

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ZOOTECNIA E ENGENHARIA DE ALIMENTOS

ISABELA REIS LAVAGNINI

**Sinterização de zircônia, hidroxiapatita e composto hidroxiapatita-
zircônia via *Flash Sintering***

Pirassununga

2023

ISABELA REIS LAVAGNINI

Sinterização de zircônia, hidroxiapatita e compósito hidroxiapatita-zircônia via *Flash Sintering*

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 do programa de Engenharia e Ciência de Materiais.

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

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Eliria M. J. A. Pallone.

Pirassununga

2023

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

L392s Lavagnini, Isabela Reis
Sinterização de zircônia, hidroxiapatita e
compósito hidroxiapatita-zircônia via Flash Sintering
/ Isabela Reis Lavagnini ; orientadora Eliria Maria
de Jesus Agnolon Pallone. -- Pirassununga, 2022.
156 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. Flash Sintering. 2. Sinterização. 3. Controle
microestrutural. 4. Evolução de fases cristalinas.
5. Efeitos atérmicos. I. Pallone, Eliria Maria de
Jesus Agnolon, orient. II. Título.

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, pela sua orientação, pelo apoio, pelas oportunidades e pela disponibilidade em todos os momentos;

À *University of Colorado Boulder* e ao *Mechanical Engineering Department*;

Ao meu supervisor no intercâmbio, Prof. Dr. Rishi Raj, que me acolheu e me proporcionou muitas oportunidades.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais e aos funcionários do Serviço de Pós-Graduação;

Aos professores, técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia de Biossistemas da Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos - Universidade de São Paulo;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, pelo financiamento do equipamento utilizado (Processo: 2015/07319-8; 2019/14677-9);

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq, pelo financiamento da bolsa de intercâmbio (Processo: 200573/2018-7);

À Universidade Virtual do Estado de São Paulo – UNIVESP pelo financiamento da bolsa do programa de facilitadores;

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

E por último, mas não menos importante, a todos os meus colegas de laboratório do Brasil e dos Estados Unidos, aos meus amigos e aos meus familiares.

Artigos Publicados

LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; JESUS, L.M.; PALLONE, E.M.J.A. Influence of forming methods on the microstructure of 3YSZ flash-sintered ceramics. *Materialia*, v. 22, n. 5, p. 101419, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101419>

LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; PALLONE, E.M.J.A. Microstructure evaluation of 3YSZ sintered by Two-Step Flash Sintering. *Ceramics International*, v. 47, n. 15, p. 21618-21624, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.04.174>

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, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.036>

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. <https://doi.org/10.1111/jace.17037>

CAMPOS, J. V., **LAVAGNINI, I. R.**, Zallocco, V. M., Ferreira, E. B., Pallone, E. M. J. A., Rodrigues, A. C. Flash sintering with concurrent crystallization of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass. *Acta Materialia*, v. 244, p. 118593, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118593>

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. <https://doi.org/10.1002/adem.202200731>

STORION, A.G.; **LAVAGNINI, I.R.** et al. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.060>

CAMPOS, J. V., **LAVAGNINI, I. R.**, AVILA, V., YOON, B., GHOSE, S., RAJ, R., PALLONE, E. M. J. A., JESUS, L. M. On the Arrhenius-like behavior of conductivity during flash sintering of 3 mol% yttria stabilized zirconia ceramics. *Scripta Materialia*, v. 203, p. 114093, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114093>

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. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.04.022>

CAMPOS, J.V.; **LAVAGNINI, I.R.**; SOUSA, 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. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.002>

LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; OSIRO, D.; FERREIRA, J.A.; COLNAGO, L. A.; PALLONE, E.M.J.A. Influence of alumina substrates open porosity on calcium phosphates formation produced by the biomimetic method. *Progress in Biomaterials*, v. 11, n. 3, p. 263-271, 2022. <https://doi.org/10.1007/s40204-022-00193-8>

CAMPOS, J.V., **LAVAGNINI, I.R.**, FERREIRA, J.A., MONTRAZI, E.T., BONAGAMBA, T.J., PALLONE, E.M.J.A. Análise comparativa entre diferentes ensaios porosimétricos em alumina macroporosa. *Revista Matéria*, v. 22, 2018. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0265>

Resumos Publicados em Anais de Congressos

LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; LOBO, ANDERSON OLIVEIRA; PALLONE, E. M. J. A. Flash Sintering em Hidroxiapatita. 24° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, 2022.

LAVAGNINI, I. R.; CAMPOS, J. V.; PALLONE, E. M. J. A. *In situ* synchrotron X-ray diffraction of Hydroxyapatite-zirconia composite during Conventional Sintering and Flash Sintering. XX Brazil MRS Meeting & International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2022.

CAMPOS, J. V.; **LAVAGNINI, I. R.;** ZALLOCCO, V. M.; PALLONE, E. M. J. A.; FERREIRA, E. B.; RODRIGUES, A. C. M. Rapid crystallization of bulk glass aided by an electric field. XX Brazil MRS Meeting & International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM), Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2022.

CAMPOS, J. V.; **LAVAGNINI, I. R.;** ZALLOCCO, V. M.; PALLONE, E. M. J. A.; RODRIGUES, A. C. M. Flash sintering with concurrent crystallization of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics. 26th International Congress on Glass, Berlim, Alemanha, 2022.

LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; LOBO, A.O.; PALLONE, E.M.J.A. Flash Sintering of the Hydroxyapatite-Zirconia composite. XIX Brazil MRS Meeting & International Union of Materials Research Societies – International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM). Online, Brasil, 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. Electric Field Enhanced Processing of Advanced Materials II: Complexities and Opportunities, 2019, Tomar, Portugal, ECI Symposium Series, 2019.

CAMPOS, J.V.; **LAVAGNINI, I.R.;** FERREIRA, J.A.; SOUSA, R.V.; PALLONE, E.M.J.A. Influence of 3YSZ sample height on the onset temperature of flash sintering. Electric Field Enhanced Processing of Advanced Materials II: Complexities and Opportunities, 2019, Tomar, Portugal, ECI Symposium Series, 2019.

LAVAGNINI, I.R.; CAMPOS, J.V.; FERREIRA, J.A.; SOUSA, R.V.; PALLONE, E.M.J.A. Influência da two-step flash sintering na microestrutura da zircônia. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz-do-Iguaçu. Anais do XXIII CBECIMAT, 2018.

CAMPOS, J.V.; **LAVAGNINI, I.R.;** FERREIRA, J.A.; SOUSA, R.V.; PALLONE, E.M.J.A. Automação de forno tubular adaptado para executar flash sintering. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018, Foz-do-Iguaçu.

Premiações

Artigo reconhecido como **Top Cited Article 2020-2021** da revista *Journal of the American Ceramic Society*: <https://doi.org/10.1111/jace.17037>.

Segundo lugar no concurso *YCN Photo Contest 2022*, promovido pela *Young Ceramist Network* com a imagem: “*Dandelion-like structures of hydroxyapatite/zirconia composite materials via Flash Sintering*”. <https://ecers.org/2022-ycn-student-s-evening>

Prêmio **Bernhard Gross Award** de melhor apresentação oral “*In situ synchrotron X-ray diffraction of Hydroxyapatite-zirconia composite during Conventional Sintering and Flash Sintering*” no V - *XIII Brazilian Electroceramics Symposium* durante o *XX B-MRS Meeting*, Foz do Iguaçu, Paraná, Brasil, 2022. <https://www.sbpmat.org.br/pt/xx-b-mrs-meeting-student-awards-and-prizes/>

Prêmio **Best Student Poster Competition** (2º lugar) intitulado “*Phase evolution during Conventional and Flash Sintering of hydroxyapatite-zirconia composite using in-situ synchrotron x-ray diffraction*” na *Electric Field Enhanced Processing of Advanced Materials III: Complexities and Opportunities*, Tomar, Portugal, 2023.

Reportagens

YCN Newsletter: https://ecers.org/news/226/408/YCN-Newsletter-14-Article-by-Isabela-Reis-Lavagnini/d.ceramic_details_news

The American Ceramic Society: <https://ceramics.org/ceramic-tech-today/processing-1/forming-methods-influence-the-microstructure-of-flash-sintered-ceramics>

RESUMO

LAVAGNINI, I. R. **Sinterização de zircônia, hidroxiapatita e compósito hidroxiapatita-zircônia via *Flash Sintering***, 2023. 156 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2023.

A *Flash Sintering* (FS) é uma técnica alternativa à sinterização convencional que se destaca por ser capaz de sinterizar materiais cerâmicos em poucos segundos sob menores temperaturas de forno. Parâmetros intrínsecos e extrínsecos da técnica, bem como das cerâmicas utilizadas, influenciam não só durante a FS, mas também nas propriedades finais do material sinterizado. Devido a estas variáveis, a compreensão dos fenômenos e mecanismos que ocorrem durante a utilização da FS precisam ainda ser elucidados. Com o intuito de contribuir para essa elucidação, esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência da utilização de diferentes parâmetros durante a FS (e.g., tipo de controle e magnitude de corrente elétrica, método de conformação) nas propriedades finais (e.g., densificação, microestrutura e evolução de fase cristalina) de três diferentes sistemas cerâmicos: a zircônia estabilizada com 3 %mol. de ítria (3YSZ), a hidroxiapatita (HAp) e o compósito HAp-3YSZ (HZ). Os resultados mostraram que o controle da corrente elétrica e a compactação dos pós (conformado por diferentes métodos) apresentaram grande influência na homogeneidade microestrutural de 3YSZ. Para a HAp, observou-se que a magnitude da corrente elétrica influenciou na microestrutura (tamanho de grão, tipo de fratura e porosidade) e na quantidade de fases cristalinas secundárias formadas, além de evitar a formação de β -fosfato tricálcico (β -TCP), como observado nas amostras sinterizadas convencionalmente. Em relação ao compósito HZ, apesar das amostras submetidas à FS apresentarem históricos térmicos semelhantes às sinterizadas convencionalmente, os resultados microestruturais não foram semelhantes. O compósito HZ submetido à FS apresentou a formação de micro agulhas em sua microestrutura, além disso a HAp foi convertida majoritariamente para α -fosfato tricálcico (α -TCP) e a 3YSZ foi estabilizada em sua fase cúbica (durante o *flash* e mantida após o resfriamento) devido à inclusão de Ca^{2+} em sua estrutura. Esses resultados sugerem que o campo elétrico aplicado no material tem um papel importante, gerando efeitos atérmicos durante o processo de FS.

Palavras-chave: *Flash Sintering*, sinterização, zircônia, hidroxiapatita, compósito hidroxiapatita-zircônia, efeitos atérmicos.

ABSTRACT

LAVAGNINI, I. R. **Flash Sintering of zirconia, hydroxyapatite, and hydroxyapatite-zirconia composite**, 2023. 156 p. Doctoral Thesis – Faculty of Animal Science and Food Engineering, University of São Paulo, Pirassununga, 2023.

Flash Sintering (FS) is an alternative technique to conventional sintering that stands out for being able to sinter ceramic materials in a few seconds under lower furnace temperatures. Intrinsic and extrinsic parameters from the technique (and from the ceramic) influence not only during FS but also on the final properties of the sintered material. Due to these miscellaneous process parameters, the understanding of the phenomena and mechanisms that occur during the FS still needs to be elucidated. To contribute to this elucidation, this work aimed to evaluate the influence of different parameters during FS (e.g., type of control and magnitude of electric current, forming method) on the final properties (densification, microstructure, and crystalline phase evolution) of three different ceramic systems: 3 mol% yttria-stabilized zirconia (3YSZ), hydroxyapatite (HAp) and composite HAp-3YSZ (HZ). The results showed that the control of the electric current and the compaction of the powders (produced by different forming methods) had a great influence on the microstructural homogeneity of 3YSZ. For HAp, it was observed that the magnitude of the electric current influenced the microstructure (grain size, type of fracture, and porosity) and the amount of secondary crystalline phases formed, in addition to preventing the formation of β -tricalcium phosphate (β -TCP), typically observed in conventionally sintered samples. Regarding the HZ composite, despite the samples submitted to FS presenting thermal histories similar to those conventionally sintered, the microstructural results were not similar. The HZ composite submitted to FS showed the formation of microneedles in its microstructure, in addition, HAp was mostly converted to α -tricalcium phosphate (α -TCP) and 3YSZ was stabilized in its cubic phase (during the flash and maintained after the cooling) due to the inclusion of Ca^{2+} in its structure. These results suggest that the electric field applied to the material plays an important role, generating athermal effects during the FS process.

Keywords: Flash Sintering, sintering, zirconia, hydroxyapatite, hydroxyapatite-zirconia composite, athermal effects.

Sumário

Introdução	12
Objetivos	14
Capítulo 1 Revisão da literatura	15
1.1 Materiais cerâmicos	15
1.1.1 Zircônia	15
1.1.2 Hidroxiapatita (HAp)	17
1.2 Processamento de materiais cerâmicos.....	20
1.2.1 Sinterização convencional.....	23
1.2.2 Sinterização convencional em etapas	29
1.2.3 Sinterização não convencional.....	31
1.2.3.1 Flash Sintering	31
Capítulo 2 Evolução microestrutural de 3YSZ sinterizadas por <i>Current Ramp Flash Sintering</i> 45	
2.1 Introdução	45
2.2 Material e Métodos.....	45
2.3 Resultados e Discussão.....	49
2.4 Conclusão	57
Capítulo 3 Avaliação da microestrutura de 3YSZ sinterizadas por <i>Two-Step Flash Sintering</i> 58	
3.1 Introdução	58
3.2 Material e métodos.....	58
3.3 Resultados e discussão	59
3.4 Conclusão	69
Capítulo 4 Influência do método de conformação na microestrutura de 3YSZ sinterizadas por <i>Flash Sintering</i>	71
4.1 Introdução	71

4.2 Material e métodos.....	73
4.3 Resultados e discussão	74
4.4 Conclusão	83
Capítulo 5 Influência da <i>Flash Sintering</i> na transformação de fase e condutividade da hidroxiapatita.....	85
5.1 Introdução	85
5.2 Material e métodos.....	86
5.3 Resultados e discussão	88
5.4 Conclusão	97
Capítulo 6 Estudo do compósito HZ sinterizado via <i>Flash Sintering</i>	99
6.1 Introdução	99
6.2 Material e métodos.....	100
6.3 Resultados e discussão	101
6.4 Conclusão	110
Capítulo 7 Análise de DRX <i>in situ</i> durante a sinterização convencional e FS do compósito HZ.	111
7.1 Introdução	111
7.2 Material e métodos.....	112
7.3 Resultados e discussão	116
7.4 Conclusão	130
Capítulo 8 Considerações finais	132
Capítulo 9 Sugestões de trabalhos futuros	134
Referências	135
Apêndice A.....	155

Introdução

A grande maioria das indústrias cerâmicas utiliza a sinterização convencional como principal rota de densificação de seus produtos. Basicamente, a sinterização convencional consiste em aquecer um corpo cerâmico verde sob elevadas temperaturas por várias horas. Dentre as particularidades dessa técnica, a superfície do material é a primeira a entrar em contato com o calor disponibilizado, de forma que o aquecimento acontece então de fora para dentro do material, por convecção e radiação. Além disso, a configuração dessa técnica faz com que toda a câmara de um forno seja aquecida, e não somente a amostra, por isso uma quantidade considerável de energia é desperdiçada, o que torna o processo pouco eficiente. Devido à necessidade de um ambiente sob temperaturas elevadas, longo tempo de duração do processo, e sua baixa eficiência, a etapa de sinterização, portanto, consome a maior quantidade de energia dentre todas as etapas do processamento dos materiais cerâmicos. Diminuir o consumo energético desta etapa pode proporcionar uma diminuição significativa no custo de produção, além de trazer benefícios ambientais relacionados à redução de “*carbon footprint*” deste setor industrial.

Nesse sentido, recentes esforços estão sendo empregados para otimizar o processo de sinterização, visando a redução na temperatura, no tempo de duração, e conseqüentemente, no seu consumo energético. Nas últimas décadas, várias técnicas de sinterização não convencionais foram desenvolvidas, por exemplo, *Spark Plasma Sintering*, sinterização por micro-ondas, *Laser Sintering* (LS), *Blacklight Sintering* (BS), *Ultrafast High-Temperature Sintering* (UHS) e *Flash Sintering*. No entanto, essas técnicas ainda apresentam limitações de uso em larga escala, o que dificulta sua aplicação na indústria.

A *Flash Sintering* (FS) consiste na aplicação de um campo elétrico controlado no material (a partir de dois eletrodos) concomitante ao aquecimento do forno. Os materiais com coeficiente de temperatura negativo da resistividade (caso da maioria dos materiais cerâmicos) apresentam resistividade elétrica inversamente proporcional à temperatura em que se encontram. Dessa forma, em uma determinada combinação de temperatura e campo elétrico, a taxa em que a amostra aquece devido à passagem de corrente elétrica (efeito Joule) é superior à taxa que a amostra resfria pela dissipação de calor para o ambiente. Esse momento é chamado de *thermal runaway*,

um ciclo de aumento entre corrente elétrica, temperatura e condutividade da amostra. Durante esse ciclo, para evitar que a corrente elétrica cresça indefinidamente, a fonte elétrica muda do modo de controle de tensão para controle de corrente, não permitindo que a corrente elétrica ultrapasse um valor pré-determinado. Durante o *thermal runaway*, o material retrai rapidamente (em poucos segundos), ocorrendo a densificação e passa a emitir luz intensamente.

Devido à rapidez do processo, e por necessitar de temperaturas de forno mais baixas quando comparada à sinterização convencional, a FS apresenta um grande potencial para economia de energia. Além disso, por ser uma técnica com elevada taxa de aquecimento, e conseqüentemente de sinterização, a FS apresenta diversas outras vantagens, como por exemplo a obtenção de microestruturas com tamanhos de grãos refinados, a capacidade de evitar a transformação de fases cristalinas indesejadas e a possibilidade de sinterização de materiais com compostos voláteis.

Apesar dessas vantagens, os mecanismos responsáveis pelos fenômenos observados durante a FS são muito complexos e ainda pouco compreendidos na literatura. Além disso, as variáveis do processo (campo elétrico, corrente elétrica, frequência, geometria da amostra, atmosfera, material do eletrodo, tamanho de partícula etc.) podem influenciar em algumas propriedades finais dos materiais (densificação, microestrutura, composição de fases cristalinas, condutividade elétrica etc.). Por isso é essencial investigar os fenômenos ainda não explorados durante a FS e sua influência nas propriedades finais dos materiais.

Com o intuito de contribuir para a compreensão dos fenômenos e mecanismos que ocorrem durante a FS, foram investigados o comportamento de três sistemas cerâmicos submetidos a essa técnica: 3YSZ (material altamente explorado), hidroxiapatita (HAp) (material pouco explorado) e compósito HAp-3YSZ (HZ) (material nunca explorado). A 3YSZ é uma cerâmica versátil que apresenta elevada propriedade mecânica, condutividade iônica e biocompatibilidade. Por ser o material mais explorado na comunidade de FS, a intenção do estudo é contribuir com novos resultados, relacionando-os com os da literatura. A HAp foi escolhida por ser um material pouco explorado na FS, porém muito usado como biomaterial devido às propriedades de bioatividade e interação positiva com fluidos biológicos. O compósito HZ foi escolhido como um material inédito, ainda nunca explorado na FS e com potencial para uso como biomaterial. Dessa forma, a utilização de uma nova rota de

produção pode gerar uma diminuição de custos desses materiais, além de possibilitar sua utilização em novas áreas dependendo das propriedades finais obtidas.

Objetivos

Esse trabalho teve como objetivo avaliar a influência de variáveis do processamento (e.g., tipo de controle e magnitude de corrente elétrica, método de conformação) nas propriedades finais (e.g., densificação, microestrutura e evolução de fase cristalina) de três diferentes sistemas cerâmicos: 3YSZ, HAp e compósito HZ sinterizados via FS.

Para isso, tem-se os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar o efeito da magnitude e do tipo de controle de densidade de corrente elétrica (rampa ou steps), durante o *flash event*, no desenvolvimento da microestrutura e densificação da 3YSZ;
- Avaliar a influência do empacotamento das partículas do pó (produzidos por diferentes métodos de conformação) na distribuição da passagem de corrente elétrica pelo desenvolvimento da microestrutura e densificação da 3YSZ;
- Avaliar a influência do limite de densidade de corrente elétrica na microestrutura, densificação e evolução de fases cristalinas da HAp. Além de avaliar os mecanismos de condução elétrica da HAp durante o período de incubação (estágio I) da FS;
- Avaliar pela primeira vez o efeito do campo elétrico no desenvolvimento das fases cristalinas do compósito HZ por meio de difração de raios x *in situ* à FS em comparação à difração de raios x *in situ* à sinterização convencional. Além de avaliar a densificação e microestrutura.

Capítulo 1 Revisão da literatura

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos básicos sobre os materiais estudados, suas etapas de processamento, enfatizando o processo de sinterização.

1.1 Materiais cerâmicos

Materiais cerâmicos são todos os sólidos, inorgânicos e não metálicos, normalmente compostos por um elemento metálico e um não metálico, unidos por ligações iônicas e/ou covalentes, apresentando estrutura cristalina, policristalina ou amorfa (vidros) (RAHAMAN, 1996).

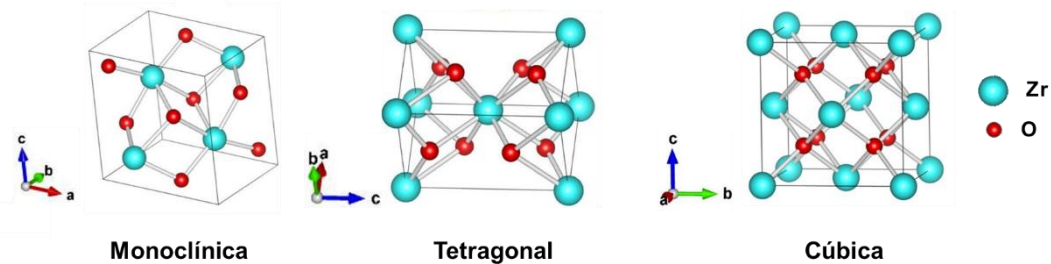
1.1.1 Zircônia

A zircônia (dióxido de zircônio) é uma cerâmica de fórmula molecular ZrO_2 que apresenta uma ampla gama de aplicações. Devido a sua alta dureza, refratariedade e resistência à fricção pode ser usada em matriz de extrusoras, válvula de motor de combustão, revestimentos resistentes a choque térmico e a ambientes de altas temperaturas. Também pode ser utilizada como ferramenta de corte por apresentar baixo coeficiente de atrito (PICONI; MACCAURO, 1999; ANTUNES, 2016). Outra aplicação é sua utilização como eletrólito de células de combustível e sensores de oxigênio, devido à condutividade iônica que apresenta em alta temperatura (HAERING et al., 2005; FERNANDES et al., 2011; DOS REIS ARAÚJO; ACCHAR, 2017). Além disso, essa cerâmica também pode ser utilizada em implantes ortopédicos ou ortodônticos, pois apresenta biocompatibilidade, além de boa estabilidade química e dimensional (PICONI; MACCAURO, 1999; FAGA et al., 2012; BELO et al., 2013).

A versatilidade da ZrO_2 se deve também ao fato dessa cerâmica apresentar três diferentes estruturas cristalinas em função da temperatura e pressão em que se encontra: monoclinica, tetragonal e cúbica (GARVIE, 1965; CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; BOCH; NIÈPCE, 2007). Em pressão atmosférica, exibe estrutura monoclinica desde a temperatura ambiente até aproximadamente 1170 °C. Em temperaturas entre 1170 °C e 2370 °C, apresenta fase tetragonal. Acima de 2370 °C até o seu ponto de fusão (2715 °C) se transforma para a fase cúbica (GARVIE, 1965; CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; BOCH; NIÈPCE, 2007). A Figura 1.1 ilustra

essas fases cristalinas, em que a , b e c são os parâmetros de rede, que variam em relação às fases cristalinas. A presença de dopantes também pode alterar os parâmetros de rede (CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; PICONI; MACCAURO, 1999).

Figura 1.1. As três estruturas cristalinas (monoclínica; tetragonal e cúbica) da ZrO_2 .



Fonte: Adaptado de: RICCA, C. et al. A comprehensive DFT investigation of bulk and low-index surfaces of ZrO_2 polymorphs. *Journal of Computational Chemistry*, v. 36, p. 9–21, 2015.

Como as estruturas cristalinas estão relacionadas com a temperatura, a ZrO_2 possui fase tetragonal durante o seu aquecimento no processo de sinterização e retorna para fase monoclínica durante o seu resfriamento. Entretanto, a fase monoclínica apresenta volume cerca de 3 a 5 % maior do que as demais fases. Desta forma, há uma variação no volume do material durante o resfriamento, pois a fase tetragonal volta para a fase monoclínica, fazendo com que a ZrO_2 se fragmente, não se tornando assim um objeto consolidado (PICONI; MACCAURO, 1999; BELO et al., 2013). Para ser possível a obtenção de uma peça consolidada de ZrO_2 , é necessária a estabilização das fases tetragonal ou cúbica na temperatura ambiente. Para isso, alguns dopantes podem ser adicionados à matriz de ZrO_2 , tais como: óxido de ítrio (Y_2O_3); óxido de cálcio (CaO); óxido de cério (CeO_2); óxido de magnésio (MgO), entre outros (GARVIE, 1965; CHEVALIER et al., 2009).

A estabilização da ZrO_2 tetragonal em temperatura ambiente possibilita o aumento da tenacidade à fratura do material (GARVIE, 1965). Quando um material cerâmico recebe a aplicação de uma tensão mecânica, microtrincas são formadas em sua estrutura. Essas microtrincas tendem a se propagar levando ao colapso do material. No entanto, na ZrO_2 tetragonal estabilizada, devido às tensões, há a transformação de fase dos grãos nos arredores das microtrincas (de tetragonal para monoclínica). Quando há essa transformação de fase, o grão aumenta seu volume, gerando uma força contrária às microtrincas, evitando sua propagação (GARVIE, 1965; FREGEAC et al., 2019).

Inserir dopantes na matriz de ZrO_2 , além de estabilizar as fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente, proporciona também novas características a este material, como o aumento da sua condutividade iônica. Por exemplo, ao se adicionar Ítria (Y_2O_3) na matriz de ZrO_2 , os cátions Zr^{4+} da ZrO_2 são parcialmente substituídos por cátions Y^{3+} da Y_2O_3 . Com a finalidade de neutralizar as cargas na matriz, vacâncias de oxigênio são formadas. Em temperatura ambiente a ZrO_2 dopada com Y_2O_3 se comporta como isolante elétrico, porém a mobilidade das vacâncias de oxigênio aumenta com a temperatura. Sendo assim, em temperaturas entre 600 e 1300 °C passa a apresentar uma alta condutividade iônica, devido à capacidade de transportar oxigênio através de sua matriz. Em temperaturas por volta de 1500 °C, o material se comporta como condutor misto (iônico e eletrônico) (KOPP; NÄFE; WEPPNER, 1992; STORTELDER, 2005). A princípio, quanto maior a quantidade de Y_2O_3 adicionada na matriz de ZrO_2 , maior o número de vacâncias (portadores) e, conseqüentemente, maior a condutividade iônica. No entanto, existe uma quantidade máxima de dopantes que pode ser adicionado ao material sem prejudicar a mobilidade, segundo a Equação (2.1):

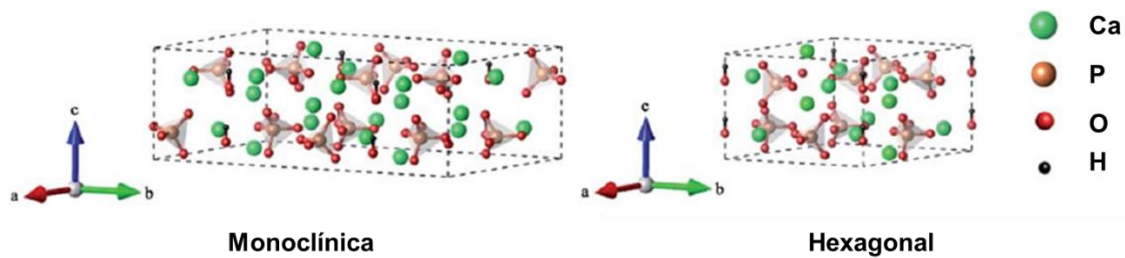
$$\sigma_i = n_i \times q_i \times \mu_i \quad (2.1)$$

Onde: σ_i é a condutividade iônica, n_i é o número de portadores, q_i é a carga dos íons e μ_i a mobilidade na amostra. Sendo assim, a condutividade máxima da ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 ocorre em uma dopagem com 8 % mol. Acima desta concentração, a mobilidade de seus portadores fica prejudicada, diminuindo assim sua condutividade (HAERING et al., 2005; STORTELDER, 2005).

1.1.2 Hidroxiapatita (HAp)

A hidroxiapatita (HAp) é uma cerâmica de fórmula molecular $Ca_{10}(PO_4)_6OH_2$. Quando pura, esta cerâmica apresenta estrutura cristalina monoclinica. Porém, em temperaturas superiores a 250 °C, observa-se uma transição da forma monoclinica para a hexagonal (DOROZHKIN, 2010). A HAp hexagonal também pode ser encontrada em temperatura ambiente, isso acontece quando íons cloreto ou fluoreto estão presentes em sua estrutura em forma de impureza ou como substituições parciais da hidroxila (OH^-) (COSTA et al., 2009; MARTINS, 2017). Monocristais de HAp naturais normalmente possuem impurezas e, portanto, apresentam estrutura hexagonal. A Figura 1.2 apresenta as estruturas monoclinica e hexagonal da HAp.

Figura 1.2. Estruturas cristalinas monoclínica e hexagonal da HAp.



Fonte: Adaptado de: HU, S. et al. Ferroelectric polarization of hydroxyapatite from density functional theory. RSC Advances, v. 7, p. 21375–21379, 2017.

Essa estrutura hexagonal permite a incorporação de diversos elementos, favorecendo substituições catiônicas e aniônicas. Por exemplo: íons Ca^{2+} podem ser substituídos por K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} , e íons trivalentes de elementos terra rara; íons PO_4^{3-} podem ser substituídos por íons AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SiO_4^{4-} e VO_4^{3-} ; e os íons OH^- por íons CO_3^{2-} , F^- e Cl^- . Todas as diferentes combinações formam uma série de minerais isomorfos chamada de apatitas (DOROZHKIN, 2010; EBRAHIMI; BOTELHO; DOROZHKIN, 2017), cuja nomenclatura é baseada no ânion que está predominante: hidroxiapatita (OH^-), fluorapatita (F^-), cloroapatita (Cl^-), entre outros. (KAIRALLA, 2013). Além disso, essas substituições interferem em características como: cristalinidade, parâmetros de rede, dimensões dos cristais, textura superficial, estabilidade e solubilidade (relacionada à degradação in vivo) (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A HAp é uma cerâmica pertencente ao grupo dos fosfatos de cálcio, o qual é composto por diferentes cerâmicas bioativas, que, além de apresentarem estruturas semelhantes aos componentes minerais de ossos e dentes dos seres vivos, possuem uma interação positiva com o organismo (LEGEROS; BONEL; LEGROS, 1978; PRAKASAM et al., 2015). Os fosfatos de cálcio se exibem diferentes composições, como mostrado na Tabela 1.1, que são definidas pela relação entre íons de cálcio e de fósforo (razão Ca/P) que apresentam (GUASTALDI; APARECIDA, 2010; GOMES et al., 2012; PRAKASAM et al., 2015).

Tabela 1.1 Fases de fosfatos de cálcio com suas razões Ca/P.

Nome	Fórmula	Ca/P
Fosfato tetracálcico (TTCP)	$\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)$	2,0
Hidroxiapatita (HAp)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$	1,67
Fosfato de Cálcio Amorfo (ACP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,5
Fosfato Tricálcico (α , α' , β , γ) (TCP)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,5
Fosfato octacálcico (OCP)	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Mono-hid. fosfato de cálcio dihidratado (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Mono-hidrogênio fosfato de cálcio (DCP)	CaHPO_4	1,0
Pirofosfato de cálcio (CPP)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,0
Pirofosfato de cálcio dihidratado (CPPD)	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,0
Fosfato heptacálcico (HCP)	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,7
Di-hidrogênio fosfato tetracálcico (TDHP)	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Fosfato monocálcico mono-hidratado (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5
Metafosfato de cálcio (α , β , γ) (CMP)	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,5

Fonte: GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. Química Nova, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.

Dentre as fases dos fosfatos de cálcio apresentadas, a HAp é a de maior interesse biológico (RODRÍGUEZ-LORENZO; VALLET-REGÍ, 2000; FINISIE et al., 2001; PRAKASAM et al., 2015). Para se ter uma ideia, a HAp representa cerca de 55% da composição dos ossos, 96% da composição do esmalte dentário e 70% da dentina (GUASTALDI; APARECIDA, 2010).

A HAp apresenta ainda hidrofiliabilidade (interação dos fluidos biológicos com a sua superfície). Além disso, ela estimula a produção de células de fibroblastos e osteoblastos, de forma que essas células não conseguem diferenciar a HAp dos ossos circundantes (DOROZHKIN, 2010; GUASTALDI; APARECIDA, 2010; AMINIAN et al., 2016). Por causa dessas propriedades, as principais aplicações da HAp concentram-se nas áreas de medicina e odontologia. Pode ser utilizada como um excelente suporte para ação prolongada de drogas, substituição de globo ocular e para reparo e regeneração de tecidos ósseos, tanto em forma de pó quanto em pasta ou como uma peça conformada (densa ou porosa) (COSTA et al., 2009; GUASTALDI; APARECIDA, 2010; MARTINELLI et al., 2018; IBRAHIM et al., 2020)

Apesar de sua alta bioatividade, a HAp não é muito utilizada para implantes ósseos estruturais (THUAULT et al., 2014; KHOSHZABAN et al., 2017). Isso acontece porque a resistência mecânica da HAp, e da maioria dos fosfatos de cálcio, é inferior quando comparada à de outras cerâmicas ou certos metais bioinertes (materiais que não apresentam interação nem positiva e nem negativa com o organismo), como a alumina (Al_2O_3) e o Titânio (Ti). Por isso, a HAp e os fosfatos de cálcio, em geral, são muito utilizados para recobrir a superfície de implantes produzidos com materiais bioinertes, que apresentam melhores propriedades mecânicas (KOLOS; RUYS, 2015; HARUN et al., 2018; SARTORI et al., 2018). Sem esse recobrimento, os implantes bioinertes são encapsulados por tecidos fibrosos quando inseridos no organismo e, conseqüentemente, tornam-se isolados dos ossos circundantes, prejudicando seu desempenho (ABE; KOKUBO; YAMAMURO, 1990; KOKUBO, 1998). Dessa forma, a técnica de recobrimento da superfície desses materiais com HAp ou outros fosfatos de cálcio tem se mostrado vantajosa, uma vez que esse encapsulamento não acontece quando um material bioativo está na superfície. A chance de rejeição/infecção é assim diminuída, além de proporcionar uma melhor fixação do implante com os tecidos circundantes (APARECIDA et al., 2007; KOLOS; RUYS, 2015; HESARAKI, 2016).

Todavia, as propriedades dos materiais cerâmicos não dependem apenas da sua composição e estrutura cristalina. O processamento destes materiais, desde a obtenção da matéria prima até o produto final, é de grande importância para a manutenção dessas propriedades (RAHAMAN, 1996; CHIANG; BIRNIE III; KINGERY, 1997; BOCH; NIÉPCE, 2007).

1.2 Processamento de materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são tipicamente quebradiços, duros e têm um ponto de fusão muito alto. Portanto, são difíceis de serem fabricados por deformação plástica, usinagem a frio ou fundição. O processo de fabricação de materiais cerâmicos policristalinos consiste, basicamente, em três etapas: obtenção e preparação do pó precursor; conformação e/ou compactação da peça no formato desejado; e a “queima” desse material sob elevadas temperaturas (processo chamado de sinterização). Todas as etapas do processamento são relevantes e

influenciam diretamente nas propriedades finais do material (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

A produção dos pós cerâmicos é importante, pois as propriedades de um material consolidado dependem, em grande parte, das características originais das partículas do pó a serem utilizadas. Dentre os métodos de fabricação de pós cerâmicos, pode-se citar: pirólise de soluções alcoólicas, sol-gel, combustão e condensação de gás inerte (IGC) (TADOKORO; MUCCILLO; PAULO, 2000). Um desafio para os métodos de fabricação é produzir pós cerâmicos com dimensões cada vez menores (nanométricas). Isso é interessante, pois, uma vez que a cerâmica for sinterizada (dependendo dos parâmetros da sinterização), ela pode apresentar uma microestrutura refinada, composta por grãos nanométricos. Materiais cerâmicos com microestrutura refinada apresentam grandes potencialidades na obtenção de novas e melhores propriedades, quando comparados com os demais que possuem tamanhos de grãos micrométricos (BALAJI et al., 2017; KUSIOR et al., 2018).

A próxima etapa do processamento de um material cerâmico é a sua conformação. Existem na literatura diferentes métodos de conformação/compactação de uma peça cerâmica, por exemplo: prensagem uniaxial, prensagem isostática (MELO et al., 2018), injeção (HE et al., 2018), colagem de barbotina (CATAFESTA et al., 2007), *gelcasting* (LIU et al., 2018b), *tape casting* (DOS REIS ARAÚJO; ACCHAR, 2017), entre outras.

Dentre essas técnicas, a prensagem uniaxial é a mais usual, no entanto, a espessura da peça é um fator limitante devido à distribuição heterogênea de densidade de compactação que pode ser formada ao longo da peça. Espessuras elevadas levam a um maior gradiente na densidade o que, conseqüentemente, afeta negativamente as propriedades do produto final (ZORZI, 1996; RICHERSON, 2005; FONSECA, 2008; MELO et al., 2018).

Diferentemente do que ocorre na prensagem uniaxial, na prensagem isostática a força compressiva é gerada em todos os sentidos da peça. Entretanto, dependendo do formato e das dimensões, as amostras podem também apresentar um gradiente de densidade no sentido da superfície para o interior (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; RICHERSON, 2005).

Além dos métodos de conformação por prensagem, métodos que não utilizam pressão também são usados para conformação dos materiais cerâmicos. O método *gelcasting*, por exemplo, consiste na mistura do pó cerâmico em uma suspensão com

diferentes monômeros orgânicos. Com a ajuda de um catalizador, a reação de copolimerização acontece, e o pó cerâmico é conformado nas dimensões desejadas de forma eficiente (YOUNG et al., 1991; RICHERSON, 2005; LIU et al., 2018b). Já a colagem de barbotina, outro método de conformação, é baseada em sistemas coloidais, os quais formam uma suspensão estável concentrada. Essa suspensão é depositada em um molde poroso (normalmente de gesso), que por meio da pressão capilar induz um fluxo removendo lentamente a parte líquida da suspensão. Dessa forma, as partículas do material cerâmico, presentes na suspensão, são depositadas nas superfícies do molde dando origem a peça desejada (LE FERRAND, 2020).

