

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ANA GABRIELA STORION

**Influência dos parâmetros da sinterização *flash* na densificação e
microestrutura do ZnO**

Pirassununga

2023

ANA GABRIELA STORION

**Influência dos parâmetros da sinterização *flash* na densificação e
microestrutura do ZnO**

Versão corrigida

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

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

Orientadora: Profa. Dra. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone.

Coorientadora: Profa. Dra. Sylma Carvalho Maestrelli

Pirassununga

2023

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

S884i Storion, Ana Gabriela
Influência dos parâmetros da sinterização flash na
densificação e microestrutura do ZnO / Ana Gabriela
Storion ; orientadora Elíria Maria de Jesus Agnolon
Pallone ; coorientadora Sylma Carvalho Maestrelli. -
- Pirassununga, 2023.
170 f.

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

1. Sinterização Flash. 2. Óxido de Zinco. 3.
Métodos de conformação. 4. TIFS. 5. Fotocatálise .
I. Pallone, Elíria Maria de Jesus Agnolon , orient.
II. Maestrelli, Sylma Carvalho, coorient. III.
Título.

AGRADECIMENTOS

Os meus sinceros agradecimentos à Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone, por ter depositado confiança no meu trabalho desde o começo e sempre estar à disposição para auxiliar em muito mais do que orientações e direcionamentos técnicos.

À minha co-orientadora, Prof^a. Dr^a. Sylma Carvalho Maestrelli, por todos os anos de ensinamento e mais uma etapa de parceria profissional e pessoal.

A todos meus amigos e aos colegas de laboratório que fizeram deste caminho uma jornada mais estimulante.

À minha família, a que me acompanha desde meu nascimento e a que eu escolhi formar por confiança, admiração e companheirismo.

À toda equipe de funcionários e docentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo processo nº 2018/11143-0, nº 2015/07319-8 e nº2019/14677-9.

"As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP".

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

RESUMO

STORION, A. G. **Influência dos parâmetros da sinterização *flash* na densificação e microestrutura do ZnO**, 2023. 170f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

Técnicas alternativas à sinterização convencional vêm sendo estudadas visando o controle da microestrutura e crescimento de grãos, além de um menor consumo energético. Dentre tais técnicas tem-se a sinterização *flash*, a qual apresenta rápida retração e densificação da peça na ordem de segundos e pode ser aplicada a diversos materiais, como o ZnO, um semicondutor do tipo n utilizado em diversos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Apesar dos inúmeros avanços, a sinterização *flash* ainda apresenta alguns desafios científicos a serem superados para sua viabilidade em aplicações industriais. Para contribuir nos avanços deste campo científico, o presente trabalho objetivou avaliar os parâmetros da sinterização *flash* na homogeneidade microestrutural do ZnO e possibilidades de aplicação. Durante a etapa de parametrização, foi possível avaliar as condições ideais de processo, como parâmetros elétricos, térmicos e preparo do material. Posteriormente, foi avaliada a influência dos métodos de conformação e os consequentes gradientes de densidades formados em corpos de prova de ZnO na densificação e microestrutura, quando sinterizados via sinterização *flash*, pela primeira vez na literatura. Os resultados indicaram que a distribuição da densidade a verde gerada durante a conformação deve ser considerada um fator decisivo na avaliação dos corpos de prova submetidos à sinterização *flash*. Avaliou-se também a sinterização *flash* quando aplicada juntamente ao isolamento térmico com manta de alumina (*TIFS*). Os resultados mostraram que a *TIFS* forneceu uma microestrutura mais homogênea, reduzindo a diferença de tamanho de grão entre o núcleo e a superfície do corpo de prova. O *TIFS*, além de proporcionar uma diminuição de 450 °C na temperatura de início do evento *flash*, também conseguiu atingir uma temperatura estimada durante o estágio III apenas 100°C inferior à alcançada para sinterização *flash* sob as mesmas condições, evidenciando economia de energia de até 78% com o processo de isolamento, em comparação com os experimentos de sinterização *flash* sem isolamento. O presente trabalho visou ainda avaliar o desempenho do ZnO processado usando sinterização *flash* quando aplicado como fotocatalisador, uma vez que a sinterização *flash* pode apresentar grande potencial de aplicação para a obtenção de corpos com maior controle no crescimento de grão e melhorada reatividade de superfície. Foi possível a obtenção de corpos com elevada porosidade e integridade suficiente para serem submetidos à sinterização *flash*. Os resultados dos ensaios fotocatalíticos dos corpos submetidos à sinterização *flash* mostraram-se promissores frente aos materiais submetidos à sinterização convencional, demonstrando o potencial de aplicação desta rota de sinterização no processamento de fotocatalisadores.

Palavras-chave: Sinterização *Flash*, Óxido de Zinco, Métodos de conformação, *TIFS*, Fotocatálise.

ABSTRACT

STORION, A. G. **Influence of the *Flash Sintering* parameters on the densification and microstructure of ZnO.** 2023. 170 pp. Thesis (Doctorate) - University of São Paulo. Graduate Program in Materials Engineering and Science, Pirassununga, 2023.

Alternative techniques to conventional sintering have been studied for controlling microstructure and grain growth, besides lower energy consumption. Among such techniques flash sintering stands out, providing fast shrinkage and densification in seconds. It applies to several materials, such as ZnO, an n-type semiconductor used in many electronic and optoelectronic devices. Despite numerous advances, flash sintering still faces some scientific challenges to overcome for its viability in industrial applications. To contribute to the advances in this scientific field, the present work aimed to evaluate the flash sintering parameters on ZnO microstructural homogeneity and application possibilities. During the parameterization step, it was possible to analyze the ideal process conditions, such as electrical and thermal parameters and material preparation. Subsequently, the influence of forming methods and the consequent density gradients formed in ZnO specimens on densification and microstructure when sintered via flash sintering was evaluated for the first time in the literature. The results indicated that the green density distribution generated during forming should be considered a decisive factor when evaluating specimens submitted to flash sintering. Also, flash sintering was investigated when coupled with thermal insulation with an alumina blanket (TIFS). The results showed that TIFS provided a more homogeneous microstructure, reducing the difference in grain size between the core and the surface of the specimen. TIFS, besides providing a 450°C decrease in the flash event onset temperature, was also able to achieve an estimated temperature during stage III only 100°C lower than that achieved for flash sintering under the same conditions, evidencing energy savings of up to 78% with the insulation process, compared to the uninsulated flash sintering experiments. The present work also aimed to evaluate the performance of flash-sintered ZnO when applied as a photocatalyst, since it may present great potential for application in the production of samples with refined microstructure, improving the surface reactivity. It was possible to prepare specimens with high porosity and sufficient integrity to be submitted to flash sintering. The results of the photocatalytic tests of the flash-sintered specimens were promising compared to the conventional-sintered ones, demonstrating the potential application of this alternative sintering route in the processing of photocatalysts.

Keywords: *Flash sintering*, Zinc Oxide, Forming Techniques, TIFS, Photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) sal-gema, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas cinza e preta representam, respectivamente, átomos de Zn e O.	21
Figura 1.2 - Diagrama geral de fluxo de processamento de materiais cerâmicos, ilustrando diferentes possíveis caminhos desde a matéria prima de partida até o produto final.....	22
Figura 1.3 - Diagrama esquemático das etapas de conformação de materiais via (a) prensagem uniaxial ou biaxial e (b) isostática.....	25
Figura 1.4 - Diagrama esquemático do processamento de materiais via (a) extrusão e (b) injeção.....	26
Figura 1.5 - Diagrama esquemático do processamento de materiais via (a) colagem de barbotina e (b) colagem de fita.	27
Figura 1.6 – Esquematização das etapas de processamento de materiais cerâmicos porosos pelas técnicas mais comumente empregadas.....	31
Figura 1.7 - Ilustração dos estágios da sinterização com foco nas mudanças da estrutura dos poros, seguindo do primeiro contato entre as partículas e evoluindo para os estágios inicial, intermediário e final.	33
Figura 1.8 - Representação dos mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização de duas partículas esféricas.	34
Figura 1.9 - Curvas de retração 3YSZ sob diferentes valores de campo elétrico. Em destaque a divisão do regime FAST e <i>FLASH</i> de sinterização. A curva de 0V se refere à CS.	39
Figura 1.10 - Evolução dos estágios de sinterização <i>flash</i> durante os diversos tipos de experimentos, em que (a) o campo elétrico é ligado desde o início do aquecimento e a temperatura aumenta a uma taxa constante; (b) é o experimento isotérmico com campo elétrico constante aplicado a partir da estabilização de determinada temperatura e (c) a temperatura se mantém constante e o campo elétrico aumenta a uma taxa constante.	41
Figura 1.11 - Representação do campo elétrico, densidade de corrente, densidade de potência e densidade relativa de um corpo de prova durante os diferentes estágios da sinterização <i>flash</i>	43

Figura 1.12 - Etapas catalíticas envolvidas em um processo clássico de catálise heterogênea.	53
Figura 1.13 – Mecanismo fotocatalítico de ZnO em águas residuais.....	55
Figura 2.1 – Fluxograma ilustrativo do racional utilizado no desenvolvimento da metodologia do estudo exploratório das condições ideais de sinterização para o material ZnO.....	59
Figura 2.2 – (a) Ilustração do forno tubular adaptado com o tubo central cortado para destaque nas hastes no interior com destaque para: (I) cilindro pneumático acoplado a haste superior que aplica pressão mecânica no corpo de prova; (II) sensor de deslocamento tipo LVDT com sensibilidade de 10 µm; (III) hastes superior e inferior em alumina para suporte mecânico do corpo de prova (na ponta das hastes se localiza os eletrodos e é onde se posiciona o corpo de prova a ser sinterizado); e (IV) sensor de temperatura (termopar tipo “S”) localizado a 5 mm de distância do corpo de prova. (b) Fotografia do forno finalizado e em funcionamento.	62
Figura 2.3 – (a) Demonstração do entalhe realizado para fraturar o corpo de prova a fim de realizar as análises de micrografia, e (b) regiões analisadas no MEV, onde I e III correspondem às regiões em contato com os eletrodos; II, à região central; e IV, à superfície radial.....	64
Figura 2.4 – (a) Curva tradicional de densidade de corrente elétrica retilínea e uniforme para <i>sinterização flash</i> e (b) Curva esperada da densidade de corrente elétrica para a MSFS.....	68
Figura 2.5 – Análise granulométrica via difração a laser dos corpos de provas ZN e ZS.....	69
Figura 2.6 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do ZnO fornecido pela Nanoamor, cujo tamanho médio de partículas informado corresponde a 20 nm.	69
Figura 2.7 – Difratoograma de Raios X para os corpos de prova ZN e ZS, juntamente com o padrão de difração do ZnO segundo a ficha JCPDS 36-1451 (MCMURDIE et al., 1986).....	71
Figura 2.8 – Curva de retração linear e densidade relativa durante a CS do corpo de prova ZS sinterizados a 1200 °C/2 h.	73
Figura 2.9 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova ZS sinterizado convencionalmente a 1200 °C/2 h.	74

Figura 2.10 – Curva de campo elétrico (E), densidade de Corrente (J), e densidade de Potência (P) e retração linear (DI/L_0) durante a sinterização <i>flash</i> do corpo de prova ZS obtido via sinterização <i>flash</i> a 60 V/cm e 200 mA/mm ²	76
Figura 2.11 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova ZS, a 60 V/cm e 200 mA/mm ²	77
Figura 2.12 – Curva de campo elétrico (E), densidade de Corrente (J), e densidade de Potência (P) durante a sinterização <i>flash</i> dos corpos de prova utilizando eletrodos de Pt e Inconel.....	80
Figura 2.13 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova sinterizado a 800 °C com 60 V/cm e 200 mA/mm ² com eletrodo de Pt.....	81
Figura 2.14 – Micrografias obtida por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova sinterizado 800 °C com 60 V/cm e 200 mA/mm ² com eletrodo de Inconel.....	81
Figura 2.15 – Comparação dos difratogramas de raios X dos corpos de provas sinterizados via sinterização <i>flash</i> com eletrodos de Pt e Inconel.....	82
Figura 2.16 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões II – centro e IV – superfície radial do corpo de prova ZN sinterizado convencionalmente a 1200 °C/2 h.....	83
Figura 2.17 - Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L_0) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia A, com PABA. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.....	84
Figura 2.18 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L_0) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia B, com PVA 10%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.....	85
Figura 2.19 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L_0) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova	

conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia C, com PVA 3%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.	86
Figura 2.20 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L ₀) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia D, com PVA 2%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.	87
Figura 2.21 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L ₀) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia E. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado....	88
Figura 2.22 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L ₀) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia F. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado....	89
Figura 2.23 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L ₀) da sinterização <i>MSFS</i> . À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.	90
Figura 2.24 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies de ZN conformadas com o pó preparado conforme metodologia G.....	91
Figura 2.25 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L ₀) da sinterização <i>flash</i> para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia G com ciclo de tripla calcinação.	92
Figura 2.26 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies de ZnO conformadas com o pó preparado conforme metodologia G com ciclo de tripla calcinação.	93
Figura 2.27 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies dos corpos de prova conformados com o material ZS e ZN sinterizados convencionalmente e via sinterização <i>flash</i>	95
Figura 3.1 – Representação esquemática dos diferentes métodos de moldagem e da forma como a carga é aplicada à corpo de prova durante (a) a prensagem uniaxial, (b) a prensagem isostática e (c) a fundição deslizante e a respectiva ((d), (e),	

(f) inclinação de densidade esperada no corpo cilíndrico verde compacto devido à diferente aplicação de carga.	101
Figura 3.2 – Micrografias obtidas por MEV das regiões analisadas dos corpos de prova formados por diferentes métodos de conformação e sinterizados convencionalmente.	104
Figura 3.3 – Micrografias obtidas por MEV das regiões analisadas dos corpos de prova formados por diferentes métodos de conformação e sinterizados por <i>flash</i> . ..	105
Figura 3.4 – Tamanho médio do grão para cada região e densidade aparente para CS e <i>flash</i> dos corpos de prova conformados por prensagem isostática a 200 MPa (isostática), colagem de barbotina, prensagem uniaxial a 140 MPa (PU140) e prensagem uniaxial a 300 MPa (PU300).	106
Figura 3.5 – Diferença das médias de Tukey com 5% de significância para o tamanho do grão na CS e <i>flash</i> de dos corpos de prova conformados por colagem de barbotina, prensagem isostática a 200 MPa (isostática), PU140 e PU300.	107
Figura 3.6 – Curvas de densidade de corrente (J), campo elétrico (E) e densidade de potência (P) da sinterização <i>flash</i> para os corpos de prova conformados por prensagem isostática, PU140, PU300, e colagem de barbotina.	110
Figura 4.1 – Configuração experimental do (a) forno tubular adaptado para condições FS e TIFS, e (b) regiões para análise microestrutural.	114
Figura 4.2 – Representação gráfica da temperatura de início do <i>flash</i> de sinterização <i>flash</i> e TIFS para cada condição estudada.	116
Figura 4.3 – Comparação gráfica entre a densidade final obtida por FS e TIFS para cada condição estudada.	118
Figura 4.4 – Temperatura no estágio III para forno e estimada do corpo de prova para FS e TIFS.	123
Figura 4.5 – Gráfico de <i>Arrhenius</i> da densidade e condutividade elétrica para FS e TIFS para cada condição estudada.	125
Figura 4.6 – Curvas de rampa de aquecimento (°C) e densidade de potência (mW.mm ⁻³) dos experimentos TIFS sob E = 270 V/cm e J = 200 mA.mm ⁻² para (a) rampa de aquecimento constante com o campo elétrico aplicado desde o início; (b) dois estágios de rampa de aquecimento intercalados por um platô isotérmico com o campo elétrico aplicado desde o primeiro estágio de aquecimento; (c) dois estágios de rampa de aquecimento intercalados por um platô isotérmico com o campo elétrico aplicado desde o segundo estágio de aquecimento.	128

Figura 4.7 – Análise termogravimétrica/diferencial (TG/DTA) do corpo de prova de ZnO fraturado e calcinado.....	129
Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV de três regiões diferentes: perto dos eletrodos, núcleo e superfície radial dos corpos de provas <i>FS</i> e <i>TIFS</i> usando $E=60$ e 480 V/cm e $J=200$ mA.mm ⁻²	131
Figura 4.9 – Teste de Tukey da diferença entre médias de tamanho de grão com 5% de nível de significância para três regiões diferentes: próximo aos eletrodos (E), centro ©, e superfície radial (SR) do <i>FS</i> , e corpo de provas <i>TIFS</i> usando $E=60$ e 480 V/cm e $J=200$ mA.mm ⁻²	134
Figura 5.1 – Espumas de poliuretano utilizadas para impregnação.....	141
Figura 5.2 – Corpo de prova calcinada (a) visão superior, (b) visão lateral e (c) corpo de prova 60 ppi sinterizada convencionalmente a 1200 °C, com transmissão de luz por todo o corpo de prova.....	144
Figura 5.3 – Curvas de campo elétrico e densidade de corrente para os corpos de prova porosos submetidos à sinterização <i>flash</i>	145
Figura 5.4 – Corpos de prova porosos após sinterização <i>flash</i> com aparente formação de <i>hotspots</i>	145
Figura 5.5 – Curvas de sinterização <i>flash</i> para corpo de provas porosas evidenciando a influência do limite máximo de densidade de corrente e taxa de incremento do controle de corrente elétrica.	147
Figura 5.6 – Resultados dos ensaios de degradação dos materiais porosos sinterizados convencionalmente.	148
Figura 5.7 – Resultados dos ensaios de degradação dos materiais porosos e densos sinterizados convencionalmente e via sinterização <i>flash</i>	149

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Classificação dos sistemas de processos oxidativos avançados (BIÑ; SOBERA-MADEJ, 2012).....	52
Tabela 2.1 – Parâmetros avaliados e resultados encontrados da sinterização <i>flash</i> para o ZS.....	75
Tabela 2.2 – Tempo de incubação (s) e Densidade Aparente (%DT) dos corpos de prova sinterizados via <i>FSI</i> a 800 °C, de acordo com o tipo de eletrodo utilizado.	79
Tabela 2.3 – Resultados da análise elementar obtida por fluorescência de raios X.....	91
Tabela 2.4 – Resultados de densificação e tamanho de grão médio dos corpos de prova conformados com o material ZS e ZN sinterizados convencionalmente e via sinterização <i>flash</i>	93
Tabela 3.1 – Densidade a verde (%DT) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por <i>flash</i>	99
Tabela 3.2 – tempo de incubação (s) e densidade aparente (%DT) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por <i>flash</i>	100
Tabela 3.3 – Tamanho médio de grãos (μm) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por sinterização <i>flash</i>	106
Tabela 4.1 – Valores de temperatura de início <i>flash</i> para sinterização <i>flash</i> e <i>TIFS</i> e a diferença de temperatura entre eles (ΔT) para cada condição estudada.	117
Tabela 4.2 – Temperatura média do estágio III calculada para <i>FS</i> e <i>TIFS</i> e densidades finais para cada condição estudada.....	117
Tabela 4.3 – Tamanho médio do grão (μm) de três regiões diferentes: perto dos eletrodos, núcleo e superfície radial dos corpos de prova <i>FS</i> e <i>TIFS</i> usando $E=60$ e 480 V/cm e $J=200 \text{ mA.mm}^{-2}$	132
Tabela 4.4 – Nomenclatura utilizada para as condições avaliadas no teste de Tukey.	133
Tabela 4.5 – Cálculos energéticos e relação de economia quando comparados os valores gastos durante a <i>FS</i> e <i>TIFS</i>	135
Tabela 5.1 – Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da barbotina.	140

Tabela 5.2 – Resultados de porosidade aparente obtidos com a CS para os corpos de prova impregnados.....	143
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

%DT	-	Percentual da densidade teórica
B	-	Corpo de prova conformado via colagem de barbotina
3YSZ	-	Zircônia estabilizada com 3% em mol de Ítria
8YSZ	-	Zircônia estabilizada com 8% em mol de Ítria
CA/AC	-	Corrente alternada
CC	-	Corrente contínua
CP	-	Corpo de prova
CS	-	Sinterização Convencional
DRX	-	Difração de Raios X
DT	-	Densidade teórica
DTP	-	Distribuição de tamanho de partículas
FAST	-	Técnicas de sinterização assistidas por campo elétrico - <i>Field Assisted Sintering Techniques</i>
FE	-	Evento <i>flash</i>
FS	-	Sinterização <i>Flash</i> – <i>Flash sintering</i>
FSI	-	Sinterização <i>Flash</i> Isotérmica
LPS	-	Sinterização via fase líquida – <i>Liquid-phase sintering</i>
MSFS	-	Sinterização <i>Flash</i> com controle de corrente – <i>Multi-Step Flash sintering</i>
PI	-	Prensagem isostática
PU140/PU300	-	Prensagem uniaxial a 140 MPa / Prensagem uniaxial a 300 MPa
SPS	-	Sinterização por faísca de plasma - <i>Spark Plasma Sintering</i>
SSS	-	Sinterização no estado sólido – <i>Solid State Sintering</i>
TIFS	-	Sinterização <i>Flash</i> com isolamento térmico - <i>Thermally Insulated Flash sintering</i>
TSFS	-	Sinterização <i>Flash</i> em duas etapas – <i>Two Step Flash sintering</i>
TSS	-	Sinterização em duas etapas - <i>Two Step Sintering</i>
VS	-	Sinterização de fluxo viscoso – <i>Viscous sintering</i>
ZnO	-	Óxido de Zinco
ZrO ₂	-	Zircônia
Y ₂ O ₃	-	Ítria
YSZ	-	Zircônia estabilizada com ítria
ZN	-	Óxido de Zinco nanométrico
ZS	-	Óxido de Zinco submicrométrico

SUMÁRIO

Introdução	16
Objetivo	19
<i>Objetivo Geral</i>	19
<i>Objetivos Específicos</i>	19
Capítulo 1 Referencial Teórico.....	20
1.1 Óxido de Zinco	20
1.2 Processamento de Materiais Cerâmicos	21
1.2.1 <i>Conformação de materiais cerâmicos densos</i>	24
1.2.2 <i>Conformação de materiais cerâmicos porosos</i>	28
1.2.3 <i>Tratamento térmico</i>	31
1.3 Sinterização	31
1.3.1 <i>Sinterização Convencional em duas etapas</i>	36
1.3.2 <i>Sinterização não-Convencional</i>	37
1.3.3 <i>Sinterização Flash</i>	38
1.3.4 <i>Sinterização Flash para o ZnO</i>	46
1.4 Materiais cerâmicos aplicados à fotocatalise	52
Capítulo 2 Parametrização da sinterização <i>flash</i> para ZnO.....	57
2.1 Introdução	57
2.2 Material e Métodos	58
2.2.1 <i>Material ZS</i>	60
2.2.1.1 <u>Preparo do pó</u>	60
2.2.1.2 <u>Conformação</u>	60
2.2.1.3 <u>Sinterização</u>	61
2.2.1.4 <u>Caracterização do corpo de prova sinterizado</u>	63
2.2.2 <i>Material ZN</i>	65
2.2.2.1 <u>Preparo do pó</u>	65
2.2.2.2 <u>Conformação</u>	66
2.2.2.3 <u>Sinterização</u>	67
2.2.2.4 <u>Caracterização do corpo de prova sinterizado</u>	68
2.3 Resultados e discussão	68
2.3.1 <i>Sinterização dos corpos de prova preparados com ZS</i>	72

2.3.1.1	Sinterização convencional	72
2.3.1.2	Sinterização <i>flash</i>	74
2.3.2	Sinterização dos corpos de prova preparados com ZN.....	82
2.3.2.1	Sinterização convencional	82
2.3.2.2	Sinterização <i>flash</i>	83
2.3.3	Comparação das condições	93
2.4	Conclusão	96
Capítulo 3	Influência do método de conformação na sinterização <i>flash</i>	97
3.1	Introdução	97
3.2	Material e Métodos	98
3.3	Resultados e Discussão	99
3.4	Conclusão	111
Capítulo 4	Influência do isolamento térmico na homogeneidade microestrutural e temperatura de <i>onset</i>	112
4.1	Introdução	112
4.2	Material e Métodos	113
4.3	Resultados e discussão	116
4.4	Conclusão	136
Capítulo 5	Sinterização <i>flash</i> usada em materiais porosos	138
5.1	Introdução	138
5.2	Material e Métodos	140
5.3	Resultados e discussão	143
5.4	Conclusão	149
Capítulo 6	Considerações finais	151
Capítulo 7	Sugestões para trabalhos futuros	152
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	153

Introdução

O processamento de um material cerâmico passa por diversas etapas desde a obtenção e preparação do pó até sua conformação e sinterização (REED, 1995; KUSIOR et al., 2018; ZHANG, 2018). A conformação do pó pode acarretar gradientes de densidade pela peça, que variam dependendo da técnica utilizada, afetando diretamente a sinterização (LIU et al., 2018). A sinterização consiste, fundamentalmente, na transformação do pó previamente conformado em um corpo sólido, a partir do tratamento térmico a elevadas temperaturas (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; REED, 1995). A sinterização convencional (CS) é amplamente utilizada para fornecer integridade física aos materiais; no entanto, esta técnica demanda um tempo prolongado de processo, o que acarreta altos custos energéticos (AIMABLE et al., 2017; CHARALAMBOUS et al., 2018a).

Métodos alternativos de sinterização não convencional vêm se mostrando promissores no controle do crescimento de grãos e na obtenção de materiais nanoestruturados com alta densificação. Dentre tais métodos, destacam-se as Técnicas de Sinterização Assistida por Campo (*FAST*) (AGRAWAL, 1998; CHEN; WANG, 2000; MUCCILLO; MUCCILLO, 2013). A principal vantagem dessas técnicas consiste na redução do tempo e da temperatura de sinterização. Em meio às técnicas *FAST* tem-se a sinterização *flash* (*flash sintering*), reportada pela primeira vez por Cologna e colaboradores em 2010 (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). A técnica destaca-se pela rápida retração e densificação da peça, que ocorre na ordem de segundos (FRANCIS; RAJ, 2012; CHAIM, 2019a).

A sinterização *flash* foi inicialmente realizada na zircônia (ZrO_2) parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria (3YSZ). Desde seu surgimento, já foi aplicada a diversos materiais e os resultados reportados, bem como os mecanismos envolvidos, diferenciam-se fortemente entre eles (BICER et al., 2019; GRIMLEY; PRETTE; DICKEY, 2019; TAGHADDOS et al., 2019). Dentre os materiais susceptíveis à sinterização *flash* destaca-se também o óxido de zinco (ZnO) que, ao lado da ZrO_2 , constitui-se em uma das cerâmicas mais amplamente estudadas dentro da comunidade científica devido aos seus mecanismos de condução da corrente elétrica (PHUAH et al., 2019). O ZnO possui aplicações em diversas áreas, principalmente em dispositivos eletrônicos (LOTT et al., 2015), como sensores, varistores, células

solares, transistores, fotocatalisadores, entre outros (SCHMERBAUCH et al., 2014; CHARALAMBOUS et al., 2018a).

As propriedades do ZnO são fortemente sensíveis ao tamanho e quantidade dos grãos e contornos de grãos (QIN et al., 2005; AIMABLE et al., 2017) e também à concentração de defeitos (CHEN; XIA; LU, 2013; LOTT et al., 2015). Assim, propriedades elétricas e ópticas do ZnO vêm sendo melhoradas pelo controle de sua microestrutura em escala nanométrica (LEE et al., 2016). Este fato torna a aplicação da sinterização *flash* no ZnO de elevado interesse, visando ao controle no crescimento dos grãos do material e, conseqüentemente, à melhoria de tais propriedades.

No entanto, a sinterização *flash* ainda apresenta alguns desafios científicos a serem superados, a saber: entender os mecanismos que atuam na rápida densificação (que se encontram sob constante debate) (CHARALAMBOUS et al., 2018a; BICER et al., 2019; CHAIM, 2019a) e contornar a heterogeneidade microestrutural inerente à técnica, o que tem sido reportada em alguns estudos (CAMPOS et al., 2019; PHUAH et al., 2019). A variação no tamanho dos grãos em diferentes regiões do corpo de prova pode ser atribuída a diversos fatores. Dentre as possíveis explicações, tem-se a formação de gradientes térmicos; diferenças dos potenciais de redução eletroquímica nas regiões próximas aos eletrodos; criação de *hotspots*; caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica, entre outras (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Diversos estudos vêm sendo realizados a fim de contornar essa heterogeneidade microestrutural. Charalambous et al. (2018b) sugeriram controlar gradualmente a corrente elétrica percorrendo o material, de maneira a evitar a formação do pico de potência (CHARALAMBOUS et al., 2018b; PHUAH et al., 2019). Biesuz et al. (2019) demonstraram que o isolamento térmico do corpo de prova poderia diminuir a formação de gradientes térmicos, melhorando a homogeneidade e também a densificação. Todavia, a densidade a verde e a distribuição da porosidade ao longo do corpo de prova também exercem influência na distribuição da passagem da corrente elétrica (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018; MUCCILLO; CARVALHO; MUCCILLO, 2018).

Este trabalho estudou a influência dos parâmetros da sinterização *flash* na densificação e microestrutura do ZnO, comparando os resultados obtidos com aqueles via sinterização convencional. Com os resultados, buscou-se contribuir com a obtenção de uma microestrutura homogênea ao longo do corpo de prova submetido

à sinterização *flash*, proporcionando também um maior controle no crescimento dos grãos. Tais obstáculos, ao serem superados, irão desempenhar papel fundamental em aplicações industriais da técnica, uma vez que a sinterização *flash* permite reduzir o tempo de sinterização em praticamente três ordens de magnitude (de horas para segundos) e de elevadas temperaturas requeridas para até mesmo temperatura ambiente.

Objetivo

Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a influência de diferentes técnicas de conformação e dos parâmetros da sinterização *flash* na homogeneidade microestrutural dos corpos de prova de ZnO, analisando também as possibilidades de aplicação em termos industriais.

Objetivos Específicos

- Parametrizar o processo de sinterização *flash* a partir de análise experimental de diferentes configurações, tais como: controle de incremento de densidade de corrente elétrica, intensidade de campo elétrico, densidade de corrente máxima; material utilizado para o eletrodo e isolamento térmico do corpo de prova;
- Avaliar diferentes técnicas de conformação com relação à distribuição da porosidade ao longo do corpo de prova, visando atingir melhor distribuição da corrente elétrica ao longo do corpo de prova durante a sinterização *flash* e consequentemente homogeneidade microestrutural;
- Realizar a CS sob as mesmas condições dos corpos de prova submetidos à sinterização *flash*, visando entender os mecanismos relacionados à presença do campo elétrico e densidade de corrente elétrica atuantes;
- Encontrar os melhores parâmetros da sinterização *flash*, por meio de análises estatísticas, para a obtenção de corpos de prova de ZnO de elevada densificação, com controle no crescimento dos grãos e microestrutura homogênea;
- Desenvolver estudos visando à superação das barreiras de aplicação industrial da sinterização *flash*, como economia energética e homogeneidade microestrutural, bem como avaliar a viabilidade de aplicação da sinterização *flash* para a obtenção de fotocatalisadores.

Capítulo 1 Referencial Teórico

Na sequência serão apresentados alguns conceitos fundamentais dos assuntos abordados neste trabalho. Será realizada uma breve introdução sobre as principais propriedades e aplicações do material utilizado, seguida de uma apresentação das etapas de processamento de um material cerâmico, desde a matéria-prima até o produto final. Um enfoque maior será realizado para a etapa de sinterização, apresentando as técnicas convencionalmente utilizadas e algumas alternativas que vêm ganhando destaque no meio científico.

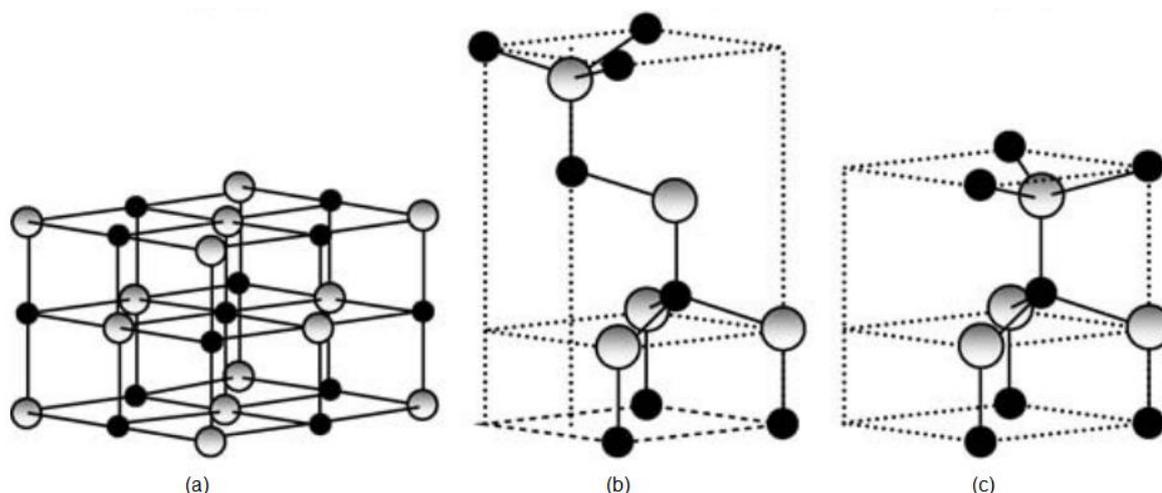
1.1 Óxido de Zinco

O ZnO é um material cerâmico, semicondutor II-VI (por ser formado por um elemento metálico IIB e um não metálico VIA), com condução do tipo *n*. Possui um amplo *band gap* ($E_g = 3,37$ eV) e alta energia de ligação dos éxcitons (60 meV) à temperatura ambiente (FAN et al., 2013; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009). Essas características o tornam interessante para diversas aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, como *laser*, sensores, fotocatalisadores, células solares, transistores, entre outros (QIN et al., 2005; SCHMERBAUCH et al., 2014; SHRAMA et al., 2014; WANG et al., 2018). Dentre os possíveis defeitos cristalinos na estrutura do ZnO puro (vacância de O, vacância de Zn, Zn intersticial, O intersticial, Zn substitucional), as vacâncias de O e Zn intersticiais são os mais frequentes, o que leva à predominância da condução do tipo *n* sem a necessidade de dopagem externa (FAN et al., 2013).

A maioria dos semicondutores binários II-VI cristalizam-se nas estruturas blenda de zinco cúbica e/ou wurtzita hexagonal, onde o tetraedro é formado por um ânion no interstício cercado por quatro cátions nos vértices (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009). Essa estrutura acomoda o caráter misto entre iônico e covalente da ligação, o que eleva a energia de *bandgap* acima do esperado quando apenas ligações covalentes estão presentes. Para o ZnO, as estruturas cristalinas possíveis são, além da blenda de zinco e da wurtzita, a estrutura cúbica sal-gema, conforme apresentado na Figura 1.1. Em condições normais de temperatura e pressão, a estrutura cristalina termodinamicamente mais estável é a da wurtzita. A blenda de zinco é metaestável e

sua obtenção é possível sob condições específicas de processamento. Da mesma forma, a sal-gema só é possível ser obtida sob elevada pressão, de modo que a interação entre os átomos seja forçada ao máximo a se tornar predominantemente iônica (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; LEE et al., 2016).

Figura 1.1 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) sal-gema, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita. As esferas cinza e preta representam, respectivamente, átomos de Zn e O.



FONTE: MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 2.

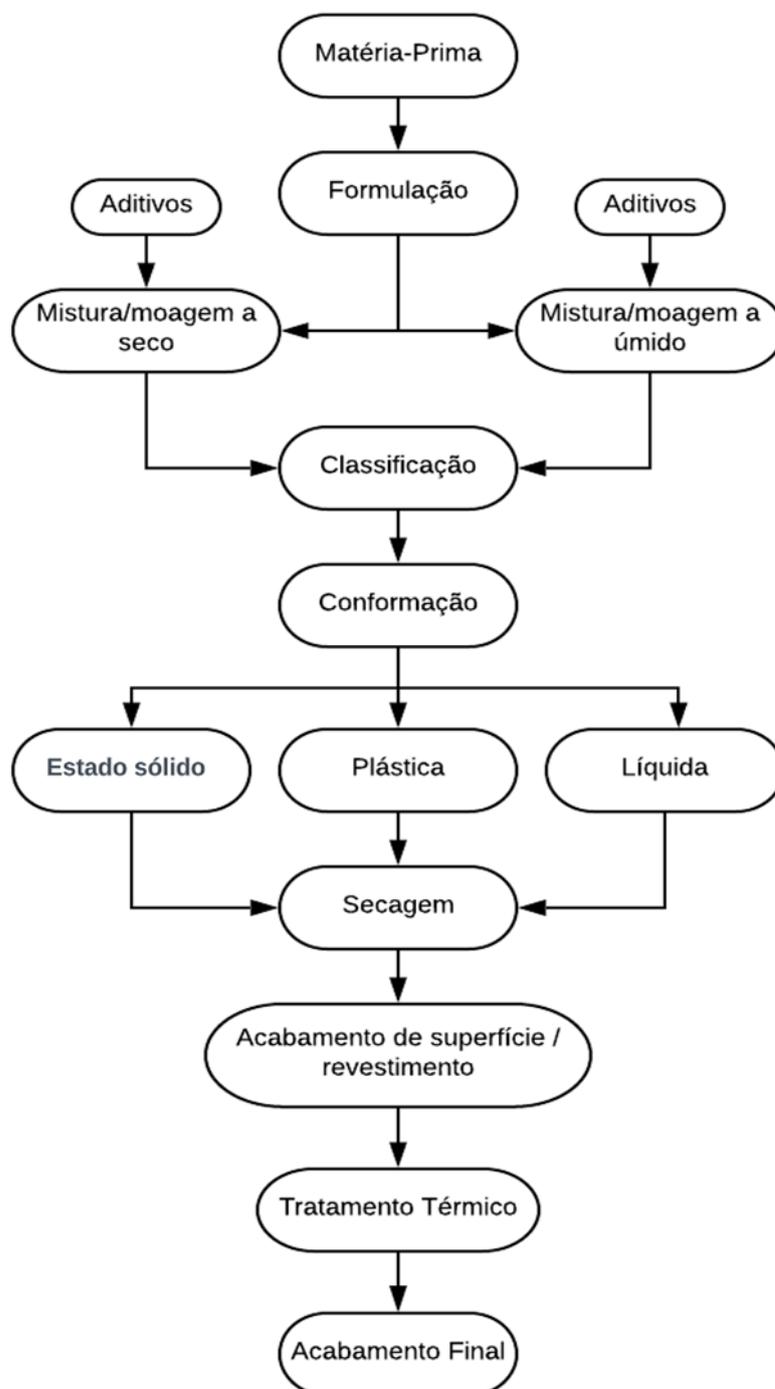
O interesse por materiais nanoestruturados é crescente, devido ao ganho em diversas propriedades, como ópticas, mecânicas, catalíticas, dentre outras (AIMABLE et al., 2017). Ao iniciar a etapa de processamento partindo de um material em escala nanométrica é possível obter o refinamento da microestrutura. Com o refino, podem-se controlar diversas propriedades interessantes, como propriedades elétricas (devido à maior mobilidade de elétrons), propriedades ópticas (devido ao acesso a uma maior gama de absorção de radiação), propriedades mecânicas, dentre outras (CHOI et al., 2015; LOTT et al., 2015; LEE et al., 2016).

1.2 Processamento de Materiais Cerâmicos

O preparo de materiais cerâmicos consiste na associação de diversos fatores, como matéria-prima disponível, tecnologia de manufatura, limites dimensionais e de geometria da peça, aparência, dentre outros (REED, 1995). A Figura 1.2 descreve de uma forma geral as etapas de processamento de um material cerâmico desde as

matérias primas de partida até a obtenção do produto final. Todas as etapas do processamento desempenham importante função nas propriedades finais.

Figura 1.2 - Diagrama geral de fluxo de processamento de materiais cerâmicos, ilustrando diferentes possíveis caminhos desde a matéria prima de partida até o produto final.



Fonte: Própria autoria. Baseado em REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2a ed. New York: John Wiley & Sons, 1995, p. 12.

O processo de obtenção da matéria-prima se dá por diferentes operações químicas e/ou físicas, as quais irão influenciar tanto na pureza quanto na morfologia e propriedades do pó obtido (RAHAMAN, 2003; DANCER, 2016). Diversos estudos vêm mostrando que cerâmicas com microestrutura refinada apresentam ganho em propriedades do material (CHAIM et al., 2018; KUSIOR et al., 2018; ZHANG, 2018). Ainda, no caso do ZnO, as propriedades elétricas, ópticas e magnéticas têm sido melhoradas pela utilização do material em escala nanométrica (LEE et al., 2016).

A fabricação de um produto cerâmico por vezes pode envolver mais de uma matéria-prima, e a etapa de formulação irá definir sua composição; ou seja, as proporções entre as diferentes matérias-primas para que sejam obtidas as propriedades pretendidas (REED, 1995). Aditivos de processamento geralmente são adicionados à matéria-prima de modo a proporcionar uma dispersão adequada e um comportamento de escoamento adequado para a etapa de conformação. Apesar de não estarem presentes no produto final, por serem eliminados durante etapas de tratamentos térmicos, a correta seleção dos aditivos pode ser a chave para um processamento bem sucedido para a obtenção de um produto final melhorado (RAHAMAN, 2003; CARTER; NORTON, 2007).

Nas etapas de conformação e compactação do pó, o método selecionado dependerá da geometria pretendida, das características finais desejadas e do custo operacional disponível (RAHAMAN, 2003; CARTER; NORTON, 2007). Diferentes métodos de conformação acarretarão em diferentes gradientes de densidade na peça fabricada, o que influenciará na aplicação objetivada (RING, 1996a). Ainda, a microestrutura formada na etapa de conformação tem um efeito direto na etapa de sinterização. Se o método utilizado não fornece uma homogeneidade na distribuição do pó por toda a extensão da peça, o material irá retrair e se consolidar de maneira irregular, limitando as aplicações industriais (REED, 1995; RING, 1996a). Logo, uma peça a verde com empacotamento homogêneo é o principal objetivo das etapas de conformação (RAHAMAN, 2003; CARTER; NORTON, 2007). Dentre os principais métodos de conformação utilizados, podem-se citar a conformação no estado sólido, conformação plástica e conformação líquida. As técnicas diferenciam-se, dentre outros fatores, pelo estado inicial do material cerâmico, que consiste em, respectivamente, pó seco, massa plástica cerâmica ou suspensão (também chamada de barbotina) (REED, 1995; RING, 1996a; RAHAMAN, 2003).

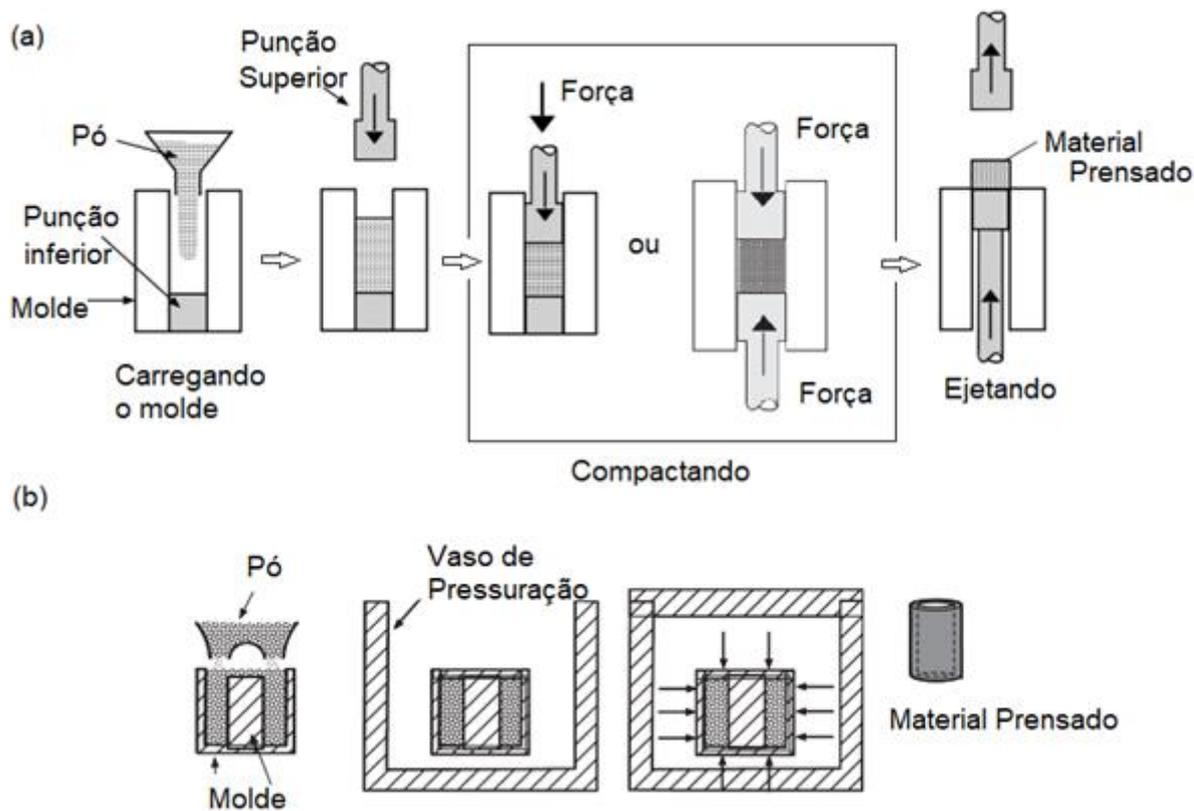
A rota de obtenção adotada irá depender também da aplicação escolhida. Dentro as aplicações, as técnicas podem se dividir entre as voltadas a materiais densos ou porosos, conforme serão mais bem elucidadas a seguir.

1.2.1 Conformação de materiais cerâmicos densos

Muitas aplicações de materiais cerâmicos dependem de suas propriedades estruturais e resistência mecânica. Uma grande parcela das aplicações consiste de componentes estruturais de elevada densidade, de modo que nestes casos a presença de poros é tratada como defeito no produto final. Para fabricação de tais componentes, a compactação mecânica do pó consiste em uma das principais rotas de obtenção, e se dá pela alimentação do material granulado em um molde rígido com o formato desejado. O molde irá comprimir o pó a pressões elevadas (para alguns materiais cerâmicos variando entre 100 e 300 MPa) para promover um forte contato entre as partículas (REED, 1995; FRANCIS, 2016). A prensagem do pó pode se dar de maneira uniaxial, biaxial e isostática, conforme ilustrado na Figura 1.3; além disso, a utilização de temperatura juntamente com a aplicação de pressão pode ser utilizada, de modo a promover maior compactação e menor crescimento de grãos.

Na prensagem uniaxial ou biaxial, o pó é carregado dentro do molde e a partir dos punções é aplicada uma carga de compactação, após a qual o material já moldado pode ser retirado, conforme esquema apresentado na Figura 1.3 (a). Na prensagem uniaxial, a força aplicada se dá em uma direção, enquanto que na biaxial ocorre em duas direções opostas, fazendo com que a distribuição de densidade ao longo de peças de maior espessura seja mais homogênea (REED, 1995; FRANCIS, 2016). Nestes tipos de configurações, o atrito entre a parede do molde e o pó tem efeito significativo na homogeneidade de compactação, uma vez que a pressão que é transmitida ao pó varia de acordo com a distância das paredes e das hastes de punção. Desta maneira, diferentes cargas localizadas podem gerar diferentes gradientes de densidade no interior da peça, o que pode comprometer etapas posteriores (RING, 1996a; RAHAMAN, 2003; FRANCIS, 2016). Este tipo de conformação é uma das técnicas mais amplamente utilizadas industrialmente, principalmente para a produção de peças de menor espessura, devido ao custo relativamente baixo e capacidade de produção em larga escala (RAHAMAN, 2003).

Figura 1.3 - Diagrama esquemático das etapas de conformação de materiais via (a) prensagem uniaxial ou biaxial e (b) isostática.



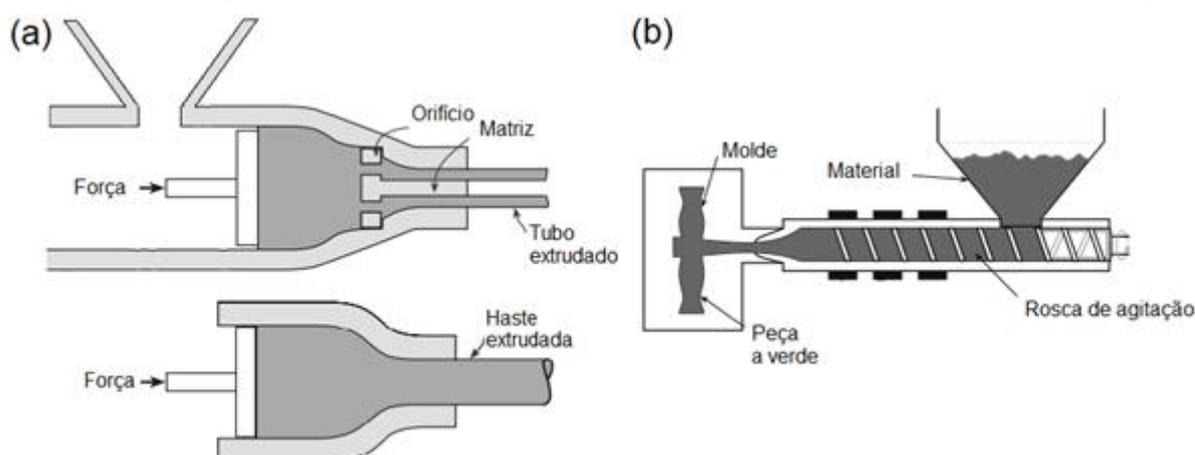
Fonte: Adaptado de FRANCIS, L. F. Powder Processes. In: Materials Processing. Elsevier, 2016. p. 343-414.

Na prensagem isostática, o pó é inserido dentro de um molde flexível que por sua vez é imerso em um líquido que irá receber a aplicação da carga. Dessa maneira, a diferença de atuação das cargas pelo interior do corpo de prova é minimizada, uma vez que a pressão é transmitida para a peça de forma praticamente igualitária em todas as direções, conforme pode ser visualizado na Figura 1.3 (b). Neste tipo de configuração, o atrito entre as paredes do molde com o pó é menor (FRANCIS, 2016). A prensagem também pode ser executada sob elevadas temperaturas, chamada de prensagem a quente. Neste tipo de prensagem o material é simultaneamente conformado na forma pretendida e submetido ao tratamento térmico. Nessas condições é possível remover algumas inconveniências da prensagem a frio, como, por exemplo, porosidade desigual ao longo da peça e redução da temperatura de sinterização; no entanto, o custo da técnica é mais elevado e os moldes necessitam suportar altas temperaturas, o que diminui sua durabilidade (CARTER; NORTON, 2007).

A conformação plástica envolve uma massa cerâmica, que consiste em uma mistura homogênea do pó de partida com aditivos, que exercem a função de fornecer determinada viscosidade à mistura, para que esta seja processada (RAHAMAN, 2003). Se o material cerâmico apresentar boa plasticidade, como no caso da maioria das argilas, apenas a adição de água é suficiente para formar a pasta na plasticidade necessária (FRANCIS; ROBERTS, 2016). Dentre as conformações plásticas, as mais utilizadas são extrusão e injeção. A extrusão é amplamente aplicada na fabricação contínua de peças de seção transversal uniforme, como blocos e tubos (Figura 1.4 (a)); enquanto a injeção (Figura 1.4 (b)) é utilizada para peças de maior complexidade, apresentando custos mais elevados (RAHAMAN, 2003; CARTER; NORTON, 2007).

Em ambos os processos de extrusão e injeção, o material cerâmico é misturado com diversos aditivos orgânicos, que irão fornecer as propriedades reológicas necessárias para que a massa seja encaminhada até o bocal (JANNEY, 1995). No caso da extrusão, a matriz da saída irá definir o formato desejado, e o material extrudado de forma contínua irá sofrer cortes em sua extensão para a definição do tamanho pretendido. Já na injeção, a massa deixa o orifício e é inserida num molde de dimensões finitas (REED, 1995; SCHIAVO et al., 2018). O controle dos aditivos é uma parte essencial para a obtenção de um corpo cerâmico íntegro, que consiga ao mesmo tempo fluir adequadamente e ainda resistir às deformações sofridas pelo peso de seu próprio corpo e também das tensões associadas ao manuseio (RAHAMAN, 2003).

Figura 1.4 - Diagrama esquemático do processamento de materiais via (a) extrusão e (b) injeção.



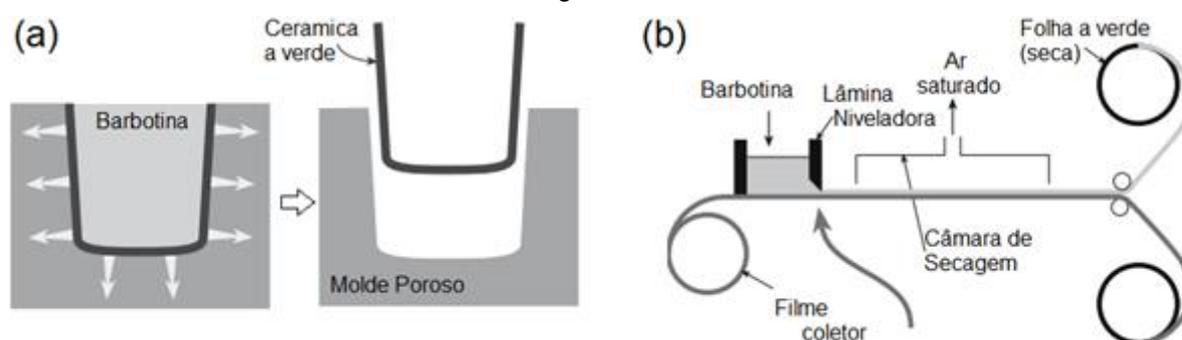
Fonte: Adaptado de CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials - Science and Engineering*. New York: Springer US, 2007, p. 418-419.

Os processos de conformação líquida são baseados em sistemas coloidais, nos quais se utilizam das cargas promovidas pela remoção do líquido para a consolidação das partículas em suspensão (RAHAMAN, 2003). As mais utilizadas são colagem de barbotina (*slip casting*), em que o líquido é removido por um gradiente de pressão enquanto flui através de um molde poroso, e colagem de fita (*tape casting*), em que a remoção do líquido se dá pela evaporação (REED, 1995; CARTER; NORTON, 2007).

Na colagem de barbotina (Figura 1.5 (a)), a suspensão é vertida em um molde poroso, geralmente de gesso, a partir do qual uma força de capilaridade promove a sucção do líquido, realizando a secagem do material e fazendo com o que o mesmo fique aderido às paredes do molde. A espessura da camada formada é controlada pelo tempo em que a suspensão é mantida e alimentada (RING, 1996a; FRANCIS; ROBERTS, 2016). Após determinado tempo, a peça retrai e é desprendida das paredes do molde, sendo facilmente removida (BENSEBAA, 2013).

