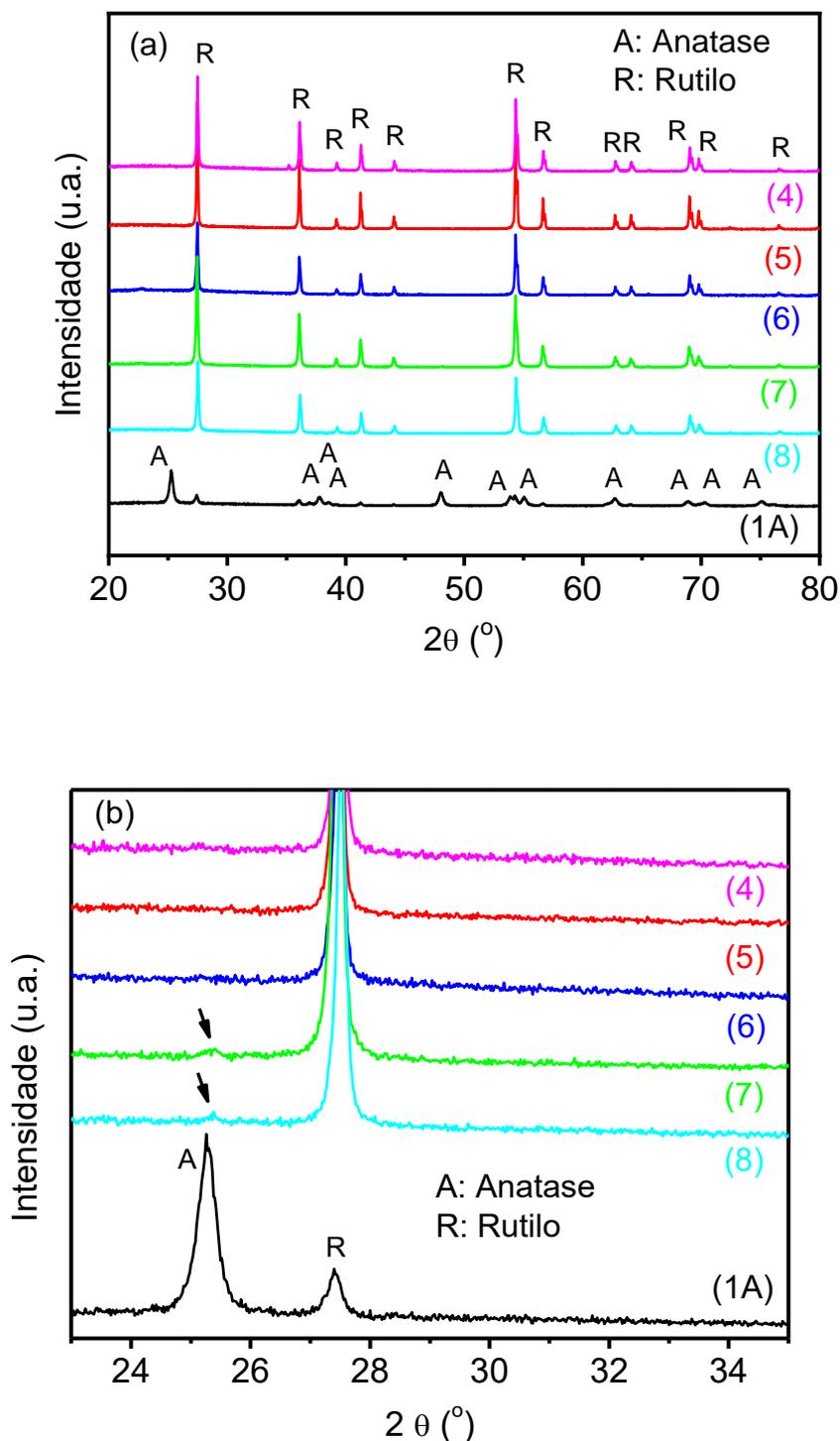
Com o intuito de examinar essa hipótese, resolvemos também analisar como a evolução das fases no pó de TiO_2 -P25 se apresenta no caso da sinterização sob o campo elétrico de $E = 500$ V/cm. A Figura 34, ilustrada abaixo, é uma recriação daqueles dados de densidade de corrente (J) versus temperatura, anteriormente mostrados na Figura 24 (a), sendo desta vez indicados vários pontos de temperaturas e de condições de corrente J_{max} que foram escolhidos para logo realizar um estudo de composição de fases. Eles são, por um lado, o ponto (1A) em 600 °C e, por outro lado, vários pontos durante a instauração do *flash* em 712 °C, indo desde $J_{max} = 50$ mA/mm² (**ponto (4)**), passando por 40 mA/mm² (**ponto (5)**), 20 mA/mm² (**ponto (6)**), $5,0$ mA/mm² (**ponto (7)**) até chegar a $2,5$ mA/mm² (**ponto (8)**). Novamente, todos esses pontos representam instantes em que o experimento foi interrompido, o material resfriado e dados de DRX coletados em temperatura ambiente, os resultados sendo mostrados na Figura 35 (a).

Figura 34 - Dados recuperados da Figura 24 (a) para a densidade de corrente (J) versus temperatura durante a sinterização sob campo elétrico $E = 500$ V/cm. Vide texto para entender a indicação dos pontos (1A), (4), (5), (6), (7) e (8) que envolvem a realização de análises estruturais.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 35 - (a) Difratogramas de raios X do material após interrupção dos experimentos nos pontos (1A): 600 °C, (4): 712 °C e 50 mA/mm², (5): 712 °C e 40 mA/mm², (6): 712 °C e 20 mA/mm², (7): 712 °C e 5,0 mA/mm², e (8): 712 °C e 2,5 mA/mm², durante sinterização sob campo elétrico $E = 500$ V/cm, segundo indicado na Figura 34. (b) Ampliação do gráfico, na região $2\theta = 23$ -35°, em que as flechas indicam (ou parecem indicar) traços residuais de anatase no início do evento *flash* (vide texto para maiores detalhes).



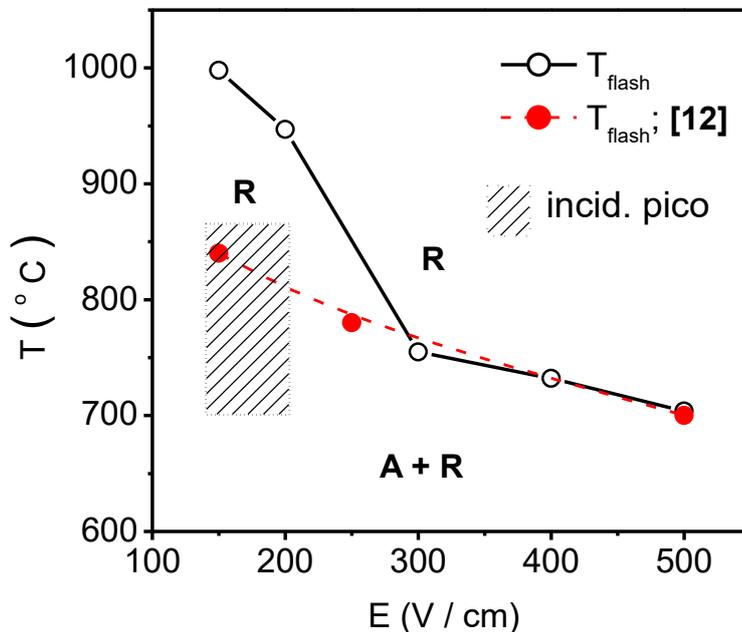
Apenas assinalar, novamente, que nessa abordagem experimental, a exposição do material à temperatura de 600 °C (**ponto (1A)**) foi de $t = 1$ minuto, enquanto a interrupção dos experimentos foi imediata no caso em que diferentes condições de J_{max} (**pontos (4) a (8)**) foram exploradas (tempo de exposição $t_{flash} \cong 0$). As observações realizadas a partir da Figura 35 (a) são as seguintes: (i) no **ponto (1A)**, tem-se outra vez a reprodução das características quantitativas do pó original bifásico; e (ii) em todos os demais **pontos (4) a (8)**, o material revelou ser basicamente monofásico, exibindo a fase rutilo. Um pequeno detalhe vale a pena mencionar, sim: nos casos de $J_{max} = 5,0$ e $2,5$ mA/mm² (isto é, bem no início do evento *flash*), os difratogramas ainda acusam (ou parecem acusar) a presença de uma componente residual diminuta (traços) de anatase, como mostrado na ampliação dos espectros apresentada na Figura 35 (b).