A terceira etapa do processamento de um material cerâmico é a sinterização, que consiste, convencionalmente, no aquecimento do material em um forno sob altas temperaturas a fim de produzir um corpo sólido e compacto. A sinterização é uma etapa crítica, pois é nela que acontece a densificação e o crescimento dos grãos do material. Desta forma, diversos estudos buscam compreender as melhores condições para executar uma sinterização, buscando alta densificação e microestrutura refinada no material (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005; RICHERSON, 2005). Tanto parâmetros intrínsecos como extrínsecos do material afetam a sua densificação e microestrutura. Parâmetros intrínsecos ao material consistem, por exemplo, no tamanho médio, na morfologia e no empacotamento das partículas do pó. Por sua vez, os parâmetros extrínsecos ao material estão relacionados aos parâmetros da técnica de sinterização e dizem respeito à temperatura da sinterização, à taxa de aquecimento e de resfriamento, à pressão mecânica aplicada na amostra e à atmosfera em que está ocorrendo todo o processo (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; RAHAMAN, 1996; RICHERSON, 2005).

Em geral, a sinterização é o processo que mais consome energia na indústria cerâmica. Por exemplo, estimou-se que aproximadamente 56% da energia total de uma indústria de revestimento cerâmico (pisos, azulejos e etc.) é utilizada no processo de sinterização (CIACCO; ROCHA; COUTINHO, 2017). Assim, técnicas de sinterização mais eficientes podem contribuir significativamente para reduzir a “*carbon footprint*” da indústria cerâmica (que representa 8,9% do custo energético de todas as indústrias) (IBN-MOHAMMED et al., 2019).

1.2.1 Sinterização convencional

Como mencionado anteriormente, o processo de sinterização refere-se à consolidação, em altas temperaturas, de um corpo cerâmico conformado a partir de um pó, transformando-o em um corpo sólido. A sinterização pode ocorrer tanto via fase sólida quanto via fase líquida. Neste trabalho será abordada apenas a sinterização via fase sólida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KANG, 2005; RICHERSON, 2005).

A força motriz da sinterização é a redução da energia superficial livre do material. Essa energia é derivada da superfície livre das partículas do pó cerâmico, por isso, quanto menor a partícula, maior a área superficial específica e maior a energia superficial livre. Sendo assim, quanto menor o tamanho das partículas do pó precursor, maior a quantidade de energia disponível para o processo de sinterização (WANG; RAJ, 1990; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

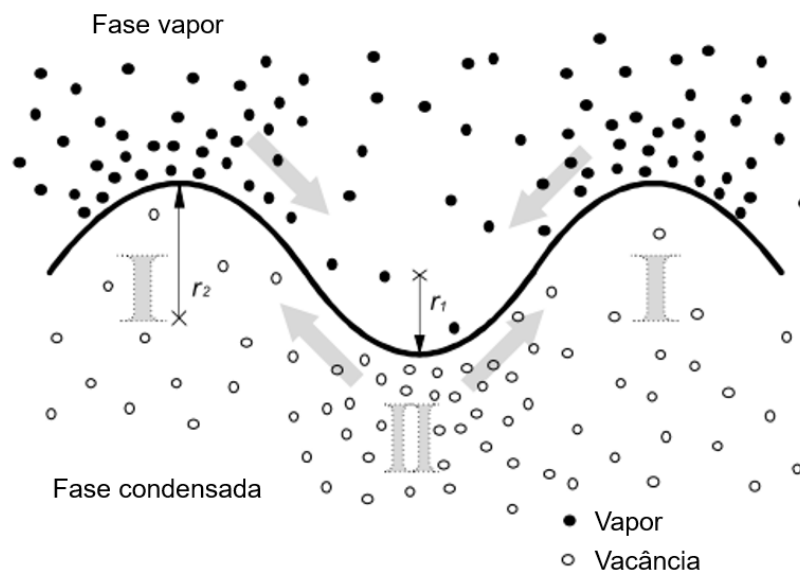
No processo via fase sólida, os responsáveis pela redução da energia superficial livre e, conseqüentemente, os responsáveis pela sinterização propriamente dita, são os mecanismos de difusão. Esses mecanismos são ativados com o aumento da temperatura e, dessa forma, promovem dois processos: a densificação e o crescimento de grão (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

O processo de densificação visa eliminar a porosidade, consistindo no transporte de matéria do interior do grão para os poros, de forma a torná-los cada vez menores, até que sejam extintos. Com isso, os grãos se aproximam cada vez mais uns dos outros, ocasionando na densificação e, também, na retração da peça final. No processo de crescimento de grãos, as partículas são rearranjadas de forma que grãos maiores crescem às custas dos menores, a superfície dos poros é modificada, porém sem diminuir efetivamente o volume dos poros (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; RAHAMAN, 1996; RICHERSON, 2005). Sendo assim, a porosidade do material é eliminada durante a sinterização, possibilitando um material com alta densidade. Porém, alguns obstáculos podem prejudicar a eliminação da porosidade. Isso acontece, porque, durante a sinterização, ambos os processos (densificação de crescimento de grãos) geralmente competem entre si (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005).

Em escala microscópica, o que define a dinâmica da sinterização é a diferença entre as curvaturas da superfície das partículas no ponto de contato entre elas. Uma diferença de curvatura gera uma diferença de tensão, de pressão de vapor e de concentrações de vacâncias, que são responsáveis por impulsionar a transferência de massa. Um grão que apresente contorno côncavo gera uma tensão de compressão, enquanto um que apresente contorno convexo, uma tensão de tração. Já o contorno plano, por sua vez, está livre de tensões (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005).

A Figura 1.3 mostra a distribuição de vacâncias e de átomos próximos à curva de interface entre grãos, onde a região I indica o contorno dos grãos e a região II o pescoço (interface entre grãos).

Figura 1.3. Ilustração mostrando a distribuição de vacâncias e de átomos próximos a curva de interface entre grãos, onde a região I indica o contorno dos grãos e a região II o pescoço (interface entre grãos).



Fonte: Kang, S. J. L. Sintering: densification, grain growth & microstructure. London: Elsevier, 2004.

É possível observar que as diferenças de tensões implicam em uma variação na concentração de vacâncias. Na região II existe muito mais vacâncias do que na região I. Essa diferença na quantidade de vacâncias gera um fluxo de difusão entre vacância e átomo, a fim de reduzir a energia livre do sistema. Enquanto a difusão de vacâncias acontece do pescoço para o contorno de grão, a difusão de átomos segue o fluxo contrário. Ao chegar no contorno dos grãos, as vacâncias são eliminadas; os átomos, por sua vez, ao chegarem no pescoço, permanecem ali. Esse fenômeno

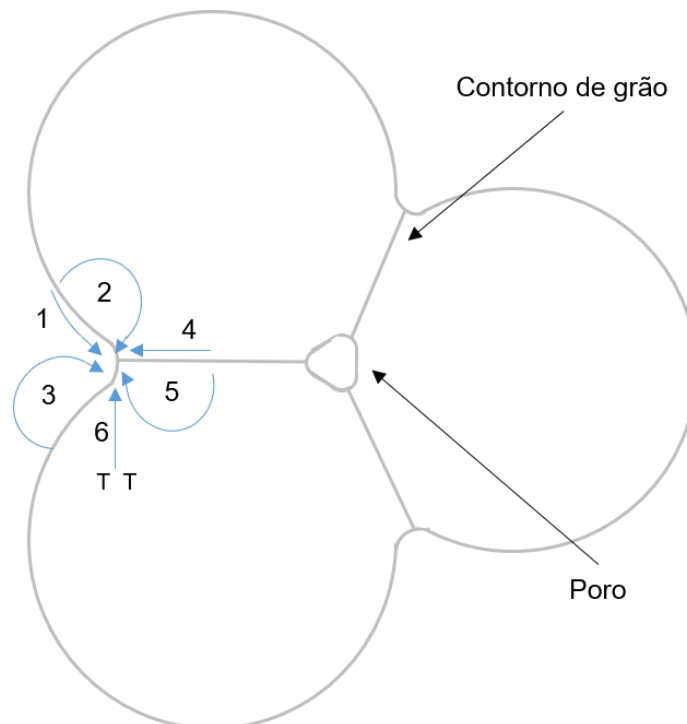
permite o “engrossamento” da região de pescoços de grãos, eliminando os poros intersticiais (KANG, 2005). Sendo assim, a sinterização tem como objetivo eliminar os poros da estrutura e tornar planas todas as superfícies dos grãos (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005).

A difusão de átomos durante o processo de sinterização acontece a partir de diferentes mecanismos de transferência de massa. Essa transferência pode ser associada como uma transferência de material que estava em uma área de alto potencial químico (interior do grão) para uma área com baixo potencial químico (pescoço) e são responsáveis pela evolução geométrica das partículas (HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

A necessidade de redução da energia superficial livre do sistema, juntamente com o aumento de temperatura, faz com que ligações sólidas (pescoços) entre partículas sejam formadas (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018). Há vários mecanismos que fazem com que o fluxo de massa aconteça. Todos eles conduzem ao crescimento da região do pescoço e ao aumento de resistência do compacto. Porém, alguns mecanismos favorecem a densificação, enquanto que outros contribuem para o crescimento de grão (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005).

Os principais mecanismos de transferência de massa, que ocorrem durante o processo de sinterização, estão representados na Figura 1.4 e listados na Tabela 1.2. As partículas do pó raramente apresentam formato esférico que é ilustrado na Figura 1.4. No entanto, o modelo em esferas simplificado ajuda no entendimento da atuação de cada mecanismo de transferência de massa, durante a sinterização (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; DJOHARI; DERBY, 2009).

Figura 1.4. Representação dos seis principais mecanismos de transferência de massa que ocorrem durante a sinterização, as setas azuis se iniciam na fonte e apontam para o destino da matéria a ser transportada, sendo informado ainda o contorno de grão e a localização do poro.



Fonte: Adaptado de: RAHAMAN, M. N. Sintering of Ceramics. New York: Taylor & Francis, 2007.

Tabela 1.2. Principais mecanismos de transporte de matéria durante a sinterização.

Número	Tipo de transporte	Fonte de matéria	Destino da matéria
1	Difusão superficial	Superfície	Pescoço
2	Difusão pela rede	Superfície	Pescoço
3	Transporte de vapor	Superfície	Pescoço
4	Difusão por contorno	Contorno de grão	Pescoço
5	Difusão pela rede	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pela rede	Discordâncias	Pescoço

Fonte: Adaptado de: CHIANG, Y.; BIRNIE, D. P.; KINGERY, W. D. Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley and Sons, 1997.

Os mecanismos de difusão superficial (1), difusão pela rede (partindo da superfície) (2) e transporte de vapor (3) não promovem a retração do material, somente o crescimento da região do pescoço. Isso acontece, pois, a matéria que chega ao pescoço a partir da superfície apenas produz uma redistribuição do material, não reduzindo a distância entre grãos (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005). Os mecanismos de difusão por contorno (4), difusão pela rede (partindo do contorno de grão) (5) e o fluxo plástico (6) contribuem para densificação e retração da peça

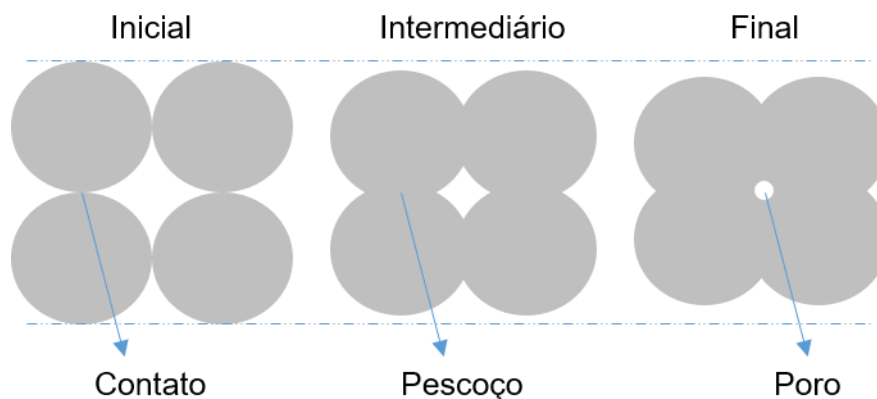
cerâmica. Nesses mecanismos ocorre a transferência de átomos do interior do grão para as regiões de pescoço (RAHAMAN, 1996; KANG, 2005).

Os mecanismos de transferência de massa normalmente operam de forma concomitante. Porém, fatores como o tamanho da partícula, a curvatura do grão e temperatura/tempo de patamar da sinterização podem tornar alguns mecanismos mais dominantes do que outros (RAHAMAN, 2007; KANG, 2005). Ao longo do processo de sinterização, cada vez mais matéria é transportada para a região dos pescoços. Esse fato altera a geometria e a curvatura dos grãos e, conseqüentemente, a predominância de cada mecanismo. Assim, existe uma variação de dominância de processos atuantes e da contribuição de cada mecanismo de transporte com a evolução da sinterização (DJOHARI; DERBY, 2009).

De forma geral, a sinterização pode ser dividida em três diferentes estágios e cada um representa a evolução geométrica da estrutura. Cada estágio pode ser representado por um intervalo de tempo ou intervalo de densidade do material (COBLE, 1961). Os estágios estão representados resumidamente na Figura 1.5.

No estágio inicial ocorre um fraco contato entre partículas, que se ligam por forças de Van Der Waals. Também ocorre um rearranjo na posição das partículas para um melhor empacotamento. Quanto mais próximas as partículas, maior a força de ligação entre elas e, com o aumento da temperatura, os mecanismos de transferência de massa são ativados, fazendo crescer a região do contato (pescoço). No começo desse estágio, o compacto apresenta densidade a verde relativa de 50 a 60 % e ao final dela, o material pode apresentar uma retração linear de 3 a 6 %, com uma densidade relativa de 65 % (COBLE, 1961; RAHAMAN, 1996; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

Figura 1.5. Representação dos estágios inicial, intermediário e final do processo de sinterização.



Fonte: Adaptado de: DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. *Materials Research Express*, New York, v. 3, p. 1-25, 2016.

No estágio intermediário os poros começam a ficar isolados na junção entre três ou mais grãos. Os poros se reorganizam de forma a serem interceptados por contornos de grãos, mas mantendo-se interligados por meio de canais por todo o compacto. Com aumento da temperatura, esses canais estreitam-se até serem eliminados. Na maior parte da etapa intermediária a densificação prevalece concomitantemente ao crescimento dos grãos. Com isso, a porosidade diminui significativamente e a densidade relativa no final desta etapa é de aproximadamente 90 %. Conforme os canais de poros são eliminados, os poros tornam-se esféricos e menores. O crescimento de grãos passa a ser mais ativo, chegando ao final do estágio (COBLE, 1961; RAHAMAN, 1996; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

No estágio final, que é a etapa mais lenta, os poros estão isolados e são eliminados lentamente. O crescimento de grãos é favorecido e a densificação dificultada. A microestrutura final pode progredir de muitas formas, os poros podem desaparecer e o compacto pode chegar a uma densidade muito próxima da teórica; ou os poros podem se retrair até certo ponto, porém não serem eliminados, impedindo o material de alcançar uma alta densidade. Isso irá depender da localização dos poros. Poros localizados no contorno de grão são mais facilmente eliminados. Já aqueles encontrados no interior do grão apresentam maior dificuldade de serem eliminados, fazendo com que continuem presos no interior do grão (COBLE, 1961; RAHAMAN, 1996; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

1.2.2 Sinterização convencional em etapas

Para melhorar a densificação e tentar controlar alguns parâmetros da microestrutura, Palmour e Johnson (1967) (PALMOUR III; JOHNSON, 1967) relataram pela primeira vez na literatura a então denominada *Rate-Controlled Sintering* (RCS), em tradução livre: sinterização com taxa controlada. A técnica tem como objetivo o refinamento da microestrutura pela manipulação da curva de sinterização. O procedimento consiste em determinar a relação entre a taxa de densificação e a taxa de crescimento de grãos, e então sugerir os melhores valores de temperatura e tempo de sinterização para a maior densificação do material. A RCS foi aplicada pela primeira vez em um pó de níquel ultrafino, e apresentou como resultado alta densificação (~99 %) e microestrutura refinada (PALMOUR III; JOHNSON, 1967; LÓH et al., 2016).

Em 1991, Chu et al. apresentaram a *Two-step Sintering* (TSS), em tradução livre, sinterização em duas etapas (CHU et al., 1991). A técnica foi utilizada pela primeira vez em Al_2O_3 com o objetivo de produzir corpos cerâmicos homogêneos com alta densificação. Os autores definiram que a primeira etapa deveria ser muito rápida e com uma temperatura (T_1) relativamente baixa, seguida da segunda etapa, com maior duração que a primeira, com uma temperatura (T_2) superior. Os resultados mostraram que a técnica possibilitou melhorias na densidade do material, bem como microestruturas refinadas e com distribuição de tamanho de grãos mais homogêneas (CHU et al., 1991; LÓH et al., 2016).

Mais tarde, Chen e Wang (2000) sugeriram uma modificação na TSS invertendo as temperaturas nas duas etapas, sendo então T_1 mais alta do que T_2 (CHEN; WANG, 2000). Com a utilização desses patamares, os mecanismos de densificação foram favorecidos e, ao mesmo tempo, o crescimento de grãos minimizado, produzindo-se assim um material cerâmico mais denso, com microestrutura mais refinada e com distribuição de tamanho de grãos mais homogênea (CHEN; WANG, 2000). A técnica consiste em aquecer o material até o primeiro patamar com a T_1 maior, por um curto período. O segundo patamar, tem T_2 inferior e maior duração. O conceito utilizado é que primeiramente o material cerâmico deve alcançar certa densidade relativa crítica, para que ocorram as junções triplas nos contornos de grãos. Essas junções triplas irão “travar” os contornos de grãos e, dessa forma, inibir seu crescimento. Consequentemente, impedir que a

microestrutura do material se modifique com o seguimento da sinterização (CHEN; WANG, 2000; POLOTAI et al., 2005; HESABI et al., 2009; LÓH et al., 2016). O rápido resfriamento, para um patamar de temperatura inferior, chamado de janela cinética, permite que a densificação continue sem que ocorra o crescimento de grãos. Assim, os poros irão se retrair até serem eliminados. Essa etapa é mais lenta, por isso o segundo patamar deve apresentar maior duração (CHEN; WANG, 2000; HESABI et al., 2009).

Para Chen e Wang (2000) a densidade crítica alcançada na primeira etapa deve ser superior a 75 % da densidade teórica. No entanto, Li e Ye (2006) conseguiram melhores resultados quando atingiram 82 % da densidade teórica. Os mecanismos de sinterização envolvidos, quando a densidade é alta ou baixa, são também importantes para a escolha de T_1 . Quando a densidade está abaixo do valor crítico, não ocorre o travamento/congelamento das junções triplas na microestrutura como acontece quando a densidade crítica é alcançada (CHEN; WANG, 2000; LI; YE, 2006).

A temperatura da etapa final (T_2) deve estar em uma dada faixa de temperatura em que a mobilidade no contorno de grão passe a ser muito lenta, mas a difusão que favorece a densificação ainda possa estar atuando. Temperaturas acima dessa faixa acarretam em crescimento de grão, e temperaturas abaixo podem esgotar a difusão sem completar a densificação do material (CHEN; WANG, 2000; HESABI et al., 2009). Então, com T_2 dentro da faixa denominada de janela cinética, o crescimento de grão será evitado, com a retração dos poros ainda acontecendo, eliminando-se assim a porosidade residual e chegando-se na completa densificação (CHEN; WANG, 2000; LÓH et al., 2016).

Trabalhos realizados aplicando TSS em diversos tipos de materiais cerâmicos apresentaram bons resultados no controle do crescimento de grãos (XIONG; HU; SHEN, 2013; CHINELATTO et al., 2014; LÓH et al., 2016; OJAIMI et al., 2020). Lee (2004) obteve grãos com tamanho médio de 0,59 μm para amostras de 3YSZ sinterizada via TSS em comparação a 1,05 μm na sinterização convencional (LEE, 2004). Rajeswari et al. (2011) obtiveram densidade relativa final de 99,4 % e tamanho médio de grão de 2,64 μm para zircônia tetragonal estabilizada com 8 %mol de ítria (8YSZ) sinterizada em TSS. Em contrapartida, na sinterização convencional os resultados de densidade relativa foram 99,4 % com tamanho médio de grão de 4,67 μm , mostrando que a TSS proporciona a mesma densidade relativa, porém com

menor crescimento de grãos (RAJESWARI et al., 2011). Xiong et al. (2013) constataram que amostras de 3YSZ apresentaram tamanho de grão de 184 nm quando sinterizada em TSS e 221 nm quando sinterizada convencionalmente (XIONG; HU; SHEN, 2013).

Apesar de bons resultados obtidos com a TSS, existem também técnicas de sinterização não convencionais. Essas técnicas proporcionam alguns outros benefícios além de menor tamanho de grão, como por exemplo, rapidez no processo, temperaturas de fornos mais baixas e, conseqüentemente, economia de energia (MENEZES; SOUTO; KIMINAMI, 2007; THUAULT et al., 2014; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018).

1.2.3 Sinterização não convencional

Dentre os métodos de sinterização não convencionais encontram-se as técnicas de sinterização assistidas por campo, técnicas que durante o processo de sinterização, além do aumento da temperatura do forno utilizam também a aplicação de campo elétrico ou magnético. Dentre esses métodos pode-se citar: a *Spark Plasma Sintering* (TROMBINI et al., 2009; BONACHE et al., 2011; GUILLON et al., 2014), a sinterização por micro-ondas (BORRELL et al., 2013; BENAVENTE et al., 2014; YIN et al., 2016; PRESENDA et al., 2017), *Laser Sintering* (LS) (JESUS et al., 2018; SILVA et al., 2020), *Blacklight Sintering* (BS) (PORZ et al., 2022), *Ultrafast High-Temperature Sintering* (UHS) (WANG et al., 2020a) e *Flash Sintering* (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; MUCCILLO; KLEITZ; MUCCILLO, 2011; CAMPOS et al., 2019).

1.2.3.1 Flash Sintering

A FS pertence ao grupo das técnicas de sinterização assistidas por campo (*Field-Assisted Sintering Techniques - FAST*) e, mais especificamente, ao grupo dos processos de sinterização assistidos por corrente elétrica (*Electric Current-Assisted Sintering - ECAS*) (BIESUZ; SGLAVO, 2019). Nesta técnica, dois eletrodos são colocados em contato direto com a amostra cerâmica e, a partir desses eletrodos, o campo elétrico (contínuo ou alternado) é aplicado concomitante ao aumento da temperatura do forno (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; MUCCILLO; KLEITZ; MUCCILLO, 2011). A FS foi relatada pela primeira vez em 2010 por Cologna, Rashkova e Raj. Neste trabalho, amostras de 3YSZ em formato *dog-bone* foram

sinterizadas na temperatura de 850 °C em menos de 5 s. A utilização dos eletrodos e a aplicação do campo elétrico possibilitam a passagem de corrente elétrica através da cerâmica. Com a passagem da corrente elétrica, o efeito Joule aumenta a temperatura do material em uma velocidade muito rápida, o que proporciona a retração quase instantânea (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Como nessa técnica a corrente elétrica deve passar através da amostra, é necessário que ela apresente coeficiente de temperatura negativo da resistividade (NTC – *negative temperature coefficient*), ou seja, sua resistividade deve ser inversamente proporcional à temperatura em que se encontra. Dessa forma, em uma determinada combinação de temperatura e campo elétrico, a taxa em que a amostra aquece devido à passagem de corrente (efeito Joule) é superior à taxa em que resfria por meio da dissipação de calor para o ambiente. Neste momento, é iniciado o *thermal runaway*, um ciclo de aumento entre corrente elétrica, temperatura e condutividade da amostra, dando origem ao estágio chamado de *flash event*. Durante este ciclo, para evitar que a corrente elétrica cresça indefinidamente, a fonte usada para aplicação do campo elétrico na amostra muda do modo de controle de tensão para o modo de controle de corrente, não permitindo que esta ultrapasse um valor pré-determinado. Quando a corrente elétrica atinge esse valor, o material retrai rapidamente (em poucos segundos), ocorrendo a densificação e passa a emitir luz intensamente (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; MUCCILLO; MUCCILLO, 2013; TERAUDS et al., 2015).

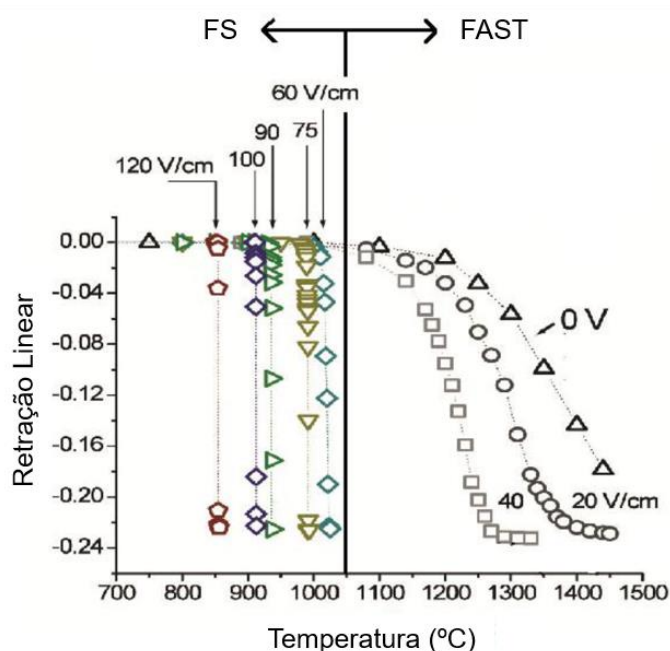
O *flash event* não é estritamente associado à sinterização, pois pode ser também observado em materiais já densificados (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018b) e também em monocristais (YADAV; RAJ, 2017; BIESUZ et al., 2018). O *flash event* comumente inicia-se quando a dissipação de energia elétrica do material alcança valores na faixa de 10 - 50 mW.mm⁻³ (RAJ, 2016) e consiste na ocorrência de três eventos simultâneos:

- i) *thermal runaway* gerado a partir do aquecimento Joule (RAJ, 2012; TODD et al., 2015),
- ii) queda abrupta da resistividade elétrica do material (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; BIESUZ; SGLAVO, 2016),
- iii) emissão de luz (TERAUDS et al., 2015; NAIK; JHA; RAJ, 2016).

A Figura 1.6 apresenta o gráfico de retração linear em função da temperatura em um experimento típico de FS. Nessa figura pode-se observar o comportamento

da sinterização *FAST*, à direita do gráfico, e o comportamento da FS, à esquerda. A técnica *FAST* acontece quando são aplicados campos elétricos de baixos valores ($<40 \text{ V cm}^{-1}$ para a 3YSZ), na qual a densificação ocorre gradualmente com o aumento da temperatura, porém em uma temperatura mais baixa do que a da sinterização convencional (0 V cm^{-1}). Cologna et al. (2010), durante o experimento usando 3YSZ, perceberam que a corrente que fluía pela amostra só aumentava abruptamente quando eram aplicados campos elétricos maiores que 60 V cm^{-1} , fazendo com que a densificação ocorresse em poucos segundos, o que caracterizou a FS (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; RAJ; COLOGNA; FRANCIS, 2011; NAIK, 2014).

Figura 1.6. Gráfico de retração linear *in situ* da sinterização de 3YSZ com e sem campo elétrico aplicado.

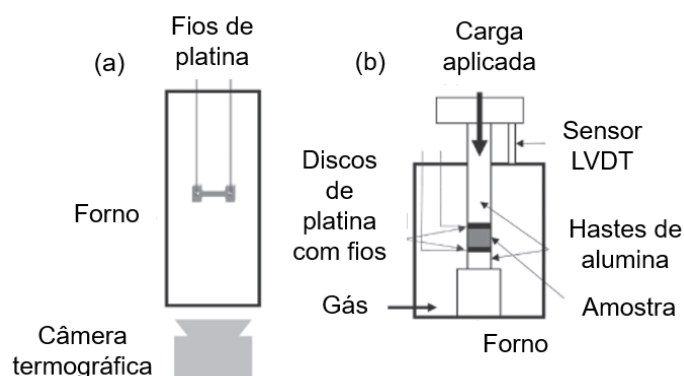


Fonte: COLOGNA, M., RASHKOVA, B., RAJ, R. Flash Sintering of Nanograin Zirconia in $< 5 \text{ s}$ at $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Journal American Ceramics Society, Salt Lake City, EUA, v. 93, n.11, 3556–3559, 2010.

Os fornos que executam a FS ainda não são comercializados industrialmente, sendo os resultados apresentados na literatura referentes a equipamentos que foram adaptados em laboratórios de pesquisa. Deste modo, encontram-se atualmente duas principais configurações de fornos capazes de executar a FS. Essas configurações estão ilustradas na Figura 1.7. Na primeira configuração, Figura 1.7(a), é mostrado um forno tubular vertical, onde a amostra fica suspensa por dois fios de platina, que servem também como eletrodos. A amostra apresenta formato *dog-bone* e está posicionada horizontalmente em relação ao forno. Os fios de platina estão conectados

à fonte elétrica de alimentação. Na base do tubo, existe uma câmera CCD que registra a retração instantânea durante a sinterização da peça (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; FRANCIS, 2013).

Figura 1.7. Configurações de fornos FS (a) forno de tubo vertical, com amostra em formato *dog-bone* e câmera termogravimétrica, (b) dilatômetro adaptado com pistão, amostra em formato cilíndrico e sensor de deslocamento.

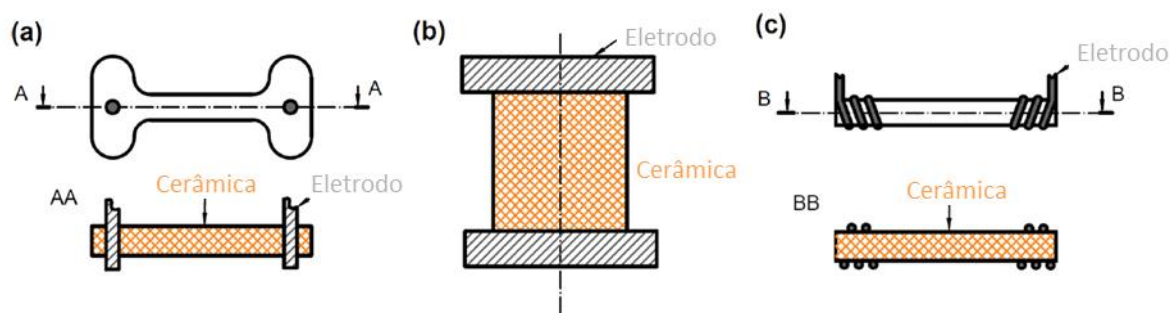


Fonte: Adaptado de: DANCER, C. E. J. Flash sintering of ceramic materials. *Materials Research Express*, v.3, p.1-25, 2016.

A segunda configuração, Figura 1.7(b), apresenta um dilatômetro adaptado. Nessa configuração é necessário um pistão de pressão mecânica na peça para ser possível a medição de sua retração linear. Geralmente a força uniaxial aplicada é mantida muito baixa. A amostra deve apresentar formato cilíndrico e ser colocada entre dois discos de platina (eletrodos) apoiados em duas hastes. A fonte elétrica de alimentação é ligada aos eletrodos por fios também de platina. Nessa configuração não é possível a visualização da amostra durante o fenômeno, sendo a retração linear medida por meio de sensores acoplados no pistão (MUCCILLO; KLEITZ; MUCCILLO, 2011; MUCCILLO; MUCCILLO, 2013; CALIMAN, 2015; CALIMAN et al., 2016).

O contato entre as amostras e os eletrodos metálicos pode ser melhorado utilizando-se alguma pasta ou suspensão que contenha partículas de metais condutores. O fio metálico utilizado para contato entre a fonte de alimentação e a amostra deve ser bom condutor elétrico, resistente à oxidação e possuir alta temperatura de fusão (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). A interface eletrodo/amostra depende da sua geometria. Até agora três geometrias de amostras são mais comumente reportadas e são apresentadas na Figura 1.8.

Figura 1.8. Configurações típicas de geometrias de amostras para FS (a) formato *dog-bone*, (b) formato cilíndrico e (c) formato barra retangular.

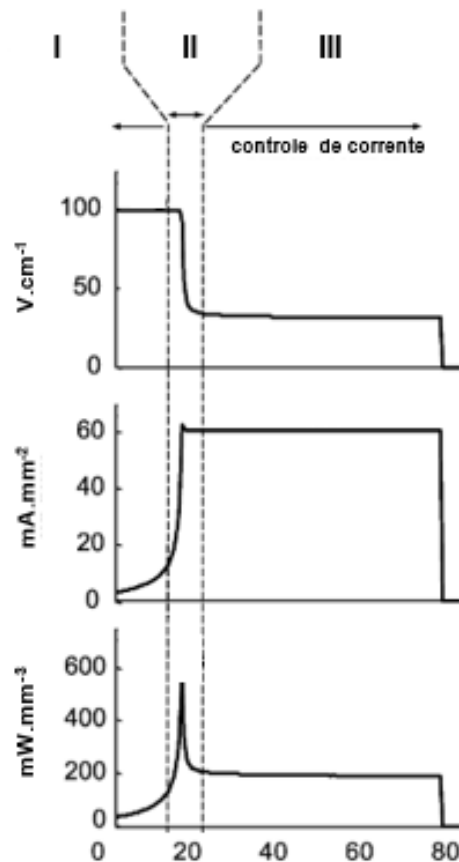


Fonte: BIESUZ, M., SGLAVO, V. M. Flash sintering of ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 39, p. 115-143, 2019.

As amostras em formato *dog-bone* possuem dois orifícios nos quais os eletrodos são inseridos (geralmente fios de platina) em forma de gancho. Para garantir o contato elétrico, é necessária a aplicação de pasta condutora no interior dos orifícios. Esta geometria não é comum para sinterização convencional de materiais cerâmicos, mas é amplamente utilizada em pesquisas relacionadas à FS por reduzir alguns problemas observados como a localização de corrente elétrica (devido a sua seção transversal mais fina, a corrente elétrica pode ser dissipada mais facilmente) (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; FRANCIS, 2013; TERAUDS et al., 2015). Amostras em formato cilíndrico, comuns na sinterização convencional, também são estudadas em FS. Para esta configuração, os eletrodos são normalmente discos metálicos que são pressionados nas superfícies planas da amostra. A pressão mecânica utilizada já é suficiente para garantir o contato elétrico entre eletrodo e amostra, sendo opcional o uso de pasta condutora (MUCCILLO; KLEITZ; MUCCILLO, 2011; MUCCILLO; MUCCILLO, 2013; CALIMAN et al., 2016). A terceira geometria (e menos comum em pesquisas de FS entre os três formatos) é a barra retangular. Neste caso, o fio metálico é enrolado nas bordas da amostra, as quais devem estar recobertas por uma pasta condutora para garantir o contato elétrico (BIESUZ et al., 2018).

Em relação aos parâmetros elétricos monitorados durante a FS, pode-se designar basicamente três estágios, como demonstrado na Figura 1.9, sendo eles: inicial ou incubação (estágio I), intermediário ou início do *flash event* (estágio II) e final ou equilíbrio (estágio III).

Figura 1.9. Estágios inicial (I), intermediário (II) e final (III) da FS.



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

No estágio inicial (estágio de incubação) a fonte está programada para controle de tensão, e um campo elétrico constante é aplicado. No estágio intermediário (estágio não linear) também chamado de *flash event*, é quando o *thermal runaway* se inicia e há um aumento abrupto da potência do sistema. A corrente aumenta abruptamente e a fonte elétrica passa então a controlar não mais a tensão, mas sim a corrente. Esta etapa acontece em segundos e é onde ocorre a maior parte da retração da amostra. No estágio final (estágio de equilíbrio), a fonte elétrica mantém a corrente no valor máximo pré-determinado, começa o crescimento dos grãos e há um pequeno aumento na densificação. A duração deste estágio pode variar de acordo com o desejado (JHA et al., 2016a).

A FS ainda pode ser realizada em 2 diferentes regimes: em uma taxa de aquecimento constante (dinâmica), como apresentado na Figura 1.6, ou em uma temperatura específica (isotérmica) (BIESUZ; SGLAVO, 2016; DU et al., 2016). Na FS dinâmica o campo elétrico é aplicado desde o início do aquecimento do forno. À medida que a temperatura do forno aumenta, a amostra torna-se progressivamente

mais condutiva, e conseqüentemente a corrente elétrica tende a aumentar (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Na FS isotérmica uma determinada temperatura do forno é mantida constante. Uma vez que a fonte de alimentação é ligada, a corrente tende a começar a fluir. Nesta configuração, pode-se estudar a duração do período de incubação com relação ao campo elétrico aplicado. O período de incubação se refere ao intervalo de tempo desde o início da aplicação do campo elétrico até o início do *flash event* (DU et al., 2016; PUNITH KUMAR et al., 2018).

Apesar da tecnologia e equipamentos relativamente simples, os fenômenos que ocorrem na FS ainda são muito discutidos na literatura. Até o momento, alguns possíveis mecanismos foram propostos. O primeiro deles se refere à nucleação de defeitos de pares de Frenkel. Neste mecanismo, acredita-se que a presença do campo elétrico é capaz de promover uma desordem na rede cristalina tanto para ânions quanto para cátions. Dessa forma, o campo elétrico aplicado é responsável por aumentar a concentração de defeitos do tipo interstício-vacância na rede (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; COLOGNA; FRANCIS; RAJ, 2011; FRANCIS; RAJ, 2012). Os defeitos intersticiais podem ser direcionados para os poros enquanto que as vacâncias podem ser acomodadas nos contornos de grão (JHA; RAJ, 2014a). Este aumento na concentração de defeitos pode aumentar a taxa de sinterização o que explicaria a rápida densificação observada em baixa temperatura durante a FS. Alguns autores acreditam que a recombinação de defeitos eletrônicos, gerados para neutralizar as cargas dos defeitos de pares de Frenkel, pode ser responsável pela emissão de luz que a amostra apresenta durante o *flash event*, interpretada como eletroluminescência (LEBRUN; RAJ, 2014; MUCCILLO; MUCCILLO, 2015; TERAUDS et al., 2015; NAIK; JHA; RAJ, 2016). No entanto, Biesuz et al. (2017) revelaram que na FS de Al_2O_3 e Al_2O_3 contendo vidro de silicato de magnésia, essa luz emitida é provinda basicamente da radiação térmica (BIESUZ et al., 2017).

Outro mecanismo proposto é referente ao aquecimento por efeito Joule, o qual propõe que a amostra é aquecida pelo fluxo da corrente elétrica devido ao efeito Joule, ativando dessa forma a difusão de átomos, causando assim a densificação (TODD et al., 2015; DU et al., 2016; CAO; MÜCKE; GUILLON, 2020; BHANDARI et al., 2022). Além disso, é importante ressaltar que uma taxa de aquecimento extremamente alta, na ordem de 10^4 °C min^{-1} (GRASSO et al., 2011), acontece durante o *flash event*.