O processo de colagem de fita é empregado para a produção de peças de espessuras finas e também para a formação de corpos cerâmicos de multicamadas de “folhas” (FRANCIS; ROBERTS, 2016). A barbotina é espalhada sobre uma esteira, cuja superfície contém um plástico removível (Figura 1.5 (b)). A espessura da fita é controlada por uma lâmina niveladora (CARTER; NORTON, 2007). Ao passar pela câmara de secagem, a barbotina é transformada em uma fita, cujas partículas cerâmicas permanecem ligadas por aditivos poliméricos (RAHAMAN, 2003). A folha a verde resultante é flexível, e pode ser estocada em rolos para armazenamento.

Figura 1.5 - Diagrama esquemático do processamento de materiais via (a) colagem de barbotina e (b) colagem de fita.



Fonte: Adaptado de CARTER, C. B.; NORTON, M. G. *Ceramic Materials - Science and Engineering*. New York: Springer US, 2007, p. 418, 481.

Após a conformação da peça cerâmica pelo método escolhido, o material carrega consigo os aditivos orgânicos que foram adicionados durante seu processamento (REED, 1995). Estes aditivos devem ser removidos antes do material seguir para a etapa de sinterização de maneira a evitar a ruptura do material conformado, e sem produzir defeitos em sua microestrutura. Contaminantes residuais podem gerar defeitos que prejudicam as propriedades (como por exemplo, mecânicas, elétricas e ópticas) do material acabado (RAHAMAN, 2003). Geralmente, a remoção dos aditivos dos óxidos cerâmicos é realizada de maneira lenta e gradual, sob temperatura adequada de degradação dos orgânicos utilizados. Quando realizada em atmosfera de ar, os aditivos serão oxidados e formam H_2O , CO , e CO_2 , sendo então eliminados do material a verde em forma gasosa (CARTER; NORTON, 2007).

De uma maneira geral, as compactações mecânicas (prensagens) são as mais amplamente empregadas no ramo industrial de fabricação de cerâmicas; no entanto, a variação das tensões de aplicação da carga ao longo do material pode gerar gradientes de densidade, o que compromete as propriedades do produto final. Estas variações podem ser minimizadas pelo emprego de prensagem isostática; entretanto, ainda assim proporciona menos controle na manipulação das propriedades do corpo a verde do que os métodos de conformação líquida (colagem) (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; RAHAMAN, 2003).

A extrusão como método de conformação plástica é uma via de produção contínua, também amplamente empregada em escala industrial. Os métodos de colagem de fita e injeção, por apresentarem grande quantidade de aditivos, necessitam de um controle maior em sua manipulação, o que também encarece o processo. Desta maneira, os métodos de conformação irão variar de acordo com a geometria e dimensões pretendidas do produto final, bem como dos custos de fabricação desejados (RAHAMAN, 2003).

1.2.2 Conformação de materiais cerâmicos porosos

Diferentemente dos materiais densos, em aplicações de materiais cerâmicos porosos a manutenção dos poros no produto final é desejada. Ao contrário das estruturas porosas de matrizes metálicas e poliméricas, os poros em materiais cerâmicos possuem um histórico de serem evitados, principalmente devido à sua natureza frágil (GOPI; PIUS; THOMAS, 2018). Em contrapartida, materiais cerâmicos

porosos apresentam vantagens, como elevado ponto de fusão e resistência à corrosão e ao desgaste. Crescentes avanços na tecnologia de processamento de materiais cerâmicos associados à demanda por materiais porosos se destacaram por suas amplas possibilidades de uso em vários campos da engenharia, desde tratamento de água até isolamento térmico e acústico e suporte catalítico (SILVA *et al.*, 2022).

Os principais métodos de obtenção de materiais porosos consistem no método da réplica, utilizando materiais de sacrifício, *gel casting* ou sinterização parcial (OHJI, 2013). A rota de obtenção do material cerâmico poroso dependerá das propriedades finais desejadas, como densidade de poros, morfologia e tipo de porosidade. O tipo de porosidade divide-se entre células abertas ou fechadas, que irão influenciar em suas funcionalidades (CHEN *et al.*, 2021). Quando o material é constituído basicamente de uma estrutura porosa interconectada, são geradas estruturas reticuladas, levando à formação de células abertas. Já quando os poros são separados por paredes de material sólido, são formadas células fechadas. A capacidade penetrante de fluidos em ambos os materiais é claramente diferenciada, sendo as células abertas preferíveis quando em busca de aplicações associadas à tais funcionalidades (LIU; CHEN, 2014).

Sinterização parcial e a utilização de materiais de sacrifícios consistem nas técnicas de maior facilidade de prática e menor custo (GOPI; PIUS; THOMAS, 2018). Na sinterização (cujo processo será melhor descrito nas sessões posteriores), à medida em que as partículas do pó inicial recebem energia e ligam-se quimicamente, uma estrutura homogênea começa a se formar e, uma vez que o processo é interrompido antes de obter total densificação, obtém-se um grau de porosidade proporcional ao grau de sinterização realizado. Através desta técnica, consegue-se também controlar o tamanho dos poros através da escolha do material de partida, de modo que o tamanho do pó inicial deva ser cerca de duas a cinco vezes superior ao tamanho do poro desejado (OHJI, 2013). A porosidade atingida pelo método de sinterização parcial, no entanto, é baixa. Geralmente, atinge-se uma porosidade inferior a 50 % e, devido à simplicidade e baixo custo, é utilizada na indústria para obtenção de filtros e membranas para purificação de fluidos (GUIZARD, 2015).

A técnica do material de sacrifício consiste em adicionar uma quantidade pré-estabelecida de um agente formador de poro no pó cerâmico durante a etapa de conformação. Durante o tratamento térmico, o material de sacrifício (geralmente um

material polimérico) irá se decompor, deixando poros residuais de igual quantidade e morfologia (STUDART *et al.*, 2006; HAMMEL; IGHODARO; OKOLI, 2014). O controle da porosidade e formato dos poros proporcionados por esta técnica constitui-se como uma das principais vantagens. Por meio da adição de materiais de sacrifício, consegue-se obter porosidades relativas em uma ampla faixa, de 20 a até 90% (STUDART *et al.*, 2006).

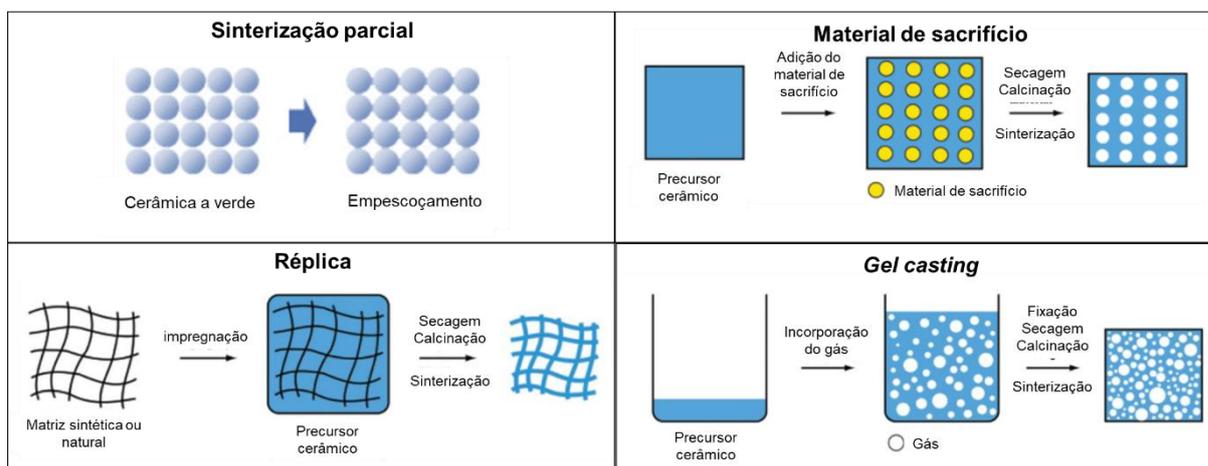
A técnica da réplica consiste em impregnar uma suspensão cerâmica em uma estrutura porosa com o intuito de reproduzir a mesma morfologia da matriz, utilizada como réplica (SCHELM *et al.*, 2019). É amplamente utilizada para obtenção de materiais macroporosos, apresentando uma grande quantidade de poros interconectados (STUDART *et al.*, 2006; OHJI, 2013). Uma ampla gama de materiais pode ser utilizada como modelo para impregnação, desde materiais naturais até sinteticamente desenhados para o objetivo pretendido. Esta técnica permite atingir uma faixa de porosidade variando de 40 a 95% (STUDART *et al.*, 2006). A elevada presença e interconectividade dos poros cria canais de percolação, o que torna os materiais cerâmicos obtidos por esta rota aplicáveis a processos de filtração. No entanto, uma desvantagem desta técnica está atrelada a um controle minucioso da suspensão cerâmica e da etapa de impregnação, uma vez que pode resultar em paredes finas suscetíveis à fragmentação durante a etapa da queima (ROMANO; PANDOLFELLI, 2006).

O método de *gelcasting* de espumas cerâmicas consiste em submeter uma suspensão cerâmica à ação de agentes espumantes, de modo a incorporar as bolhas formadas na estrutura do material cerâmico (SEPULVEDA; BINNER, 1999). Em muitos casos, é necessária a adição de surfactantes para promover a estabilização das bolhas formadas. No entanto, esta etapa é crítica e pode levar ao coalescimento das bolhas, de modo a dificultar o controle do tamanho e distribuição dos poros formados (OHJI, 2013). A quantidade e tipo de poros formados dependerá exclusivamente da fonte geradora de bolhas que irá incorporar o gás na suspensão. Diferentemente do método da réplica, nessa técnica os poros formados apresentam alta estabilidade, o que aumenta a resistência mecânica dos materiais (STUDART *et al.*, 2006).

A Figura 1.6 sumariza e compara as etapas dos processos de conformação de materiais porosos mais comumente utilizados na indústria cerâmica. A rota adotada dependerá das características desejadas do produto final. Conforme demonstrado, a

microestrutura obtida pode ser controlada não só pela rota utilizada, mas também pela escolha dos materiais precursores, tanto cerâmicos quanto aditivos, bem como pelo processo de tratamento térmico realizado após a conformação.

Figura 1.6 – Esquematisação das etapas de processamento de materiais cerâmicos porosos pelas técnicas mais comumente empregadas.



Fonte: Elaborada pela autora (2022), adaptado de STUART, et al., Processing Routes to Macroporous Ceramics: a review. Journal of the American Ceramic Society, 2006; OHJI, Porous Ceramic Materials. Handbook Of Advanced Ceramics, 2013.

1.2.3 Tratamento térmico

Após a obtenção da peça no formato desejado é necessário que se submeta a um tratamento térmico para conferir propriedades mecânicas ao corpo conformado. Um dos tratamentos térmicos mais utilizados para esse sentido é chamado de sinterização (RAHAMAN, 2003). A usinagem da peça fabricada, quando necessária, geralmente é feita antes da sinterização, para que sejam adequados os formatos, dimensões, falhas de superfície e demais aspectos pretendidos sob a tolerância desejada (CARTER; NORTON, 2007). O processo de sinterização é uma das etapas cruciais do processamento de materiais cerâmicos, sendo descrito a seguir.

1.3 Sinterização

Sinterização é o termo utilizado para o processo no qual ocorre uma diminuição do volume de poros para a obtenção de um corpo sólido coeso, enquanto um pó compactado é aquecido à temperaturas inferiores à sua temperatura de fusão (

KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GOUVÊA; CASTRO, 2003). O processo consiste, basicamente, na transformação do pó previamente processado em um corpo íntegro, por um tratamento térmico, com a finalidade de se obter características e propriedades desejadas (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

O processo de sinterização tem sido o principal método de consolidação de corpos cerâmicos, apesar de não ser unicamente empregado a essa classe de materiais, sendo também utilizada na metalurgia do pó para o controle da microestrutura de materiais metálicos (CARTER; NORTON, 2007). A sinterização possui diferentes variáveis e mecanismos que, atuando em conjunto, irão contribuir na evolução da microestrutura dos materiais, e entendê-los é a chave para se obter as propriedades desejadas (RAHAMAN, 2003).

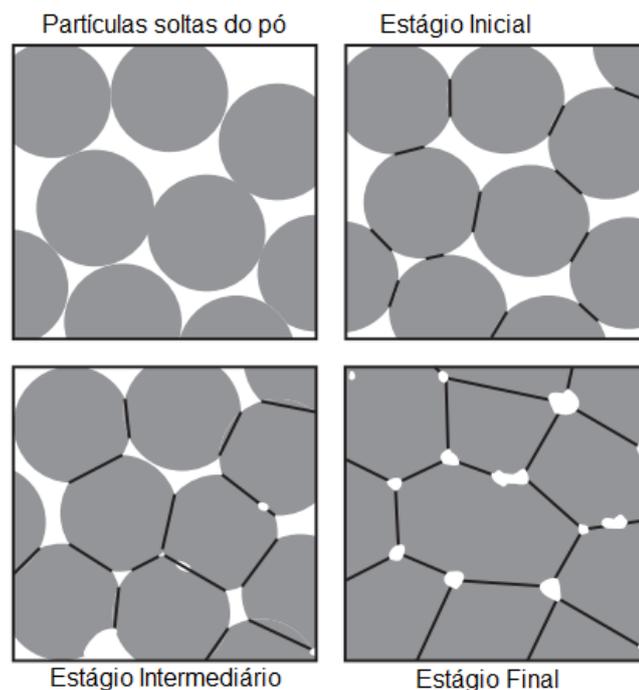
O processo de sinterização é irreversível, uma vez que as partículas em contato cedem a energia livre superficial para a formação de ligações entre elas, resultando em aumento da resistência mecânica e diminuição das dimensões da peça (GERMAN, 2010). O que permite a sinterização consolidar um corpo são os processos de transporte de massa ativados termicamente, impulsionados pela diminuição da energia superficial (MUNIR; QUACH; OHYANAGI, 2011). Quanto mais fina a granulometria do pó compactado, maior a área superficial específica da partícula. Consequentemente, maior será a energia superficial livre que será reduzida, aumentando a força motriz do processo (GERMAN, 2010). Essa redução da energia superficial ocorre por mecanismos de difusão que são termicamente ativados (JOHNSON, 1978; REED, 1995). O deslocamento de material leva ao fechamento dos poros presentes, e a forma com que este material se desloca irá se diferenciar entre as vias e mecanismos de sinterização, uma vez que o aumento da temperatura proporciona um aumento na mobilidade atômica (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

Podem-se citar quatro categorias de sinterização, que dependem da composição do material submetido ao tratamento térmico e também da magnitude do mesmo, sendo elas: sinterização no estado sólido (*solid state sintering* - SSS), sinterização via fase líquida (*liquid-phase sintering* - LPS), vitrificação e sinterização de fluxo viscoso (*viscous sintering* - VS) (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; RAHAMAN, 2010).

Na SSS, a temperatura varia entre 50 a 90% da temperatura de fusão do material, sem que nenhuma fase líquida seja formada. A difusão atômica no estado sólido é a responsável pela junção das partículas e diminuição da porosidade. Na LPS, uma pequena quantidade de líquido é formada na temperatura de sinterização, o que

ajuda no preenchimento dos poros e promoção da densificação. A vitrificação é semelhante à LPS, no entanto, uma quantidade maior de líquido é formada (cerca de 25% do volume), podendo gerar uma fase vítrea durante o resfriamento. Já na VS somente material vítreo e poros estão presentes e a temperatura usada é próxima da temperatura de amolecimento; a densificação ocorre pelo fluxo viscoso da massa vítrea formada (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; RAHAMAN, 2003). A abordagem deste trabalho se concentrará na SSS, pela qual acontece a densificação no material de estudo. Na SSS o desenvolvimento do processo pode ser dividido em estágios, conforme esquematizado na Figura 1.7 (GERMAN, 2010).

Figura 1.7 - Ilustração dos estágios da sinterização com foco nas mudanças da estrutura dos poros, seguindo do primeiro contato entre as partículas e evoluindo para os estágios inicial, intermediário e final.



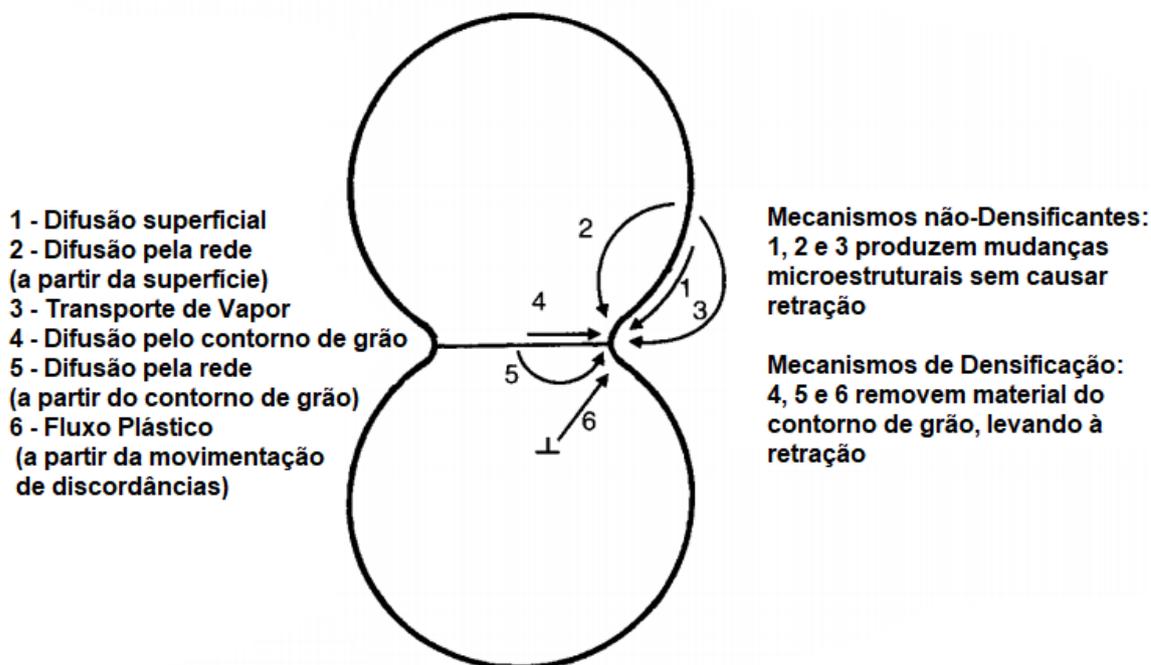
Fonte: GERMAN, R. M. Thermodynamics of *sintering*. In: *Sintering of Advanced Materials*. Elsevier, 2010. p. 7.

Primeiramente, há apenas o contato das partículas do material, sem ligações entre elas. O estágio inicial começa quando se atinge um determinado grau de mobilidade atômica (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003) e o pescoço entre as partículas se forma (geralmente de tamanhos inferiores a 1/3 do tamanho das partículas). Nesse estágio, ainda há grande volume de poros e podem chegar a acontecer pequenas mudanças dimensionais, com retração linear em torno de 3 a 5% (DEJONGHE;

RAHAMAN, 2003; GERMAN, 2010). A densidade neste momento pode chegar a 70% da densidade teórica do material e as partículas, agora deformadas, são chamadas de grãos (RING, 1996b).

Já no estágio intermediário, a densificação se intensifica, o tamanho dos pescoços cresce para aproximadamente metade do tamanho das partículas, e a densidade pode atingir entre 70 e 92% da densidade teórica (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; FANG; WANG, 2008). Neste estágio, os poros apresentam morfologia tubular e ainda estão interconectados e ligados à superfície externa (GERMAN, 2013). Já no estágio final, ocorre o isolamento dos poros, eliminação da porosidade residual (podendo chegar a valores próximos a 100% da densidade teórica) e a predominância do crescimento dos grãos (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; RAHAMAN, 2010). A maneira com o que transporte de matéria ocorre durante os estágios da sinterização pode se dar por diferentes mecanismos, sendo que os principais estão ilustrados na Figura 1.8 (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

Figura 1.8 - Representação dos mecanismos de transporte de matéria no processo de sinterização de duas partículas esféricas.



Fonte: Adaptado de DEJONGHE, L.; RAHAMAN, M. 4.1 *Sintering* of Ceramics. In: Handbook of Advanced Ceramics. Elsevier, 2003. p. 191.

Independente dos mecanismos, todos respeitam o transporte de regiões de fontes de matéria para regiões chamadas de fossa (receptoras da matéria), que no caso correspondem ao pescoço, o destino final (REED, 1995; RAHAMAN, 2003). No entanto, os mecanismos 1, 2 e 3 levam a um crescimento do grão, sem densificação. Apesar de não participarem na densificação do material, uma vez que estes atuam no crescimento do pescoço e, conseqüentemente, na diminuição da curvatura da superfície do pescoço, eles afetam diretamente a taxa de sinterização (RING, 1996b; RAHAMAN, 2010). Já os mecanismos 4 e 5 são os principais responsáveis pela retração e densificação; enquanto que o mecanismo 6 promove tanto densificação quanto crescimento dos grãos, sendo mais comum em materiais metálicos (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

De acordo com os mecanismos apresentados, tem-se que, durante a sinterização, dois processos ocorrem concomitantemente e encontram-se interligados: densificação e crescimento de grão (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; FANG; WANG, 2008). De acordo com a evolução do processo de sinterização e conforme tempo e temperatura, alguns mecanismos tornam-se mais predominantes que outros (GERMAN, 2001). O controle desses mecanismos e, conseqüentemente, o controle da microestrutura de um material (homogeneidade, tamanho de grão, densidade) é um ponto crucial para se atingir as propriedades desejadas para determinada aplicação (SHI; DEGUCHI; SAKABE, 2005). O processo de sinterização é dependente de diversas variáveis, como a temperatura do forno, tamanho das partículas iniciais, composição do material, entre outras (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003).

A atmosfera do forno também consiste em um parâmetro de controle bastante utilizado, pois exerce influência na microestrutura e nas propriedades finais do material sinterizado. Normalmente, a atmosfera a ser utilizada é definida de acordo com o material e as características finais desejadas (BRAZENHALL, 1990; ROY et al., 2008). Pode ser classificada, de forma geral, como neutra (composta de argônio ou hélio, por exemplo), oxidante (CO_2 , O_2) ou redutora (H_2 , CO) (FANG, 2010). O controle da atmosfera é realizado visando promover ou impedir reações químicas sobre a superfície do material, bem como acelerar ou retardar processos internos, como a eliminação de poros, densificação e crescimento de grãos (FANG, 2010).

Obter elevada densificação sem o crescimento indesejado dos grãos ainda é um grande desafio científico (LÓH et al., 2016). Quando a densificação do corpo cerâmico

é obtida apenas pela utilização do tratamento térmico, o processo é chamado de sinterização convencional; no entanto, diversos estudos vêm sendo feitos para que se consiga efetivar o processo de sinterização em menores tempos e temperaturas, a fim de promover maior economia e menor tempo de produção (MUNIR; QUACH; OHYANAGI, 2011). A aplicação de pressão durante o processo de sinterização compreende uma metodologia capaz de aumentar a força motriz no processo de densificação, permitindo a obtenção de peças de elevada densidade e um controle no crescimento do tamanho dos grãos (DEJONGHE; RAHAMAN, 2003; YU et al., 2017). Quando usada na sinterização, a pressão proporciona a diminuição da temperatura e tempo total do processo; no entanto, sua utilização é limitada pela geometria dos corpos de prova (RAHAMAN, 2003).

Temperatura e pressão são as maneiras mais utilizadas para o refino da microestrutura de materiais cerâmicos (YU et al., 2017). Ainda, o controle da composição química e do processamento também pode ser empregado (LÓH et al., 2016). Técnicas alternativas à CS vêm ganhando espaço nos últimos anos, como é o caso das técnicas de sinterização assistidas por campo (*Field Assisted Sintering Techniques – FAST*) (BIESUZ; SGLAVO, 2019). No que diz respeito ao controle da temperatura, a sinterização em duas etapas (*two Step sintering – TSS*) permite explorar os mecanismos de densificação e crescimento do grão, proporcionando também um controle da microestrutura. Todavia, geralmente depende de um elevado tempo de manutenção no segundo patamar de temperatura, o que acarreta maiores consumos energéticos (CHEN; WANG, 2000).

1.3.1 Sinterização Convencional em duas etapas

O controle da taxa de aquecimento durante as etapas da sinterização é uma das técnicas utilizadas para manipular a microestrutura desejada e vem sendo estudado há décadas (CHU et al., 1991; LÓH et al., 2016). Em meados dos anos 90, os avanços nos estudos concernentes a esse controle levaram ao surgimento da sinterização em duas etapas. Uma abordagem neste sentido foi realizada por Chen e Wang (2000), onde propuseram a TSS pelo controle da temperatura de modo a realizar, primeiramente, um aquecimento a alta temperatura para que se atingisse uma densidade intermediária. Logo a seguir, um rápido resfriamento a uma temperatura inferior, visando atingir a completa densificação. Este resfriamento controlado permite

a densificação sem, no entanto, favorecer um elevado crescimento dos grãos (CHEN; WANG, 2000; WANG; CHEN; CHEN, 2006).

Esta metodologia tornou-se amplamente empregada e os procedimentos de TSS vêm sendo executados de maneira a permitir a obtenção de materiais com menor crescimento de grão (CHINELATTO et al., 2008, 2012; LÓH et al., 2016). No entanto, uma desvantagem desta técnica consiste na duração prolongada do segundo estágio da sinterização, o que demanda uso de altos gastos energéticos juntamente a um alto tempo para atingir elevadas densificações (MAZAHERI, 2010). Escolher adequadamente as temperaturas em ambas as etapas é essencial para o desenvolvimento da microestrutura desejada a cada caso. A TSS também pode ser executada de modo a manter o primeiro patamar a uma temperatura limite inferior à temperatura de início da retração linear do corpo de prova, visando estreitar a distribuição do tamanho de partículas sem promover densificação, seguido de um segundo estágio a temperaturas mais elevadas (CHINELATTO et al., 2014).

1.3.2 Sinterização não-Convencional

Vários processos não convencionais de sinterização vêm sendo estudados com o objetivo de controlar a densificação e crescimento de grão, dentre os quais se podem citar as técnicas *FAST*, em que um campo elétrico aplicado no material influencia o comportamento da sinterização (GUILLON et al., 2014, 2018). A utilização de corrente elétrica como auxílio nos processos de sinterização tem demonstrado diversos benefícios em relação à CS (MUNIR; QUACH; OHYANAGI, 2011). A diminuição do tempo do processo e o aprimoramento das propriedades do material devido à minimização do crescimento de grão são umas das vantagens do método. Por essas razões, este tema tem sido alvo de grande interesse no desenvolvimento de pesquisas para melhor entendê-lo e aprimorá-lo (ROTHER et al., 2016). Dentre as principais técnicas de sinterização não convencionais, podem-se citar sinterização por micro-ondas, sinterização por plasma (SPS), e sinterização *flash* (KOK et al., 2017; YU et al., 2017; BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

A sinterização por micro-ondas utiliza da radiação eletromagnética de comprimento de onda na faixa de 1 mm a 1 m para aquecimento do corpo de prova com uma taxa de aquecimento muito mais elevada do que em técnicas convencionais de temperatura (acima de 400 °C/min) (CLARK; SUTTON, 1996a; AGRAWAL, 1998).

Neste tipo de sinterização, o corpo de prova absorve a radiação de micro-ondas para a consequente transformação em energia térmica. O calor é gerado internamente no material que, em consequência, leva ao aquecimento total. A interação dos átomos e moléculas com o campo magnético possibilita o aquecimento volumétrico, provocando fluxos de calor invertido de forma rápida e uniforme (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007). Esse aquecimento se diferencia do que acontece em sinterizações convencionais, onde o forno aquece o corpo de prova por processos de transferência de calor, como radiação e convecção (OGHBAEI; MIRZAEI, 2010; YAGHOBIZADEH; NAZARI; MASHHADI, 2018).

Na SPS, o pó é colocado em uma matriz de grafite e o material é prensado juntamente com a aplicação de pulsos de corrente elétrica que, associados, favorecem a sinterização do material (TROMBINI et al., 2007). O processo de difusão atômica é favorecido em SPS devido à associação de altas taxas de aquecimento (atingida com temperatura do forno juntamente com a temperatura proporcionada pela corrente elétrica) com aplicação de pressão (MAMEDOV, 2002; GUILLON et al., 2014; ROTHE et al., 2016). Essa associação permite densificar materiais em menores tempo e temperatura que a CS, ainda permitindo consolidar materiais cujo processamento é dificultado ou até mesmo impossibilitado por outras técnicas (LANGER; HOFFMANN; GUILLON, 2011; GUILLON et al., 2014).

Outra técnica que vem sendo estudada é a *sinterização flash*, que recebe este nome (*flash*) devido à utilização de um método de sinterização extremamente rápido, diminuindo o tempo de sinterização para a escala de segundos (DANCER, 2016).

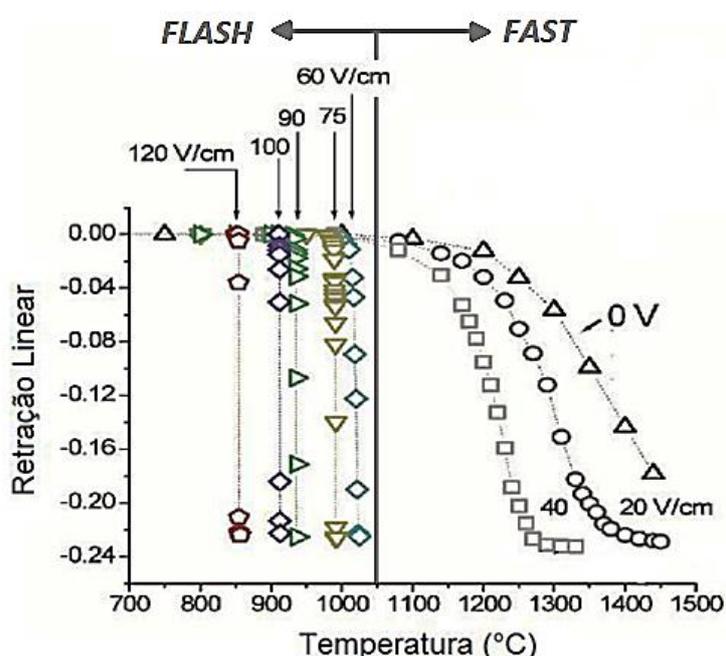
1.3.3 Sinterização Flash

A técnica de *sinterização flash* foi primeiramente apresentada por Cologna, Rashkova e Raj (2010). Diferentemente das outras técnicas assistidas por campo (elétrico ou magnético), a *sinterização flash* consiste em expor um material a um campo elétrico de forma direta, utilizando eletrodos em contato com os corpos de prova, de modo que a corrente elétrica é forçada a fluir através do material (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Os autores realizaram experimentos variando a intensidade do campo elétrico aplicado na zircônia estabilizada com 3% em mol de ítria (3YSZ) e reportaram o comportamento da retração linear dos corpos de prova em

função da temperatura do forno, que variava de acordo com o campo elétrico aplicado, conforme apresentado na Figura 1.9.

Os autores dividiram o gráfico em duas regiões: (i) à direita, o regime denominado *FAST*, sob campos elétricos de menor intensidade, em que a densificação ocorre gradualmente; (ii) à esquerda, o regime denominado *FLASH*, sob a aplicação de campo elétrico de maior intensidade e caracterizado pela retração linear de maneira abrupta, que indica uma densificação quase que instantânea (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Percebe-se ainda que, ao aumentar a magnitude do campo elétrico, o início do evento *flash* acontece em temperaturas menores (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011). A utilização de 120 V/cm permitiu densificar a 3YSZ a 850 °C, aproximadamente 600 °C abaixo da temperatura de CS para este material, que corresponde a 1450 °C (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Figura 1.9 - Curvas de retração 3YSZ sob diferentes valores de campo elétrico. Em destaque a divisão do regime *FAST* e *FLASH* de sinterização. A curva de 0V se refere à CS.



Fonte: Adaptado de COLOGNA, M.; RASHKOVA, B.; RAJ, R. *Flash Sintering of Nanograin Zirconia in 0.5 s at 850 °C*. v. 3559, n. 28133, p. 3557, 2010.

Na sinterização *flash* acontece uma combinação crítica de temperatura e campo elétrico que consegue fazer com que uma corrente elétrica percorra o corpo de prova (DANCER, 2016; CHAIM, 2017; YU et al., 2017). Este comportamento só é observado

em materiais que apresentam coeficiente negativo de temperatura (*negative temperature coefficient* - NTC), ou seja, a resistência elétrica diminui com o aumento da temperatura (YU et al., 2017). O início do evento *flash* (*flash event* – FE) é acompanhado por um aumento não linear da condutividade elétrica. Desta forma, um pico de potência com conseqüente aumento da temperatura é observado no corpo de prova. Esta seqüência de acontecimentos acarreta na densificação do material em poucos segundos (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; TODD et al., 2015).

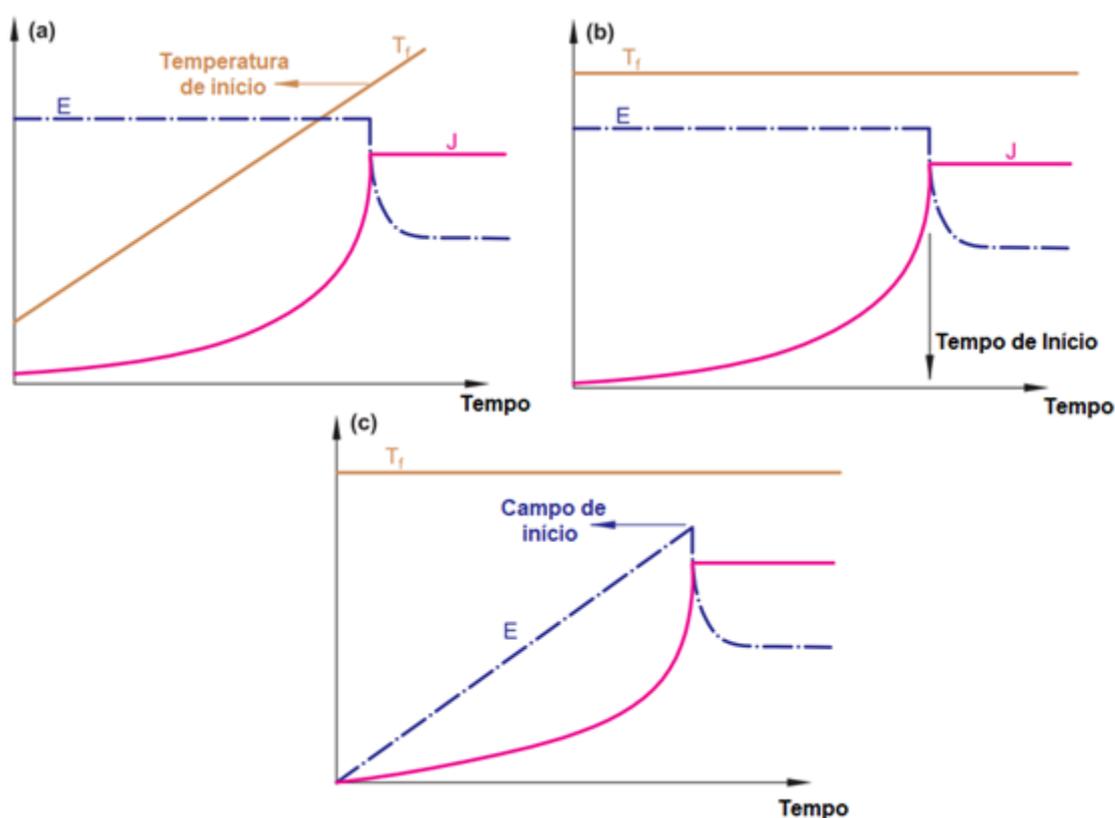
No entanto, o FE não está necessariamente ligado à densificação, uma vez que o mesmo pode acontecer em monocristais e espécies previamente sinterizadas (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Existem, portanto, algumas características que ocorrem simultaneamente para que o FE aconteça, sendo: queda da resistividade elétrica do material (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010), *thermal runaway* causado pelo efeito *Joule* (TODD et al., 2015), e emissão de luz (LEBRUN; RAJ, 2014; BIESUZ; SGLAVO, 2019). A associação do FE com a densificação instantânea do material caracteriza a sinterização *flash*. Os fatores térmicos relacionados à alta taxa de aquecimento também influenciam nas propriedades e mecanismos atuantes durante a sinterização *flash*, no entanto, o aumento da condutividade elétrica e a eletroluminescência são o que a caracteriza e diferencia (RAJ et al., 2021).

Devido à associação dos eventos mencionados, a sinterização *flash* apresenta algumas vantagens quando comparada à CS, podendo destacar a redução do tempo e temperatura necessários para a consolidação do material (CHAIM, 2019b; SHI et al., 2019). Ainda, tem sido possível preservar a microestrutura nanométrica em materiais sinterizados com esta técnica, além de possibilitar a sinterização de materiais metaestáveis e de alta volatilidade (SHOMRAT et al., 2015; YU; MCWILLIAMS; PARKER, 2018; ZHANG et al., 2019), ou impedir a formação de fases indesejadas, por vezes verificado na CS (YOON et al., 2019).

A ocorrência do FE ainda é dependente de algumas variáveis, como a temperatura do forno, campo elétrico aplicado e configuração do ensaio, entre outros (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; FRANCIS; RAJ, 2013; BIESUZ; SGLAVO, 2019). A Figura 1.10 apresenta o comportamento do campo elétrico, densidade de corrente elétrica e temperatura durante alguns dos diferentes tipos de ensaios empregados na sinterização *flash*. Destacam-se os três tipos de experimentos (BIESUZ; SGLAVO, 2019): (a) sinterização *flash* dinâmica (FS), em que a taxa de aquecimento é constante e o campo elétrico é aplicado desde o início, quando a temperatura ainda é

relativamente baixa (Figura 1.10 (a)); (b) sinterização *flash* isotérmica (FSI), em que, após atingir determinada temperatura, a fonte é ligada e a corrente elétrica começa a percorrer o corpo de prova caso a combinação de campo elétrico e temperatura atinjam condições críticas (Figura 1.10 (b)); (c) experimento com temperatura do forno constante e o campo elétrico sendo aplicado gradualmente de forma a controlar a tensão a uma taxa constante ou em etapas (Figura 1.10 (c)).

Figura 1.10 - Evolução dos estágios de sinterização *flash* durante os diversos tipos de experimentos, em que (a) o campo elétrico é ligado desde o início do aquecimento e a temperatura aumenta a uma taxa constante; (b) é o experimento isotérmico com campo elétrico constante aplicado a partir da estabilização de determinada temperatura e (c) a temperatura se mantém constante e o campo elétrico aumenta a uma taxa constante.



Fonte: Adaptado de BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. *Flash sintering of ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, v. 39, n. 2–3, p. 121, 2019.

Durante o desenvolvimento da sinterização *flash*, o processo pode ser dividido em alguns estágios em função do tempo, conforme esquematizado na Figura 1.11. Segundo Francis e Raj (2013) e Jha et al. (2016), o primeiro estágio (I) é caracterizado

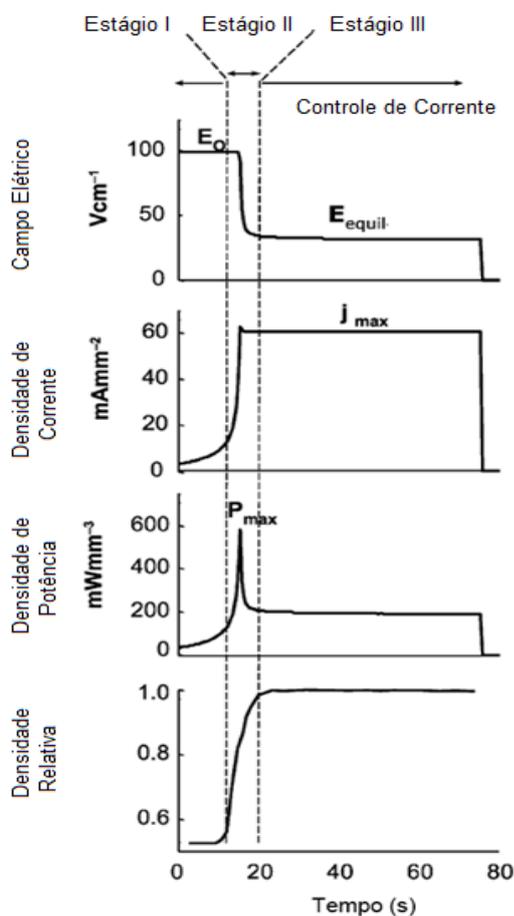
pelo aumento abrupto da condutividade do material, devido à transição de isolante para condutor, promovendo altas concentrações de pares elétron-buraco. O tempo de incubação, ou seja, o tempo gasto para que o material sofra esse aumento da condutividade elétrica é dependente de alguns fatores, como intensidade do campo elétrico e temperatura do forno (FRANCIS; RAJ, 2012).

O segundo estágio (II) é caracterizado por um aumento não-linear da condutividade do corpo de prova, e então a fonte passa do modo de controle de tensão para controle de corrente elétrica, de maneira a impedir o aumento descontrolado da densidade de corrente elétrica. Esta etapa geralmente ocorre rapidamente (< 50 ms). Neste estágio acontece a maior retração linear do corpo de prova e, conseqüentemente, maior densificação.

O terceiro estágio (III) inicia-se após a mudança no modo de controle da fonte, em que o corpo de prova pode permanecer sob controle de corrente elétrica por um período de tempo determinado, em um estado estacionário, (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018). Os três estágios estão representados na Figura 1.11. O estágio II é o responsável pela principal característica da sinterização *flash*, em que a passagem da corrente elétrica favorece a retração linear de maneira abrupta. É nesse estágio que ocorre a dissipação máxima de energia e o corpo de prova inicia um ciclo de “fuga” térmica (*thermal runaway*) (TODD et al., 2015; CHAIM, 2017). Este fenômeno proporciona um aumento súbito da temperatura do corpo de prova pela geração interna de calor pelo efeito *Joule*, chegando a taxas de aquecimento na ordem de 10^4 °C/ min (GRASSO et al., 2011; OLEVSKY; ROLFING; MAXIMENKO, 2016).

Apesar de haver um consenso de que o *thermal runaway* é suficiente para iniciar o evento *flash*, ele não é suficiente para explicá-lo e não engloba todos os mecanismos observados (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; GIL-GONZÁLEZ, 2022). Suas principais contribuições estão relacionadas a uma elevada taxa de aquecimento. No entanto, outros métodos de sinterização também proporcionam uma taxa de sinterização acelerada sem, no entanto, proporcionarem as propriedades atingidas quando da aplicação de campo elétrico, como no caso da sinterização *flash* (JI et al., 2017). Ji et al. (2017) relatam que a rápida densificação na sinterização *flash* é, em parte, mas não exclusivamente, uma consequência do rápido aquecimento envolvido.

Figura 1.11 - Representação do campo elétrico, densidade de corrente, densidade de potência e densidade relativa de um corpo de prova durante os diferentes estágios da sinterização *flash*.



Fonte: Adaptado de 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, 2016, p. 283.

Mesmo com os diversos estudos que vêm sendo realizados desde a apresentação da sinterização *flash*, os possíveis mecanismos que regem o processo ainda se encontram em discussão (BIESUZ; SGLAVO, 2019; CHAIM, 2019b, 2019a; GRIMLEY; PRETTE; DICKEY, 2019; MUCCILLO; FERLAUTO; MUCCILLO, 2019; PHUAH et al., 2019; SHI et al., 2019). Becker, Shomrat e Tsur (2018) destacam alguns possíveis mecanismos para explicar a sinterização *flash*: nucleação de defeitos, reações eletroquímicas em decorrência da tensão aplicada, e o *thermal runaway* por efeito Joule. A nucleação de defeitos foi previamente apresentada como um dos possíveis mecanismos por Cologna, Rashkova e Raj (2010), na qual a incidência de um campo elétrico promove desordem na rede cristalina, aumentando a concentração de átomos intersticiais e também de vacâncias (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011). Os defeitos criados, como por exemplo, os pares de *Frenkel*, que consistem na

combinação de vacância e átomo intersticial da mesma espécie, podem migrar para os contornos de grão e para os poros, promovendo a sinterização (RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; YU et al., 2017; BIESUZ; SGLAVO, 2019). As cargas geradas pela criação dos defeitos (os pares elétron-buraco) aumentam a condutividade eletrônica, contribuindo para a queda na resistividade elétrica do material, facilitando a passagem da corrente elétrica pelo mesmo (LEBRUN; RAJ, 2014; NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014). A recombinação das cargas geradas pode explicar a emissão de luz, o fenômeno de eletroluminescência observado no terceiro estágio da sinterização *flash* (MUCCILLO; MUCCILLO, 2015; TERAUDS et al., 2015; JHA et al., 2016).

Schie *et al.* (2018), no entanto, avaliaram a cinética de geração de defeitos pela aplicação de campo elétrico em HfO_2 , simulando as condições elétricas necessárias para criação das condições requeridas de defeitos. O estudo apontou que, para o material avaliado, seria necessário a aplicação de 0,1 G V/cm para a criação dos defeitos necessários para explicar a interferência somente do campo elétrico na sinterização *flash*. O valor levantado encontra-se muito acima dos valores praticados durante a sinterização *flash* (~ 100 - 1000 V/cm) e, ainda, supera a resistência dielétrica dos materiais.

As reações de redução eletroquímica, outro possível mecanismo, podem causar um aumento da condução eletrônica em condutores iônicos (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018). Este fenômeno foi reportado por Downs (2013) ao realizar a sinterização *flash* na zircônia estabilizada com 8% em mol de ítria (8YSZ) em modo de corrente contínua, observando o fenômeno “*blackening*”, decorrente da redução do zircônio. Durante a aplicação do campo elétrico, determinada corrente elétrica percorre o corpo de prova de alguns materiais cerâmicos. No caso da 8YSZ, isto faz com que os elétrons sejam removidos da região do ânodo, gerando acúmulo de vacâncias (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; BIESUZ et al., 2018). As vacâncias, positivamente carregadas, migram em direção ao cátodo e, por sua vez, poderiam consumir os elétrons por ele fornecidos juntamente com oxigênio molecular para reestabelecer o oxigênio na rede cristalina (DOWNS, 2013; CALIMAN et al., 2016).

No entanto, a disponibilidade de oxigênio molecular nas proximidades do cátodo pode não ser suficiente para manter o fluxo de corrente elétrica estabelecido para percorrer o corpo de prova (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Desta forma, as vacâncias de oxigênio acumuladas no cátodo capturam os elétrons fornecidos ao material cerâmico e consomem o oxigênio da ZrO_2 , causando uma redução parcial do óxido. A ZrO_2

parcialmente reduzida passa a se tornar condutor misto, proporcionando a queda da resistividade elétrica no material e desencadeando o FE (YU et al., 2017; BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; BIESUZ et al., 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Adicionalmente aos mecanismos acima mencionados, Chaim (2016) sugere que a densificação de materiais submetidos à sinterização *flash* pode se dar pela formação de um capilar líquido no contato entre as partículas, devido à localização da corrente elétrica nesses contatos. O autor menciona que as estimativas de temperatura do corpo de prova apresentadas na literatura levam em conta a média atingida pelo corpo de prova como um todo. Sendo assim, não consideram que a temperatura pode, nos pontos de contatos entre as partículas, exceder o valor médio nos pontos de maior potência dissipada, ou seja, nos contatos entre as partículas. Essa localização de temperatura pode exceder o ponto de fusão do material devido ao aquecimento por efeito *Joule* (CHAIM, 2016, 2017; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

A fase líquida formada teria um mecanismo de difusão da matéria muito mais acelerado do que no estado sólido, justificando a densificação de maneira abrupta observada na sinterização *flash* (CHAIM, 2016, 2019b; CHAIM; ESTOURNÈS, 2019). A fase líquida contribui também para o aumento da condutividade elétrica nessa região, facilitando o *thermal runaway* (CHAIM, 2016). Ainda, devido à rapidez com que a sinterização *flash* acontece, o processo é seguido por uma recristalização imediatamente após o rearranjo das partículas, fazendo com que a fase líquida nem sempre esteja visível após a finalização da sinterização (CLARK; SUTTON, 1996b).

Cao, Mücke e Guillon (2020) sugerem que nenhum mecanismo isolado deve ser considerado para descrever todos os acontecimentos inerentes à sinterização *flash*. Os autores propõem que uma combinação de diferentes mecanismos seja uma abordagem mais razoável, de modo que cada um deles possa dominar em um determinado material a uma determinada condição.

Apesar das inúmeras discussões sobre os mecanismos atuantes na densificação dos materiais submetidos à sinterização *flash*, a técnica já foi aplicada a diversos materiais (BICER et al., 2019; GRIMLEY; PRETTE; DICKEY, 2019; TAGHADDOS et al., 2019; ZHANG et al., 2019), variando desde condutores iônicos (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; CALIMAN et al., 2016; CAMPOS et al., 2019), protônicos (MUCCILLO; MUCCILLO; KLEITZ, 2012), semicondutores (SCHMERBAUCH et al., 2014; CHARALAMBOUS et al., 2018a), entre outros (YU et al., 2017). Os resultados reportados sobre a sinterização *flash*, bem como os mecanismos, diferenciam-se

fortemente de um material para outro. Alguns estudos envolvendo a aplicação da sinterização *flash* no desenvolvimento da microestrutura para o ZnO, material de estudo deste trabalho, serão detalhados a seguir.

1.3.4 Sinterização Flash para o ZnO

A taxa do número de publicações relacionadas à sinterização flash, desde seu surgimento, tem aumentado a uma média de 46 % ao ano (GIL-GONZÁLEZ *et al.*, 2022). No que diz respeito aos materiais mais estudados pela técnica, o ZnO ocupa a segunda posição, atrás apenas da zircônia, em que ambos são utilizados como materiais modelos de estudo. Schmerbauch *et al.* (2014) consideraram pela primeira vez estudar a aplicação da sinterização *flash* no ZnO. Os ensaios foram executados empregando campo elétrico inicial na faixa de 0 a 160 V/cm, com corrente elétrica alternada, e 50 Hz. Os autores estipularam como temperatura máxima o valor de 700 °C, com o campo elétrico sendo aplicado desde o início do aquecimento e, após atingir a temperatura máxima, o experimento ocorreu isotermicamente por 1h. A sinterização *flash*, no entanto, foi observada para os valores de campo elétrico de 80 e 160 V/cm em temperaturas inferiores ao patamar isotérmico, correspondendo, respectivamente, a 664 ± 8 °C e 623 ± 5 °C. Depois de atingir 700 °C, todos os corpos de prova apresentaram um aumento na taxa de densificação, porém não de maneira abrupta como na sinterização *flash*.

Os autores (SCHMERBAUCH *et al.*, 2014) calcularam ainda a temperatura estimada atingida durante o FE, e constataram que apenas o campo elétrico de 20 V/cm não proporcionou aumento na temperatura por aquecimento Joule. No entanto, os autores não estipularam o mesmo valor de densidade de corrente elétrica máxima para todas as condições, sendo que esta foi controlada pela adição de um pré-resistor de 20 Ω ao circuito. Portanto, os corpos de prova submetidos a maiores valores de campo elétrico tiveram maiores valores de corrente elétrica. Os autores obtiveram valores de densificação aproximados. No entanto, os corpos de prova com 80 V/cm e 160 V/cm apresentaram exacerbado crescimento de grãos quando comparados com os ensaios sem incidência de campo elétrico. Adicionalmente, foi aplicado um campo elétrico de 40 V/cm de maneira indireta (colocando hastes de Al₂O₃ entre os eletrodos e o corpo de prova) e, quando comparados os espectros de fotoluminescência deste corpo de prova com o corpo de prova sinterizado por CS, ocorreram mudanças que

os autores atribuíram ao fato de que a presença do campo elétrico aumenta a mobilidade dos defeitos no ZnO. O estudo evidenciou o potencial de redução da temperatura de sinterização do ZnO pela sinterização *flash* para valores inferiores a 700 °C quando comparadas a CS, que corresponde a aproximadamente 1200 °C (MAZAHERI; SIMCHI; GOLESTANI-FARD, 2008; MAZAHERI, 2010). No entanto, os autores não estudaram a homogeneidade do tamanho de grãos ao longo do corpo de prova.

Posteriormente, Zhang, Jung, Luo (2015) realizaram sinterização *flash* no ZnO aplicando corrente elétrica contínua com campos elétricos mais altos (300 V/cm). A principal observação por eles apontada foi um comportamento diferente do constatado anteriormente para a ZrO₂. Conforme mencionado anteriormente, em condutores iônicos, a aplicação de um campo elétrico pode desencadear reações nos eletrodos e originar um acúmulo de vacâncias na região do cátodo, que causam a redução do Zr, acelerando o crescimento de grão nessa região (KIM et al., 2011). No entanto, no caso do ZnO, os autores constataram um crescimento de grão acelerado na região do anodo. Os autores propuseram que no caso do ZnO há um acúmulo de elétrons na região do ânodo que interagem com as superfícies e contornos de grão por reações de oxidação que culminam no aumento do número de vacâncias de Zn, o que causa um aumento a taxa de crescimento de grão nessa região.

Adicionalmente, ao usarem correntes elétricas mais altas (4 A), os autores Zhang, Jung e Luo (2015) verificaram o surgimento de grãos de morfologia diferenciada (em formato de barras e fibras). A possível explicação foi do surgimento da fase líquida em algumas regiões, que em seguida levou a um crescimento preferencial do eixo *c* (parâmetro de rede da estrutura hexagonal do ZnO), o que posteriormente viria a ser proposto como um mecanismo por Chaim et al (2016). Os autores adicionaram 5% de Bi₂O₃ e submeteram os corpos de prova às mesmas condições da sinterização *flash*, constatando uma homogeneidade do tamanho dos grãos entre anodo e catodo. A possível explicação foi devido à formação de fase líquida pela adição do dopante. A fase líquida contribui com os mecanismos de difusão da matéria de modo a evitar o acúmulo de elétrons na região do ânodo. Outra contribuição dos autores foi de que, para o ZnO, o FE inicia-se por *thermal runaway*, embora outros mecanismos possam acontecer posteriormente (ZHANG; JUNG; LUO, 2015).

Em outro trabalho dos mesmos autores, Zhang e Luo (2015) estudaram a influência da atmosfera do forno durante a sinterização *flash* para o ZnO, sob as mesmas condições do estudo anterior. A atmosfera do forno foi variada com correntes de Ar, Ar com 5% mol H₂, e O₂. Foi atingida, respectivamente, para cada atmosfera estudada, temperatura de início do *flash* de 237 °C, 186 °C e 631 °C (sendo que a sinterização *flash* em ar ocorreu em 599 °C), demonstrando significativa diminuição da temperatura com a aplicação de atmosferas inertes e redutoras. Este fato está associado aos mecanismos de aumento de condutividade no ZnO mediante um decréscimo na pressão parcial de O₂, o que faz com que sejam criadas vacâncias de oxigênio com conseqüente aumento na densidade de elétrons livres. Ainda, os autores sugerem que além dos efeitos causados pelas reações de redução, a incorporação de hidrogênio intersticial atua como doador superficial de elétrons, aumentando ainda mais a condutividade do ZnO. No entanto, os valores de densificação alcançados foram de, respectivamente, 69%, 64%, 94,8% para as atmosferas de Ar, Ar com 5% mol H₂, e O₂. Densificações maiores com atmosferas redutoras só foram possíveis de serem atingidas utilizando 500 e 1000 V/cm e corrente elétrica máxima quatro vezes maior do que a utilizada previamente. Neste caso, apesar da utilização de corrente elétrica contínua, não foram verificadas diferenças significativas entre o tamanho de grão na região do ânodo e do cátodo, devido aos mecanismos de redução que compensam os mecanismos de oxidação ocorrentes na sinterização *flash* sem controle de atmosfera.