Considerando que o material aquecido convencionalmente ($E = 0$) até 830 °C ou 850 °C revelou-se ainda bifásico (anatase + rutilo), conforme Figuras 20-21 e Tabelas 5-6, os resultados exibidos nas Figuras 34 e 35 são reveladores, porquanto indicam *flash* ocorrendo em 712 °C e levando o sistema para monofásico (rutilo), com aparentemente ainda traços de anatase bem no início do *flash* (para $J_{max} = 5,0$ e $2,5$ mA/mm²). Tais resultados podem ser considerados como uma prova de que a transformação de fase anatase → rutilo é efetivamente promovida pelo desenvolvimento do evento *flash*. Aliás, todo este cenário parece inclusive indicar que tal transformação começa durante a transição do sistema através do **regime** transiente não-linear II, Figura 24 (b), em que, antes mesmo da ignição do *flash*, os processos de difusão das espécies já passam a ser suficientemente intensificados. É oportuno assinalar que este achado está em conformidade com resultados similares já relatados na literatura para pós de CaCu₃Ti₄O₁₂ (CCTO), em um fenômeno que foi então chamado de síntese *flash* (em inglês: *flash synthesis*).¹⁰⁹

Todos estes resultados permitem construir o gráfico exibido abaixo, Figura 36, em que são apresentados os dados da temperatura de *flash* do material (T_{flash}) junto com a evolução das fases em dependência do campo elétrico aplicado, partindo do pó aqui usado: composto de anatase (A) + rutilo (R). Nesse

gráfico aparece também indicada a região de ocorrência do pico elétrico atribuído à transformação de fase anatase \rightarrow rutilo, e situada entre $T \cong 700$ °C e 870 °C (região hachurada). Também aparecem incluídos, para fins de comparação, os dados processados na Ref. [12] para o comportamento de T_{flash} partindo-se de pó comercial de TiO_2 composto apenas de rutilo. Observa-se que na região de altos campos, os dados de T_{flash} apresentados nessa Referência são comparáveis aos observados neste trabalho. No entanto, essa similitude fica frustrada em baixos campos pela ocorrência do referido pico elétrico que, notadamente, marca uma mudança drástica na dinâmica do processo de sinterização, fazendo com que o desenvolvimento do evento *flash* fique finalmente protelado para mais altas temperaturas. A evolução de fases é tal que em altos campos essa conversão anatase \rightarrow rutilo acontece junto com o evento *flash*, promovida, pode-se dizer, pelo próprio desenvolvimento do evento. Eis a explicação por trás da coincidência dos dados de T_{flash} (deste trabalho com os da Ref. [12]) em altos campos, região na qual a ação do *flash* acelerando a síntese de rutilo torna o cenário bifásico finalmente equivalente à sinterização de um composto monofásico. A evolução de fases que aqui se aplica, em toda a faixa de campos explorados, encontra-se resumida na Tabela 8.

Figura 36 - Dependência da temperatura de *flash* com o campo elétrico aplicado durante a sinterização do TiO₂-P25 sob campo elétrico. A região (hachurada) de incidência do pico, atribuído à transformação de fase anatase (A) → rutilo (R), está mostrada, assim como dados extraídos da Ref. [12] para o caso de *flash* de TiO₂ monofásico (rutilo).



Fonte: Elaborada pela autora.

Tabela 8 - Um resumo da evolução de fases (estados inicial, intermediário e final) observada durante a sinterização assistida por campo elétrico do pó de TiO₂-P25, e tamanho médio de grãos (TMG) final nos experimentos realizados com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$ e $t_{flash} = 120 \text{ s}$. A = anatase, R = rutilo e a abreviação n/a é usada para dizer que o estágio intermediário não se aplica.

E (V cm ⁻¹)	Desenvolvimento de fase			TMG (μm)
	Inicial	Intermed.#	Final*	
150	A+R	R	R	0,48
200	A+R	R	R	0,43
300	A+R	n/a	R	0,24
400	A+R	n/a	R	0,18
500	A+R	n/a	R	0,19

Ainda antes do *flash*; * Após o *flash*.

Fonte: Elaborada pela autora.

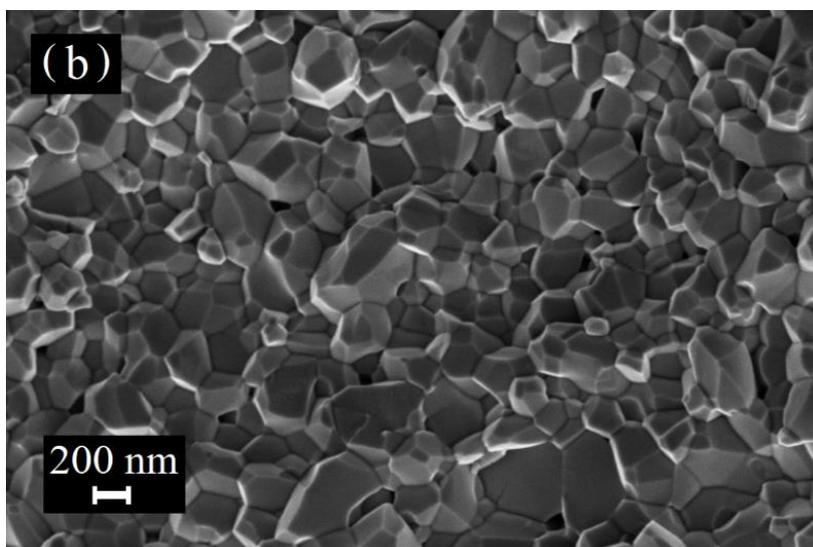
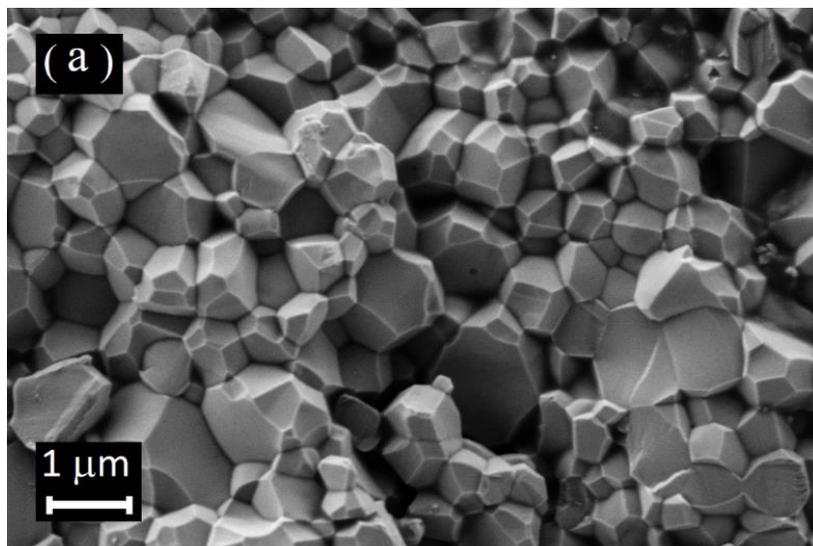
É importante observar que todos os experimentos de processamento de TiO_2 -P25 (pó bifásico) sob campo elétrico até aqui apresentados e discutidos (com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$) conduziram à produção de eletrocerâmicas densas de TiO_2 (Tabela 7). Isso indica, em geral, a não necessidade de uma etapa prévia de conversão de anatase em rutilo (calcinação ou pré-sinterização para a síntese do produto final) se o objetivo for produzir eletrocerâmicas de rutilo partindo de um pó de anatase como matéria prima. Isto é, conforme foi demonstrado, bastaria, como solução, usar campo(s) elétrico(s) durante a sinterização de tal pó, com a constatação, e é muito importante frisar esse bônus, de que a sinterização é realizada com sucesso em tempos recordes e temperaturas do forno sensivelmente abaixo daquelas requeridas no processamento convencional. Este resultado (sobre a não necessidade de tratamento térmico prévio da matéria prima) é importante porquanto representa, em termos de processamento de materiais, uma considerável e desejada diminuição de consumo de energia.