Um terceiro mecanismo proposto baseia-se no superaquecimento na região dos contornos de grãos. Essa região é conhecida por apresentar características diferentes do interior do grão, como coeficientes de difusão mais elevados e formação de carga espacial (GUO, 1995; KJØLSETH et al., 2010). Essa carga espacial acumulada é responsável por aumentar a resistência elétrica dos contornos de grão, o que aumenta, segundo este modelo, a dissipação de energia e, dessa forma, um superaquecimento pode ser observado nesta região. Conseqüentemente, a temperatura nos contornos é maior do que no restante do grão (CHAIM, 2016, 2017). Este aquecimento pode aumentar os processos de difusão e densificação neste local. Além disso, pode haver a formação de uma fase líquida nesta região, devido à alta temperatura, podendo aumentar a condutividade elétrica e aumentar a taxa de sinterização (CHAIM et al., 2017).

Por fim, na literatura ainda se encontra a discussão sobre um quarto mecanismo, o qual se refere aos efeitos eletroquímicos. O processo está associado à formação do chamado "escurecimento eletroquímico" (*electrochemical blackening*), que acontece em materiais condutores de O_2^- , como o caso da zircônia estabilizada com ítria (YSZ) (JANEK; KORTE, 1999). Para estes materiais, o escurecimento acontece durante o *flash event*, e é possível de ser visualizado principalmente quando os experimentos acontecem em modo de corrente contínua (CC) (BIESUZ et al., 2018). Com a aplicação do campo elétrico concomitante ao aumento de temperatura, uma reação eletroquímica começa a acontecer no ânodo, acarretando a formação de vacâncias de oxigênio e remoção de elétrons da cerâmica. As vacâncias de oxigênio formadas se movem em direção ao cátodo, que está carregado positivamente. No cátodo ocorre a reação inversa, na qual o oxigênio da rede é restaurado pelo oxigênio presente na atmosfera e assim as vacâncias de oxigênio são consumidas. Entretanto, a reação eletroquímica que acontece no cátodo pode não ser rápida o suficiente para sustentar o fluxo da corrente elétrica, causando assim uma redução parcial do material. A redução parcial e o escurecimento se iniciam no lado do cátodo, região na qual o material torna-se um condutor misto (iônico e eletrônico). Com a continuidade da aplicação do campo elétrico, a reação se propaga em direção ao ânodo. A propagação da reação causa um aumento da condutividade elétrica e conseqüentemente uma queda na resistividade durante o início do *flash event*. Essa redução parcial também pode alterar a cinética de difusão. As vacâncias de oxigênio descarregadas que se formaram após a redução são caracterizadas por menor

energia de migração (NARAYAN, 2013). Outros autores sugerem também que os íons metálicos reduzidos são mais móveis devido à menor energia de ativação para difusão (QIN et al., 2016).

Sendo assim, o primeiro e o quarto mecanismo aqui citados apresentam explicações que dependem fortemente dos efeitos do campo elétrico (ou seja, atômicos, defeitos gerados pelo campo), enquanto o segundo e o terceiro se baseiam nos efeitos térmicos, provindos do aquecimento Joule. Além disso, um mecanismo não exclui o outro, podendo ocorrer na FS uma combinação de dois ou mais mecanismos.

Desde o primeiro trabalho publicado, diversos autores continuaram os estudos variando desde os parâmetros da FS bem como o material a ser sinterizado (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Dessa forma, alguns autores propuseram variações da técnica FS. Por exemplo, Steil et al. (2013) apresentaram a *Double Flash Sintering* (DFS), uma variação da técnica que utiliza dois *flash events* consecutivos durante um mesmo experimento. Com isso, os autores observaram que o segundo *flash event* era importante para a total densificação de 8YSZ.

Jesus et al. (2016a) (2016b) mostraram que a aplicação de certas magnitudes de campo elétrico, durante a FS, acarretava em uma transição de fase do material (de amorfo para cristalino) alguns segundos antes do *flash event*. Dessa forma, eles observaram uma síntese ultra-rápida de $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ em temperatura muito inferior à necessária durante uma sinterização convencional, sendo assim, denominaram esta técnica como *Flash Synthesis*. Mais tarde, o termo *Reaction* ou *Reactive Flash Sintering* (RFS) foi utilizado para definir experimentos em que a sinterização acontecia de forma simultânea à transformação de fase do material (PEREZ-MAQUEDA et al., 2017; YOON et al., 2020a; AVILA et al., 2021; INGRACI NETO; KARDOULAKI; VALDEZ, 2022). Os autores pioneiros nesta configuração utilizaram pela primeira vez a RFS para produzir ferrita de bismuto (BiFeO_3) com estrutura de perovskita a partir de pós elementares de óxido de bismuto (Bi_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3). A ferrita de bismuto é uma fase metaestável e usando RFS foi possível obter policristais densos monofásicos, evitando a formação de fases secundárias, perda de bismuto e a redução de Fe^{3+} . Posteriormente, Campos et al. (2023) utilizaram, pela primeira vez, a FS para cristalizar e sinterizar vidros do sistema $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ a fim de produzir vitrocerâmicas para baterias de estado sólido, criando assim a *Flash-Sinter Crystalization* (CAMPOS et al., 2023).

Nie et al. (2017) propuseram a *Two-Step Flash Sintering* (TSFS), na qual dois patamares de densidade de corrente elétrica foram aplicados em amostras de óxido de zinco (ZnO). Os resultados mostraram crescimento de grão inferiores aos da FS tradicional. Em 2018, Nie et al. apresentaram também a *Water-Assisted Flash Sintering* (WAFS), na qual uma atmosfera rica em vapor de água foi introduzida durante a FS em ZnO, possibilitando o início do *flash event* em temperatura ambiente. Ainda no mesmo ano, Charalambous et al. apresentaram a *Current Ramp Flash Sintering* (CRFS), na qual a densidade de corrente elétrica passava a ser controlada, aumentando de forma gradual (como uma rampa) e proporcionando maior controle da retração de 3YSZ, bem como melhor homogeneidade microestrutural.

Biesuz et al. (2019) propuseram a *Thermally-Insulated Flash Sintering* (TIFS), que consiste na colocação de um material termicamente isolante (e. g. alumina) nos arredores da amostra a ser sinterizada em FS. Com esse isolamento térmico o material tem menor perda de calor por radiação e conseqüentemente apresenta um menor gradiente de temperatura em seu interior, o que evita a formação de *hotspots*. Além disso, Storion et al. (2021) mostraram que o uso da TIFS diminuiu drasticamente a temperatura de início do *flash* para amostras de ZnO além de melhorar a densificação desse material quando comparado à FS com as mesmas condições de campo elétrico e corrente elétrica.

Com as pesquisas realizadas até agora foi possível inferir que alguns parâmetros estão mais relacionados à ignição do *flash event*, enquanto outros estão mais relacionados à densificação do material em si. Por exemplo, o campo elétrico aplicado, a temperatura do forno (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012; FRANCIS; RAJ, 2013; CAMPOS et al., 2019) o tamanho e a geometria da amostra (BICHAUD et al., 2015; CAMPOS et al., 2020), a densidade da amostra (ZAPATA-SOLVAS et al., 2013; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018b; CAMPOS et al., 2021; STORION et al., 2021a), atmosfera (ZHANG; LUO, 2015; NIE et al., 2018), entre outros (YOSHIDA et al., 2016; WANG et al., 2019b; STORION et al., 2021a) estão mais relacionados a ignição do *flash event* (tempo de incubação e a temperatura de início). Já parâmetros como densidade de corrente elétrica (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012; FRANCIS; RAJ, 2013; BIESUZ; SGLAVO, 2016; OUYANG et al., 2022), densidade de potência elétrica (CHARALAMBOUS et al., 2018a; PHUAH et al., 2019), isolamento térmico (BIESUZ et al., 2019a; STORION et al., 2021b) e

geometria da amostra (CAMPOS et al., 2020; GRIMLEY et al., 2021) estão mais relacionados a densificação do material.

Após todos os estudos já realizados, fica claro que a principal vantagem da técnica FS é a redução do tempo e da temperatura para a densificação dos materiais quando comparada com a sinterização convencional. Essa principal vantagem proporciona o uso de equipamentos menos robustos (consequentemente mais baratos), rapidez no processo de produção em grande escala e economia de energia durante o processamento, o que traz, indiretamente, benefícios ambientais (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; DOWNS; SGLAVO, 2013; YOSHIDA et al., 2016; HEIDARY; LANAGAN; RANDALL, 2018). Além disso, a combinação entre redução de tempo e temperatura tornaram a FS uma técnica ideal para a produção de materiais com microestruturas com grãos de tamanhos nanométricos (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; M'PEKO et al., 2014; BAJPAI et al., 2016; PEREZ-MAQUEDA et al., 2017).

Contudo, outros trabalhos mostram ainda a existência de outras vantagens proporcionadas pela técnica FS. Por ser um processo associado com altas taxas de aquecimento e duração curta, a FS possibilita a sinterização de materiais metaestáveis (SHOMRAT et al., 2015; PEREZ-MAQUEDA et al., 2017; YU; MCWILLIAMS; PARKER, 2018) e até mesmo a não formação de fases indesejadas de diversos materiais (PEREZ-MAQUEDA et al., 2017; FRASNELLI; SGLAVO, 2018; SERRAZINA et al., 2019; AVILA et al., 2020). Além disso, alguns autores perceberam que com a utilização da RFS foi possível produzir óxidos estabilizados por alta entropia (novos materiais com propriedades atrativas (SARKAR et al., 2018; WANG et al., 2019a; MUSICÓ et al., 2020)) em um tempo notavelmente curto e com temperaturas de forno inferiores às utilizadas no processo convencional (BIESUZ et al., 2020; WANG et al., 2020b; YOON et al., 2020b; AVILA et al., 2021).

Outra vantagem da FS é a produção de materiais com propriedades semelhantes ou até superiores aos sinterizados convencionalmente. Francis (2013) observou que a resistência à flexão de 3YSZ produzida por FS é semelhante à resistência do mesmo material produzido convencionalmente. Silva et al. (2017) reportaram que os testes mecânicos de resistência à flexão e tenacidade à fratura para 3YSZ apresentaram resultados semelhantes para amostras sinterizadas por FS e convencionalmente. Grimley et al. (2020), com base em medições de

espectroscopia de impedância, observaram que as características elétricas do contorno de grão de 8YSZ sinterizadas em FS foram diferentes da sinterizada convencionalmente. Os autores concluíram que essas modificações não podem ser atribuídas apenas aos efeitos térmicos da sinterização. Cho et al. (2018) foram os primeiros a utilizar a técnica de compressão, em escala micrométrica, *in situ* durante a FS. Com este ensaio, os autores observaram que a plasticidade de 3YSZ é aprimorada devido à existência de uma alta densidade de deslocamentos no material sinterizado por FS e/ou ao aumento do deslizamento de grãos por serem grãos ultrafinos. O aumento da plasticidade do material durante o *flash event* é uma característica ainda não muito estudada, o que pode se tornar uma vantagem dependendo da aplicação.

Alguns autores perceberam ainda que a FS pode ser uma alternativa para a sinterização de materiais multicamadas e compósitos, devido a um rápido relaxamento das tensões de cisalhamento atuantes na sinterização convencional (FRANCIS et al., 2013; JHA; RAJ, 2014a; YOON et al., 2020a). Além disso, a FS pode ser utilizada para “soldar” dois materiais de uma forma muito eficaz. O processo nomeado *Flash Joining* consiste na junção de dois materiais por meio de uma pressão externa (~ 1 - 50 MPa) concomitante à aplicação de uma corrente elétrica (XIA et al., 2018; BIESUZ et al., 2019b; BIESUZ; SGLAVO, 2020; CAO et al., 2021).

Apesar de inúmeras vantagens, alguns autores reportaram algumas limitações da FS, que podem dificultar a sua implantação em escala industrial. Uma delas reside no fato de que, normalmente, pastas condutoras são usadas para melhorar o contato elétrico entre os eletrodos e a amostra. O uso dessas pastas podem, em alguns casos, causar uma pequena contaminação, devido à difusão do metal presente na pasta condutora para a superfície do material cerâmico, além de apresentar mais um custo ao processo (CALIMAN et al., 2016; SAUNDERS; GRASSO; REECE, 2016).

Além disso, a sinterização de produtos com formatos complexos pode ser difícil devido à configuração dos *setups* de FS existentes (MANIÈRE; LEE; OLEVSKY, 2022). Por isso, a fim de possibilitar a utilização da FS em amostras com geometrias mais complexas alguns autores apresentaram outras formas de aplicação da FS. Sortino et al. (2017) propuseram a *Continuous Flash Sintering* (CFS) que consiste em aplicar a FS com a amostra em movimento. O *flash* será iniciado após um período de incubação. Após o início do *flash* (sinalizado por um aumento na corrente) a corrente atinge um limite pré-definido, e a fonte de alimentação é comutada para controle de

corrente. A amostra então é “puxada” sob uma velocidade constante e exibe uma sinterização contínua por onde os eletrodos estiverem em contato com a amostra. Esta nova técnica abre portas para a utilização da FS na área de *additive manufacturing*, mercado que apresenta grande potencial financeiro (RUBENS; NETO; RAJ, 2021). Já Molina-Molina et al. (2022) criaram a *Multi-Phase Flash Sintering* (MPFS). Nessa configuração, três eletrodos (ou mais) são colocados de forma equidistante sobre as bordas da amostra e conectados a uma fonte de alimentação multifásica, criando um campo elétrico giratório na mesma. Esta nova técnica MPFS foi aplicada com sucesso a vários materiais com diferentes condutividades elétricas, como 8YSZ, BiFeO₃ e ZnO. Isso mostra que, diferentes tipos de configurações de eletrodos multifásicos podem ser dispostos em diferentes arranjos em amostras que apresentem geometrias complexas, enquanto todas as vantagens da FS tradicional são preservadas.

Outra limitação observada por diversos autores é a heterogeneidade microestrutural dos materiais com formato cilíndrico sinterizados por FS. Steil et al. (2013) reportaram heterogeneidade microestrutural entre interior e superfície de 8YSZ sinterizada em FS. Uma possível explicação para esta heterogeneidade pode ser atribuída aos mecanismos de transferência de calor que ocorrem na amostra durante a FS. O calor é dissipado mais rapidamente na superfície do que no interior da amostra, devido à dissipação de calor por radiação (majoritária em elevadas temperaturas) (PARK; CHEN, 2013; GRIMLEY et al., 2021; JONES et al., 2021). Conseqüentemente, um gradiente de temperatura é formado entre o interior e a superfície do material. Dessa forma, o crescimento dos grãos no interior da amostra é maior do que dos grãos presentes nas superfícies (BICHAUD et al., 2015; PUNITH KUMAR et al., 2018).

Du et al. (2016) utilizando amostras cilíndricas de 8YSZ observaram heterogeneidade na microestrutura quando sinterizadas em campo elétrico alternado. Os autores observaram diferença de tamanho de grãos nas superfícies em contato com o eletrodo em relação ao interior da amostra (DU et al., 2016). Segundo Liu et al. (2018), os menores valores de temperatura da amostra na região próxima aos eletrodos podem ser devido à natureza endotérmica das reações de redução e oxidação que ocorrem no cátodo e ânodo (LIU et al., 2018a). Além disso, os eletrodos de platina (Pt) são melhores condutores térmicos do que o ar, e podem agir como “sugadores” de calor (BIESUZ; SGLAVO, 2019).

Ren et al. (2019) sinterizaram 3YSZ com campo elétrico contínuo e observaram grãos com diferentes tamanhos entre as regiões próximas ao ânodo, quando comparadas com as regiões próximas ao cátodo (REN; XIA; WANG, 2019). Essa heterogeneidade pode ocorrer em função da diferença significativa na temperatura dessas regiões. Em um trabalho com monocristal de 8YSZ, Biesuz et al. (2018) sugeriram que este gradiente de temperatura pode estar relacionado à reação de redução eletroquímica parcial, chamada *electrochemical blackening* (JANEK; KORTE, 1999). Eles observaram que no monocristal de 8YSZ, o *electrochemical blackening* aconteceu na região da amostra em contato com o cátodo. Isso fez com que a amostra apresentasse um gradiente de condutividade elétrica entre o cátodo e o ânodo, sendo o cátodo mais condutivo. Quanto menor a condutividade elétrica, maior o aquecimento por efeito Joule e, conseqüentemente, maior a temperatura. Como o cátodo apresenta maior condutividade elétrica, sua temperatura é menor do que a do ânodo (BIESUZ et al., 2018).

A presença de *hotspots* durante FS também pode causar heterogeneidade no tamanho dos grãos e em alguns casos até a fusão local do material. Os *hotspots* podem ser formados pelo favorecimento da passagem da corrente elétrica em algumas regiões da amostra, causando, assim, o crescimento localizado de grãos (DEMIRSKYI; VASYLKIV, 2017). Em geral, ocorrem em amostras com grandes volumes ou em condições com altos valores de campo elétrico e corrente elétrica (TROMBIN; RAJ, 2014; DONG, 2017). Considerando que os poros presentes nas amostras a verde também podem influenciar no caminho preferencial da corrente, a densidade a verde e o método de conformação também podem estar relacionados à formação de *hotspots* (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018b).

Por estes motivos, os esforços dos pesquisadores estão se concentrando em encontrar soluções técnicas para evitar a formação de *hotspots* e microestruturas heterogêneas em materiais sinterizados pela FS.

Capítulo 2 Evolução microestrutural de 3YSZ sinterizada por *Current Ramp Flash Sintering*

2.1 Introdução

Alguns autores acreditam que uma possível solução para evitar a heterogeneidade na microestrutura de materiais sinterizados em FS seria controlar gradualmente o aumento da corrente elétrica em uma “rampa de corrente” (CRFS – do inglês *Current Ramp Flash Sintering*). Isso porque o aumento abrupto da corrente elétrica, observado em FS, pode estar relacionado ao gradiente térmico nas amostras durante o *flash event*, causando a heterogeneidade do tamanho de grãos entre o interior e a superfície (CHARALAMBOUS et al., 2018b; CAMPOS et al., 2019).

O uso da CRFS na sinterização de 3YSZ resultou em homogeneidade microestrutural em experimentos usando campo elétrico contínuo (formato *dog-bone*) (PUNITH KUMAR et al., 2018) e em um estudo preliminar com a utilização de campo elétrico alternado (amostras cilíndricas) (CAMPOS et al., 2019). Outros estudos mostraram que a CRFS aumentou a densificação das amostras de ZnO quando comparadas com amostras obtidas por FS (CHARALAMBOUS et al., 2018a; PHUAH et al., 2019)

Sendo assim, o objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar o efeito da aplicação de diferentes rampas de densidade de corrente elétrica, durante o *flash event*, no desenvolvimento da microestrutura e densificação da 3YSZ sinterizada por FS.

2.2 Material e Métodos

As amostras foram preparadas usando pó comercial de 3YSZ (Tosoh) com tamanho médio de partícula de 40 nm e densidade teórica (TD) de $6,05 \text{ g cm}^{-3}$ (dados do fornecedor). Uma mistura do pó, contendo 0,5 % em massa de ácido 4-aminobenzóico (Vetec LTDA) e 0,5 % em massa de ácido oleico (Vetec LTDA) foi preparada em meio álcool usando moinho de bolas por 22 h. A suspensão resultante foi seca sob fluxo contínuo de ar à temperatura ambiente (CHINELATTO et al., 2014).

As amostras foram conformadas por prensagem uniaxial seguida por prensagem isostática a 200 MPa em cilindros de 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura.

Em seguida, as amostras foram calcinadas a 600 °C por 1 h usando taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹.

A sinterização foi realizada em um forno tubular automatizado adaptado para FS (CAMPOS et al., 2019). Eletrodos de platina foram colocados nas superfícies planas superior e inferior da amostra. Fios de platina foram usados para conectar os eletrodos a uma fonte de alimentação. Nenhuma pasta condutora foi usada. No entanto, uma pressão mecânica uniaxial de 3 bar foi aplicada para manter o contato entre a amostra e os eletrodos. Um sensor linear de deslocamento foi utilizado para registrar a retração linear específica da amostra *in situ* durante sinterização. Nos experimentos, o campo elétrico foi aplicado na amostra desde o início do aquecimento do forno. Uma taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ foi utilizada com a aplicação de campo elétrico alternado de 120 V cm⁻¹ (RMS) e uma frequência de 1000 Hz. A fonte de alimentação foi programada para controlar a tensão até que a densidade da corrente elétrica atingisse 10 mA mm⁻². Então, a fonte de alimentação mudou de controle de tensão para controle de corrente elétrica e o controle automático das rampas de corrente foi iniciado.

Em cada experimento, seis rampas diferentes foram implementadas até a densidade de corrente elétrica de 100 ou 200 mA mm⁻² (RMS) serem alcançadas. Após alcançar a densidade de corrente desejada, a fonte de alimentação foi desligada. Para comparação, FS sem rampa de corrente foi realizada, usando os mesmos parâmetros elétricos. Nesse caso, a fonte de alimentação permaneceu ligada por 142 s após a densidade de corrente elétrica máxima atingir 100 mA mm⁻² e por 300 s após atingir 200 mA mm⁻². Este tempo foi calculado para fornecer a mesma quantidade de energia fornecida pela fonte de alimentação às amostras sinterizadas por CRFS nas taxas de rampa mais baixas. Cada experimento foi realizado em triplicata. A Tabela 2.1 apresenta as condições sob as quais os experimentos de CRFS e o FS foram realizados.

As densidades aparentes das amostras foram determinadas usando o princípio de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C373-8826; as médias das densidades relativas foram expressas em função da densidade teórica da 3YSZ (% DT).

Tabela 2.1. Nomenclatura das diferentes condições de FS e CRFS utilizando diferentes taxas de incremento de corrente elétrica e densidade de corrente elétrica máximas atingidas.

Condição	Densidade de corrente máxima (mA mm ⁻²)	Taxa rampa de corrente (mA mm ⁻² s ⁻¹)
FS ₁₀₀		-
¹ CRFS ₁₀₀	100	1,64
² CRFS ₁₀₀		0,82
³ CRFS ₁₀₀		0,41
FS ₂₀₀		-
¹ CRFS ₂₀₀	200	5,66
² CRFS ₂₀₀		1,89
³ CRFS ₂₀₀		0,63

Fonte: Própria.

O modelo de radiação de corpo negro (*Black Body Radiation* - BBR) foi utilizado para estimar a temperatura nas superfícies das amostras durante a FS usando a Equação (3.1) (PRADO et al., 2017).

$$mC_p \frac{dT_s}{dt} = VI - \sigma \varepsilon A (T_s^4 - T_f^4) \quad (3.1)$$

Na Equação (3.1) m é a massa da amostra (kg), C_p é a capacidade térmica da amostra (600 J kg⁻¹ K⁻¹ (JI et al., 2017)), T_s é a temperatura da amostra (K), t é tempo (s), V é a tensão (V), I é a corrente (A), σ é a constante de Stefan Boltzmann (5,67 10⁻⁸ W m⁻² K⁻⁴), ε é a emissividade da amostra (assumido 0,8 (RAJ, 2012)), A é a área de superfície da amostra (m²), e T_f é a temperatura do forno (K). A solução numérica da Equação (3.1) é apresentada em termos de iterações (i) na Equação (3.2). Vale ressaltar que a taxa de aquisição da configuração foi de três pontos por segundo.

$$T_s(i+1) = T_s(i) + \frac{t(i+1) - t(i)}{mC_p} [V(i)I(i) - \sigma \varepsilon A(i)(T_s(i)^4 - T_f(i)^4)] \quad (3.2)$$

Carvalho et al. (2018) relataram que amostras 3YSZ sob campo elétrico alternado com 1000 Hz apresentaram retração linear semelhante às amostras sob campo elétrico contínuo. Isso sugere que os efeitos capacitivos podem ter uma influência menor sobre I e V ao usar esta frequência. Sendo assim, por uma questão de simplicidade, a resposta capacitiva da amostra não foi levada em consideração para os cálculos do modelo BBR. Portanto, supondo que I e V estivessem em fase,

seus valores RMS foram os utilizados na Equação (3.2) (CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018a).

As amostras cilíndricas aqui utilizadas apresentam baixo valor de razão entre área de superfície e volume quando comparadas às amostras em formato *dog-bone*. Dessa forma, a troca de calor entre as superfícies planas da amostra cilíndrica e os eletrodos não pode ser negligenciada no modelo BBR. Para considerar os eletrodos como dissipadores de calor, a área (A), utilizada na Equação (3.2), foi a área da superfície total da amostra (superfície radial + superfícies planas). Com isso, assume-se que o fluxo de calor por condução entre as superfícies planas e os eletrodos era semelhante ao fluxo de calor por radiação entre o forno e a superfície radial das amostras.

Após a sinterização, as amostras foram cortadas em seus centros radiais no sentido longitudinal. A superfícies foram então polidas e analisadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV, FEG-XL 30). Para esse fim, as superfícies polidas foram tratadas termicamente a 1450 °C por 10 min com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Para analisar a microestrutura obtida em diferentes condições de sinterização, micrografias foram obtidas em diferentes regiões da amostra, especificamente: o interior, as superfícies radiais (localizadas à meia altura do cilindro) e as superfícies planas (região próxima aos eletrodos). A Figura 2.1 mostra as regiões onde as micrografias foram obtidas.

Figura 2.1. Seção longitudinal radial de uma amostra cilíndrica e sua superfície polida, com destaque para as regiões em que a microestrutura foi analisada.



Fonte: Própria.

O tamanho do grão em cada região foi calculado usando o *software ImageJ* (domínio público, desenvolvido pelo *National Institutes of Health*) (DIAS, 2008). O tamanho médio dos grãos em cada região de uma mesma amostra foi avaliado por análise de variância usando o Teste de Tukey, com nível de significância de 5 %.

2.3 Resultados e Discussão

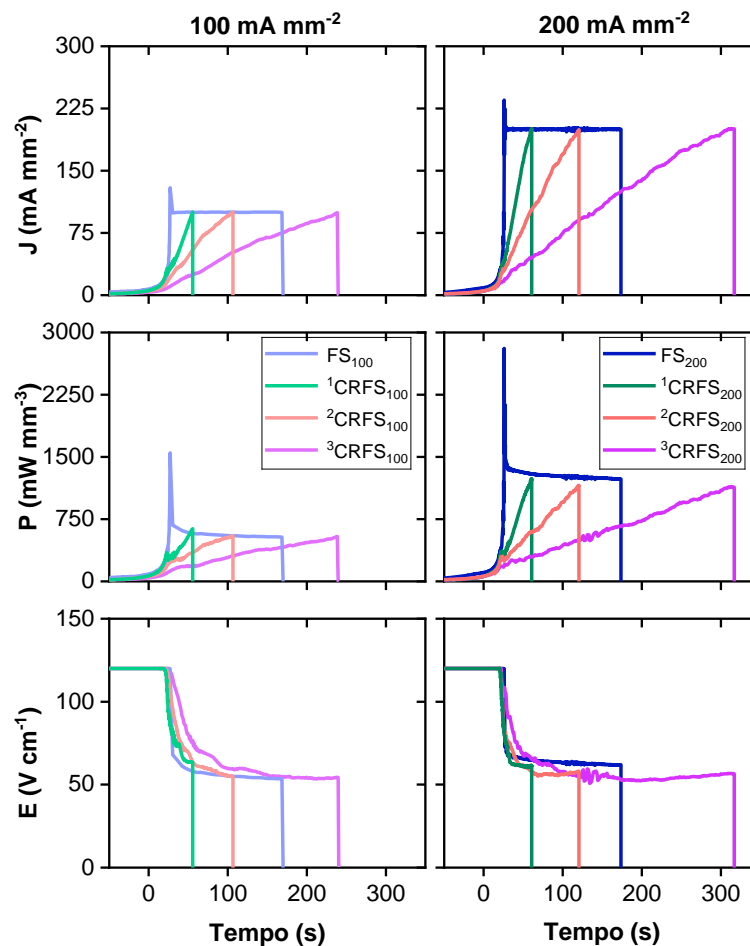
A Figura 2.2 apresenta as curvas de densidade de corrente elétrica, campo elétrico e densidade de potência elétrica de todas as condições estudadas. O comportamento das curvas de densidade de corrente demonstra as diferenças entre as técnicas FS e CRFS, sendo a primeira caracterizada por um aumento abrupto (algumas vezes podendo ser seguido de um pequeno *overshooting*) e a segunda caracterizada por um aumento gradual, dependendo da taxa escolhida (neste estudo não foi observado *overshooting* para nenhuma condição).

Nota-se também que as curvas de densidade de potência apresentam o mesmo perfil que as curvas de densidade de corrente. Entretanto, os *overshootings* aqui observados nas amostras em FS são muito maiores do que no caso anterior. Acredita-se que esses picos podem ser ocasionados durante a transição do controle de tensão para o controle de corrente. Isso ocorre porque a fonte de alimentação apresenta um tempo de processamento (*delay*) entre o envio da entrada (tensão elétrica) e a leitura da resposta (corrente elétrica). Por exemplo: em um momento t_0 , E_0 é o campo elétrico aplicado a uma amostra cerâmica com condutividade σ_0 . Então, uma resposta de corrente elétrica J_0 é lida pelo multímetro no tempo t_1 . Desta forma, a dessincronização entre os dados ocorre porque, no mesmo instante de tempo, a fonte de alimentação está lendo os dados do instante presente (entradas) e do instante anterior (respostas). Estes picos podem aumentar o aquecimento por efeito Joule significativamente em um curto período de tempo, o que pode levar a gradientes térmicos ao longo do material (CHARALAMBOUS et al., 2018a; GRIMLEY et al., 2021), e dessa forma devem ser evitados. Como a CRFS proporcionou um controle no aumento da densidade de corrente, este não foi abrupto como nas amostras em FS, dessa forma foi possível evitar a formação de *overshooting*.

No início dos dois experimentos a fonte de alimentação estava no modo de controle de tensão em 120 V cm^{-1} . Nos experimentos de CRFS, quando a densidade de corrente elétrica de 10 mA mm^{-2} foi atingida, a fonte de alimentação alterou seu modo de controle de tensão para o modo de controle de corrente elétrica e as diferentes rampas de corrente elétrica foram aplicadas. Quando a FS foi realizada, a fonte de alimentação foi alterada para o modo de controle de corrente elétrica somente quando a densidade de corrente atingiu o valor máximo predeterminado (100 ou 200 mA mm^{-2}). Entretanto é possível observar que os campos elétricos

apresentaram pouca diferença de comportamento entre os dois experimentos realizados. O que mostra que o *thermal runaway* é ativado em uma baixa magnitude de densidade de corrente.

Figura 2.2. Curvas de densidade de corrente elétrica (J), densidade de potência elétrica (P) e campo elétrico (E) para as amostras sinterizadas em FS e CRFS com densidades de corrente máximas de 100 e 200 mA mm⁻².



Fonte: Própria.

A temperatura do forno no início do *flash* foi 995 (\pm 5) °C. No entanto, a temperatura da amostra é superior à temperatura do forno devido ao aquecimento por efeito Joule, sendo proporcional à densidade de potência elétrica fornecida para as amostras (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012). Assim, as temperaturas atingidas pelas cerâmicas nos experimentos de FS e CRFS foram estimadas utilizando o modelo *Black Body Radiation* (BBR) (PRADO et al., 2017).

A Tabela 2.2 apresenta a temperatura máxima estimada para todas as condições estudadas e a taxa de aquecimento calculada durante o *flash event*. Observa-se na Tabela 2.2 que as amostras com menores taxas de rampa de corrente

atingiram uma temperatura ligeiramente mais baixa. Nota-se que a diminuição da taxa de rampa de corrente diminuiu a taxa de aquecimento, conforme relatado por Kumar et al. (2018). Além disso, não controlar a corrente durante o *flash event* acarretou em uma taxa de aquecimento extremamente alta. Maiores taxas de aquecimento podem gerar um gradiente de temperatura dentro da amostra uma vez que o calor fornecido pela densidade de potência é maior do que os mecanismos de perda de calor, como radiação e convecção.

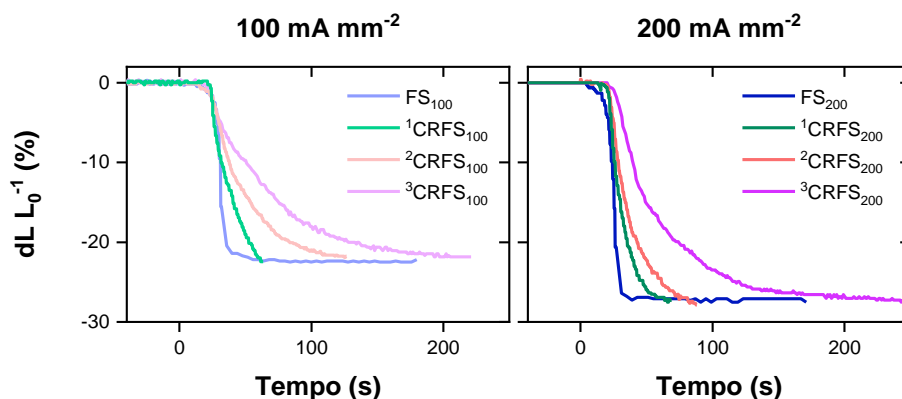
Tabela 2.2. Temperatura máxima estimada pelo modelo BBR e a taxa de aquecimento calculada durante o *flash event*.

Condição	Temperatura máxima estimada (°C)	Taxa de aquecimento (°C min ⁻¹)
FS ₁₀₀	1728 ± 23	~10 ⁴
¹ CRFS ₁₀₀	1679 ± 12	588
² CRFS ₁₀₀	1659 ± 10	200
³ CRFS ₁₀₀	1630 ± 06	115
FS ₂₀₀	2039 ± 27	~10 ⁴
¹ CRFS ₂₀₀	1969 ± 15	854
² CRFS ₂₀₀	1949 ± 13	370
³ CRFS ₂₀₀	1946 ± 09	170

Fonte: Própria.

A Figura 2.3 mostra as curvas de retração linear em função do tempo para as amostras em FS e CRFS com 100 e 200 mA mm⁻². Como esperado, a maior parte da retração linear das amostras em FS ocorreu abruptamente, acompanhando a curva da densidade de corrente elétrica. Por outro lado, nos experimentos de CRFS, a retração linear aumentou gradualmente. A taxa de retração linear diminuiu com a diminuição da taxa de rampa de corrente elétrica.

Figura 2.3. Retração linear ($dL L_0^{-1}$) em função do tempo para as amostras sinterizadas em FS e CRFS com densidades de corrente máximas de 100 e 200 mA mm^{-2} .



Fonte: Própria.

A Tabela 2.3 apresenta os valores médios de retração linear final, densidade relativa e o tamanho de grão no interior, nas superfícies radiais e nas superfícies planas para todas as condições estudadas. Para uma mesma densidade de corrente elétrica não houve diferenças significativas na retração linear, segundo o teste de Tukey. No entanto, quando todas as condições são comparadas, os valores de retração linear diferem significativamente. Essa diferença também pode ser observada na Figura 3.3, na qual amostras tratadas a 200 mA mm^{-2} apresentaram maior retração linear do que as amostras tratadas a 100 mA mm^{-2} .

Pela Tabela 2.3 observa-se que a densidade relativa das amostras $^3\text{CRFS}_{100}$ e $^3\text{CRFS}_{200}$ são muito semelhantes às das amostras FS_{100} e FS_{200} , respectivamente. Isso indica que existe uma relação direta entre a energia fornecida pela fonte de alimentação e a densificação do material. A densidade relativa das amostras aumentou com o aumento da duração da rampa de corrente. Resultados semelhantes foram relatados na literatura (PUNITH KUMAR et al., 2018; PHUAH et al., 2019). No entanto, as densidades relativas obtidas de todas as condições estudadas foram semelhantes, com exceção da amostra $^1\text{CRFS}_{100}$, segundo o teste de Tukey. Esta amostra foi submetida a uma maior taxa de corrente elétrica ($1,64 \text{ mA mm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) e, conseqüentemente a uma densidade de energia mais baixa ($23,08 \text{ J mm}^{-3}$), resultando em uma densidade relativa mais baixa, como esperado.

Tabela 2.3. Média dos valores de retração final, densidade relativa e tamanho de grãos no interior, nas superfícies radiais e superfícies planas.

Condição	Retração (%)	Densidade Relativa (% TD)	Tamanho de grão médio (μm)		
			Interior	S. Radial	S. Plana
FS ₁₀₀	22,5 ± 1,3 ^a	93,9 ± 1,5 ^a	1,3 ± 0,7	0,5 ± 0,2	0,4 ± 0,2
¹ CRFS ₁₀₀	22,4 ± 0,3 ^a	85,1 ± 0,8 ^b	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
² CRFS ₁₀₀	21,8 ± 0,6 ^a	92,0 ± 0,9 ^a	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
³ CRFS ₁₀₀	21,8 ± 0,6 ^a	93,0 ± 1,9 ^a	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
FS ₂₀₀	26,9 ± 1,3 ^b	91,6 ± 1,2 ^a	14,9 ± 7,5	0,9 ± 0,6	0,7 ± 0,3
¹ CRFS ₂₀₀	27,3 ± 1,9 ^b	91,4 ± 1,2 ^a	11,3 ± 4,8	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,2
² CRFS ₂₀₀	28,7 ± 2,3 ^b	92,0 ± 0,9 ^a	9,1 ± 6,2	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,2
³ CRFS ₂₀₀	27,3 ± 1,3 ^b	92,3 ± 1,4 ^a	8,2 ± 3,4	0,7 ± 0,3	0,6 ± 0,2

Médias seguidas de mesma letra em uma mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

Fonte: Própria.

Segundo Francis et al. (2013) era esperado que o aumento da magnitude da densidade de corrente aumentasse a densificação do material, o que não foi o caso aqui observado. Apesar de apresentar densidades relativas semelhantes, as amostras que receberam densidade de corrente de 200 mA mm⁻² retraíram mais do que aquelas que receberam 100 mA mm⁻². Francis et al. (2012), ao usarem um *setup* para medir o encolhimento vertical e radial de 3YSZ cilíndrica *in situ* durante a FS, observaram que a carga aplicada no eixo vertical influencia na deformabilidade da amostra (a retração vertical não é proporcional a retração radial) (FRANCIS; RAJ, 2012). Outros trabalhos relataram que, durante o *flash event*, a 3YSZ apresentou um efeito de superplasticidade, o que ocasionou em uma maior retração (FRANCIS; RAJ, 2012; CHO et al., 2018; YOSHIDA; SASAKI, 2018). Como aqui também foi utilizada uma pressão mecânica (3 bar), aplicada nas superfícies planas das amostras cilíndricas, associada à severa condição de 200 mA mm⁻², provavelmente a amostra apresentou um esmagamento em seu eixo vertical (altura dos cilindros) devido ao efeito de superplasticidade, o que levou a um maior valor de retração.