Gao et al (2016) estudaram a influência dos defeitos pontuais na sinterização *flash* do ZnO e mostraram que o número de vacâncias de Zn aumentou após o *flash*, bem como o número de vacâncias de oxigênio (em maior quantidade). A criação de defeitos proporciona uma maior condutividade no corpo de prova e também intensifica os mecanismos de transporte de matéria. Os autores identificaram caminhos de alta concentração de vacâncias de oxigênio indo do cátodo ao ânodo, associando-os aos caminhos de passagem de corrente elétrica. Para o ZnO puro, as vacâncias de O e Zn intersticiais são os mais frequentes, o que leva à predominância da condução do tipo n sem a necessidade de dopagem externa (FAN et al., 2013). A criação de defeitos proporciona uma maior condutividade no corpo de prova e também intensifica os mecanismos de transporte de matéria.

Nie et al (2017) realizaram o processo de sinterização *flash* em duas etapas de densidade de corrente elétrica máxima (*Two Step Flash Sintering* - TSFS) em pós

nanométricos de ZnO, utilizando também atmosfera inerte de Ar. No experimento de *TSFS*, a corrente elétrica foi mantida a 3 A durante 6 s, e reduzida a 2 A durante 150 ou 300 s. A utilização de dois patamares de corrente elétrica possibilitou reduzir em quatro vezes o crescimento de grão no terceiro estágio da sinterização, quando comparada com a sinterização *flash*.

Ainda, considerando apenas o tempo de duração do segundo patamar, pode-se comparar a *TSFS* e TSS. Na *TSFS* realizada por Nie *et al.* (2017), o corpo de prova permaneceu no segundo patamar de corrente elétrica por aproximadamente 300 s e, para a TSS, segundo um estudo realizado por Mazaheri, Zahedi e Sadrnezhad (2007), o segundo patamar de temperatura durou 20 h. Dessa maneira, a comparação entre ambas as técnicas permite visualizar uma redução expressiva do tempo de sinterização. Foi possível também reduzir a temperatura de sinterização de 800 °C e 750 °C na TSS para 500 °C no *TSFS*. No entanto, não foi discutida neste trabalho a diferença do tamanho dos grãos nas diferentes extremidades dos eletrodos.

Buscando melhor compreender os mecanismos que primeiramente levam ao início do FE no ZnO e posteriormente à densificação, Zhang *et al.* (2017) e Luo (2018) afirmam que a condutividade elétrica no ZnO está relacionada à grande quantidade de elétrons em excesso nas superfícies, o que é diretamente proporcional à área superficial das partículas. Por isso, pelo menos no ZnO, o início do FE está relacionado a uma associação dos aumentos cíclicos da temperatura e condutividade elétrica. Posteriormente, a alta taxa de aquecimento proporcionada por esses eventos é a responsável pelas elevadas taxas de densificação, uma vez que permite inibir o crescimento dos grãos nas etapas iniciais (o que aumenta a força motriz para os mecanismos de densificação) e também proporciona a criação de defeitos fora do equilíbrio. Luo (2018) ainda afirma que a utilização de corrente elétrica alternada permite controlar o crescimento de grãos na região do ânodo, mas que o controle nos gradientes térmicos gerados pelo volume do corpo de prova (o que também causa heterogeneidade microestrutural) deve ser mais profundamente estudado.

Charalambous *et al.* (2018b) afirmam que o pico de potência decorrente da mudança do modo de controle da fonte de tensão para corrente pode ocasionar uma localização e/ou aumento temporário de temperatura. Esse aumento pode induzir a formação de gradientes térmicos e, conseqüentemente, microestruturais pelo corpo de prova. Uma alternativa para evitar o surgimento deste pico seria o controle do aumento da densidade de corrente elétrica. Os autores estudaram diferentes rampas

de controle de corrente elétrica, onde as mais rápidas assemelham-se a sinterização *flash* normal, enquanto que as mais lentas assemelham-se a CS (CHARALAMBOUS et al., 2018b). Apesar de o controle de corrente elétrica permitir diminuir a heterogeneidade microestrutural, ainda foram observadas diferenças no tamanho dos grãos nas regiões próximas aos eletrodos positivos e negativos, uma vez que foi utilizada corrente elétrica contínua. No entanto, os grãos formados apresentaram maiores dimensões quando comparados aos grãos obtidos pela sinterização *flash*, o que pode ser explicado pela ausência da rápida taxa de aquecimento durante o estágio I da sinterização *flash* quando utilizando controle de corrente elétrica.

Um estudo similar de controle de corrente elétrica, realizado por Phuah et al. (2019), verificou diferenças na porosidade entre as regiões próximas aos eletrodos, sendo que nas regiões próximas ao eletrodo negativo apresentaram concentração de poros aproximadamente quatro vezes maior do que na região positiva. Ainda, análises de difração de Raios X por energia dispersiva *in situ* revelaram alterações nos parâmetros da célula unitária do ZnO durante o FE (CHARALAMBOUS et al., 2018a; BICER et al., 2019), que voltou à normalidade depois de finalizada a sinterização, o que pode indicar a formação e rearranjo dos defeitos para que ocorra a densificação.

Buscando complementar o estudo da diminuição da temperatura de sinterização *flash* ao utilizar atmosferas redutoras realizado por Zhang e Luo (2015), Wang et al. (2019) avaliaram a redução da temperatura de *onset* sob aplicação de elevados valores de campo elétrico. Os autores avaliaram campos elétricos na magnitude de até 2800 V/cm, reportando que o aumento aplicado apresenta o mesmo comportamento na redução da temperatura de *onset* ao usar atmosferas redutoras. Tal valor possibilitou executar a sinterização *flash* para o ZnO a 50 °C, com densidade relativa de aproximadamente 92 %. O material avaliado, no entanto, apresenta alta relação área/volume pelo uso da geometria do corpo de prova no formato de “osso de cachorro”, com espessura de 1,7 mm. Neste tipo de geometria, geralmente não são observadas diferenças microestruturais ao longo do corpo de prova (CAMPOS et al., 2019). Liu et al. (2020) aumentaram a magnitude do campo elétrico aplicado para 3530 V/cm usando também a geometria de “osso de cachorro”, conseguindo executar a sinterização *flash* em temperatura ambiente.

Phuah et al. (2021), no entanto, avaliaram que a aplicação de campos elétricos de elevada magnitude leva à formação de caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica. A formação dos *hot spots* resultou na presença de fase líquida nas

vizinhanças das zonas de elevada temperatura e dos contornos de grãos, e consequente recristalização de nanoestruturas. A utilização de campos elétricos de valores aumentados acarreta no surgimento de novos desafios no entendimento dos mecanismos atuantes durante a sinterização *flash*. Tais questionamentos ainda se encontram em constante debate na comunidade científica (ZHOU *et al.*, 2021; YOON *et al.*, 2022).

A formação de *hotspots* e consequente heterogeneidade microestrutural ainda se constitui um dos principais desafios para aplicação industrial da sinterização *flash* como uma rota de densificação. As propriedades do material resultante são fortemente dependentes da geometria utilizada, o que pode afetar a qualidade do desenvolvimento do produto a depender da aplicação desejada. A obtenção dos parâmetros ótimos de sinterização e entendimento dos fatores que afetam a sinterização *flash* e as propriedades obtidas são objetos de pesquisas ativas, objetivando o escalonamento da técnica industrialmente (LEWIN *et al.*, 2022).

A aplicação da técnica de sinterização *flash* tem permitido, além das discussões científicas voltadas à ciência fundamental, a obtenção de materiais com propriedades diferenciadas graças às modificações proporcionadas por esta rota de sinterização (LI *et al.*, 2019; KLAUKE *et al.*, 2019). Atualmente, a empresa *Lucideon Limited*, especializada em desenvolvimento de tecnologias para área de materiais constitui-se da única instalação no mundo com capacidade de aplicação da sinterização *flash* em escala industrial. A empresa tem atuado juntamente à comunidade científica no aprimoramento das características da técnica para aliar redução de custos e produção de novos materiais. As principais atuações da sinterização *flash* estão relacionadas a cerâmicas avançadas, podendo-se citar dispositivos ópticos, eletrocerâmicas e biomateriais de elevada resistência mecânica (LUCIDEON, 2022).

O material de estudo do presente trabalho, ZnO, possui ampla aplicação como dispositivos ópticos e eletrônicos, devido, entre outras, às suas propriedades de semicondução. As recentes descobertas de obtenção de eletrocerâmicas com melhores desempenhos quando submetidas à sinterização *flash* levam ao interesse de expandir as possibilidades de aplicações industriais, buscando contribuir para o avanço tecnológico na área. Alguns estudos têm demonstrado que a aplicação da sinterização *flash* tem contribuído no melhoramento da reatividade de superfície, como aumento da concentração de vacâncias de oxigênio, maior mobilidade dos

transportadores de carga e obtenção de morfologias diferenciadas que melhoram o potencial fotocatalítico (CAI *et al.*, 2021; KAYAALP *et al.*, 2019).

Diante do contexto, avaliar a aplicação fotocatalítica de corpos de ZnO sinterizados via *flash* apresenta-se como uma oportunidade exploratória para contribuição nos avanços desta rota para fins de aplicações industriais.

1.4 Materiais cerâmicos aplicados à fotocatalise

Muito tem se discutido mundialmente sobre o rápido crescimento populacional e o acelerado desenvolvimento das indústrias, que desencadeiam uma crise energética e de poluição como barreira para um desenvolvimento sustentável (WANG *et al.*, 2022). Uma tecnologia verde que pode ser aplicada na purificação de efluentes contaminados em indústrias de diversos setores consiste em processos oxidativos avançados, classificando-se dessa forma por proporcionar degradação dos poluentes e não apenas transferência física da contaminação (MORADI; JAHROMI; GHAEDI, 2021).

Os Processos Oxidativos Avançados (POA's) atuam basicamente na geração de radicais hidroxila não seletivos de alto potencial oxidativo, degradando moléculas orgânicas de contaminantes de diferentes fontes. Tais radicais podem ser formados por diferentes processos, como *foto-Fenton*, semicondutores, UV/H₂O₂, sonólise, aplicação de ozônio, dentre outros (ANTONOPOULOU, 2022). Os POA's podem se classificar de acordo com algumas subdivisões, como por exemplo homogêneos ou heterogêneos e com aplicação ou não de radiação. A Tabela 1.1 apresenta uma classificação dos sistemas mais usuais de POA's.

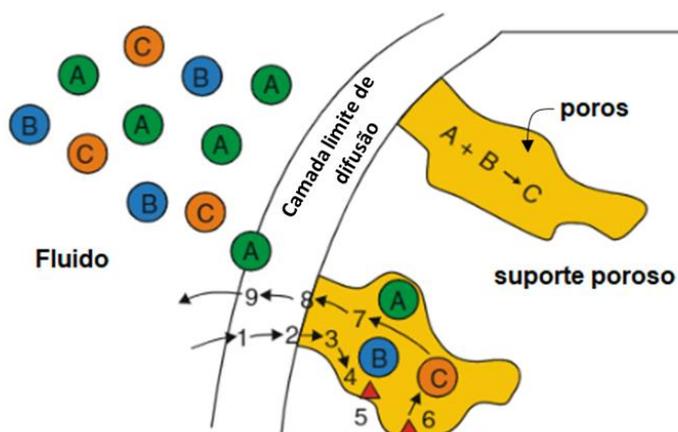
Tabela 1.1 – Classificação dos sistemas de processos oxidativos avançados (BIÑ; SOBERA-MADEJ, 2012).

	Homogêneo	Heterogêneo
Químico	O ₃ /HO ⁻ O ₃ /H ₂ O ₂ Reação de Fenton Sonólise	O ₃ /Catalisador Reação Eletro-Fenton
Foto-Químico	Foto-Fenton O ₃ /UV H ₂ O ₂ /UV Fotólise direta	UV/Semicondutor UV/ H ₂ O ₂ /Semicondutor

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Processos catalíticos heterogêneos constituem-se de uma associação de mecanismos físicos e químicos que sucedem em meios líquidos ou gasosos contendo o catalisador em uma fase dispersa diferente do meio contaminado. Em geral, as etapas envolvidas no processo de catálise heterogênea podem ser exemplificadas de acordo com a Figura 1.12. A etapa 1 consiste na difusão dos reagentes presentes na fase fluida pela camada limite de difusão, atingindo a superfície do catalisador, etapa 2, seguido pela etapa 3, que consiste na difusão dos reagentes da superfície do catalisador para o interior dos poros. Em seguida, os reagentes são adsorvidos nos sítios ativos na superfície do catalisador (etapa 4) para que ocorram as reações de conversão (etapa 5). Após convertidos, os produtos iniciam o processo inverso, a partir da dessorção dos resultantes da reação da superfície do catalisador (etapa 6), difusão do interior dos poros para a superfície externa (etapa 7), difusão dos produtos pela camada de difusão (etapa 8) e final dispersão por todo o fluido (etapa 9) (HAGEN, 2006; KEIL, 2011).

Figura 1.12 - Etapas catalíticas envolvidas em um processo clássico de catálise heterogênea.



Fonte: Adaptada de KEIL (2011). Multiscale Modelling in Computational Heterogeneous Catalysis. Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry.

Na fotocatalise heterogênea, a geração de radicais que irão em sequência desencadear uma série de reações de oxirredução é ativada por uma radiação de energia maior ou igual à E_g do semicondutor utilizado ($h\nu \geq E_g$) (WANG *et al.*, 2022). Ao serem excitados pelos fótons recebidos, os elétrons da camada de valência do semicondutor migram para a banda de condução, gerando os chamados pares elétron-buraco (e^-/h^+). Após serem gerados, os portadores de carga podem percorrer

diferentes caminhos pelo material, que competem entre si. Primeiramente, podem acontecer recombinações volumétricas, liberando a energia absorvida na forma de luz ou calor, desativando-se. Quando não são desativados, podem se difundir e migrar até a superfície do material, onde podem novamente sofrer recombinações de superfície ou serem transferidos para os reagentes adsorvidos, desencadeando as reações de oxirredução (GAO *et al.*, 2019; CHOI; CHOI; SONG, 2019).

Para que seja obtida uma alta eficiência fotocatalítica, as vias e taxas de recombinação dos pares e^-/h^+ devem ser diminuídas e a vida útil e disponibilidade dos portadores deve ser aumentada (CHOI; CHOI; SONG, 2019). Diversos fatores podem interferir neste balanceamento, como estrutura cristalina e nível de cristalinidade, tamanho, formato, concentração de defeitos e composição da superfície, entre outros (CHE; BENNETT, 1989; ZHANG *et al.*, 2012). A taxa de recombinação, geralmente, é superior à taxa de transferência dos portadores de carga da superfície do material às espécies reagentes. Por esta razão, grande quantidade dos pares de elétrons e buracos gerados são recombinados antes de serem capturados (CHOI; CHOI; SONG, 2019). A utilização de semicondutores em escala nanométrica diminui os caminhos de difusão dos pares fotogerados até a superfície do material, maximizando a disponibilidade de elétrons e buracos para as reações de conversão (NOMAN *et al.*, 2021). Deebansok *et al.* (2020) demonstraram que a presença de defeitos de superfície, como vacâncias de oxigênio retardam a recombinação dos pares elétron-buraco no ZnO, fornecendo ainda sítios ativos para adsorção de O_2 .

Uma vez que os pares e^-/h^+ estejam disponíveis nas superfícies do semicondutor e este, por sua vez, apresente poros e sítios ativos suficientes para adsorção dos reagentes presentes no fluido circundante, iniciam-se as sequências de reações catalíticas de conversão. O que torna os elétrons e buracos gerados no material disponíveis para as reações catalíticas é o potencial de oxidação e redução dos mesmos (NOMAN *et al.*, 2021; HEZAN *et al.*, 2022). De maneira geral, a posição energética da banda de valência onde se encontra o portador h^+ gerado deve fornecer um potencial de oxidação superior ao potencial da espécie doadora de elétrons, para que o processo ocorra de forma espontânea. Da mesma forma, a posição energética da banda de condução do portador e^- deve proporcionar um potencial de redução superior (mais negativo) do que da espécie receptora de carga (CHOI; CHOI; SONG, 2019; MIRZAEIFARD *et al.*, 2020).

Uma vez que o semicondutor é ativado e os portadores de carga são formados (Equação 1.1), quando presentes em meio aquoso, os h^+ poderão interagir com as moléculas de água adsorvidas, que irão atuar como doadores de elétrons, formando radicais hidroxila (Equação 1.2). O oxigênio adsorvido também poderá reagir, sendo reduzido pelo e^- disponível na camada de condução, formando radicais superóxidos (Equação 1.3). A partir da geração de tais espécies reativas, uma sequência de reações é desencadeada, gerando cada vez mais radicais reativos e atuantes nas etapas de degradação de moléculas orgânicas (MIRZAEIFARD *et al.*, 2020; YAQOOB *et al.*, 2020; GENG *et al.*, 2022). O radical hidroxila apresenta alto potencial de oxidação (2,8 V), ficando abaixo apenas do flúor (3,03 V), e rapidamente com os poluentes orgânicos presentes no meio reacional, resulta na formação de compostos intermediários que podem sofrer total mineralização (FRIEDMANN, 2022). A Figura 1.13 sumariza o processo de ativação e a sequência de reações desencadeadas no ZnO durante o processo de fotocatalise heterogênea.

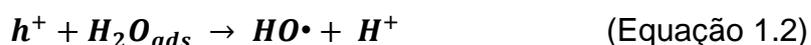
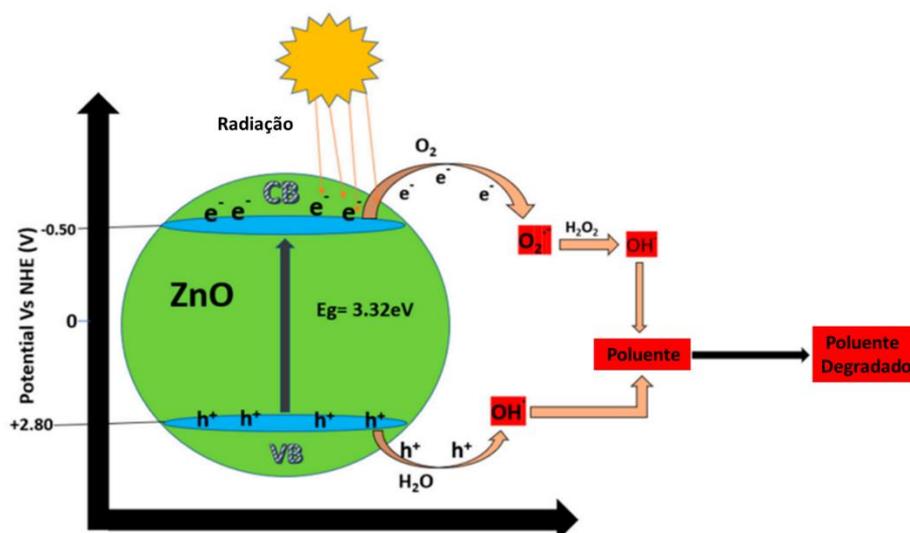


Figura 1.13 – Mecanismo fotocatalítico de ZnO em águas residuais.



Fonte: Adaptado de YAQOOB, A. *et al.* Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based ZnO Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation. *Nanomaterials*, v. 10, n. 5, p. 932, 12 maio 2020.

A utilização de semicondutores suspensos apresenta um potencial fotocatalítico muito superior quando comparada aos imobilizados ou fixos. Isso porque aumenta a área de contato e disponibilidade de sítios ativos para adsorção dos reagentes. No entanto, a recuperação dos catalisadores suspensos após finalizado o ciclo de descontaminação é um processo que acarreta custos e dificulta a implementação em escala contínua (PATCHAIYAPPAN; SARAN; DEVIPRIYA, 2016). A utilização de catalisadores imobilizados tem sido praticada para contornar os gastos e dificuldade de recuperação catalítica. No entanto, para evitar que o potencial fotocatalítico seja prejudicado, esforços têm sido realizados no intuito de proporcionar materiais de alta disponibilidade superficial e facilidade de penetração da radiação. O material utilizado de forma fixa deve, ainda, suportar a agitação fluidizada, de forma que não ocorra desintegração (MARQUES *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2022).

Um outro fator a ser considerado consiste no fato de que, ao contrário de partículas em suspensão, em um corpo sólido os elétrons foto gerados possuem inúmeros contornos de grãos localizados ao longo do corpo do prova até atingir os sítios ativos localizados na superfície. Embora uma alta carga de portadores de carga possa ser formada, as regiões de alta reatividade dos contornos de grão podem também facilitar a recombinação dos pares e^-/h^+ , desativando-os (CHAIRUNGSRI *et al.*; 2022; WEI *et al.*, 2022). No entanto, esta condição compete com o fato de que, em um material poroso policristalino, os locais de reação de redução e oxidação são separados espacialmente, o que pode diminuir a taxa de recombinação. Tais condições precisam ser avaliadas de modo que o catalisador em leito fixo não tenha as propriedades catalíticas degradadas (MARQUES *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2022).

A obtenção de fotocatalisadores de elevada eficiência, com propriedades ópticas de absorção em parcelas da luz visível, alta estabilidade em meios líquidos e de longa durabilidade ainda é um desafio (ALALM *et al.*, 2021; MARQUES *et al.*, 2021; WEI *et al.*, 2022).

Capítulo 2 Parametrização da sinterização *flash* para ZnO

2.1 Introdução

Os trabalhos previamente realizados com sinterização *flash* no ZnO demonstraram diversas alternativas para melhoria das propriedades elétricas e de sinterização do material. Desde o surgimento da técnica, adaptações foram empregadas, de modo que a utilização do controle da corrente elétrica apresentou-se como uma alternativa para melhoria da homogeneidade microestrutural, graças à supressão do pico de potência característico da sinterização *flash* que provoca a formação de gradientes térmicos ao longo do corpo de prova. No entanto, conforme utilizado em grande parte dos estudos, mesmo com a utilização de controle de corrente, o uso de corrente elétrica contínua ocasiona diferenças nos tamanhos dos grãos nas regiões próximas aos eletrodos negativos e positivos.

Adicionalmente, com exceção do estudo realizado por Schmerbauch et al. (2014), em que foram utilizados eletrodos de aço inoxidável, todos os demais utilizaram eletrodos de platina. É sabido que o uso de diferentes materiais para os eletrodos pode causar diferenças na condutividade elétrica do sistema (eletrodo-cerâmica), influenciando na taxa de fluxo das cargas percorrendo o material (BIESUZ; SGLAVO, 2016; CALIMAN et al., 2016), o que tem consequências diretas no tempo de incubação do estágio I na sinterização *flash* (YU et al., 2017). Ainda, o material utilizado para compor o eletrodo pode afetar as reações eletroquímicas durante a sinterização *flash* (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018). Ao se tratar de conexões entre um material condutor e semicondutor, o tipo de material utilizado pode criar diferentes barreiras de potencial energético para passagem dos elétrons (GAO et al., 2016; YU et al., 2017).

No atual grupo de pesquisa no qual o trabalho está inserido, até o momento, não foram desenvolvidos projetos prévios com o ZnO, de modo que apesar de o material ser um dos mais estudados na comunidade científica de sinterização *flash*, os parâmetros ótimos de sinterização no forno adaptado e desenvolvido no laboratório de origem não foram previamente estabelecidos.

Dessa forma, diante do contexto exposto, o presente estudo visou à parametrização da sinterização *flash* para o ZnO no forno adaptado utilizado. A parametrização visou auxiliar no desenvolvimento e aprofundamento dos estudos

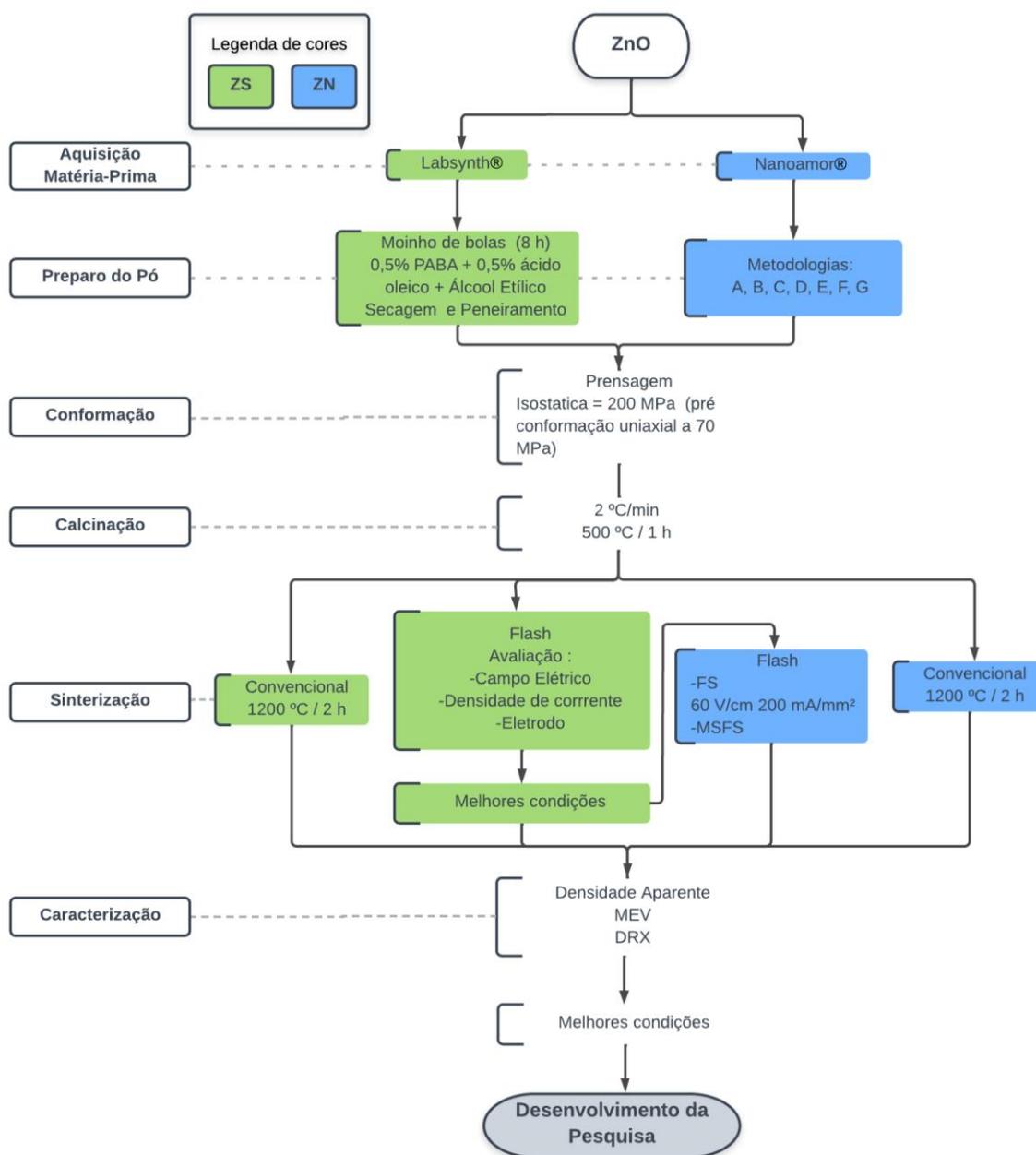
subsequentes que visam ao entendimento dos mecanismos atuantes na sinterização *flash*.

2.2 Material e Métodos

Foram utilizados como matéria-prima ZnO comercial em escala submicrométrica (99% de pureza, Synth®), cuja nomenclatura adotada é ZS; e em escala nanométrica (99,5% de pureza, Nanoamor®), com tamanho médio de partícula informado pelo fabricante de 20 nm e nomenclatura adotada ZN. A densidade teórica do ZnO de 5,606 g/cm³ foi considerada como base de cálculo para as densidades relativas (MAZAHERI, 2010).

Ambos os materiais foram utilizados na parametrização das condições de sinterização para prosseguimento do trabalho. A parametrização foi iniciada considerando o material ZS para os estudos exploratórios, uma vez que esta matéria-prima apresenta custo menor quando comparada à matéria-prima nanométrica. Deste modo, as melhores condições obtidas ao fim do desenvolvimento exploratório foram reproduzidas no material ZN, visando desenvolver o trabalho com as melhores condições de matéria-prima e metodologia. Para melhor compreensão da metodologia deste capítulo, foi elaborado um fluxograma, conforme apresentado na Figura 2.1. As condições descritas em cada etapa do fluxograma serão melhor detalhadas ao longo das seções deste capítulo.

Figura 2.1 – Fluxograma ilustrativo do racional utilizado no desenvolvimento da metodologia do estudo exploratório das condições ideais de sinterização para o material ZnO.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

As matérias-primas foram caracterizadas por difratometria de Raios X no equipamento Rigaku-Miniflex600, empregando um tubo de cobre ($K\alpha = 0,1542 \text{ nm}$), com potencial de aceleração de 40 kV e corrente elétrica de 15 mA, em varredura angular contínua entre 15 e 75°, com passo de 0,02° e velocidade de 2 segundos por passo. A análise da distribuição dos tamanhos de partículas foi realizada por difração a laser no equipamento Horiba – LA-950V2, em meio alcóolico, com 30 min de

permanência no ultrassom, considerando o volume das partículas como base de distribuição. Previamente à análise de tamanho de partícula, as matérias-primas foram coletadas conforme recebimento do fabricante e passadas em peneiras de malha 80 mesh.

O preparo do pó e posterior conformação e sinterização se deram através de diferentes metodologias de acordo com a matéria-prima utilizada, visando encontrar o melhor método de obtenção do produto final, conforme explicitado na sequência.

2.2.1 Material ZS

2.2.1.1 Preparo do pó

Para preparo do material ZS, a matéria-prima foi adicionada em um frasco de polipropileno juntamente com 0,5% em massa de ácido 4-aminobenzoico (PABA, Vetec Ltda) em meio alcóolico (álcool etílico PA – Synth). A suspensão preparada foi homogeneizada em moinho de bolas (*Tecnal – TE – 500/1*) por 6 h, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro. Decorrido o tempo de moagem, foi adicionado 0,5 % em massa de ácido oleico e levados novamente ao moinho de bolas por mais 2 h. A suspensão resultante foi seca em fluxo contínuo de ar quente para a total eliminação do álcool e posteriormente passada em peneiras de malha 80 mesh (CHINELATTO et al., 2014).

2.2.1.2 Conformação

Os pós resultantes foram conformados usando prensagem isostática, em formato cilíndrico com dimensões aproximadas de 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura. A prensagem isostática foi realizada em prensa AIP – CP360 com 200 MPa, em que a pré-moldagem dos corpos de prova se deu com prensagem uniaxial a 70 MPa. Depois de conformados, os corpos de prova foram medidos geometricamente para o cálculo da densidade a verde, de acordo com a Equação 2.1. Os valores para a densidade a verde foram apresentados em função da densidade teórica.

$$DV = \frac{m_s / h \cdot \pi \frac{\phi^2}{4}}{D_T} * 100 \quad , \quad (\text{Equação 2.1})$$

em que DV é a densidade a verde em %DT; m_s é a massa seca em g; h é a altura em cm; Φ é o diâmetro em cm; e DT é a densidade teórica do ZnO, em g/cm³.

Após a conformação, os corpos de prova foram calcinados a 500 °C por 1 h em mufla EDG – EDG3P-S, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/ min para a remoção dos aditivos orgânicos utilizados. O cálculo para a densidade pré-sinterização foi realizado segundo a mesma Equação 2.1, diferenciando pela massa e dimensões após calcinação.

2.2.1.3 Sinterização

A sinterização dos corpos de prova ocorreu convencionalmente (CS) e também por sinterização *flash*. A fim de estabelecer parâmetros de comparação, a CS foi realizada a 1200 °C por 2 h, a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min, conforme procedimento usado na literatura (MAZAHERI; ZAHEDI; SADRNEZHAAD, 2007; ZHANG et al., 2017). Todas as sinterizações (convencionais e não convencionais) foram realizadas em forno tubular adaptado e automatizado (Figura 2.2), construído anteriormente por integrantes do grupo de pesquisa (CAMPOS et al., 2019).

Na Figura 2.2 (a) pode-se visualizar os principais componentes do forno adaptado, onde na parte superior I e II correspondem, respectivamente, ao cilindro pneumático responsável por aplicar pressão no corpo de prova e ao sensor de deslocamento LVDT, que fornece os valores de retração em tempo real. As partes III e IV, localizadas no interior do tubo de alumina, correspondem às hastes de alumina que mantêm o contato dos eletrodos com o corpo de prova, e o termopar. Na Figura 2.2 ((b) encontra-se uma foto do forno em funcionamento.

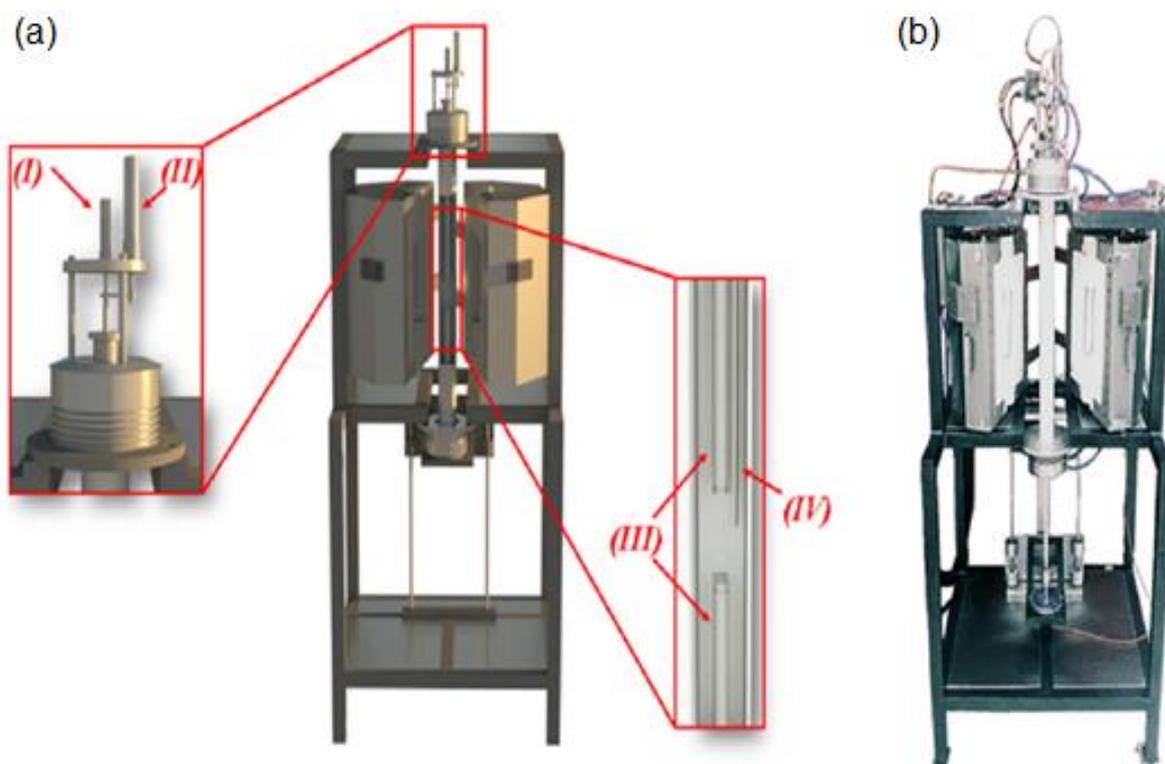
As CS foram realizadas sob a aplicação de pressão mecânica de 300 kPa, exercida pelas hastes de contato, usando as mesmas condições de pressão que dos corpos de prova via *sinterização flash*. Análises de dilatométrica foram realizadas no forno tubular adaptado, a fim de estabelecer as temperaturas para realização das etapas de pré-sinterização.

A sinterização *flash* foi executada a fim de se obter maior controle microestrutural nos corpos de prova comparados à CS. Foi avaliada também a influência do tipo de eletrodo utilizado na densificação e microestrutura. Os testes iniciais foram executados para estabelecer as melhores condições para dar prosseguimento aos

estudos adicionais propostos durante o desenvolvimento do trabalho. Os experimentos iniciais foram executados usando corrente alternada com frequência de 1000 Hz, e as densidades de corrente e campo elétrico foram utilizados em formato de onda sinusoidal e os valores expressos com base na raiz do valor quadrático médio (RMS – *root mean square*). Todos os ensaios foram desenvolvidos com aplicação de pressão mecânica de 300 kPa, exercida pelas hastes de contato, semelhante aos ensaios de CS, e taxa de aquecimento de 20 °C/min. Foram utilizados eletrodos de Platina (99,9 % de pureza) com 3 mm de espessura.

Figura 2.2 – (a) Ilustração do forno tubular adaptado com o tubo central cortado para destaque nas hastes no interior com destaque para: (I) cilindro pneumático acoplado a haste superior que aplica pressão mecânica no corpo de prova; (II) sensor de deslocamento tipo LVDT com sensibilidade de 10 μm ; (III) hastes superior e inferior em alumina para suporte mecânico do corpo de prova (na ponta das hastes se localiza os eletrodos e é onde se posiciona o corpo de prova a ser sinterizado); e (IV) sensor de temperatura (termopar tipo “S”) localizado a 5 mm de distância do corpo de prova. (b)

Fotografia do forno finalizado e em funcionamento.



Fonte: CAMPOS, J. V. et al. Development of an instrumented and automated *flash sintering* setup for enhanced process monitoring and parameter control. Journal of the European Ceramic Society, v. 39, n. 2–3, 2019, p. 532.

Para os ensaios iniciais da sinterização *flash*, os parâmetros utilizados foram: campo elétrico entre 60-300 V/cm, densidade de corrente elétrica entre 50-200 mA/mm² e duração de aplicação da corrente elétrica no estado estacionário de 60 s (contados a partir do momento em que a fonte muda do controle de tensão para controle de corrente elétrica, após atingir a densidade de corrente elétrica máxima estipulada) (CHARALAMBOUS et al., 2018^a). Neste tipo de experimento (dinâmico), a aplicação do campo elétrico é feita desde o início de aquecimento do forno, e a temperatura na qual o FE ocorre não é previamente estipulada, dependendo da intensidade do campo elétrico aplicado.

Foram realizados ensaios de sinterização *flash* isotérmica (FSI), de modo que os parâmetros utilizados foram os mesmos que para a sinterização *flash* descritos anteriormente, diferenciando-se na aplicação do campo elétrico feita após o forno ter atingido uma temperatura previamente estipulada. Os ensaios de FSI foram realizados com os eletrodos anteriormente mencionados (de Pt) e também com eletrodos de Inconel 625 (In) com 2 mm de espessura, para a avaliação da viabilidade da substituição dos eletrodos de Platina e possíveis alterações causadas nos estágios da sinterização *flash*.

2.2.1.4 Caracterização do corpo de prova sinterizado

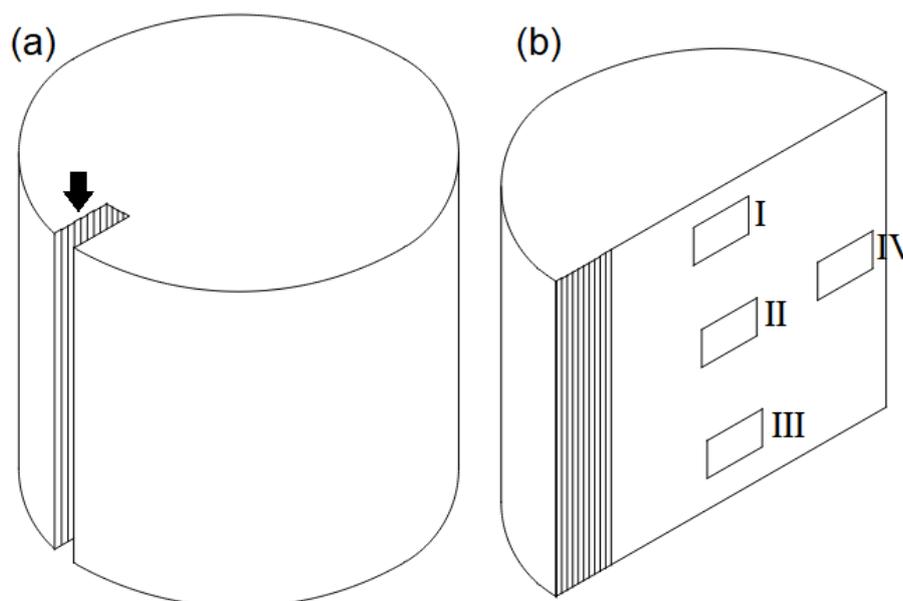
Os corpos de prova ZS foram caracterizados com relação à sua densidade aparente baseando-se nos princípios de Arquimedes (ASTM C373, 2006); os valores encontrados estão descritos em termos da densidade teórica. O procedimento consistiu em deixar os corpos de prova secarem a 150 °C por 2 h em estufa (Odontobras – EL1.3) e posteriormente medir os valores das massas secas com auxílio de uma balança analítica. Após a secagem, os corpos de prova foram submersos em água destilada durante 24 h, e após este período, foram realizadas medições da massa imersa e massa úmida. O cálculo para a densidade aparente relativa (DA) foi realizado de acordo com a Equação 2.2.

$$DA = \frac{[m_s / (m_u - m_i)] * \rho_{\text{água}}}{D_T} * 100, \quad \text{Equação 2.2}$$

em que DA é a densidade aparente relativa em %DT; m_s é a massa seca em g; m_u é a massa úmida em g; m_i é a massa imersa em g; $\rho_{\text{água}}$ é a massa específica da água à temperatura ambiente em g/cm³ (valor usado de 1 g/cm³); e DT é a densidade teórica do ZnO, em g/cm³.

A caracterização microestrutural dos corpos de prova foi realizada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Philips – FEG XL30, com análises da superfície de fratura. Para a fratura dos corpos de prova, foi realizado um entalhe (conforme indicado na Figura 2.3 (a)), em que o corpo de prova foi fraturado em seu centro radial, separando-o em dois corpos. A superfície fraturada, apresentada na Figura 2.3 (b), foi analisada nas regiões indicadas como I e III, que correspondem às regiões em contato com os eletrodos; II, que corresponde à região central; e IV, que corresponde à superfície radial. Dentro de cada região demonstrada, as análises foram feitas em duas localizações diferentes. A distribuição do tamanho dos grãos para cada corpo de prova sinterizado foi realizada pelo software *ImageJ - National Institute of Health* (RAJU et al., 2008). Para a média do tamanho de grão, foi considerada a média entre as regiões central e superfície radial.

Figura 2.3 – (a) Demonstração do entalhe realizado para fraturar o corpo de prova a fim de realizar as análises de micrografia, e (b) regiões analisadas no MEV, onde I e III correspondem às regiões em contato com os eletrodos; II, à região central; e IV, à superfície radial.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.2.2 *Material ZN*

2.2.2.1 Preparo do pó

O preparo do pó do material ZN passou por diferentes rotas, visando encontrar o melhor método de preparo:

A – Inicialmente, foi realizado o mesmo procedimento adotado para o material ZS para preparo do pó, diferenciando-se apenas pelo tempo de moagem. O pó ZN foi adicionado a um frasco de polipropileno com 0,5% em massa de ácido 4-aminobenzóico (PABA – Vetec LTDA) em meio alcóolico (álcool etílico – Synth). A suspensão foi homogeneizada em moinho de bolas (Tecnal – TE – 500/1) por 22 h, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro. Decorrido o tempo de moagem, foi adicionado 0,5% em massa de ácido oleico e levados novamente ao moinho de bolas por mais 2 h. A suspensão resultante foi seca em fluxo contínuo de ar quente para a total eliminação do álcool e posteriormente passada em peneiras de malha 80 mesh (CHINELATTO et al., 2014).

B – O pó ZN foi adicionado em um frasco de polipropileno com 0,5% em massa de poliálcool vinílico (PVA) 10% em meio aquoso. A suspensão preparada foi homogeneizada em moinho de bolas (Tecnal – TE – 500/1) por 2 h, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro. A suspensão resultante foi seca em estufa a 80 °C para a total eliminação do líquido e posteriormente passada em peneiras de malha 80 mesh (ZHANG; JUNG; LUO, 2015).

C – O pó ZN foi adicionado em um frasco de polipropileno com 0,5% em massa de poliálcool vinílico 3% em meio aquoso. A suspensão preparada foi homogeneizada em moinho de bolas (Tecnal – TE – 500/1) por 30 min, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro. A suspensão foi então seca em estufa a 80 °C para a total eliminação do líquido e posteriormente passada em peneiras de malha 80 mesh (ZHANG; LUO, 2015).

D – O pó ZN foi adicionado em um frasco de polipropileno com 0,5% em massa de poliálcool vinílico 2% em meio aquoso. A suspensão preparada foi homogeneizada

em moinho de bolas (Tecnal – TE – 500/1) por 8 h, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro. A suspensão foi então seca em fluxo contínuo de ar quente para a total eliminação do líquido e posteriormente passada em peneiras de malha 80 mesh (NIE et al., 2018).

E – O pó ZN foi adicionado em um frasco de polipropileno com água destilada. Após homogeneização em moinho de bolas (Tecnal – TE – 500/1) por 20 min, utilizando a proporção mássica bola:material de 4:1, com bolas de zircônia de 4 mm de diâmetro, a suspensão foi seca em fluxo contínuo de ar quente para a total eliminação do líquido. O pó obtido foi levado novamente ao moinho por 20 min para moagem a seco. Posteriormente, foi passado em peneiras de malha 80 mesh (AZADMAND et al., 2014).

F – Essa metodologia foi desenvolvida durante o estágio de curta duração realizado na University of Colorado. O pó ZN foi adicionado em um almofariz em quantidade suficiente previamente estipulada, de modo a adicionar 1 gota de PVA 5% em meio aquosa para cada 0,500g do material. A homogeneização da mistura foi realizada manualmente em movimentos circulares em almofariz e pistilo. Depois de homogeneizada, a mistura foi levada para conformação.

G – O pó ZN foi preparado em uma suspensão em meio aquoso com 3,5 % em peso do dispersante DURAMAX D-3005 (Dow Chemical, EUA) e 2,5 % em peso do aglutinante DURAMAX B-1022 em um moinho de bolas por 6 h, com bolas de zircônia. O processo de moagem/calцинаção foi realizado três vezes, intercalado com secagem, desaglomeração e calcinação a 600 °C durante 120 minutos a uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹. O processo foi comparado com o preparo do pó adicionando 2,5% em peso do ligante Duramax B-1022, misturado por maceração em almofariz de ágata.

2.2.2.2 Conformação

Os pós resultantes foram conformados conforme metodologia utilizada para o material ZS, apresentada na seção 2.2.1.2, seguindo as condições de calcinação

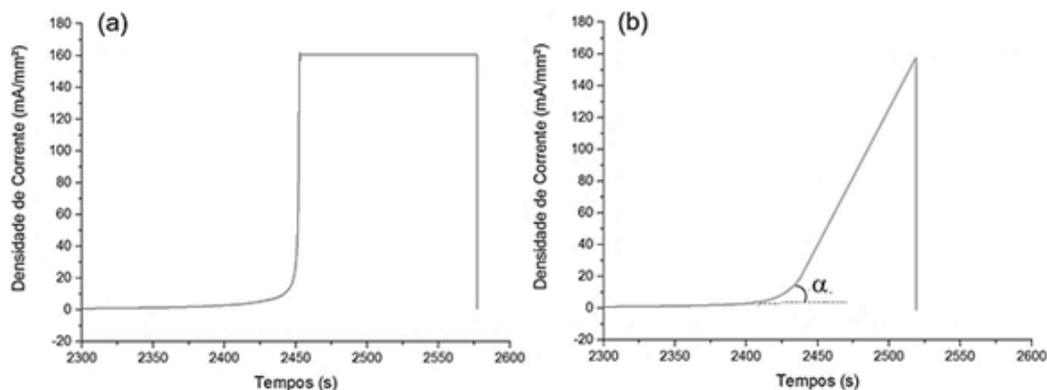
previamente mencionados. Os valores de densidade a verde foram calculados de acordo com a Equação 2.1.

2.2.2.3 Sinterização

A sinterização dos corpos de prova de prova ocorreu convencionalmente e também por sinterização *flash*. Os parâmetros para as sinterizações foram baseados nos resultados obtidos para o material ZS. Apenas os corpos de provas preparados conforme metodologia A foram sinterizados convencionalmente. A sinterização *flash* se deu no mesmo equipamento descrito anteriormente e as condições de análise foram estabelecidas com base na parametrização realizada para o material ZS, utilizando as melhores condições obtidas com relação à densificação e homogeneidade: 60 a 300 V/cm de campo elétrico e 50 a 200 mA/mm² de densidade de corrente elétrica máxima. Foi realizada a sinterização com as condições mencionadas para cada método de preparo do pó previamente estipulado.

Visando obtenção de maior controle microestrutural, foram realizados ensaios de *MSFS* para o material ZN, com mesmos parâmetros de campo elétrico e densidade máxima de corrente elétrica da sinterização *flash*. No entanto, o aumento da corrente elétrica percorrendo o corpo de prova se deu de maneira controlada, de acordo com a taxa de incremento estipulada (em mA/(mm².s)). A Figura 2.4 demonstra a diferença esperada nas curvas de sinterização para os experimentos de sinterização *flash* e *MSFS*, em que pode ser observado o aumento abrupto da corrente elétrica nos corpos de prova sinterizados sem controle de corrente elétrica, e o aumento gradual para os corpos de prova com rampa controlada.

Figura 2.4 – (a) Curva tradicional de densidade de corrente elétrica retilínea e uniforme para *sinterização flash* e (b) Curva esperada da densidade de corrente elétrica para a MSFS.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

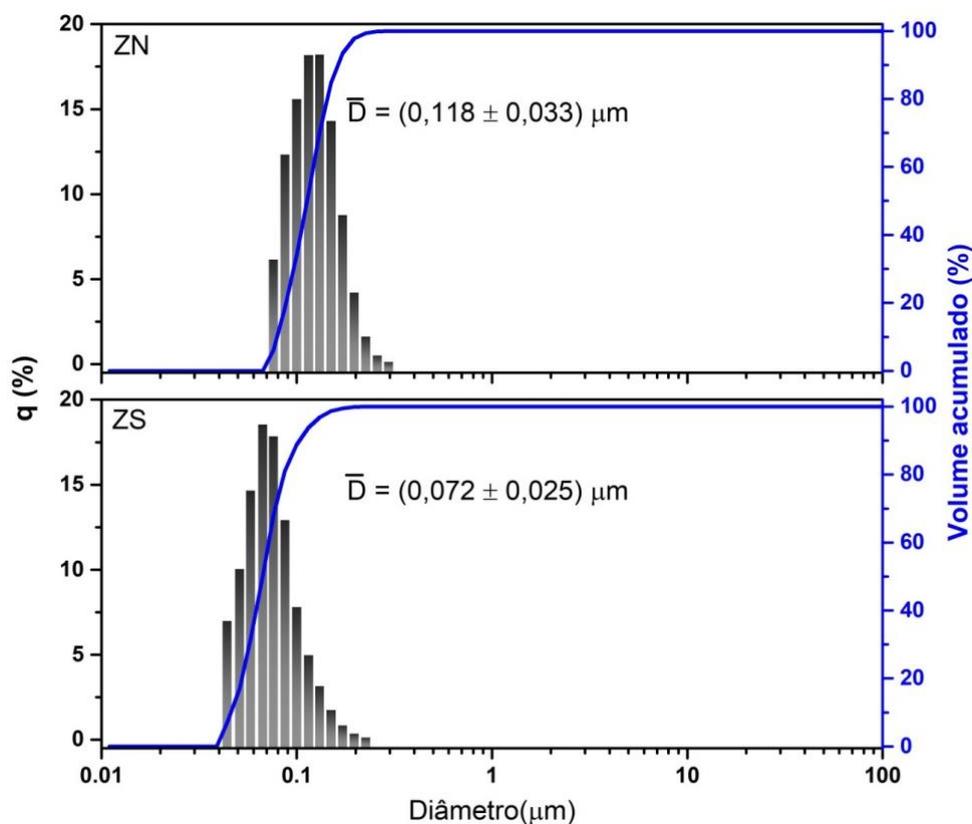
2.2.2.4 Caracterização do corpo de prova sinterizado

Os corpos de prova ZN que atingiram integridade física após a sinterização foram caracterizados com relação à sua densidade aparente de acordo com a Equação 2.2. A superfície fraturada, apresentada na Figura 2.3 (b), foi analisada nas regiões indicadas como II e IV, que correspondem ao centro e superfície radial. O cálculo do tamanho de grão médio sucedeu conforme metodologia descrita no item 2.2.1.4.

2.3 **Resultados e discussão**

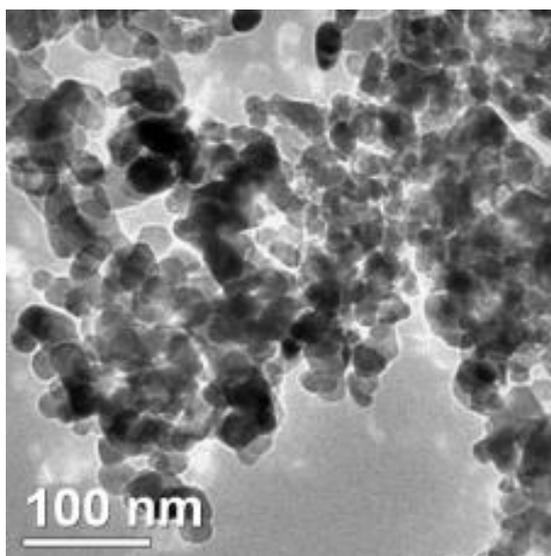
A Figura 2.5 apresenta a distribuição do tamanho de partículas (DTP) resultante das análises granulométricas dos pós ZN e ZS. O tamanho inicial de partículas das matérias-primas exerce um papel fundamental nas etapas de processamento (TROMBINI et al., 2011). O diâmetro médio de partículas ZN foi de $(0,118 \pm 0,033)$ μm . De acordo com o fabricante, o tamanho médio informado é de 20 nm, o que pode ser visualizado também na imagem de microscopia eletrônica de transmissão fornecida (Figura 2.6). A diferença entre os valores esperados e obtidos pode ser explicada devido à formação de fortes aglomerados, fato que ocorre quando o pó se encontra em escalas diminutas e com elevada área superficial específica (TROMBINI et al., 2011). Para o material ZN, o valor fornecido para área superficial específica é superior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$. A variação do tempo de permanência no ultrassom, anterior à análise, não acarretou alteração significativa no resultado da DTP, o que sugere que os aglomerados formados estão fortemente ligados entre si.

Figura 2.5 – Análise granulométrica via difração a laser dos corpos de provas ZN e ZS.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.6 – Imagem de microscopia eletrônica de transmissão do ZnO fornecido pela Nanoamor, cujo tamanho médio de partículas informado corresponde a 20 nm.



Fonte: Disponível em <<https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/19983>>1.