Vale a pena um comentário neste momento. É claro que estamos aqui falando com a cabeça mergulhada no mundo de processamento de materiais, isto é, de forma geral. Isso porque, para atingir o propósito final mencionado acima, neste estudo houve igualmente a constatação da não necessidade de calcinação do pó comercial de TiO_2 -P25 quando a opção de processamento foi a sinterização convencional. Mas é oportuno dizer ou alertar que isso aconteceu só por conta da alta qualidade (traduzida também em reatividade) desse pó, pois, normalmente, o comum ou tradicional na literatura é ter que considerar pré-tratamentos dos pós precursores quando o produto final desejado envolve um passo prévio de síntese (ou transformação de fase),^{16, 26, 59} fato que compromete registrar sucesso paralelo ou subsequente na sinterização (no sentido agora de densificação) durante um mesmo tratamento térmico.

Sabe-se, por outra parte, que muitas propriedades físicas e químicas de materiais são determinadas pelas características microestruturais finais após processamento. Dilucidar a possível influência do campo elétrico nesse aspecto é, portanto, mais do que importante. A Figura 37 é um exemplo de micrografias MEV (microscopia eletrônica de varredura) das amostras de TiO_2 sinterizadas

via *flash*, micrografias tomadas sobre superfícies fraturadas. A opção por superfícies fraturadas foi para evitar qualquer modificação das microestruturas (tamanho de grãos, por exemplo) no caso de se proceder a uma revelação térmica, considerando que (i) as amostras foram sinterizadas em temperaturas do forno relativamente baixas, enquanto (ii) a revelação térmica requereria temperaturas relativamente mais altas.

Figura 37 - Micrografias MEV de eletrocerâmicas de TiO_2 -P25 produzidas via sinterização *flash* assistida por campo elétrico e tomadas sobre superfícies fraturadas. As condições de *flash* foram (a) $E = 200$ V/cm e (b) $E = 500$ V/cm, com $J_{max} = 50$ mA/mm² e tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos em ambos dos casos.

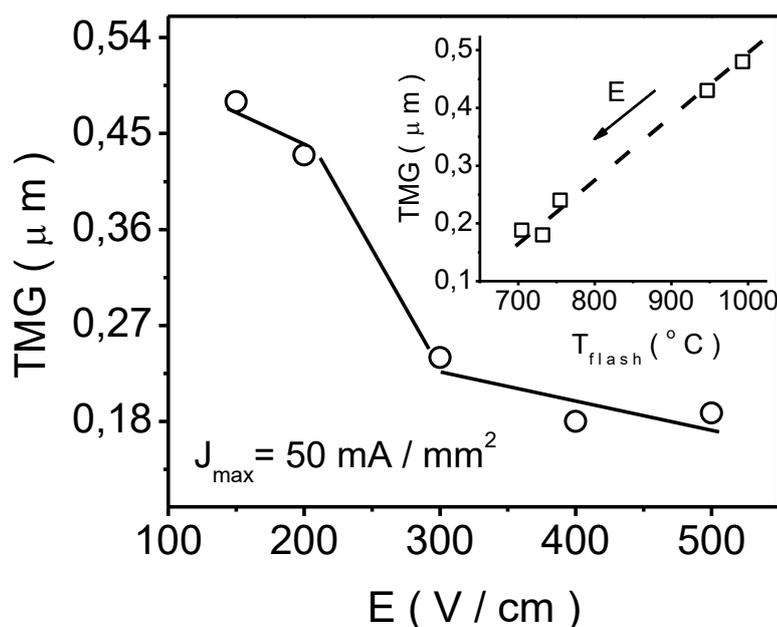


Fonte: Elaborada pela autora.

As imagens nessa Figura 37 correspondem, no caso, aos experimentos que foram realizados usando os campos $E = 200$ e 500 V/cm, com $J_{max} = 50$ mA/mm² e tempo de exposição ao *flash* (patamar) de apenas 2 minutos

($t_{flash} = 120$ segundos). Elas mostram que o produto final consiste em microestruturas densas, confirmando os altos valores de densidade que foram medidos para estas electrocerâmicas (Tabela 7). O tamanho médio dos grãos (TMG) em cada situação foi determinado usando o método dos interceptos,⁹³ e os valores finais encontrados estão incluídos na Tabela 8. Eles são também mostrados na Figura 38 para uma análise visual mais direta, em termos de comportamento.

Figura 38 - Dependência do tamanho médio dos grãos (TMG) com o campo elétrico aplicado na sinterização do pó de TiO_2 -P25, com $J_{max} = 50 \text{ mA/mm}^2$ e tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos. O gráfico insertado exhibe a correlação existente entre TMG e temperatura de *flash*.



Fonte: Elaborada pela autora.

Segundo se observa nessa Figura 38, o tamanho médio dos grãos decresce com o aumento do campo elétrico, reproduzindo muito bem a tendência observada na literatura.^{10, 12, 16, 110} Não obstante, nota-se que essa diminuição é drástica ao passar de baixos campos ($E = 150$ e 200 V/cm) para altos campos ($E = 300$ a 500 V/cm), um comportamento que revela estar em linha com aquele