A Figura 2.4 apresenta micrografias obtidas por MEV do interior, das superfícies radiais e das superfícies planas de todas as condições estudadas. Somente uma imagem foi utilizada para as superfícies planas, pois os grãos da região

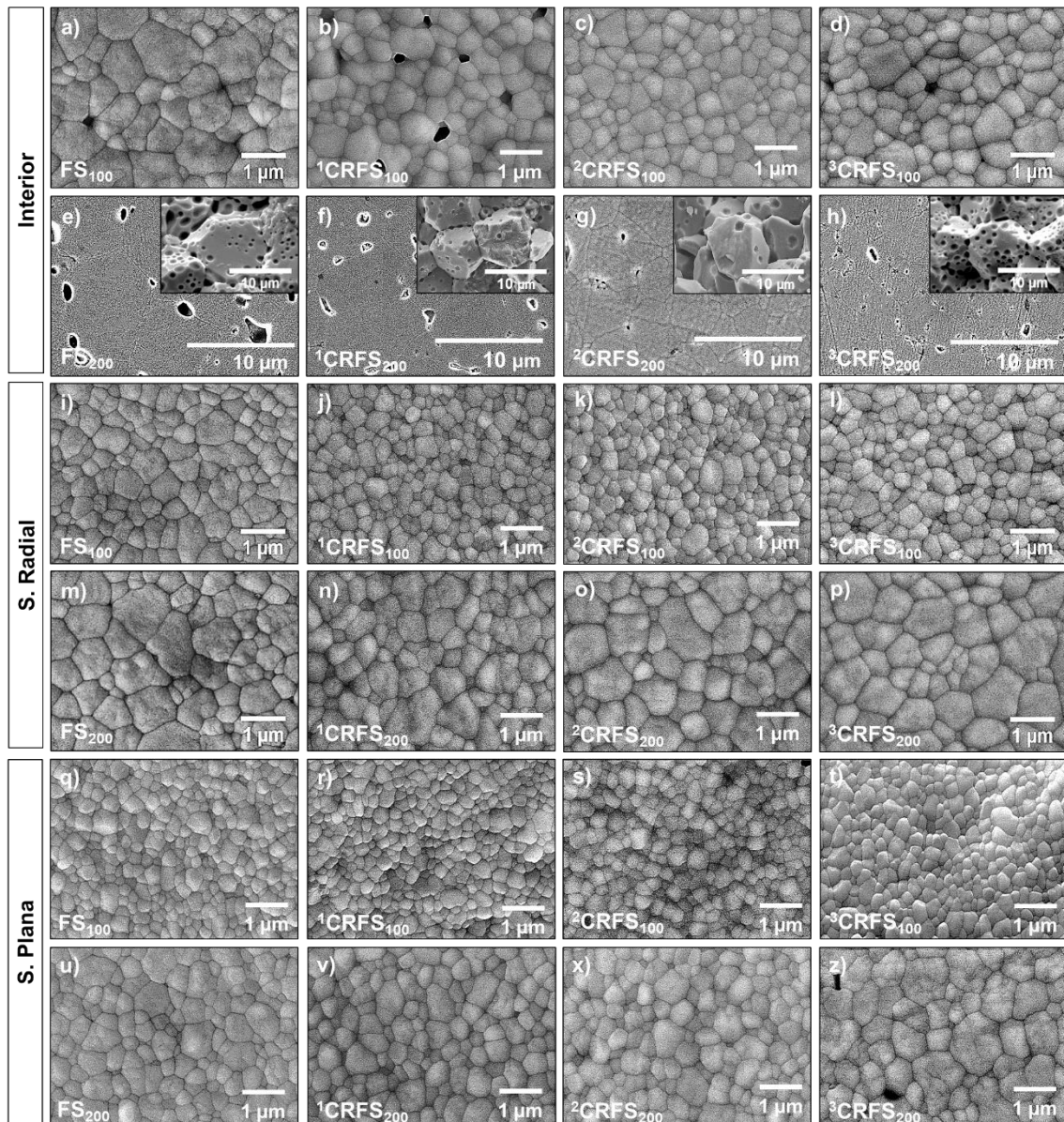
próxima aos eletrodos (superior e inferior) possuíam tamanhos semelhantes (a mesma situação ocorreu para as superfícies radiais).

As amostras FS₂₀₀ e todas as condições CRFS usando 200 mA mm⁻² apresentaram grãos no interior (Figura 2.4 (e) e (h)) muito maiores do que os grãos das superfícies (Figura 2.4 (m) e (p)). Além disso, foi observada porosidade no interior, como mostrado nas microestruturas da superfície de fratura no interior dessas amostras, detalhes na Figura 2.4 (e) e (h). Estes poros podem explicar por que a densidade relativa das amostras tratadas a 200 mA mm⁻² é a mesma que a das amostras tratadas a 100 mA mm⁻², embora esperado que fosse superior, como sugerido por Francis et al. (2013).

Observa-se que os poros nos *insets* da Figura 2.4 não são poros residuais do processo de sinterização. Dong e Chen (2018) sugerem que esses poros aparecem devido a um fenômeno chamado de cavitação. A cavitação consiste em espaços gerados pela condensação de vacâncias supersaturadas de oxigênio. Esta condensação é acompanhada pela reorganização de cátions da rede, que aglomeram as vacâncias em um mesmo local, formando assim os poros. A cavitação pode ser observada principalmente em grãos que cresceram consideravelmente a partir do tamanho da partícula do pó inicial.

A heterogeneidade no tamanho do grão entre o interior da amostra e as superfícies (radiais e planas) observada na microestrutura das amostras FS₁₀₀, FS₂₀₀, pode ser explicada por sua forma cilíndrica associada com suas taxas de aquecimento. Amostras cilíndricas geralmente têm uma menor razão entre área de superfície e volume do que amostras com formato *dog-bone* (PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018). Amostras com menor razão área de superfície e volume retém mais energia térmica na região interior do que na superfície, devido aos seus mecanismos de perda de calor (PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018). Durante os experimentos da FS, a amostra aquece muito rapidamente, $\sim 10^4$ °C min⁻¹ conforme mostrado na Tabela 2.2, o que favorece a formação de um gradiente de temperatura entre o interior e a superfície das amostras cilíndricas. Assim, como o crescimento do grão é proporcional à temperatura, a heterogeneidade do tamanho do grão na microestrutura dessas amostras pode ser atribuída a este fenômeno.

Figura 2.4. Microestrutura do interior das amostras a) FS₁₀₀, b) ¹CRFS₁₀₀, c) ²CRFS₁₀₀, d) ³CRFS₁₀₀, e) FS₂₀₀, f) ¹CRFS₂₀₀, g) ²CRFS₂₀₀ and h) ³CRFS₂₀₀, da superfície radial das amostras i) FS₁₀₀, j) ¹CRFS₁₀₀, k) ²CRFS₁₀₀, l) ³CRFS₁₀₀, m) FS₂₀₀, n) ¹CRFS₂₀₀, o) ²CRFS₂₀₀ and p) ³CRFS₂₀₀ e da superfície plana q) FS₁₀₀, r) ¹CRFS₁₀₀, s) ²CRFS₁₀₀, t) ³CRFS₁₀₀, u) FS₂₀₀, v) ¹CRFS₂₀₀, x) ²CRFS₂₀₀ and z) ³CRFS₂₀₀. Os *insets* nas imagens mostram a microestrutura do interior das amostras fraturadas, na qual os poros de cavitação podem ser observados.



Fonte: Própria.

Em experimentos da CRFS, foi possível controlar a taxa de aquecimento controlando a densidade da corrente. Conforme mostrado na Tabela 2.2, as amostras em CRFS atingiram taxas de aquecimento mais baixas, o que favoreceu o equilíbrio térmico dentro das amostras. Não há diferenças no tamanho de grãos entre o interior e as superfícies radiais para todas as amostras sinterizadas por CRFS usando 100 mA mm⁻², o que indica que a rampa de corrente pôde melhorar a homogeneidade da

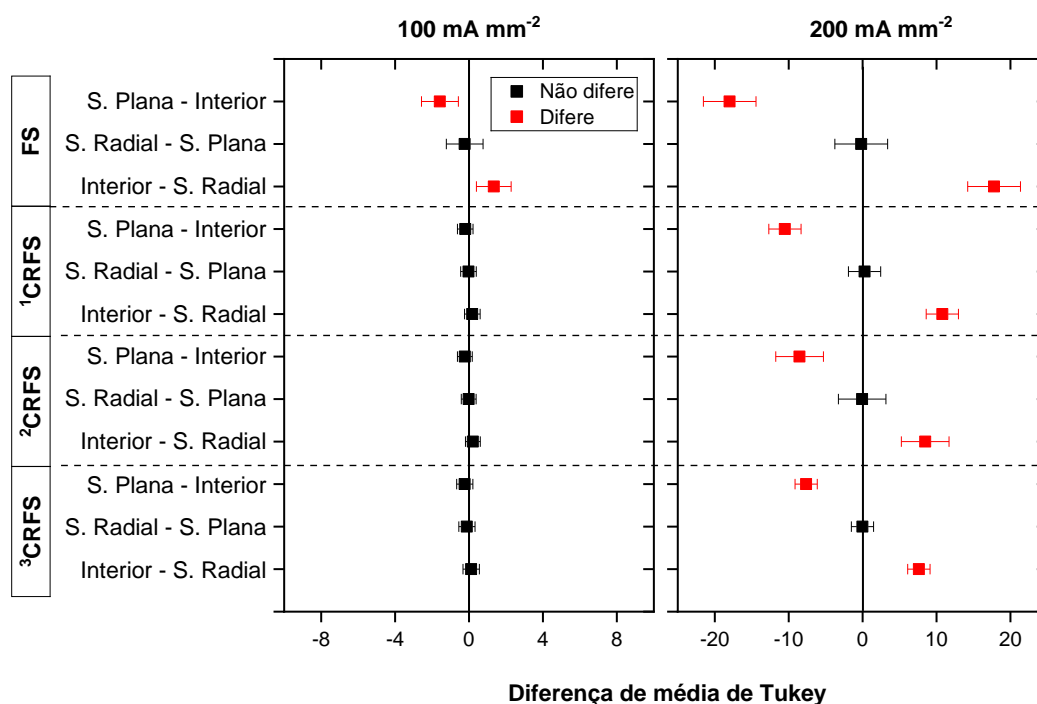
microestrutura do material. As amostras em CRFS usando 200 mA mm^{-2} apresentaram heterogeneidade microestrutural, apesar do uso de taxas de aquecimento mais baixas (em comparação com a FS). Neste caso, as temperaturas máximas têm uma maior influência na heterogeneidade da microestrutura do que as taxas de aquecimento. As amostras usando 200 mA mm^{-2} geralmente apresentaram maior tamanho de grãos nas regiões estudadas (tanto interior quanto superfícies radiais) do que nas amostras usando 100 mA mm^{-2} , o que pode ser explicado pela maior temperatura atingida por essas amostras (Tabela 2.2).

Além disso, usando o tamanho médio de grão como indicador térmico, a temperatura estimada para FS₂₀₀ com um crescimento de grão de 0,1 (valor relativo ao tamanho do grão a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – antes do *flash*) para $14 \text{ }\mu\text{m}$ foi de $\sim 2136 \text{ }^\circ\text{C}$ (REN et al., 2018). Com isso, usando a mobilidade de grãos estimada por Dong et al. (2017), o tempo necessário para o crescimento de grãos observado na amostra FS₂₀₀ deveria ser de $\sim 2 \text{ s}$ (DONG; WANG; CHEN, 2017). De acordo com a Tabela 2.2, a amostra usando FS₂₀₀ atingiu $\sim 2039 \text{ }^\circ\text{C}$ no pico de potência, o que corrobora o tamanho do grão.

A Figura 2.5 apresenta os resultados do teste de Tukey comparando o tamanho dos grãos no interior, nas superfícies radiais e nas superfícies planas de todas as condições estudadas. Valores próximos de zero na diferença média de Tukey indicam maior homogeneidade microestrutural.

As amostras em CRFS usando 200 mA mm^{-2} não mostraram tamanhos de grãos semelhantes entre o interior e as outras regiões. Apenas as amostras ¹CRFS₁₀₀, ²CRFS₁₀₀ e ³CRFS₁₀₀ exibiram homogeneidade microestrutural a um nível de significância de 5 %. Embora as amostras em CRFS usando 200 mA mm^{-2} mostraram heterogeneidade em sua microestrutura, conforme a taxa de rampa de corrente diminuiu, a microestrutura apresenta menor diferença no tamanho do grão entre as regiões analisadas. Assim, a CRFS mostrou-se uma alternativa promissora para evitar a heterogeneidade de tamanho de grãos encontradas em amostras sinterizadas em FS.

Figura 2.5. Diferença de média de Tukey entre o tamanho médio de grãos do interior, das superfícies radiais e das superfícies planas de todas as condições estudadas. Valores de diferença de média mais próximos de zero indicam maior homogeneidade microestrutural.



Fonte: Própria.

2.4 Conclusão

A densidade da corrente elétrica foi considerada um parâmetro fundamental na densificação das amostras em CRFS, pois a retração linear foi mais rápida com o aumento da taxa da rampa de corrente.

A CRFS evitou a heterogeneidade de tamanho de grão e poros de cavitação nas amostras tratadas em uma densidade de corrente mais baixa. As amostras sinterizadas por FS e CRFS com maiores densidades de corrente elétrica exibiram heterogeneidade de tamanho de grão entre as regiões estudadas. Além disso, poros de cavitação foram observados no interior dessas amostras.

Usando densidade de corrente elétrica mais baixa, a CRFS foi mais eficiente do que a FS em densificar 3YSZ e obter homogeneidade no tamanho de grãos entre as diferentes regiões estudadas das amostras.*

*Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: 'LAVAGNINI, I.R., CAMPOS J.V., FERREIRA, J.A., PALLONE, 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.

Capítulo 3 Avaliação da microestrutura de 3YSZ sinterizada por *Two-Step Flash Sintering*

3.1 Introdução

Steil et al. (2013) apresentaram uma variação da FS, a *Double Flash Sintering*. Essa técnica consiste em aplicar duas etapas de densidade de corrente: a primeira por um curto período; e então, após um intervalo sem densidade de corrente, uma segunda etapa por mais tempo. Com essa metodologia, os autores sinterizaram completamente a 8YSZ.

Nie et al. (2017), inspirados na *Two-Step Sintering* (TSS) (CHEN; WANG, 2000), desenvolveram a *Two-Step Flash Sintering* (TSFS) como uma variação da técnica de FS a fim de reduzir a heterogeneidade microestrutural gerada em amostras sinterizadas por essa técnica. Foram aplicados dois patamares de densidade de corrente para o ZnO: um de maior intensidade por poucos segundos, apenas para ativar os mecanismos de densificação; e outro, de menor intensidade, para densificar o material sem demasiado crescimento dos grãos. Os resultados da TSFS mostraram inibição do crescimento de grãos em três vezes quando comparados com os resultados da técnica FS, além de produzir materiais densos com maior homogeneidade microestrutural (NIE et al., 2017).

Dessa forma, o objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar o efeito da aplicação de dois patamares de densidade de corrente elétrica, durante o *flash event*, no desenvolvimento da microestrutura e densificação da 3YSZ sinterizada por FS.

3.2 Material e métodos

Foi utilizado pó de 3YSZ comercial (TZ-3Y-E-Tosoh), com tamanho médio de partícula de 40 nm e densidade teórica (DT) de $6,05 \text{ g cm}^{-3}$. Para o preparo do pó e a conformação das amostras foram utilizados os mesmos procedimentos apresentados no Capítulo 2. Os experimentos foram realizados no mesmo *setup* descrito no Capítulo 2. Uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} foi utilizada com a aplicação de campo elétrico alternado de 120 V cm^{-1} (RMS) e uma frequência de 1000 Hz desde o início do aquecimento do forno. Os experimentos de TSFS foram feitos segundo o proposto por Nie et al. (2017), no qual um primeiro patamar com densidade de

corrente elétrica mais alta foi aplicado por poucos segundos. Porém, o inverso também foi estudado, no qual o primeiro patamar recebeu a aplicação de uma densidade de corrente elétrica menor com uma duração maior. Além disso, foi realizada a FS (apenas um patamar de densidade de corrente) para comparação. As diferentes condições estudadas estão representadas na Tabela 3.1, onde J_1 , J_2 , Δt_1 e Δt_2 são, respectivamente, as densidades de corrente elétrica e os tempos do primeiro e do segundo patamar.

Tabela 3.1. Condições de FS e TSFS utilizando diferentes tempos e limites de densidades de corrente elétrica.

Condição	J_1 (mA mm ⁻²)	Δt_1 (s)	J_2 (mA mm ⁻²)	Δt_2 (s)
FS ₁₀₀	100	60	-	-
TSFS _{100/50}	100	5	50	55
TSFS _{100/75}	100	5	75	55
TSFS _{50/100}	50	55	100	5
TSFS _{75/100}	75	55	100	5
FS ₂₀₀	200	60	-	-
TSFS _{200/50}	200	5	50	55
TSFS _{200/75}	200	5	75	55
TSFS _{50/200}	50	55	200	5
TSFS _{75/200}	75	55	200	5

Fonte: Própria.

Os procedimentos usados para os cálculos das médias das densidades relativas; a temperatura calculada pelo modelo de radiação de corpo negro (*Black Body Radiation* – BBR); a análise microestrutural e a distribuição de tamanho de grãos, foram os mesmos apresentados e descritos no Capítulo 2 .

3.3 Resultados e discussão

A Figura 3.1 apresenta as curvas de densidade de corrente elétrica, campo elétrico, densidade de potência elétrica e retração linear de todas as condições estudadas. O comportamento das curvas demonstra as diferenças entre a FS e a TSFS, além de mostrar os limites máximos de densidade de corrente para cada patamar utilizado na TSFS.

Na Figura 3.1 observa-se que as curvas apresentadas estão de acordo com as curvas-padrão da FS, nas quais o aumento da densidade de corrente elétrica proporciona uma queda no valor do campo elétrico aplicado bem como a retração instantânea do material (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). No caso da TSFS, contudo, as curvas de densidade de corrente apresentam dois patamares referentes às magnitudes de densidade de corrente pré-estipuladas.

A Figura 3.1 mostra que o comportamento do campo elétrico foi diferente entre os experimentos de TSFS. Nota-se que quando se usou no primeiro patamar maiores densidades de corrente (100 e 200 mA mm⁻²), o campo elétrico apresentou também dois patamares bem definidos. Entretanto, no momento da transição entre o primeiro e o segundo patamar, o campo elétrico atingiu valores muito pequenos, voltando a aumentar conforme a continuação do experimento. Este comportamento indica que a condutividade elétrica do material muda durante a transição entre os patamares. Essa mudança na condutividade provavelmente acontece devido à mudança na temperatura das amostras (que em um primeiro momento estava muito elevada devido as magnitudes mais altas de densidade de corrente). Este efeito foi mais evidente na condição TSFS_{200/50}, pois houve uma diferença maior entre as densidades de corrente de cada patamar.

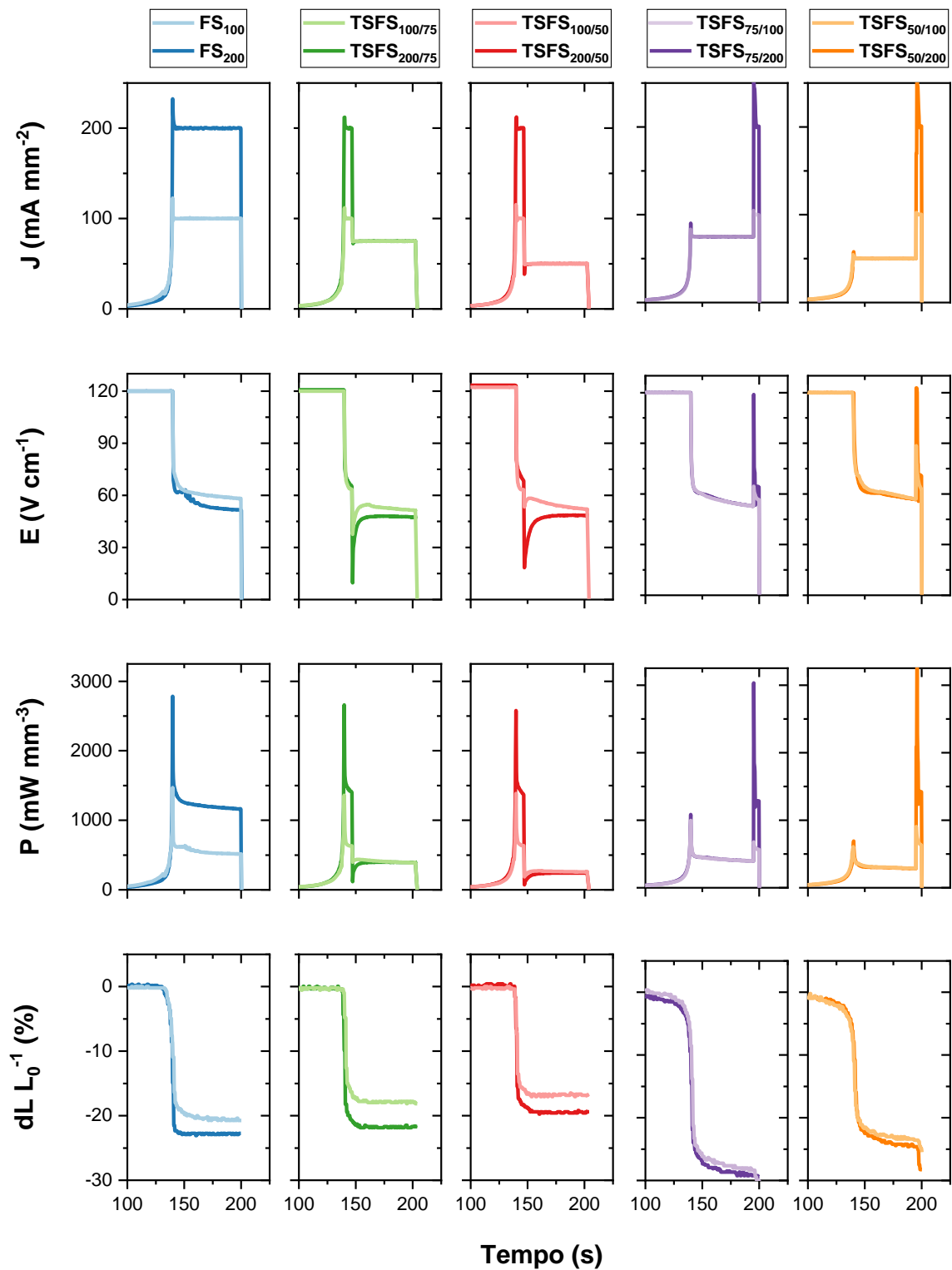
Enquanto isso, as curvas das amostras que receberam menores densidades de corrente (50 e 75 mA mm⁻²) no primeiro patamar, mostraram um comportamento diferente. Apesar do campo elétrico apresentar também dois patamares bem definidos, eles se diferenciam do caso anterior pois os segundos patamares foram maiores que os primeiros, devido às densidades de corrente elétrica maiores (100 e 200 mA mm⁻²). A transição entre o primeiro patamar das amostras que receberam 50 e 75 mA mm⁻² para o segundo patamar apresenta um pico muito alto (praticamente voltando ao valor do campo elétrico inicial), e depois diminuindo conforme o andamento do experimento. Este comportamento também está relacionado a condutividade elétrica do material, pois para permitir a passagem de correntes elétricas maiores na temperatura em que se encontrava, foi necessário um aumento do campo elétrico.

No que diz respeito as curvas de densidade de potência, é interessante observar que estas apresentam o mesmo perfil que as curvas de densidade de corrente. Além disso, para as amostras que tiveram o primeiro patamar com maior densidade de corrente (TSFS_{100/75}, TSFS_{200/75}, TSFS_{100/50}, TSFS_{200/50}), apenas um

pico elevado de potência foi observado, que está associado ao primeiro patamar. Entretanto, as curvas das amostras que receberam as maiores magnitudes de densidade de corrente no segundo patamar (TSF_{75/100}, TSF_{75/200}, TSF_{50/100}, TSF_{50/200}), apresentaram picos de densidade de potência nos dois patamares. Neste último caso, esses picos tiveram intensidades menores para os primeiros patamares (50 e 75 mA mm⁻²) e maiores para os segundos patamares (100 e 200 mA mm⁻²). A formação desses *overshooting* foi discutida no Capítulo 2 .

Apesar das curvas de densidade de corrente e densidade de potência das amostras em TSFS apresentarem dois patamares bem definidos, este comportamento não é observado nas curvas de retração linear. Isso acontece porque a maior parte da retração linear da amostra ocorre majoritariamente durante o primeiro patamar, independente da densidade de corrente elétrica aplicada. Entretanto, observa-se que quando densidades de corrente elétrica menores (50 e 75 mA mm⁻²) foram aplicadas como primeiro patamar, as curvas de retração linear foram mais 'suaves' do que quando foi utilizada uma densidade de corrente maior (100 e 200 mA mm⁻²) no primeiro patamar, na qual as curvas de retração linear se mostraram mais abruptas. Ainda assim, observa-se que a aplicação de densidade de corrente de 75 mA mm⁻², independente do patamar, tende a apresentar maior valor de retração linear.

Figura 3.1. Curvas de densidade de corrente elétrica (J), campo elétrico (E), densidade de potência elétrica (P) e retração linear ($dL L_0^{-1}$) em função do tempo para todas as condições estudadas em FS e TSFS.



Fonte: Própria.

A Tabela 3.2 apresenta os valores de pico de potência, potência média e a temperatura calculada pelo modelo BBR para as amostras FS e TSFS de cada

patamar, em cada condição estudada. As temperaturas de superfície das amostras foram calculadas pela média da temperatura dos últimos três segundos de cada patamar.

A temperatura do forno no momento de início do *flash* foi $995 (\pm 5) ^\circ\text{C}$. A variação da temperatura de início do *flash* não foi muito grande, pois todas as amostras receberam o mesmo valor de campo elétrico (120 V cm^{-1}) (FRANCIS; RAJ, 2013) e todas possuíam as mesmas alturas (6 mm) (CAMPOS et al., 2020).

Tabela 3.2. Potência no pico, potência média e temperatura estimada pelo BBR seguidos de desvio padrão para todas as condições estudadas em FS e TSFS.

Condição	Potência Pico (mW mm^{-3})		Potência Média (mW mm^{-3})		Temperatura BBR ($^\circ\text{C}$)	
	1º patamar	2º patamar	1º patamar	2º patamar	1º patamar	2º patamar
FS ₁₀₀	1469 ± 25	-	528 ± 12	-	1662 ± 14	-
TSFS _{100/50}	1325 ± 53	-	649 ± 16	163 ± 05	1731 ± 12	1416 ± 10
TSFS _{100/75}	1394 ± 67	-	643 ± 17	406 ± 05	1737 ± 09	1558 ± 09
TSFS _{50/100}	618 ± 14	922 ± 40	307 ± 19	663 ± 11	1494 ± 10	1745 ± 19
TSFS _{75/100}	1002 ± 16	668 ± 38	424 ± 24	578 ± 13	1597 ± 08	1689 ± 09
FS ₂₀₀	2782 ± 64	-	1189 ± 19	-	2035 ± 15	-
TSFS _{200/50}	2714 ± 79	-	1431 ± 25	232 ± 19	2087 ± 13	1401 ± 11
TSFS _{200/75}	2830 ± 61	-	1455 ± 28	388 ± 11	2111 ± 15	1560 ± 08
TSFS _{50/200}	667 ± 32	3563 ± 70	301 ± 18	1386 ± 20	1489 ± 17	2102 ± 14
TSFS _{75/200}	1049 ± 39	3119 ± 62	424 ± 21	1267 ± 21	1596 ± 14	2081 ± 19

Fonte: Própria.

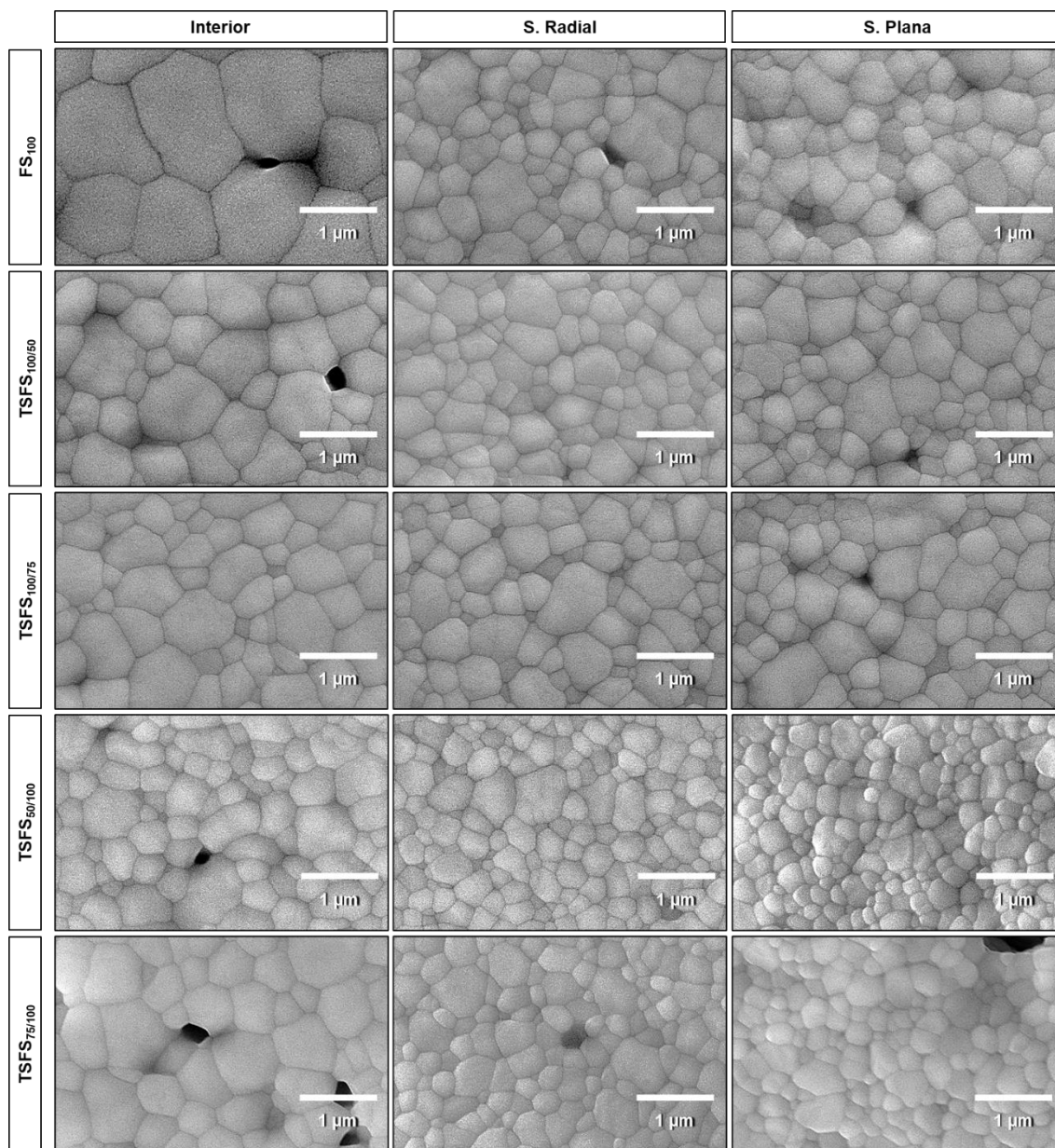
Na Tabela 3.2 observa-se que a temperatura da amostra é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada, comportamento esperado pois o aquecimento por efeito Joule é proporcional a densidade de corrente (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012; RAJ, 2012; FRANCIS; RAJ, 2013). É interessante notar que, para uma mesma magnitude de densidade de corrente, as temperaturas estimadas por BBR para as amostras em FS e em TSFS foram ligeiramente diferentes. Isso pode ter acontecido pois os patamares em TSFS foram muito curtos (5 s). Nesse curto espaço de tempo, as amostras, que ainda estavam se densificando, não atingiram um equilíbrio. Assim, sua resistividade elétrica ainda estava mudando e, conseqüentemente, sua temperatura.

Em FS, a temperatura estimada pelo BBR foi menor pois a etapa foi longa o suficiente (60 s) para densificar e estabilizar a resistividade elétrica das amostras. As temperaturas apresentadas na Tabela 3.2 sugerem que algumas amostras atingiram temperaturas superiores ao ponto de fusão da platina. No entanto, nenhuma evidência de platina fundida foi observada nos eletrodos, o que sugere que o modelo BBR superestimou as temperaturas das amostras, como já relatado por Charalambous et al. (2018).

A Figura 3.2 e a Figura 3.3 apresentam as micrografias das diferentes regiões das amostras em FS e TSFS que receberam densidade de corrente máxima de 100 e de 200 mA mm⁻², respectivamente. Somente uma imagem foi utilizada para as superfícies planas, pois os grãos da região próxima aos eletrodos (superior e inferior) possuíam tamanhos semelhantes (a mesma situação ocorreu para as superfícies radiais). A Tabela 3.3 apresenta as densidades relativas e o tamanho médio de grãos medido para cada região das amostras nas diferentes condições estudadas.

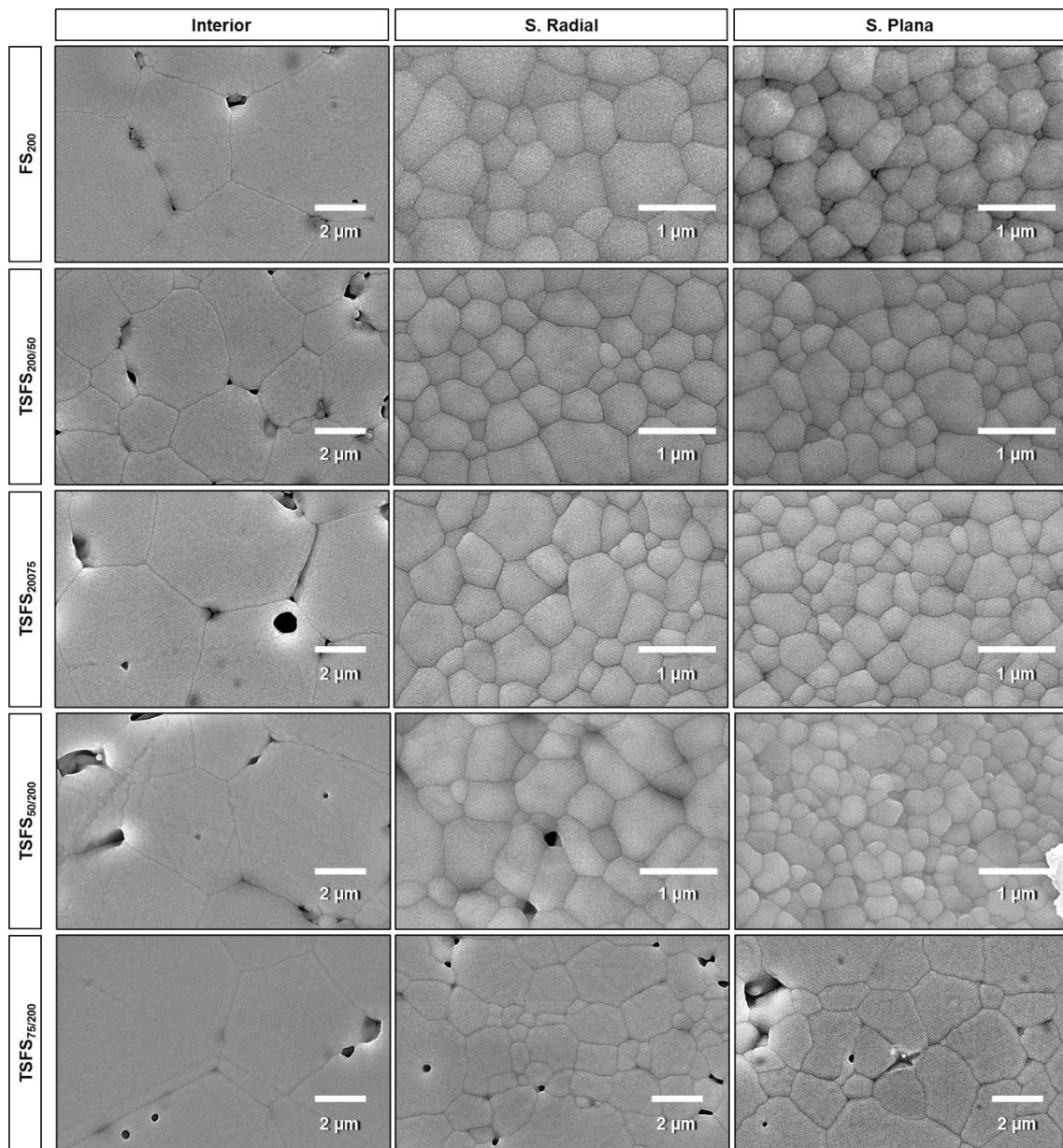
Pela Figura 3.2, Figura 3.3 e pela Tabela 3.3 pode-se perceber que as amostras nas quais usou-se limite máximo de 100 mA mm⁻² apresentaram grãos com tamanhos menores do que as amostras com limite máximo de 200 mA mm⁻². As amostras com limite máximo de 100 mA mm⁻² em TSFS apresentaram tamanhos de grãos com valores muito próximos para todas as regiões analisadas, já as amostras sinterizadas em FS, com a mesma densidade de corrente máxima, apresentaram grãos grandes na região do interior e grãos pequenos nas outras regiões. Finalmente, as amostras com densidade de corrente máxima de 200 mA mm⁻² apresentaram tamanhos de grãos com valores muito mais elevados na região do interior em comparação com as outras regiões (superfícies radiais e superfícies planas) tanto em FS quanto em TSFS.

Figura 3.2. Micrografias obtidas por MEV das diferentes regiões analisadas para as amostras em FS e TSFS com densidade de corrente máxima de 100 mA mm^{-2} .



Fonte: Própria.

Figura 3.3. Micrografias obtidas por MEV das diferentes regiões analisadas para as amostras em FS e TSFS com densidade de corrente máxima de 200 mA mm^{-2} .



Fonte: Própria.

Nas amostras em TSFS, observa-se que quando a densidade de corrente máxima de 200 mA mm^{-2} foi aplicada no primeiro patamar o tamanho de grãos das regiões das superfícies radiais e superfícies planas não foram tão elevados, sendo semelhantes aos das amostras que receberam 100 mA mm^{-2} . Além disso, observa-se que não houve diferenças nos tamanhos de grãos dessas regiões em relação aos primeiros patamares de 50 ou 75 mA mm^{-2} . Entretanto, quando a densidade de corrente máxima de 200 mA mm^{-2} foi aplicada no segundo patamar, as diferenças foram significativas. Neste experimento, quando o primeiro patamar recebeu

densidade de corrente de 50 mA mm⁻², as amostras apresentaram tamanho de grãos elevados em seu interior, mas para as outras regiões o tamanho de grãos foi muito inferior. Já nas amostras com primeiro patamar de 75 mA mm⁻², o tamanho de grãos nas regiões das superfícies radiais e superfícies planas foi elevado (comparado com o caso anterior), embora ainda inferiores ao tamanho de grãos da região do interior.