Para o pó de ZS, o diâmetro médio de partículas foi de $(0,072 \pm 0,025) \mu\text{m}$. O fabricante não forneceu dados de tamanho médio de partícula; no entanto, a área

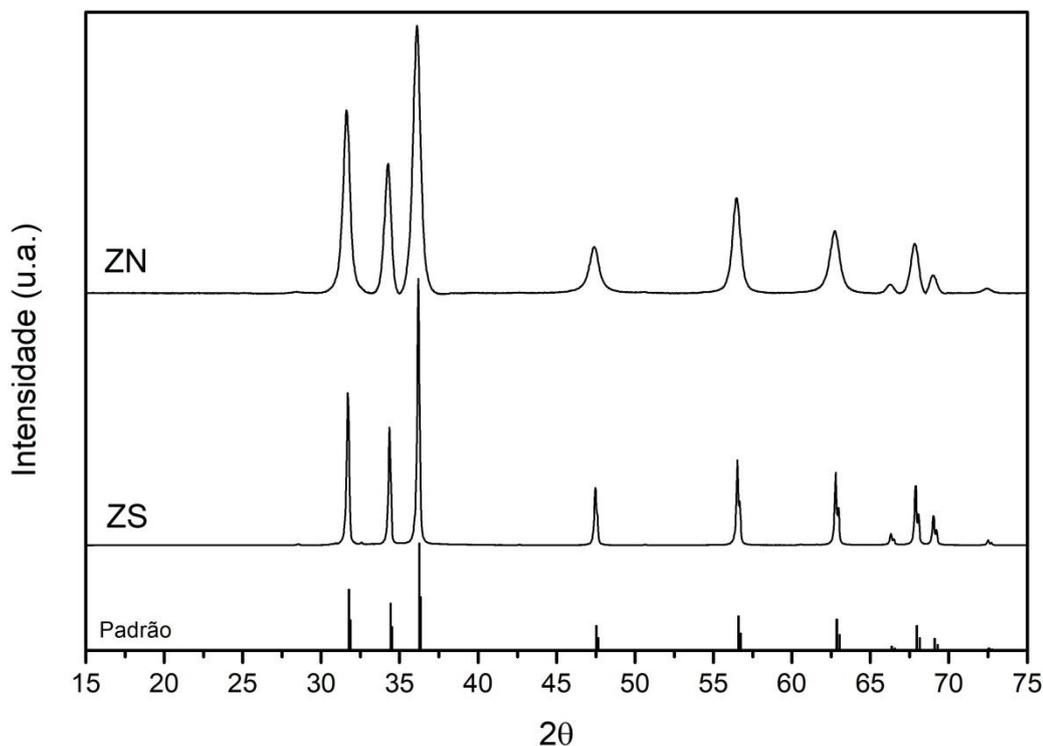
superficial específica informada corresponde a aproximadamente 6 m²/g. Uma vez que não foram fornecidos pelo fabricante o valor do tamanho de partícula, ao comparar as áreas superficiais que foram informadas por ambos os fabricantes, o valor referente ao material ZS (6 m²/g) é inferior ao do material ZN (40 m²/g). Esta comparação sugere que o tamanho de partícula do material ZS seja de fato superior ao material ZN e apresente menor tendência na formação de aglomerados. Tal fato corrobora a ideia de que o valor obtido na análise granulométrica por difração a laser do material ZN possa ter sido influenciado pela presença de fortes aglomerados.

Os difratogramas de raios X para ambas as matérias-primas de ZN e ZS encontram-se apresentados na Figura 2.7. Os picos dos difratogramas corresponderam ao padrão de difração da ficha JCPDS 36-1451 (MCMURDIE et al., 1986). Identificou-se a estrutura cristalina hexagonal, correspondente ao mineral Zincita ou Wurtzita. A estrutura correspondente está de acordo com o esperado segundo a literatura, que consiste na fase mais termodinamicamente estável em condições normais de temperatura e pressão (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; LEE et al., 2016). Os difratogramas dos materiais ZS e ZN diferenciam-se apenas pela largura dos picos difratados. A largura dos picos pode estar relacionada a alguns fatores, sejam eles a presença de microdeformações na rede cristalina, imperfeições cristalinas, defeitos e tamanho de cristalito (processo que começa a ser significativo em escala nanométrica, < 100 nm) (WILLIAMSON; HALL, 1953; WEIBEL et al., 2005)

Desprezando as contribuições dos defeitos cristalinos no alargamento do pico difratado, pode-se presumir que as análises de DTP para a corpo de prova ZN estão em desacordo com as análises de DRX. Isto porque ao se obter picos de difração mais alargados do que o material ZS, era esperado que a corpo de prova ZN apresentasse menor tamanho de cristalito e, conseqüentemente, menores dimensões. Utilizando o método de Williamson-Hall (onde são descontadas as contribuições das microdeformações no alargamento do pico) juntamente com o modelo de deformação uniforme (*UDM – uniform deformation model*) (WILLIAMSON; HALL, 1953; MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012; PRABHU et al., 2014), pode-se utilizar a largura dos picos difratados para predizer o tamanho dos cristalitos. Este método considera que o alargamento do pico de difração pode ocorrer devido a variações no tamanho dos cristalitos e também por microtensões na rede cristalina. Ao analisar a dependência da largura dos picos de difração com a tangente do ângulo difratado, podem-se separar ambas as contribuições e calculá-las separadamente. Ao

adotar que as microtensões são uniformes em todas as direções cristalográficas, utiliza-se a Equação 2.3 para cálculo.

Figura 2.7 – Difratoograma de Raios X para os corpos de prova ZN e ZS, juntamente com o padrão de difração do ZnO segundo a ficha JCPDS 36-1451 (MCMURDIE et al., 1986).



Fonte: Própria autoria.

$$\beta * \cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 * \varepsilon * \sin\theta \quad (\text{Equação 2.3})$$

em que,

β é a Largura à meia altura do pico difratado (FWHM);

θ é o ângulo de difração de Bragg;

K é uma constante do valor de forma, dependente da morfologia da partícula;

λ é o comprimento de onda da radiação empregada (Cu K α = 0,1542 nm);

ε é a componente das microdeformações cristalinas;

D é o tamanho médio dos cristalitos.

A partir da Equação 2.3, tem-se que, ao considerar uma reta do tipo $y=ax+b$, onde y corresponde a $\beta * \cos\theta$ e x a $4 * \sin\theta$, o coeficiente angular do ajuste linear realizado para os pontos experimentais será equivalente à microdeformação ε e o

coeficiente linear corresponderá à $(K*\lambda)/D$ (MOTE; PURUSHOTHAM; DOLE, 2012; PRABHU et al., 2014).

A partir deste método, para a corpo de prova ZN o valor encontrado foi de 18 nm, enquanto que para a ZS foi de 48 nm. Os valores obtidos por essas análises corroboram a ideia de que o valor de $D=0,118 \mu\text{m}$ encontrado para a corpo de prova ZN na DTP estava superestimado devido à presença de aglomerados, uma vez que o tamanho dos cristalitos para a corpo de prova ZN foi significativamente inferior à ZS.

Os métodos de preparo de pó permitiram obter o material ZS de maneira adequada para a etapa de conformação. No entanto, devido à presença dos aglomerados fortemente ligados para o pó nanométrico, a reprodução do mesmo preparo de pó não forneceu uma desaglomeração satisfatória. Os resultados da sinterização serão apresentados para cada matéria-prima avaliada.

2.3.1 Sinterização dos corpos de prova preparados com ZS

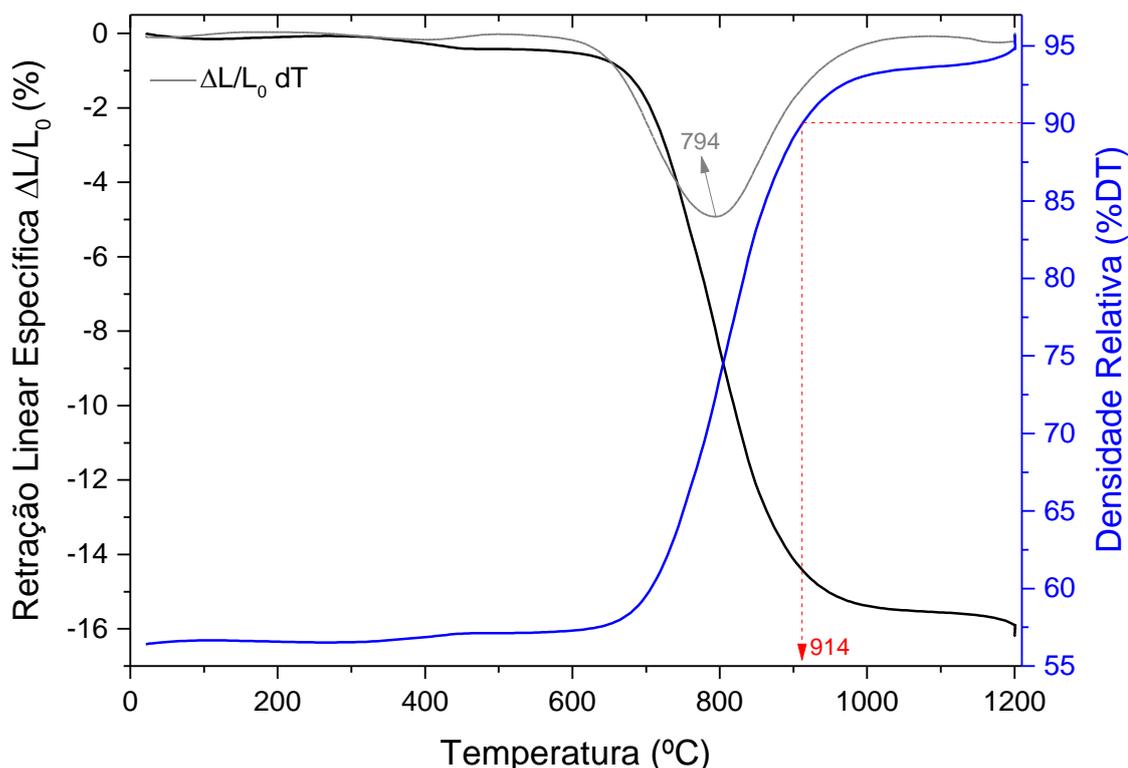
2.3.1.1 Sinterização convencional

A Figura 2.8 demonstra o comportamento da curva de sinterização do corpo de prova sinterizado convencionalmente. Foi utilizada uma taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até $1200 \text{ }^\circ\text{C}/2 \text{ h}$. Após o patamar de temperatura, a retração linear do corpo de prova atingiu aproximadamente 16,2 %, o que proporcionou uma densidade relativa de aproximadamente 95,7 %DT (calculada pela Equação 2.4 (BATISTA; MUCCILLO, 2016)). Pela derivada da curva de retração linear pode-se observar primeiramente em torno de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ uma mudança na inclinação da curva, o que pode estar ligado à eliminação dos orgânicos adicionados na etapa de preparação do pó. Verifica-se ainda que após os $600 \text{ }^\circ\text{C}$ tem-se início o processo de sinterização, em que a taxa de densificação começa a aumentar, ocorrendo o seu máximo em aproximadamente $794 \text{ }^\circ\text{C}$ (em destaque no gráfico). Pela curva da densidade relativa tem-se que em aproximadamente $914 \text{ }^\circ\text{C}$ o corpo de prova adquiriu 90 %DT.

$$DR = \frac{DV}{\left(1 + \frac{\Delta L}{L_0}\right)^3} / DT * 100 \quad (\text{Equação 2.4})$$

em que DR é a densidade relativa em %DT, DV é a densidade a verde em g/cm^3 , ΔL a variação do comprimento do corpo de prova ao longo da sinterização em cm , L_0 é o comprimento inicial em cm .

Figura 2.8 – Curva de retração linear e densidade relativa durante a CS do corpo de prova ZS sinterizados a 1200 °C/2 h.



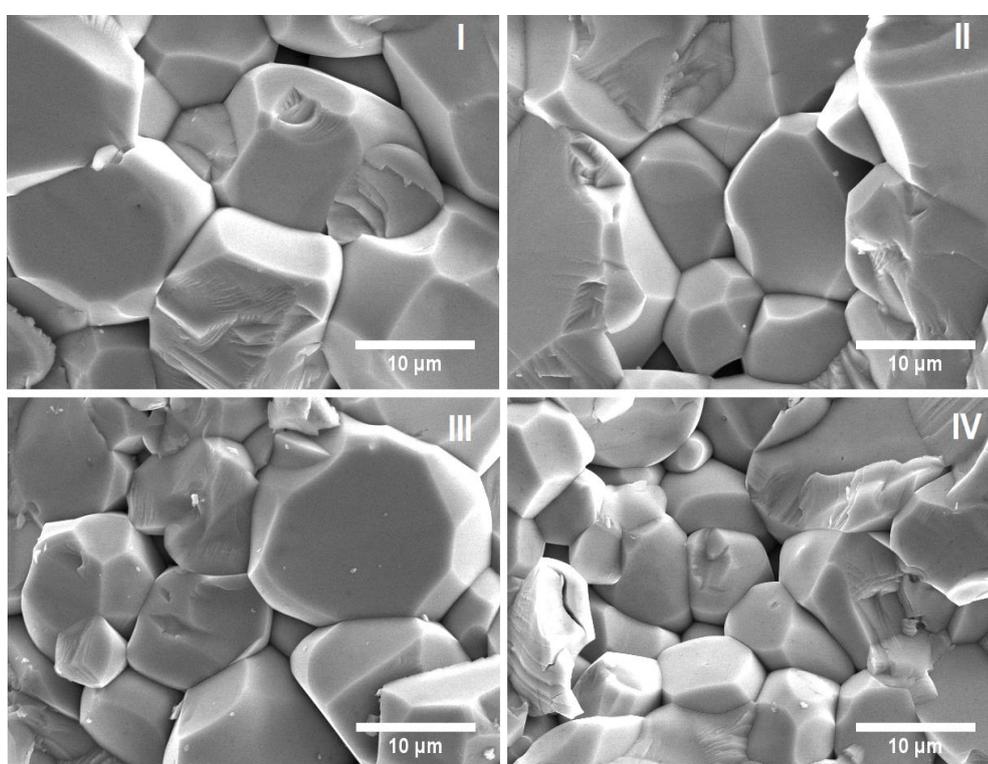
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Os valores obtidos com a curva de sinterização estão de acordo com os reportados por Mazaheri, Zahedi e Sadrnezhaad (2007), em que os autores descrevem que nenhuma densificação significativa começa até 650 °C. Os autores apontam ainda que a taxa de densificação aumenta drasticamente em aproximadamente 700 °C, atingindo elevados valores de densificação após 900 °C. Zhang et al. (2017) obtiveram, para as mesmas condições de temperatura, um valor de 17,4 % de retração linear. O valor da densidade aparente medida pelo princípio de Arquimedes para os corpos de prova ZS submetidos à CS foi de $(94,5 \pm 0,8)$ %DT, coerente com os valores obtidos por Mazaheri, Zahedi e Sadrnezhaad (2007) e Zhang et al (2017), de aproximadamente 95 %DT.

A Figura 2.9 demonstra a superfície de fratura obtida utilizando MEV para as quatro regiões analisadas, conforme descrito anteriormente, sendo I – superfície

superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial. Percebe-se que os grãos apresentam morfologia homogênea e tamanhos semelhantes por todas as regiões, como esperado para uma CS. Ao se considerar que as partículas iniciais estavam em valores próximos a 100 nm, de acordo com difração a laser, as micrografias apontam crescimento exacerbado dos grãos, próximo a duas ordens de magnitude.

Figura 2.9 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova ZS sinterizado convencionalmente a 1200 °C/2 h.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.3.1.2 Sinterização *flash*

Para a sinterização *flash*, foram realizados alguns testes preliminares visando encontrar os melhores parâmetros elétricos para desenvolvimento do trabalho. A Tabela 2.1 apresenta alguns parâmetros avaliados a fim de verificar as condições ideais de ensaio para associar uma microestrutura homogênea com elevada densificação e controle no tamanho de grãos com relação à sinterização *flash*. Os ensaios apresentados foram executados utilizando eletrodos de Pt.

Tabela 2.1 – Parâmetros avaliados e resultados encontrados da sinterização *flash* para o ZS.

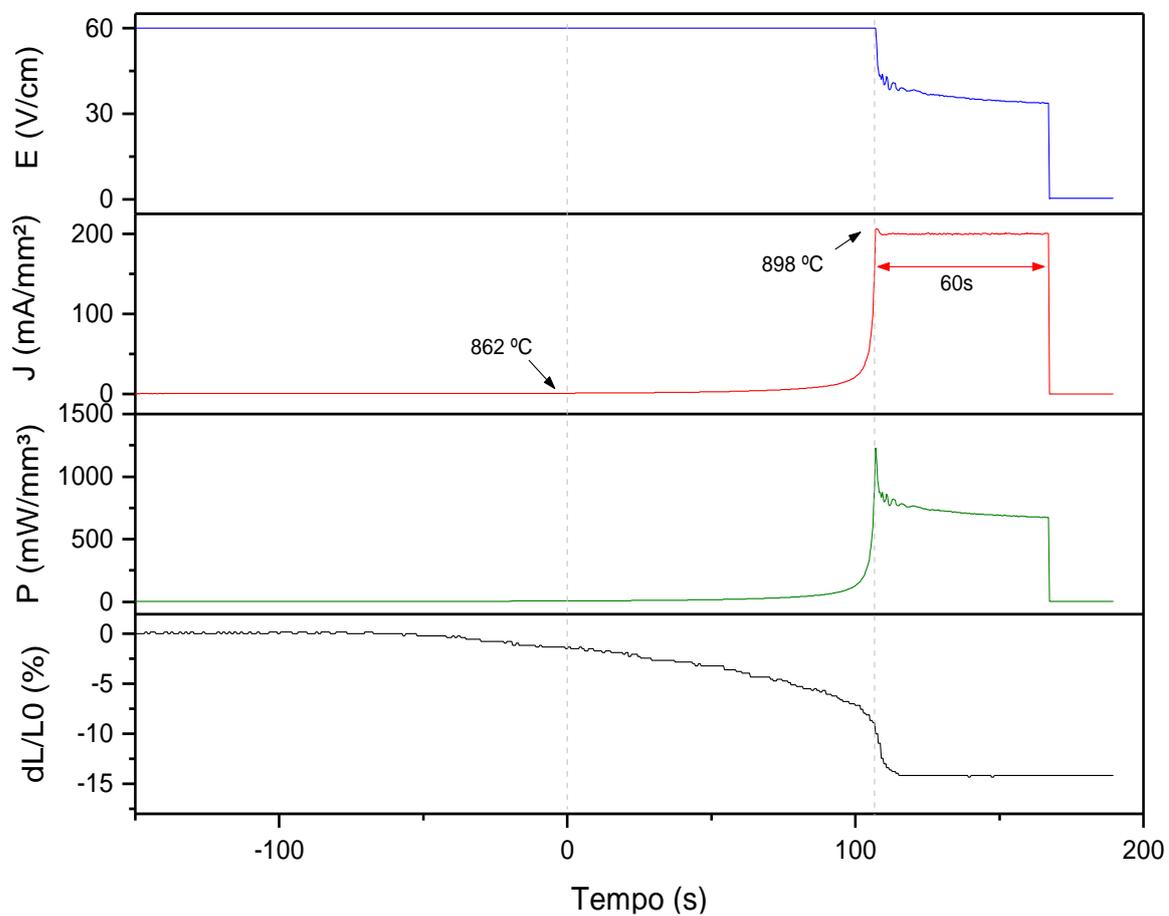
E (V/cm)	J (mA/mm ²)	DR (%)	Resultado
300	100	-	Corpo de prova não se apresentou íntegro para avaliação
200	100	-	Corpo de prova não se apresentou íntegro para avaliação
150	100	93,8	Corpo de prova altamente heterogêneo
100	100	91,8	Corpo de prova com notável formação de <i>hotspots</i>
90	100	90,2	Corpo de prova íntegro sem formação de <i>hotspots</i> aparente
60	100	83,9	Corpo de prova homogêneo
60	50	79,9	Corpo de prova homogêneo com baixa densidade
60	200	94,9	Corpo de prova homogêneo com densidade adequada
90	200	90,4	Corpo de prova homogêneo com densidade intermediária

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Percebe-se que a utilização de campos elétricos de valores elevados leva à obtenção de corpos de prova sem integridade física para avaliação. Dentre as condições avaliadas durante a avaliação preliminar da sinterização *flash* dinâmica, a condição utilizando 60 V/cm e 200 mA/mm² apresentou-se promissora na obtenção de um corpo de prova homogêneo. A Figura 2.10 apresenta o comportamento durante a condição mencionada.

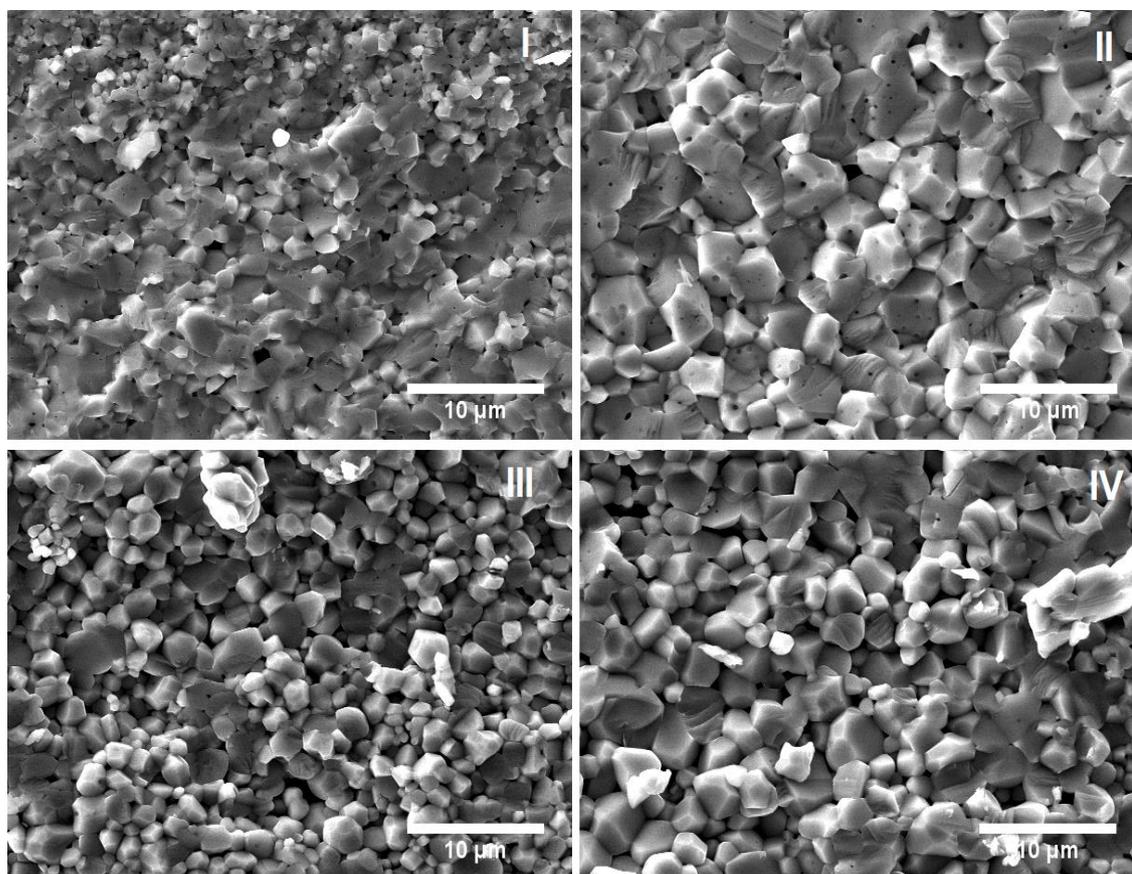
Considerando como T_{onset} a temperatura do forno no início da sinterização *flash* no momento em que a densidade de corrente elétrica percorrendo o corpo de prova atinge um valor de 1 mA/mm² (valor adotado arbitrariamente), tem-se que ao utilizar um campo elétrico de 60 V/cm a T_{onset} corresponde a aproximadamente 862 °C. Verifica-se também o evento *flash* em aproximadamente 898 °C (pico máximo da curva de densidade de corrente), característico pelo aumento súbito da densidade de corrente elétrica do corpo de prova, aliado a uma diminuição do campo elétrico e aumento da taxa de retração linear. A densidade aparente dos corpos de prova submetidos a essas condições de ensaio em triplicata foi de $(95,7 \pm 1,2) \%DT$. A Figura 2.11 demonstra a superfície de fratura obtida utilizando MEV para as quatro regiões.

Figura 2.10 – Curva de campo elétrico (E), densidade de Corrente (J), e densidade de Potência (P) e retração linear (dL/L_0) durante a sinterização *flash* do corpo de prova ZS obtido via sinterização flash a 60 V/cm e 200 mA/mm².



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.11 - Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova ZS, a 60 V/cm e 200 mA/mm².



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Nota-se uma morfologia homogênea dos grãos durante toda a extensão das imagens e poros isolados, o que indica que os parâmetros utilizados permitiram atingir o estágio final da sinterização. Verifica-se que a região II, correspondente ao centro, apresenta grãos com dimensões maiores que as demais. Este comportamento pode ser explicado devido ao fato que, em elevadas temperaturas (que o corpo de prova atinge pelo efeito *Joule*) ocorre a perda de calor por radiação e convecção para o ambiente, que se dá de maneira mais intensa pela superfície do corpo de prova. Isso faz com que seja criado um fluxo de calor no sentido do centro para fora, o que gera um gradiente térmico ao longo do corpo de prova, onde o interior permanece a uma temperatura mais elevada do que a superfície externa. Ao permanecer por uma temperatura mais elevada por um período maior de tempo, induz-se o crescimento do grão na região central do corpo de prova.

Pode-se perceber ainda pela Figura 2.11 que, além de a região central apresentar tamanhos de grão superiores às demais, as regiões I e III (que correspondem à região próxima aos eletrodos) apresentam dimensões inferiores às demais. Este fato pode estar associado ao motivo de que, além da perda por convecção e radiação na superfície, o contato com os eletrodos, que é constituído de um material condutor, faz com que ocorram perdas por condução de forma mais acentuada que nas demais regiões, criando também uma zona de temperatura inferior às demais (CAMPOS et al., 2019).

Ainda, LIU et al. (2018) reportaram um gradiente de temperatura ao longo do corpo de prova durante o estado estacionário da sinterização *flash* e constataram que as regiões próximas aos eletrodos estavam sob menores temperaturas do que o restante. Os autores sugeriram que isto poderia estar associado à liberação de calor durante as reações de oxidação e redução, em ambas extremidades que ocorrem no contato entre o cátodo-ânodo-eletrólito, e também pela formação de defeitos nas regiões próximas aos contatos, que são geralmente endotérmicas (consumindo energia da vizinhança).

Ao comparar a micrografia do corpo de prova obtido via sinterização *flash* (Figura 2.11) com o obtido via CS (Figura 2.9), pode-se perceber que, embora apresente também crescimento do grão quando comparado ao material de origem (para todas as regiões), na sinterização *flash* este crescimento ocorreu de maneira mais suave que na CS. A supressão do crescimento dos grãos na sinterização *flash*, conforme discutido na literatura, pode acontecer pela associação de diversos fatores (LUO, 2018), sendo: interações do campo elétrico com os contornos de grão (GHOSH et al., 2009), a elevada taxa de aquecimento proporcionada pelo efeito *Joule* (ZHANG et al., 2017; CHAIM et al., 2018), a rapidez com o que o processo ocorre (YU et al., 2017; BIESUZ; SGLAVO, 2019), dentre outros.

Tendo em vista que os parâmetros utilizados na sinterização *flash* possibilitaram atingir densificação adequada, a melhor condição encontrada foi utilizada como base para o desenvolvimento das demais variações do presente trabalho.

Os ensaios isotérmicos da sinterização *flash* foram executados a fim de avaliar a substituição dos eletrodos de platina por eletrodos de Inconel. A Tabela 2.2 descreve o tempo de incubação (s) e a densidade aparente (%DT) para cada grupo de corpo de prova estudado.

Tabela 2.2 – Tempo de incubação (s) e Densidade Aparente (%DT) dos corpos de prova sinterizados via FSI a 800 °C, de acordo com o tipo de eletrodo utilizado.

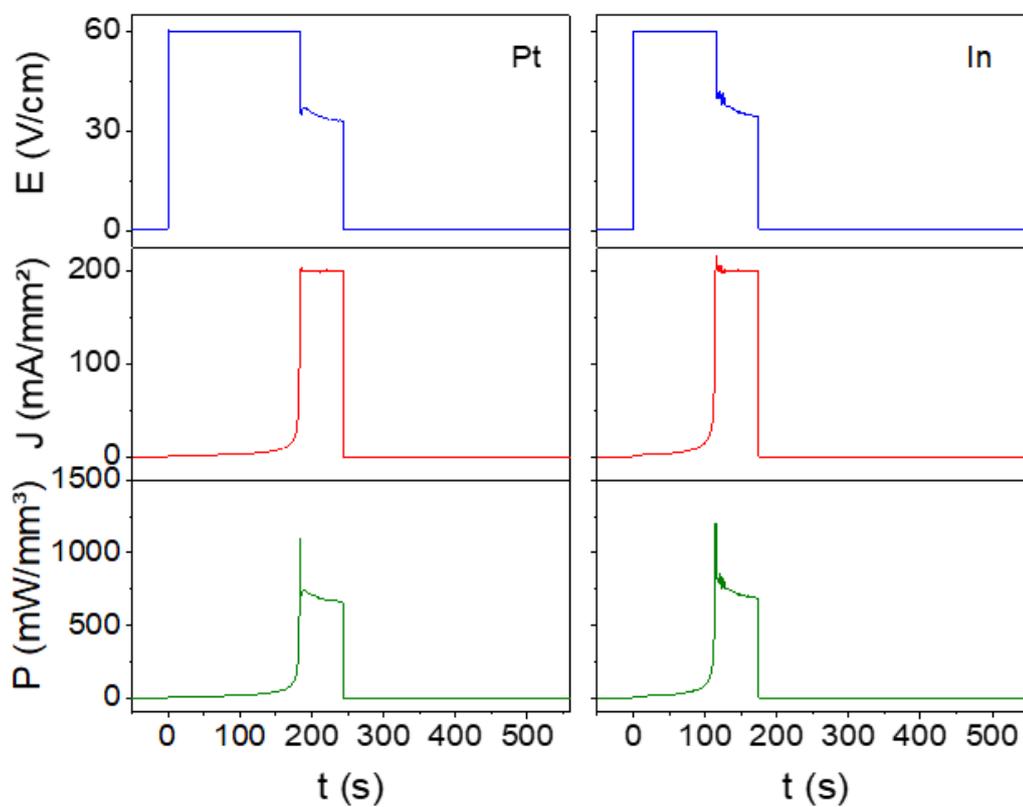
Eletrodo	E (V/cm)	J (mA/mm ²)	Tempo de Incubação (s)	Densidade Aparente (%DT)
Pt	60	200	151 ± 50	94,3 ± 0,3
Inconel	60	200	107 ± 10	94,8 ± 0,7

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A Figura 2.12 demonstra o comportamento das curvas de campo elétrico, densidade de corrente elétrica e densidade de potência conforme as condições apresentadas na Tabela 2.2. Segundo Biesuz e Sglavo (2019), o eletrodo permite a conexão entre o material cerâmico e a fonte fornecedora de tensão. Assim, a utilização de diferentes tipos de materiais para o eletrodo afeta a condutividade do material cerâmico, alterando a T_{onset} . Ainda, segundo Gao et al. (2016), a junção metal-semicondutor é caracterizada por uma barreira de contato, que pode alterar dependendo do material utilizado na conexão. No caso dos ensaios isotérmicos, a variação do uso de diferentes materiais para o eletrodo pode afetar o tempo de incubação.

De acordo com a Figura 2.12 tem-se que o campo elétrico dos corpos de prova após a sinterização estabilizou-se em 32,9 V/cm quando utilizado eletrodo de Platina e 34,4 V/cm ao utilizar Inconel. Segundo a Lei de Ohm, considerando que ambos os corpos de prova estavam sujeitos à mesma densidade de corrente elétrica, àquele em contato com eletrodos de Inconel necessitou um campo elétrico maior para manter a mesma carga percorrendo o corpo de prova. Isso pode estar relacionado ao aumento da resistência elétrica do sistema eletrodo-eletrólito devido às alterações no equilíbrio das reações de oxidação e redução, ou ainda devido às barreiras de contato na junção do eletrodo-material (GAO et al., 2016; MUCCILLO; CARVALHO; MUCCILLO, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019).

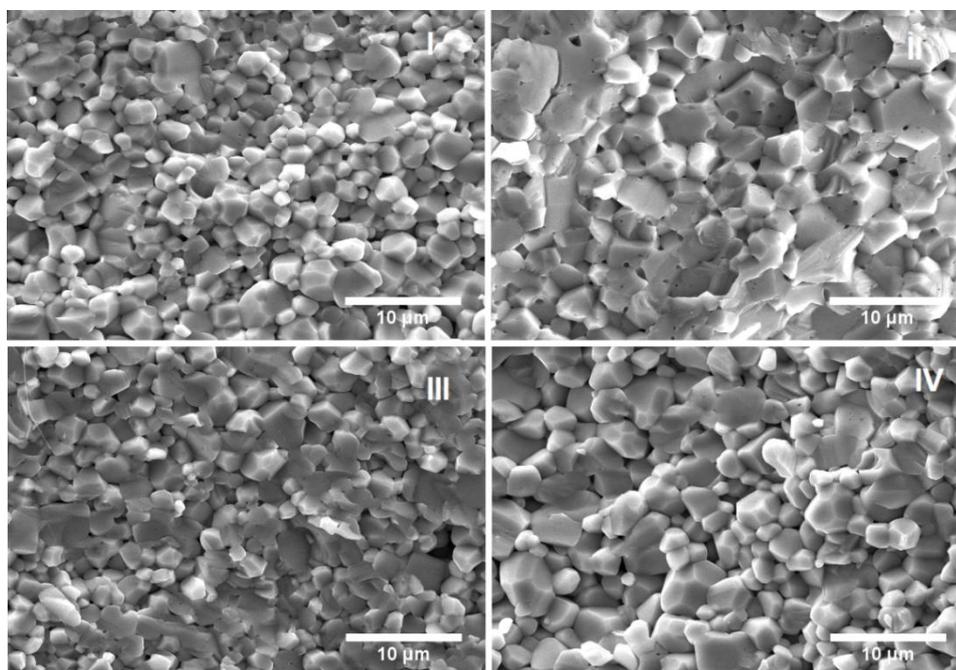
Figura 2.12 – Curva de campo elétrico (E), densidade de Corrente (J), e densidade de Potência (P) durante a sinterização *flash* dos corpos de prova utilizando eletrodos de Pt e Inconel.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

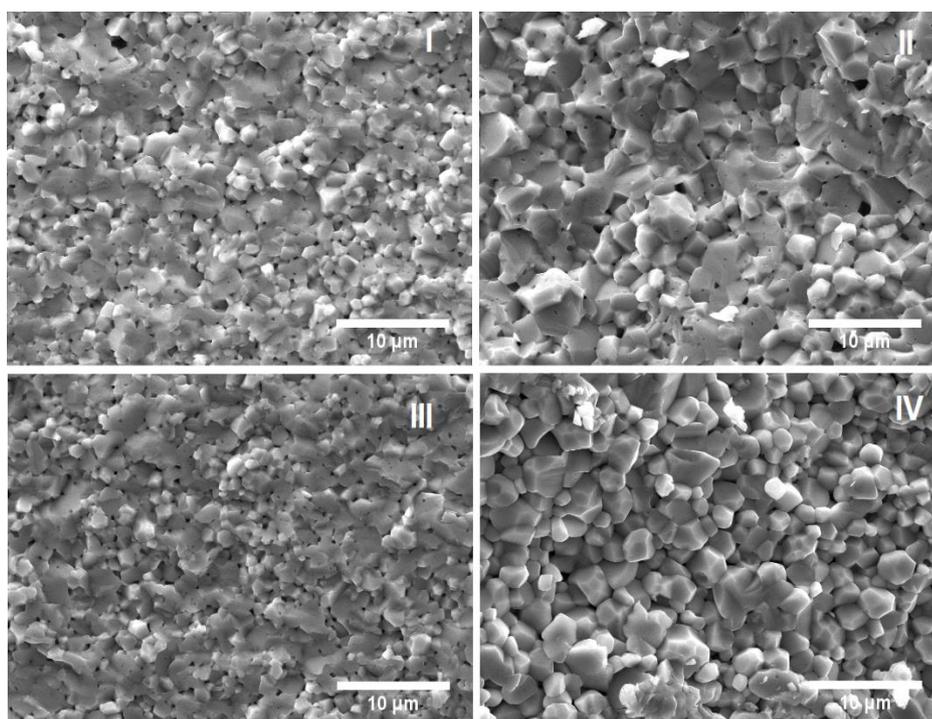
As Figura 2.13 e Figura 2.14 representam as superfícies de fratura das quatro regiões analisadas para os corpos de prova sinterizados usando eletrodo de Pt e In, respectivamente. Percebe-se uma tendência similar à apresentada anteriormente para a sinterização *flash* dinâmica. Os parâmetros elétricos (densidade de corrente e campo) juntamente com a temperatura de 800 °C permitiram obter morfologia semelhante à CS e sinterização *flash*. Também, o centro do corpo de prova apresentou, do mesmo modo que para a sinterização *flash* dinâmica, grãos maiores que as demais regiões. As regiões I e III, da mesma forma, apresentam dimensões inferiores às demais. O uso de eletrodos de Inconel, no entanto, não causou alterações significativas na microestrutura dos corpos de prova. A Figura 2.15 apresenta o comparativo dos difratogramas dos corpos de prova sinterizados com a utilização dos eletrodos de Pt e In, evidenciando que nenhuma diferença estrutural foi também identificada. Dessa forma, a utilização de eletrodos de Inconel pode apresentar-se como uma alternativa economicamente viável para auxiliar a aplicação da sinterização *flash* em escalas industriais.

Figura 2.13 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova sinterizado a 800 °C com 60 V/cm e 200 mA/mm² com eletrodo de Pt.



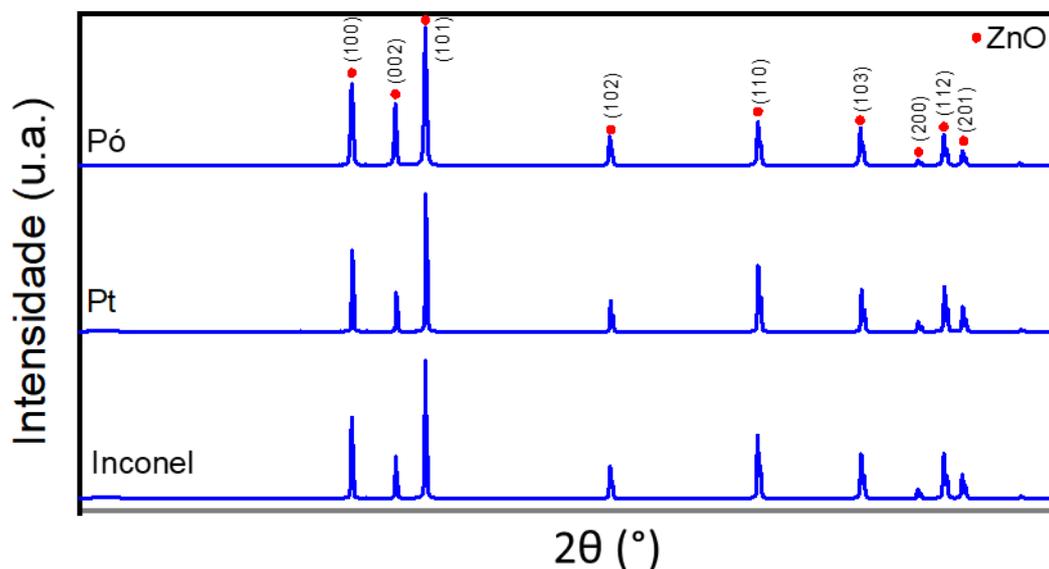
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.14 – Micrografias obtida por MEV das superfícies de fraturas para as regiões I – superfície superior, II – centro, III – superfície inferior e IV – superfície radial do corpo de prova sinterizado 800 °C com 60 V/cm e 200 mA/mm² com eletrodo de Inconel.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.15 – Comparação dos difratogramas de raios X dos corpos de provas sinterizados via sinterização *flash* com eletrodos de Pt e Inconel.



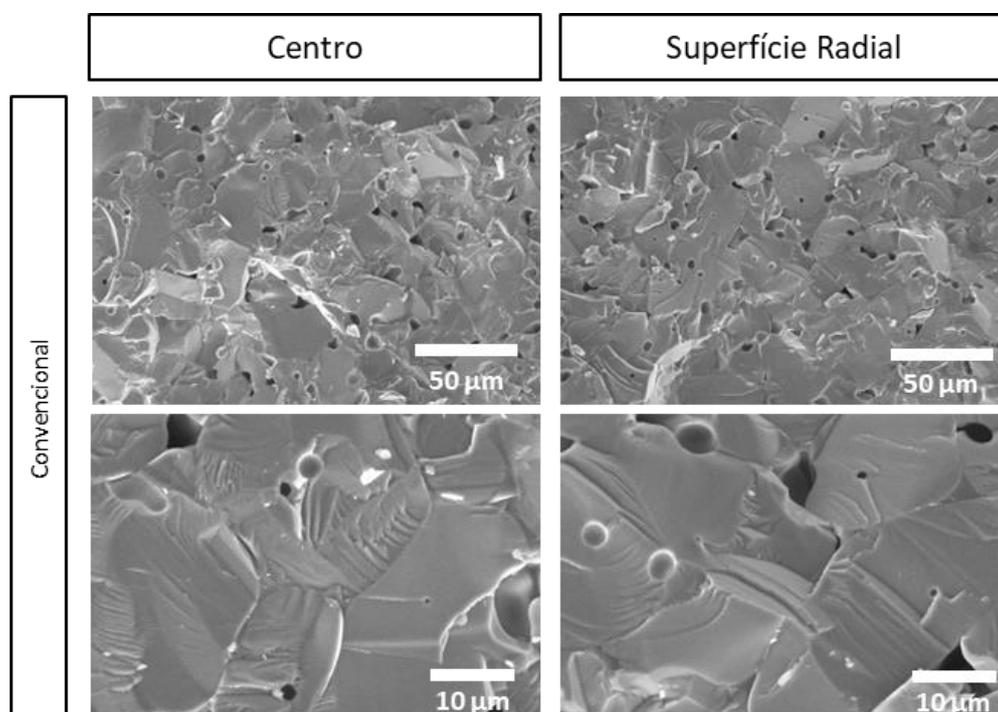
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.3.2 Sinterização dos corpos de prova preparados com ZN

2.3.2.1 Sinterização convencional

As micrografias obtidas para o material ZN submetido ao preparo de pó conforme metodologia A e sinterizado convencionalmente encontra-se na Figura 2.16. Percebe-se, diferentemente do pó ZS, a presença de poros residuais por toda a distribuição do corpo de prova. Comparando também com a micrografia apresentada para o material ZS sinterizado sob as mesmas condições, o material ZN demonstrou crescimento de grão mais exacerbado (Figura 2.9), demonstrando maior reatividade superficial do pó.

Figura 2.16 – Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fraturas para as regiões II – centro e IV – superfície radial do corpo de prova ZN sinterizado convencionalmente a 1200 °C/2 h.

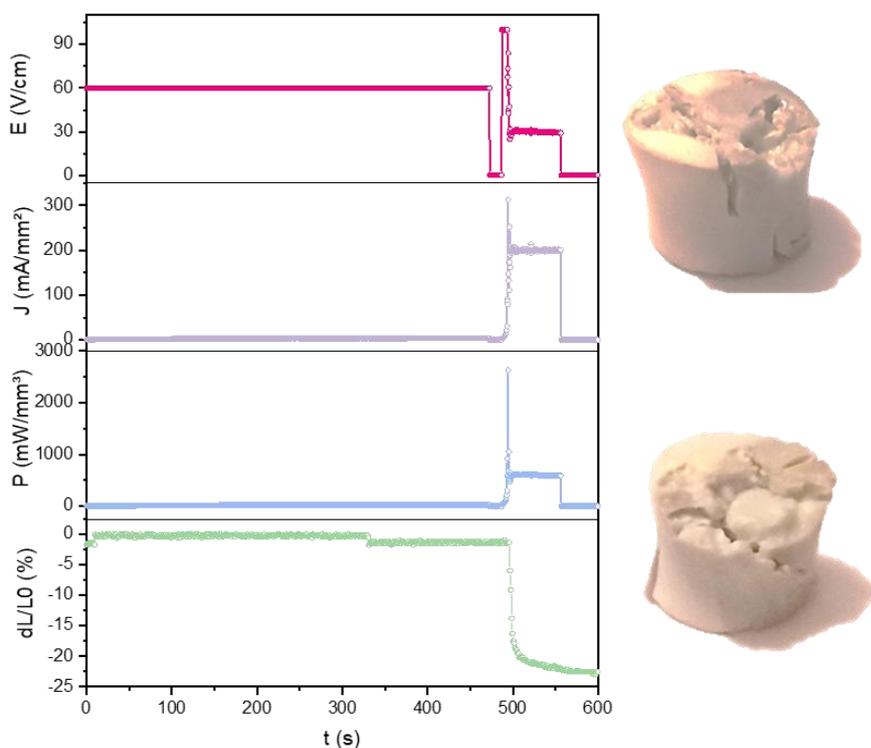


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.3.2.2 Sinterização *flash*

Para a sinterização *flash*, a preparação do pó nanométrico segundo a mesma metodologia utilizada para o pó submicrométrico não apresentou resultados satisfatórios. A Figura 2.17 demonstra as curvas de sinterização *flash* juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Pode-se perceber que houve a formação de um pico de potência expressivo, caracterizado pela formação de *hotspots*. A formação dos caminhos preferenciais de passagem da corrente elétrica pode ser confirmada pelas imagens do corpo de prova sinterizado. O corpo de prova apresentou-se com pontos de fusão (acinzentados) e pontos de baixa densificação (região mais clara), e também com elevada presença de trincas e rachaduras. A princípio, assumiu-se que o preparo do pó não foi suficiente para causar um bom empacotamento das partículas, o que ocasionou a formação de caminhos preferenciais de passagem da corrente elétrica.

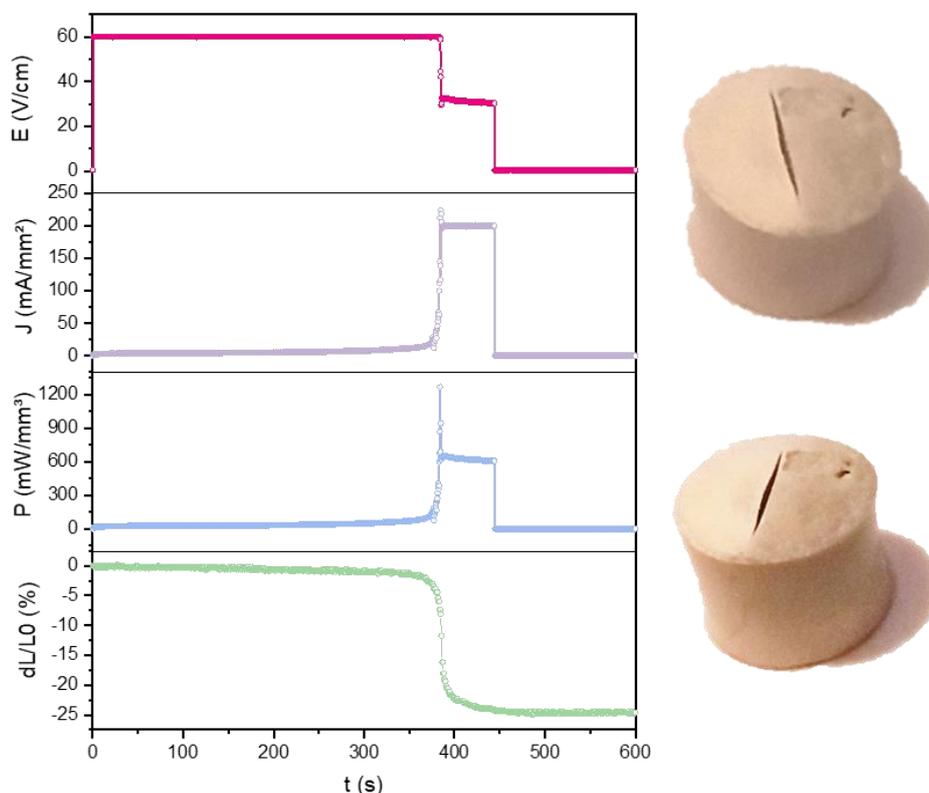
Figura 2.17 - Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia A, com PABA. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Após a preparação do pó conforme metodologia A não ter apresentado desempenho satisfatório na sinterização *flash*, realizou-se o preparo do pó com PVA 10%, de acordo com a metodologia B descrita previamente. A Figura 2.18 demonstra as curvas de sinterização *flash* juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Percebe-se novamente a formação de um pico de potência expressivo e uma queda abrupta do campo elétrico. Esta queda abrupta está presente em materiais que apresentam um aumento brusco da condutividade. Percebe-se, no entanto, que em comparação com a Figura 2.17, houve menos ruídos nas curvas apresentadas. Ao analisar a imagem do corpo de prova sinterizado, percebe-se a presença de uma trinca e a divisão do corpo de prova em duas partes: uma mais clara, de menor densificação, e outra acinzentada, de maior densificação. Este fato evidencia que ainda que melhorado em comparação com a metodologia anterior, ainda a compactação do material não foi adequada para a consolidação do corpo de prova.

Figura 2.18 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia B, com PVA 10%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.

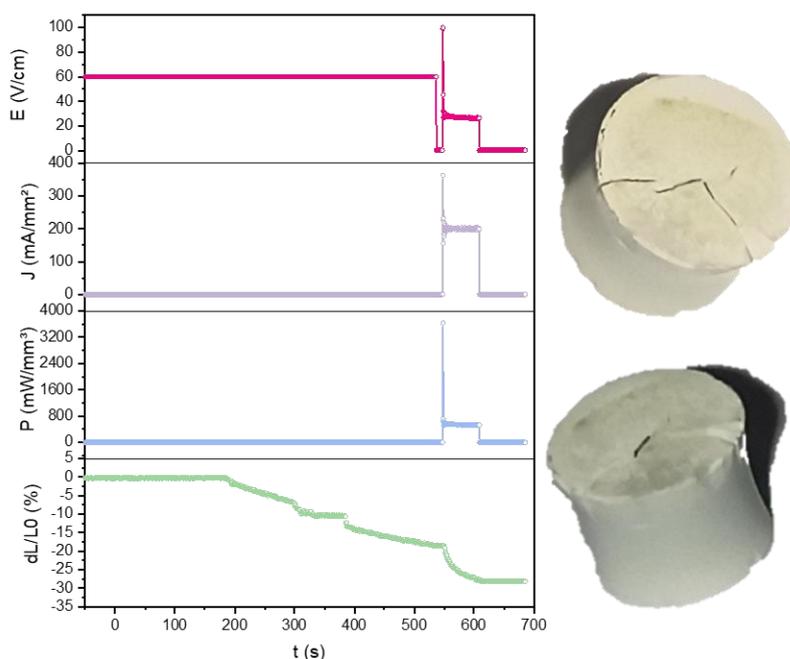


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Conforme a metodologia B mostrou-se mais promissora do que a A e se considerando que grande maioria dos trabalhos da sinterização *flash* no ZnO realizam o preparo do pó com PVA, realizou-se uma adaptação para a metodologia C. A Figura 2.19 demonstra as curvas de sinterização *flash* juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Percebe-se comportamento semelhante ao apresentado na Figura 2.18, com a presença de um pico de potência expressivo e uma queda abrupta do campo elétrico. Neste ensaio, também houve maior presença de ruídos. Analisando a imagem do corpo de prova sinterizado, percebe-se novamente a presença de trincas e regiões de coloração diferenciadas, em que as mais claras se apresentam com pouca densificação, e as mais escuras apresentam possíveis regiões de concentração da corrente elétrica. Percebe-se ainda o comportamento da curva de retração linear, cujas quedas podem estar relacionadas à formação de trincas, e não

à densificação. A presente metodologia também se mostrou inadequada na consolidação do corpo de prova.

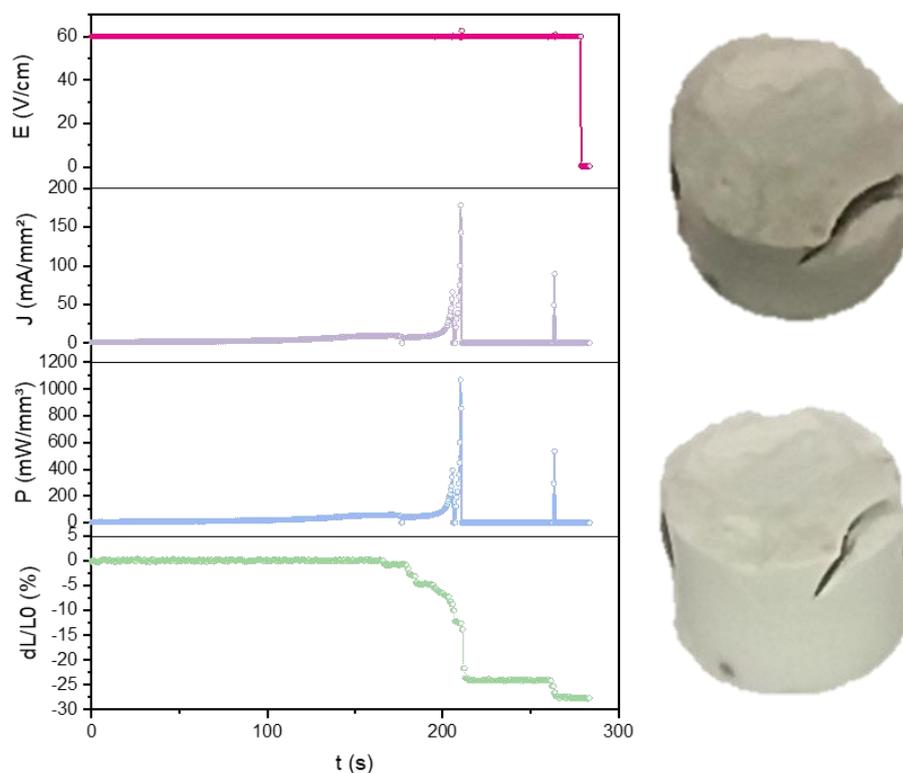
Figura 2.19 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia C, com PVA 3%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Uma vez que a dificuldade de consolidação poderia estar relacionada à presença de orgânicos no preparo do pó, adaptou-se novamente a metodologia para diminuir a quantidade de orgânicos adicionada. Aumentou-se também o tempo de moagem para promover maior homogeneidade do ligante na superfície dos pós. A Figura 2.20 demonstra as curvas de sinterização *flash* juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Percebe-se novamente a presença de trincas e a formação de *hotspots*, tanto pelas curvas de sinterização quanto pelas imagens do corpo de prova sinterizado. A presente metodologia também não se apresentou adequada na consolidação do corpo de prova.

Figura 2.20 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia D, com PVA 2%. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.