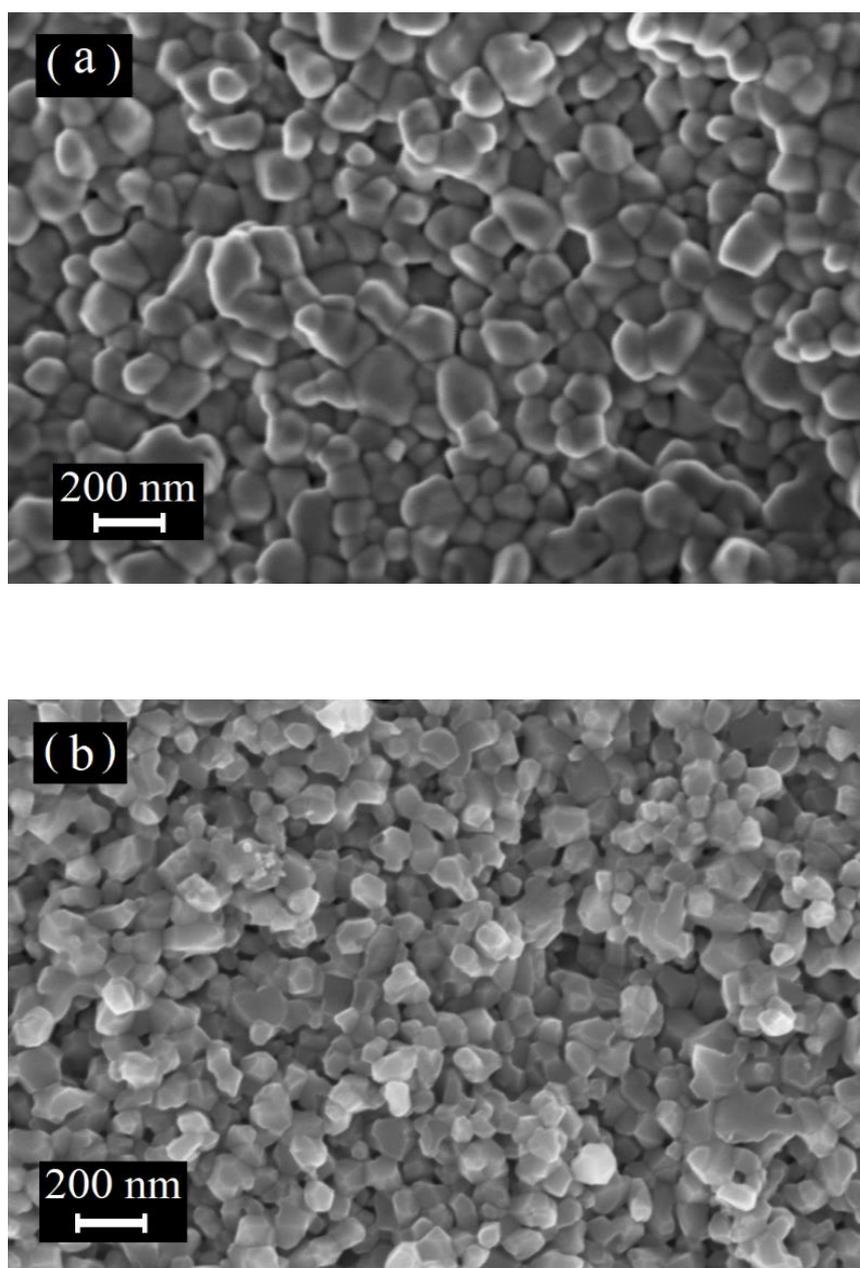
também observado para a temperatura de *flash* (Figura 36). Essa é a informação trazida no gráfico inserido nessa Figura 38, o qual demonstra efetivamente a existência de uma forte correlação entre tamanho médio de grãos e temperatura de *flash*; no gráfico, a flecha indica o sentido crescente do campo elétrico aplicado. Essa correlação sugere que as condições de sinterização do material poderiam em princípio ser ajustadas e otimizadas de maneira a tornar possível a produção, por exemplo, de nanocerâmicas, sendo essa a tendência aqui registrada para altos campos elétricos. Apenas dizer que nanocerâmicas são atrativas por significar alta densidade de superfícies, o que é ideal para determinadas aplicações de materiais: é o caso dos varistores (a exemplo do TiO₂ com fase rutilo) quando da procura por altos valores de voltagem de ruptura.¹¹¹

Em termos de processamento, então, temos até aqui explorado qual a influência da intensidade do campo elétrico (E) na dinâmica de sinterização do pó TiO₂-P25. Nesse sentido, para assim resumir, os resultados indicam uma diminuição da temperatura de *flash* (T_{flash}) e do tamanho médio de grãos (TMG) com o aumento do campo elétrico (E) que, além do mais, promove a transformação de fase anatase → rutilo em temperaturas mais baixas, segundo se resumiu na Tabela 7, Figura 36 e Tabela 8. Outra proposta deste estudo foi explorar a influência da densidade de corrente máxima (J_{max}) nas características estruturais e microestruturais das eletrocerâmicas durante e após a sinterização assistida por campo elétrico. Os resultados no caso das características estruturais, que envolvem basicamente a composição de fases avaliada via medidas de DRX, já foram apresentados: na Figura 33, com referência aos pontos indicados na Figura 32, e na Figura 35, com referência aos pontos indicados na Figura 34.

Na Figura 39 são agora apresentadas micrografias representativas de amostras tratadas sob o campo elétrico $E = 500$ V/cm com densidades de corrente $J_{max} = 40$ e $5,0$ mA/mm², isto é, para aquele tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos. Ao todo, notou-se uma tendência de diminuição do tamanho médio dos grãos (TMG) ao se reduzir J_{max} : lembrando que o valor foi

de 188 nm para 50 mA/mm² (Tabela 8 e Figura 37), agora as estimativas foram 120 nm para 40 mA/mm² e 84 nm para 5 mA/mm².

Figura 39 - Micrografias MEV de eletrocerâmicas de TiO₂-P25 produzidas via sinterização sob campo elétrico de $E = 500$ V/cm e densidades máximas de corrente de (a) $J_{max} = 40$ mA/mm² e (b) $J_{max} = 5$ mA/mm², para um tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos.



Fonte: Elaborada pela autora.

Em complementação, as densidades finais das amostras nesses experimentos foram também avaliadas, sendo elas listadas na Tabela 9 (valores relativos à densidade teórica do rutilo). Para apreciação gráfica, a Figura 40 resume os comportamentos observados para essas densidades relativas, não somente no caso de $t_{flash} = 120$ segundos, como acabou de ser anunciado, mas também imediatamente após o *flash* se estabelecer: $t_{flash} \cong 0$ (experimentos interrompidos imediatamente após J_{max} ser atingida). Observa-se que a densidade aumenta com o incremento tanto de J_{max} quanto de t_{flash} .

Em geral, todos os resultados aqui relatados sobre o comportamento da temperatura de *flash* (T_{flash}), do tamanho médio dos grãos (TMG) e da densidade (ρ) do material com o campo elétrico (E) e a densidade de corrente máxima preestabelecida (J_{max}) reproduzem, de fato, muito bem as tendências já registradas na literatura, onde é sabido que (espécie de *manual* que pode-se resumir assim):

A intensidade do campo elétrico (E) determina a temperatura de flash (T_{flash}), enquanto a corrente máxima (J_{max}) determina a densidade (ρ) do material e o tamanho médio dos grãos (TMG).

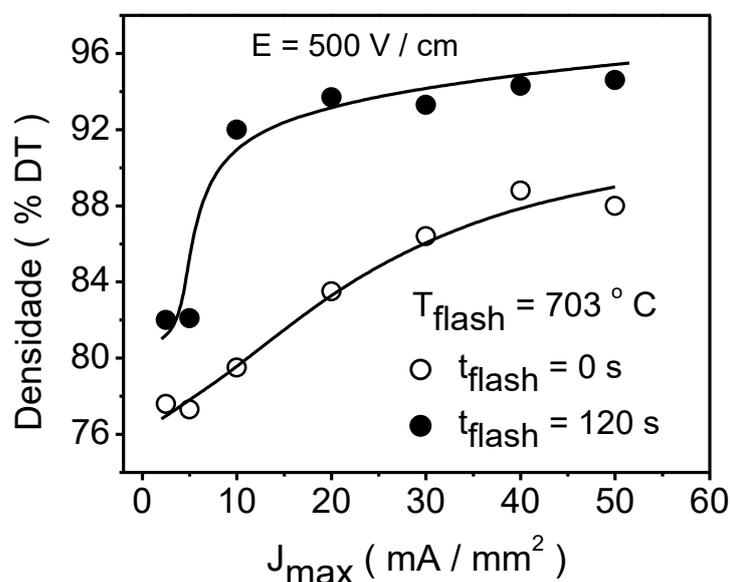
Nesse sentido, é bom frisar que a dependência do tamanho médio dos grãos (TMG) com o campo elétrico aplicado (E) é em verdade indireta, como já foi demonstrado no gráfico inserido na Figura 38. Em matéria de sinterização *flash*, claro, certos limites devem ser sempre considerados e respeitados pois, como oportunamente comentado, valores muito altos de J_{max} (procurando otimizar, por exemplo, a densidade) podem provocar, e provocam, efeitos indesejados como ruptura dielétrica e mecânica do material.^{11, 16, 110}

Tabela 9 - Valores de densidade (ρ , em porcentagem da densidade teórica, DT=4,24 g/cm³, do rutilo, dentro de um erro da ordem de 2%) estimados nas eletrocerâmicas sinterizadas com campo $E = 500$ V/cm, para diferentes densidades de corrente (J_{max}), e de temperatura aproximada das amostras estimada pela teoria da radiação do corpo negro (BBR). Lembrar estar-se falando de evento *flash* observado em $T_{flash} = 705$ °C (valor médio).