Tabela 3.3. Densidade relativa e tamanho médio de grãos nas regiões do interior, das superfícies radiais e superfícies planas seguidos de desvio padrão para todas as condições estudadas em FS e TSFS.

Condição	Densidade Relativa (%TD)	Tamanho de grão médio (μm)		
		Interior	S. Radial	S. Plana
FS ₁₀₀	92,1 ± 1,4	1,1 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,5 ± 0,2
TSFS _{100/50}	92,9 ± 0,6	0,6 ± 0,2	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,2
TSFS _{100/75}	93,9 ± 0,5	0,6 ± 0,3	0,5 ± 0,3	0,5 ± 0,2
TSFS _{50/100}	92,7 ± 0,8	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1
TSFS _{75/100}	92,9 ± 0,5	0,7 ± 0,2	0,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
FS ₂₀₀	90,9 ± 1,3	7,1 ± 1,8	0,8 ± 0,4	0,5 ± 0,2
TSFS _{200/50}	90,1 ± 0,2	3,8 ± 1,7	0,5 ± 0,3	0,5 ± 0,2
TSFS _{200/75}	89,3 ± 0,6	6,1 ± 1,8	0,6 ± 0,2	0,5 ± 0,2
TSFS _{50/200}	89,3 ± 0,8	5,1 ± 1,3	0,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1
TSFS _{75/200}	88,7 ± 0,9	7,6 ± 1,6	2,9 ± 1,4	2,8 ± 1,0

Fonte: Própria.

Como já discutido no Capítulo 2, o crescimento anormal no tamanho de grãos no interior das amostras em FS e TSFS, quando usada densidade de corrente máxima de 200 mA mm⁻², acontece devido ao gradiente térmico formado em amostras cilíndricas durante a FS, devido às diferenças entre as taxas de ganho e perda de calor do material, o que ocasiona um aumento excessivo no tamanho dos grãos além de poros de cavitação (embora observados aqui em menor quantidade) (PARK; CHEN, 2013; DONG; WANG; CHEN, 2017; LAVAGNINI et al., 2020; GRIMLEY et al., 2021). Enquanto que utilizando densidade de corrente máxima de 100 mA mm⁻², foi possível controlar esse gradiente térmico com o uso da TSFS.

Em relação à densidade relativa das amostras, observa-se na

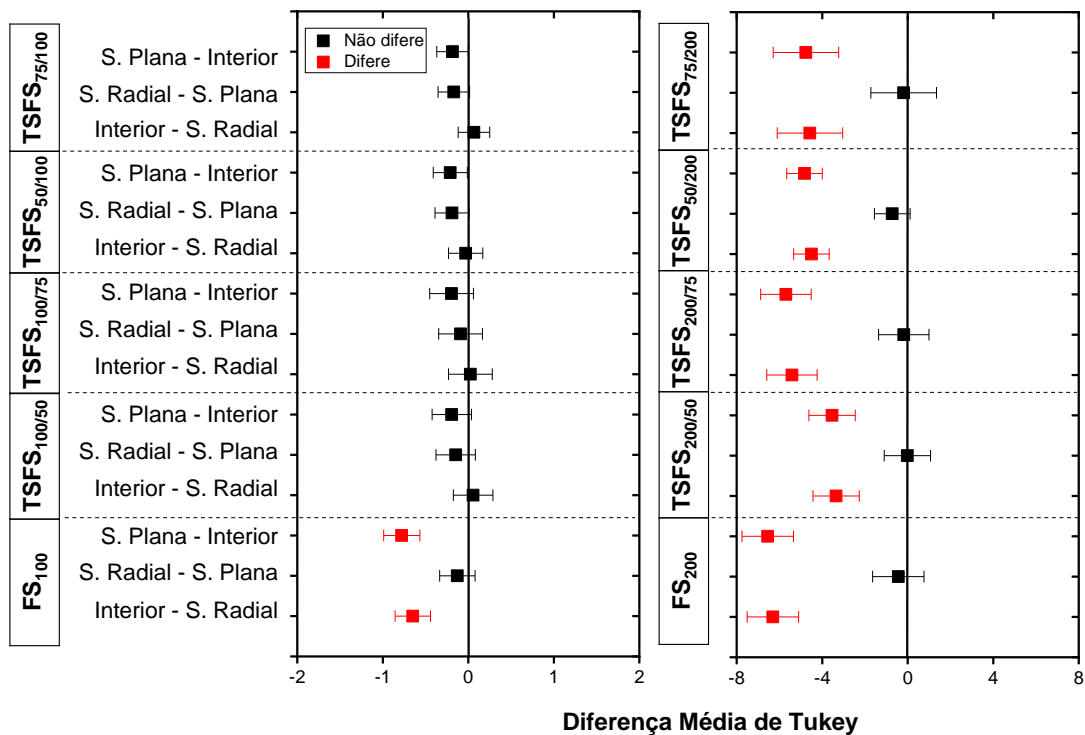
Nas amostras em TSFS, observa-se que quando a densidade de corrente máxima de 200 mA mm⁻² foi aplicada no primeiro patamar o tamanho de grãos das

regiões das superfícies radiais e superfícies planas não foram tão elevados, sendo semelhantes aos das amostras que receberam 100 mA mm⁻². Além disso, observa-se que não houve diferenças nos tamanhos de grãos dessas regiões em relação aos primeiros patamares de 50 ou 75 mA mm⁻². Entretanto, quando a densidade de corrente máxima de 200 mA mm⁻² foi aplicada no segundo patamar, as diferenças foram significativas. Neste experimento, quando o primeiro patamar recebeu densidade de corrente de 50 mA mm⁻², as amostras apresentaram tamanho de grãos elevados em seu interior, mas para as outras regiões o tamanho de grãos foi muito inferior. Já nas amostras com primeiro patamar de 75 mA mm⁻², o tamanho de grãos nas regiões das superfícies radiais e superfícies planas foi elevado (comparado com o caso anterior), embora ainda inferiores ao tamanho de grãos da região do interior.

Tabela 3.3 que as amostras com densidade de corrente de 100 mA mm⁻² apresentaram densidades relativas maiores do que as amostras com 200 mA mm⁻², o que pode ser devido à presença dos poros de cavitação nas amostras que receberam 200 mA mm⁻² (DONG; WANG; CHEN, 2017; LAVAGNINI et al., 2020), como já foi discutido no Capítulo 2 . Além disso, o fato de as amostras que receberam 200 mA mm⁻² apresentarem maior retração linear apesar da sua baixa densidade relativa (quando comparadas com as amostras que receberam 100 mA mm⁻²) é devido ao efeito de superplasticidade, que o material apresenta durante o *flash event*, associado a pressão mecânica que causou o esmagamento da amostra em seu eixo vertical (altura dos cilindros) (FRANCIS; RAJ, 2012; CHO et al., 2018; YOSHIDA; SASAKI, 2018), também já foi discutido no Capítulo 2 .

A Figura 3.4 apresenta a avaliação da homogeneidade microestrutural segundo a diferença de média de Tukey para todas as condições estudadas em FS e TSFS.

Figura 3.4. Diferença de média de Tukey entre o tamanho médio de grãos de cada região analisada para todas as condições estudadas em FS e TSFS. Valores de diferença de média mais próximos de zero indicam não diferença significativa.



Fonte: Própria.

Observa-se que as amostras em TSFS que receberam densidade de corrente máxima de 100 mA mm^{-2} apresentaram homogeneidade microestrutural em todas as regiões analisadas. Entretanto, a amostra em FS apresentou homogeneidade somente entre as superfícies planas e superfícies radiais, sendo as outras regiões muito diferentes entre si. Todas as amostras que receberam densidade de corrente máxima de 200 mA mm^{-2} , tanto em FS quanto em TSFS, apresentaram heterogeneidade microestrutural.

3.4 Conclusão

A técnica de TSFS promoveu maior controle microestrutural e homogeneidade no tamanho dos grãos quando comparada com a FS, em amostras cilíndricas de 3YSZ.

Entretanto, o limite da densidade de corrente ainda é um parâmetro importante, pois apresenta grande influência na microestrutura final, já que as amostras sinterizadas em FS e em TSFS com maiores densidades de corrente elétrica

continuaram a exibir heterogeneidade microestrutural entre as regiões estudadas, além de maior crescimento de grãos. †

†Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: 'LAVAGNINI, I.R., CAMPOS J.V., PALLONE, M.J.A., Microstructure evaluation of 3YSZ sintered by Two-Step Flash Sintering, *Ceramics International*, v. 47, n. 15, p. 21618-21624, 2021.

Capítulo 4 Influência do método de conformação na microestrutura de 3YSZ sinterizada por *Flash Sintering*

4.1 Introdução

Como já abordado anteriormente, um dos desafios da FS é obter materiais cerâmicos com microestrutura homogênea no caso de amostras cilíndricas (STEIL et al., 2013; MUCCILLO; MUCCILLO, 2014; ZHANG; JUNG; LUO, 2015; CARVALHO; MUCCILLO; MUCCILLO, 2018b; CAMPOS et al., 2019, 2020; LAVAGNINI et al., 2020). Alguns estudos mostraram que essa heterogeneidade microestrutural pode ser influenciada pelas dimensões da amostra. Por exemplo, amostras com uma elevada área de superfície em relação ao seu volume apresentaram gradientes térmicos durante a FS, com o centro sendo mais quente do que a superfície (PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018; GRIMLEY et al., 2021; JONES et al., 2021).

Esse gradiente térmico pode resultar em uma microestrutura heterogênea, onde os tamanhos dos grãos diferem entre as regiões mais quentes e mais frias (PARK; CHEN, 2013; BICHAUD et al., 2015; ZHANG; JUNG; LUO, 2015; CAMPOS et al., 2020; LAVAGNINI et al., 2020). Esse fenômeno foi atribuído a uma disparidade entre a taxa de aquecimento dissipada pela amostra (aquecimento Joule) e a taxa de transferência de calor (mecanismos de condução e convecção) do material (TERAUDS et al., 2015; GRIMLEY et al., 2021; JONES et al., 2021).

Um outro motivo para formação de gradientes térmicos durante a FS, está relacionado à formação de caminhos preferenciais à passagem de corrente elétrica. Quando isso ocorre, a região onde a corrente elétrica passa com maior intensidade (*hotspots*) aquece mais do que as demais regiões, fator que é aumentado ainda mais devido ao *thermal runaway*, explicado anteriormente. Carvalho et al. (2018) sugeriram que a heterogeneidade microestrutural obtida após a FS possa estar associada com a densidade a verde e a distribuição de partículas ao longo da amostra, o que afeta sua condutividade elétrica local (MARINHO et al., 2012; MALYAVIN et al., 2019; VIKRANT; GARCÍA, 2019; VIKRANT et al., 2020).

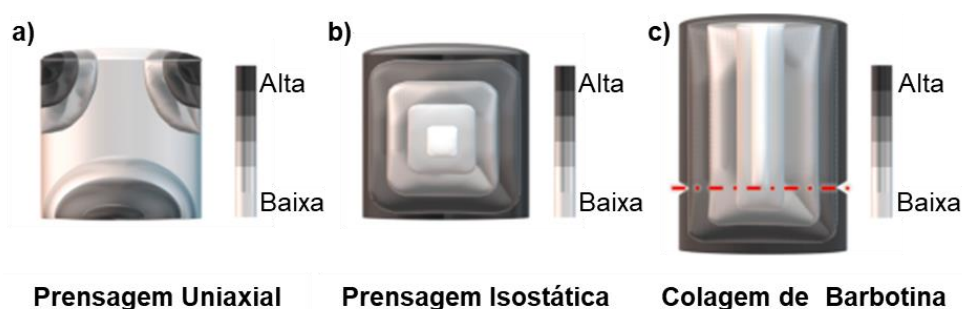
Métodos de conformação que usam pressão mecânica geralmente levam à formação de um gradiente de tensão ao longo do material, que resultam em gradientes de densidade na amostra a verde. Essa tensão ocorre devido ao atrito

entre as próprias partículas do pó e entre as partículas de pó e as paredes do molde metálico (K.R et al., 2015; FRUHSTORFER; ANEZIRIS, 2017; GHYNGAZOV; FRANGULYAN, 2017; MELO et al., 2018; TOYOKURA, 2021). No caso da prensagem isostática, a pressão é aplicada na amostra por todas as direções, o que reduz os efeitos do atrito entre as partículas do pó e as paredes do molde (que normalmente são elásticos), embora ainda apresente um gradiente que ocorre entre as próprias partículas do pó (RASHAD; BAILOUMY, 2008; YASUDA; TANAKA; NAITO, 2016; MELO et al., 2018; SCHAFFÖNER et al., 2018).

A colagem de barbotina é um método de conformação que não requer pressão mecânica: uma suspensão coloidal altamente concentrada é preparada com o pó cerâmico. Então, essa suspensão é vertida em uma matriz porosa (gesso ou resina) que remove gradualmente a sua parte líquida. Em seguida, as partículas do material cerâmico se acumulam nas paredes da matriz, dando origem à amostra no formato desejado (SOUZA; MANSUR, 2004; XU et al., 2013; SHAFEIEY; ENAYATI; AL-HAJI, 2017; LE FERRAND, 2020; CARVALHO; CHINELATTO, 2021; YÜZBASI; GRAULE, 2021).

A Figura 4.1 ilustra uma representação do gradiente de densidade a verde esperado (baseado na literatura) em amostras conformadas por prensagem uniaxial, prensagem isostática e colagem de barbotina.

Figura 4.1. Representação esquemática dos gradientes de densidades esperados na amostra cilíndrica a verde para (a) prensagem uniaxial, (b) prensagem isostática e (c) colagem de barbotina.



Adaptado de : STORION, A. G. et al. Influence of the forming method on flash sintering of ZnO ceramics. *Ceramics International*, v. 47, n. 1, p. 965-972, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.210>>.

Nesse contexto, diversos trabalhos sobre FS têm relatado heterogeneidade da microestrutura em amostras cerâmicas produzidas por métodos de prensagem mecânica (prensagem uniaxial e isostática) (STEIL et al., 2013; MUCCILLO; MUCCILLO, 2014; ZHANG; JUNG; LUO, 2015; CARVALHO; MUCCILLO;

MUCCILLO, 2018b; CAMPOS et al., 2019, 2020; LAVAGNINI et al., 2020). No entanto, há apenas um trabalho que avalia a influência do método de conformação na microestrutura de amostras cilíndricas de ZnO submetidas a FS (STORION et al., 2021a).

Sendo assim, o objetivo do estudo apresentado neste capítulo foi avaliar a influência do empacotamento das partículas do pó, produzidos por diferentes métodos de conformação (prensagem uniaxial e isostática, e colagem de barbotina), na distribuição da passagem de corrente elétrica por meio do desenvolvimento da microestrutura e densificação da 3YSZ sinterizada por FS.

4.2 Material e métodos

Foi utilizado o pó 3YSZ (TZ-3Y-E-Tosoh) com tamanho médio de partícula de 40 nm e densidade teórica (DT) de $6,05 \text{ g cm}^{-3}$. Para os métodos de conformação que consistem em compactação mecânica, o pó foi preparado da mesma forma como mostrado no Capítulo 2 .

As amostras com formato cilíndrico de 6 mm de diâmetro e 5 mm de altura foram conformadas usando prensagem uniaxial utilizando carga de 200 MPa, e as amostras conformadas com prensagem isostática foram previamente compactadas usando prensagem uniaxial com carga de 50 MPa e em seguida usando prensagem isostática com carga de 200 MPa.

Amostras com o mesmo formato e dimensões das conformadas por prensagem foram obtidas por colagem de barbotina. Para isso, uma suspensão com proporção mássica sólido:água destilada de 2:1 foi preparada, com adição de 1 % de defloculante (poliacrilato de amônio) por massa de sólido, sendo posteriormente submetida ao moinho de bolas por 6 h. Em seguida, a suspensão resultante foi vertida em um molde bipartido de gesso.

As amostras conformadas pelos três métodos foram calcinadas a 600 °C por 1 h, com taxa de 5 °C min^{-1} , para a remoção dos orgânicos. Após a calcinação, foi calculada a densidade a verde em função da densidade teórica utilizando o método geométrico.

A FS foi realizada no mesmo *setup* descrito no Capítulo 2 . Uma taxa de aquecimento de 20 °C min^{-1} foi utilizada com a aplicação de campo elétrico alternado de 120 V cm^{-1} (RMS) e uma frequência de 1000 Hz desde o início do aquecimento do

forno. Cada grupo de amostras, produzidas pelos diferentes métodos de conformação, foram sinterizadas com duas diferentes densidades de corrente elétrica máximas de 100 ou 200 mA mm⁻² (RMS). Após 60 s da passagem de corrente elétrica, a fonte de alimentação foi desligada. Para efeito de comparação, a sinterização convencional de amostras conformadas por cada método foi realizada a 1500 °C por 2 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Todas as condições foram realizadas em triplicatas.

Os procedimentos usados para os cálculos das médias das densidades relativas; a temperatura calculada pelo modelo de radiação de corpo negro (*Black Body Radiation* – BBR); a análise microestrutural e a distribuição de tamanho de grãos, foram os mesmos apresentados e descritos no Capítulo 2 .

4.3 Resultados e discussão

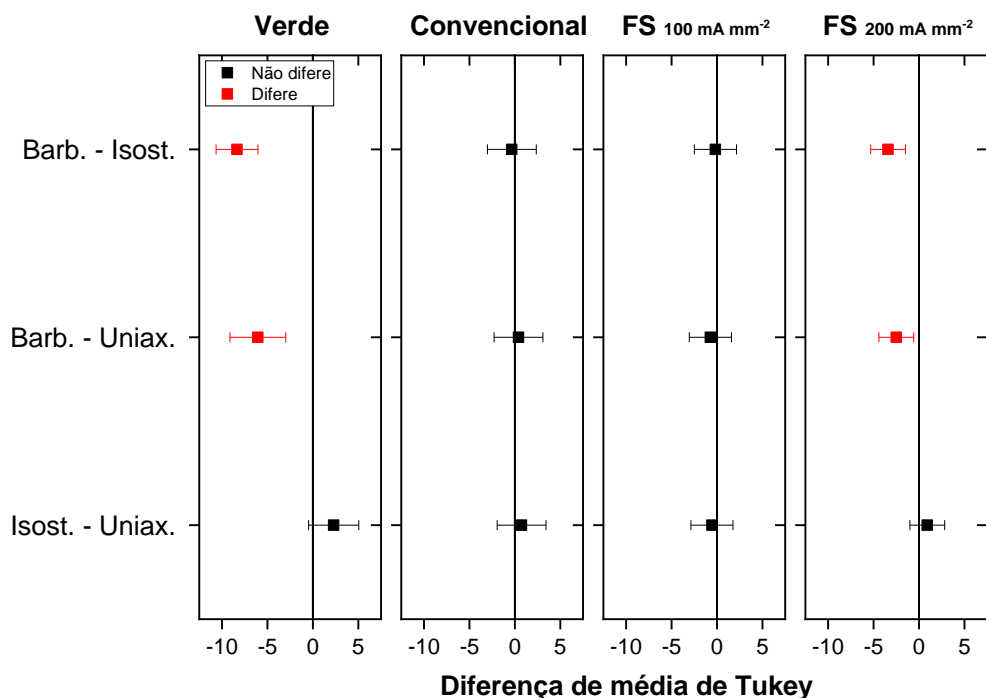
A Tabela 4.1 mostra as densidades a verde (antes da sinterização) e finais (após a sinterização) dos corpos de prova para todas as condições estudadas. Os resultados do teste de Tukey comparando as médias das densidades relativas obtidas para os diferentes métodos de conformação são apresentados na Figura 4.2. Valores da comparação da diferença média de Tukey próximos de zero, indicam não haver diferença significativa.

Tabela 4.1. Valores de densidade a verde e densidade final das amostras produzidas por diferentes métodos de conformação.

Condição	Densidade Relativa (%)		
	Uniaxial	Isostática	Barbotina
Verde	49,2 ± 1,5	51,5 ± 1,1	44,1 ± 1,4
Convencional	96.4 ± 1.1	97.1 ± 0.4	96.9 ± 1.6
FS 100 mA mm ⁻²	91,6 ± 3,0	91,1 ± 1,5	90,9 ± 1,2
FS 200 mA mm ⁻²	88,6 ± 2,0	89,5 ± 0,8	86,1 ± 1,7

Fonte: Própria.

Figura 4.2. Diferença de média de Tukey entre as densidades relativas obtidas pelos diferentes métodos de conformação. Valores de diferença de média mais próximos de zero indicam não diferença significativa.



Fonte: Própria.

Os métodos de conformação com aplicação de pressão produziram cerâmicas de maior densidade a verde (com valores sem diferença significativa entre os métodos), somente as amostras produzidas por colagem de barbotina apresentaram valores estatisticamente diferentes (inferiores). Porém, as densidades finais correspondentes aos três métodos de conformação foram semelhantes entre si (sem diferença estatística) para a sinterização convencional e FS com 100 mA mm⁻². Para a FS com 200 mA mm⁻², as densidades finais se diferenciaram estatisticamente, pois as amostras produzidas por colagem de barbotina apresentaram valores menores em comparação aos demais.

O que se observa, ainda na Tabela 4.1, é que as diferentes técnicas de sinterização produziram densidades finais diferentes, sendo essas ligeiramente superiores para as amostras sinterizadas convencionalmente e ligeiramente inferiores para as amostras sinterizadas em FS com 200 mA mm⁻².

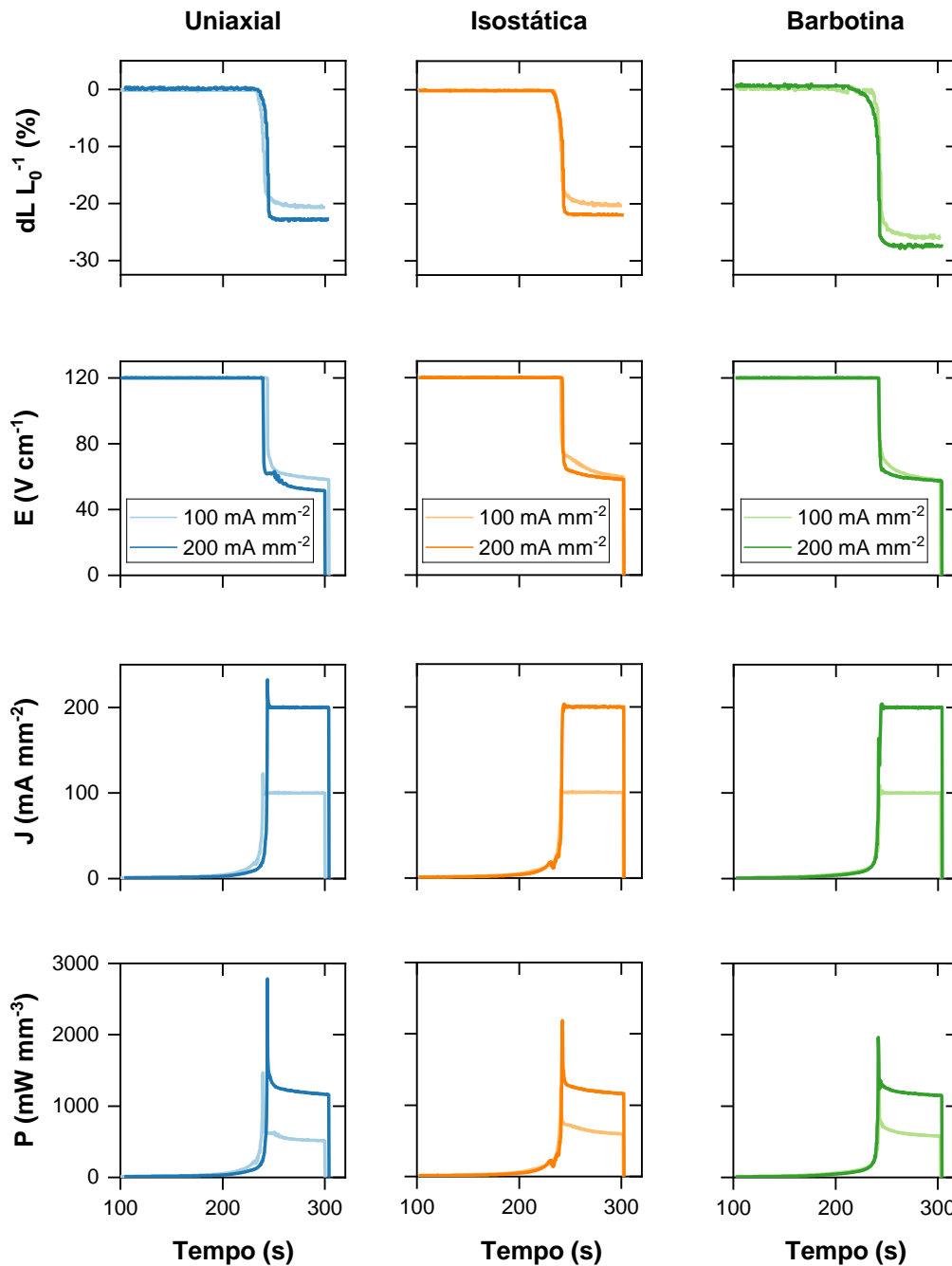
A Figura 4.2 ilustra a retração linear, campo elétrico, densidade de corrente e densidade de potência em função do tempo durante os experimentos em FS. É possível observar que a retração linear ocorreu abruptamente acompanhando o pico na densidade de potência para todas as condições, como é característico da FS. O

valor final de retração, no entanto, apresentou valores diferentes em relação ao método de conformação utilizado. Isto é, as amostras conformadas por prensagem mecânica apresentaram uma retração linear final de 19 ~ 21 %, enquanto os corpos de prova obtidos por colagem de barbotina retraíram mais, 25 ~ 26 %. Esses resultados são consistentes com os valores de densidade correspondentes a cada método de conformação para as amostras sinterizadas em FS (Tabela 4.1), uma vez que a colagem de barbotina gerou amostras com menor densidade a verde e, portanto, tem maior potencial para retrair para que se alcance a mesma densidade final das amostras prensadas.

Considerando agora as diferentes densidades de corrente utilizadas, independentemente do método de conformação, nota-se que as amostras que receberam 200 mA mm⁻² apresentaram maior retração final do que as amostras que receberam 100 mA mm⁻². Isso acontece pois o efeito Joule é proporcional a densidade de corrente, sendo assim, as amostras com 200 mA mm⁻² receberam mais aquecimento (RAJ, 2012; FRANCIS; RAJ, 2013). Esses resultados são contrários aos valores de densidade final correspondentes a cada método de conformação apresentados na Tabela 4.1 (maior retração, porém menor densidade final). Esse fenômeno também foi observado e discutido nos experimentos referentes ao Capítulo 2 e Capítulo 3, e foi atribuído à presença de poros de cavitação nas amostras com 200 mA mm⁻² (DONG; WANG; CHEN, 2017; LAVAGNINI et al., 2020) (que justifica a menor densidade) e ao efeito de superplasticidade, que o material apresenta durante o *flash event*, associado à pressão mecânica que resultou em uma deformação da amostra em seu eixo vertical (retração que não está associada a densificação) (FRANCIS; RAJ, 2012; CHO et al., 2018; YOSHIDA; SASAKI, 2018).

A mesma magnitude de campo elétrico foi utilizada para todas as condições, por isso a temperatura de início do *flash* foi semelhante para todos os casos estudados (995 ± 5 °C), isso significa que não houve uma mudança significativa na condutividade macroscópica das amostras devido as técnicas de conformação, pois a ignição do *flash event* é conhecida por depender da condutividade da amostra (BARAKI; SCHWARZ; GUILLON, 2012; FRANCIS; RAJ, 2013).

Figura 4.3. Curvas de retração linear ($dL L_0^{-1}$), campo elétrico (E), densidade de corrente (J) e densidade de potência elétrica (P) em função do tempo para as amostras sinterizadas em FS.



Fonte: Própria.

Independentemente do método de conformação, o campo elétrico das amostras, durante o estágio III, foi próximo a 60 V cm^{-1} , novamente indicando que a condutividade macroscópica das amostras era semelhante. Observa-se pico de densidade de potência durante o *flash event* para todas as amostras quando as curvas de densidade de corrente atingiram os valores máximos pré-definidos.

Entretanto, a prensagem uniaxial foi a única condição que apresentou um *overshooting* na densidade de corrente (atingindo valores mais altos do que o estipulado). Por isso, para esta condição, o pico de potência foi maior.

A Tabela 4.2 apresenta os valores do pico de potência, da densidade de potência média no estágio III, da temperatura máxima (durante o pico de potência), e da temperatura final (últimos 10 s do *flash event*) estimada pelo modelo BBR para cada condição de FS. Embora as temperaturas finais não apresentem diferenças estatísticas em relação ao método de conformação utilizado, as temperaturas referentes ao pico de potência mostram que as amostras conformadas por prensagem uniaxial apresentaram temperaturas superiores às produzidas pelos demais métodos. Como pode ser visto na Figura 4.3, o pico de potência ocorreu por alguns segundos, de modo que as amostras permaneceram na temperatura mais alta por apenas um curto período, porém, isso pode ter sido suficiente para a formação de gradientes térmicos dentro da mesma (CHARALAMBOUS et al., 2018a; GRIMLEY et al., 2021).

Tabela 4.2. Pico de densidade de potência, densidade de potência média no estágio III, temperatura máxima durante o pico de potência e a temperatura final (últimos 10 s do *flash event*) estimada pelo modelo BBR para as amostras sinterizadas em FS.

Condição		Potência Pico (mW mm ⁻³)	Potência Média (mW mm ⁻³)	Temperatura no pico (°C)	Temperatura final (°C)
FS 100 mA mm ⁻²	Uniaxial	1327 ± 120	553 ± 46	1929 ± 21	1645 ± 11
	Isostática	1245 ± 19	609 ± 52	1844 ± 11	1665 ± 31
	Barbotina	1389 ± 172	590 ± 44	1818 ± 16	1655 ± 23
FS 200 mA mm ⁻²	Uniaxial	2432 ± 324	1206 ± 62	2253 ± 24	1999 ± 14
	Isostática	2166 ± 87	1308 ± 123	2204 ± 13	2022 ± 43
	Barbotina	2237 ± 309	1244 ± 66	2186 ± 19	2004 ± 15

Fonte: Própria.

O modelo BBR aponta para a influência da densidade de corrente na temperatura da superfície da amostra, conforme também observado no Capítulo 2 e Capítulo 3. Assim, as amostras submetidas a 200 mA mm⁻² atingiram temperaturas superiores às amostras submetidas a 100 mA mm⁻², o que justificaria uma maior presença de poros de cavitação e maior plasticidade dessas amostras, como apontado anteriormente.

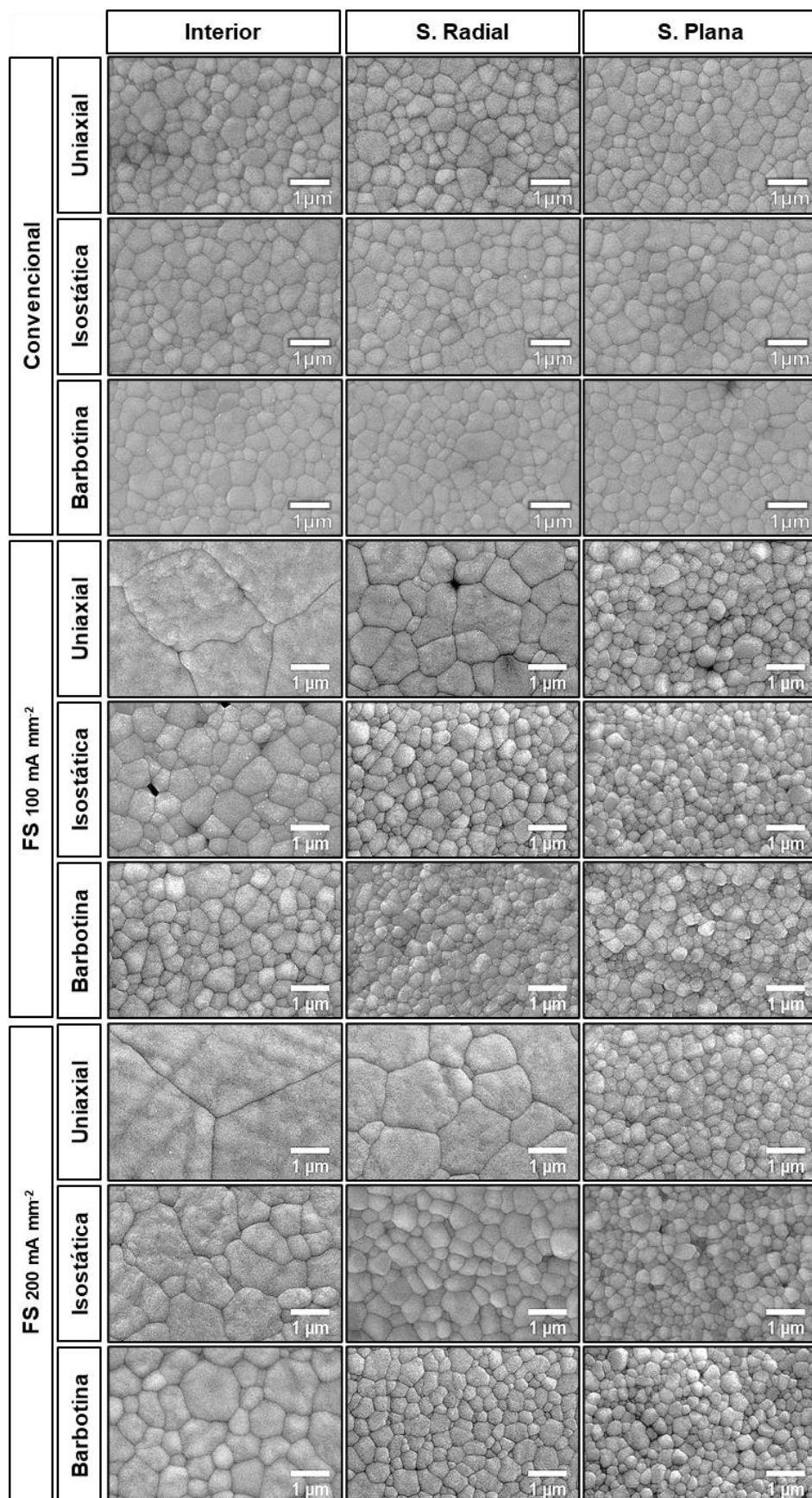
A Figura 4.4 apresenta as micrografias do interior, das superfícies radiais e superfícies planas dos corpos de prova cilíndricos sinterizados convencionalmente e em FS. A Tabela 4.3 apresenta o tamanho médio de grão de cada área analisada para todas as condições estudadas. Os resultados das superfícies planas superior e inferior foram semelhantes e, portanto, apresentados como um só, assim como as superfícies radiais referentes à direita e esquerda.

Nos experimentos de sinterização convencional, todas as amostras exibiram tamanho médio de grão semelhante em cada uma das áreas analisadas. Além disso, ao comparar os corpos de prova preparados com os diferentes métodos de conformação, o tamanho médio de grãos também foi semelhante. Portanto, o método de conformação não influencia o tamanho de grão final da cerâmica quando esta é sinterizada convencionalmente. Esse comportamento é esperado, uma vez que a taxa de aquecimento é lenta o suficiente para evitar a distribuição não homogênea do calor durante a sinterização convencional.

Nos experimentos em FS, analisando-se os métodos de conformação, as amostras produzidas por prensagem uniaxial apresentaram maiores variações de tamanhos de grãos. No caso das amostras conformadas por prensagem isostática, apesar de apresentarem grãos menores (em comparação com as conformadas por prensagem uniaxial), também apresentaram grãos ligeiramente maiores em seu interior do que em suas superfícies (radiais e planas). Nas amostras preparadas por colagem de barbotina os tamanhos médios de grãos apresentaram maior semelhança para todas as áreas analisadas.

A Figura 4.4 e a Tabela 4.3 mostram que, independentemente do método de conformação, as amostras que receberam 200 mA mm^{-2} apresentaram grãos maiores do que as amostras que receberam 100 mA mm^{-2} nas regiões do interior e das superfícies radiais. Entretanto, é possível observar que para as superfícies planas, o tamanho de grão não variou com as duas densidades de corrente aplicadas. Isso mostra que os mecanismos de condução térmica entre a amostra e os eletrodos de platina têm um papel importante na dinâmica de perda de calor deste sistema, impedindo um maior crescimento de grão (como observado nas outras regiões) mesmo com o aumento da densidade de corrente aplicada.

Figura 4.4. Micrografias obtidas por MEV das amostras produzidas por diferentes métodos de conformação.



Fonte: Própria.

Tabela 4.3. Média do tamanho de grãos (μm) seguidas do desvio padrão das amostras produzidas por diferentes métodos de conformação.

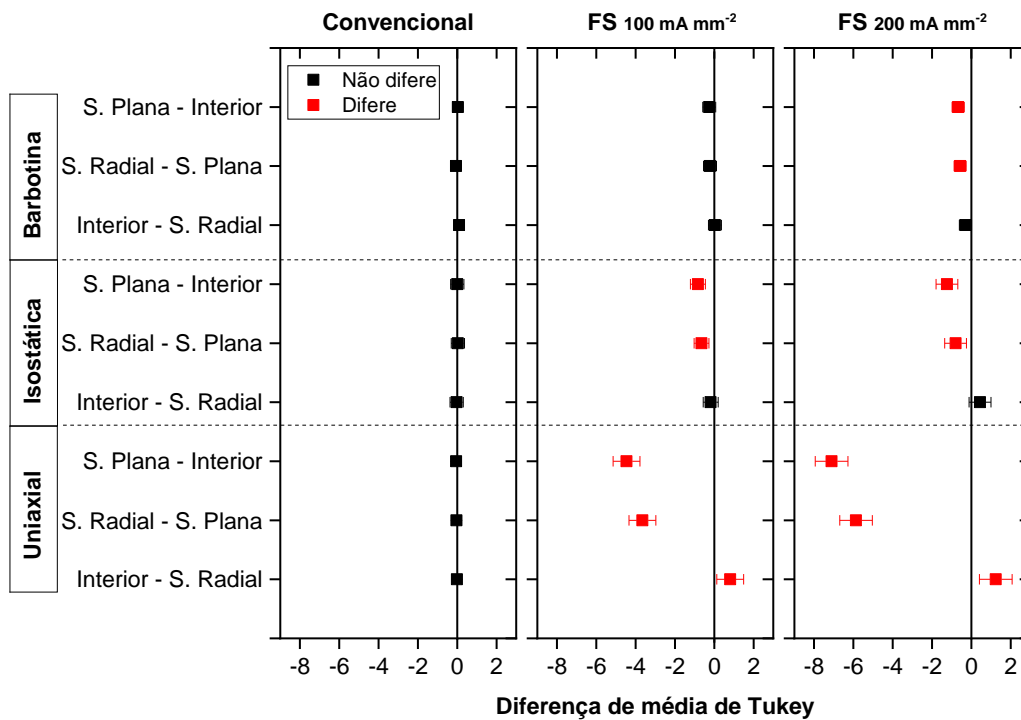
Condição	Tamanho de grão médio (μm)			
	Interior	S. Radial	S. Plana	
Convencional	Uniaxial	$0,5 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,2$
	Isostática	$0,6 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,3$	$0,6 \pm 0,3$
	Barbotina	$0,4 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,3$	$0,5 \pm 0,2$
FS 100 mA mm ⁻²	Uniaxial	$4,9 \pm 1,0$	$1,2 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,1$
	Isostática	$1,1 \pm 0,2$	$0,5 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
	Barbotina	$0,6 \pm 0,3$	$0,4 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,2$
FS 200 mA mm ⁻²	Uniaxial	$7,6 \pm 1,3$	$1,7 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$
	Isostática	$1,6 \pm 0,7$	$0,8 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,1$
	Barbotina	$1,1 \pm 0,3$	$0,8 \pm 0,4$	$0,4 \pm 0,1$

Fonte: Própria.