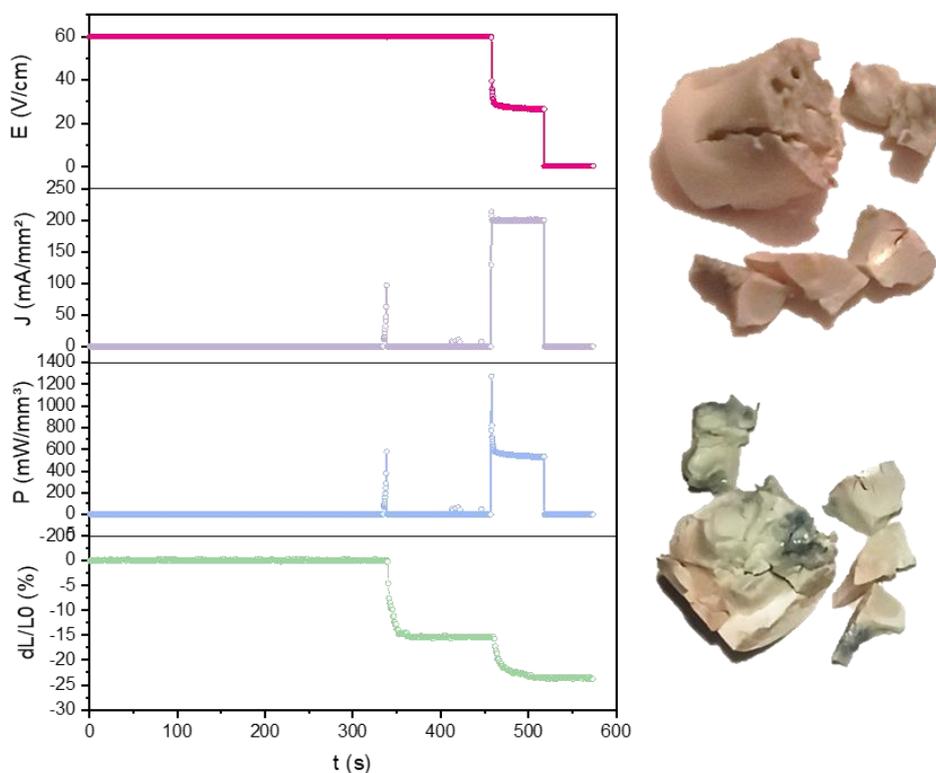


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A fim de se verificar se a incorporação de ligantes poderia interagir com o pó nanométrico devido à alta área superficial e reatividade, adotou-se uma metodologia sem adição de ligantes. A Figura 2.21 demonstra as curvas de sinterização *flash* juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Percebe-se que houve elevada formação de trincas e pontos de fusão no material. Tão grande a heterogeneidade na passagem de corrente no corpo de prova que este desintegrou-se ao final do ensaio.

A metodologia F foi avaliada e os resultados encontram-se na Figura 2.22. No entanto, analisando as curvas de sinterização e o corpo de prova sinterizado, percebe-se que ainda ocorreu formação de *hotspots*, surgimento de trincas e densificação desigual do corpo de prova.

Figura 2.21 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia E. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.

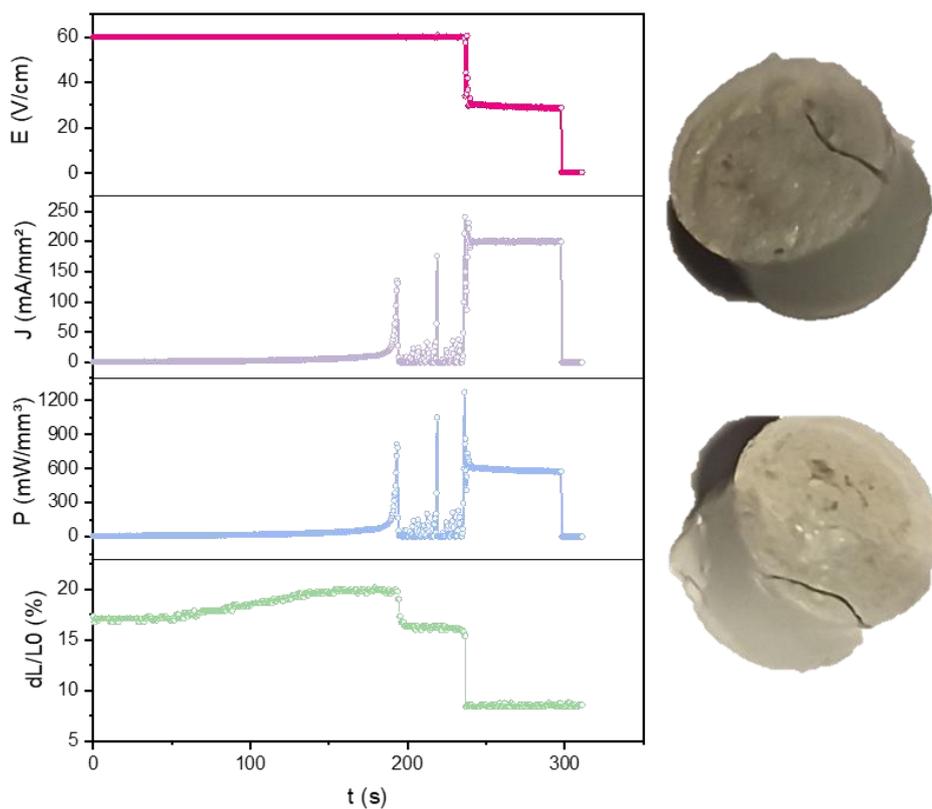


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Com o intuito de controlar o aumento da corrente elétrica percorrendo o corpo de prova e a formação de *hotspots*, foi realizada a *MSFS* para os corpos de prova. O pó foi preparado conforme a metodologia F. Foram empregadas diferentes rampas com diferentes taxas de incremento no controle da corrente elétrica. A Figura 2.23 demonstra as curvas de sinterização juntamente com imagens do corpo de prova após a sinterização. Na figura, estão representadas as curvas para o ensaio utilizando $2 \text{ mA/mm}^2 \cdot \text{s}$ como exemplo. Percebe-se a ausência do pico de potência característico da sinterização *flash* sem controle de corrente. Este comportamento esteve presente em todos os ensaios de *MSFS* realizados para o material preparado com pó nanométrico. No entanto, a ausência do pico de potência não foi suficiente para impedir a formação de áreas de concentração de corrente elétrica. Percebe-se ainda no corpo de prova sinterizado que a trinca atuou como isolante, e a corrente concentrou-se em um quarto do corpo de prova (região acinzentada). Este

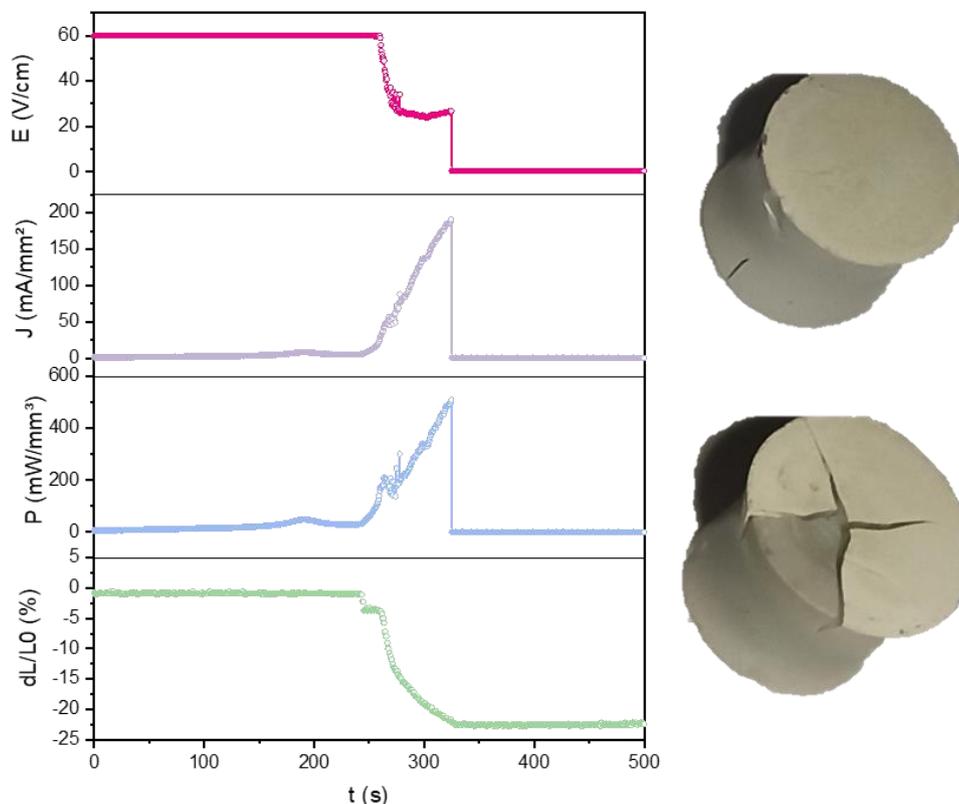
comportamento também se repetiu nos demais corpos de prova sinterizados com a mesma metodologia.

Figura 2.22 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L_0) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia F. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.23 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (DI/L₀) da sinterização *MSFS*. À direita, estão representadas diferentes fotografias do corpo de prova sinterizado.



Fonte: Elaborada pelo autor (2022).

Procurando possibilidades além do problema de compactação na dificuldade de sinterização *flash* do material, algumas considerações foram levantadas: (i) contaminação no material de origem, ou (ii) reatividade elevada do material nanométrico (tamanho médio de partículas 20 nm) pode fazer com que existam subníveis eletrônicos nas bandas de condução que facilitem a condutividade elétrica e o material comporta-se como condutor, em vez de semiconductor.

A fim de se avaliar a possibilidade (i) foram realizados ensaios de fluorescência de raios X, cujos resultados encontram-se expressos na Tabela 2.3. Percebe-se que apesar de o resultado apresentar-se com pureza inferior ao informado pelo fabricante (99,9%), o resultado de pureza acima de 99% não justifica as dificuldades de sinterização obtidas.

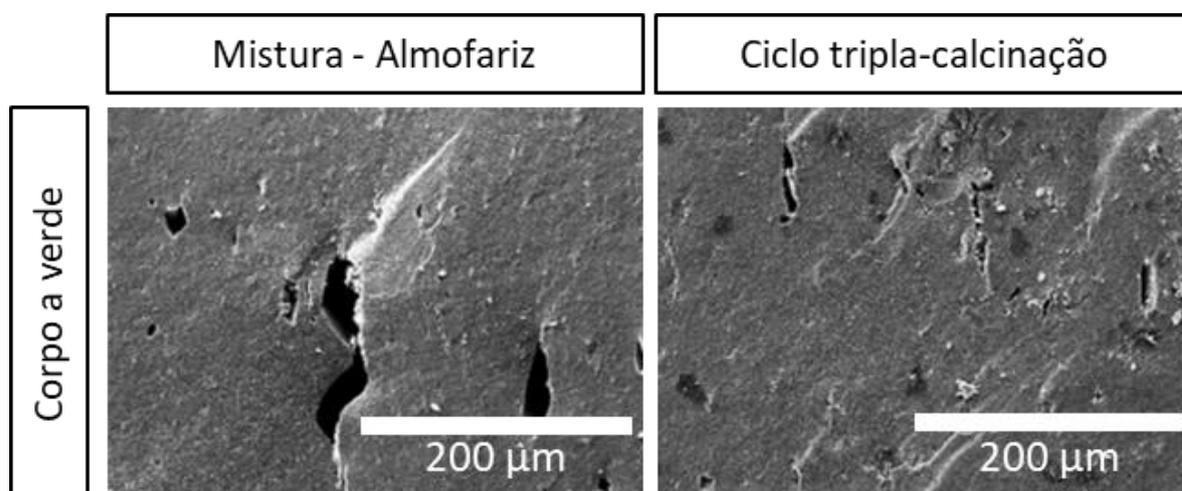
Tabela 2.3 – Resultados da análise elementar obtida por fluorescência de raios X.

Elemento	Zn	P	Ti	Cr	Ni	Sc	Fe
Resultado (%)	99,42	0,32	0,11	0,05	0,04	0,03	0,03

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para se avaliar a possibilidade (ii), realizou-se a metodologia descrita como G. A Figura 2.24 apresenta as micrografias da superfície de fratura do corpo de prova a verde conformados conforme metodologia G, usando a mistura simples em almofariz e pistilo e também após o ciclo triplo de calcinação. Percebe-se que o ciclo de tripla calcinação proporciona corpos de prova com melhor compactação, com menor presença de fissuras que podem impactar na etapa de sinterização *flash*.

Figura 2.24 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies de ZN conformadas com o pó preparado conforme metodologia G.

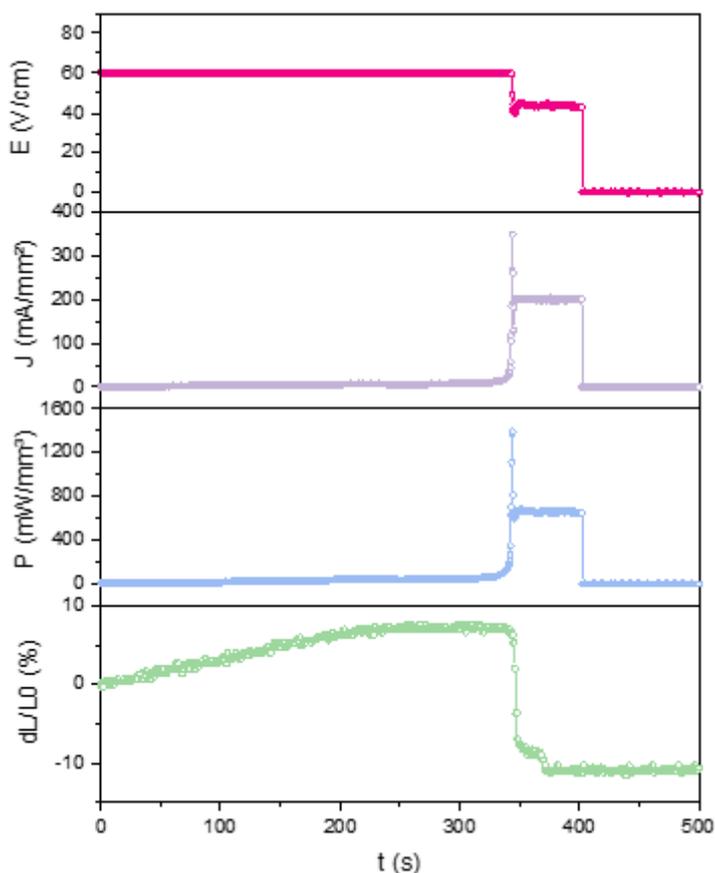


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A Figura 2.25 apresenta as curvas de sinterização *flash* para o material submetido ao ciclo de tripla calcinação (metodologia de preparo G). Percebe-se que houve bom controle das curvas de sinterização *flash*, de modo que a corpo de prova se apresentou íntegro após a sinterização, atingindo valores de densidade relativa de 83 % A Figura 2.26 apresenta a micrografia desses corpos de prova, em que se observa a presença de poros residuais, assim como ocorreu para o material ZN sinterizado convencionalmente.

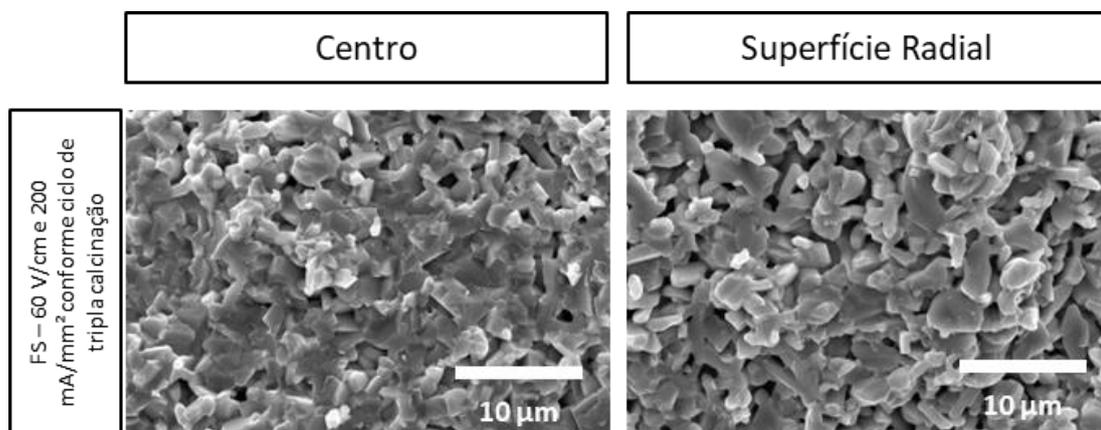
Os resultados demonstraram como o processamento do pó influenciou a densificação final do corpo de prova. As sequências de moagens e calcinações em moinho de bolas não tiveram como intenção a cominuição do pó, uma vez que a energia fornecida é suficiente apenas para influenciar na energia de superfície das partículas, e não na fratura das mesmas. A intenção do processo foi remover possíveis interações de elevada reatividade na superfície do material nanométrico, seja por resíduos do processo de síntese ou relacionados à natureza nanométrica do material. Percebe-se, segundo a Figura 2.24 que o processo levou a uma melhor compactação, facilitando também a passagem de corrente elétrica durante a sinterização *flash*. No entanto, ainda que providenciando uma condição promissora para sinterização *flash*, a densificação final obtida foi inferior à obtida pelo material ZS.

Figura 2.25 – Curvas de campo elétrico (E), densidade de corrente (J), densidade de potência (P) e retração linear (dL/L₀) da sinterização *flash* para o corpo de prova conformado por prensagem isostática e preparo do pó segundo a metodologia G com ciclo de tripla calcinação.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 2.26 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies de ZnO conformadas com o pó preparo conforme metodologia G com ciclo de tripla calcinação.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.3.3 Comparação das condições

Conforme demonstrado nas seções anteriores, foi possível obter as condições de preparo dos pós e dos parâmetros elétricos que levaram à obtenção de corpos de prova com integridade física para desenvolvimento dos estudos propostos neste trabalho. A Figura 2.27 representa a comparação das micrografias dos pós ZS e ZN sinterizados convencionalmente e via sinterização *flash*. A Tabela 2.4 apresenta os resultados comparativos entre as condições.

Tabela 2.4 – Resultados de densificação e tamanho de grão médio dos corpos de prova conformados com o material ZS e ZN sinterizados convencionalmente e via sinterização *flash*.

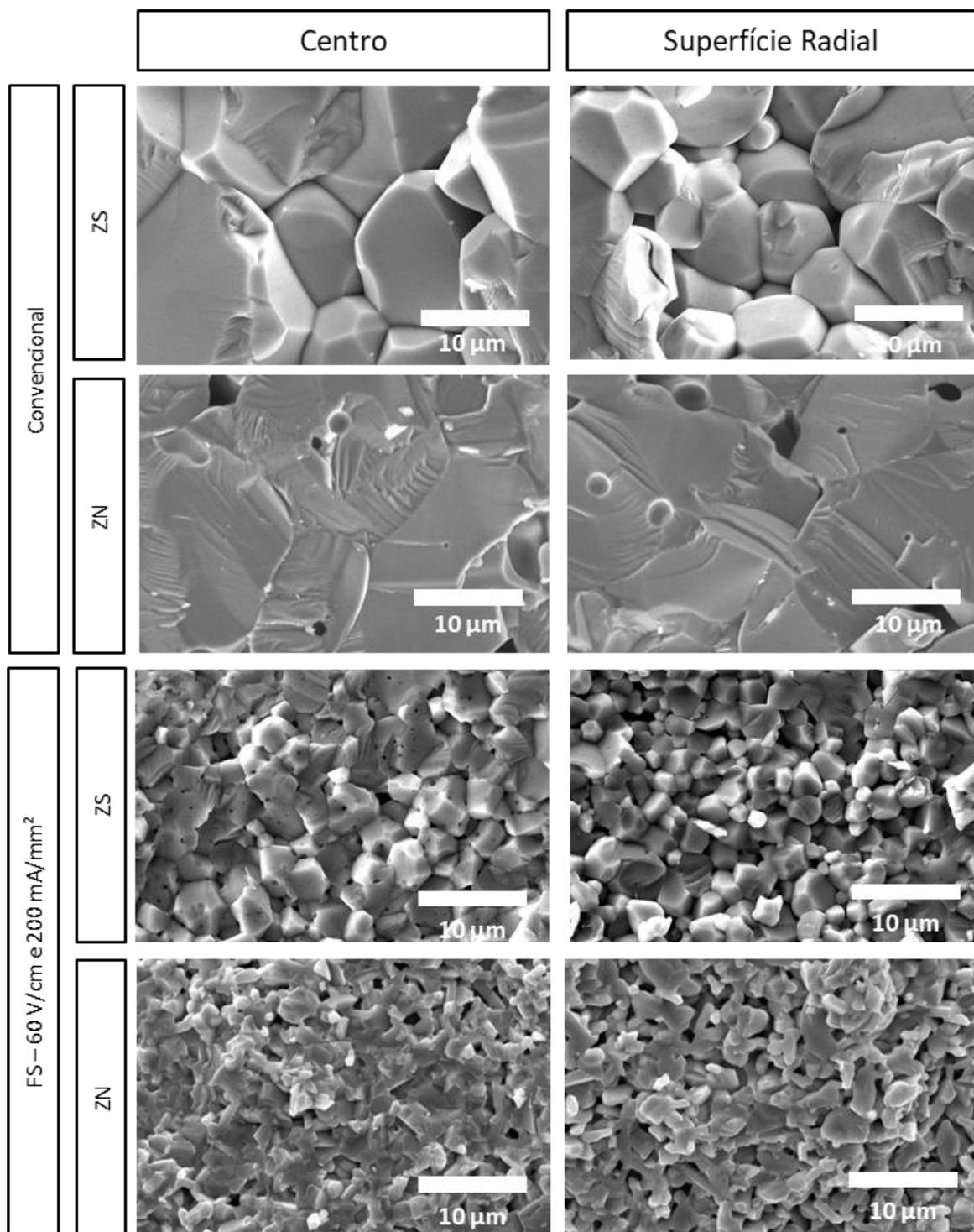
Material	Sinterização	Densidade Aparente (%DT)	Tamanho de grão (μm)
ZS	Convencional	$94,5 \pm 0,8$	$11,9 \pm 1,7$
	<i>Flash</i>	$95,7 \pm 1,2$	$2,5 \pm 0,7$
ZN	Convencional	$87,6 \pm 0,7$	$20,8 \pm 2,9$
	<i>Flash</i>	$82,8 \pm 1,4$	$1,9 \pm 0,9$

Fonte: Elaborada pela autora (2022)

Percebe-se que, ao se comparar os materiais ZS e ZN, a CS ocasionou um maior crescimento de grão no material nanométrico quando comparado ao material submicrométrico. Com relação à sinterização *flash*, os resultados para o material ZS apresentaram-se promissores, uma vez que proporcionou maiores densificações aliadas a um controle no crescimento de grão quando comparada à sinterização

convencional. A sinterização *flash* para o material ZN proporcionou baixa densificação. O ajuste de parâmetros elétricos, como por exemplo, aumento da densidade de corrente para proporcionar maior densificação encontra-se limitado à fonte disponível para estudo, a qual não consegue fornecer maiores correntes do que a empregada na condição avaliada. O caminho para aumento da densificação consistiria em aumentar o tempo de sinterização *flash*, o que levaria a um crescimento de grão superior ao obtido pelo material ZS. Dessa forma, a continuidade do desenvolvimento experimental do presente trabalho justifica-se pelo uso do material ZS, ainda que utilizando uma matéria-prima submicrométrica.

Figura 2.27 – Micrografias das superfícies de fratura das superfícies dos corpos de prova conformados com o material ZS e ZN sinterizados convencionalmente e via sinterização *flash*.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

2.4 Conclusão

Foram realizadas parametrizações do processo *flash* para obtenção das melhores condições bases para continuidade deste presente estudo. Ao comparar os resultados obtidos usando o pó nanométrico e submicrométrico, os corpos de prova preparados com pó submicrométrico apresentaram maior facilidade de processamento, sendo escolhido como continuidade para os estudos posteriores.

Para o material nanométrico, mesmo adotando diferentes métodos de preparação do pó para melhor empacotamento das partículas, ainda houve grande formação de caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica, com o material apresentando comportamento altamente condutor. Para a sinterização *flash* dinâmica para o material usando pó submicrométrico, as condições de 60 V/cm e 200 mA/mm² apresentaram-se como condições de adequada homogeneidade microestrutural, aliada a uma elevada densificação, sendo escolhida para continuidade nos estudos.

A utilização de eletrodos de Inconel não demonstrou ocasionar modificações consideráveis na microestrutura e densificação dos corpos de prova de ZnO. No entanto, apesar do Inconel apresentar-se como uma alternativa viável economicamente, os eletrodos de Pt serão considerados para continuidade dos experimentos, uma vez que sua aplicação é mais amplamente utilizada na comunidade científica de sinterização *flash*, o que torna comparáveis e discutíveis os resultados obtidos.

Capítulo 3 Influência do método de conformação na sinterização *flash*

3.1 Introdução

Para que a sinterização *flash* alcance aplicações em escala industrial, além da comprovada otimização do consumo de energia durante a sinterização, o desenvolvimento microestrutural homogêneo deve ser avaliado para evitar comprometer as propriedades requeridas. Os diferentes métodos de conformação levam à heterogeneidade na distribuição do pó por todo o corpo cerâmico. O resultado da utilização de diferentes rotas de compactação são diferentes gradientes de densidade, que, conseqüentemente, influenciam a etapa de sinterização (FRANCIS, 2016; SCHIAVO *et al.*, 2018). Em geral, o método de compactação mecânica a partir do pó é a técnica de conformação mais utilizada na indústria cerâmica; no entanto, a variação da tensão aplicada ao longo do material pode gerar diferentes gradientes de compactação, que comprometem as propriedades do produto final. Embora as variações de pressão sejam minimizadas quando se utiliza a prensagem isostática, esta técnica apresenta um custo mais elevado (CARTER, NORTON, 2007). Ainda, a prensagem isostática proporciona menos controle no manuseio das propriedades do corpo a verde em comparação com os métodos a partir de suspensões (FRANCIS, 2016; SCHIAVO *et al.*, 2018; RAHAMAN, 2003; FRUHSTORFER, ANEZIRIS, 2017).

A heterogeneidade microestrutural de um material sinterizado via *flash* tem sido amplamente discutida na literatura e ainda é uma barreira à aplicação desta técnica em larga escala (CAMPOS *et al.*, 2019; LAVAGNINI *et al.*, 2020; CAO; MÜCKE; GUILLON, 2020). Esta heterogeneidade pode ser função de vários fatores, tais como a formação de gradientes térmicos no interior do corpo de prova, diferenças relacionadas com potenciais de redução eletroquímica nas regiões próximas dos eletrodos, criação de *hotspots*, entre outros (BECKER; SHOMRAT; TSUR, 2018; BIESUZ; SGLAVO, 2019). Carvalho *et al.* (2018) e Muccillo e Muccillo (2017) estudaram a influência da porosidade do material antes da sinterização *flash* na microestrutura final. Os autores afirmam que a distribuição dos poros desempenha um papel fundamental na formação dos percursos de corrente elétrica.

Portanto, este capítulo visa explorar diferentes métodos de conformação utilizados na indústria cerâmica, nos quais a sinterização *flash* pode ser aplicada, e compreender a influência destes métodos no desenvolvimento microestrutural das

corpo de provas de ZnO. Também é importante avaliar como a distribuição dos poros e o gradiente de densidade interferem em sua densificação e heterogeneidade microestrutural quando submetidos à sinterização *flash*.

3.2 Material e Métodos

Os corpos de provas foram preparados utilizando pó comercial ZS conforme metodologia previamente apresentada no item 2.2.1.1. Três técnicas de conformação foram utilizadas no preparo de corpo de provas com 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura: prensagem uniaxial, prensagem isostática e colagem de barbotina. Os corpos de provas foram prensados uniaxialmente sob duas cargas diferentes, 140 e 300 MPa, e prensados isostaticamente sob 200 MPa (AIP CP360). Os corpos de provas conformados por prensagem uniaxial foram denominadas UP140 e UP300, de acordo com a carga aplicada. Para a colagem de barbotina, a suspensão foi preparada com uma relação mássica de material:água de 2:1, com a adição de 1% de poliacrilato de amônio em relação ao teor de sólidos, e misturado em moinho de bolas (relação mássica de bola:material de 4:1) por 12 h. A suspensão foi, então, despejada em um molde de gesso poroso.

Como o molde de gesso não permitia o controle da espessura do corpo de prova, os mesmos foram conformados e cortados após o processo de calcinação na altura desejada para manter a mesma geometria que os conformados por prensagem. Assim, as densidades a verde de todos os corpos de provas foram calculadas geometricamente após o processo de calcinação. A calcinação e sinterização convencional foram realizadas conforme as condições apresentadas no capítulo de delineamento experimental, item 2.2.1. Ambos os métodos de sinterização (convencional e *flash*) foram realizados no mesmo forno tubular adaptado (apresentado na Figura 2.2), a fim de reduzir diferenças experimentais, sob uma pressão mecânica aplicada de 300 kPa.

Para os experimentos de sinterização *flash*, foram utilizadas as melhores condições resultantes da parametrização realizada no capítulo inicial, conforme 2.3.1, sendo: densidade máxima de corrente elétrica de 200 mA.mm⁻², campo elétrico de 60 V/cm em modo de corrente alternada (CA) e uma frequência de 1000 Hz (forma de onda sinusoidal). Não foram utilizadas pastas condutoras no contato entre os corpos de prova e o eletrodo de Platina. A fonte elétrica foi ligada após um patamar de 5

minutos a 800 °C. Os experimentos de sinterização *flash* ocorreram isotermicamente com um estado estacionário de 60 s (depois que a densidade da corrente atingiu seu valor máximo).

A densidade aparente dos corpos de prova sinterizados foi determinada de acordo com a Equação 2.2. A caracterização microestrutural da superfície da fratura foi realizada utilizando microscopia eletrônica de varredura (SEM; Philips, equipamento FEG XL30). A superfície fraturada foi analisada em quatro regiões diferentes: perto dos eletrodos superior e inferior, no centro e na superfície radial, de acordo com a Figura 2.3. O *software ImageJ* (uso livre) foi utilizado para calcular a distribuição do tamanho do grão em cada região. O teste Tukey foi realizado com um nível de significância de 5%, assumindo a igualdade entre os tamanhos de grão médios.

3.3 Resultados e Discussão

A Tabela 3.1 descreve a densidade a verde dos corpos de prova conformados pelos diferentes métodos. De acordo com análise prévia de dilatométrica apresentada no capítulo anterior, a temperatura de 800 °C foi escolhida para realizar uma etapa de 5 minutos antes de aplicar a tensão elétrica nos experimentos de sinterização de *flash*. Esta etapa foi executada para minimizar as diferenças relativas aos valores de densidades a verde causadas pelos métodos de formação.

Tabela 3.1 – Densidade a verde (%DT) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por *flash*.

Método de Conformação	Densidade a Verde (%DT) *
Prensagem Isostática	65,4 ± 0,6 ^a
Prensagem Uniaxial (140 MPa)	63,1 ± 0,2 ^b
Prensagem Uniaxial (300 MPa)	66,3 ± 0,9 ^a
Colagem de Barbotina	62,5 ± 0,3 ^b

Fonte: Elaborado pela autora (2022)

A Figura 3.1 ilustra as diferenças na aplicação da carga de compactação para cada método de conformação. Tal figura também apresenta o gradiente de densidade esperado (baseado na literatura) para cada método de conformação de acordo com a

variação na aplicação da carga (FRANCIS, 2016; FRUHSTORFER, ANEZIRIS, 2017; ERIKSSON et al., 2004; FRANCIS, ROBERTS; 2016; SAWICKA et al., 1992; AL- QURESHI; GALIOTTO; KLEIN, 2005). O corte no corpo de prova de colagem de barbotina representado pela linha tracejada vermelha foi feito para adequação da espessura, bem como para evitar os efeitos de borda gerados pela concentração dos gradientes na parte inferior do corpo de prova. Percebe-se que é nítida a diferença no gradiente de densidade no interior do corpo de prova dependendo da escolha do método de conformação utilizado.

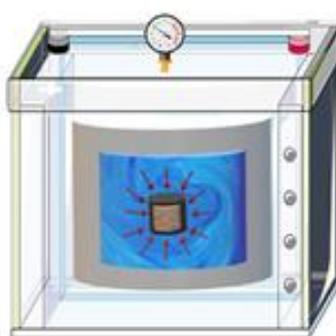
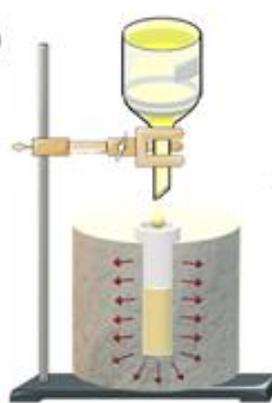
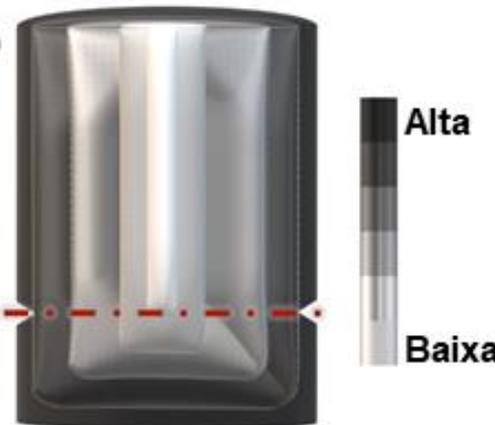
Essa diferença no gradiente de densidade pode a princípio parecer desprezível. Percebe-se que estatisticamente falando, ao analisar o corpo de prova como um todo, a densidade a verde obtida pela prensagem isostática foi igual à da obtida pela prensagem uniaxial com 300 MPa, e da uniaxial com 140 MPa semelhante à colagem de barbotina. A fim de investigar se essas semelhanças continuariam ao longo do processamento do corpo de prova, foram realizadas as sinterizações convencional e *flash*. Os resultados de tempo de incubação para sinterização *flash* e densidade final estão presentes na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – tempo de incubação (s) e densidade aparente (%DT) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por *flash*.

Nomenclatura	Método de Conformação	Sinterização	Tempo de Incubação (s)	Densidade Aparente (%TD)
Isostática	Prensagem Isostática	Convencional	-	94,5 ± 0,8
		<i>Flash</i>	151 ± 50	94,3 ± 0,3
PU140	Prensagem Uniaxial (140 MPa)	Convencional	-	94,6 ± 0,7
		<i>Flash</i>	166 ± 30	94,7 ± 1,4
PU300	Prensagem Uniaxial (300 MPa)	Convencional	-	94,0 ± 1,6
		<i>Flash</i>	173 ± 18	93,1 ± 2,3
Barbotina	Colagem de Barbotina	Convencional	-	94,3 ± 0,6
		<i>Flash</i>	457 ± 7	91,4 ± 0,2

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Figura 3.1 – Representação esquemática dos diferentes métodos de moldagem e da forma como a carga é aplicada à corpo de prova durante (a) a prensagem uniaxial, (b) a prensagem isostática e (c) a fundição deslizante e a respectiva ((d), (e), (f)) inclinação de densidade esperada no corpo cilíndrico devido à diferente aplicação de carga.

	Método de Conformação	Gradiente de Densidade
Prensagem Uniaxial	(a) 	(d) 
Prensagem Isostática	(b) 	(e) 
Colagem de Barbotina	(c) 	(f) 

Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Mesmo com valores aproximados de densidade verde, o tempo de incubação diferiu significativamente entre as técnicas de colagem de barbotina e PU140, que apresentavam densidade a verde estatisticamente semelhantes. Este fato indica que o contato partícula/partícula no material a verde pode influenciar os caminhos da passagem da corrente elétrica. Densidades a verde (do corpo de prova em geral) semelhantes provocaram tempos de incubação altamente distintos, o que influencia consequentemente nas propriedades finais.

Vikrant et al. (2020) demonstraram que os contatos partícula-partícula e as superfícies do corpo a verde influenciam os caminhos de percolação da corrente ao longo do corpo de prova. Quando um campo elétrico externo é aplicado, gradientes locais de tensão são induzidos devido à heterogeneidade espacial do corpo a verde, causados por desorientações de contato de partículas, defeitos e porosidade (VIKRANT; GARCÍA, 2019; VIKRANT et al., 2020). A diferença no tempo de incubação entre os métodos de conformação pode ser atribuída à distribuição de partículas do corpo a verde, que pode alterar as interações eletrostáticas dos defeitos pontuais e alterar a cinética de incubação devido às diferenças nas porosidades das superfícies e nos contatos entre partículas.

Quando sinterizados convencionalmente, todos os métodos de conformação apresentaram densidade aparente estatisticamente semelhante. Este fato pode sugerir que a CS consegue suprimir as diferenças causadas pelo gradiente do corpo a verde ao sinterizar peças pequenas. Uma vez que a sinterização *flash* requer a formação de caminhos para que a carga elétrica percorra através dos corpos de prova, a influência do gradiente de densidade inicial é mais pronunciada nesta rota de sinterização.

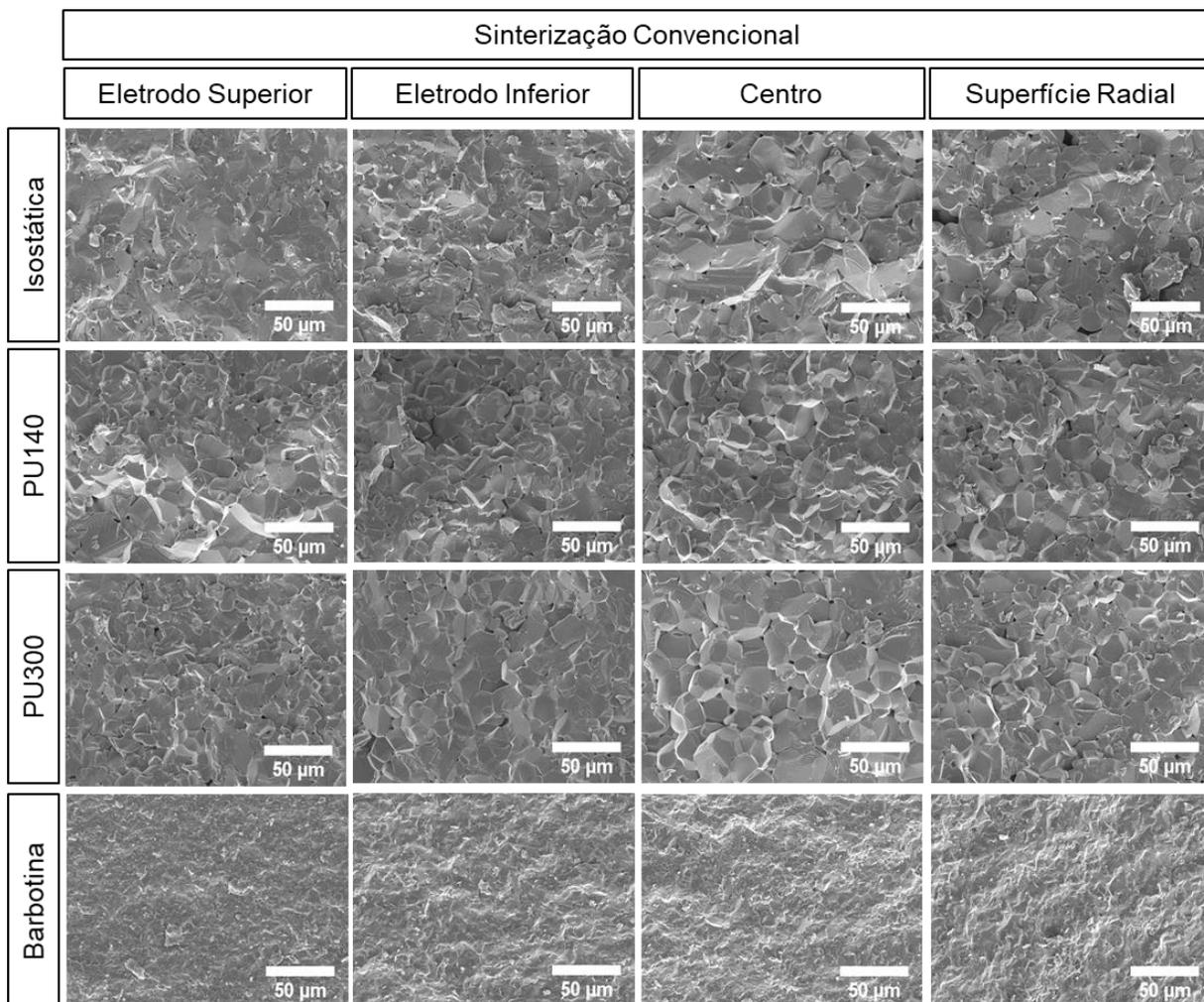
Comparando a densificação total dentre os métodos de conformação, a colagem de barbotina foi o único método que apresentou diferenças estatísticas quando sinterizada via *flash* ou convencionalmente. Para as corpo de provas conformadas por prensagem uniaxial, um aumento de carga de 140 para 300 MPa causou uma maior dispersão dos valores em torno da média. Como o gradiente de pressão gerado no interior do corpo de prova depende da carga aplicada (AL-QURESHI; GALIOTTO; KLEIN, 2005), isso poderia explicar essas diferenças. Cargas maiores geram maior heterogeneidade na distribuição de tensão e também podem exceder a carga máxima de empacotamento suportada pelas partículas em algumas regiões localizadas.

A variação na distribuição dos poros, segundo o método de conformação, afeta diretamente o contato partícula/partícula, o que pode levar a diferentes caminhos de passagem de corrente elétrica (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018; MUCCILLO; CARVALHO; MUCCILLO, 2018). Isto pode gerar gradientes térmicos ao longo do corpo de prova, causando regiões de densificação desigual, que podem afetar a densidade final (CAMPOS et al., 2019; R. LAVAGNINI et al., 2020).

Alguns estudos relacionados à taxa de densificação dos materiais durante a sinterização *flash* levam em conta a densidade a verde e a densidade instantânea do material, assumindo que sejam homogêneos por todo o corpo de prova (TODD et al., 2015; SILVA et al., 2016; EQBAL; ARYA; CHAKRABARTI, 2020). Entretanto, os resultados mostrados neste trabalho demonstram que a distribuição do empacotamento das partículas interfere tanto no início da sinterização *flash* quanto na densificação do corpo de prova. Este fator pode ser significativo na determinação do evento *flash*, além das combinações críticas entre a temperatura do forno e os parâmetros elétricos utilizados.

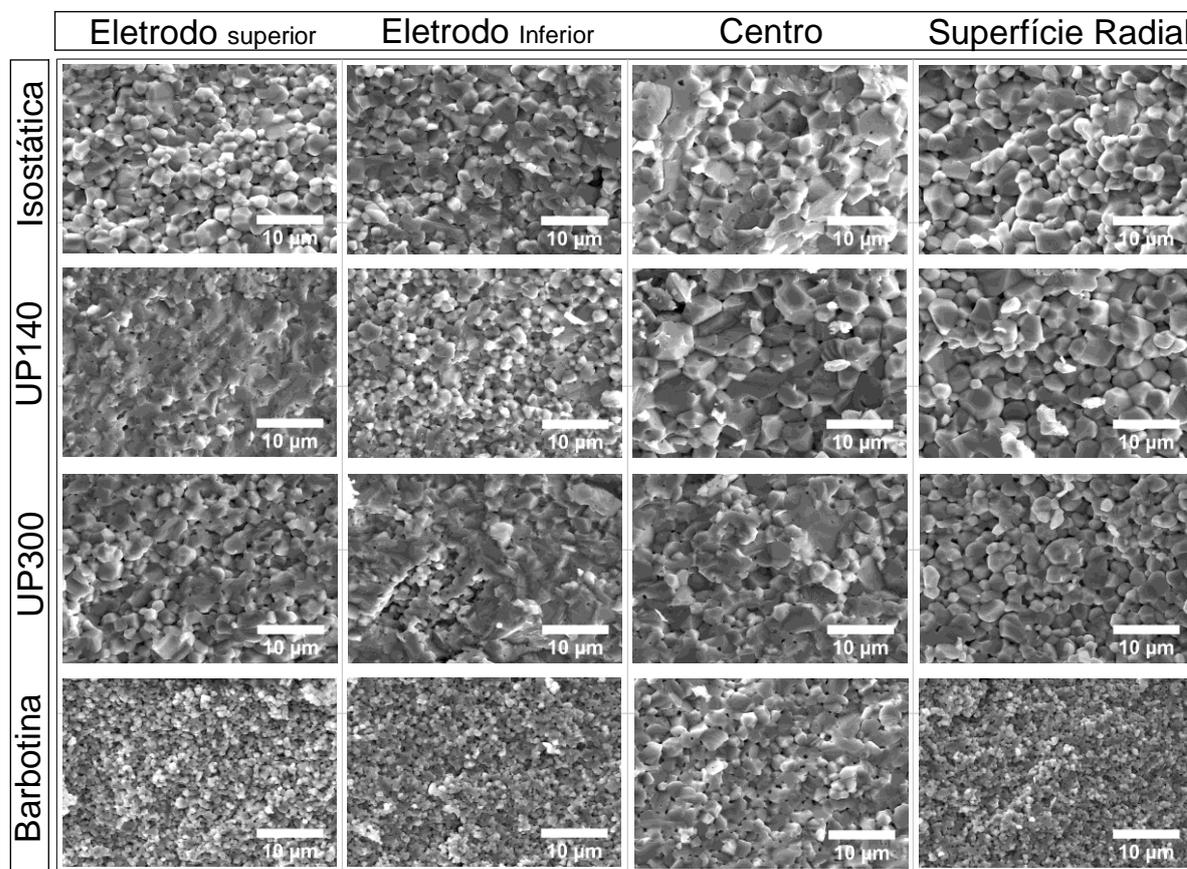
As Figura 3.2 e Figura 3.3 apresentam, respectivamente, as micrografias obtidas por MEV da superfície da fratura nas diferentes regiões dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por sinterização *flash*. Pode-se observar para todas as regiões analisadas que o tamanho do grão foi menor ao utilizar a sinterização *flash* em comparação à CS, como já demonstrado na literatura (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; LUO, 2018). A supressão do crescimento de grãos na sinterização *flash* pode ocorrer através da associação de diversos fatores (LUO, 2018): interações do campo elétrico com os contornos de grãos (GHOSH et al., 2009), a alta taxa de aquecimento proporcionada pelo efeito Joule (ZHANG et al., 2017; CHAIM, 2019), a velocidade na qual o processo ocorre (YU et al., 2017; BIESUZ; SGLAVO, 2019), entre outros (GUILLON et al., 2014; CHAIM; AMOUYAL, 2019).

Figura 3.2 – Micrografias obtidas por MEV das regiões analisadas dos corpos de prova formados por diferentes métodos de conformação e sinterizados convencionalmente.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Figura 3.3 – Micrografias obtidas por MEV das regiões analisadas dos corpos de prova formados por diferentes métodos de conformação e sinterizados por *flash*.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

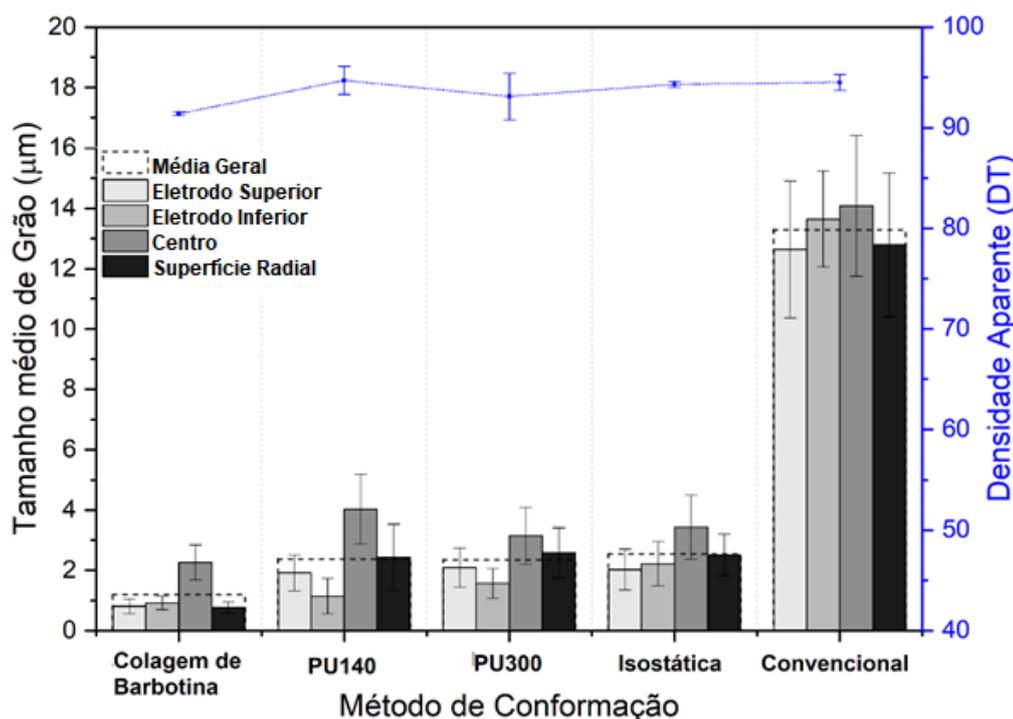
A Tabela 3.3 apresenta os resultados de tamanho médio de grãos obtidos, e a Figura 3.4 apresenta o comportamento da distribuição de tamanho de grãos na microestrutura dos corpos de prova conformados pelos diferentes métodos, juntamente com as respectivas densidades relativas. Esta figura enfatiza a dispersão do tamanho do grão de cada região em torno do valor médio total. Ao considerar a sinterização *flash*, o único método de conformação em que todas as regiões convergiram com o valor médio foi a prensagem isostática. Em relação à colagem por barbotina, a semelhança entre as regiões pode ser observada, exceto para a região central, que divergiu substancialmente das outras. Em relação às prensagens uniaxiais, ambas mostraram grande dispersão em torno da média com todas as regiões, confirmando um menor controle microestrutural proporcionado por este método.

Tabela 3.3 – Tamanho médio de grãos (μm) dos corpos de prova conformados por diferentes métodos e sinterizados convencionalmente e por sinterização *flash*.

Método	Eletrodo Superior	Eletrodo inferior	Centro	Superfície radial
Convencional	$12,63 \pm 2,27^a$	$13,64 \pm 1,59^a$	$14,08 \pm 2,33^a$	$12,79 \pm 2,38^a$
Isostática (FS)	$2,03 \pm 0,67^a$	$2,22 \pm 0,73^a$	$3,43 \pm 1,06^b$	$2,51 \pm 0,69^c$
PU140 (FS)	$1,92 \pm 0,59^a$	$1,15 \pm 0,58^b$	$4,03 \pm 1,15^c$	$2,43 \pm 1,10^a$
PU300 (FS)	$2,09 \pm 0,65^a$	$1,57 \pm 0,50^b$	$3,15 \pm 0,94^c$	$2,58 \pm 0,83^d$
Colagem de barbotina (FS)	$0,81 \pm 0,24^a$	$0,93 \pm 0,23^a$	$2,27 \pm 0,58^b$	$0,77 \pm 0,18^a$

^{a,b,c,d} Letras iguais indicam que os resultados não diferem significativamente de acordo com o teste de Tukey. Os resultados comparam regiões diferentes dentro do mesmo método de conformação, mas não comparam métodos de formação diferentes entre si.

Figura 3.4 – Tamanho médio do grão para cada região e densidade aparente para CS e *flash* dos corpos de prova conformados por prensagem isostática a 200 MPa (isostática), colagem de barbotina, prensagem uniaxial a 140 MPa (PU140) e prensagem uniaxial a 300 MPa (PU300).

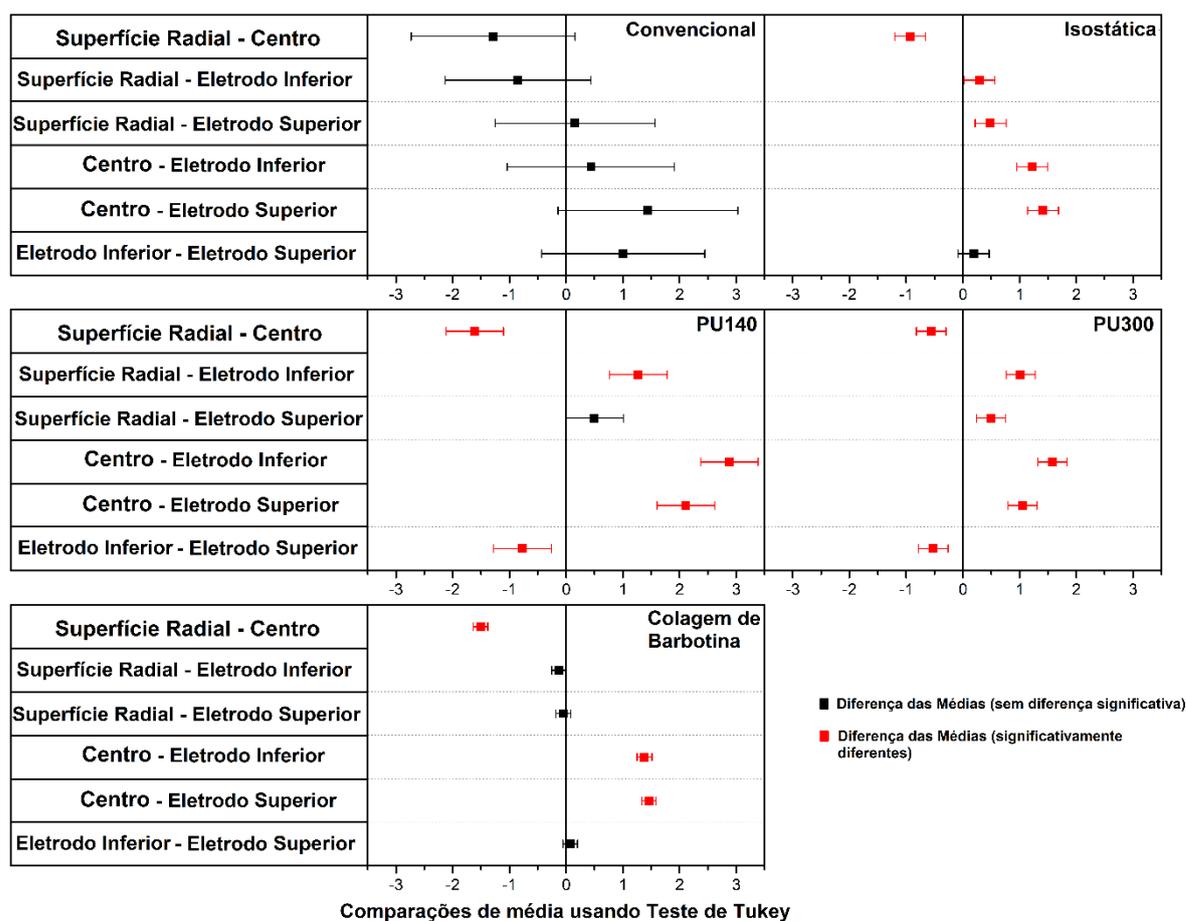


Fonte: Elaborado pela autora (2022).