J_{max} (mA/mm ²)	2,5	5,0	10	20	30	40	50
ρ (% DT)	82,0	82,1	92,0	93,7	93,3	94,3	94,6
T_{BBR} (° C)	858	910	967	1066	1110	1196	1157

Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 40 - Dependência da densidade do material (em porcentagem da densidade teórica, DT, do rutilo) com a densidade de corrente máxima (J_{max}) em eletrocerâmicas de TiO₂ sinterizadas sob campo elétrico $E = 500$ V/cm. Os resultados são mostrados tanto para a um tempo de exposição $t_{flash} = 120$ segundos, quando nos experimentos interrompidos imediatamente após se estabelecer o regime *flash*: $t_{flash} = 0$.



Fonte: Elaborada pela autora.

É hora também de ressaltar que o aumento da densidade (ρ) e do tamanho médio dos grãos (TMG) aqui observado, tudo favorecido quando J_{max} e t_{flash}

são incrementados, há de ser aqui considerado como consequência do aumento da temperatura do material, parâmetro modulado pelo efeito Joule, lembrando, na prática, que $T_{amostra} = T_{forno} + \Delta T_{Joule}$, em que ΔT_{Joule} é uma função da potência dissipada. Dito isso, um compromisso deve de ser sempre encontrado no conjunto de valores de E , J_{max} e t_{flash} a serem considerados para o processamento do material quando o objetivo for produzir, por exemplo, eletrocerâmicas nanoestruturadas: fato possível usando altos campos E com baixos valores de J_{max} e t_{flash} , e que, a depender da aplicação projetada, sejam (essas eletrocerâmicas) também suficientemente densas: fato possível usando, inversamente, altos valores de J_{max} e t_{flash} .

As temperaturas das amostras durante o evento *flash* podem ser aproximadamente estimadas usando a teoria de radiação do corpo negro (em inglês: *black body radiation*, *BBR*),^{12, 16, 80, 103} em que (eis a aproximação) as perdas por convecção e condução são desprezadas. Detalhes sobre essa aplicação (e aplicabilidade) da referida teoria ao fenômeno de sinterização *flash* podem ser encontrados na Ref. [80]. Segundo esse modelo, à potência dissipada corresponde um aumento da radiação que, de acordo com a lei de Stefan-Boltzmann, é proporcional a T^4 (T : temperatura em Kelvin). Como resultado, a temperatura da amostra (T_{BBR}) pode ser estimada usando a expressão:

$$\frac{T_{BBR}}{T_{forno}} = \left[1 + \frac{1000 P_d}{e_m \sigma_{SB}} \left(\frac{V}{A} \right) \right]^{1/4} \quad (7)$$

em que P_d é a potência dissipada (em mW/mm^3), V/A é a razão entre o volume, $\pi (D^2/4) h$, e a área total, $2 \pi (D^2/4) + 2 \pi (D/2) h$, da amostra (com formato cilíndrico, no caso), ou seja: $V/A = D h / (2 D + 4 h)$, sendo D e h , respectivamente, o diâmetro e a espessura da amostra, $\sigma_{SB} = 5,67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$ é a constante de Stefan-Boltzmann, e e_m é a emissividade da amostra, tendo sido considerado o valor de 1,0 que é válido para muitos óxidos cerâmicos.^{12, 80} As temperaturas de T_{BBR} assim estimadas encontram-se incluídas na Tabela 9,

e mostram, como esperado, uma tendência de aumentar com o incremento da densidade de corrente J_{max} .

É muito importante observar, da Tabela 9 e da Figura 40, que um tempo tão diminuto quanto 120 segundos de exposição do material ao *flash* já se revelou suficiente para produzir eletrocerâmicas densas de TiO_2 ($\geq 92,0\%$ da densidade teórica), isto é, considerando correntes $J_{max} \geq 10 \text{ mA/mm}^2$, ou seja, sem inclusive a necessidade de se chegar a densidades de corrente tão altas quanto 50 mA/mm^2 adotado no início deste trabalho. Em particular, verifica-se também, nessa Tabela 9, que à corrente $J_{max} = 10 \text{ mA/mm}^2$ (promovendo ainda alta densificação) corresponde uma temperatura real da amostra não tão alta: $T_{BBR} = 967 \text{ }^\circ\text{C}$, para $T_{flash} = 705 \text{ }^\circ\text{C}$. Como destacado na Tabela 10, apresentada abaixo, essas temperaturas são, diga-se de passagem, compatíveis com os dados relatados naquela Ref. [12] que versa sobre a sinterização *flash* de TiO_2 monofásico (rutilo).

Tabela 10 - Valores temperatura de *flash* (T_{flash}) e temperatura da amostra (T_{BBR}), estimada a partir do modelo de radiação do corpo negro (em inglês: black body radiation), durante a sinterização *flash* de TiO_2 -P25 (bifásico: anatase + rutilo) neste estudo e de TiO_2 (monofásico: rutilo) na Ref. [12], para experimentos realizados sob igual campo elétrico (E) aplicado e densidades de corrente máxima pré-estabelecida (J_{max}) comparáveis (basicamente iguais).

	E (V/cm)	J_{max} (mA/mm ²)	T_{flash} (°C)	T_{BBR} (°C)
TiO_2 -P25	500	10	705	967
TiO_2^*	500	12	700	896

*Ref. [12]

Fonte: Elaborada pela autora.

Vale frisar que, apesar de o TiO_2 -P25 ser bifásico (anatase + rutilo, com a anatase como fase majoritária), a boa coincidência dos dados de T_{flash} e T_{BBR} com os do TiO_2 monofásico (rutilo) deve-se, como já foi discutido, ao fato de que o próprio desenvolvimento do evento *flash* leva o TiO_2 -P25 primeiro a monofásico (rutilo, bem no início do evento), Figuras 34 e 35, antes de promover também sua rápida densificação sob a ação do campo elétrico aplicado, Tabelas

8-9 e Figura 40. Ou seja, é como começar tudo a partir de TiO_2 monofásico (rutilo) em ambos os casos. É oportuno completar, no caso do processamento de TiO_2 -P25 como matéria prima, que o cenário observado equivale, em verdade, a falar de *sinterização reativa flash* (síntese + sinterização ultrarrápida), válido aqui para os campos $E = 300$ a 500 V/cm, Tabela 8 e Figuras 24-25. Nessas figuras, é bom lembrar, há ausência remarcável do pico elétrico associado à transformação TAR (anatase \rightarrow rutilo), isto é, antes do desenvolvimento do evento *flash* sob esses altos campos, sendo que a transformação é induzida pelo próprio evento *flash*.