A Figura 4.5 apresenta os resultados do teste de Tukey que foi realizado para verificar a homogeneidade microestrutural de cada condição estudada em relação as diferentes regiões da amostra analisadas. A média de tamanho de grãos de cada região analisada foi comparada com as outras regiões da mesma amostra. Valores próximos de zero na diferença média de Tukey indicam não haver diferença significativa.

Considerando-se que os valores mais próximos de zero apresentam maior homogeneidade microestrutural, é possível perceber que todas as amostras sinterizadas convencionalmente apresentaram homogeneidade microestrutural para todos os métodos de conformação utilizados. Já nas amostras em FS, independentemente da densidade de corrente utilizada, a prensagem uniaxial foi o método de conformação que produziu amostras completamente heterogêneas. As amostras produzidas por prensagem isostática apresentaram semelhança somente entre as regiões do interior e superfícies radiais, por isso também podem ser consideradas heterogêneas, porém em um nível muito menor quando comparada com a anterior. A sinterização em FS com densidade de corrente elétrica máxima de 100 mA mm⁻² das amostras conformadas por colagem de barbotina foi a única condição em FS que apresentou homogeneidade microestrutural.

Figura 4.5. Diferença de média de Tukey entre o tamanho médio de grãos de cada região analisada para uma mesma condição. Valores de diferença de média mais próximos de zero indicam não diferença significativa.



Fonte: Própria.

Como as amostras sob 200 mA mm⁻² apresentaram maior temperatura final (Tabela 4.2) estas passaram por uma taxa de aquecimento muito mais rápida do que as amostras sob 100 mA mm⁻². Dessa forma, o equilíbrio entre ganho e perda de calor foi prejudicado e um gradiente de temperatura entre interior e superfícies da amostra foi ocasionado, o que acarretou em uma heterogeneidade microestrutural mais expressiva (PARK; CHEN, 2013; TERAUDS et al., 2015; DONG; CHEN, 2018; LAVAGNINI et al., 2020; GRIMLEY et al., 2021).

No entanto, esse raciocínio não é suficiente para explicar o porquê as amostras produzidas pelos diferentes métodos de conformação apresentaram diferentes níveis de heterogeneidade microestrutural quando sinterizadas em FS. A condutividade geral e a temperatura durante estágio III foram semelhantes para todas as amostras. Portanto, seria esperado diferenças em um nível de escala menor. Entretanto, as amostras produzidas por prensagem uniaxial apresentaram um nível de heterogeneidade microestrutural maior que os demais. Uma explicação para esse comportamento está no *overshooting* de densidade de corrente, levando as amostras a atingirem uma temperatura mais elevada do que as outras condições (Tabela 4.2).

Além disso, as amostras produzidas por colagem de barbotina apresentaram o menor nível de heterogeneidade (sendo até homogênea no caso da FS com 100 mA mm^{-2}).

Alguns autores demonstraram que a área de contato entre as partículas do material pode influenciar a passagem da corrente elétrica e, conseqüentemente, a intensidade do aquecimento Joule (COLLARD et al., 2017; VIKRANT et al., 2020). Isso porque gradientes de densidade a verde podem resultar em desorientações nos contatos das partículas, porosidade e defeitos (VIKRANT; GARCÍA, 2019; VIKRANT et al., 2020; STORION et al., 2021a; TOYOKURA, 2021; YÜZBASI; GRAULE, 2021). Portanto, é razoável afirmar que os gradientes de densidade a verde podem influenciar a condutividade elétrica local das amostras, gerando um caminho de corrente fácil, promovendo gradientes térmicos na mesma. Esses efeitos são menos importantes em amostras preparadas por colagem de barbotina, uma vez que esse método de conformação cria menos tensão em todo o corpo a verde.

Embora seja claro que cada método de conformação produz um perfil de densidade a verde diferente, seria interessante, mas ainda não trivial, investigar a densidade da área de contato entre as partículas além da distribuição da densidade a verde de amostras produzidas por cada método de conformação.

4.4 Conclusão

Todas as amostras sinterizadas convencionalmente, independentemente do método de conformação utilizado, apresentaram alta densificação e completa homogeneidade microestrutural. No caso dos experimentos em FS, embora apresentassem densificação semelhante, foi observada heterogeneidade microestrutural significativa, dependendo do método de conformação. Os corpos-de-prova preparados por prensagem uniaxial apresentaram maior heterogeneidade microestrutural. As amostras conformadas por prensagem isostática mostraram melhor homogeneidade do que as conformadas por prensagem uniaxial. No entanto, as amostras conformadas por prensagem de barbotina apresentaram homogeneidade microestrutural e média de tamanho de grão semelhante às amostras sinterizadas convencionalmente.

Isso indica que não apenas a potência média e, conseqüentemente, a temperatura, afeta a microestrutura final, mas sim a distribuição da corrente na amostra e, portanto, os gradientes de temperatura. O gradiente de densidade a verde

(empacotamento de pó heterogêneo) produzido pelos diferentes métodos de conformação pode fornecer diferenças no contato partícula-partícula, o que pode influenciar as propriedades elétricas locais (passagem de corrente elétrica) e a dissipação de calor dentro da amostra.[‡]

[‡]Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: 'LAVAGNINI, I.R., CAMPOS J.V., JESUS, L.M., PALLONE, M.J.A., Influence of forming methods on the microstructure of 3YSZ flash-sintered ceramics, *Materialia*, v. 22, n. 5, p. 101419, 2022.

Capítulo 5 Influência da *Flash Sintering* na transformação de fase e condutividade da hidroxiapatita

5.1 Introdução

A hidroxiapatita (HAp) $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ é o fosfato de cálcio mais semelhante ao principal componente inorgânico dos ossos e dentes. Por isso, é amplamente utilizada em aplicações biomédicas, por exemplo, em sistemas de *drug-delivery* (VALLET-REGÍ; ARCOS, 2013), implantes ósseos (KHOSHZABAN et al., 2017) e revestimentos bioativos em substratos bioinertes (HARUN et al., 2018; SARTORI et al., 2018). No entanto, a sinterização convencional de HAp é um processo demorado e requer várias horas em temperaturas que variam entre 900 a 1300 °C (CHEN et al., 2019). Além disso, a HAp não é estável quando em altas temperaturas, o que pode levar à formação de fases secundárias (indesejáveis) de fosfatos de cálcio durante o processo de sinterização (SHIH et al., 2006; HASSAN et al., 2016; CHEN et al., 2019).

Como a transformação de fase dos fosfatos de cálcio é afetada pelos parâmetros da sinterização, tais como: temperatura, taxa de aquecimento, duração e etc., é interessante explorar se a FS poderia evitar transformações de fases da HAp. Existem poucos trabalhos sobre fosfatos de cálcio sinterizados em FS. Frasnelli e Sglavo (2018) foram capazes de densificar β -fosfato tricálcio (β -TCP) $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ usando FS. Como resultado, eles evitaram a típica transformação de fase, muito comum na sinterização convencional, de β - para α -TCP (RYU et al., 2004; ENDERLE et al., 2005; FRASNELLI; SGLAVO, 2018). Em um estudo posterior, Frasnelli et al. (2019) também evitou a transformação de fase indesejável do β -TCP dopado com Mg durante a FS. Em um estudo preliminar, Bajpai et al. (2016) sinterizaram HAp em FS e observaram uma diminuição na temperatura do forno e no tempo de sinterização, mas não houve investigação em relação às transformações de fase.

O limite de densidade de corrente é um parâmetro crítico da FS. Enquanto o início do *flash* está relacionado à combinação do campo elétrico e da temperatura do forno, a densificação está relacionada com o limite de densidade de corrente que é escolhido na fonte de alimentação (FRANCIS; RAJ, 2013).

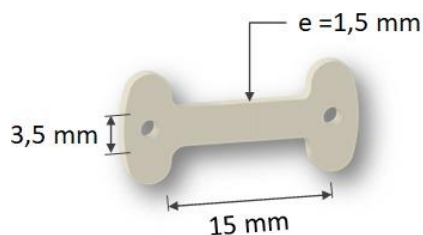
Nesse sentido, o objetivo do estudo do presente capítulo foi avaliar a influência do limite de densidade de corrente elétrica na microestrutura, densificação e evolução

de fases cristalinas da HAp consolidada por FS. Além de avaliar os mecanismos de condução elétrica da HAp durante o período de incubação (estágio I) da FS.

5.2 Material e métodos

O pó de HAp nanométrico usado nesse trabalho, foi sintetizado pelo método de síntese química por via úmida (BARBOSA et al., 2013). Os experimentos deste capítulo foram realizados no laboratório do Professor Doutor Rishi Raj no *Mechanical Engeneering Department* da *University of Colorado at Boulder*. O pó foi conformado usando prensagem uniaxial com pressão de 280 MPa em amostras com formato *dog-bone*, com orifícios nas extremidades. A seção transversal das amostras foi de 1,6 mm x 3,3 mm e o comprimento de 15 mm. A Figura 5.1 apresenta uma ilustração das dimensões e formato da amostra *dog-bone*.

Figura 5.1. Ilustração das dimensões das amostras em formato *dog-bone*.



Fonte: Própria.

Para os experimentos de FS, pasta de platina foi aplicada nos orifícios das amostras *dog-bone* para melhorar o contato entre a amostra e os fios de platina que estavam conectados à fonte de alimentação. Em seguida as amostras foram penduradas dentro do forno tubular por esses dois fios de platina como mostrado na Figura 5.2. Um multímetro foi conectado ao circuito para medir a corrente. A tensão foi medida pela própria fonte de alimentação. Uma câmera CCD (dispositivo de carga acoplada) colocada na parte inferior do forno captou e gravou imagens a uma taxa de 60 fps. Mais detalhes sobre essa configuração são relatados em trabalhos anteriores (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010).

Figura 5.2. Amostra *dog-bone* pendurada por dois fios de platina.



Fonte: Própria.

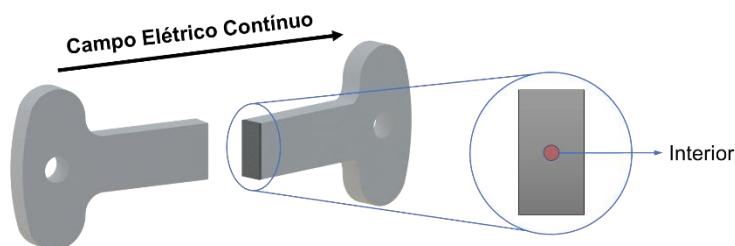
As amostras foram sinterizadas em FS utilizando campo elétrico contínuo de 1300 V cm^{-1} . Os limites de densidade de corrente investigados foram: 3, 6, 12 e 24 mA mm^{-2} . O experimento foi realizado aplicando-se o campo elétrico e aquecendo-se o forno a uma taxa de aquecimento constante de 15 °C min^{-1} . A corrente elétrica durante o *flash* permaneceu ligada em seu patamar por 10 s antes do experimento ser concluído. Para efeito de comparação, as amostras foram sinterizadas convencionalmente (sem aplicação de campo elétrico) no mesmo formato *dog-bone* e utilizando o mesmo forno a 1200 °C por 2 h, com taxa de aquecimento do forno de 15 °C min^{-1} . Todos os experimentos foram realizados em ar atmosférico.

Os ensaios de Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (NETZSCH STA 449) do pó de HAp foram realizados em atmosfera de ar sintético dinâmico com vazão de 25 mL min^{-1} e taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} . Os procedimentos para os cálculos da temperatura utilizando o modelo de radiação de corpo negro (*Black Body Radiation* – BBR) foram realizados como descritos no Capítulo 2 .

As densidades aparentes foram determinadas segundo princípio de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C373-8826. A densidade relativa foi calculada usando a densidade teórica (% TD) da fase cristalina majoritária (HAp - $3,156 \text{ g cm}^{-3}$ (EBRAHIMI; BOTELHO; DOROZHKIN, 2017)).

A microestrutura da superfície de fratura das amostras foi analisada usando microscopia eletrônica de varredura (MEV; FEG-XL 30) na região do interior das amostras. Para isso a amostra foi fraturada como mostrado na Figura 5.3.

Figura 5.3. Seção transversal de uma amostra *dog-bone* e sua superfície de fratura, com destaque para a região em que a microestrutura foi analisada.



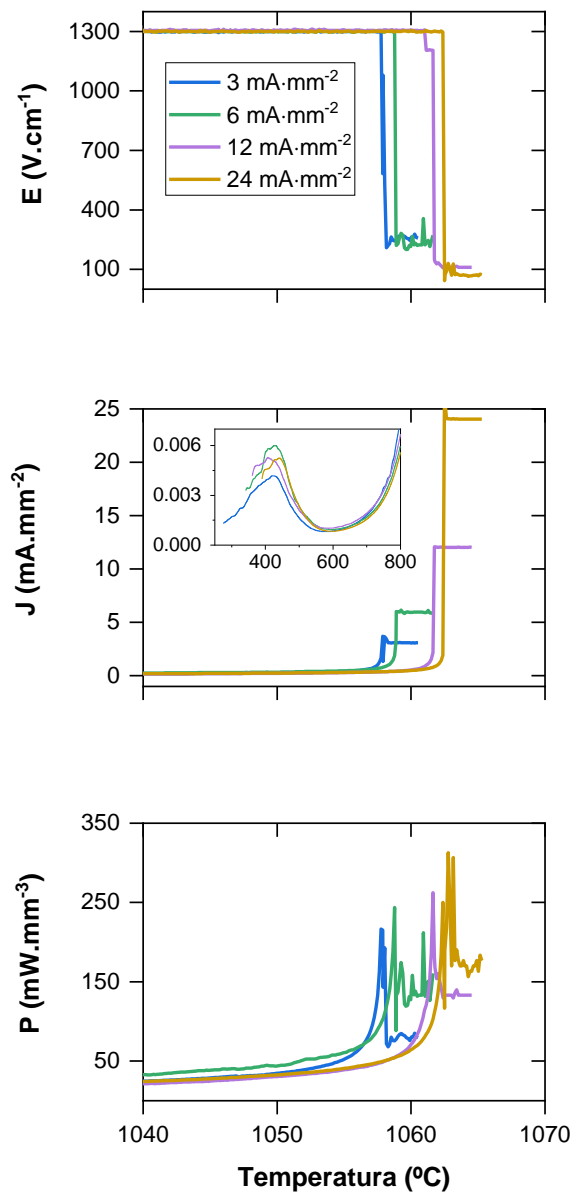
Fonte: Própria.

Para determinar as fases cristalinas do material (antes e após cada condição de sinterização), foi realizada a difração de raios X (DRX; RIGAKU MINIFLEX 600) utilizando $\text{Cu-K}\alpha = 0,1542 \text{ nm}$, 40 kV e 15 mA, em uma varredura angular contínua entre 20 e 55 °, com um passo de $0,02 \text{ }^\circ \text{ min}^{-1}$.

5.3 Resultados e discussão

A Figura 5.4 apresenta as curvas do campo elétrico, densidade de corrente e densidade de potência das amostras de HAp sinterizadas em FS. Observa-se que durante o tempo de incubação (estágio I – antes do *flash event*), as curvas de densidade de corrente apresentaram comportamento diferente dos tipicamente relatados na literatura. Durante o tempo de incubação da FS, geralmente, a condutividade elétrica dos materiais aumenta com a temperatura seguindo uma equação do tipo Arrhenius (RAJ, 2016). Vários autores já relataram esse comportamento típico para muitos materiais cerâmicos (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; M'PEKO; FRANCIS; RAJ, 2013; NAIK; SGLAVO; RAJ, 2014; BIESUZ; SGLAVO, 2016; LUO, 2018). No entanto, quando se plota a condutividade elétrica e a densidade de potência da HAp seguindo Arrhenius, observa-se um comportamento incomum.

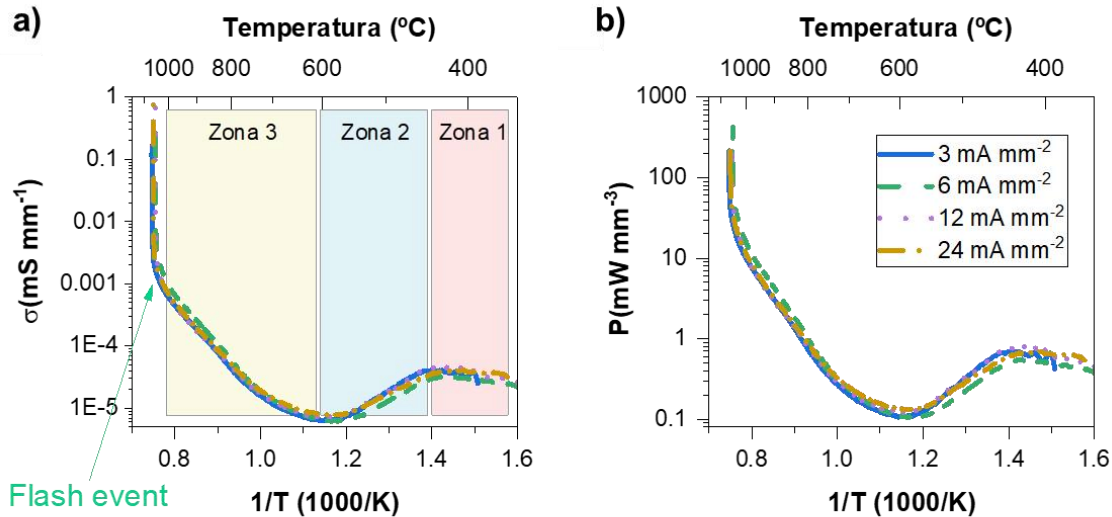
Figura 5.4. Gráficos de campo elétrico (E); densidade de corrente (J) e densidade de potência (P) em função da temperatura da HAp sinterizada em FS sob diferentes limites de densidade de corrente.



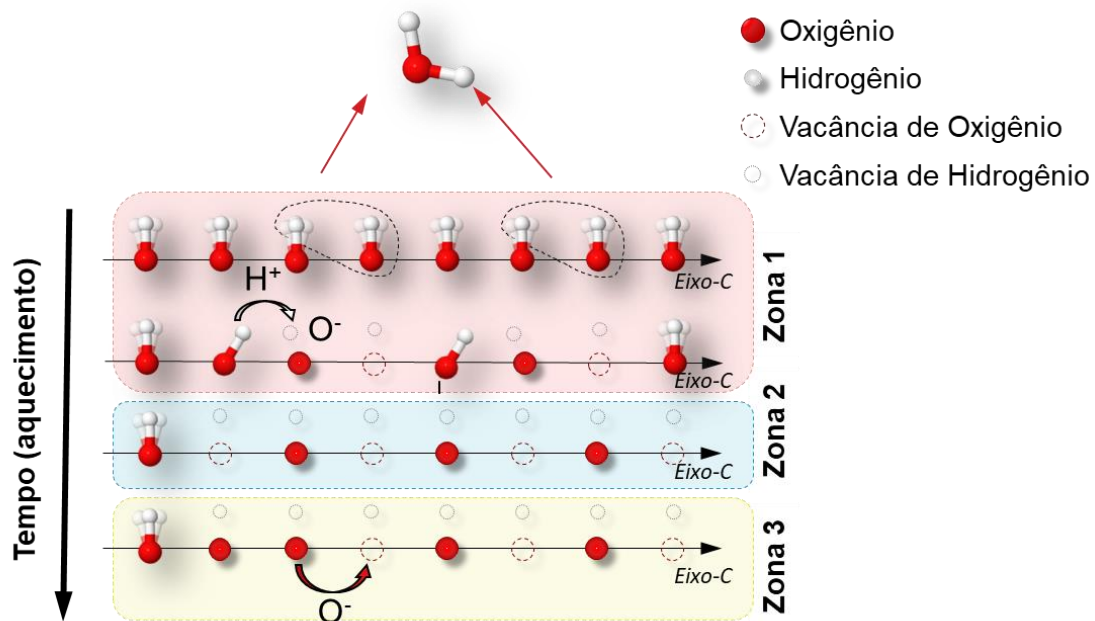
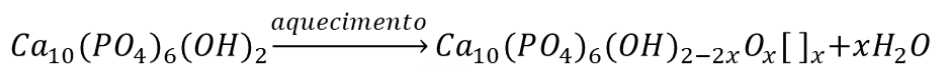
Fonte: Própria.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de condutividade elétrica e densidade de potência plotadas em um gráfico do tipo Arrhenius e uma demonstração esquemática dos mecanismos de condução da HAp divididos em três zonas. A condutividade elétrica foi calculada com os dados de tensão e corrente elétricas coletados durante os experimentos.

Figura 5.5. Gráfico de Arrhenius da (a) condutividade (σ) e (b) densidade de potência (P); (c) mecanismos de condutividade da HAp sinterizadas em FS sob diferentes limites de densidade de corrente: zona 1 representa os movimentos de inversão e *hopping* de H^+ ; zona 2 representa a falta de H^+ diminuindo a condutividade protônica; zona 3 representa a condução por O^- .



c) Desidroxilação da HAp



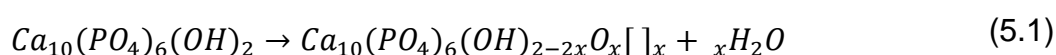
Fonte: Própria.

Na zona 1, observa-se que houve um aumento na condutividade da HAp durante intervalo de temperatura entre: temperatura ambiente e 450 °C. Em seguida, no intervalo entre 400 e 600 °C (zona 2) a condutividade da HAp começa a decair. Finalmente, para temperaturas a cima de 600 °C, o comportamento observado

caracteriza-se por um aumento linear da condutividade durante o processo de aquecimento (zona 3), semelhante aos relatados para outros materiais, como por exemplo para 3YSZ (COLOGNA; FRANCIS; RAJ, 2011), TiO₂ (JHA; RAJ, 2014b), Co₂MnO₄ (PRETTE et al., 2011) e SrTiO₃ (KARAKUSCU et al., 2012). Aproximadamente a 1050 ± 10 °C, ocorreu o *flash event* e a amostra começou a brilhar intensamente. Acredita-se que cada zona seja acionada por diferentes mecanismos de condução elétrica, que são explicados a seguir.

Na zona 1, a condutividade elétrica da HAp é uma condutividade protônica (TAKAHASHI; TANASE; YAMAMOTO, 1978; YAMASHITA; KITAGAKI; UMEGAKI, 1995). A Figura 5.6 apresenta as curvas de TG e DSC da HAp, seguidas de suas derivadas. A Figura mostra uma perda de massa da HAp (resultados de TG) para a mesma faixa de temperatura da zona 1. De acordo com Sofronia et al. (2014) (SOFRONIA et al., 2014), essa perda de massa refere-se à desidroxilação endotérmica, o que também está de acordo com os resultados de DSC.

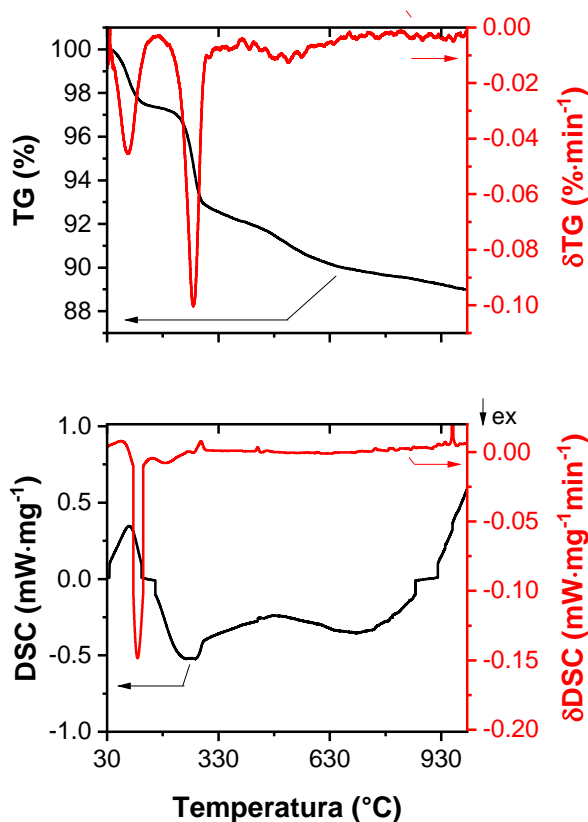
Considerando que a HAp pode ser aquecida até 1200 °C sem alterar sua estrutura de apatita, essa desidroxilação afeta as características de condutividade elétrica do material (HORIUCHI et al., 2018; DAS; PAMU, 2019). A HAp exibe uma estrutura cristalina hexagonal na qual os grupos OH⁻ estão situados no eixo-c. Durante o aquecimento, a desidratação da HAp ocorre quando alguns dos grupos OH reagem entre si formando água, seguindo a Equação (5.1) (YAMASHITA; KITAGAKI; UMEGAKI, 1995; HORIUCHI et al., 2018; DAS; PAMU, 2019):



Onde []_x são as vacâncias de OH⁻.

Conforme a Equação (5.1) acontece, para cada dois OH⁻ liberados, uma vacância de H⁺ e uma vacância de OH⁻ são criadas. Devido ao aparecimento dessas vacâncias, a mobilidade do H⁺ e a condutividade de prótons da HAp aumentam. Segundo alguns autores (YAMASHITA; KITAGAKI; UMEGAKI, 1995; HORIUCHI et al., 2018; DAS; PAMU, 2019), essa condutividade protônica da HAp ocorre pelo mecanismo de inversão e *hopping* do H⁺, que acontece nos grupos OH remanescentes, conforme ilustrado na Figura 5.5 (c).

Figura 5.6. Curvas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) seguidas de suas derivadas.



Fonte: Própria.

Na zona 2, o aumento da mobilidade do H^+ é compensado pela falta desses íons. Para cada vacância OH^- criada, um H^+ (transportador de carga) é usado para formar a molécula de água e, em seguida, a condutividade elétrica de HAp começa a diminuir (YAMASHITA; KITAGAKI; UMEGAKI, 1995; HORIUCHI et al., 2018; DAS; PAMU, 2019).

Na zona 3, a condutividade do material passa a se comportar de forma semelhante a outros óxidos (RAJ, 2016). Acredita-se que a falta de H^+ é suficiente para alterar os mecanismos de condutividade, e então os íons de oxigênio funcionam como portadores de carga, saltando entre as vacâncias ao longo do eixo-c, como também acontece na fase cristalina β -TCP (FRASNELLI; SGLAVO, 2018). Nesta zona, a condutividade aumenta com a temperatura devido ao aumento da mobilidade dos portadores de carga. A condutividade aumenta como um comportamento do tipo Arrhenius até uma segunda temperatura crítica, na qual o *flash event* ocorre.

Vendrell e West (2019) e Jo e Raj (2020) relataram uma transição de condutividade iônica para condutividade mista (iônica e eletrônica) durante o *flash*

event de 8YSZ. Essa transição de mecanismo de condutividade, de iônica para mista, pode também ser responsável pelo rápido aumento na condutividade da hidroxiapatita neste mesmo estágio (*flash event*). Embora seja necessária uma análise mais aprofundada das características elétricas da HAp para confirmar esta hipótese.

A remoção de íons da estrutura da HAp durante a FS pode influenciar em algumas de suas características, tais como: sua polarização, sua ferroeletricidade e a sua capacidade de troca iônica. Assim, torna-se interessante estudar as propriedades finais da HAp produzida em FS vislumbrando algumas de suas aplicações, por exemplo, em filtros de remoção de metais pesados (MASMOUDI et al., 2005; USKOKOVIĆ, 2015; HUANG et al., 2017) e *electrets* (TANAKA et al., 2009; HORIUCHI et al., 2018; KASAMATSU; SUGINO, 2018).

O primeiro pico de potência da Figura 5.5 (b) (transição entre a zona 1 e a zona 2) mostra uma área semelhante para as diferentes condições estudadas. A fonte de elétrica estava operando sob controle de tensão durante a zona 1 e zona 2. Desta forma, nessa região, a densidade de corrente é controlada de acordo com a resistência do material, que é esperado ser igual para todas as amostras. Conforme discutido anteriormente, a perda de água da HAp nesta temperatura está relacionada a diminuição deste primeiro pico de potência, representando a diminuição na condutividade do material (YAMASHITA; KITAGAKI; UMEGAKI, 1995; HORIUCHI et al., 2018; DAS; PAMU, 2019). Por isso, para um futuro experimento, combinar a FS com uma atmosfera de vapor de água pode ser interessante. Alguns trabalhos discutem que o uso de uma atmosfera com vapor de água durante o tratamento térmico da HAp pode afetar o processo de desidroxilação (BERNACHE-ASSOLLANT et al., 2003; GITTINGS et al., 2009; SHEN et al., 2020). A atmosfera de vapor de água pode facilitar o início do *thermal runaway* e, dessa forma, diminuir a temperatura de início do *flash event*. Por exemplo, no caso do ZnO, Nie et al. (2018) relataram um aumento na condutividade da amostra durante a FS com atmosfera rica em vapor de água que foi suficiente para iniciar o *flash event* em temperatura ambiente (NIE et al., 2018).

A Tabela 5.1 apresenta as temperaturas das amostras calculadas pelo modelo BBR. Também são apresentados os valores de densidade relativa da HAp sinterizada convencionalmente e em FS sob diferentes densidades de corrente.

A temperatura da amostra aumenta com o limite de densidade da corrente. Ainda assim, as temperaturas das amostras nas quais se utilizou 3 e 6 mA mm⁻² foram

inferiores à da sinterização convencional. Quando se utilizou 12 e 24 mA mm⁻², as temperaturas das amostras foram alguns graus acima da temperatura da sinterização convencional. A Tabela 5.1 também mostra que as densidades relativas diminuíram com o aumento da densidade de corrente.

Tabela 5.1. Temperatura, tempo de sinterização e densidade relativa seguidas de desvio padrão da HAp sinterizada convencionalmente e em FS sob diferentes limites de densidade de corrente.

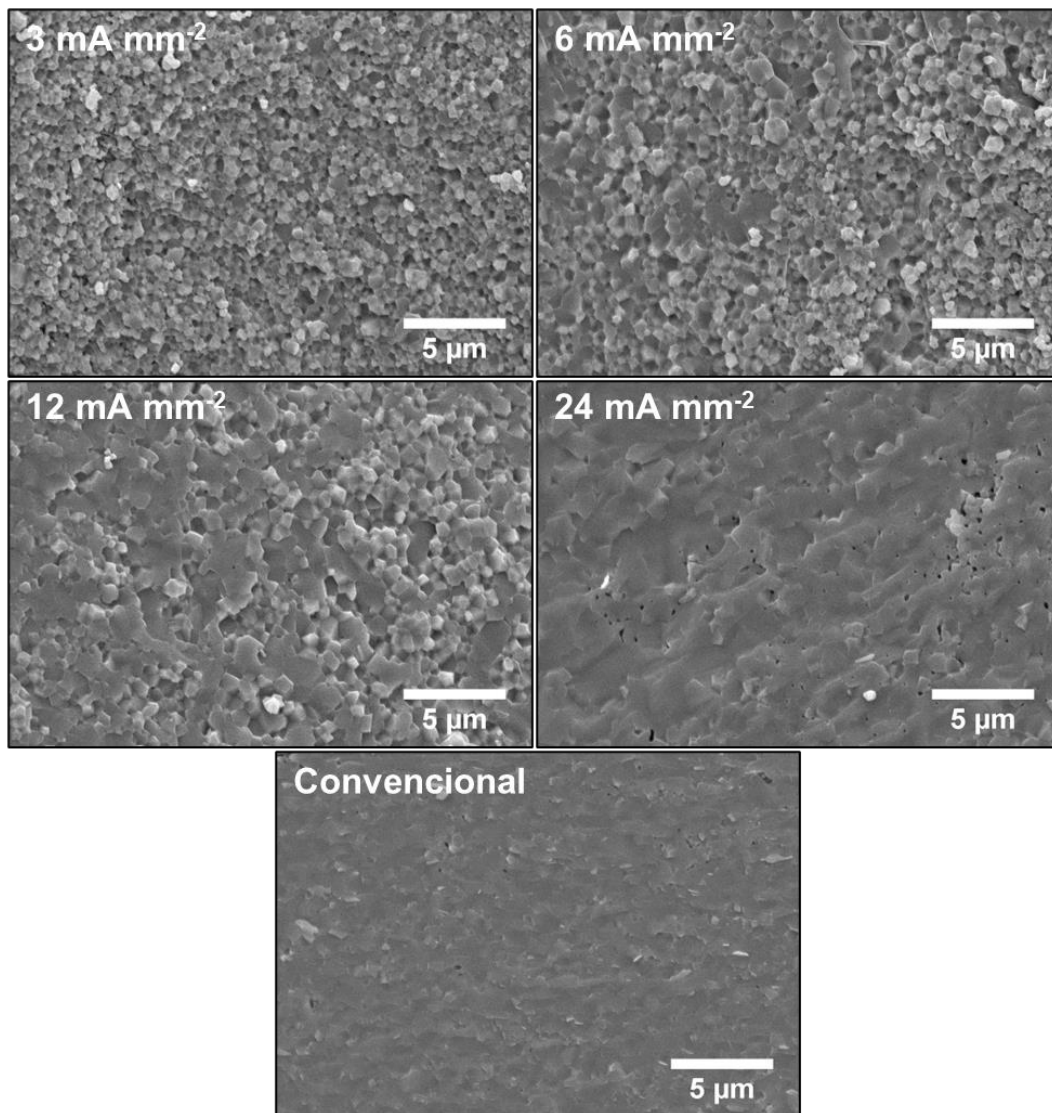
Condição	Temperatura BBR (°C)	Tempo de Sinterização (s)	Densidade Relativa (%)
Convencional	1200*	7200	94,6 ± 0,4
3 mA mm ⁻²	1160 ± 5	10	91,5 ± 0,1
6 mA mm ⁻²	1196 ± 4	10	90,6 ± 0,3
12 mA mm ⁻²	1213 ± 2	10	89,3 ± 0,1
24 mA mm ⁻²	1254 ± 6	10	88,5 ± 0,2

*Temperatura medida pelo termopar.

Fonte: Própria.

A Figura 5.7 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas em FS e são comparadas com as sinterizadas convencionalmente. A natureza da fratura na amostra sinterizada convencionalmente é transgranular, enquanto para as amostras sinterizadas em FS com um limite de densidade de corrente de 3 e 6 mA mm⁻² é intergranular. As amostras usando 12 e 24 mA mm⁻² apresentaram fratura transgranular, e a última ainda apresentou poros em sua microestrutura, o que é consistente com sua densidade relativa mais baixa. Observa-se também que o tamanho do grão aumentou com o limite de densidade de corrente.

Figura 5.7. Micrografias obtidas por MEV das superfícies de fratura da HAp sinterizada convencionalmente e em FS sob diferentes limites de densidade de corrente.

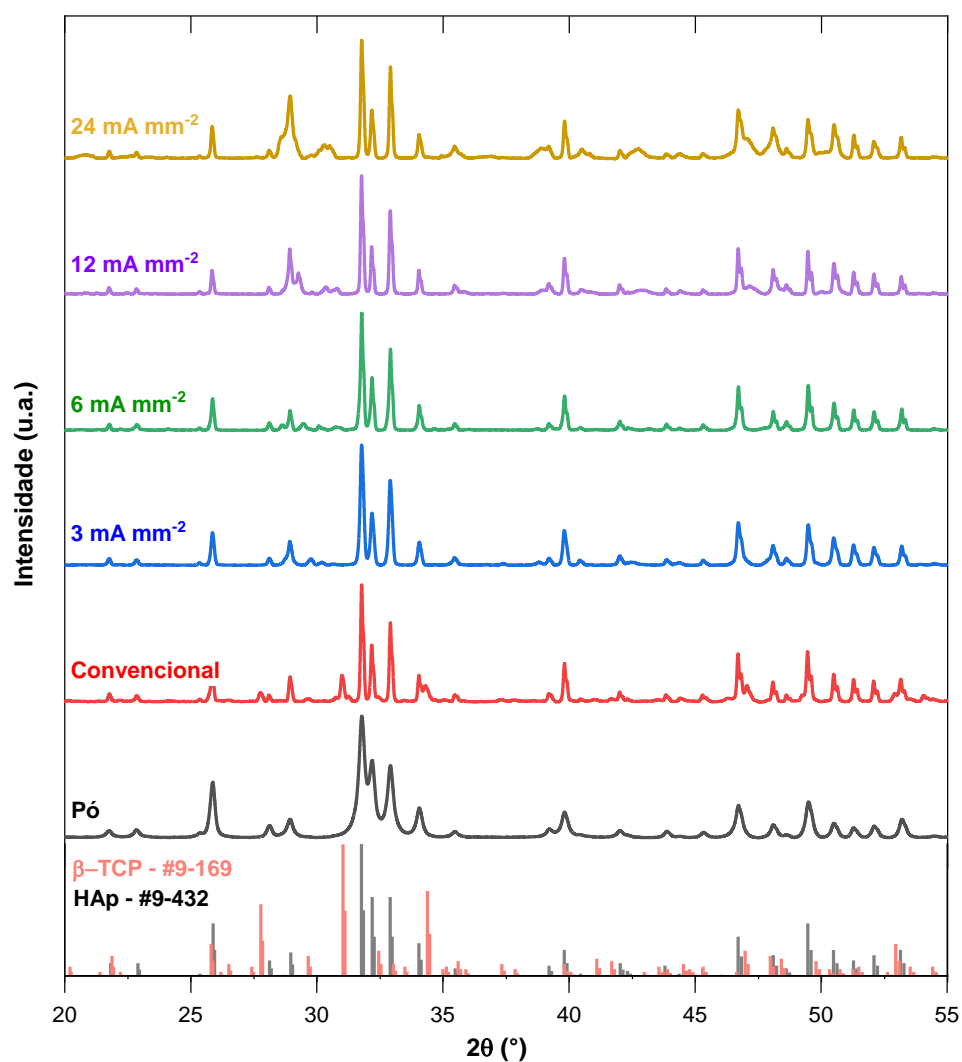


Fonte: Própria.