A Figura 3.5 mostra os resultados do teste Tukey para tamanhos de grãos das diferentes regiões, de acordo com os métodos de conformação e condições estudadas. De acordo com o apresentado, a região central tende a apresentar grãos com dimensões maiores do que as outras. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que, a altas temperaturas (que o corpo de prova atinge pelo efeito Joule),

há perda de calor por radiação e convecção da corpo de prova para o ambiente (a uma temperatura mais baixa) (SILVA et al., 2016; LIU et al., 2018; R. LAVAGNINI et al., 2020). Esta perda ocorre de forma mais acentuada pela superfície do corpo de prova. Isto causa um fluxo de calor em direção do centro para fora, gerando um gradiente térmico. Como o interior permanece a uma temperatura mais alta do que a superfície externa por um período de tempo mais longo, o crescimento do grão é induzido nesta região. Este comportamento é típico das corpo de provas cilíndricas (TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018; PHUAH et al., 2019; TAGHADDOS et al., 2019; R. LAVAGNINI et al., 2020).

Figura 3.5 – Diferença das médias de Tukey com 5% de significância para o tamanho do grão na CS e *flash* de dos corpos de prova conformados por colagem de barbotina, prensagem isostática a 200 MPa (isostática), PU140 e PU300.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Outra característica que pode ser notada em corpos de prova sinterizados via *flash* está relacionada às regiões correspondentes à proximidade dos eletrodos

apresentarem dimensões menores do que as demais. Este fato pode estar associado ao contato destas regiões com os eletrodos, que são feitos de material condutor térmico. Isto causa perda de calor mais severa que em outras regiões devido à contribuição da perda por condução (além da perda de calor por convecção e radiação), criando uma zona de temperatura mais baixa (QIN et al., 2016; LIU et al., 2018; CAMPOS et al., 2019; R. LAVAGNINI et al., 2020). Além disso, Liu et al. (2018) relataram um gradiente de temperatura ao longo do corpo de prova durante o estado estacionário da sinterização *flash*. As regiões próximas aos eletrodos estavam sob temperaturas mais baixas do que as outras regiões. Os autores sugeriram que isto poderia estar associado à liberação de calor durante as reações de oxidação e redução que ocorrem nas extremidades do contato cátodo-eletrólito-ânodo. Também afirmam que a formação de defeitos nas regiões próximas aos contatos, que geralmente são endotérmicas (consumindo energia das proximidades), pode ser responsável pela temperatura mais baixa (LIU et al., 2018).

Nas análises microscópicas, os corpos de prova sinterizados convencionalmente mostraram semelhanças na distribuição dos grãos nas diferentes regiões analisadas. Os corpos de prova conformados isostaticamente e sinterizados por *flash* mostraram tamanhos médios de grão semelhantes entre os eletrodos superior e inferior, mas tamanhos de grão diferentes entre a superfície radial e a região central. Embora estatisticamente diferente, o tamanho médio do grão na superfície radial é mais próximo das regiões dos eletrodos do que da região central. Isto suporta o fato de que o gradiente térmico gerado ao longo dos corpos de prova, devido a perdas de calor, ocorre mais intensamente nas regiões do eletrodo (onde ocorre a condução) do que na superfície radial. Além disso, ambas as regiões permanecem a uma temperatura mais baixa que o centro.

Os corpos de prova conformados uniaxialmente apresentaram maiores diferenças entre as regiões mais externas em relação à região central. Houve uma semelhança estatística dos tamanhos médios dos grãos entre a superfície radial e o eletrodo superior, com as outras regiões apresentando diferenças significativas. Para prensagem uniaxial a 300 MPa, o mesmo padrão é observado, e a região do eletrodo superior mostrou maior crescimento do grão em relação ao eletrodo inferior.

Apesar de todas as regiões apresentarem diferenças significativas, neste caso, há, novamente, uma tendência de aproximação dos valores da região do eletrodo superior com a região da superfície radial. Este fato pode estar associado ao gradiente

de densidade formado durante a prensagem uniaxial, já que a carga aplicada ocorreu em um único eixo (eixo longitudinal). Isto faz com que o contato partícula/partícula seja favorecido em um lado do punção e próximo às regiões extremas da superfície radial ao longo do cilindro (FRUHSTORFER; ANEZIRIS, 2017). Este fato corrobora a influência dos gradientes de densidade gerados na compactação a verde.

Alguns autores demonstraram que a aplicação de corrente contínua (CC) na sinterização *flash* revelou diferenças significativas nos tamanhos dos grãos próximos às regiões positivas e negativas dos eletrodos (ZHANG; JUNG; LUO, 2015; GAO et al., 2016; CHARALAMBOUS et al., 2018b; LUO, 2018; CAMPOS et al., 2019). Entretanto, o uso da corrente alternada, como empregado neste estudo, apresentou as mesmas diferenças microestruturais. Isto sugere que a contribuição do gradiente de densidade durante a compactação verde é significativa na evolução da microestrutura, além das reações dos eletrodos (QIN et al., 2016; BIESUZ et al., 2018).

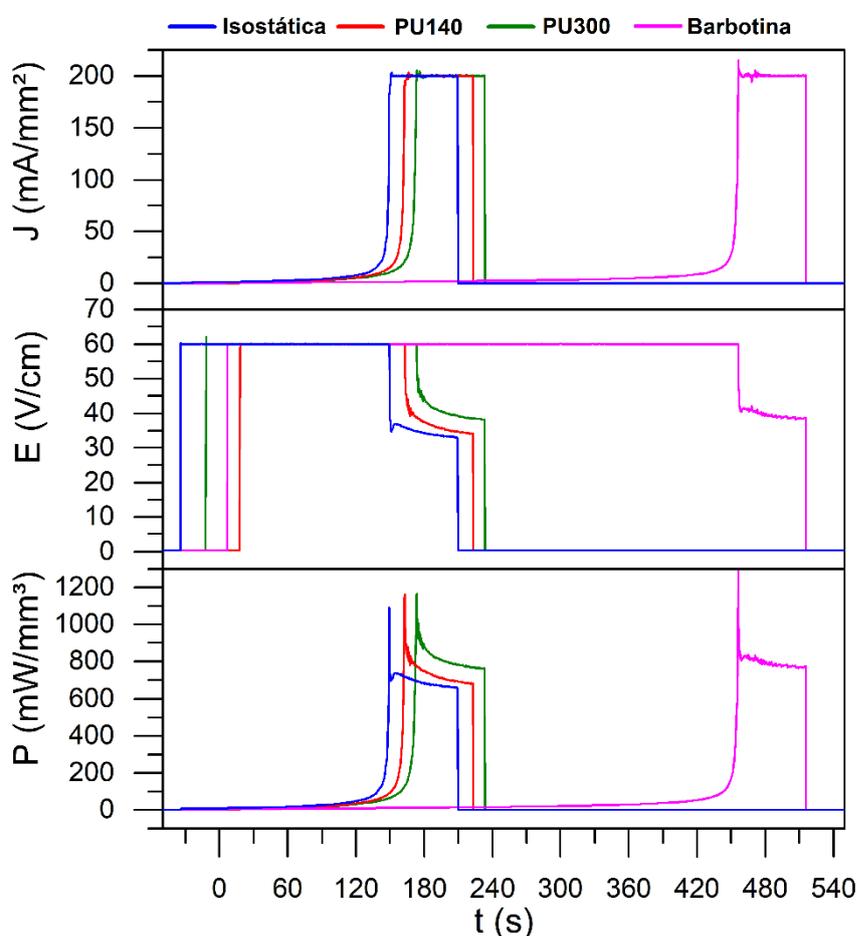
Para o método de colagem de barbotina, todas as regiões apresentaram similaridade estatística, exceto a região central. Quando comparado com outros métodos de conformação, especialmente no que diz respeito à prensagem isostática (devido à melhor dispersão das cargas ao longo do corpo de prova), nota-se uma supressão no crescimento de grãos. No entanto, a densidade final dos corpos de prova conformados por colagem de barbotina foi menor. Embora os métodos de suspensão coloidal apresentem maior controle da dispersão do pó e uma distribuição mais homogênea das partículas ao longo do corpo de prova, a menor carga aplicada no contato entre as partículas pode exigir condições elétricas mais intensas durante a densificação.

A Figura 3.6 mostra o comportamento das curvas de campo elétrico, densidade de corrente elétrica e densidade de potência para os diferentes métodos de conformação. Após a sinterização, o campo elétrico estabilizou em 32,9 V/cm para prensagem isostática, 34 V/cm para PU140, 38,2 V/cm para PU300, e 38,6 V/cm para colagem de barbotina.

Embora os corpos de prova estivessem sujeitos à mesma densidade de corrente elétrica, as diferentes distribuições de densidade ao longo do corpo de prova influenciam a resistividade elétrica do material. Como mencionado anteriormente, estas diferenças são causadas pela natureza do contato entre as partículas no compacto verde. Estes gradientes não influenciaram significativamente a CS.

Entretanto, durante a sinterização *flash*, a densidade da corrente e o aquecimento Joule são fortemente influenciados pela geometria das partículas, assim como a área de contato entre elas (SERRAZINA et al., 2019, 2020). Empacotamentos desiguais podem gerar aquecimento localizado e impactar a consolidação do material, conforme verificado neste estudo.

Figura 3.6 – Curvas de densidade de corrente (J), campo elétrico (E) e densidade de potência (P) da sinterização *flash* para os corpos de prova conformados por prensagem isostática, PU140, PU300, e colagem de barbotina.



Fonte: Elaborado pela autora (2022).

Os resultados apresentados reforçam a influência dos métodos de formação no desenvolvimento microestrutural dos corpos de prova sinterizados por *flash*. Neste contexto, o método de prensagem isostática apresentou os melhores resultados em relação à densificação, aliado a uma melhor homogeneidade microestrutural ao longo do corpo de prova.

3.4 Conclusão

As diferentes técnicas de conformação resultaram em diferenças microestruturais e de densificação. Os métodos de prensagem isostática e de colagem de barbotina mostraram diferenças microestruturais entre a região central e as demais (mais pronunciadas). Entretanto, as regiões próximas aos eletrodos inferior e superior apresentaram semelhanças microestruturais entre si. A prensagem uniaxial, independentemente da carga aplicada, apresentou diferença entre as regiões próximas aos eletrodos inferior e superior, apesar do uso do CA. Isto reforça a influência da distribuição da carga aplicada ao longo do corpo de prova a verde no desenvolvimento microestrutural durante a sinterização *flash*. A prensagem isostática proporcionou maior controle na homogeneidade microestrutural entre todos os métodos utilizados. Os resultados indicam que a distribuição da densidade a verde gerada na fase de conformação deve ser considerada um fator decisivo na avaliação dos corpos de prova submetidos à sinterização por *flash*. A escolha do método de conformação influencia em diferenças significativas no tempo de incubação, na densidade relativa e na heterogeneidade microestrutural.

* Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: STORION, Ana G.; FERREIRA, Julieta A.; MAESTRELLI, Sylma C.; PALLONE, Eliria M. J. A. Influence of the forming method on flash sintering of ZnO ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 965-972, jan. 2021.

Capítulo 4 Influência do isolamento térmico na homogeneidade microestrutural e temperatura de *onset*

4.1 Introdução

Desde que foi relatado (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010), o processo de Sinterização *Flash* tem sido amplamente investigado em diferentes materiais (MUCCILLO; MUCCILLO, 2014; JESUS et al, 2016; RAFTERY et al., 2017; REN et al., 2018; CAMPOS et al., 2019; GRIMLEY; PRETTE; DICKEY, 2019; SCHWARZBACH et al., 2019; CAO; MÜCKE; GUILLON, 2020; YOON et al., 2020). Apesar das várias vantagens já apresentadas, um dos maiores desafios para a aplicação da *sinterização flash* em escala industrial é a heterogeneidade microestrutural que o material consolidado apresenta (BIESUZ; SGLAVO, 2019; STORION et al, 2021), sendo que o fenômeno é majoritariamente relatado para corpo de provas com alta relação área/volume específica (por exemplo, corpo de provas cilíndricas) (STEIL et al., 2013; MUCCILLO; CARVALHO; MUCCILLO, 2018; KUMAR et al., 2018; CAMPOS et al., 2019, 2020; LAVAGNINI; CAMPOS; PALLONE, 2021). Para evitar esta heterogeneidade indesejada, foram propostas mudanças na configuração de sinterização *flash*, tais como *Two-Step Flash Sintering* (TSFS) (NIE et al., 2017; LAVAGNINI; CAMPOS; PALLONE, 2021), *Current-Ramp Flash Sintering* (CRFS) (CHARALAMBOUS et al, 2018; KUMAR et al., 2018; R. LAVAGNINI et al., 2020), e Sinterização *Flash* com isolamento térmico (*TIFS*) (DONG; CHEN, 2016; BIESUZ et al., 2019; WANG et al., 2019).

Como a técnica de sinterização *flash* é relativamente recente, uma investigação microestrutural minuciosa dos materiais submetidos à *TIFS* ainda carece de experimentos. Biesuz et al. (2019) e Wang et al. (2019) relataram melhores resultados no que diz respeito à homogeneidade e densificação microestrutural usando esta técnica. Jones et al. (2021) sumariza algumas alternativas para o controle microestrutural visando aumentar as possibilidades de aplicação industrial da sinterização *flash*. Dentre as possibilidades, a utilização de corrente em modo alternado e aplicação de isolamento térmico do corpo de prova constituem-se como principais focos de aprofundamento de pesquisa. O material de isolamento térmico disposto ao redor do corpo de prova diminui os gradientes térmicos que ocorrem devido à perda de calor, principalmente pela radiação na superfície do material

(PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018). Desta forma, todo o corpo de prova tende a permanecer a uma temperatura mais alta, o que melhora sua densificação. Entretanto, até o momento do desenvolvimento deste estudo, o TIFS foi realizado apenas para corpos de provas no formato de “osso de cachorro”, que são conhecidos pela ausência de heterogeneidade microestrutural devido a sua baixa relação área específica/volume (BIESUZ et al., 2019; WANG et al., 2019).

O estudo da dinâmica de sinterização do *flash* em geometrias com uma relação área específica/volume mais alta (por exemplo, configurações cilíndricas) pode contribuir para superar os desafios de escalonar esta técnica para as indústrias cerâmicas. Assim, o estudo do TIFS em forma cilíndrica torna-se essencial para investigar se esta técnica é adequada para evitar a heterogeneidade da microestrutura, uma vez que se esperam maiores gradientes térmicos nesta geometria em comparação com os em formato de “osso de cachorro”. Assim, esta pesquisa, concentrando-se no preenchimento desta lacuna, teve como objetivo avaliar a evolução microestrutural dos corpos de provas cilíndricos de ZnO submetidos à TIFS. Também foi investigada a influência do isolamento térmico nos aspectos mais comumente estudados de sinterização de *flash*, tais como temperatura de início do evento, densidade de potência e comportamento da condutividade elétrica, temperatura final do corpo de prova e densificação. Para apoiar algumas das discussões propostas, foi desenvolvido um modelo para estimativa da temperatura do corpo de prova na TIFS, podendo ser aplicado também à sinterização *flash* dinâmica convencional.

4.2 Material e Métodos

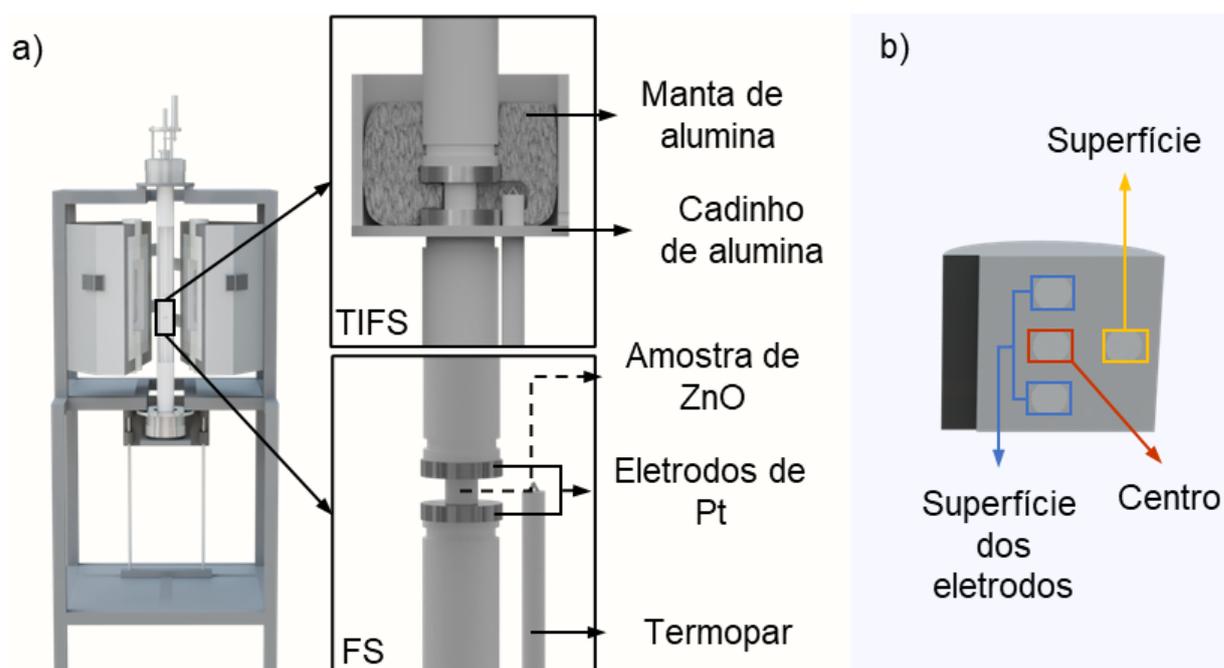
Corpos de provas cilíndricos com 5 mm de altura e 6 mm de diâmetro foram preparados utilizando o material ZS, conforme o método apresentado na seção 2.2, e conformado de acordo com os resultados obtidos com o capítulo 3.4.

Os experimentos de *sinterização flash* e TIFS foram realizados no forno tubular adaptado (apresentado na Figura 2.2). Os limites utilizados para os experimentos de sinterização *flash* de densidade de corrente (J), campo elétrico (E) e frequência foram baseados nas condições resultantes da parametrização realizada no capítulo inicial, conforme 2.3.1, sendo: 100 e 200 mA.mm⁻² (base RMS), 60 – 480 V/cm (base RMS) em modo de corrente alternada (CA) e 1000 Hz (forma de onda sinusoidal),

respectivamente. Como não foram utilizadas pastas condutivas, foi aplicada uma pressão mecânica de 300 kPa para manter o contato entre os eletrodos e o corpo de prova. A fonte de alimentação foi mantida ligada após atingir o limite de densidade da corrente (estado estável de sinterização *flash*) por 60 s. Os experimentos *TIFS* foram realizados utilizando os mesmos parâmetros elétricos de sinterização *flash*, diferindo pelo sistema de isolamento adaptado com base no trabalho de Biesuz et al. (2019).

A Figura 4.1 representa as diferenças entre as configurações de sinterização *flash* e *TIFS*. Neste último, os eletrodos e o corpo de prova cilíndrico são inseridos em um cadinho de alumina com furos em suas extremidades para o contato dos fios de platina e a inserção do termopar. Após estabelecer contato entre os corpos de provas e os eletrodos, o cadinho foi preenchido com uma manta de alumina para isolamento, de modo que o corpo de prova permaneceu rodeado pela manta isolante térmica para reduzir a dissipação de calor para o ambiente. Para ambos os experimentos (*TIFS* e sinterização *flash*), um termopar foi colocado a uma distância de 8 mm do corpo de prova. Na *TIFS*, o conjunto “corpo de prova + termopar” também foi cercado pela manta de alumina, sem nenhum meio de isolamento entre o termopar e a corpo de prova.

Figura 4.1 – Configuração experimental do (a) forno tubular adaptado para condições *FS* e *TIFS*, e (b) regiões para análise microestrutural.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A densidade aparente do corpo de prova foi determinada através da Equação 2.2. A análise termogravimétrica (TGA 4000; PerkinElmer) foi realizada sob atmosfera de ar sintético com um fluxo de 20 mL.min⁻¹, e uma taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹ (a mesma taxa de aquecimento usada nos experimentos de sinterização do *flash*).

Microscopia eletrônica de varredura (SEM; Philips, FEG XL30) foi utilizada para a caracterização microestrutural das superfícies de fratura dos corpos de provas. A distribuição do tamanho de grãos foi medida analisando quatro regiões diferentes de acordo com a Figura 4.1(b): perto dos eletrodos superior e inferior, no núcleo, e da superfície radial. A homogeneidade microestrutural foi avaliada pelo teste de Tukey com um nível de significância de 5%, assumindo similaridade entre as médias do tamanho do grão.

Como o isolamento térmico foi utilizado para evitar a perda térmica por radiação, a temperatura estimada atingida pelo corpo de prova não pôde ser calculada pelo modelo de Radiação de Corpo Negro (BBR) (RAJ, 2012). Portanto, foi proposto um modelo para estimar a temperatura alcançada pelo corpo de prova no estágio III da sinterização *flash*, considerando a perda térmica promovida pelos mecanismos de condução e convecção.

Considerando a potência consumida pelo forno e o fornecimento de energia durante os experimentos, o consumo de energia dos processos sinterização *flash* e *TIFS* pode ser comparado. Os cálculos para o consumo total de energia dos processos sinterização *flash* e *TIFS* foram feitos de acordo com as equações 4.1 e 4.2:

$$E_{total} = E_{forno} + E_{fonte\ de\ alimentação} \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$E_{total} = P_{forno} \cdot t_{total} + P_{fonte\ de\ alimentação} \cdot t_{estágio\ III} \quad (\text{Equação 4.2})$$

onde E significa energia em W.min, P significa energia em W, t significa tempo em min.

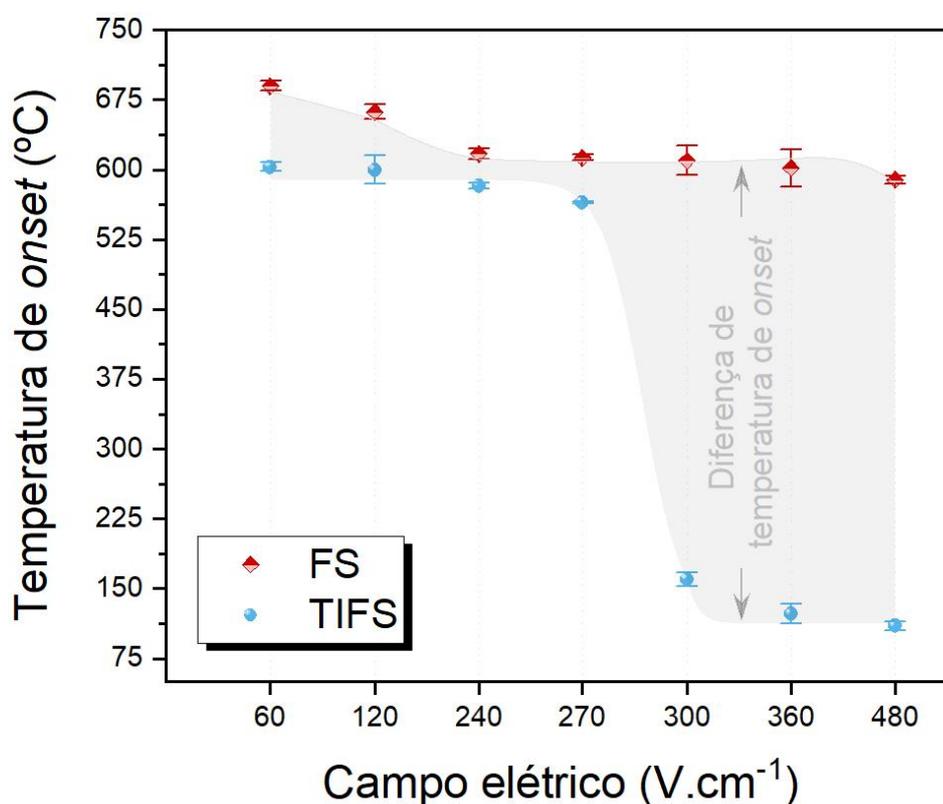
O tempo para o processo completo para o cálculo da energia consumida pelo forno foi considerado desde o início da rampa de aquecimento até o desligamento do forno após o término do estágio III de sinterização *flash*. O tempo para a energia consumida pelo fornecimento de energia foi considerado apenas durante o estágio III

da sinterização *flash*, já que a energia consumida nos estágios I e II pode ser desprezada.

4.3 Resultados e discussão

A Figura 4.2 apresenta os resultados da temperatura de *onset* (relacionada ao forno) para cada condição estudada para experimentos de sinterização *flash* e *TIFS* e ilustra a comparação entre esses resultados. A Tabela 4.1 descreve os valores para cada condição. Para limites inferiores do campo elétrico, o *TIFS* leva a uma diferença de temperatura de *onset* menos expressiva, embora significativa. Entretanto, conforme o campo elétrico é aumentado e um certo limite é atingido, a temperatura de início de *TIFS* diminuiu drasticamente quando comparada com os experimentos de sinterização *flash*. Além disso, a temperatura de início do *flash* tende a diminuir à medida que o campo elétrico aumenta, embora este comportamento seja mais ténue para sinterização *flash* do que para *TIFS*.

Figura 4.2 – Representação gráfica da temperatura de início do *flash* de sinterização *flash* e *TIFS* para cada condição estudada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 4.1 – Valores de temperatura de início *flash* para sinterização *flash* e *TIFS* e a diferença de temperatura entre eles (ΔT) para cada condição estudada.

E (V/cm)	J (mA.mm ⁻²)	Temperatura de onset (°C)		ΔT (°C)
		<i>FS</i>	<i>TIFS</i>	
60	200	690 ± 5	603 ± 5	88
120	200	662 ± 8	600 ± 15	62
240	200	617 ± 6	586 ± 3	34
270	100	613 ± 3	565 ± 1	48
300	100	610 ± 16	160 ± 7	450
360	100	602 ± 20	123 ± 11	479
480	100	589 ± 4	110 ± 5	479

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

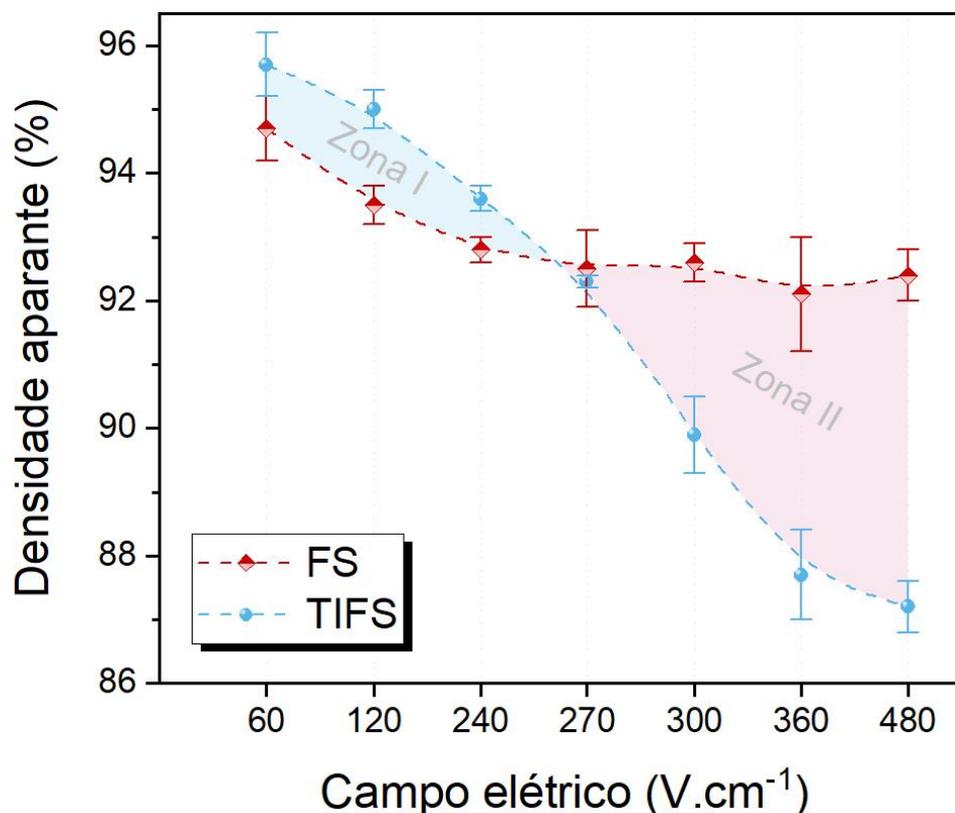
A Figura 4.3 mostra as densidades finais obtidas para cada condição estudada com sinterização *flash* e *TIFS* (os valores são expressos na Tabela 4.2). Duas zonas distintas podem ser observadas: a zona I, onde o procedimento *TIFS* melhorou a densificação, e a zona II, onde o *TIFS* apresenta menos densificação quando comparado com a mesma condição de sinterização *flash*. Para verificar se a temperatura atingida por cada condição é responsável pelas diferenças de densidade final, a temperatura no estágio III foi calculada de acordo com o modelo proposto, como segue.

Tabela 4.2 – Temperatura média do estágio III calculada para *FS* e *TIFS* e densidades finais para cada condição estudada.

E (V/cm)	J (mA.mm ⁻²)	Temperatura calculada (°C)		Densidade final (%DT)	
		<i>FS</i>	<i>TIFS</i>	<i>FS</i>	<i>TIFS</i>
60	200	1428 ± 15	1423 ± 7	94.7 ± 0.5	95.7 ± 0.5
120	200	1425 ± 2	1421 ± 13	93.5 ± 0.3	95.0 ± 0.3
240	200	1293 ± 16	1289 ± 24	92.8 ± 0.1	93.6 ± 0.1
270	100	1289 ± 11	1277 ± 15	92.5 ± 0.3	92.3 ± 0.1
300	100	1120 ± 15	1104 ± 8	92.6 ± 0.6	89.9 ± 0.6
360	100	1118 ± 9	1008 ± 16	92.1 ± 0.9	87.7 ± 0.7
480	100	1101 ± 14	1003 ± 4	92.4 ± 0.4	87.2 ± 0.4

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 4.3 – Comparação gráfica entre a densidade final obtida por *FS* e *TIFS* para cada condição estudada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para a estimativa da distribuição da temperatura, em parceria com pesquisadores do Forschungszentrum Jülich foi utilizado um modelo de transferência de calor em estado estacionário com geração interna de calor (Equação 4.3).

$$\frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \left(\kappa r \frac{dT}{dr} \right) + \dot{q} = 0 \quad (\text{Equação 4.3})$$

Na equação (4.3) T é a temperatura, r é a coordenada radial, κ é a condutividade térmica e \dot{q} representa a dissipação volumétrica de energia pelo aquecimento Joule.

Mesmo sabendo que os materiais cerâmicos não são isotrópicos devido a algumas características como contornos de grãos, heterogeneidade de empacotamento, poros, etc., por uma questão de simplicidade, a condutividade térmica foi assumida como sendo isotrópica. Portanto, a equação é solucionável pela integração e a solução geral é apresentada na equação 4.4.

$$T(r) = -\frac{\dot{q}}{4\kappa}r^2 + C_1 \ln(r) + C_2 \quad \text{Equação 4.4}$$

Em que C_1 e C_2 são constantes de integração, dependentes das condições de contorno.

No meio do corpo de prova, foi utilizada a condição de limite de simetria, equação 4.5.

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad \text{(Equação 4.5)}$$

O que por vez leva a $C_1 = 0$.

A fim de determinar o valor de C_2 , para este caso, foi utilizada a seguinte condição de contorno relativa à convecção do forno, equação 4.6.

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_0} = -\frac{h}{A_s}(T - T_0) \quad \text{(Equação 4.6)}$$

Em (6.4), h é o coeficiente efetivo de transferência por convecção, A_s a área superficial do cilindro, r_0 o raio completo do corpo de prova, e T_0 a temperatura do forno. A substituição dos valores na equação leva à equação 4.7.

$$C_2 = T_0 + \frac{\dot{q}r_0}{2\kappa} \left(\frac{A_s}{h} + \frac{r_0}{2} \right) \quad \text{(Equação 4.7)}$$

e o perfil de temperatura final obtido é apresentado na equação 4.8.

$$T(r) = T_0 - \frac{\dot{q}}{4\kappa}r^2 + \frac{\dot{q}r_0}{2\kappa} \left(\frac{A_s}{h} + \frac{r_0}{2} \right) \quad \text{(Equação 4.8)}$$

Para a evolução da temperatura dentro da manta de isolamento, foi utilizado um modelo de transferência de calor em estado estacionário com condutividade térmica dependente da temperatura $\kappa(T)$, equação 4.9.

$$\frac{1}{r} \frac{dT}{dr} \left(\kappa(T) r \frac{dT}{dr} \right) = 0 \quad (\text{Equação 4.9})$$

Usando uma função linear para a condutividade térmica, obtém-se as equações 4.10 e 4.11.

$$\kappa(T) = \kappa_s T + \kappa_0 \quad (\text{Equação 4.10})$$

$$\frac{d}{dr} \kappa(T) = \kappa_s \frac{dT}{dr} \quad (\text{Equação 4.11})$$

Uma vez que agora κ depende da temperatura a derivada externa precisa ser computada usando a regra de multiplicação para diferenciação. Substituindo (4.10) e (4.11) em (4.9), obtém-se a equação 4.12.

$$\kappa(T) \frac{d^2 T}{dr^2} + \kappa(T) \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} + \kappa_s \left(\frac{dT}{dr} \right)^2 = 0 \quad (\text{Equação 4.12})$$

A solução geral para esta equação diferencial é apresentada na equação 4.13:

$$T(x) = \frac{\sqrt{\kappa_s C_3 \ln(r) + \kappa_s C_4 + \kappa_0^2} - \kappa_0}{\kappa_s} \quad (\text{Equação 4.13})$$

C_3 e C_4 são constantes de integração.

Para encontrar os valores de C_3 e C_4 , a seguinte condição de contorno foi utilizada conforme equação 4.14.

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_{ins}} = -\frac{h}{A_s} (T - T_0) \quad (\text{Equação 4.14})$$

em relação à convecção na superfície externa da camada de isolamento.

Desconsiderando a resistência térmica na camada de contato, assumiu-se a continuidade da temperatura e do gradiente a fim de preencher as outras condições de continuidade, obtendo-se as equações 4.15 e 4.16.

$$\left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_0, amostra} = \left. \frac{dT}{dr} \right|_{r=r_0, isolante} \quad (\text{Equação 4.15})$$

$$T(r)|_{r=r_0, amostra} = T(r)|_{r=r_0, isolante} \quad (\text{Equação 4.16})$$

Isto leva a um sistema de 3 equações com 3 variáveis a serem determinadas, conforme apresentado nas equações 4.17, 4.18 e 4.19.

$$\frac{C_3}{2r_0\sqrt{\kappa_s C_3 \ln(r_i) + \kappa_s C_4 + \kappa_0^2}} = -\frac{h}{A_s} \left(\frac{\sqrt{\kappa_s C_3 \ln(r_i) + \kappa_s C_4 + \kappa_0^2} - \kappa_0}{\kappa_s} - T_0 \right) \quad (\text{Equação 4.17})$$

$$\frac{C_3}{2r_0\sqrt{\kappa_s C_3 \ln(r_0) + \kappa_s C_4 + \kappa_0^2}} = -\frac{r_0 \dot{q}}{2\kappa} \quad (\text{Equação 4.18})$$

$$\frac{\sqrt{\kappa_s C_3 \ln(r_0) + \kappa_s C_4 + \kappa_0^2} - \kappa_0}{\kappa_s} = C_2 - \frac{r_0^2 \dot{q}}{4\kappa} \quad (\text{Equação 4.19})$$

Resolvendo o sistema, obtém-se as equações 4.20 e 4.21.

$$C_2 = \frac{r_0^2 \dot{q}}{4\kappa} - \frac{\kappa C_3}{r_0^2 \dot{q} \kappa_s} \quad (\text{Equação 4.20})$$

$$C_4 = \frac{\kappa^2 C_3^2}{r_0^4 \dot{q}^2 \kappa_s} - \frac{\kappa_0^2}{\kappa_s} - C_3 \ln(r_0) \quad (\text{Equação 4.21})$$

A expansão necessária para determinar o valor do C_3 é muito grande para ser escrita aqui, mas pode ser feita com software de computação simbólica. Pode-se aproximá-la ignorando os termos de ordem mais alta, obtendo a equação 4.22.

$$C_3 = -\frac{\dot{q}^2 r_0^3 \kappa_s (A_{si} + 2hr_0(\ln(r_i) - \ln(r_0)))}{3h\kappa^4} \quad (\text{Equação 4.22})$$

Uma vez que seu valor é determinado, C_2 e C_4 .

Em seguida, para o perfil de temperatura dentro do corpo de prova, de acordo com a equação 4.23.

$$T(r) = -\frac{\dot{q}}{4\kappa}r^2 + \frac{r_0^2\dot{q}}{4\kappa} + \frac{\dot{q}r_0(A_{si} + 2hr_0(\ln(r_i) - \ln(r_0)))}{3h\kappa^3} \quad (\text{Equação 4.23})$$

Observando a diferença entre os perfis de temperatura, eles possuem a mesma dependência quadrática em r , e a única diferença é o termo constante, dependendo das condições de transferência de calor. Portanto, o perfil só será deslocado por um termo linear. O termo constante pode ser facilmente definido como a temperatura no interior do corpo de prova ($r=0$), de acordo com a equação 4.24 e 4.25.

$$T(0)_u = T_0 + \frac{\dot{q}r_0}{2\kappa} \left(\frac{A_s}{h} + \frac{r_0}{2} \right) \quad (\text{Equação 4.24})$$

$$T(0)_i = \frac{r_0^2\dot{q}}{4\kappa} + \frac{\dot{q}r_0(A_{si} + 2hr_0(\ln(r_i) - \ln(r_0)))}{3h\kappa^3} \quad (\text{Equação 4.25})$$

Onde $T(r)_u$ são as temperaturas sem isolamento e $T(r)_i$ são as temperaturas com isolamento. A diferença de temperatura entre ambas as condições pode ser determinada como a diferença das temperaturas com e sem isolamento de acordo com a equação 4.26.

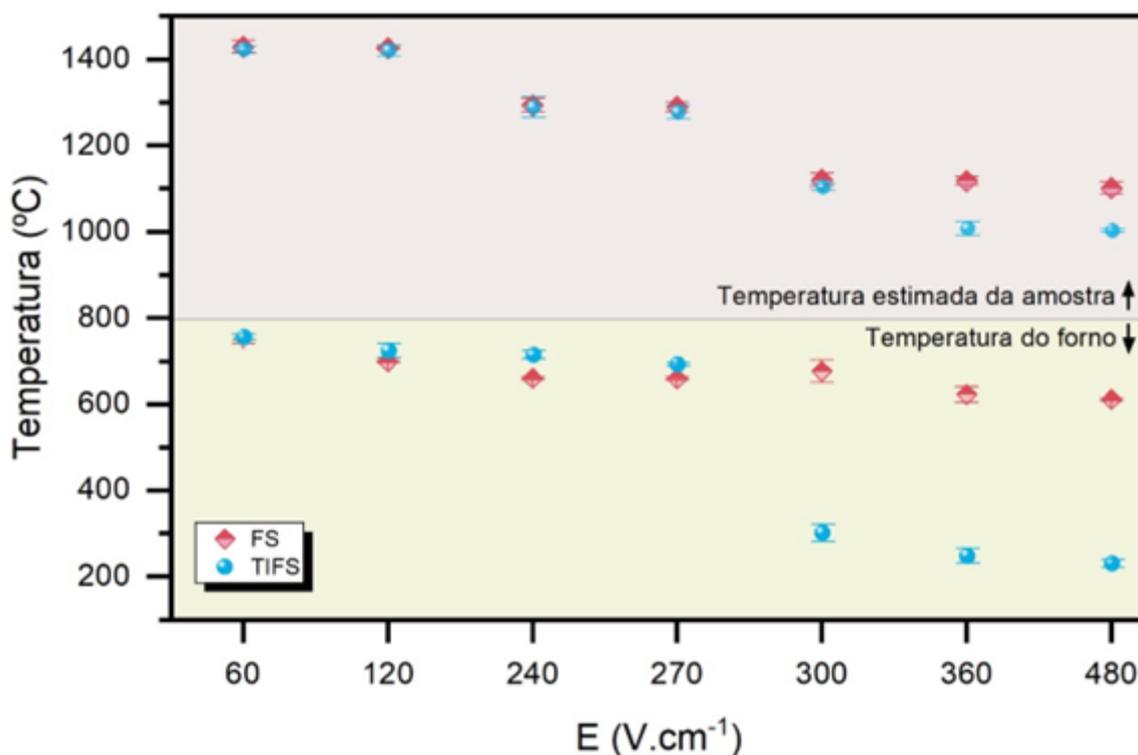
$$\Delta T = \frac{\dot{q}r_0(A_{si} + 2hr_0(\ln(r_i) - \ln(r_0)))}{3h\kappa^3} - T_0 - \frac{\dot{q}r_0 A_s}{2\kappa h} \quad (\text{Equação 4.26})$$

Neste caso, foi assumida uma diferença de temperatura para a mesma dissipação volumétrica de potência.

A Figura 4.4 resume as temperaturas calculadas pelo modelo para os experimentos *FS* e *TIFS* e compara as diferenças entre a temperatura do forno e a temperatura estimada no estágio III. A Tabela 4.2 apresenta os valores de temperatura calculados e as densidades finais para cada condição estudada. Observa-se que para campos elétricos mais baixos, tanto a temperatura do forno quanto as temperaturas estimadas praticamente não diferem entre o *FS* e o *TIFS*. Para campos elétricos mais altos, embora grandes diferenças na temperatura do forno tenham sido associadas a pequenas diferenças na temperatura estimada. Isto representa a capacidade do isolamento térmico para compensar e otimizar a perda de calor. Portanto, mesmo com temperaturas de forno mais baixas, o isolamento permite que a corpo de prova alcance temperaturas similares às da sinterização *flash* sem isolamento (com temperaturas de

início mais altas). Além disso, como a temperatura final alcançada é menor para campos elétricos mais altos quando se utiliza *TIFS*, isso resulta em uma densidade final ligeiramente menor quando comparada a sinterização *flash*.

Figura 4.4 – Temperatura no estágio III para forno e estimada do corpo de prova para *FS* e *TIFS*.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

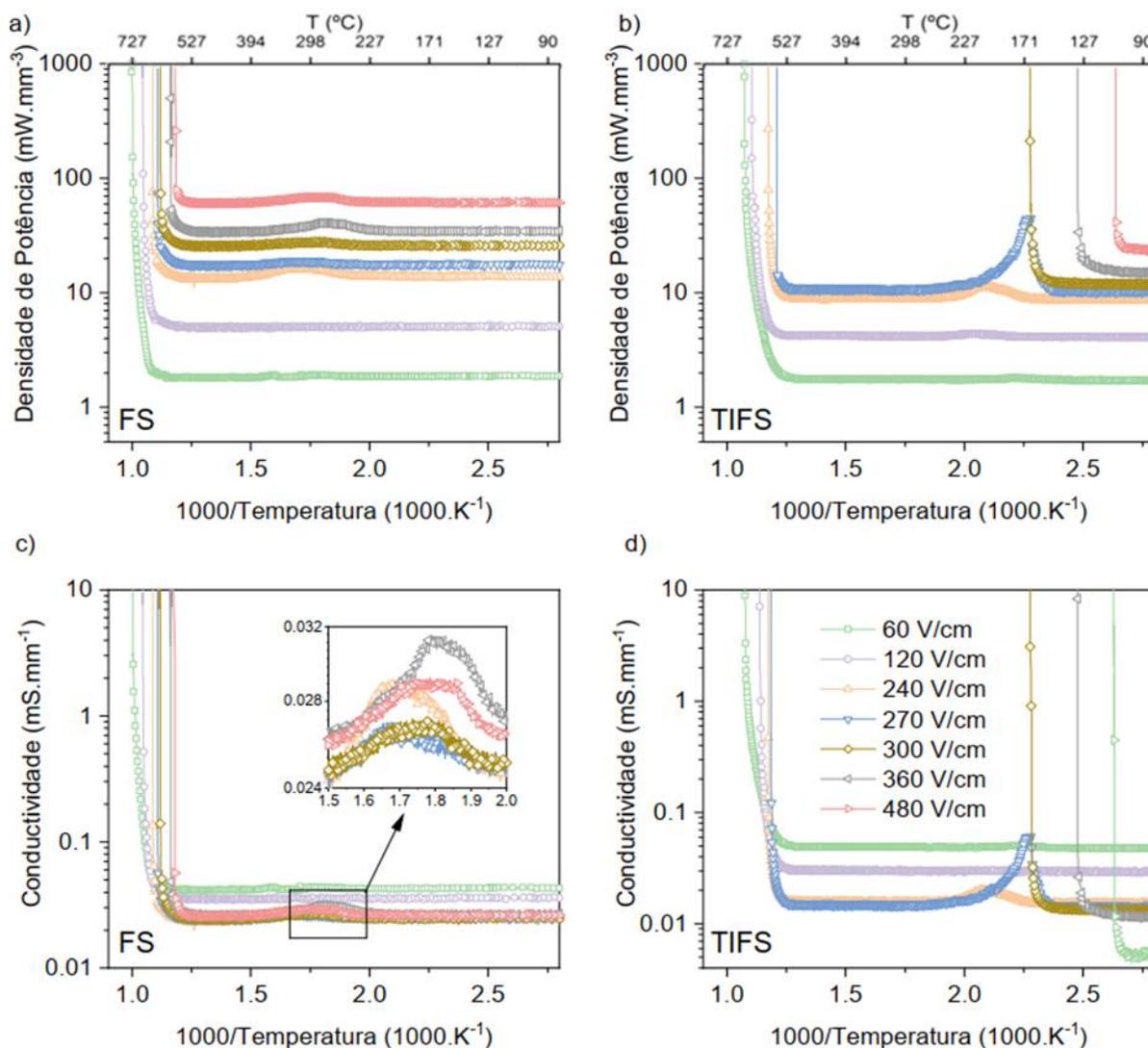
O início do evento *flash* ocorre quando uma combinação crítica de temperatura e campo elétrico é atingida, acionando a chama fuga térmica. Neste ciclo, há um aumento contínuo da temperatura do corpo de prova e condutividade elétrica, devido ao aquecimento Joule. Este ciclo continua até que a corrente atinja o limite pré-estabelecido e a fonte de alimentação passe para o controle de corrente (TODD et al., 2015).

De acordo com Campos et al. (2020), a temperatura do corpo de prova no início do evento de *flash* é determinada por um balanço energético entre a potência dissipada e a perda de calor para o ambiente, seja por condução, convecção e/ou radiação. Como a contribuição da convecção é reduzida devido ao isolamento térmico fornecido pela manta de alumina, a perda de calor devida a este mecanismo torna-se insignificante. Além disso, nos experimentos *TIFS*, a diferença de temperatura entre a

corpo de prova e a manta de alumina (usada para isolamento) torna-se menos significativa, contribuindo também para a minimização da perda de calor por radiação. Este fato justifica a diminuição da temperatura de T_{onset} , já que a potência dissipada se torna mais intensamente absorvida pelo corpo de prova quando a perda de calor se torna minimizada. Entretanto, a redução esperada na temperatura de T_{onset} causada por diferentes condições de transferência de calor deve deslocar as temperaturas de início de forma uniforme, como visto de 60 para 270 V/cm.

Para investigar a razão da existência das diferentes zonas mostradas na Figura 4.3, que têm uma mudança abrupta no início do *flash* em valores superiores a 270 V/cm, o gráfico de *Arrhenius* de densidade de energia elétrica e condutividade elétrica (Figura 4.5) foi investigado com mais detalhes. Essas curvas apresentam comportamentos distintos em relação a sinterização *flash* e *TIFS*. Para campos elétricos inferiores, tais como 60 V/cm e 120 V/cm, as curvas apresentaram o comportamento típico observado nos corpos de provas de sinterização *flash*. Para estes mesmos limites de campo elétrico, as curvas de condutividade elétrica são mantidas nos mesmos níveis. Entretanto, para campos elétricos mais altos aplicados aos corpos de prova, as curvas começam a se comportar de forma distinta. Para a sinterização *flash*, na faixa de temperatura entre aproximadamente 230 a 350 °C, há um aumento na condutividade elétrica, o que leva a um aumento na densidade da energia elétrica dissipada. No entanto, este aumento não foi suficientemente alto para promover o evento *flash*. Como a temperatura continua a subir, de 550°C em diante, ocorre o segundo aumento na condutividade elétrica, o que imediatamente desencadeia o evento de *flash*.

Figura 4.5 – Gráfico de Arrhenius da densidade e condutividade elétrica para FS e TIFS para cada condição estudada.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

No caso do *TIFS*, o uso de campos elétricos mais altos proporciona um fenômeno semelhante, mas com maior intensidade. Na faixa aproximada de temperatura de 170 a 250 °C, há um aumento na condutividade elétrica que pode causar apenas um pico de energia (ombro) ou pode acionar o evento *flash* (dependendo dos limites do campo elétrico). A antecipação do evento *flash* acontece para campos elétricos acima de 270 V/cm. A partir deste ponto, o aumento não-linear da condutividade elétrica favorece a fuga térmica, e o evento de *flash* ocorre. Pode-se observar que o *TIFS* proporcionou uma diminuição de pelo menos 480 °C na temperatura de início do *flash* para a condição de campo elétrico mais alta.

De acordo com a literatura, para o ZnO, em temperaturas de até 300°C, ocorre a perda de água quimicamente adsorvida (PERELSHTEIN et al., 2015; MAYEDWA et al., 2017). Muitas aplicações do ZnO, tais como fotocatalise heterogênea, produção de hidrogênio e sensores de gás (KAEWMARAYA et al., 2012; KENMOE; ULRICH BIEDERMANN, 2017) derivam da forte interação de sua superfície com a água ambiente, que tem uma influência significativa na estabilidade da superfície e nas propriedades eletrônicas de um semicondutor (YE et al., 2013; RAWAL et al., 2019). Entretanto, o papel da água na densificação durante a sinterização ainda não é completamente claro (GONZALEZ-JULIAN et al., 2018; BIESUZ et al., 2020; KERMANI et al., 2020; LAVAGNINI et al., 2021). Varela et al. (1990) sugeriram primeiramente que a água interage quimicamente com a superfície ZnO e se dissocia em H⁺ e OH⁻. Esta interação leva à formação de defeitos superficiais e aumenta a difusão superficial.

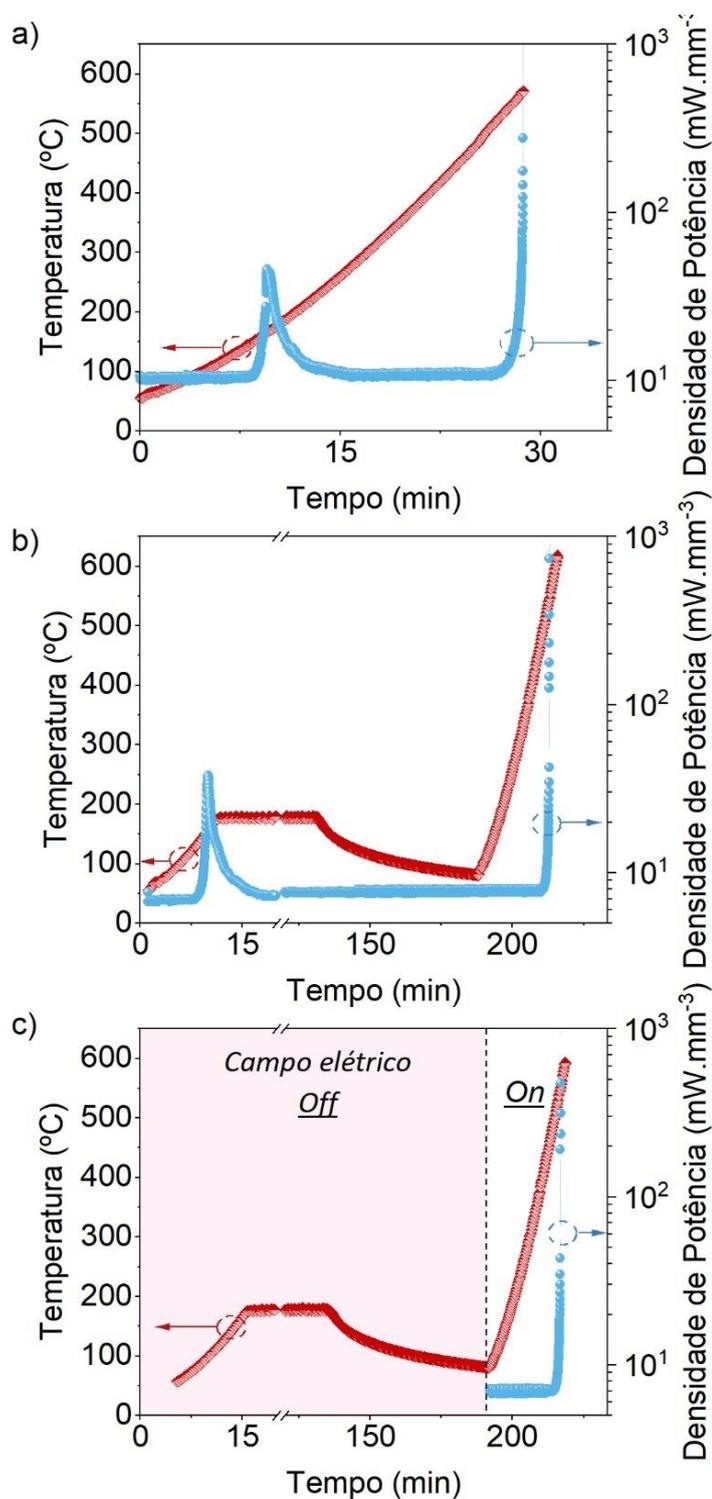
Alguns autores utilizaram os aspectos positivos da interação entre soluções aquosas com diferentes materiais para auxiliar seus processos de densificação (GUO et al., 2016a, 2016b; FUNAHASHI et al., 2017). Funahashi et al. (2017) aplicaram primeiramente o processo de sinterização a frio ao ZnO utilizando solução de ácido acético e prensa uniaxial, alterando a temperatura de sinterização de valores abaixo de 300 °C. Dargatz et al. (2016) (DARGATZ et al., 2016^a) sinterizaram pós secos e úmidos de ZnO por sinterização FAST/SPS e afirmaram que há uma dependência de taxa de aquecimento para que o conteúdo de água seja alto o suficiente para afetar o comportamento de sinterização (DARGATZ et al., 2016a, 2016b). Nie et al. (2018) relataram a sinterização *flash* assistida por água, na qual o vapor de água absorvido pode desencadear a sinterização *flash* em corpos de provas cilíndricos de ZnO, aumentando sua condutividade elétrica. Os autores também afirmaram que os efeitos da água podem persistir até aproximadamente 350°C. Kermani et al. (2020) também demonstraram os benefícios de combinar água, pressão externa e campo elétrico em um processo chamado *Flash Cold Sintering* para otimizar a densificação do ZnO com a ausência de aquecimento externo.