Por fim, voltando ao assunto das temperaturas, é importante notar, dos resultados aqui apresentados (a exemplo das Tabelas 7, 9 e 10 e da Figura 40), que seria então possível proceder a um ajuste dos valores de intensidade do campo elétrico (E), densidade de corrente máxima (J_{max}) e tempo de patamar (t_{flash}) de maneira a se ter sinterização *flash* levando à produção de peças de TiO_2 densas em temperaturas T_{flash} e T_{BBR} ainda menores. De fato, a literatura sobre esse assunto, hoje relativamente ampla, traz muitos exemplos em que a sinterização *flash* acontece para temperaturas T_{BBR} sensivelmente abaixo daquelas convencionalmente requeridas para provocar sinterização e densificação.^{76, 112, 113} Como bom exemplo que pode ser mencionado, estudos conduzidos em ZnO demonstram que o material pode ser sinterizado instantaneamente (ou seja, via *flash*) em temperatura ambiente, alcançando densidades relativas na ordem de 93% a 98%.^{114, 115}

5 CONCLUSÕES

Esta tese trouxe um estudo aprofundado sobre sinterização assistida por campo elétrico *versus* sinterização convencional da titânia, partindo de um pó comercial bifásico: TiO₂-P25 (Sigma Aldrich). As observações mais importantes realizadas são as seguintes:

1 – O pó comercial de TiO₂-P25 é de alta pureza: 99,5% segundo indicação do fabricante, e contém as fases anatase e rutilo, em que a anatase é a fase majoritária: 82,08% *versus* 17,92% (em frações volumétricas). Em adição, trata-se de um pó fino com tamanho médio de partículas da ordem de 21-23 nm, ou seja, um pó com alto potencial de reatividade para benefício da sinterização, isto é, por conta da alta área superficial;

2 – Do ponto de vista de processamento convencional, a retração do material acontece na faixa de temperaturas $500 \lesssim T \text{ (}^\circ\text{C)} \lesssim 1000$, chegando até 19,2% de retração para um corpo de prova (cerâmica a verde) com densidade inicial de ~54% da densidade teórica. Este resultado indica que a sinterização convencional deste nanopó de titânia pode ser realizada na temperatura de, por exemplo, $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (para garantir total sucesso). Em adição, segundo as técnicas tradicionais aqui aplicadas (DSC, DRX e DIL), a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo ocorre na região de temperaturas $700 \lesssim T \text{ (}^\circ\text{C)} \lesssim 900$, se superpondo com o processo de densificação.

3 – Quando tratado termicamente (sinterizado) sob a ação de um campo elétrico, a densificação deste pó de TiO₂-P25 acontece de forma ultrarrápida (*flash*) em determinada temperatura do forno cujo valor diminui com o aumento da intensidade do campo aplicado. Além disso, a transformação de fase anatase \rightarrow rutilo é deslocada para temperaturas sensivelmente menores quando são usados campos elétricos $\geq 300 \text{ V/cm}$, com a constatação dessa conversão ser aparentemente promovida pelo desenvolvimento do próprio evento *flash*. Nesses casos (de altos campos), acontece a síntese *flash* de rutilo a partir da anatase,

o que é um resultado ímpar no estudo deste material. De fato, pode-se nesses casos também falar de sinterização reativa *flash*, porquanto, nesse processamento, a alta densificação do material é assegurada como resultado final;

4 – A sinterização sob campo elétrico permitiu produzir eletrocerâmicas monofásicas de TiO_2 (fase rutilo) altamente densas, em temperaturas do forno bem abaixo das requeridas na sinterização convencional: a temperatura é de, por exemplo, $T \cong 705 \text{ }^\circ\text{C}$ para $E = 500 \text{ V/cm}$, *versus* o ideal de $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ na abordagem convencional. Em adição, o tamanho médio dos grãos pode ser ajustado controlando a densidade de corrente máxima pré-estabelecida durante o *flash*. Nesse sentido, o procedimento revelou-se promissor para a síntese de nanocerâmicas de TiO_2 ; e

5 – Certamente que a sinterização *flash* de titânia com estrutura inicialmente bifásica revela-se inédita nesta área de processamento de materiais. De fato, como consequência das duas últimas observações, fica aqui demonstrada, por exemplo, a dispensa de um tratamento térmico prévio (calcinação ou pré-sinterização) para converter anatase em rutilo se o propósito for produzir eletrocerâmicas densas de rutilo partindo da anatase como matéria prima, a solução podendo ser então o uso de campo(s) elétrico(s) durante a sinterização, como foi explorado neste trabalho. No caso muito específico do pó de TiO_2 -P25 usado neste trabalho, certo é, essa façanha (traduzida em não necessidade de pré-tratamento térmico) pôde também ser atingido via sinterização convencional, mas isso é longe de ser um fato comum no mundo de processamento de materiais.

6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A sinterização ultrarrápida (*flash*) assistida por campo elétrico é um tópico jovem na literatura (revelado em 2010) e, por isso mesmo, é ainda palco de muitas discussões por conta das muitas incógnitas que todavia merecem atenção e respostas. Nessa jornada, toda e qualquer contribuição experimental que permita avançar no entendimento da fenomenologia por trás desse efeito é sempre bem-vinda. É nesse sentido que, no contexto do estudo de sinterização *flash versus* sinterização convencional aqui apresentado, acreditamos que outros pontos importantes deverão ser explorados em trabalhos futuros, a exemplo de:

- Estudar a sinterização *flash* do TiO₂-P25 sob campos elétricos ainda mais altos (acima de 500 V/cm) com o objetivo de explorar, otimizar e materializar a produção, em baixas temperaturas (efeito do campo), de nanocerâmicas desse material. Incluir nesse estudo, talvez, outras matérias primas de titânia para estabelecer particularidades e generalidades;
- Estudar a influência do tamanho de partículas inicial na dinâmica de sinterização do TiO₂-P25 sob ação de campos elétricos. Incluir nesse estudo, talvez também, outras matérias primas de titânia para estabelecer particularidades e generalidades;
- Estudar a influência de defeitos na sinterização *flash* da titânia, considerando se tratar de um material cuja estrutura é propensa a admitir defeitos consistentes em $Ti^{3+} \equiv (Ti^{4+}e')$ e vacâncias de oxigênio $V_{O}^{\bullet\bullet}$. Usar dopantes e controlar o grau oxidante ou redutor do ambiente de processamento podem ser uma abordagem estratégica interessante para tal estudo; e
- Estender este estudo de sinterização *flash* da titânia a outros materiais com (micro)estrutura bifásica que sejam (os materiais) de interesse fundamental, do ponto de vista de ciência básica, e de intenso interesse prático, do ponto de

vista de aplicações. Assuntos como transformação de fase e sinterização *flash* de tais materiais, dispensando a etapa prévia de calcinação, poderia ser a grande motivação por trás de tal estudo.

REFERÊNCIAS

- 1 CHIANG, Y.-M.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley, 1997.
- 2 OLSSON, E.; FALK, L. K. L.; DUNLOP, G. L. The microstructure of a ZnO varistor material. **Journal of Materials Science**, v. 20, p. 4091–4098, 1985.
- 3 PATIL, K. C.; HEGDE, M.; RATTAN, T.; ARUNA, S. **Chemistry of nanocrystalline oxide materials-combustion synthesis, properties and applications**. New Jersey: World Scientific, 2008.
- 4 DIEBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. **Surface Science Reports**, v.8, p. 53–229, 2003.
- 5 REIDY, D. J.; HOLMES, J. D.; MORRIS, M. A. The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 9, p. 1527–1534, 2006.
- 6 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.
- 7 PANDEY, R. K. **Fundamentals of Electroceramics: Materials, Devices, and Applications**. 1. ed. USA: John Wiley & Sons, 2019.
- 8 CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**. Springer, 2007.
- 9 COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in < 5 s at 850 °C. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, p. 3556–3559, 2010.
- 10 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 microstructural level, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 96, p. 3760–3767, 2013.

11 M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J.S.C.; RAJ, R. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: microstructure evolution and dielectric permittivity, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 34, p. 3655–3660, 2014.

12 JHA, S. K.; RAJ, R. The Effect of Electric Field on Sintering and Electrical Conductivity of Titania. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 97, p. 527–534, 2014.

13 MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultrafast flash grain welding. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 32, p. 2311–2316, 2012.

14 LIU, D.; GAO, Y.; LIU, J.; *et al.* Preparation of Al₂O₃–Y₃Al₅O₁₂–ZrO eutectic ceramic by flash sintering. **Script Mater.**, v. 114, p. 108–111, 2016.