A Figura 5.8 mostra os difratogramas de raios X do pó de HAp e das amostras sinterizadas convencionalmente e em FS. O pó sintetizado corresponde perfeitamente ao modelo estrutural da HAp (PDF #9-432). Observa-se nos difratogramas das amostras sinterizadas, que houve uma transformação de fase da HAp para outros fosfatos de cálcio, porém a quantidade dessas outras fases é muito menor nas amostras sinterizadas em FS do que na sinterizada convencionalmente. Observa-se ainda nos difratogramas, que a quantidade de outras fases de fosfatos de cálcio formadas ($29,5^\circ < 2\theta < 31,5^\circ$) variou com o limite de densidade de corrente utilizado. Para as amostras com densidade de corrente mais alta, a quantidade de outras fases de fosfato de cálcio foi maior. Como a temperatura da amostra aumenta

com o limite de densidade de corrente, pode-se relacionar que a decomposição da HAp é diretamente relacionada à temperatura.

Figura 5.8. Difratomogramas de raios X do pó da HAp, e das amostras sinterizadas convencionalmente e em FS sob diferentes limites de densidade de corrente.



Fonte: Própria.

Diferentes efeitos atômicos da FS (BIESUZ; SGLAVO, 2020) já foram relatados na literatura como por exemplo, em alguns casos, o favorecimento de transformação de fase (LEBRUN et al., 2015; JHA; LEBRUN; RAJ, 2016; JESUS; SILVA; M'PEKO, 2019), e em outros, o impedimento de formação de fases indesejadas (PEREZ-MAQUEDA et al., 2017; FRASNELLI; SGLAVO, 2018). Os experimentos aqui realizados mostram que a transformação da HAp em β -TCP foi evitada com sucesso na FS. É observado a formação de β -TCP (PDF #9-169) como

uma fase secundária na amostra sinterizada convencionalmente, porém nenhuma das amostras sinterizadas FS apresenta a formação de β -TCP.

Em temperaturas acima de 1125 °C, o β -TCP se transforma em α -TCP (ENDERLE et al., 2005; NILEN; RICHTER, 2008; FRASNELLI; SGLAVO, 2018), que volta a se transformar para a fase β -TCP quando a amostra é resfriada para a temperatura ambiente durante um resfriamento lento (NILEN; RICHTER, 2008)(NILEN; RICHTER, 2008). A ausência da fase β -TCP nas amostras sinterizadas em FS pode ser explicada pelo rápido resfriamento (*quenching*) que ocorre quando a fonte elétrica é desligada. As amostras sinterizadas sob maiores densidades de corrente, embora não apresentaram a formação de β -TCP, apresentaram transformações para outras fases de fosfatos de cálcio em pequenas quantidades. Os valores intermediários de densidade de corrente apresentaram melhor eficiência na densificação da HAp (Tabela 5.1) sem a formação indesejada de fases secundárias em maiores quantidades, além disso, também apresentaram menor crescimento de grãos.

5.4 Conclusão

Com os resultados obtidos é possível concluir que a condutividade elétrica da HAp durante o período de incubação se comporta de forma diferente de outros óxidos já submetidos a FS. Os mecanismos de condução elétrica mudam com o aumento da temperatura devido à perda de íons durante a desidroxilação desse material.

O limite de densidade de corrente influenciou a microestrutura do material no que diz respeito ao tamanho de grão, tipo de fratura e porosidade, além de também afetar a temperatura máxima (modelo BBR) atingida pela HAp. A rápida taxa de aquecimento da FS, fornecida pelo aquecimento Joule, pode ser responsável por evitar as transformações de fase da HAp. As amostras sinterizadas em FS não apresentaram a formação de β -TCP, como observado nas amostras sinterizadas convencionalmente.

Assim, os menores limites de densidade de corrente estudados aqui foram capazes de sinterizar com sucesso a HAp com mínimas transformações de fase sob

uma temperatura de forno mais baixa e tempo de processamento significativamente mais curto.[§]

[§]Este capítulo contém informações retiradas na íntegra de: 'LAVAGNINI, I.R., CAMPOS J.V., STORION, A.G., LOBO, A.O., RISHI, R., PALLONE, M.J.A., Influence of flash sintering on phase transformation and conductivity of hydroxyapatite, *Ceramics International*, v. 47, n. 7, p. 9125-9131, 2021.

Capítulo 6 Estudo do compósito HZ sinterizado via *Flash Sintering*

6.1 Introdução

O interesse biológico e médico na HAp se deve principalmente à sua biocompatibilidade, bioatividade, reabsorção e semelhança química com o componente mineral dos ossos. Além disso, a HAp pode promover o crescimento de novos tecidos através do mecanismo de osteocondução, sem causar toxicidade ou inflamação (GOMES et al., 2019; FERRARIS et al., 2020). Apesar dessas diversas características, a HAp não apresenta boas propriedades mecânicas quando comparada a outros materiais cerâmicos, o que limita o seu uso em aplicações que necessitam de carga, como por exemplo em substituição ao osso cortical (VAN LANDUYT et al., 1995; RAMESH et al., 2008; HUNG et al., 2012).

Para este tipo de aplicação, diversos estudos propuseram como solução a produção de um material compósito, buscando a união das características supracitadas com boas propriedades mecânicas. Para isso HAp pode ser combinada com outros materiais, tais como: ZnO (SAFARI GEZAZ; MOHAMMADI AREF; KHATAMIAN, 2019), TiO₂ (WIJESINGHE et al., 2016), nano tubos de carbono (RODRIGUES et al., 2016; MARTINELLI et al., 2018) e ZrO₂ (RAO; KANNAN, 2002; ABDELRAZEK; KIM; KIM, 2007; EVIS, 2007; BRZEZIŃSKA-MIECZNIK et al., 2016).

Dentre todos os possíveis materiais para formar um compósito com a HAp, a 3YSZ tem se demonstrado promissora, pois além de apresentar propriedades mecânicas elevadas, também é considerada um material biocompatível (bioinerte) (RAO; KANNAN, 2002; ABDELRAZEK; KIM; KIM, 2007; EVIS, 2007; BRZEZIŃSKA-MIECZNIK et al., 2016).

Todavia, apesar das vantagens supracitadas, esses compósitos são difíceis de sinterizar, pois cada material pode apresentar diferentes taxas de retração, ocasionando em um produto com baixa resistência mecânica. Além disso, no caso do compósito HAp-3YSZ (HZ), transformações de fase podem ocorrer dependendo da temperatura de sinterização, e a formação de fases indesejadas também podem prejudicar a densificação do material (WU; YEH, 1988; RAO; KANNAN, 2002).

Sendo assim, torna-se interessante o estudo deste compósito utilizando a FS, pois, a elevada rapidez do processo permite a relaxação das micro tensões de cisalhamento e flexão (geradas devido às diferentes taxas de sinterização dos

materiais durante uma sinterização convencional) (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010; JHA; RAJ, 2014a). Dentre as vantagens da FS pertinentes para o estudo do compósito HZ, destaca-se a possibilidade de retração, e conseqüentemente densificação praticamente instantânea que a técnica proporciona, evitando assim que cada material retraia em uma velocidade diferente.

Tendo isso em vista, o intuito do trabalho referente ao presente capítulo foi avaliar pela primeira vez o desenvolvimento da microestrutura e densificação do compósito HZ sinterizado por FS.

6.2 Material e métodos

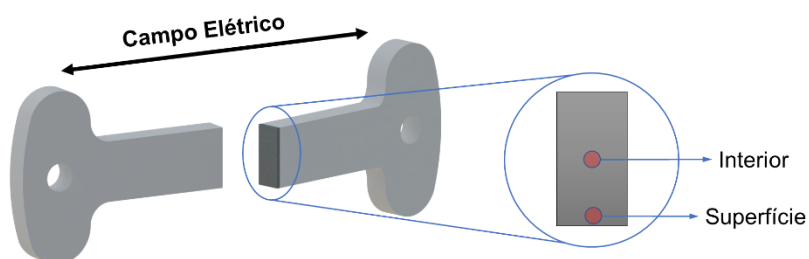
Para a preparação do compósito HZ foi utilizado pó de HAp nanométrico sintetizado pelo do método de síntese química por via úmida (BARBOSA et al., 2013) e pó comercial de 3YSZ (TZ-3Y-E Tosoh).

Os pós foram misturados em meio alcoólico na proporção de 50 % em massa de HAp e 50 % em massa de 3YSZ. Foi adicionado na suspensão 0,5 % em massa de álcool polivinílico (PVA) e em seguida foi levada ao moinho vibratório por 8 h. Em seguida, o álcool foi eliminado usando uma mufla a 80 °C por 24 h. O pó resultante foi conformado usando prensagem uniaxial (280 MPa) em formato *dog-bone* com orifícios nas extremidades e com as mesmas dimensões descritas no Capítulo 5 .

Os experimentos foram realizados no laboratório do Professor Doutor Rishi Raj no *Mechanical Engineering Department da University of Colorado at Boulder*, seguindo a metodologia já descrita no Capítulo 5 . Neste estudo, dois experimentos foram executados utilizando campo elétrico com limite de 300 V cm⁻¹, variando-se seu modo de aplicação: contínuo (FS_C) e alternado com 1000 Hz (FS_A). Variou-se também o limite da densidade de corrente elétrica de: 50 e 100 mA mm⁻². Todos os experimentos foram realizados aplicando-se o campo elétrico desde o início do aquecimento do forno (taxa constante de aquecimento de 15 °C min⁻¹). Após a densidade de corrente elétrica atingir os valores pré-estipulados a fonte de alimentação permaneceu ligada por 10 s. Para efeito de comparação, as amostras foram sinterizadas convencionalmente (sem aplicação de campo elétrico) no mesmo formato *dog-bone* e no mesmo forno, a 1200 °C por 2 h, utilizando uma taxa de aquecimento de 15 °C min⁻¹. Todos os experimentos foram realizados em ar atmosférico.

As densidades aparentes foram determinadas segundo princípio de Arquimedes de acordo com a norma ASTM C373-88. A densidade relativa foi calculada usando a densidade teórica (% TD) da HAp ($3,156 \text{ g cm}^{-3}$) e da 3YSZ ($6,05 \text{ g cm}^{-3}$) de acordo com a regra das misturas. A análise microestrutural foi realizada nas superfícies de fratura das amostras usando MEV (FEG-XL 30) em duas regiões: interior e superfície. A Figura 6.1 apresenta a superfície de amostra fraturada e as regiões onde foi realizada a análise: superfície e interior.

Figura 6.1. Seção transversal de uma amostra *dog-bone* e sua superfície de fratura, com destaque para regiões em que a microestrutura foi analisada.



Fonte: Própria.

As temperaturas das amostras foram calculadas de acordo com o modelo *Black Body Radiation* (BBR) descrito no Capítulo 2 .

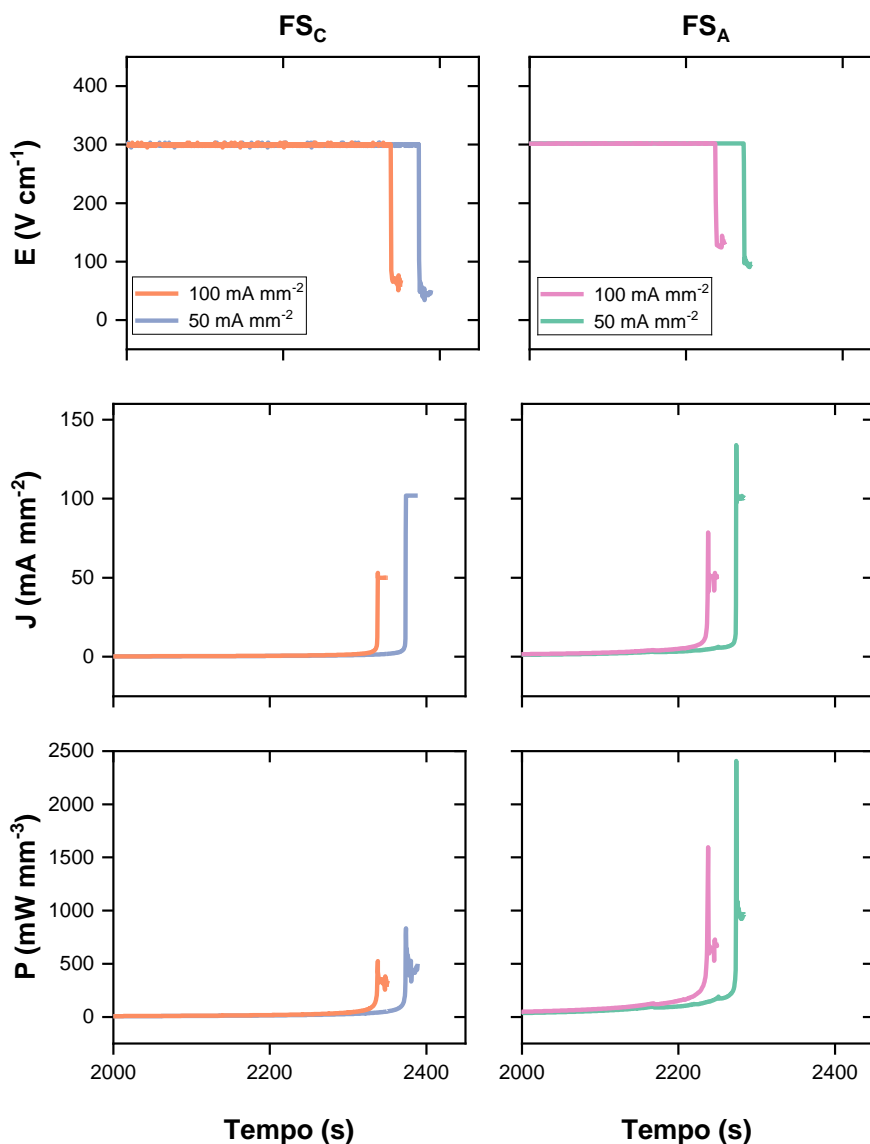
6.3 Resultados e discussão

A Figura 6.2 apresenta as curvas do campo elétrico, densidade de corrente e densidade de potência dos compósitos HZ sinterizados em FS para os experimentos com campo elétrico contínuo e alternado. As curvas obtidas são similares às da literatura (COLOGNA; RASHKOVA; RAJ, 2010). Para os experimentos com campo elétrico contínuo, seus valores finais foram próximos a 65 e 50 V cm^{-1} , e para os experimentos com campo elétrico alternado seus valores foram próximos a 130 e 95 V cm^{-1} , para as amostras com limite de densidade de corrente de 50 e 100 mA mm^{-2} , respectivamente.

Durante a FS, a densidade de potência aumentou repentinamente, apresentando picos de potência (*overshooting*), observados em todas as condições estudadas, porém os picos das amostras sinterizadas com campo elétrico alternado foi muito maior do que as sinterizadas em campo elétrico contínuo (Figura 6.2). Esses picos incrementam significativamente a energia fornecida para as amostras em um

curto espaço de tempo, podendo acarretar em gradientes térmicos (CHARALAMBOUS et al., 2018a; GRIMLEY et al., 2021).

Figura 6.2. Gráficos de campo elétrico (E); densidade de corrente (J) e densidade de potência (P) em função do tempo para o compósito HZ sinterizado em FS com campo elétrico contínuo (FS_C) e alternado (FS_A).



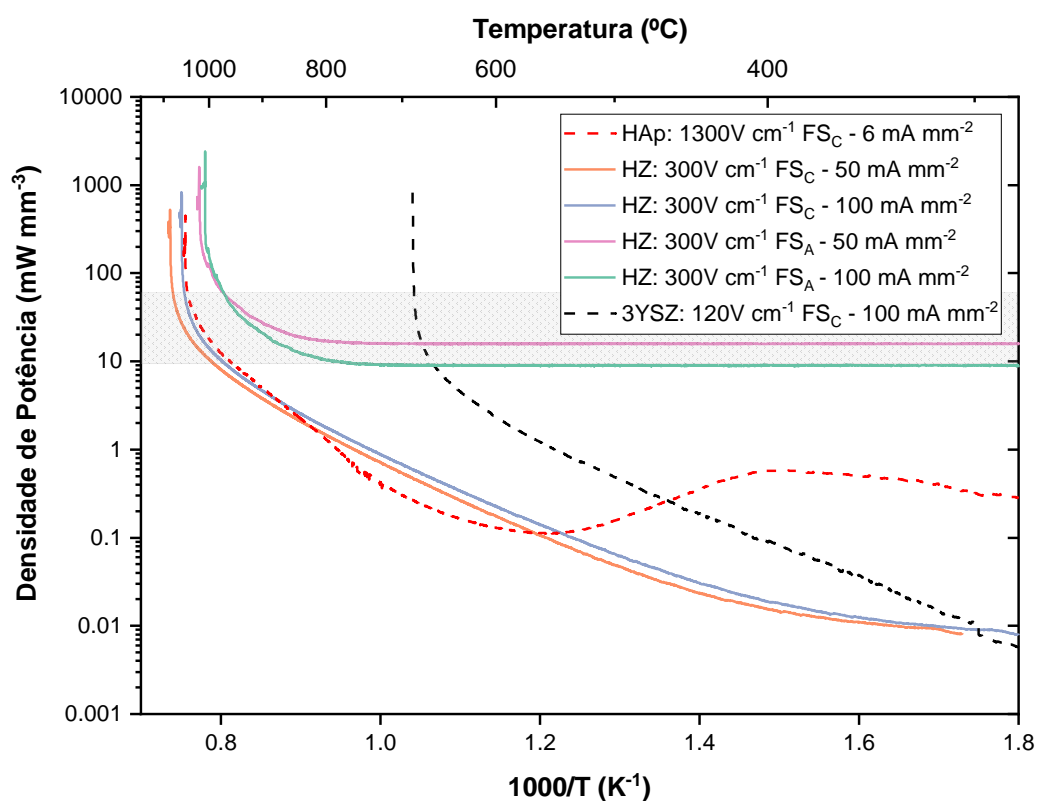
Fonte: Própria.

A Figura 6.3 apresenta uma comparação das curvas de densidade de potência elétrica em um gráfico de Arrhenius da HAp pura, da 3YSZ pura e dos compósitos HZ com aplicação de campo elétrico contínuo e dos compósitos HZ com aplicação e campo elétrico alternado. Na Figura 6.3 observa-se que a temperatura de início do *flash* para os compósitos HZ com aplicação de campo elétrico contínuo foi de 1070 ± 10 °C e com campo elétrico alternado foi de 1000 ± 10 °C.

Embora o início do *flash* do compósito HZ tenha sido em uma temperatura muito próxima à temperatura de início do *flash* da HAp pura, é importante notar que o campo elétrico utilizado para a HAp pura (1300 V cm^{-1}) foi muito maior em comparação com o utilizado para o compósito HZ (300 V cm^{-1}) e para a 3YSZ pura (120 V cm^{-1}). Ou seja, o compósito HZ precisou da aplicação de campos elétricos com limites muito menores para atingir temperaturas de início do *flash* próximas a HAp pura. Esse comportamento era esperado, considerando a regra das misturas nas propriedades de um compósito, a qual diz que ao misturar dois materiais suas propriedades serão uma combinação de ambas propriedades nos materiais puros (MENDONÇA, 2005).

Como a magnitude do campo elétrico está diretamente relacionado à temperatura de início do *flash* (FRANCIS; RAJ, 2013), a diferença entre a temperatura de início do *flash* dos compósitos e dos materiais puros certamente seria ainda maior se o mesmo campo elétrico fosse aplicado para todos os materiais.

Figura 6.3. Densidade de potência elétrica em *plot* de Arrhenius da HAp, 3YSZ e dos compósitos HZ com utilização e campo elétrico contínuo (FS_C) e alternado (FS_A).



Fonte: Própria.

A área em destaque no gráfico (região cinza) mostra que a potência na qual ocorre o início do *flash* está de acordo com Raj (2016), que observou que a temperatura de início do *flash* pode variar de 300 °C a 1300 °C e o campo elétrico aplicado de 10 a 1000 V cm⁻¹, para diversas cerâmicas (semicondutores, condutores eletrônicos, condutores iônicos e isolantes), porém, ainda assim, a densidade de potência para o início do *flash* ocorre dentro de uma faixa estreita de densidade de potência para todos os materiais estudados até então (RAJ, 2016).

Na Figura 6.3 é possível observar ainda que a HAp pura apresentou uma banda por volta de 400 °C. A formação deste pico está relacionada ao fato da condutividade iônica da HAp ser baseada em mecanismos de '*hopping*' (*saltos*) de prótons, que são eliminados em forma de água durante essa primeira etapa do aquecimento (LAVAGNINI et al., 2021), conforme discutido no Capítulo 5 .

A Tabela 6.1 apresenta os valores de temperatura estimados pelo modelo BBR e as densidades relativas de cada condição estudada dos compósitos, com avaliação de similaridade pelo teste de Tukey. É possível perceber que todas as condições apresentaram temperaturas maiores do que a temperatura de sinterização convencional da HAp pura (1200 °C) o que pode ter favorecido a possível transformação de fase da HAp em outros fosfatos de cálcio (RAO; KANNAN, 2002; EVIS, 2007; BRZEZIŃSKA-MIECZNIK et al., 2016). Além disso, como já era esperado, quanto maior o limite da densidade de corrente utilizada, maior foi a temperatura final da amostra (RAJ, 2012). A densidade dos compósitos sinterizados convencionalmente estão de acordo com os valores encontrados na literatura (RAO; KANNAN, 2002; YOUNESS; TAHA; IBRAHIM, 2020). Esse valor de densidade pode ser considerado baixo dependendo da aplicação desejada, o que evidencia uma das dificuldades do processamento de materiais compósitos como citado na introdução deste capítulo.

Tabela 6.1. Densidade relativa e temperatura dos compósitos HZ sinterizados convencionalmente e em FS com campo elétrico contínuo (FS_C) e alternado (FS_A).

Condição		Temperatura BBR (°C)	Densidade Relativa (%)
FS _C	50 mA mm ⁻²	1373 ± 19 ^a	94,5 ± 0,5 ^a
	100 mA mm ⁻²	1429 ± 39 ^c	80,5 ± 0,8 ^b
FS _A	50 mA mm ⁻²	1422 ± 27 ^a	94,3 ± 0,3 ^a
	100 mA mm ⁻²	1527 ± 8 ^b	80,3 ± 0,2 ^b
Convencional	-	1200 ^{d*}	73,8 ± 0,9 ^c

Médias seguidas de mesma letra em uma mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 % de significância.

*Temperatura medida pelo termopar

Fonte: Própria.

Em contrapartida, as densidades dos compósitos sinterizados em FS foram superiores, atingindo ~94 % para a condição FS_C 50 mA mm⁻². Isso pode ter acontecido devido a maior temperatura atingida pelos compósitos em FS do que a temperatura utilizada para a sinterização convencional. Apesar disso, levando-se em consideração a possibilidade de menor temperatura de forno e menor tempo de processo, fica evidente que a utilização da FS proporcionou melhorias no quesito densificação deste material compósito quando comparada com a sinterização convencional.

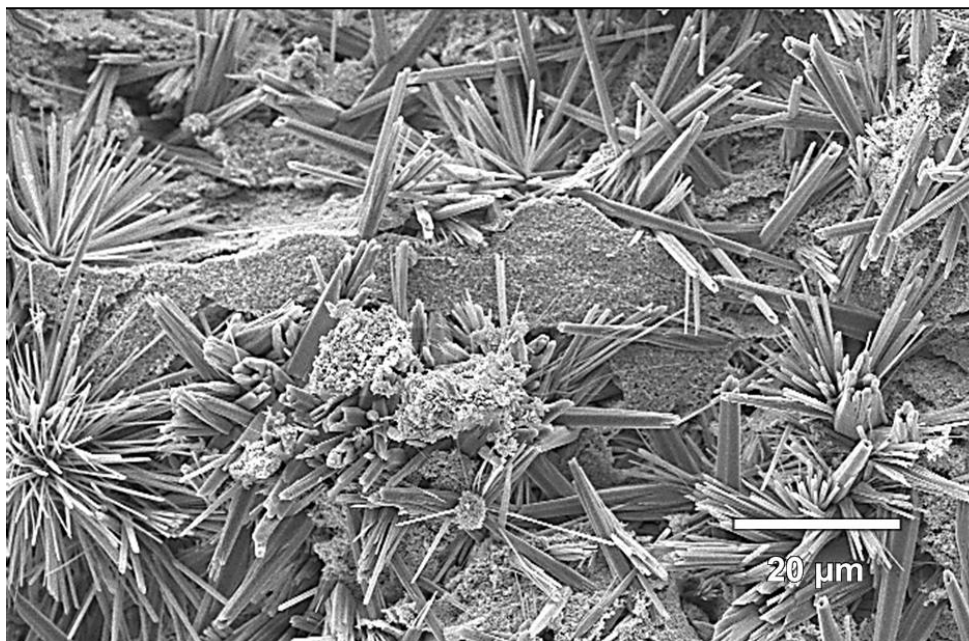
É possível observar ainda pela Tabela 6.1 que as densidades relativas dos compósitos HZ diminuíram em relação ao aumento do limite da densidade de corrente, além de diferirem estatisticamente entre si. Dois motivos podem justificar essa diminuição da densidade relativa nos compósitos sinterizados em FS: (1) pela formação de *hotspots* no material, que ocorrem devido à formação de um caminho preferencial da passagem da corrente elétrica ao invés de um fluxo homogêneo dessa corrente por toda a amostra. Sendo assim, responsáveis por um aquecimento heterogêneo da amostra, muitas vezes causando até a fusão em uma pequena região. Quando isso ocorre, as regiões com menores temperaturas tem sua densificação prejudicada (DEMIRSKYI; VASYLKIV, 2017; DONG, 2017); (2) por transformações de fase de um ou mais componentes do compósito, criando uma quantidade não desprezível de uma nova fase cristalina, a qual possa ter uma densidade teórica diferente e a qual não está sendo levada em consideração na regra das misturas (TORAYA; YOSHIMURA; SOMIYA, 1984; EVIS, 2007; LIENS et al., 2020). Ambos os motivos podem ser justificados devido às maiores temperaturas

apresentadas pelos compósitos que receberam densidade de corrente com limites maiores.

Além disso, acredita-se também que a potência elétrica fornecida foi muito alta para este compósito. Dessa forma, uma sugestão para trabalhos futuros seria a utilização de menores densidades de corrente elétrica, pois, de acordo com os dados obtidos aqui, a utilização de limites de densidade de corrente baixos talvez possa melhorar a densidade relativa e evitar a formação de *hotspots* bem como a formação de outras fases no compósito. É relevante ressaltar que esta foi a primeira vez que este compósito foi submetido à técnica FS e fica clara a importância de um mapeamento completo na combinação dos parâmetros elétricos da FS para este material.

A Figura 6.4 apresenta a microestrutura da região de superfície da amostra na condição FS_A 100 mA mm⁻². Nesta microestrutura os grãos não ficam evidentes como observado no Capítulo 5 . O que se observa é uma microestrutura composta pela formação de micro agulhas, orientadas e nucleadas de forma aleatória. Essa configuração de estrutura é muito estudada durante a síntese da HAp, porém difícil de ser obtida durante o processo de sinterização (LAK et al., 2008; QI et al., 2015).

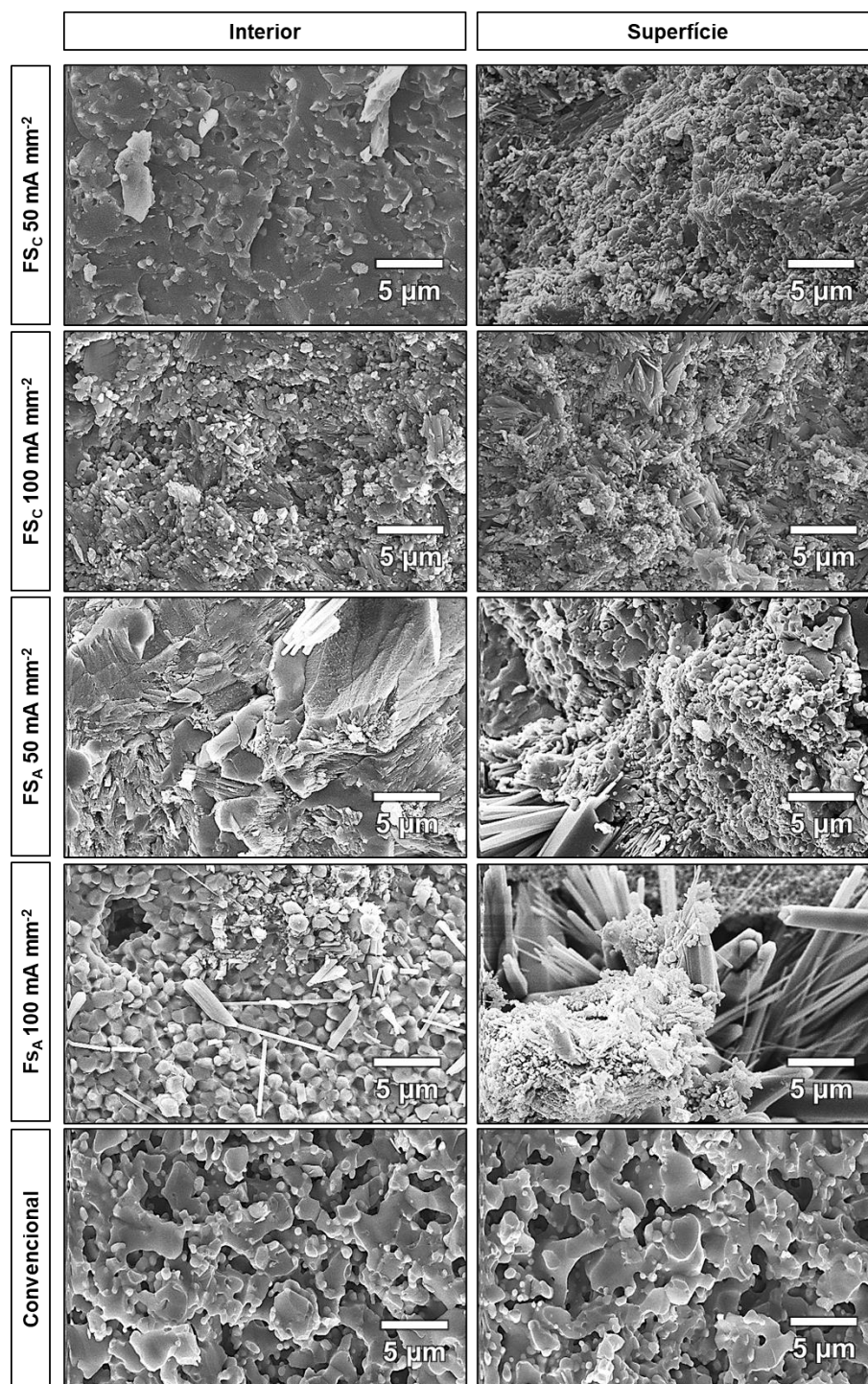
Figura 6.4. Micrografia MEV da superfície de fratura do compósito HZ sinterizado em FS na condição FS_A 100 mA mm⁻² na sua região de superfície.



Fonte: Própria. Figura premiada em 2º lugar no *PhotoContest 2022* organizado pela *Young Ceramist Network*: <https://ecers.org/2022-ycn-photo-contest->

A Figura 6.5 apresenta as micrografias, com maiores magnificações, de duas regiões (interior e superfície) do compósito HZ sinterizadas convencionalmente e em FS com campo elétrico contínuo e alternado. Em relação as duas regiões analisadas em uma mesma amostra, não se percebem diferenças significativas. Entretanto, é possível dizer que as amostras que receberam campo elétrico alternado apresentaram maior formação dessas micro agulhas, enquanto que as amostras sinterizadas convencionalmente, aparentemente, não apresentaram tais estruturas.

Figura 6.5. Micrografias MEV das superfícies de fratura dos compósitos HZ sinterizados convencionalmente e em FS com campo elétrico contínuo (FS_C) e alternado (FS_A).



Fonte: Própria.

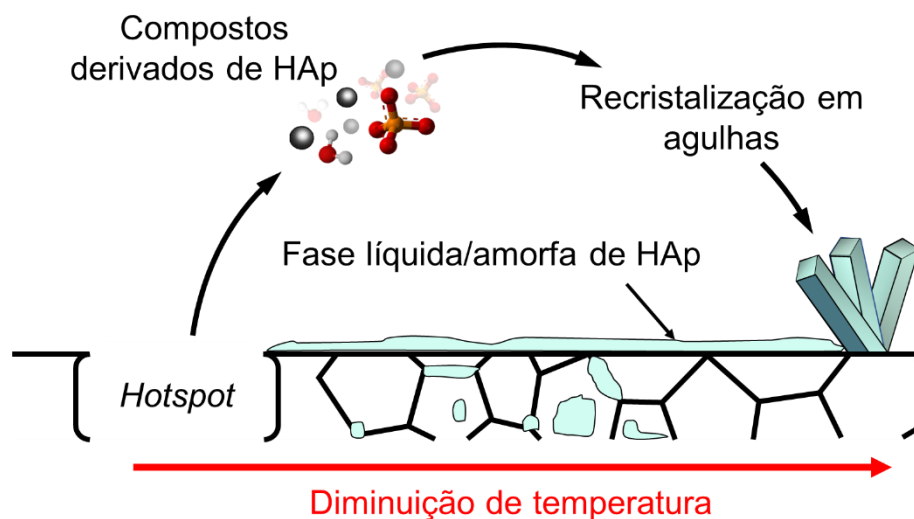
Microestruturas com presença de agulhas já foram reportadas previamente em FS para amostras de ZnO (ZHANG; JUNG; LUO, 2015; PHUAH et al., 2021). Zhang, Jung e Luo (2015) observaram a presença de micro agulhas com comprimentos variados de ~ 5 a 30 µm, enquanto Phuah et al. (2021) observaram essas agulhas com tamanhos nanométricos (<100 nm). Ambos os estudos aplicaram campo elétrico

contínuo e observaram que este apresentava algum efeito no alinhamento dessas estruturas, pois a maioria das agulhas cresceram em direção ao ânodo. Os autores de ambos os estudos relataram ainda que essas estruturas foram encontradas próximas às regiões de *hotspots*. Dessa forma, acreditam que a formação dessas agulhas pode estar relacionada a uma fusão local e formação de fase líquida e até gasosa do material.

Phuah et al. (2021) discutem que essas agulhas de tamanhos nano e micrométricos podem provavelmente se formar devido ao mecanismo de vapor-líquido-sólido (VLS). O VLS consiste na formação de gotículas líquidas e compostos gasosos do material, seguido de reoxidação e cristalização. Para o crescimento dessas estruturas pelo mecanismo VLS, precursores gasosos do material são necessários. Dessa forma, somente temperaturas locais extremamente elevadas tornaria possível o aparecimento de compostos gasosos no material. Sendo assim, no caso dos compósitos HZ, acredita-se que os parâmetros elétricos da FS (densidade de corrente elevada quando comparada à utilizada para a HAp pura no Capítulo 5) combinados com as características dos mecanismos de condução iônica da HAp podem ser os responsáveis pela formação de *hotspots* no material.

A Figura 6.6 apresenta uma ilustração de como o mecanismo VLS pode estar atuando no compósito HZ durante a FS. A presença de *hotspots* no material acarreta a formação de fase líquida e compostos gasosos de HAp em algumas regiões da amostra que, posteriormente, são reincorporados e recristalizados em outra região que apresenta menor temperatura. Quando essa reincorporação acontece concomitante a aplicação de um campo elétrico, ela acaba sendo favorecida em um sentido específico, sendo este responsável então pela formação dessas micro agulhas. Como a formação dessa estrutura está associada à altas temperaturas, acredita-se que as micro agulhas foram mais evidentes nas amostras que receberam campo elétrico alternado pois estas apresentaram maiores picos de potência e, portanto, maiores temperaturas, como observado na Tabela 6.1.

Figura 6.6. Ilustração do mecanismo Vapor-Líquido-Sólido atuando no compósito HZ durante a FS e posterior recristalização do material.



Fonte: Adaptada de: PHUAH, X. L. et al. Field-assisted growth of one-dimensional ZnO nanostructures with high defect density. *Nanotechnology*, v. 32, n. 9, p. 95603–95612, 2021.

6.4 Conclusão

Com o uso da FS foi possível sinterizar o compósito HZ, obtendo densificação maior do que a obtida pela sinterização convencional. Além disso, a densidade relativa dos compósitos sinterizados em FS diminuiu com o aumento do limite da densidade de corrente.

A microestrutura de amostras sinterizadas via FS apresentaram a formação de micro agulhas no material, o que não foi observado nas amostras sinterizadas convencionalmente. Uma possível explicação para a formação das micro agulhas é a ativação do mecanismo VLS durante a FS em regiões de *hotspot*, levando a formação de fase líquida e compostos gasosos derivados da HAp, que posteriormente se recristalizaram em uma outra região da amostra que apresentava temperatura mais baixa. Quando essa recristalização acontece durante a aplicação de um campo elétrico, ela acaba sendo direcionada em um sentido, sendo este responsável então pela formação dessas micro agulhas. A formação dessas micro agulhas apresenta a capacidade da FS de formar microestruturas específicas sem qualquer tipo de catalisador, semente, substrato de monocristal, ou precursor.

Capítulo 7 Análise de DRX *in situ* durante sinterização convencional e *Flash Sintering* do compósito HZ

7.1 Introdução

O uso de técnicas de caracterização *in situ* ao processamento de materiais permite avaliar com precisão como certos parâmetros utilizados influenciam nas propriedades finais desses materiais.

Recentemente, o uso da DRX *in situ* à técnica FS vem ganhando destaque. Em um estudo pioneiro, Lebrun et al. (2015) realizaram a DRX *in situ* durante experimentos de FS em 3YSZ e obtiveram resultados surpreendentes. Os autores observaram que após algum tempo da aplicação de corrente elétrica houve o aparecimento de uma nova fase, identificada como a fase cúbica da zircônia, que apresentava aumento da intensidade de seus picos de difração conforme o passar do tempo. Além disso, foi observado também que essa nova fase se extinguiu lentamente após o desligamento da fonte elétrica, o que sugere a formação de defeitos na estrutura (por exemplo, vacâncias de oxigênio). Dessa forma, como essa nova fase se desenvolveu durante a aplicação do campo elétrico e se extinguiu quando este foi desligado, os autores sugeririam que a energia de polarização elétrica influenciou no processo de nucleação e crescimento desta fase (LEBRUN et al., 2015).

Posteriormente, diversos estudos relataram o comportamento de fases cristalinas de diversos materiais durante a FS por meio da DRX *in situ* (JHA et al., 2016b; AVILA et al., 2020, 2021; YOON et al., 2020b; CHARALAMBOUS et al., 2021). Outros autores utilizaram ainda a DRX *in situ* à FS não só para a avaliação da estrutura cristalina dos materiais, mas também como uma maneira de estimar de forma mais precisa a real temperatura da amostra durante o *flash event* (TERAUDS et al., 2015; CHARALAMBOUS et al., 2018b; CAMPOS et al., 2021). Foi ainda por meio da DRX *in situ* à FS que Campos et al. (2021) mostraram pela primeira vez que a condutividade total de 3YSZ durante a FS segue uma equação semelhante à de Arrhenius, mesmo durante o *flash event*. Ou seja, a não linearidade da condutividade dos materiais durante a FS observada por todos os autores até então estava relacionada à temperatura do forno, e não à temperatura real da amostra.