Apesar disso, o “ombro” nos gráficos de densidade de potência e condutividade elétrica do ZnO antes da temperatura “normal” da sinterização *flash* não foi relatado na literatura até o momento. Para investigar se as possíveis razões para esta presença poderiam estar relacionadas à água adsorvida, foram realizados experimentos adicionais. A Figura 4.6 demonstra experimentos de sinterização *flash* com diferentes

etapas de aquecimento, onde na Figura 4.6 (a) a temperatura sobe em uma rampa de aquecimento constante, com o campo elétrico aplicado desde o início do aquecimento. A curva de densidade de potência mostra a aparência de um pico em torno de 170 °C, que não desencadeou o evento de *flash*, também de acordo com os gráficos da Figura 4.5. A Figura 4.6 (b) demonstra as mesmas condições de campo elétrico, mas diferindo para um estágio isotérmico a 300 °C durante 2 h, seguido de resfriamento a 80°C e subsequente taxa de aquecimento constante até o evento de *flash*. Observa-se que o mesmo pico aparece no primeiro estágio de aquecimento, idêntico ao apresentado na Figura 4.6 (a). Entretanto, nenhum pico apareceu no resfriamento nem no segundo estágio de aquecimento. A Figura 4.6 (c) difere da Figura 4.6 (b) somente pelo momento da aplicação do campo elétrico. Neste último, o campo elétrico foi aplicado somente no segundo estágio de aquecimento. Observa-se que nenhum pico de densidade de potência apareceu nesta condição.

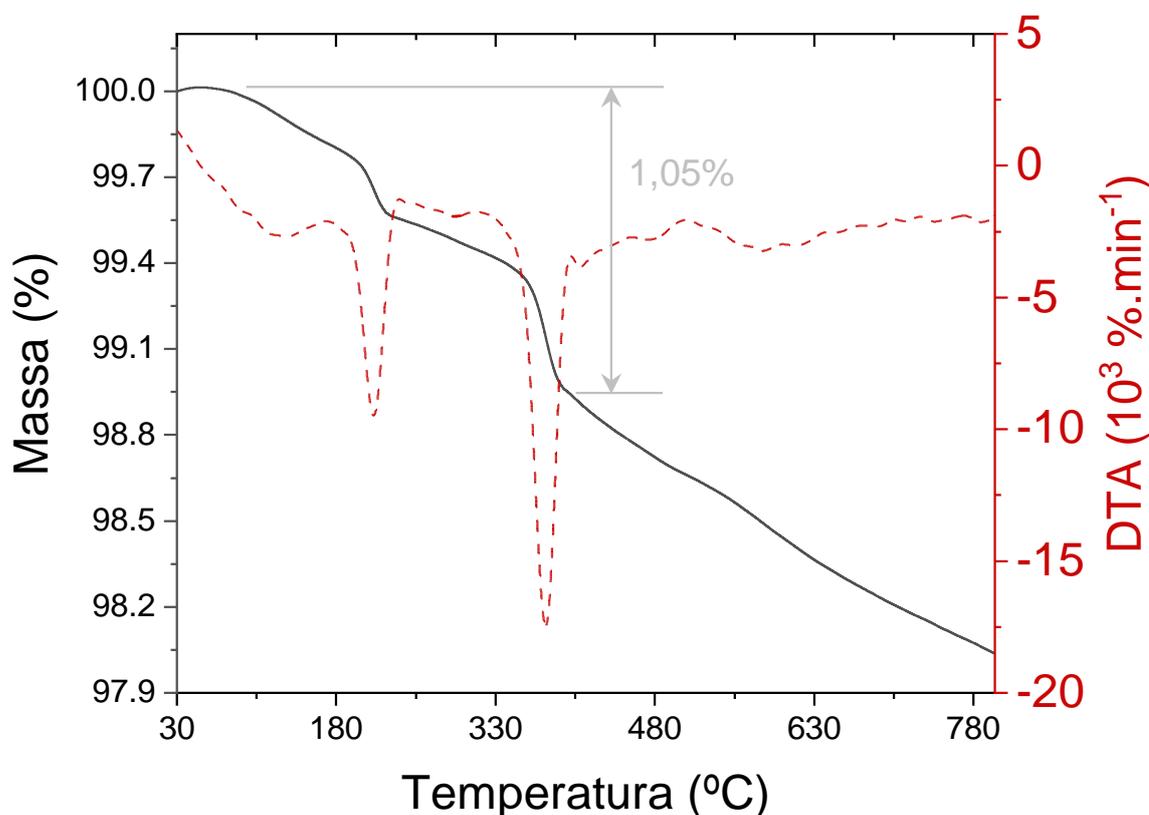
Estas configurações excluem o fato de que este ombro está relacionado ao efeito de campo sobre o material a um fenômeno específico que acontece a esta temperatura, já que sob duas fases de aquecimento o pico só apareceu na primeira. A análise térmica (Figura 4.7) mostra duas perdas de massa, a primeira em torno de 200 °C e a segunda em torno de 350 °C. A curva TG continuou a cair até a temperatura final. Este processo pode ser explicado pela dessorção da água como um processo gradual para ZnO, uma vez que os íons dissociados (H^+ e OH^-) podem ficar presos em contatos de poros, formações de pescoço e limites de grãos (SCHWARZ et al., 2012; DARGATZ et al., 2016a). Como o corpo de prova já estava livre de orgânicos, todas as perdas de massa foram atribuídas respectivamente à água fisicamente adsorvida e à perda de OH^- . A partir da TGA, a perda total de água após a segunda queda é de cerca de 1,05%.

Figura 4.6 – Curvas de rampa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}$) e densidade de potência ($\text{mW}\cdot\text{mm}^{-3}$) dos experimentos *TIFS* sob $E = 270 \text{ V/cm}$ e $J = 200 \text{ mA}\cdot\text{mm}^{-2}$ para (a) rampa de aquecimento constante com o campo elétrico aplicado desde o início; (b) dois estágios de rampa de aquecimento intercalados por um platô isotérmico com o campo elétrico aplicado desde o primeiro estágio de aquecimento; (c) dois estágios de rampa de aquecimento intercalados por um platô isotérmico com o campo elétrico aplicado desde o segundo estágio de aquecimento.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 4.7 – Análise termogravimétrica/diferencial (TG/DTA) do corpo de prova de ZnO fraturado e calcinado.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Kermani et al. (2020) foram capazes de acionar a sinterização com *flash* em ZnO à temperatura ambiente usando 60 V/cm e 23% em peso de água sob uma carga mecânica de 20 MPa. Para a sinterização a frio do ZnO a 126° C, usando ácido acético como solução aquosa (20 % em peso) sem o uso de campos elétricos, pressões mais altas (387 MPa) e tempo de sinterização mais longo (1 h) foram necessários para alcançar uma densificação quase total (FUNAHASHI et al., 2017). Schwarz et al. (2012) usaram altas taxas de aquecimento ($100 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) ao aplicar a sinterização FAST/SPS juntamente com condições úmidas para densificar o ZnO em 400 °C. Para isso, foi aplicada uma pressão de 50 MPa e o pó foi armazenado em um ambiente com 85 % de umidade.

Dargatz et al. (2016a) afirmaram que quantidades de água tão baixas quanto 0,1% são suficientes para influenciar o comportamento de sinterização do ZnO,

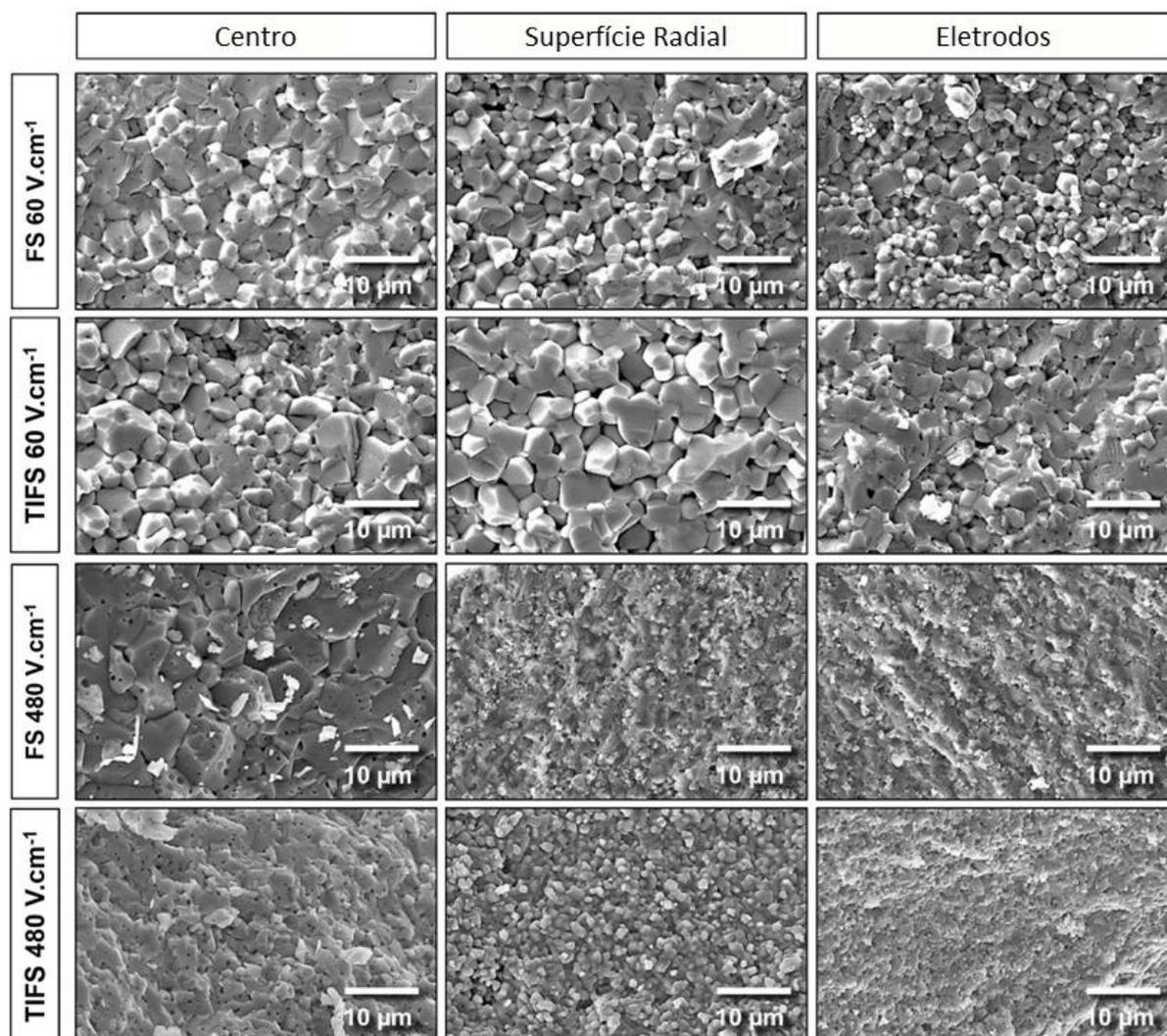
embora os autores tenham constatado que 1,6% era a umidade ideal para a densificação otimizada sob sinterização FAST/SPS com uma carga mecânica de 50 MPa. Gonzalez-Julian et al. (2018) (GONZALEZ-JULIAN et al., 2018), utilizando a mesma condição relatada em (DARGATZ et al., 2016a), aumentaram a pressão aplicada para 150 MPa e foram capazes de reduzir a temperatura de sinterização para 250 °C. Os autores afirmaram que apenas pequenas quantidades de água são necessárias para influenciar a sinterização do ZnO, uma vez que todas as contribuições vêm das moléculas adsorvidas. Alguns dos efeitos da água adsorvida são a dissociação em H^+ e OH^- que se difundirá na estrutura cristalina e levará à formação de defeitos nos contornos dos grãos e/ou interfaces de partículas e ao aumento das taxas de difusão e transporte de massa (DARGATZ et al., 2016^a, 2016^b; GONZALEZ-JULIAN et al., 2018).

Portanto, o “ombro” apresentado na Figura 4.5 poderia estar relacionado com a presença de água adsorvida. Quando sinterizada via *TIFS*, a barreira física promovida pela manta de isolamento atua prendendo o vapor de água e também aumentando a absorção da potência dissipada (isolando termicamente o material e reduzindo a perda de calor). Estes fatos podem levar a um aumento da condutividade elétrica e promover um aumento da temperatura a um ponto que, a partir de um valor crítico do campo elétrico, pode desencadear o evento de *flash*. Na configuração experimental, foram atingidos níveis de densificação comparáveis aos apresentados na literatura com valores mais baixos de carga mecânica e umidade, que foram de 300 kPa e 1,05 %, respectivamente. Embora a influência da água na sinterização *flash* já tenha sido relatada anteriormente (GONZALEZ-JULIAN et al., 2018; NIE et al., 2018; BIESUZ et al., 2020; KERMANI et al., 2020; LAVAGNINI et al., 2021), seus efeitos foram intensificados pelo isolamento térmico sem a necessidade de utilizar um aparelho experimental projetado para este princípio. Além disso, o processo pode ser aplicado a diferentes geometrias já que não há necessidade de usar um molde para aplicar pressão externa (a pressão aplicada foi apenas para manter o contato elétrico). O uso da manta térmica, além de ser fácil de operar, pode também otimizar o tempo e o consumo de energia da sinterização.

Para avaliar o efeito do isolamento térmico na microestrutura, a Figura 4.8 apresenta as micrografias obtidas por MEV para três regiões apresentadas na Figura 4.1 (b), sinterizadas usando $E = 60$ e 480 V/cm e $J = 200$ mA.mm⁻². A Tabela 4.3 apresenta os tamanhos médios de grãos para cada região analisada. Para os corpos

de provas sinterizados pela técnica *TIFS*, há uma tendência para que o tamanho do grão seja maior quando comparado com as mesmas condições usando a técnica sinterização *flash*. Este fato é devido ao isolamento térmico, onde a perda de calor é reduzida, especialmente pela radiação. Portanto, os corpos de provas de *TIFS* permanecem sob altas temperaturas por um período mais longo, levando ao crescimento do grão. Além disso, um campo elétrico mais alto levou a grãos menores, exceto para a região do centro para a sinterização *flash* a 480 V/cm. Isto acontece devido à menor temperatura final alcançada por este corpo de prova, de acordo com o modelo proposto (Figura 4.4).

Figura 4.8 – Imagens obtidas por MEV de três regiões diferentes: perto dos eletrodos, núcleo e superfície radial dos corpos de provas *FS* e *TIFS* usando $E=60$ e 480 V/cm e $J=200$ mA.mm⁻².



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Tabela 4.3 – Tamanho médio do grão (μm) de três regiões diferentes: perto dos eletrodos, núcleo e superfície radial dos corpos de prova *FS* e *TIFS* usando $E=60$ e 480 V/cm e $J=200$ mA.mm⁻².

	Centro	Superfície radial	Eletrodos
<i>FS60</i>	3,10±0,80	2,17±0,46	1,32±0,33
<i>TIFS60</i>	3,75±0,67	3,59±0,65	1,69±0,53
<i>FS480</i>	4,59±0,98	1,10±0,21	0,74±0,18
<i>TIFS480</i>	1,75±0,38	1,09±0,22	0,95±0,18

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

O gráfico de *Tukey Mean Difference* foi realizado para analisar melhor a heterogeneidade/homogeneidade da microestrutura em função das diferentes condições estudadas. Os nomes na Figura 4.9 são apresentados de acordo com o seguinte: a região analisada, o método de sinterização e o campo elétrico utilizado; por exemplo, a região da superfície radial do corpo de prova sinterizada pelo *TIFS* com 60 V/cm foi nomeada como RS-*TIFS60*. O gráfico *Tukey Mean Difference* dá uma ideia do grau de heterogeneidade/homogeneidade dos corpos de prova. Quanto mais distante de $x = 0$, mais heterogêneo o corpo de prova é quando comparado com os outros.

Para as condições de sinterização *flash*, todas as regiões eram estatisticamente diferentes, enquanto para a *TIFS* a homogeneidade microestrutural era mais pronunciada. As corpo de provas com *flash* sinterizado abaixo de 480 V/cm mostraram a microestrutura mais heterogênea, com o tamanho do grão no núcleo atingindo cerca de cinco vezes o tamanho do grão das outras regiões. Enquanto isso, para o *TIFS* na mesma condição do campo elétrico, esta diferença é reduzida. Esta condição mostrou a menor heterogeneidade da microestrutura, na qual a superfície radial e as regiões dos eletrodos não apresentaram diferenças estatísticas e o núcleo e a superfície radial e as regiões do núcleo e dos eletrodos apresentaram diferenças minimizadas.

O gráfico de *Tukey* (Figura 4.9) foi realizado para analisar melhor a heterogeneidade/homogeneidade da microestrutura em função das diferentes condições estudadas. As nomenclaturas utilizadas são apresentadas de acordo com o seguinte: a região analisada, o método de sinterização e o campo elétrico utilizado, conforme apresentado na Tabela 4.4. O gráfico *Tukey Mean Difference* dá uma ideia

do grau de heterogeneidade/homogeneidade dos corpos de provas. Quanto mais distante de $x = 0$, maior heterogeneidade do corpo de prova, quando comparado aos demais.

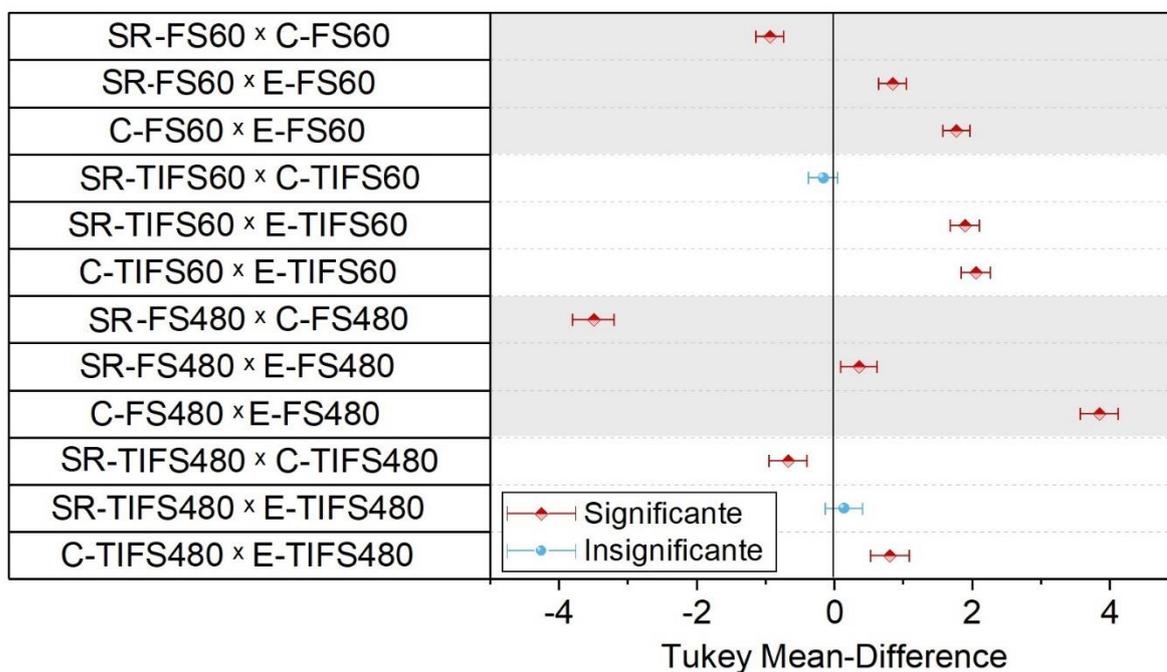
Tabela 4.4 – Nomenclatura utilizada para as condições avaliadas no teste de Tukey.

Região analisada	Método de sinterização	Campo elétrico	Nomenclatura
Eletrodo	FS	60	E-FS60
		480	E-FS480
	TIFS	60	E-TIFS60
		480	E-TIFS480
Centro	FS	60	C-FS60
		480	C-FS480
	TIFS	60	C-TIFS60
		480	C-TIFS480
Superfície radial	FS	60	SR-FS60
		480	SR-FS480
	TIFS	60	SR-TIFS60
		480	SR-TIFS480

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para as condições de sinterização *flash*, todas as regiões foram consideradas estatisticamente diferentes, enquanto para a *TIFS* a homogeneidade microestrutural foi mais pronunciada. Os corpos de provas sinterizados abaixo de 480 V/cm apresentaram uma microestrutura mais heterogênea, com o tamanho do grão no núcleo atingindo cerca de cinco vezes o tamanho do grão das outras regiões. Enquanto isso, para o *TIFS* na mesma condição do campo elétrico, esta diferença é reduzida. Esta condição mostrou a menor heterogeneidade da microestrutura, na qual a superfície radial e as regiões dos eletrodos não apresentaram diferenças estatísticas e o núcleo e a superfície radial e as regiões do núcleo e dos eletrodos apresentaram diferenças minimizadas.

Figura 4.9 – Teste de Tukey da diferença entre médias de tamanho de grão com 5% de nível de significância para três regiões diferentes: próximo aos eletrodos (E), centro ©, e superfície radial (SR) do FS, e corpo de provas TIFS usando E=60 e 480 V/cm e J=200 mA.mm⁻².



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

A alta heterogeneidade microestrutural apresentada nos corpos de provas, usando sinterização *flash* abaixo de 480 V/cm pode ser explicada pela formação de *hotspots* que podem ocorrer sob condições elétricas mais elevadas. No entanto, o isolamento térmico permite uma melhor homogeneidade microestrutural na direção radial do corpo de prova. Entretanto, a contribuição de perda de calor do mecanismo de condução devido ao eletrodo ainda é significativa. Dessa forma, a região próxima aos eletrodos apresenta os menores tamanhos de grãos para todas as condições estudadas.

As diferenças de temperatura entre o núcleo do corpo de prova e o forno se tornam mais intensas sob campos elétricos mais altos, o que pode levar à tensão térmica e à densificação heterogênea, levando à falha do corpo de prova. Como estas diferenças foram atenuadas utilizando isolamento térmico, a técnica TIFS apresenta-se como uma rota em potencial de contornar tais problemas comumente relatados pela comunidade científica usando sinterização *flash*. A existência do “ombro” nas curvas de condutividade do TIFS para ZnO pode proporcionar uma via de antecipação do evento de *flash* para temperaturas mais baixas nos limites intermediários do campo

elétrico. Wang et al. (2019) foram capazes de executar a sinterização *flash* de ZnO a temperaturas abaixo de 100°C, entretanto, usando um campo elétrico mais alto de 2800 V/cm. Além disso, os autores utilizaram um corpo de prova em forma de “osso de cachorro” e foram capazes de atingir 92% da densidade final, relatando também uma microestrutura com crescimento exacerbado de grãos. Este fato pode ser explicado por uma combinação de campo elétrico e densidade de corrente que formam um ponto crítico que, abaixo deste, ocorre a zona segura da sinterização *flash*, e acima, ocorre a zona de falha (TROMBIN; RAJ, 2014).

Para campos elétricos altos ($\sim 10^3$ V/cm), formações de pontos críticos podem ser induzidas levando ao superaquecimento local e possivelmente fusão do material, formando uma heterogeneidade microestrutural. De acordo com Campos et al. (2020), *hotspots* ocorrem principalmente em corpos de prova cilíndricos, devido a sua maior relação área/volume, levando a maiores gradientes de densidade dentro do corpo de prova (PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; WANG; CHEN, 2017; CAMPOS et al., 2020). Embora a densificação proporcionada pelo *TIFS* tenha sido inferior à sinterização *flash* para valores de campo elétrico mais elevados (300, 360, 480 V/cm), poderia ser melhorada aumentando a densidade da corrente ou o tempo do estágio III na sinterização *flash*. Esta densidade inferior pode ser correlacionada com a temperatura mais baixa calculada de estado estacionário pelo modelo proposto.

Para fins de estimativas da economia energética proporcionada, o gasto energético do processo *TIFS* em comparação com a sinterização *flash* foi estimado pela Equação 4.1. A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos ao se comparar os gastos energéticos da sinterização *flash* com e sem isolamento térmico.

Tabela 4.5 – Cálculos energéticos e relação de economia quando comparados os valores gastos durante a *FS* e *TIFS*.

Condição (V/cm)	E total <i>FS</i> (Wmin)	E total <i>TIFS</i> (Wmin)	Relação (<i>TIFS/FS</i>) (%)
60	38888	34423	11
120	34889	34123	2
240	32035	33263	-4
270	31959	32283	-1
300	33177	9654	71
360	29370	7334	75
480	28573	6270	78

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para valores baixos do campo elétrico, uma vez que a temperatura de início do *flash* é quase inalterada, a energia consumida por ambos os processos praticamente não se difere. Para estas condições, a vantagem do *TIFS* se deve a uma melhor homogeneidade microestrutural e a uma maior densificação. Para valores de campo elétrico mais altos, onde o caminho antecipado é favorecido, a economia de energia com o uso do *TIFS* atingiu valores de até 78%. Portanto, além do controle microestrutural, o *TIFS* também pode ser atraente para aplicações industriais devido à considerável redução do consumo de energia na sinterização.

4.4 Conclusão

Neste estudo, foi mostrado que a *TIFS* foi capaz de diminuir a temperatura de início do *flash* de ZnO. Com relação à densidade final dos corpos de provas, os experimentos *TIFS* proporcionaram dois comportamentos diferentes: (1) usando valores baixos de campo elétrico, o *TIFS* melhorou a densificação mesmo reduzindo a temperatura de início de *flash*; (2) usando limites altos de campo elétrico, a redução da temperatura foi alta o suficiente para resultar em menor densificação. Além da redução de temperatura, a *TIFS* forneceu uma microestrutura mais homogênea, reduzindo a diferença de tamanho de grão entre o núcleo e a superfície radial na sinterização *flash* para quase nenhuma diferença com o uso da técnica *TIFS*.

O modelo proposto para calcular a temperatura estimada no estágio III da sinterização *flash* considerou a contribuição dos mecanismos de perda de calor em geral, não apenas a radiação. Ao considerar também que o isolamento térmico fornecido por uma manta isolante (cujo k constante depende da temperatura interna e externa), o modelo foi capaz de fornecer uma melhor visão da temperatura estimada que o corpo de prova atinge. O *TIFS*, além de proporcionar uma diminuição de 450°C na temperatura de início do *flash*, também conseguiu atingir uma temperatura estimada durante o estágio III apenas 100°C inferior à alcançada para a sinterização *flash* sob as mesmas condições, evidenciando a melhor economia de energia com o processo de isolamento (até 78% em comparação com os experimentos da sinterização *flash* sem isolamento).

Também foi mostrado que a presença de água adsorvida no corpo de prova poderia antecipar o evento de *flash* a temperaturas muito mais baixas ao utilizar limites

intermediários do campo elétrico (acima de 270 V/cm). Este efeito é mais expressivo nos experimentos com *TIFS*.

* Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: STORION, Ana G.; LAVAGNINI, Isabela R.; CAMPOS, João V.; SILVA, João G.P.; MAESTRELLI, Sylma C.; PALLONE, Eliria M.J.A. Effect of thermal insulation on microstructural homogeneity and onset temperature of flash sintered materials. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 41, n. 15, p. 7807-7815, 2021.

Capítulo 5 Sinterização *flash* usada em materiais porosos

5.1 Introdução

Gaur e Sglavo (2014) relatam que a porosidade em um material durante a sinterização *flash* pode ser controlada através da limitação dos parâmetros elétricos, como campo e corrente, para que sejam evitadas elevadas densificações. Prado *et al* (2017) reportaram, pela primeira vez, a obtenção de materiais vítreos porosos através da sinterização *flash*. Ao restringir a corrente máxima aplicada (2 mA/mm²), o processo de densificação é inibido e porosidade residual é obtida no produto final. No entanto, os autores reportam também a obtenção de uma microestrutura de elevada heterogeneidade e ainda relataram que a porosidade está também relacionada às reações ocorrentes nos eletrodos, de modo que a região catódica se apresentou de maior porosidade.

Até o presente momento, no entanto, não é reportada na literatura a aplicação da técnica de sinterização *flash* para obtenção de materiais de elevada porosidade. Devido à alta mobilidade de elétrons, ampla gama de absorção de radiação, forte luminescência à temperatura ambiente, o ZnO é amplamente utilizado como fotocatalisador (ARUL; SENTHILNATHAN, 2019). Para atingir uma elevada atividade catalítica, um semicondutor precisa apresentar uma série de fatores, como elevada área superficial com disponibilidade de sítios ativos acessíveis pela radiação, estrutura porosa para sorção e dessorção dos componentes envolvidos nas reações (KIM; HAN; KWAK, 2007), bem como tamanhos de grão e grau de cristalinidade controlados (BADOVINAC *et al.*, 2020).

A fotocatalise heterogênea é um processo oxidativo avançado na qual um semicondutor é ativado por radiação para que transições eletrônicas ocorram entre a banda de valência e a banda de condução (CHEN *et al.*, 2019). Este processo de transição eletrônica começa quando os materiais semicondutores recebem fótons de energia maior ou igual à sua banda de energia (E_g) ($h\nu \geq E_g$) (CHEN *et al.*, 2019). Isto resulta na geração de locais de oxidação e redução, os chamados pares elétron-buraco, que então se dissociam e migram para a superfície do fotocatalisador (HOQUE; GUZMAN, 2018). Este processo fornece as características catalíticas em muitas reações envolvendo as espécies adsorvidas na superfície.

Os principais desafios a serem superados para que a fotocatalise heterogênea se torne economicamente viável é conseguir a supressão da recombinação dos pares fotogerados e permitir um maior uso da luz visível. Isto poderia reduzir os custos de energia usados para fornecer radiação específica (como a radiação UV, no caso do ZnO) (FUJISHIMA; HONDA, 1972).

O processo de fotocatalise é ativado na superfície do catalisador e está diretamente ligado à disponibilidade de elétrons livres e a acessibilidade da radiação a uma grande disponibilidade de área superficial. A necessidade de obtenção de corpos sólidos para aplicação em reatores de catálise faz com que cada vez mais se busquem materiais de elevada disponibilidade de sítios ativos e alta mobilidade de elétrons aliado a uma adequada resistência mecânica. A obtenção de um sólido através da CS requer a utilização de temperatura elevada por um longo período de tempo. No entanto, este processo pode levar ao crescimento de grãos e diminuir a disponibilidade de elétrons livres, acarretando na perda de atividade fotocatalítica com o aumento da temperatura (AIMABLE et al., 2017).

Cai *et al.* (2021) avaliaram a viabilidade da aplicação da sinterização *flash* para sintetizar $\text{La}_5\text{Ti}_2\text{AgS}_5\text{O}_7$ visando aplicações fotocatalíticas para conversão de H_2 através do processo de *water splitting*. Os autores relatam que a obtenção do material por vias convencionais favorece a formação de morfologias em haste, que dificultam o processo de migração dos elétrons foto-excitados para os sítios ativos na superfície do material. A aplicação da sinterização *flash* possibilitou alcançar uma atividade fotocatalítica melhorada quando comparada com o método convencional no estado sólido. Kayaalp *et al.* (2019) também relataram que a exposição do material $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ a campos elétricos permitiu melhorar a reatividade na superfície de materiais cerâmicos. Os autores avaliaram que a aplicação da técnica de sinterização *flash* aumentou a concentração de vacâncias de oxigênio e favoreceu a segregação de Sr para a superfície do material que, juntamente com a obtenção de grãos em escala reduzida, possibilitaram uma maior mobilidade dos transportadores de carga e consequente atividade catalítica.

Desta maneira, o presente estudo objetivou avaliar a aplicação da sinterização *flash* em corpos cerâmicos porosos e posteriormente avaliação do desempenho do material obtido quando submetido à sinterização *flash* aplicado como fotocatalisador e comparar os resultados com o material sinterizado convencionalmente. Buscou-se assim associar as vantagens econômicas (tempo e temperatura) da sinterização *flash*

com a reconhecida supressão do crescimento de grãos e melhora da reatividade da superfície e promoção de defeitos para avaliar possíveis alterações na atividade fotocatalítica do ZnO.

5.2 *Material e Métodos*

Foram utilizados como matéria-prima o material ZS para material semicondutor e Rodamina-B (Rh-B – Synth®) como modelo de material orgânico para a simulação dos testes de degradação fotocatalítica.

Os corpos de prova porosos foram conformados no formato cilíndrico através do método da réplica. O preparo da barbotina para impregnação na esponja polimérica foi baseado em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (SILVA et al., 2018; SILVA; PALLONE; LOBO, 2019).

Foi preparada uma suspensão cerâmica em moinho de bolas com a adição de agentes químicos com funções de: defloculação – poliacrilato de amônio; plastificante – glicerina; ligante – polietilenoglicol e poliálcool vinílico; ácido oleico – lubrificante; agente espessante e adesivo – carboximetil celulose; agente dispersante – água destilada. Os materiais foram testados em várias composições, adicionados em um frasco em proporção de 5:1 com relação à proporção de bola:material e levados ao moinho por 24 horas. Várias adaptações foram necessárias e o melhor resultado foi o atingido com a formulação detalhada na Tabela 5.1.

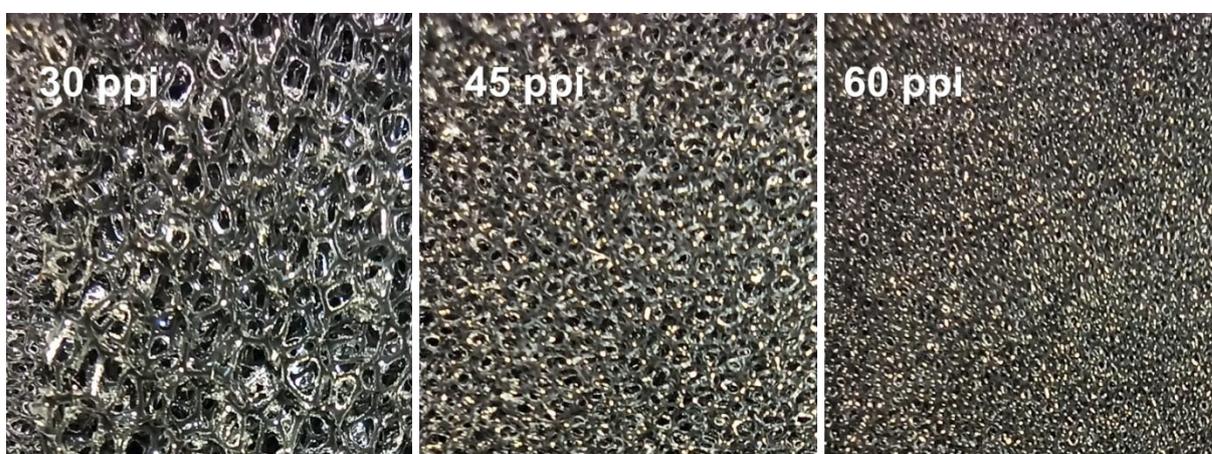
Tabela 5.1 – Percentual mássico da composição utilizada para a formulação da barbotina.

Material	Porcentagem mássica (%)
ZnO	67,50%
Disperlan	3,79%
glicerina	1,63%
polietileno glicol	1,08%
ácido oleico	0,38%
solução CMC (1% m/m)	1,25%
solução PVA (10% m/m)	16,25%
Água	8,13%
Total	100%

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para a impregnação, foram utilizadas espumas com densidade de poros de 30, 45 e 60 ppi, de acordo com a Figura 5.1. As espumas foram cortadas em formato cilíndrico de dimensões 1 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura. Os corpos de provas foram imersos na barbotina preparada e passadas por uma calandra de abertura de 35% em relação à altura do material. Esse procedimento foi realizado três vezes. Após impregnação, foi realizada a calcinação a 650 °C/ 120 min a uma taxa de aquecimento de 1 °C/min para remoção dos orgânicos sem comprometimento da estrutura.

Figura 5.1 – Espumas de poliuretano utilizadas para impregnação.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

As sinterizações convencional e *flash* foram realizadas em forno tubular adaptado já utilizado anteriormente para o desenvolvimento do presente trabalho. A CS se deu entre 900 e 1200 °C a uma taxa de 20 °C/min por 2h. A sinterização *flash* foi realizada com aplicação do campo elétrico na faixa de 50 a 100 V/cm (*devido à menor formação de hotspots*) e densidade de corrente na faixa de 10 a 50 mA/mm² (para que não ocorra elevada densificação). Foram realizados experimentos de sinterização *flash* dinâmico e também com controle de rampa de corrente durante o aquecimento.

Os corpos de prova foram avaliados pela densidade e porosidade aparente conforme Equação 2.2 e os valores encontrados foram descritos em termos da densidade teórica. Os corpos de prova foram secos a 150 °C por 2 h em estufa (Odontobras – EL1.3) e a massa seca foi medida com auxílio de uma balança analítica. Após a secagem, os corpos de prova foram submersos em água destilada durante 24 h, e após este período, foram medidas a massa seca e massa úmida. O

cálculo para a densidade aparente relativa (DA) foi realizado de acordo com a Equação 2.2 e para porosidade aparente (PA) de acordo com a Equação 5.1.

$$PA (\%) = \frac{[(m_u - m_s) / (m_u - m_i)] * \rho_{\text{água}}}{D_T} * 100, \quad \text{Equação 5.1}$$

em que PA é a porosidade aparente relativa em %DT; m_s é a massa seca em g; m_u é a massa úmida em g; m_i é a massa imersa em g; $\rho_{\text{água}}$ é a massa específica da água à temperatura ambiente em g/cm³ (valor usado de 1 g/cm³); e DT é a densidade teórica do ZnO, em g/cm³.

A atividade fotocatalítica foi avaliada por espectrometria de absorção no UV-Vis utilizando o corante rodamina B Rh-B – Synth®) como modelo de material orgânico para a simulação dos testes de degradação sob incidência de luz UV-C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Alfenas, campus Poços de Caldas. Foi utilizado um reator fotoquímico composto de quatro lâmpadas Philips Ultravioleta G15T8 de 15 W, banho ultratermostático Solab SL152/18 para controle da temperatura a 10°C para que se evitem degradações térmicas e fotólise direta e uma placa de agitação magnética. Nos ensaios fotocatalíticos, o corpo de prova sinterizado foi suspenso com o auxílio de uma rede de proteção em um béquer contendo 50 mL de solução do corante RhB, previamente preparada a uma concentração de 5 mg.L⁻¹. O setup foi deixado em repouso por 24 horas, sem incidência de luz, para permitir uma melhor difusão das moléculas do corante sobre a superfície do material poroso.

Após o período de repouso, o material ficou sob agitação por 15 minutos para a definição do ponto inicial do ensaio. Após o ponto inicial, o ensaio se deu por 120 minutos sob incidência da luz UV-C e alíquotas de 3 mL da solução foram coletadas em intervalor de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos. A solução foi analisada no espectrofotômetro Agilent Technologies Cary 60 UV-Vis, empregando-se uma cubeta de vidro. A varredura foi efetuada nos comprimentos de onda de 400 a 800 nm, e coletado a absorbância espectral no comprimento de onda de maior absorção (554 nm).

5.3 Resultados e discussão

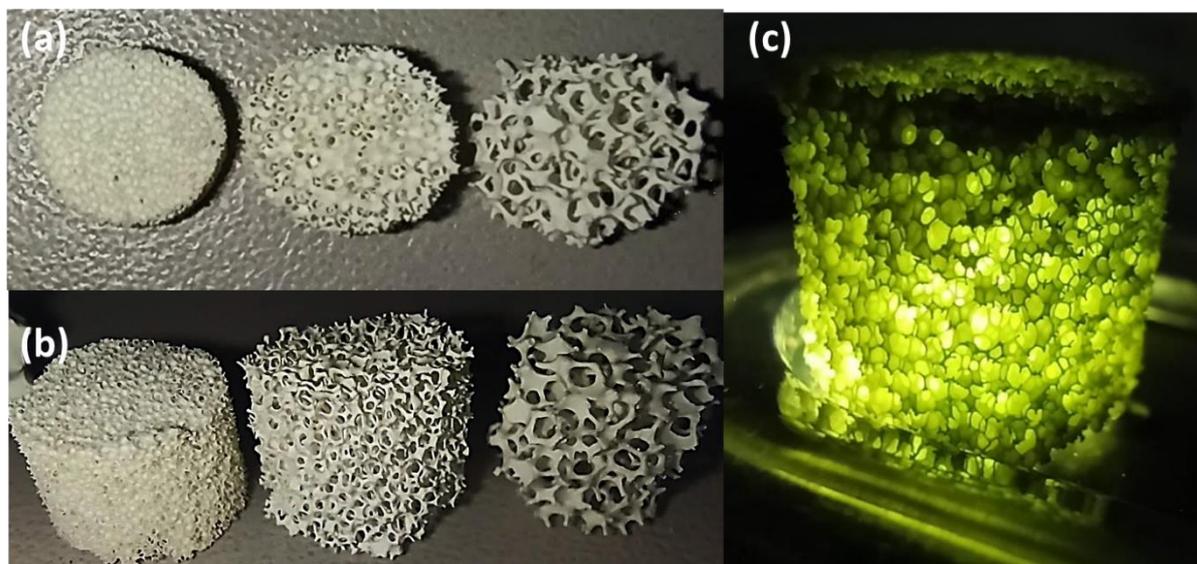
A Tabela 5.2 apresenta os resultados de porosidade aparente das diferentes condições dos corpos de prova porosos usando CS. Percebe-se que as espumas com as menores densidades de poros proporcionaram corpos de prova com maior porosidade aparente, o que justifica pela menor quantidade de material orgânico para servir como base de impregnação da barbotina. Para um mesmo ppi, o aumento da temperatura de sinterização ocasionou a diminuição da porosidade aparente, o que se justifica pelo fechamento de poros com o aumento da temperatura. A Figura 5.2 apresenta imagens dos corpos de provas porosos obtidos após a calcinação para as diferentes densidades de espumas avaliadas, juntamente com um corpo de prova após a sinterização, demonstrando a passagem de luz pelo corpo poroso. Os corpos sinterizados apresentaram resistência mecânica suficiente para manuseio ainda com a elevada porosidade alcançada. Percebe-se que após a sinterização a passagem de luz se deu de forma completa por toda extensão do corpo de prova, evidenciando uma impregnação bem distribuída e preservação dos poros.

Tabela 5.2 – Resultados de porosidade aparente obtidos com a CS para os corpos de prova impregnados.

Nomenclatura	Espuma (ppi)	Temperatura de Sinterização (°C)	Porosidade Aparente (%)
30P1100T	30	1100	88,6 ± 3,7 %
30P1200T	30	1200	88,2 ± 5,4 %
45P1100T	45	1100	87,2 ± 1,7 %
45P1200T	45	1200	85,4 ± 0,9 %
60P900T	60	900	87,8 ± 0,3 %
60P1000T	60	1000	86,4 ± 0,4 %
60P1100T	60	1100	81,1 ± 0,7 %
60P1200T	60	1200	77,4 ± 0,4 %

Fonte: Elaborada pela autora (2022).

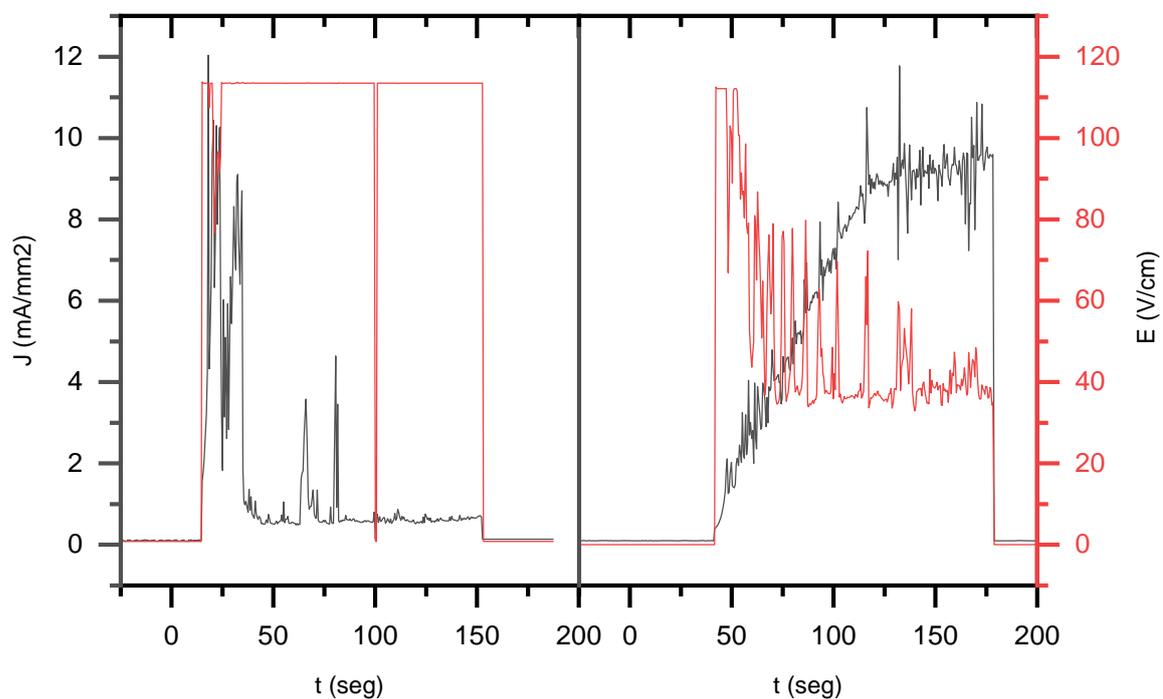
Figura 5.2 – Corpo de prova calcinada (a) visão superior, (b) visão lateral e (c) corpo de prova 60 ppi sinterizada convencionalmente a 1200 °C, com transmissão de luz por todo o corpo de prova.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

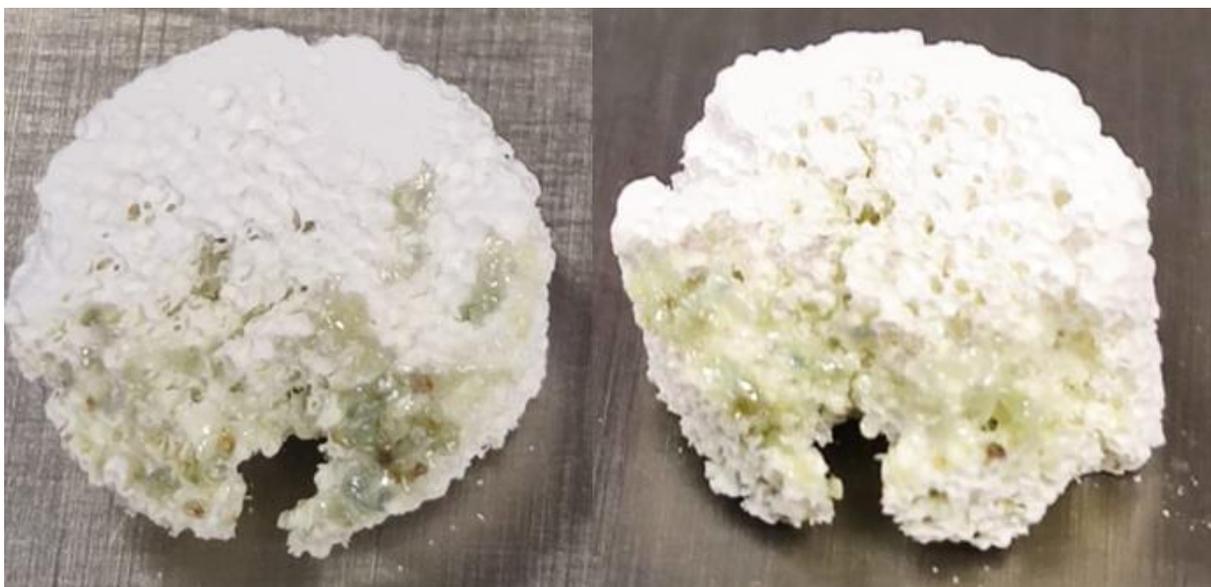
Para o estudo usando a sinterização *flash*, todas as condições foram testadas, mas os materiais apresentaram dificuldade de sinterização, uma vez que a passagem de corrente elétrica devido à menor superfície de contato entre as partículas levou à uma exacerbada formação de caminhos preferenciais de passagem da corrente elétrica. Para as nomenclaturas utilizadas nas futuras discussões, o número anterior à letra P indica o valor de ppi da espuma utilizada na réplica, e o número anterior à letra T indica a temperatura de sinterização utilizada, quando sinterizadas convencionalmente. As espumas de densidade 60 ppi foram as que suportaram o processo da sinterização *flash*, enquanto as demais colapsaram durante a passagem da corrente elétrica. A Figura 5.3 apresenta o exemplo de uma curva de sinterização *flash*, de densidade de corrente elétrica em mA.mm² e campo elétrico em V/cm, evidenciando a diferenciação de um experimento sem controle de corrente com um experimento com controle na rampa de densidade de corrente, evidenciando a elevada formação de *hotspots* durante o momento *flash* dos materiais porosos. Percebe-se que na curva à direita houve maior estabilidade na formação de uma rampa de aquecimento para controlar a formação de *hotspots*. No entanto, mesmo ao utilizar uma rampa de controle de corrente, verificou-se a necessidade de avaliar a velocidade de aquecimento para que a formação de *hotspots* seja evitada. A Figura 5.4 evidencia alguns corpos de prova porosos após o processo de sinterização *flash*.

Figura 5.3 – Curvas de campo elétrico e densidade de corrente para os corpos de prova porosos submetidos à sinterização *flash*.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Figura 5.4 – Corpos de prova porosos após sinterização *flash* com aparente formação de *hotspots*.



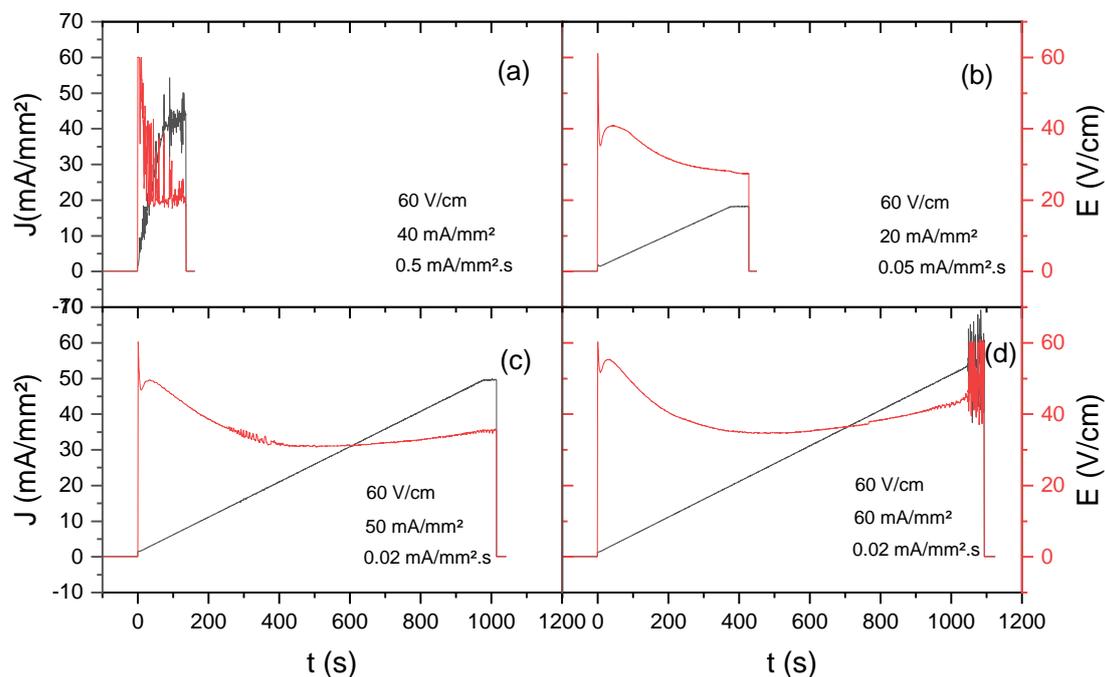
Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Para que o corpo de prova suportasse o processo de sinterização *flash*, além de modificações na barbotina utilizada para impregnação, foram realizados testes variando-se a rampa de corrente. A fim de se evitar a formação excessiva de *hot spots*,

os testes foram realizados em isotermas de 800 °C. A Figura 5.5 apresenta a evolução das curvas de sinterização *flash*, evidenciando a capacidade de evitar a formação excessiva de caminhos preferenciais de passagem de corrente elétrica. Percebe-se que ao utilizar uma taxa de subida de corrente elétrica de 0,5 mA/mm².s (Figura 5.5 (a)), o controle da rampa não ocorre de maneira satisfatória, levando ao colapso da corpo de prova. Ao utilizar uma taxa de 0,05 mA/mm².s (Figura 5.5 (b)), o aumento da corrente se dá de maneira controlada. No entanto, ao utilizar um limite máximo de 20 mA/mm² como corrente máxima, a corpo de prova não apresentou densificação e consequente ganho de resistência mecânica adequados. Ao utilizar até 50 mA/mm² como limite máximo (Figura 5.5 (c)), foi possível atingir o controle de corrente, proporcionando corpo de prova com retração e resistência mecânica que suportasse o processo de sinterização *flash*. No entanto, ao ultrapassar o limite máximo de 50 mA/mm² o corpo de prova apresentou fusão (Figura 5.5 (d)), de modo que valores acima deste limite comprometem a integridade da peça.

As condições avaliadas permitiram estabelecer as condições ideais da etapa de conformação dos corpos de prova de ZnO de elevada porosidade com integridade física suficiente para suportar o choque elétrico durante a sinterização *flash*. O estudo e parametrização inicial da sinterização *flash* aplicada ao material poroso permitiu obter as condições mínimas para obter com sucesso o material poroso sinterizado por esta rota de tratamento térmico. Avaliações futuras dos parâmetros ideais de sinterização visando obter corpos com microestrutura homogênea e controle no crescimento de grão se fazem necessárias.

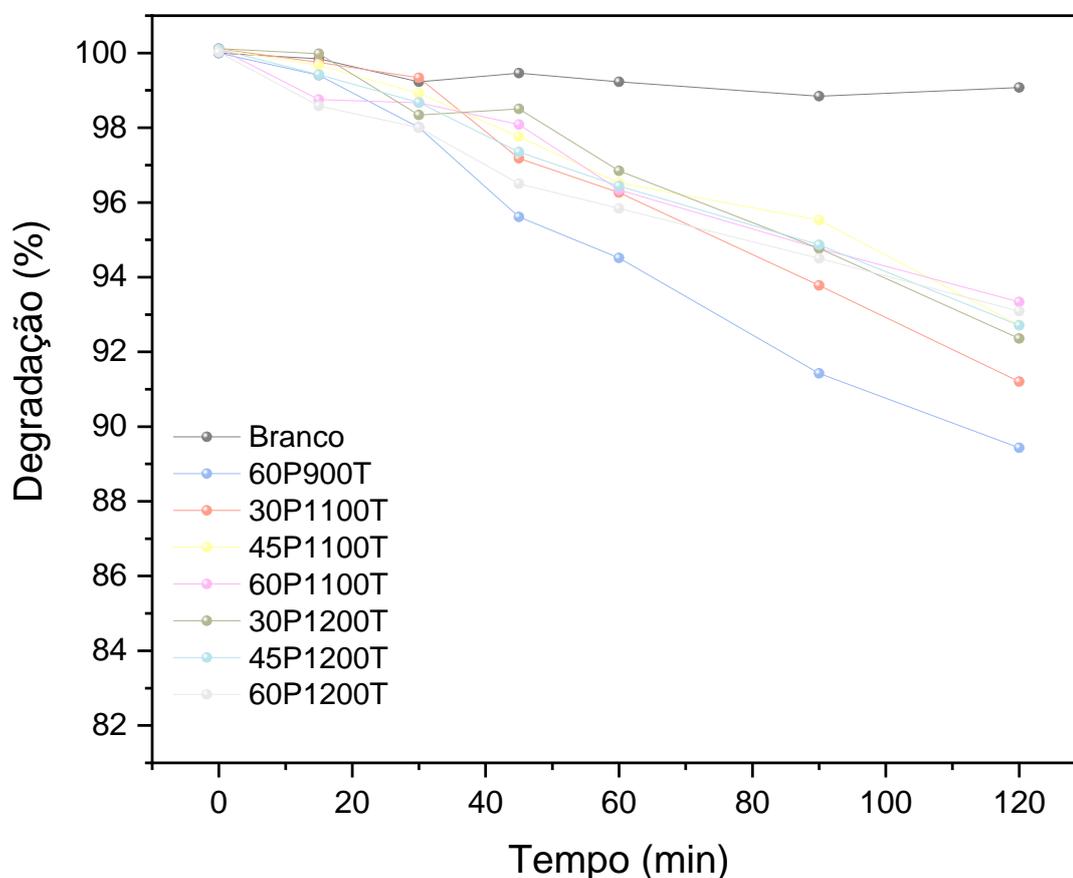
Figura 5.5 – Curvas de sinterização *flash* para corpo de provas porosas evidenciando a influência do limite máximo de densidade de corrente e taxa de incremento do controle de corrente elétrica.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Os materiais sinterizados convencionalmente foram submetidos aos ensaios de fotocatalise. A Figura 5.6 demonstra os resultados de degradação ao utilizar os materiais porosos sinterizados convencionalmente sob diferentes temperaturas. Uma solução de igual teor de RhB foi preparada sem a presença dos óxidos para a utilização como branco, com finalidade de comparação da atividade de fotólise direta. Percebe-se que para os materiais sinterizados acima de 1000 °C houve pouca diferenciação com relação ao teor de degradação. No entanto, o corpo de prova sinterizado a 900 °C apresentou resultados superiores de fotodegradação. Este fato pode estar relacionado a um maior crescimento dos grãos do material a temperaturas mais elevadas, impactando negativamente na atividade fotocatalítica.