15 M'PEKO, J.-C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. 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.

16 JESUS, L. M. **Processamento convencional, a laser e assistido por campo elétrico de eletrocerâmicas de ACu₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Bi_{2/3}): (micro)estrutura e propriedades (di)elétricas.** Tese de Doutorado. Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

17 YOON, B.; AVILA, V.; LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; JESUS, L. M. Reactive flash sintering of ceramics: a review. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, p. 2200731-1-2200731-19, 2023.

18 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, n.4, p. 296–300, 2016.

19 PERDOMO, C. P. F.; FIGUEROA, E. R.; PÁEZ, J. E. R. Síntesis de BaTiO₃ cúbico por rutas químicas, **Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia**, n. 56, p. 9–19, 2010.

20 JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics.** London-New York: Academic Press, 1971.

- 21 FANG, T.-T.; TSAY, J. -D. Effect of pH on the Chemistry of the Barium Titanium Citrate Gel and Its Thermal Decomposition Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, p. 475–2478, 2001.
- 22 BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M. S. Conduction Mechanism of Barium Titanate Ceramics. **Ceramic International**, v. 26, p. 265–269, 2000.
- 23 SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic Materials. **Acta Materialia**, v. 48, p. 151–178, 2000.
- 24 DURAN, P.; MOURE, C. Piezoelectric Ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 15, p. 193–211, 1986.
- 25 BELL, A. J. Ferroelectrics: The Role of Ceramic Science and Engineering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 1307–1317, 2008.
- 26 KULEK, J.; SZAFRANIAK, I.; HILCZER, B.; POLOMSKA, M. Dielectric and Pyroelectric Response of PVDF Loaded with BaTiO₃ Obtained by Mechano-synthesis. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, p. 4448–4452, 2007.
- 27 LYAHOVITSKAYA, V.; ZON, I.; FELDMAN, Y.; COHEN, S.; LUBOMIRSKY, I. Non-Crystalline Pyroelectric BaTiO₃ Thin Films. **Materials Science and Engineering B**, v. 109, p. 167–169, 2004.
- 28 SAKABE, Y. Multilayer Ceramic Capacitor. **Solid State and Materials Science**, v. 2, p. 584–587, 1997.
- 29 JIA, Q. X.; CHANG, L. H.; ANDERSON, W. A. Low Leakage Current BaTiO₃ Thin Film Capacitors Using a Multilayer Construction. **Thin Solid Films**, v. 259, p. 264–269, 1995.
- 30 ZHANG, C. *et al.* Influence of TiO₂/Sb₂O₃ ratio on ZnO varistor ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 61–65, 2002.
- 31 MIRZAYI, M. The effect of TiO₂ concentration on the electrical and microstructural properties of ZnO-base varistor ceramic prepared from nanosize ZnO particles. **Advances in Applied Ceramics**, v. 119, p. 373–379, 2020.

32 MANAIA, et al. Inorganic UV Filters. **Brazilian Journal Pharmaceutical Sciences**, v. 49, n. 2, p. 201–209, 2013.

33 MONTEIRO, M. S.; SILVA, L. S. Avaliação da segurança de nanopartículas de Dióxido de Titânio e Óxido de Zinco em formulações antissolares. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 6, 2016.

34 LIMA, G. G. C. *et al.* Estudo comparativo da aplicação de nanopartículas de TiO_2 e ZnO na descoloração fotocatalítica de uma solução de corante empregando radiação UV artificial. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 22–27, 2014.

35 SILVA, S. S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M. T. C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO_2 . Teste fotocatalíticos. **Quim. Nova**, v. 33, n. 1, p. 85–89, 2010.

36 LIZ, M. V. **Estudo da potencialidade da fotocatalise heterogênea (TiO_2 e ZnO) e dos processos Feton para remediação de águas contaminadas pelos estrogênios estrona, 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol**. Tese de doutorado. Universidade Federal do paraná, Curitiba, 2013.

37 ZHU, K.-R.; ZHANG, M.-S.; HONG, J.-M.; YIN, Z. Size effect on phase transition sequence of TiO_2 nanocrystal. **Materials Science and e Engineering: A**, v. 403, p. 87–93, 2005.

38 CERVANTES, THIAGO, N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. DE. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO_2 na descoloração de corantes sintéticos. **Química Nova**, v. 32, n. 9, p. 2423–2428, 2009.

39 FITRA, M.; DAUT, I.; IRWANTO, M.; IRWAN, Y. M. Effect of TiO_2 Thickness Dye Solar Cell on Charge Generation. **Energy Procedia**, v. 36, p. 278–286, 2013.

40 YANG, H.; ZANG, K.; SHI, R.; LI, X.; DONG, X.; YU, Y. Sol-gel synthesis of TiO_2 nanoparticles and photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous TiO_2 suspensions. **Journal of Allys and Compounds**, v. 413, p. 302–306, 2006.

41 LAHAN, H.; BORUAH, R.; HAZARIKA, A.; DAS, S. K. Anatase TiO₂ as an Anode Material for Rechargeable Aqueous Aluminum-Ion Batteries: Remarkable Graphene Induced Aluminum Ion Storage Phenomenon. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 121, p. 26241–26249, 2017.

42 MAZIARZ, W.; KUSIOR, A.; TRENCZEK-ZAJAC, A. Nanostructured TiO₂-based gas sensors with enhanced sensitivity to reducing gases. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v.7, p. 1718–1726, 2016.

43 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, p. 86–105, 2016.

44 FERREIRA, R. G. **Nanopartículas de dióxido de titânio: Síntese hidrotermal via micro-ondas, caracterização e preparo de filmes ultrafinos de Langmuir-Blodgett**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Teófilo Otoni, 2020.

45 ORENDORZ, A.; BRODYANSKI, A.; LOSCH, J.; BAI, L. H.; CHEN, Z. H.; LE, Y. K.; ZIEGLER, C.; GNASER, H. Phase transformation and particle growth in nanocrystalline anatase TiO₂ films analyzed by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. **Surface Science**, v. 601, p. 4390–4394, 2007.

46 GUPTA, S. M.; TRIPATHI, M. A review of TiO₂ nanoparticles. **Physical Chemistry** v. 56, n. 16, p. 1639–1657, 2011.

47 RIVERA, A.; TANAKA, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic degradation of pollutant over TiO₂ in different crystal structures. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 3, p. 37–44, 1993.

48 SILVALINGAM, G.; NAGAVENI, K.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Photocatalytic degradation of various dyes by combustion synthesized nano anatase TiO₂. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, p. 23–38, 2003.

49 WANG, W. *et al.* Preparation and characterization of nanostructured MWCNT-TiO₂ composite materials for photocatalytic water treatment applications. **Materials Research Bulletin**, v. 43, p. 958–967, 2008.

50 ABRAHÃO, R. T. **Study on the dispersion of titanium dioxide pigment particles in water**. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

51 KUMAR, S.; VERMA, N. K.; SINGLA, M. L. Highly reflective titania nanoparticle-based coating. **Pigment & Resin Technology**, v. 41, n. 3, p. 156- 162, 2012.

52 RODRIGUES, M. M. **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

53 GAO, Q.; WU, X.; FAN, Y. Solar spectral optical properties of rutile TiO₂ coated mica e titania Pigments. **Dyes and Pigments**, v. 109, p. 90 – 95, 2014.

54 GALIZIA, P.; MAIZZA, G.; GALASSI, C. Heating rate dependence of anatase to rutile transformation. **Processing and Application of Ceramics**, v. 10, n. 4, p. 235–241, 2016.

55 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.