Figura 5.6 – Resultados dos ensaios de degradação dos materiais porosos sinterizados convencionalmente.

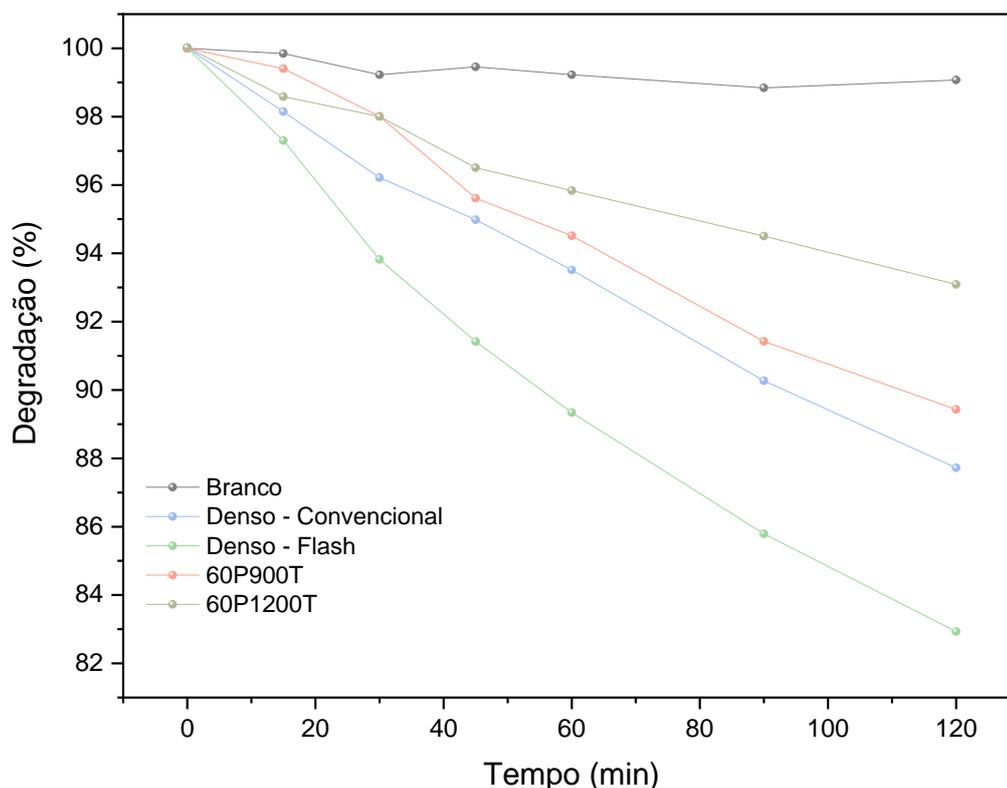


Fonte: Elaborada pela autora (2022).

Uma vez que os resultados de sinterização *flash* para corpos de prova porosos delongaram-se, foram realizados ensaios de fotocatalise com materiais densos, a fim de comparação. O material denso avaliado foi preparado via colagem de barbotina, de acordo com as condições empregadas no Capítulo 3. Os resultados obtidos com relação à degradação estão apresentados na Figura 5.7. Pelo cálculo de temperatura estimada do corpo de prova durante a sinterização *flash*, o material sinterizado via *flash* atingiu temperatura de 1185 °C. Quando comparando-se o material denso sinterizado via sinterização *flash* com o material denso sinterizado convencionalmente a 1200 °C (temperatura mais próxima à atingida pela sinterização *flash*), de acordo com a Figura 5.7, percebe-se que o potencial de degradação do material sinterizado via *flash* se mostrou promissor. O material denso sinterizado via *flash* apresentou potencial de degradação inclusive superior ao material poroso sinterizado

convencionalmente, o que demonstra a viabilidade de aplicação da sinterização *flash* para preparação de fotocatalisadores.

Figura 5.7 – Resultados dos ensaios de degradação dos materiais porosos e densos sinterizados convencionalmente e via sinterização *flash*.



Fonte: Elaborada pela autora (2022).

5.4 Conclusão

Os ensaios obtidos permitiram de forma inédita a obtenção de corpos porosos de ZnO através do método da réplica, com porosidades médias aproximadas em 88%, com adequada integridade física. Os resultados de degradação obtidos para os materiais densos sinterizados convencionalmente e via sinterização *flash* demonstram o potencial em otimizar os percentuais de degradação, uma vez que os materiais densos submetidos à sinterização *flash* apresentaram resultados de degradação superiores aos materiais porosos sinterizados convencionalmente. Ainda que o percentual de degradação não tenha sido elevado, a otimização dos parâmetros de sinterização, uma vez que a parametrização inicial foi realizada, irá contribuir para o desenvolvimento e melhoramento dos resultados. No entanto, destaca-se que até o

presente momento não há registros na literatura da aplicação da sinterização *flash* para fotocatalisadores e também para materiais de elevada porosidade, e os resultados obtidos até o momento servirão para aprofundamento de trabalhos futuros inovadores na área.

Capítulo 6 Considerações finais

Foi avaliada a influência das diferentes técnicas de conformação e dos parâmetros da sinterização *flash* na homogeneidade microestrutural dos corpos de prova de ZnO. Os corpos de prova conformados por prensagem isostática apresentaram melhor homogeneidade microestrutural. Os que foram conformados por colagem de barbotina apresentaram densidades aparentes menores e tempos de incubação mais longos entre todos os métodos de conformação. Além disso, os conformados por colagem de barbotina apresentaram o maior distanciamento do tamanho médio de grão na região central em comparação com as outras regiões. Um resultado notável está relacionado às diferenças entre as regiões próximas aos eletrodos superior e inferior nos corpos de prova conformados por prensagem uniaxial, mesmo quando se utiliza corrente alternada. Estes resultados mostraram que a distribuição da densidade ao longo da peça a verde deve ser considerada um fator decisivo na avaliação dos corpos de prova sinterizados por *flash*. A técnica de conformação escolhida causa diferenças significativas no tempo de incubação, densificação e desenvolvimento de heterogeneidade microestrutural.

O estudo sobre a influência do isolamento térmico na sinterização *flash* mostrou uma melhoria na economia energética do processo *flash* (em até 78% quando comparado à sinterização *flash* sem isolamento térmico) e também à uma melhoria na homogeneidade microestrutural. A criação de um modelo para cálculo estimado da temperatura durante a sinterização *flash* com e sem isolamento térmico permite, alternativamente ao cálculo de *Black Body Radiation*, estimar a temperatura atingida pelo corpo de prova ao considerar todas as perdas de calor envolvidas no processo.

Com relação ao estudo dos materiais porosos para atividade fotocatalítica, percebe-se o potencial da sinterização *flash* neste processo. O material denso sinterizado por *flash* apresentou-se mais ativo fotocataliticamente do que o material poroso sinterizado convencionalmente. Esforços foram feitos para encontrar os parâmetros ótimos de sinterização *flash* para que o material poroso também seja sinterizado efetivamente por esta técnica, de modo que os resultados até aqui obtidos poderão contribuir no desenvolvimento de projetos futuros. Até o momento, a consolidação de corpo de prova de ZnO de elevada porosidade por meio da *sinterização flash* foi obtida de forma inédita na literatura.

Capítulo 7 Sugestões para trabalhos futuros

De acordo com os resultados obtidos com o presente estudo, sugerem-se como temas de aprofundamento futuros:

- Avaliar as condições elétricas de sinterização *flash* para os materiais porosos, a fim de se obter condições otimizadas de microestrutura e propriedades elétricas;
- Acoplar a sinterização *flash* com isolamento térmico para os materiais porosos, a fim de melhorar a homogeneidade microestrutural e evitar a formação de *hotspots*;
- Avaliar a sinterização *flash* dos materiais porosos associando ZnO com dopantes, promovendo a formação de heterojunções, visando maior potencial semicondutor.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGRAWAL, D. K. Microwave processing of ceramics. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 3, n. 5, p. 480–485, 1998.
- AIMABLE, A.; DOUBI, H. G.; STUER, M.; ZHAO, Z.; BOWEN, P. Synthesis and Sintering of ZnO Nanopowders. **Technologies**, v. 5, n. 2, p. 28, 2017.
- AL-QURESHI, H. A.; GALIOTTO, A.; KLEIN, A. N. On the mechanics of cold die compaction for powder metallurgy. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 166, n. 1, p. 135–143, 2005.
- ALALM, M.; DJELLABI, R.; MERONI, D.; PIROLA, C.; BIANCHI, C.; BOFFITO, D. Toward Scaling-Up Photocatalytic Process for Multiphase Environmental Applications. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 562, 2021.
- ANTONOPOULOU, M. Homogeneous and Heterogeneous Photocatalysis for the Treatment of Pharmaceutical Industry Wastewaters: a review. **Toxics**, v. 10, n. 9, p. 539, 2022.
- ARUL, S.; SENTHILNATHAN, T. Photodegradation of congo red dye using heterogeneous photocatalysis under ultraviolet irradiation. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 12, n. 2, p. 891–897, 2019.
- AZADMAND, M.; ARZANI, K.; NEMATI, A.; NOORI, N. R.; EBADZADEH, T. Influence of Adding SiC on Microstructure and Electrical Properties of ZnO-based Nanocomposite Varistor. **International Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 1, p. 51–60, 2014.
- BATISTA, R. M.; MUCCILLO, E. N. S. Dilatometry analysis of the sintering process of nanostructured gadolinia-doped ceria. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, n. 3, p. 1007–1013, 2016.
- BADOVINAC, I. J.; PETER, R.; OMERZU, A.; SALAMON, K.; LARIĆ, I.; SAMARŽIJA, A.; PERČIĆ, M.; PILTAVER, I. K.; AMBROŽIĆ, G.; PETRAVIĆ, M. Grain size effect on photocatalytic activity of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition. **Thin Solid Films**, v. 709, p. 138215, 2020.
- BECKER, M. Z.; SHOMRAT, N.; TSUR, Y. Recent Advances in Mechanism Research and Methods for Electric-Field-Assisted Sintering of Ceramics. **Advanced Materials**, v. 30, n. 41, p. 1706369, 2018.
- BENSEBAA, F. Nanoparticle Assembling and System Integration. In: **Interface Science and Technology**. Online: Elsevier Ltd, 2013. 19p.
- BICER, H.; BEYOGLU, B.; OZDEMIR, T. E.; OKASINSKI, J.; TSAKALAKOS, T. Direct in situ observation of electric field assisted densification of ZnO by energy dispersive X-ray diffraction. **Ceramics International**, v. 45, n. 6, p. 7614–7618, 2019.
- BIESUZ, M.; TAVERI, G.; DUFF, A. I.; OLEVSKY, E.; ZHU, D.; HU, C.; GRASSO, S.

A theoretical analysis of cold sintering. **Advances In Applied Ceramics**, v. 119, n. 2, p. 75-89, 2019.

BIESUZ, M.; PINTER, L.; SAUNDERS, T.; REECE, M.; BINNER, J.; SGLAVO, V.; GRASSO, S. Investigation of electrochemical, optical and thermal effects during flash sintering of 8YSZ. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1214, 2018.

BIESUZ, M.; DONG, J.; FU, S.; LIU, Y.; ZHANG, H.; ZHU, D.; HU, C.; GRASSO, S. Thermally-insulated flash sintering. **Scripta Materialia**, v. 162, p. 99–102, 2019.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of alumina: Effect of different operating conditions on densification. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 10, p. 2535–2542, 2016.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 115–143, 2019.

BIÑ, A. K.; SOBERA-MADEJ, S.. Comparison of the Advanced Oxidation Processes (UV, UV/H₂O₂ and O₃) for the Removal of Antibiotic Substances during Wastewater Treatment. **Ozone: Science & Engineering**, v. 34, n. 2, p. 136-139, 2012.

BRAZENHALL, M. V. J. Furnace atmospheres for sintering. **Metal Powder Report**, v. 45, n. 9, p. 600–604, 1990.

CAI, M.; WANG, X.; XUE, J.; JIANG, Y.; WEI, Y.; CHENG, Q.; CHEN, J.; SUN, S. Improvement of photocatalytic hydrogen evolution of La₅Ti₂AgS₅O₇ by flash sintering method. **Applied Physics Letters**, v. 119, n. 7, p. 071903, 2021.

CALIMAN, L. B.; BOUCHET, R.; GOUVEA, D.; SOUDANT, P.; STEIL, M. C. Flash sintering of ionic conductors: The need of a reversible electrochemical reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1253–1260, 2016.

CAMPOS, J. V.; LAVAGNINI, I. R. ; PEREIRA DA SILVA, J. G.; FERREIRA, J. A. ; SOUSA, R. V. ; MÜCKE, R.; GUILLON, O.; PALLONE, E. M. J. A.. Flash sintering scaling-up challenges: Influence of the sample size on the microstructure and onset temperature of the flash event. **Scripta Materialia**, v. 186, p. 1–5, 2020.

CAMPOS, J. V.; LAVAGNINI, I. R.; SOUZA, R. V.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E. M. J. A. Development of an instrumented and automated flash sintering setup for enhanced process monitoring and parameter control. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 2–3, p. 531–538, 2019.

CAO, C.; MÜCKE, R.; GUILLON, O. Effect of AC field on uniaxial viscosity and sintering stress of ceria. **Acta Materialia**, v. 182, n. 1, p. 77–86, 2020.

CARTER, C. B.; NORTON, M. G. **Ceramic materials – science and engineering**. New York: Springer US, 2007.

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

CHAIM, R.; CHEVALLIER, G. WEIBEL, A.; ESTOURNÈS, C. Grain growth during spark plasma and flash sintering of ceramic nanoparticles: a review. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 5, p. 3087–3105, 2018.

CHAIM, R. Liquid Film Capillary Mechanism for Densification of Ceramic Powders during Flash Sintering. **Materials**, v. 9, n. 4, p. 280, 2016.

CHAIM, R. Particle Surface Softening as Universal Behaviour during Flash Sintering of Oxide Nano-Powders. **Materials**, v. 10, n. 2, p. 179, 2017.

CHAIM, R. On the kinetics of liquid-assisted densification during flash sintering of ceramic nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 158, p. 88–90, 2019a.

CHAIM, R. Relations between flash onset-, Debye-, and glass transition temperature in flash sintering of oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 169, p. 6–8, 2019b.

CHAIM, R.; AMOUYAL, Y. Liquid-film assisted mechanism of reactive flash sintering in oxide systems. **Materials**, v. 12, n. 9, p. 1–9, 2019.

CHAIM, R.; ESTOURNÈS, C. Effects of the fundamental oxide properties on the electric field-flash temperature during flash sintering. **Scripta Materialia**, v. 163, p. 130–132, 2019.

CHARALAMBOUS, H. SHIKHAR KRISHN JHA, S. K.; LAY, K. CABALES, A.; OKASINSKI, J.; TSAKALAKOS, T. Investigation of temperature approximation methods during flash sintering of ZnO. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6162–6169, abr. 2018a.

CHARALAMBOUS, H.; JHA, S. K.; CHRISTIAN, K. H.; LAY, r. T.; TSAKALAKOS, T. Flash sintering using controlled current ramp. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 10, p. 3689–3693, 2018b.

CHE, M.; BENNETT, C. O. The Influence of Particle Size on the Catalytic Properties of Supported Metals. **Advances In Catalysis**, p. 55-172, 1989.

CHEN, B.; XIA, Z.; LU, K. Understanding sintering characteristics of ZnO nanoparticles by FIB-SEM three-dimensional analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2499–2507, 2013.

CHEN, I.-W.; WANG, X.-H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168–171, 2000.

CHEN, L.; TANG, J.; SONG, L.; CHEN, P.; HE, J.; AU, C.; YIN, S. Heterogeneous photocatalysis for selective oxidation of alcohols and hydrocarbons. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 242, n. 2018, p. 379–388, 2019.

CHEN, Y.; WANG, N.; OLA, O.; XIA, Y.; ZHU, Y. Porous ceramics: light in weight but heavy in energy and environment technologies. **Materials Science and Engineering: R**, v. 143, p. 100589, 2021.

CHINELATTO, A. S. A.; CHINELATTO, A. L.; OJAIMI, C. L.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E.M. J. A. Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–

zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14669–14676, 2014.

CHINELATTO, A. S. A.; MANOSS, M. K.; PALLONE, E. M. J. A.; SOUZA, A. M.; CHINELATTO, A. L. Effect of the Two-Steps Sintering in the Microstructure of Ultrafine Alumina. **Materials Science Forum**, v. 591–593, p. 611–615, 2008.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A.; SOUZA, A.M.; KOWALCZUK, M. M.; CHINELATTO, A. L.; TOMASI, R. Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. In: **Sintering of Ceramics – New Emerging Techniques**. Rijeka: InTech, 2012. P. 610.

CHOI, W.; CHOI, J. Y.; SONG, H. Regulation of electron-hole recombination kinetics on uniform metal-semiconductor nanostructures for photocatalytic hydrogen evolution. **Apl Materials**, v. 7, n. 10, p. 100702, 2019.

CHOI, Y. I.; JUNG, H. J.; SHIN, W.G.; SOHN, Y. Band gap-engineered ZnO and Ag/ZnO by ball-milling method and their photocatalytic and Fenton-like photocatalytic activities. **Applied Surface Science**, v. 356, p. 615–625, 2015.

CHU, M.; JONGHE, L. C.; LIN, MARK, K. F.; LIN, F.J. T. Precoarsening to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2902–2911, 1991.

CLARK, D. E.; SUTTON, W. H. Microwave processing of materials. **Annual reviews Material Science**, v. 26, p. 299–331, 1996.

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

DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. **Materials Research Express**, v. 3, n. 10, p. 102001, 2016.

DARGATZ, B.; GONZALEZ-JULIAN, J.; BRAM, M.; JAKES, P.; BESMEHN, A.; SCHADE, L.; RÖDER, R.; RONNING, C.; GUILLON, O.. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide-Part I: Enhanced densification and formation of hydrogen-related defects in presence of adsorbed water. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1207–1220, 2016a.

DARGATZ, B.; GONZALEZ-JULIAN, J.; BRAM, M.; JAKES, P.; BESMEHN, A.; SCHADE, L.; RÖDER, R.; RONNING, C.; GUILLON, O.. FAST/SPS sintering of nanocrystalline zinc oxide—Part II: abnormal grain growth, texture and grain anisotropy. **Journal Of The European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1221-1232, 2016b.

DEEBANSOK, S.; AMORNSAKCHAI, T.; SAE-EAR, P.; SIRIPHANNON, P.; SMITH, S. Sphere-like and flake-like ZnO immobilized on pineapple leaf fibers as easy-to-recover photocatalyst for the degradation of congo red. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 2, p. 104746, 2021.

DEJONGHE, L.; RAHAMAN, M. 4.1 Sintering of Ceramics. In: **Handbook of Advanced Ceramics**. Online: Elsevier, 2003. P. 187–264.

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

DONG, Y.; CHEN, I. -W. Thermal Runaway in Mold-Assisted Flash Sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 9, p. 2889–2894, 2016.

DONG, Y.; WANG, H.; CHEN, I. W. Electrical and hydrogen reduction enhances kinetics in doped zirconia and ceria: I. grain growth study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 3, p. 876–886, 2017.

DOWNS, J. a. **Mechanisms of Flash Sintering**. 2013. University of Trento, 2013.

EQBAL, A.; ARYA, K. S.; CHAKRABARTI, T. In-depth study of the evolving thermal runaway and thermal gradient in the dog bone sample during flash sintering using finite element analysis. **Ceramics International**, v. 46, n. 8, p. 10370-10378, jun. 2020.

ERIKSSON, M.; CARLSTRÖM, E.; ANDERSSON, M.; HOLMERSSON, R.; BERGGREN, C.. Density gradient in isostatically pressed titanium powder samples. **Powder Metallurgy**, v. 47, n. 3, p. 273-277, 2004.

FAN, J.C.; SREEKANTH, K.M.; XIE, Z.; CHANG, S.L.; RAO, K.V. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, v. 58, n. 6, p. 874–985, 2013.

FANG, Z. Z. **Sintering of advanced ceramics**. Woodhead Publishing, 2010, 500 p.

FANG, Z. Z.; WANG, H. Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. **International Materials Reviews**, v. 53, n. 6, p. 326–352, 2008.

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Flash-Sinterforging of Nanograin Zirconia: Field Assisted Sintering and Superplasticity. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 138–146, 2012.

FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Influence of the field and the current limit on flash sintering at isothermal furnace temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 9, p. 2754–2758, 2013.

FRANCIS, L. F. Powder processes. In: **Materials Processing**. Online: Elsevier, 2016. P. 343–414.

FRANCIS, L. F.; ROBERTS, C. C. Dispersion and Solution Processes. In: **Materials Processing**. Online: Elsevier, 2016. P. 415–512.

FRIEDMANN, D. A General Overview of Heterogeneous Photocatalysis as a Remediation Technology for Wastewaters Containing Pharmaceutical Compounds. **Water**, v. 14, n. 21, p. 3588, 2022.

FRUHSTORFER, J.; ANEZIRIS, C. G. Influence of particle size distributions on the density and density gradients in uniaxial compacts. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13175–13184, 2017.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor **Electrode**. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUNAHASHI, S.; GUO, J.; GUO, H.; WANG, K.; BAKER, A. L.; SHIRATSUYU, K.; RANDALL, C. A. Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 2, p. 546–553, 2017.

GAO, H.; ASEL, T. J.; COX, J. W.; ZHANG, Y.; LUO, J.; BRILLSON, L. J. Native point defect formation in flash sintered ZnO studied by depth-resolved cathodoluminescence spectroscopy. **Journal of Applied Physics**, v. 120, n. 10, p. 105302, 2016.

GAO, W.; LU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, X.; WANG, Z.; QIN, W.; WANG, J.; ZHOU, W.; LIU, H.; SANG, Y. Suppressing Photoinduced Charge Recombination via the Lorentz Force in a Photocatalytic System. **Advanced Science**, v. 6, n. 18, p. 1901244, 2019.

GAUR, A.; SGLAVO, V. M. Densification of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ceramic by flash sintering at temperature less than 100 °C. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 18, p. 6321-6332, 2014.

GENG, Q.; WANG, H.; CHEN, R.; CHEN, L.; LI, K.; DONG, F. Advances and challenges of photocatalytic technology for air purification. **National Science Open**, v. 1, n. 2, p. 20220025, 2022.

GERMAN, R. M. History of sintering: empirical phase. **Powder Metallurgy**, v. 56, n. 2, p. 117–123, 2013.

GERMAN, R. M. Sintering. In: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. Online: Elsevier, 2001. P. 8641–8643.

GERMAN, R. M. Thermodynamics of sintering. In: **Sintering of Advanced Materials**. Online: Elsevier, 2010. P. 3–32.

GHOSH, S.; CHOKSHI, A. H.; LEE, P.; RAJ, R.. A huge effect of weak dc electrical fields on grain growth in zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 8, p. 1856–1859, 2009.

GIL-GONZÁLEZ, E.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; SÁNCHEZ-JIMÉNEZ, P. E.; PEREJÓN, A. Flash Sintering Research Perspective: a bibliometric analysis. **Materials**, v. 15, n. 2, p. 416, 2022.

GONZALEZ-JULIAN, J.; NEUHAUS, K.; BERNEMANN, M.; SILVA, J. P. da; LAPTEV, A.; BRAM, M.; GUILLON, O.. Unveiling the mechanisms of cold sintering of ZnO at 250 °C by varying applied stress and characterizing grain boundaries by Kelvin Probe Force Microscopy. **Acta Materialia**, v. 144, p. 116–128, 2018.

GOPI, S.; PIUS, A.; THOMAS, S. Synthesis, microstructure, and properties of high-strength porous ceramics. **Fundamental Biomaterials: Ceramics**, p. 265-271, 2018.

GOUVÊA, D.; CASTRO, R. H. R. Sintering: the role of interface energies. **Applied Surface Science**, v. 217, n. 1–4, p. 194–201, 2003.

GRASSO, S.; SAKKA, Y.; RENDTORFF, N.; HU, C.; MAIZZA, G.; BORODIANSKA, H.; VASYLKIV, O. Modeling of the temperature distribution of flash sintered zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 119, n. 1386, p. 144–146, 2011.

GRIMLEY, C. A.; PRETTE, A. L. G.; DICKEY, E. C. Effect of boundary conditions on reduction during early stage flash sintering of YSZ. **Acta Materialia**, v. 174, p. 271–278, 2019.

GUILLO, O.; GONZALEZ-JULIAN, J.; DARGATZ, B.; KESSEL, T.; SCHIERNING, G.; RÄTHEL, J.; HERRMANN, M.. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, p. 830–849, 2014.

GUILLO, O.; ELSÄSSER, C.; GUTFLEISCH, O.; JANEK, J.; KORTE-KERZEL, S.; RAABE, D.; VOLKERT, C. A. Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials. **Materials Today**, v. 21, n. 5, p. 527–536, 2018.

GUIZARD, C. Membrane and Monolithic Convective Chromatographic Supports. **Handbook Of Membrane Separations**, p. 120-161, 2015.

GUO, J.; GUO, H.; BAKER, A. L.; LANAGAN, M. T.; KUPP, E.R.; MESSING, G. L.; RANDALL, C.A.. Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics. **Angewandte Chemie – International Edition**, v. 55, n. 38, p. 11457–11461, 2016a.

GUO, J.; BERBANO, S. S.; GUO, H.; BAKER, A. L.; LANAGAN, M. T.; RANDALL, C. A. Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials. **Advanced Functional Materials**, v. 26, n. 39, p. 7115–7121, 2016b.

HAGEN, J. **Industrial Catalysis – a practical approach**. 2. Ed. Weinheim, Germany: WILEY-VCH, 2006.

HAMMEL, E.C.; IGHODARO, O.L.-R.; OKOLI, O.I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. **Ceramics International**, v. 40, n. 10, p. 15351-15370, 2014.

HEZAM, A.; DRMOSH, Q. A.; PONNAMMA, D.; BAJIRI, M.; QAMAR, M.; NAMRATHA, K.; ZARE, M.; NAYAN, M. B.; ONAIZI, S. A.; BYRAPPA, K. Strategies to Enhance ZnO Photocatalyst's Performance for Water Treatment: a comprehensive review. **The Chemical Record**, v. 22, n. 7, p. 1-30, 2022.

HOQUE, M. A.; GUZMAN, M. I. Photocatalytic activity: Experimental features to report in heterogeneous photocatalysis. **Materials**, v. 11, n. 10, 2018.

JANNEY, M. A. Plastic forming of ceramics: extrusion and injection moulding. In: *Ceramic Processing*. Dordrecht: **Springer Netherlands**, 1995. P. 174–211.

JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; RAJ, R.; M'PEKO, J. C.. Electric field-assisted flash sintering of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 753–758, 2016.

JI, W.; PARKER, B.; FALCO, S.; ZHANG, J.; FU, Z.; TODD, R.I. Ultra-fast firing: effect of heating rate on sintering of 3ysz, with and without an electric field. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 6, p. 2547-2551, 2017.

JHA, S.K.; TERAUDS, K.; LEBRUN, J.; RAJ, R... Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 4, p. 283–288, 2016.

JOHNSON, D. L. **Fundamentals of the Sintering of Ceramics**. In: *Processing of Crystalline Ceramics*. Boston, MA: Springer US, 1978. 3p. 137–149.

JONES, G. M.; BIESUZ, M.; JI, Wei; JOHN, S. F.; GRIMLEY, C; MANIÈRE, C.; DANCER, C. E. J. Promoting microstructural homogeneity during flash sintering of ceramics through thermal management. **Mrs Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 59-66, 2021.

KAEWMARAYA, T.; PATHAK, B.; ARAUJO, C. M.; ROSA, A. L.; AHUJA, R. Water adsorption on $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$: The role of intrinsic defects. **Epl**, v. 97, n. 1, p. 1–6, 2012.

KAYAALP, B.; KLAUKE, K.; BIESUZ, M.; IANNACI, A.; SGLAVO, V. M.; D'ARIENZO, M.; NOEI, H.; LEE, S.; JUNG, W.; MASCOTTO, S. Surface Reconstruction under the Exposure of Electric Fields Enhances the Reactivity of Donor-Doped SrTiO_3 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 27, p. 16883-16892, 2019.

KEIL, F. J. Multiscale Modelling in Computational Heterogeneous Catalysis. **Multiscale Molecular Methods in Applied Chemistry**, p. 69-107, 2011.

KENMOE, S.; ULRICH BIEDERMANN, P. Water aggregation and dissociation on the $\text{ZnO}(10\bar{1}0)$ surface. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 2, p. 1466–1486, 2017.

KERMANI, M.; BIESUZ, M.; DONG, J.; DENG, H.; BORTOLOTTI, M.; CHIAPPINI, A.; REECE, M. J.; SGLAVO, V. M.; HU, C.; GRASSO, S.. Flash cold sintering: Combining water and electricity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 6266–6271, 2020.

KIM, S.; JUNG, J.; KANG, S. L.; CHEN, I. Enhanced Grain Boundary Mobility in Yttria-Stabilized Cubic Zirconia under an Electric Current. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 12, p. 4231–4238, 2011.

KIM, D. S.; HAN, S. J.; KWAK, S. Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous TiO_2 with the surface area, crystallite size, and pore size. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 1, p. 85-91, 2007.

KINGERY, B.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2^a ed. New York: Wiley, 1976.

KLAUKE, K.; KAYAALP, B.; BIESUZ, M.; IANNACI, A.; SGLAVO, V. M.; D'ARIENZO, M.; LEE, S.; SEO, J.; JUNG, W.; MASCOTTO, S. Enhancement of the SrTiO₃ Surface Reactivity by Exposure to Electric Fields. **Chemnanomat**, v. 5, n. 7, p. 948-956, 2019.

KOK, D.; JHA, S.; RAJ, R.; MECARTNEY, M. L... Flash sintering of a three-phase alumina, spinel, and yttria-stabilized zirconia composite. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 7, p. 3262–3268, 2017.

KUMAR, P.; YADAV, D; LEBRUN, J.; RAJ, R. Flash sintering with current rate: A different approach. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 2, p. 1–13, 2018.

KUSIOR, A.; BANAS, J.; TRENCZEK-ZAJAC, A.; ZUBRZYCKA, P.; MICEK-ILNICKA, A.; RADECKA, M. Structural properties of TiO₂ nanomaterials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1157, p. 327–336, 2018.

LANGER, J.; HOFFMANN, M. J.; GUILLON, O. Electric Field-Assisted Sintering and Hot Pressing of Semiconductive Zinc Oxide: A Comparative Study. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2344–2353, 2011.

LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; STORION, A. G.; LOBO, A. O.; RAJ, R.; PALLONE, E. M. J. A. Influence of flash sintering on phase transformation and conductivity of hydroxyapatite. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p. 9125–9131, 2021.

LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; FERREIRA, J. A.; PALLONE, E. M. J. A. Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 6, p. 3493-3499, 2020.

LEBRUN, J. M.; RAJ, R. A first report of photoemission in experiments related to flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 8, p. 2427–2430, 2014.

LEE, K. M.; LAI, C.; NGAI, K.; JUAN, J. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 88, p. 428–448, 2016.

LEWIN, D.; MENZE, K-H.; MICHIELS, I.; LUPASCU, D.C. Influence of geometry on thermal gradients and hotspot formation during flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, in press, 2022.

LI, J.; CHO, J.; DING, J; CHARALAMBOUS, H; XUE, S; WANG, H.; PHUAH, X. L.; JIAN, J; WANG, X; OPHUS, C. Nanoscale stacking fault–assisted room temperature plasticity in flash-sintered TiO₂. **Science Advances**, v. 5, n. 9, p. 1-2, 2019.

LIU, G.; LIU, D.; LIU, J.; GAO, Y.; WANG, Y. Asymmetric temperature distribution during steady stage of flash sintering dense zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 7, p. 2893–2896, 2018.

LIU, J.; LI, X.; WANG, X.; HUANG, R.; JIA, Z. Alternating current field flash sintering 99% relative density ZnO ceramics at room temperature. **Scripta Materialia**, v. 176, p. 28-31, 2020.

LIU, P.; CHEN, G.F. General Introduction to Porous Materials. **Porous Materials**, p. 1-20, 2014.

LÓH, N.J.; SIMÃO, L.; FALLER, C.A.; NONI, A. de; MONTEDO, O.R.K. A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12556–12572, 2016.

LOTT, K.; NIRK, T.; GOROKHOVA, E.; TÜRN, L.; VILJUS, M.; ÖPIK, A.; VISHNJAKOV, A. High temperature electrical conductivity in undoped ceramic ZnO. **Crystal Research and Technology**, v. 50, n. 1, p. 10–14, 2015.

LUCIDEON. Flash sintering. 2022. Disponível em <<https://www.lucideon.com/materials-technologies/flash-sintering>> Acesso em 18 de dezembro de 2022.

LUO, J. The scientific questions and technological opportunities of flash sintering: From a case study of ZnO to other ceramics. **Scripta Materialia**, v. 146, p. 260–266, 2018.

MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. **Powder Metallurgy**, v. 45, n. 4, p. 322–328, 2002.

MARQUES, A.; VALE, M.; VICENTE, D.; SCHRECK, M.; TERVOORT, E.; NIEDERBERGER, M. Porous Silica Microspheres with Immobilized Titania Nanoparticles for In-Flow Solar-Driven Purification of Wastewater. **Global Challenges**, v. 5, n. 5, p. 2000116, 2021.

MAYEDWA, N. KHALIL, A.T. MONGWAKETSI, N.; MATINISE, N.; SHINWARI, Z. K. MAAZA, M.. The Study of Structural, Physical and Electrochemical Activity of ZnO Nanoparticles Synthesized by Green Natural Extracts of Sageretia Thea. **Nano Research & Applications**, v. 03, n. 02, p. 1–9, 2017.

MAZAHERI, M. Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide via Conventional Sintering, Two Step Sintering and Hot Pressing. **Ceramic materials**, v. 62, n. 4, p. 506–509, 2010.

MAZAHERI, M.; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2933–2939, 2008.

MAZAHERI, M.; ZAHEDI, A. M.; SADRNEZHAAD, S. K. Two-Step Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 1, p. 56–63, 2007.

MCMURDIE, H. F.; MORRIS, M. C.; EVANS, E. H.; PARETZKIN, B.; WONG-NG, W.; HUBBARD, C. R. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns from the JCPDS Research Associateship. **Powder Diffraction**, v. 1, n. 2, p. 64–77, 1986.

MENEZES, R. R.; SOUTO, P. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 1–10, 2007.

MIRZAEIFARD, Z.; SHARIATINIA, Z.; JOURSHABANI, M.; DARVISHI, S. ZnO Photocatalyst Revisited: effective photocatalytic degradation of emerging contaminants using s-doped ZnO nanoparticles under visible light radiation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 36, p. 15894-15911, 2020.

MORADI, Z.; JAHROMI, S.; GHAEDI, M. Design of active photocatalysts and visible light photocatalysis. **Photocatalysis: Fundamental Processes and Applications**, p. 557-623, 2021.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 2009.

MOTE, V.; PURUSHOTHAM, Y.; DOLE, B. Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. **Journal of Theoretical and Applied Physics**, v. 6, n. 1, p. 6, 2012.

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

MUCCILLO, R.; FERLAUTO, A. S.; MUCCILLO, E. N. M. Flash Sintering Samaria-Doped Ceria–Carbon Nanotube Composites. **Ceramics**, v. 2, n. 1, p. 64–73, 2019.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. An experimental setup for shrinkage evaluation during electric field-assisted flash sintering: Application to yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 3, p. 515–520, 2013.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field assisted sintering of electroceramics and in situ analysis by impedance spectroscopy. **Journal of Electroceramics**, v. 38, n. 1, p. 24–42, 2017.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Electric field-assisted flash sintering of tin dioxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 4, p. 915–923, 2014.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S. Light emission during electric field-assisted sintering of electroceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 5, p. 1653–1656, 2015.

MUCCILLO, R.; MUCCILLO, E. N. S.; KLEITZ, M. Densification and enhancement of the grain boundary conductivity of gadolinium-doped barium cerate by ultra fast flash grain welding. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2311–2316, 2012.

MUNIR, Z. A.; QUACH, D. V.; OHYANAGI, M. Electric Current Activation of Sintering: A Review of the Pulsed Electric Current Sintering Process. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 1, p. 1–19, 2011.

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, n. 15, p. 4063–4067, 2014.

NIE, J.; ZHANG, Y.; CHAN, J. M.; JIANG, S.; HUANG, R.; LUO, J... Two-step flash

sintering of ZnO: Fast densification with suppressed grain growth. **Scripta Materialia**, v. 141, p. 6–9, 2017.

NIE, J.; ZHANG, Y.; CHAN, J. M.; HUANG, R.; LUO, J. Water-assisted flash sintering: Flashing ZnO at room temperature to achieve ~ 98% density in seconds. **Scripta Materialia**, v. 142, p. 79–82, 2018.

NOMAN, M.; AMOR, N.; PETRU, M.; MAHMOOD, A.; KEJZLAR, P. Photocatalytic Behaviour of Zinc Oxide Nanostructures on Surface Activation of Polymeric Fibres. **Polymers**, v. 13, n. 8, p. 1227, 2021.

OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 494, n. 1–2, p. 175–189, 2010.

OHJI, T. Porous Ceramic Materials. **Handbook Of Advanced Ceramics**, p. 1131-1148, 2013.

OLEVSKY, E. A.; ROLFING, S. M.; MAXIMENKO, A. L. Flash (Ultra-Rapid) Spark-Plasma Sintering of Silicon Carbide. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 33408, 2016.

PARK, J.; CHEN, I. W. In situ thermometry measuring temperature flashes exceeding 1,700°C in 8 mol% Y₂O₃-stabilized zirconia under constant-voltage heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 3, p. 697–700, 2013.

PATCHAIYAPPAN, A.; SARAN, S.; DEVIPRIYA, S. Recovery and reuse of TiO₂ photocatalyst from aqueous suspension using plant-based coagulant – A green approach. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 33, n. 7, p. 2107-2113, 2016.

PERELSHTEIN, I.; LIPOVSKY, A.; PERKAS, N.; GEDANKEN, A.; MOSCHINI, E.; MANTECCA, P.. The influence of the crystalline nature of nano-metal oxides on their antibacterial and toxicity properties. **Nano Research**, v. 8, n. 2, p. 695–707, 2015.

PHUAH, X.; WANG, H.; CHARALAMBOUS, H.; JHA, S.; TSAKALAKOS, T.; ZHANG, X.; WANG, H.. Comparison of the grain growth behavior and defect structures of flash sintered ZnO with and without controlled current ramp. **Scripta Materialia**, v. 162, p. 251–255, 2019.

PHUAH, X. L.; RHEINHEIMER, W.; AKRITI; DOU, L.; WANG, H. Formation of liquid phase and nanostructures in flash sintered ZnO. **Scripta Materialia**, v. 195, p. 113719, 2021.

PRABHU, Y.; RAO, K.; KUMAR, V. S.; KUMARI, B. S. X-Ray Analysis by Williamson-Hall and Size-Strain Plot Methods of ZnO Nanoparticles with Fuel Variation. **World Journal of Nano Science and Engineering**, v. 04, n. 01, p. 21–28, 2014.

PRADO, M. O.; BIESUZ, M.; FRASNELLI, M.; BENEDETTO, F.; SGLAVO, V. M. Viscous flow flash sintering of porous silica glass. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, v. 476, p. 60-66, 2017.

QIN, W.; MAJIDI, H.; YUN, J.; BENTHEM, K.. Electrode effects on microstructure

formation during flash sintering of yttrium-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 7, p. 2253–2259, 2016.

QIN, X.J., SHAO, G.J., LIU, R.P. Sintering characteristics of nanocrystalline ZnO. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 18, p. 4943–4946, 2005.

RAFTERY, A. M.; SILVA, J. G. P.; BYLER, D. D.; ANDERSSON, D. A.; UBERUAGA, B. P.; STANEK, C. R.; MCCLELLAN, K. J. Onset conditions for flash sintering of UO₂. **Journal of Nuclear Materials**, v. 493, p. 264–270, 2017.

RAHAMAN, M. **Ceramic processing and sintering**. 2a ed. Boca Raton: CRC Press, 2003.

RAHAMAN, M. N. **Kinetics and mechanisms of densification**. In: **Sintering of Advanced Materials**. Missouri: Elsevier, 2010. P. 33–64.

RAJ, R. Joule heating during flash-sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2293–2301, 2012.

RAJ, R.; KULKARNI, A.; LEBRUN, J.; JHA, S. Flash sintering: a new frontier in defect physics and materials science. **Mrs Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 36-43, 2021.

RAJ, R.; COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C. Influence of Externally Imposed and Internally Generated Electrical Fields on Grain Growth, Diffusional Creep, Sintering and Related Phenomena in Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p. 1941–1965, 2011.

RAJU, K. S.; KRISHNA, M. G.; PADMANABHAN, K.A.; MURALEEDHARAN, K.; GURAO, N.P.; WILDE, G. Grain size and grain boundary character distribution in ultra-fine grained (ECAP) nickel. **Materials Science and Engineering: A**, v. 491, n. 1–2, p. 1–7, 2008.

RAWAL, T.B.; OZCAN, A.; LIU, S.; PINGALI, S.; AKBILGIC, O.; TETARD, L.; O'NEILL, H.; SANTRA, S.; PETRIDIS, L. Interaction of Zinc Oxide Nanoparticles with Water: Implications for Catalytic Activity. **ACS Applied Nano Materials**, v. 2, n. 12, p. 4257–4266, 2019.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2a ed. New York: John Wiley & Sons, 1995.

REN, K; WANG, Q.; LIAN, Y.; WANG, Y. Densification kinetics of flash sintered 3mol% Y₂O₃ stabilized zirconia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 1073–1077, 2018.

RING, T. A. Ceramic Green Body Formation. In: **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. Online: Elsevier, 1996a. p. 609–679.

RING, T. A. Sintering. In: **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. Online: Elsevier, 1996b. p. 781–874.

ROMANO, R. C. O.; PANDOLFELLI, V. C. Obtenção e propriedades de cerâmicas porosas pela técnica de incorporação de espuma. **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 213-219, 2006.

ROTHER, S.; KALABUKHOV, S.; FRAGE, N.; HARTMANN, S. Field assisted sintering technology. Part I: Experiments, constitutive modeling and parameter identification. **GAMM-Mitteilungen**, v. 39, n. 2, p. 114–148, 2016.

ROY, T.; BHOWMICK, D.; SANYAL, D.; CHAKRABARTI, Alok. Sintering studies of nano-crystalline zinc oxide. **Ceramics International**, v. 34, n. 1, p. 81–87, 2008.

SAWICKA, B.D.; MURPHY, J.G.; TAHERI, F.; KANARY, L.e.. γ -ray CT examination of density gradients in slip cast ceramics: correlation with stress distribution. **Nuclear Inst. And Methods in Physics Research, B**, v. 69, n. 2–3, p. 365–369, 1992.

SCHELM, K.; FEY, T.; DAMMLER, K.; BETKE, U.; SCHEFFLER, M. Hierarchical-Porous Ceramic Foams by a Combination of Replica and Freeze Technique. **Advanced Engineering Materials**, v. 21, n. 6, p. 1801362, 2019.

SCHIAVO, L.S.A.; MANTAS, P. Q.; SEGADÃES, A. M.; CRUZ, R. C.D.. From dry pressing to plastic forming of ceramics: Assessing the workability window. **Construction and Building Materials**, v. 189, p. 594–600, 2018.

SCHIE, M.; MENZEL, S.; ROBERTSON, J.; WASER, R.; SOUZA, R. A. de. Field-enhanced route to generating anti-Frenkel pairs in HfO₂. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 3, p. 1-8, 2018.

SCHMERBAUCH, C.; GONZALEZ-JULIAN, J.; RÖDER, R.; RONNING, C.; GUILLON, O. Flash Sintering of Nanocrystalline Zinc Oxide and its Influence on Microstructure and Defect Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 6, p. 1728–1735, 2014.

SCHWARZ, S.; THRON, A. M.; RUFNER, J.; BENTHEM, K.; GUILLON, O.. Low temperature sintering of nanocrystalline zinc oxide: Effect of heating rate achieved by field assisted sintering/spark plasma sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2451–2457, 2012.

SCHWARZBACH, D.; GONZALEZ-JULIAN, J.; GUILLON, O.; RODDATIS, V.; VOLKERT, C.A.. Towards In-Situ Electron Microscopy Studies of Flash Sintering. **Ceramics**, v. 2, n. 3, p. 472–487, 2019.

SEPULVEDA, P; BINNER, J.G.P. Processing of cellular ceramics by foaming and in situ polymerization of organic monomers. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, n. 12, p. 2059-2066, 1999.

SERRAZINA, R.; DEAN, J. S.; REANEY, I. M.; PEREIRA, L.; VILARINHO, P.M.; SENOS, A. M. O. R.. Mechanism of densification in low-temperature flash sintered lead free potassium sodium niobate (KNN) piezoelectrics. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 7, n. 45, p. 14334–14341, 2019.

SERRAZINA, R.; VILARINHO, P. M.; SENOS, A. M.O.R.; PEREIRA, L.; REANEY, I. M.; DEAN, J. S. Modelling the particle contact influence on the Joule heating and

temperature distribution during flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 4, p. 1205–1211, 2020.

SHI, J.; DEGUCHI, Y.; SAKABE, Y. Relation between grain growth, densification and surface diffusion in solid state sintering—a direct observation. **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 21, p. 5711–5719, 2005.

SHI, R.; PU, Y.; LI, J.; GUO, X.; WANG, W.; YANG, M.; SHI, Y.; PENG, X. Particle transport mode during flash sintering of sodium bismuth titanate ceramic. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 13269–13274, 2019.

SHOMRAT, N.; BALTIANSKI, S.; RANDALL, C. A.; TSUR, Y. Flash sintering of potassium-niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015.

SHRAMA, S.K.; SAURAKHIYA, N.; BARTHWAL, S. Tuning of structural, optical, and magnetic properties of ultrathin and thin ZnO nanowire arrays for nano device applications. **Nanoscale Research Letters**, v. 9, n. 1, p. 122, 2014.

SILVA, A. D. R.; RIGOLI, W. R.; OSIRO, D.; MELLO, D. C. R.; VASCONCELLOS, L. M. R.; LOBO, A. O.; PALLONE, E. M. J. A. Surface modification using the biomimetic method in alumina-zirconia porous ceramics obtained by the replica method. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 106, n. 7, p. 2615–2624, 2018.

SILVA, A. D. R.; PALLONE, E. M. J. A.; LOBO, A. O. Modification of surfaces of alumina-zirconia porous ceramics with Sr²⁺ after SBF. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v. 56, n. 2, p. 517–524, 2019.

SILVA, J. G. P.; AL-QURESHI, H. A.; KEIL, F.; JANSSEN, R.. A dynamic bifurcation criterion for thermal runaway during the flash sintering of ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 5, p. 1261–1267, 2016.

SILVA, K. R.; MENEZES, R. R.; CAMPOS, L. F. A.; SANTANA, L. N. L. A review on the production of porous ceramics using organic and inorganic industrial waste. **Cerâmica**, v. 68, n. 387, p. 270-284, 2022.

STEIL, M. C.; MARINHA, D.; AMAN, Y.; GOMES, J.R.C.; KLEITZ, M.. From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2093–2101, 2013.

STORION, A. G.; FERREIRA, J. A.; MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A. Influence of the forming method on flash sintering of ZnO ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 965–972, 2021.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E.; GAUCKLER, L. J. Processing Routes to Macroporous Ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 6, p. 1771-1789, 2006.

TAGHADDOS, E.; CHARALAMBOUS, H.; TSAKALAKOS, T.; SAFARI, A.. Electromechanical properties of flash sintered BNT-based piezoelectric ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 9, p. 2882–2888, 2019.

- TERAUDS, K.; LEBRUN, J.; LEE, H.; JEON, T.; LEE, S.; JE, J.; RAJ, R.. Electroluminescence and the measurement of temperature during stage III of flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 11, p. 3195–3199, 2015.
- TODD, R.I.; ZAPATA-SOLVAS, E.; BONILLA, R.s.; SNEDDON, T.; WILSHAW, P.R.. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1865–1877, 2015.
- TROMBIN, F.; RAJ, R. Developing processing maps for implementing flash sintering into manufacture of whiteware ceramics. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 93, n. 6, p. 32–35, 2014.
- TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; MUNIR, Z. A.; TOMASI, R. “Spark plasma sintering” (SPS) de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. **Cerâmica**, v. 53, n. 325, p. 62–67, 2007.
- TROMBINI, V.; BRESSIANI, A. H. A.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Otimização dos processos de moagem e secagem do pó de alumina/TiC obtido por moagem reativa. **Cerâmica**, v. 57, n. 344, p. 416–421, 2011.
- VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore size evolution during sintering of ceramic oxides. **Ceramics International**, v. 16, n. 3, p. 177–189, 1990.
- VIKRANT, K., WANG, H., JANA, A. Flash sintering incubation kinetics. **Npj Computational Materials**, v. 6, n. 1, p. 1–8, 2020.
- VIKRANT, K. S. N.; GARCÍA, R. E. Charged grain boundary transitions in ionic ceramics for energy applications. **Npj Computational Materials**, v. 5, n. 1, 2019.
- WANG, H.; LI, X.; ZHAO, X.; LI, C.; SONG, X.; ZHANG, P.; HUO, P.; LI, Xin. A review on heterogeneous photocatalysis for environmental remediation: from semiconductors to modification strategies. **Chinese Journal Of Catalysis**, v. 43, n. 2, p. 178-214, 2022.
- WANG, J.; CHEN, R.; XIANG, L.; KOMARNENI, S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7357–7377, 2018.
- WANG, X; ZHU, Y.; HUANG, R.; MEI, H.; JIA, Z.. Flash sintering of ZnO ceramics at 50 °C under an AC field. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, p. 24909–24913, 2019.
- WANG, X.; CHEN, P.-L.; CHEN, I. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain-Size, I. Y_2O_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 2, p. 431–437, 2006.
- WEI, X.; LIU, H.; GAO, S.; JIA, K.; WANG, Z.; CHEN, J. Photocatalyst: to be dispersed or to be immobilized? the crucial role of electron transport in photocatalytic fixed bed reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 13, n. 41, p. 9642-9648, 2022.
- WEIBEL, A.; BOUCHET, R.; BOULC', F.; KNAUTH, P. The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in

Nanocrystalline Anatase Powders. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 9, p. 2378–2385, 2005.

WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. **Acta Metallurgica**, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.

YAGHOBIZADEH, O.; NAZARI, M.; MASHHADI, M. The Effect of Rapid Microwave Sintering Process on the Electrical Conductivity, Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Al-TiC Composites. **Materials Research**, v. 21, n. 6, 2018.

YAQOOB, A.; NOOR, N.; SERRÀ, A.; IBRAHIM, M. Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based ZnO Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 932, 2020.

YE, H.; CHEN, G.; NIU, H.; ZHU, Y.; SHAO, L.; QIAO, Z.. Structures and mechanisms of water adsorption on ZnO(0001) and GaN(0001) surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 31, p. 15976–15983, 2013.

YOON, B.; YADAV, D.; GHOSE, S.; SARIN, P.; RAJ, R. On the synchronicity of flash sintering and phase transformation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 6, p. 3110–3116, 2019.

YOON, B.; AVILA, V.; RAJ, R.; JESUS, L. M.. Reactive flash sintering of the entropy-stabilized oxide $Mg_{0.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$. **Scripta Materialia**, v. 181, n. 3, p. 48–52, 2020.

YOON, B.; AVILA, V.; LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; JESUS, L. M. Reactive Flash Sintering of Ceramics: a review. **Advanced Engineering Materials**, p. 2200731, 2022.

YU, J. H.; MCWILLIAMS, B. A.; PARKER, T. C. Densification behavior of flash sintered boron suboxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 11, p. 4976–4982, 2018.

YU, M.; GRASSO, S.; MCKINNON, R.; SAUNDERS, T.; REECE, M. J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modelling. **Advances in Applied Ceramics**, v. 116, n. 1, p. 24–60, 2017.

ZHANG, B. **Mechanical Properties of Nanomaterials**. In: Physical Fundamentals of Nanomaterials. Hunan: Elsevier, 2018. 8p. 211–250.

ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. **Progress in Materials Science**, v. 49, n. 3–4, p. 537–560, 2004.

ZHANG, H.; WANG, Y.; LIU, J.; XU, X.; CHEN, L.; LIU, D. Reaction assisted flash sintering of Al_2O_3 /YAG ceramic composites with eutectic composition. **Ceramics International**, v. 45, n. 10, p. 13551–13555, 2019.

ZHANG, L.; MOHAMED, H. H.; DILLERT, R.; BAHNEMANN, D. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: a review. **Journal Of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 13, n. 4, p. 263-276, 2012.

ZHANG, Y.; NIE, J.; CHAN, J.; LUO, J. Probing the densification mechanisms during flash sintering of ZnO. **Acta Materialia**, v. 125, p. 465–475, 2017.

ZHANG, Y.; JUNG, J.; LUO, J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO–Bi₂O₃ under direct currents. **Acta Materialia**, v. 94, p. 87–100, 2015.

ZHANG, Y.; LUO, J. Promoting the flash sintering of ZnO in reduced atmospheres to achieve nearly full densities at furnace temperatures of <120 °C. **Scripta Materialia**, v. 106, n. May, p. 26–29, 2015.

ZHOU, H.; LI, X.; ZHU, Y.; LIU, J.; WU, A.; MA, G.; WANG, X.; JIA, Z.; WANG, L. Review of flash sintering with strong electric field. **High Voltage**, v. 7, n. 1, p. 1-11, 2021.