56 RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego, California: Academic Press Inc., 1996.

57 BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. IOP Publishing, 2003.

58 KANG, S. J. L. **Sintering Densification, Grain Growth & Microstructure**. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

59 RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering, second edition**. 2. ed. [s.1.] CRC Press, 2003.

60 KUMAR, A. **Practical classes “Ceramics & Colloids”**: TP 3 Sintering 1 TP 3- Ceramics: Sintering and Microstructure Responsible, 2013.

- 61 SHAW, N. J. Densification and coarsening during solid state sintering of ceramics: a review of the models I. Densification. **Powder Metallurgy International**, v. 21, n. 3, p. 16–21, 1989.
- 62 GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1996.
- 63 DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Material Research Express**, v. 3, 2016.
- 64 SILVA, A. G. P.; JUNIOR, C. A. A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, v. 44, p. 225–232, 1988.
- 65 ATKINSON, H.V. **Hot Isostatic Pressing**. Norfolk, Galliard, 1991.
- 66 RICHERSON, D. W. **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. Marcel Dekker: New York 2. ed., 1992.
- 67 CHEN, I.W.; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168–171, 2000.
- 68 MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A.M.; HAGHIGHATZADEH, M.; SADRNEZHAAD, S.K. Sintering of titania nanoceramic: densification and grain growth. **Ceramics International**, v. 35, n. 2, p. 685–691, 2009.
- 69 CLARK, D.E.; SUTON, W.H. Microwave processing of materials. **Annual Reviews of Materials Science**, v. 26, p. 299–331, 1996.
- 70 MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. **Cerâmica**, v. 53, p.1–10, 2007.
- 71 TOKITA, M. Mechanism of Spark Plasma Sintering. **Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress**, Kyoto, p. 729–732, 2000.
- 72 TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. Nanocompósitos de Al₂O₃-SiC sinterizados por “spark plasma sintering” (SPS). **Cerâmica**, v. 54, p. 361–365, 2008.

73 MUNIR, Z. A.; A-TAMBURINI, U. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. **J. Mater. Sci.**, v. 41, p. 763–777, 2006.

74 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.

75 GHOSH, S.; CHOKSHI, A. H.; LEE, P.; RAJ, R. A huge effect os weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 92, n. 8, p. 1856–1859, 2009.

76 YANG, D.; RAJ, R.; CONRAD, H. Enhanced sintering rate of zirconia (3Y-TZP) through the effect of a weak dc electric field on grain growth, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, p. 2935–2937, 2010.

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

78 CONRAD, H. Space charge and grain boundary energy in zirconia (3Y-TZP). **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 11, p. 3641–3642, 2011.

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

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

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

82 **Web of Science. Levantamento do número de publicações sobre o tema flash sintering.** Disponível em: <<https://www.webofscience.com/wos/woscc/summary>>. Acesso em: 22 jul. 2023.

83 SILVA, R. N. R. **Sinterização ultrarrápida de compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ assistida por campo elétrico**. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

84 BUNACIU, A. A.; UDISTIOIU, E. G.; ENEIN, H. A. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Journal Critical Reviews in Analytical Chemistry**. v. 45, p. 289–299, 2015.

85 ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. **Elements of Modern X-ray Physics**. Second ed. WILEY, 2011.

86 YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA SANTOS, C. O. DBWS -9411- an upgrade of the DBWS, programs for Rietveld refinement with PC and mainframe computers. **Journal Of Applied Crystallography**, v. 28, p. 366–367, 1995.

87 PAIVA SANTOS, C. O. **Estudos de cerâmica piezelétricas pelo método de Rietveld com dados de difração de raios X**. Tese de doutorado. Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, 1990.

88 IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito: fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial / Calorimetria Exploratória Diferencial**, 2ª ed., Vésper, São Paulo, 2014.

89 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.

90 GOLDSTEIN, J. *et al.* **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis - A text for biologist, materials scientist and geologists**. 2ª ed., New York: Plenum Press, 1992.

91 POST, J. E.; BISH, D. L. Rietveld refinement of crystal structures using powder X-ray diffraction data. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 20, p. 277–308, 1989.

- 92 UDDIN, M. J. *et al.* Surface Structure and Phase Composition of TiO₂ P25 Particles After Thermal Treatments and HF Etching. **Frontiers in Materials**, v. 7, article 192, 2020.
- 93 American Society for testing and materials (ASTM). E1382: *standard test methods for determining average grain size using semiautomatic and automatic image analysis*. West Conshohochen, PA: ASTM; 1991.
- 94 ZHU, X. *et al.* The effect of heat treatment on the anatase-rutile phase transformation and photocatalytic activity of Sn-doped TiO₂ nanomaterials, **RSC Adv.**, v. 8, p. 14249–14257, 2018.
- 95 WU, C.-Y.; TU, K.-J.; DENG, J.-P.; LO, Y.-S.; WU, C.-H. Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with superior water-dispersibility for photocatalysis, **Materials**, v. 10, p. 566, 2017.
- 96 MUELLER, R.; KAMMLER, H.K.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S.E. OH surface density of SiO₂ and TiO₂ by thermogravimetric analysis, **Languimir**, v. 19, p. 160–165, 2003.
- 97 LIU, L. -M.; CRAWFORD, P.; HU, P. The interaction between adsorbed OH and O₂ on TiO₂ surfaces, **Progr. Surf. Science**, v. 84, p. 155–176, 2009.
- 98 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.
- 99 BATZILL, M.; MORALES, E.H.; DIEBOLD, U. Influence of nitrogen doping on the defect formation and surface properties of TiO₂ rutile and anatase, **Phys. Rev. Lett.**, v. 96, p. 26103, 2006.
- 100 SHANNON, R.D.; PASK, J.A. Kinetics of the anatase-rutile transformation, **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 48, p. 391–398, 1965.
- 101 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.

102 JHA, S. K. *et al.* Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 4, p. 283–288, 2016.

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

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

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

106 DONG, Y.; CHEN, I.-W. Onset Criterion for Flash Sintering. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 98, p. 3624–3627, 2015.

107 TODD, R.I.; ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, R.S.; SNEDDON, T.; WILSHAW, P.R. Electrical Characteristics of Flash Sintering: Thermal Runaway of Joule Heating, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 35, p. 1865–1877, 2015.

108 XU, W.; MAKSYMENKO, A.; HASAN, S.; MELÉNDEZ, J.J.; OLEVSKY, E. Effect of External Electric Field on Diffusivity and Flash Sintering of 8YSZ: A Molecular Dynamics Study. **Acta Materialia**, v. 206, p. 116596, 2021.

109 JESUS, L. M.; SILVA, R. S. ; RAJ, R.; M'PEKO, J.-C. Electric field-assisted ultrafast synthesis of nanopowders: a novel and cost-efficient approach. **RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences**, v. 6, p. 107208–107213, 2016.

110 JESUS, L. M.; SILVA, R. S. ; M'PEKO, J.-C. Ultrafast synthesis and sintering of materials in a single running experiment approach by using electric fields. **Journal of Advanced Ceramic**, v. 8, p. 1–13, 2019.

111 KANG, K.; XU, K.; ZHU, G.; LIU, C.; HUANG, Y.; YANG, X.; TANG, Z.; ZHENG, Z. Varistor properties of $\text{TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-CaCO}_3$ ceramics doped with GeO_2 . **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 126, p. 360–366, 2018.

112 FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the Field and the Current Limit on Flash Sintering at Isothermal Furnace Temperatures. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 96, p. 2754–2758, 2013.

113 FRANCIS, J. S. C.; COLOGNA, M.; RAJ, R. Particle size effects in flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, p. 3129–3136, 2012.

114 YAN, N. *et al.* Flash Sintering of ZnO Ceramics at Room Temperature with Bisectonal Electrode Distributions. **IEEE** Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), Vancouver, BC, Canada, p. 422–425, 2021.

115 NIE, J. *et al.* Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~ 98% density in seconds. **Scripta Materialia**, v. 142, p. 79–82, 2018.