Sendo assim, diversos autores reconheceram o potencial da utilização da DRX *in situ* durante o *flash event* para tentar elucidar os possíveis mecanismos que acontecem durante a FS, isto é: a importância dos efeitos atérmicos promovidos pelo campo elétrico durante esse processo de sinterização. De qualquer forma, essa questão não está totalmente esclarecida e ainda é assunto de grande discussão entre os pesquisadores da área.

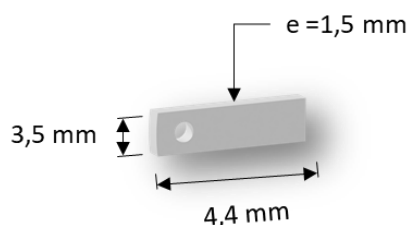
Devido ao grande potencial do compósito HZ para utilização como biomateriais, como mostrado no Capítulo 6 , o entendimento sobre a evolução das fases cristalinas do compósito durante a FS pode contribuir para a melhor escolha dos parâmetros do processamento deste material.

Tendo isso em vista, os experimentos do presente capítulo tiveram como objetivo avaliar pela primeira vez o efeito do campo elétrico no desenvolvimento das fases cristalinas do compósito HZ por meio de DRX *in situ* à FS em comparação à DRX *in situ* à sinterização convencional.

7.2 Material e métodos

Para a preparação do compósito HZ, foi utilizado pó de HAp nanométrico sintetizado pelo do método de síntese química por via úmida (BARBOSA et al., 2013) e pó comercial de 3YSZ da marca Tosoh (TZ-3Y-E). O procedimento de preparação dos pós e suas proporções foram os mesmos apresentados no Capítulo 6 . O pó resultante foi conformado usando prensagem uniaxial (280 MPa) em formato de barras retangulares, com secção transversal de 1,5 x 3,5 e comprimento de 4,4 mm, conforme descrito na Figura 7.1. As amostras foram então calcinadas em 600 °C, por 1 hora com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

Figura 7.1. Ilustração das dimensões das amostras em formato barra retangular.

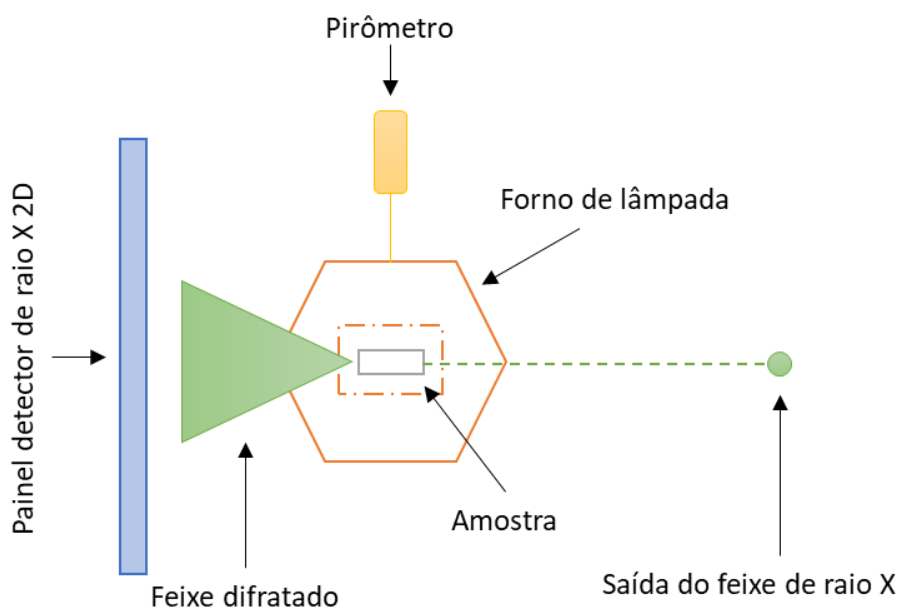


Fonte: Própria.

Os experimentos de DRX *in situ* foram realizados no *National Synchrotron Light Source – II (NSLS-II)* do *Brookhaven National Laboratory (BNL)* em Nova Iorque,

na linha XPD 28ID-2, com comprimento de onda de $0,1949 \text{ \AA}$. Os padrões de difração foram medidos com um detector de imagem digital (XRD 1621; Perkin-Elmer). Um forno de lâmpada quadrupolar (SARIN et al., 2006) foi usado para aquecer as amostras durante o experimento. O forno era composto por três aberturas: (1) abertura para a entrada do feixe de raios X; (2) abertura para o feixe de raios X difratado sair; e (3) abertura no topo para a medição da temperatura com o pirômetro. A Figura 7.2 ilustra essa configuração.

Figura 7.2. Ilustração da configuração do *setup* experimental.



Fonte: Própria.

Para centralizar o feixe com a amostra e aplicar o campo elétrico durante o aquecimento do forno, foi utilizado um porta amostras de alumina. Fios de platina foram utilizados para o contato entre a fonte de alimentação e a amostra. Os fios foram usados como eletrodos, enrolados nas pontas das amostras retangulares. Pasta de platina foi utilizada para melhorar o contato entre fios de platina e amostra. A Figura 7.3 apresenta uma fotografia da configuração do porta amostras.

Figura 7.3. Porta amostras de alumina e amostra em barra retangular com fios de platina (eletrodos) enrolados em suas bordas após a sinterização.



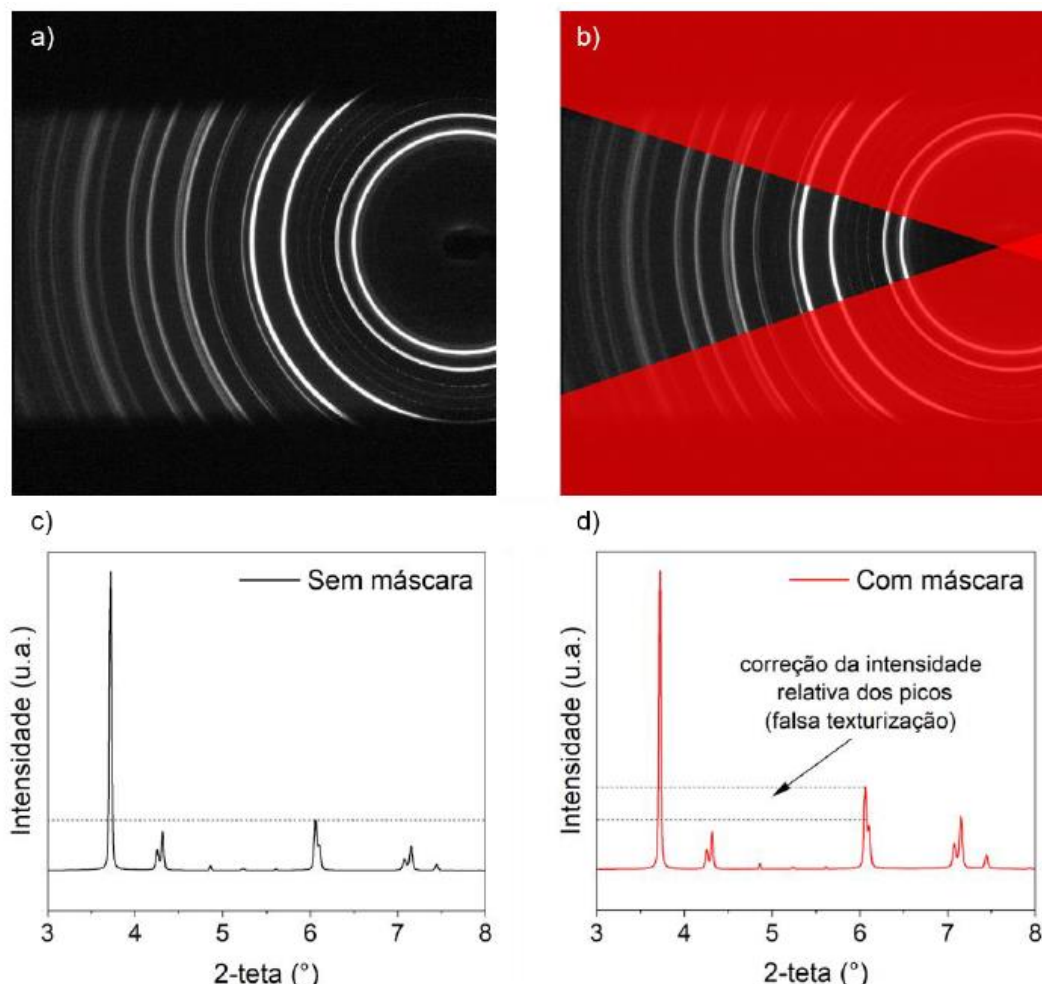
Fonte: Própria.

O campo elétrico contínuo e a densidade da corrente elétrica foram medidos com uma frequência 10 pontos por segundo e um difratograma completo foi obtido a cada segundo. Foi realizada a sinterização convencional até 1400 °C com patamar de 5 min e taxa de aquecimento de 30 °C min⁻¹. A FS foi realizada de maneira isotérmica, ou seja, a fonte foi ligada apenas quando o forno alcançou 1000 °C (30 °C min⁻¹). Um campo elétrico de 500 V cm⁻¹ e uma densidade de corrente elétrica de 20 mA mm⁻² foram utilizados. Após alcançar a densidade de corrente a fonte se manteve ligada por 10 s (estágio III da FS).

Os resultados de DRX obtidos nesses experimentos são imagens captadas pelo detector 2D, que representam a difração dos raios X após atravessar o material. A Figura 7.4 (a) apresenta um exemplo dos resultados obtidos.

Essas imagens foram integradas na forma de um difratograma em curva de intensidade *versus* ângulo de difração (2θ). Como parte do feixe difratado foi bloqueado pelas laterais do forno, foi necessária a aplicação de uma “máscara” para considerar corretamente as intensidades dos picos no difratograma da Figura 1D (Figura 7.4). Todo o procedimento foi realizado usando o software aberto *Dioptas* (PRESCHER; PRAKAPENKA, 2015). A Figura 7.4 (b) apresenta a máscara utilizada, a qual foi aplicada em forma angular, para que cada um dos arcos fosse integrado na mesma proporção.

Figura 7.4. a) arcos de Debye-Scherrer do material difratado captado pelo detector 2D, b) máscara angular utilizada (região vermelha não é contabilizada na integração), c) difratograma em curva de intensidade *versus* ângulo de difração sem utilização da máscara e d) difratograma em curva de intensidade *versus* ângulo de difração com utilização da máscara.

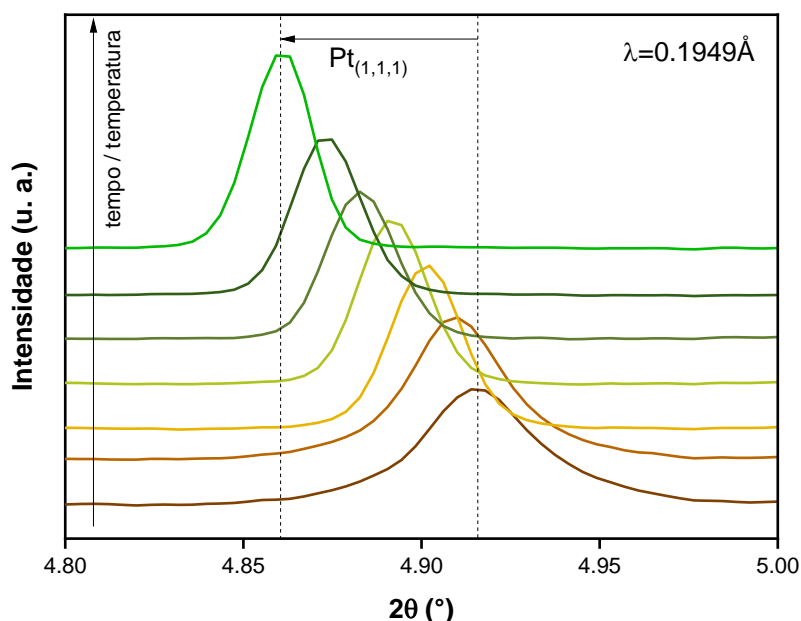


Fonte: CAMPOS, J.V. Instrumentação e automação de forno tubular adaptado à técnica flash sintering: aprimoramento do processo de sinterização da zircônia. 2020. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

Ainda nesse experimento, as temperaturas das amostras foram medidas com a utilização do método *Pt-Standard* (TERAUDS et al., 2015; YOON et al., 2019). Uma fina camada de pasta de platina foi aplicada no meio da superfície maior da amostra (como indicado pela seta preta na Figura 7.3). A camada de pasta platina foi colocada de forma que o feixe de raios X passasse por ela quando saísse da amostra. A calibração do método foi feita aquecendo-se uma amostra até 1500 °C sem aplicar qualquer campo elétrico e medindo as mudanças na posição do pico no plano (1 1 1) da platina cúbica. A variação da posição dos picos da platina está relacionada com o aumento de volume da célula unitária do material devido ao aquecimento. Dessa forma, é possível relacionar a posição (2θ) do pico com a temperatura usando a

equação de expansão térmica da platina (HAHN; KIRBY, 1972). A Figura 7.5 apresenta a posição do pico da platina no plano (1 1 1) de acordo com o aumento da temperatura do forno. Observa-se que o pico se desloca para a esquerda conforme a amostra é aquecida (HAHN; KIRBY, 1972).

Figura 7.5. Padrão de DRX para o pico da platina no plano (1 1 1) em diferentes temperaturas durante o experimento.



Fonte: Própria.

A posição da amostra no equipamento pode afetar a posição inicial dos picos (um valor diferente - mesmo que mínimo - de 2θ pode ser obtido para cada amostra). Dessa forma, um padrão de DRX foi obtido antes e depois de cada experimento à temperatura ambiente para ser usado como referência da posição inicial e final dos picos de platina. Para efeito de comparação, também foi realizado o cálculo da temperatura usando o modelo *Black Body Radiation* (BBR) conforme descrito no Capítulo 2 .

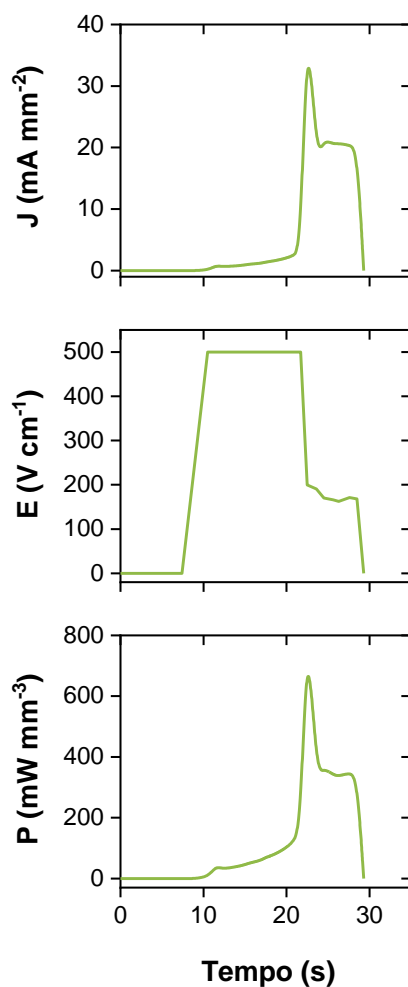
O refinamento de Rietveld foi utilizado para determinar e quantificar as fases presentes nos difratogramas. O software utilizado para o refinamento de Rietveld foi o GSAS-II (TOBY; VON DREELE, 2013).

7.3 Resultados e discussão

A Figura 7.6 apresenta as curvas de densidade de corrente, campo elétrico e densidade de potência em função do tempo para o compósito HZ. Esse experimento se diferencia dos outros relatados pois consiste na realização da FS isotérmica.

Observa-se que o campo elétrico cresceu rapidamente até atingir o limite pré-estabelecido assim que a fonte elétrica foi ligada, e então a densidade de corrente elétrica começou a aumentar. Foi somente após 12 segundos (estágio I da FS) que ocorreu o *flash event* propriamente dito.

Figura 7.6. Gráficos de (a) densidade de corrente (J); (b) campo elétrico (E) e (c) densidade de potência (P) em função do tempo do compósito HZ sinterizado em FS.



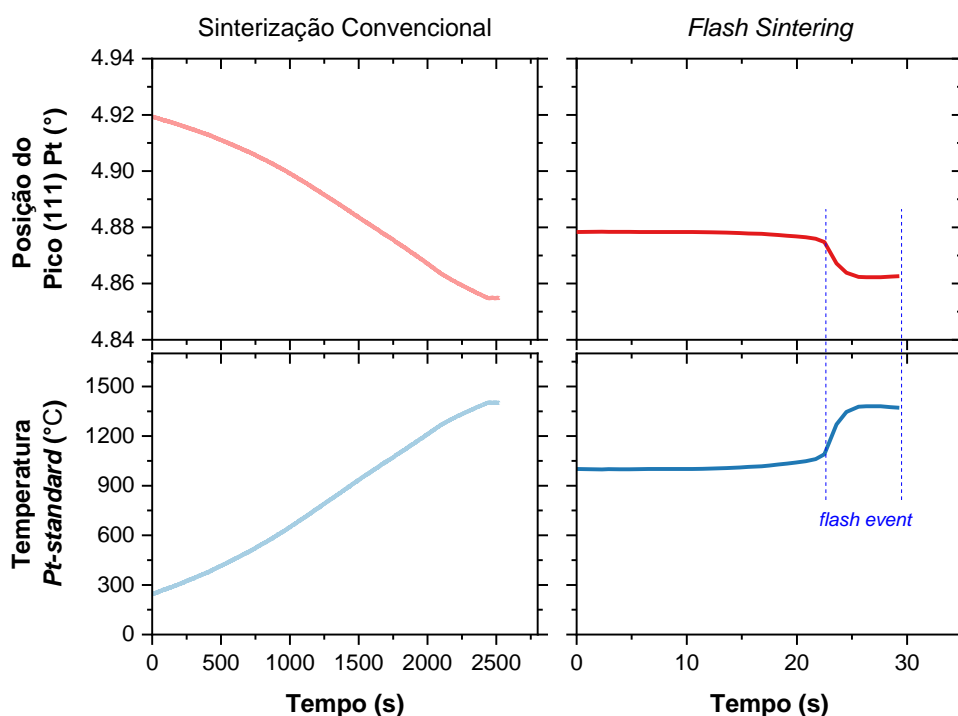
Fonte: Própria.

A Enquanto isso, para a FS, observa-se que o deslocamento do pico da platina não aconteceu de forma gradual, mas sim de forma abrupta, o que mostra que o início do *flash event* é caracterizado por uma alta taxa de aquecimento ($\sim 104 \text{ }^\circ\text{C m}^{-1}$). Com a utilização do método *Pt-standard* foi possível estimar de forma precisa a temperatura máxima atingida pelo compósito HZ durante a FS, que foi de $\sim 1370 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 7.7 apresenta as curvas de temperatura calculadas pelo método *Pt-Standard* e as curvas que representam o deslocamento do pico no plano (1 1 1) da platina cúbica para os experimentos de sinterização convencional e FS. Observa-se

que para a sinterização convencional esse pico mudou de posição de forma gradual (de acordo com a taxa de aquecimento programada) e o aumento da temperatura da amostra acompanhou esse deslocamento. Enquanto isso, para a FS, observa-se que o deslocamento do pico da platina não aconteceu de forma gradual, mas sim de forma abrupta, o que mostra que o início do *flash event* é caracterizado por uma alta taxa de aquecimento ($\sim 10^4$ °C m⁻¹). Com a utilização do método *Pt-standard* foi possível estimar de forma precisa a temperatura máxima atingida pelo compósito HZ durante a FS, que foi de ~ 1370 °C.

Figura 7.7. Temperatura calculada pelo método *Pt-Standard* e deslocamento do pico no plano (1 1 1) da platina cúbica para a sinterização convencional e FS.



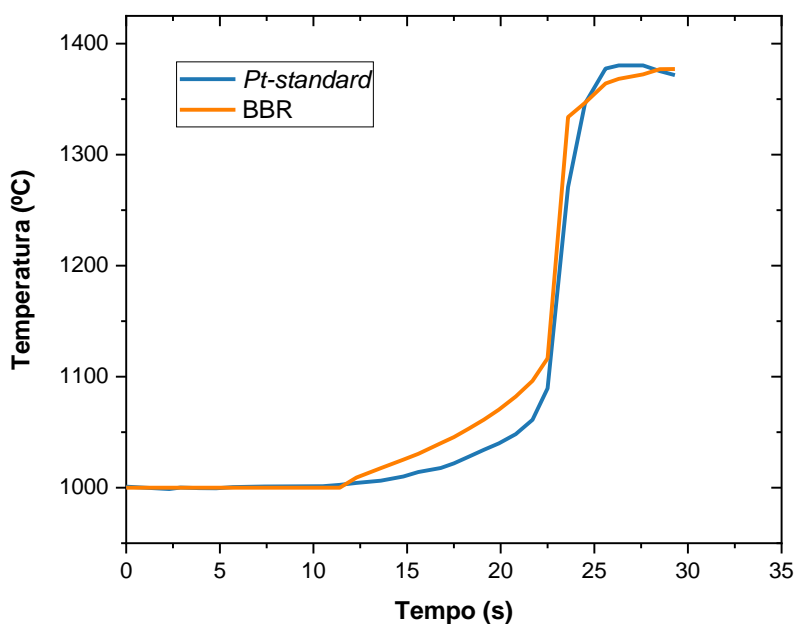
Fonte: Própria.

A Figura 7.8 apresenta as curvas de temperatura calculadas pelo método *Pt-standard* e pelo modelo BBR para a amostra em FS. Para este caso, o modelo BBR se apresenta como um bom método para se estimar a temperatura máxima atingida pela amostra durante a FS, pois em ambos os casos a temperatura final foi ~ 1370 °C.

Observa-se que antes de ~ 1100 °C a curva de temperatura estimada pelo modelo BBR é maior do que a curva obtida pelo *Pt-standard*. Isso pode estar relacionado com os valores utilizados para C_p (capacidade térmica) e ε (emissividade) (utilizados para o cálculo do modelo BBR), valores estes considerados constantes para um material denso. No começo do aquecimento, a amostra ainda não está

totalmente densificada, por isso o modelo superestima a temperatura do material, caracterizado pela pequena diferença no comportamento entre as curvas. Após certa temperatura, e, conseqüentemente, o início da densificação, as curvas passam a apresentar maior semelhança.

Figura 7.8. Comparação entre a temperatura calculada pelo método *Pt-Standard* e pelo modelo BBR para FS.

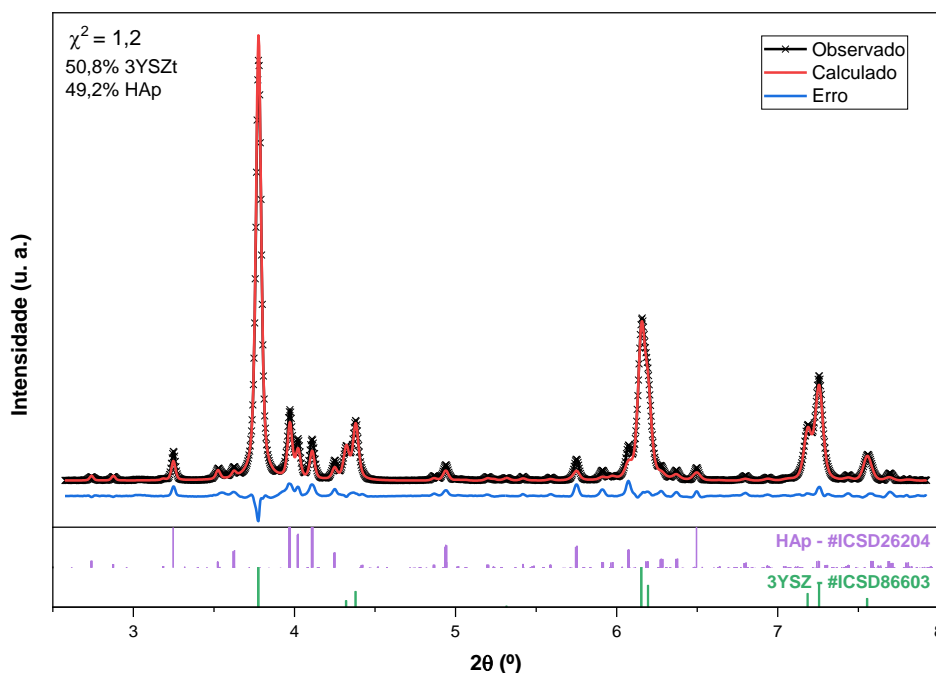


Fonte: Própria.

Para verificar a composição das fases cristalinas dos pós precursores foi realizado o refinamento de Rietveld em um padrão de DRX obtido para o material compósito a verde. A Figura 7.9 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld, os padrões das fases cristalinas selecionadas e as porcentagens de cada fase cristalina. O padrão foi refinado com sucesso utilizando a ficha #ICSD86603 para a 3YSZ (tetragonal) e a ficha #ICSD26204 para a HAp (hexagonal).

O resultado de quantificação das fases presente no compósito a verde, obtidos pelo refinamento de Rietveld, estão de acordo com o procedimento laboratorial utilizado, o qual consistiu em produzir um compósito com 50 % em massa de HAp e 50 % em massa de 3YSZ.

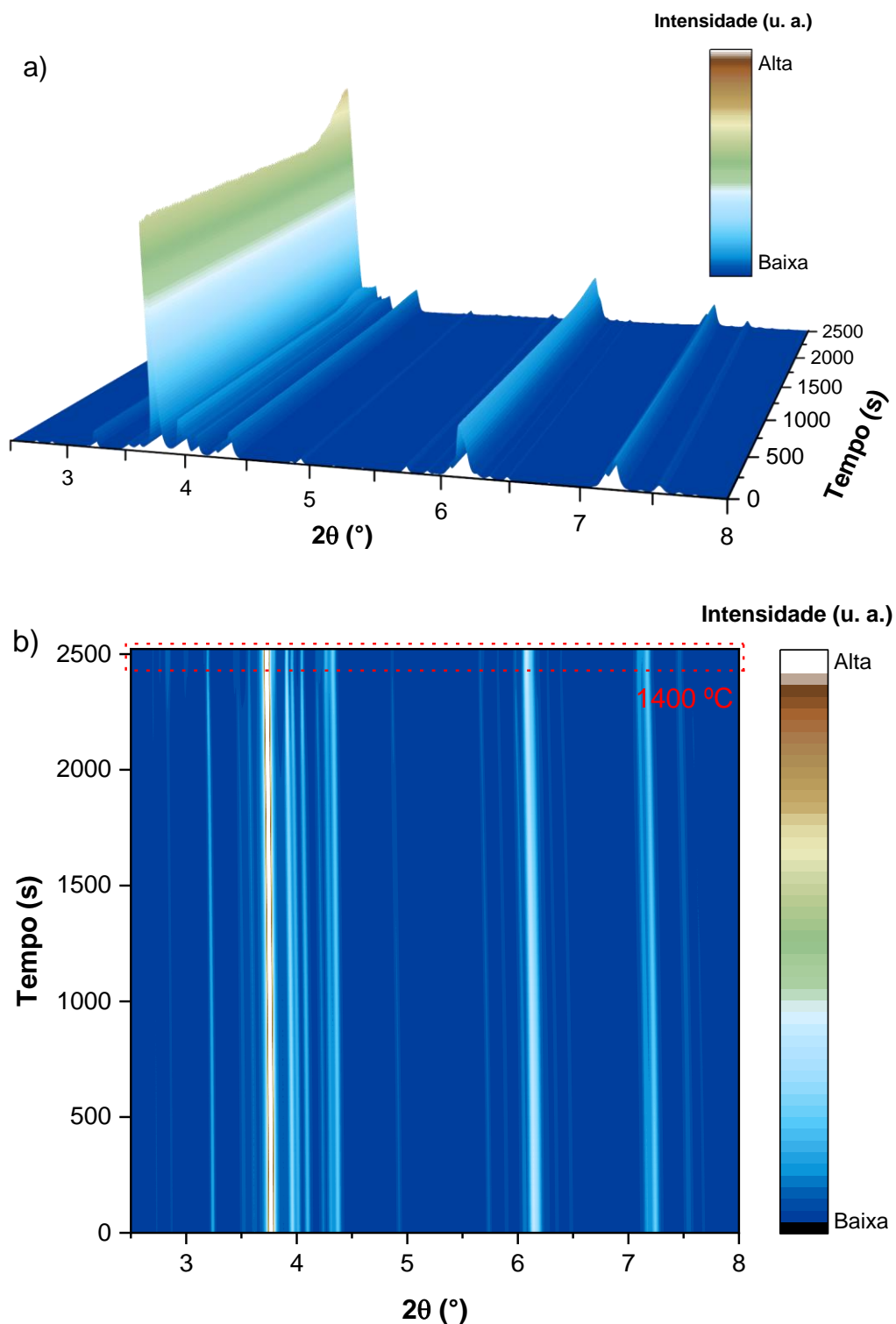
Figura 7.9. Resultado do refinamento de Rietveld para o padrão de DRX do compósito HZ a verde.



Fonte: Própria.

Como a análise de DRX aconteceu *in situ* às sinterizações, foi possível coletar vários padrões ao longo do tempo, dessa forma foi possível relacionar as mudanças na composição das fases cristalinas com a temperatura do compósito. Os padrões de DRX do compósito HZ sinterizado convencionalmente são apresentados na Figura 7.10 (a) em uma visão 3D e (b) em uma visão 2D. Os padrões são apresentados em relação ao tempo (eixo y) em que foram coletados e o ângulo de difração 2θ (eixo x). Os valores de intensidade (eixo z) estão representados por cores, dessa forma é possível observar as mudanças estruturais do compósito ao longo do intervalo de tempo observado (que está relacionado proporcionalmente ao aumento de temperatura). Os picos presentes nos padrões apresentam um deslocamento para a esquerda conforme o aumento da temperatura, devido à expansão térmica das células unitárias dos materiais. É possível observar também um aumento na intensidade de todos os picos conforme o aumento da temperatura, o que se refere à cristalização do material.

Figura 7.10. Visão geral em função do tempo dos padrões de DRX do compósito HZ sinterizado convencionalmente a) em 3D e b) em 2D.

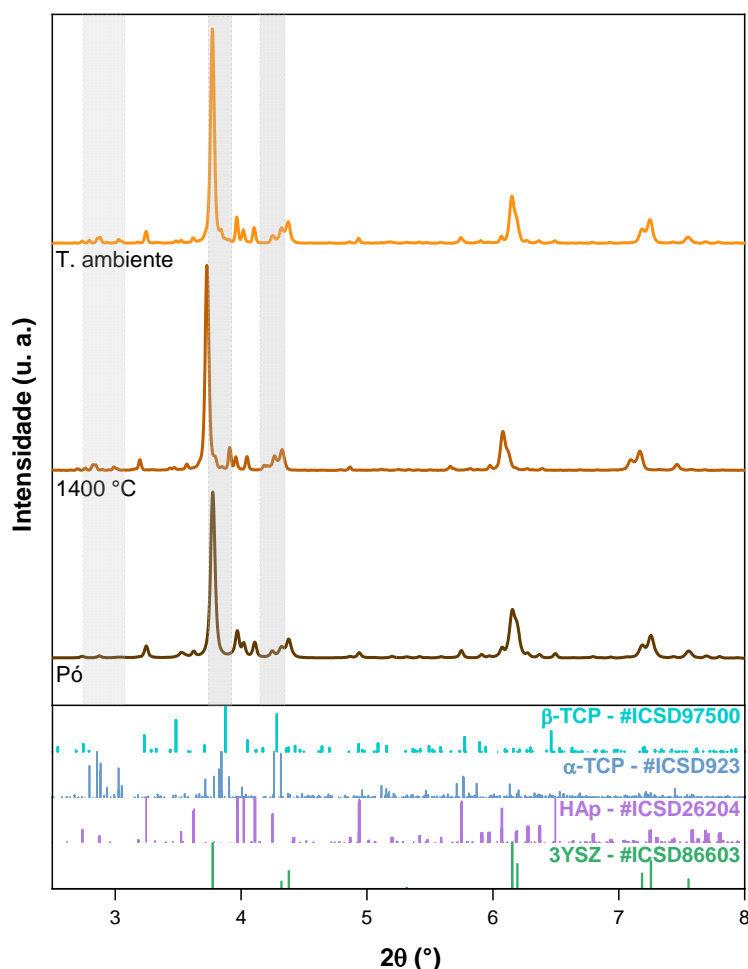


Fonte: Própria.

Devido ao grande número de dados obtidos, uma análise mais específica foi realizada para verificar as possíveis mudanças de fase ocorridas durante a sinterização. Para isso, uma comparação foi feita entre o padrão do pó preparado, o

último padrão obtido em alta temperatura (1400 °C) e do padrão obtido após o resfriamento (temperatura ambiente) como apresentado na Figura 7.11.

Figura 7.11. Comparação entre os padrões do compósito HZ: do pó, na temperatura de 1400 °C e na temperatura ambiente após a sinterização convencional.



Fonte: Própria.

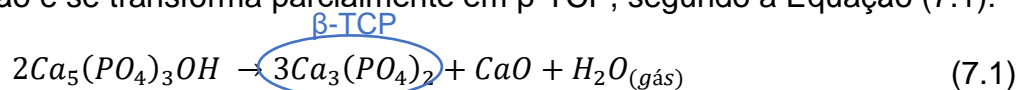
Nesta visão mais detalhada, observa-se o surgimento de alguns picos nas posições $2\theta = 2,8; 3,8$ e $4,3^\circ$ (regiões destacadas em cinza) o que sugere a formação de fases secundárias. Como a evolução do tempo é proporcional ao aumento da temperatura provinda do aquecimento do forno, foi possível constatar que esses picos apareceram quando a temperatura estava em aproximadamente 1300 °C. Com os resultados do refinamento de Rietveld (Apêndice A) observa-se que esses picos são compatíveis com as fases cristalinas de α -TCP (#ICSD923) e β -TCP (#ICSD97500), o que indica que a HAp apresentou transformação parcial de sua estrutura cristalina. A Tabela 7.1 apresenta as quantidades calculadas pelo refinamento de Rietveld de cada fase cristalina presente no compósito HZ sinterizado convencionalmente.

Tabela 7.1. Quantidades das fases cristalinas calculadas pelo refinamento de Rietveld nos padrões referentes a temperatura de 1400 °C e na temperatura ambiente após a sinterização convencional para o compósito HZ.

Temperatura	Fases cristalinas (%)			
	3YSZ	HAp	α-TCP	β-TCP
1400 °C	54,6	36,4	8,3	0,7
T. ambiente	52,8	38,8	6,9	1,5

Fonte: Própria.

Nilen e Richter (2008) mostraram que, por volta de 1300 °C, a HAp apresenta desidroxilação e se transforma parcialmente em β-TCP, segundo a Equação (7.1):

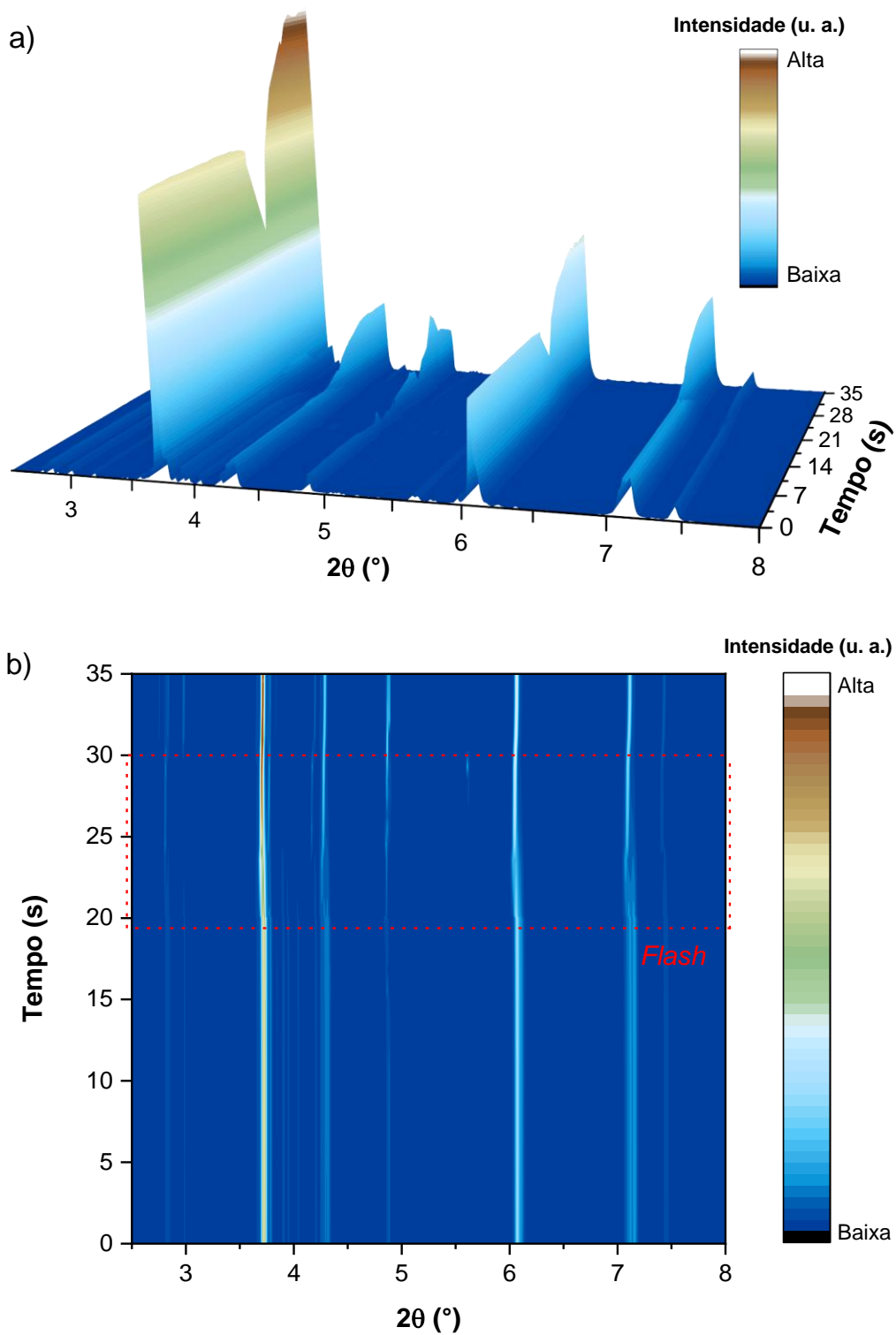


Entretanto, no refinamento observa-se uma maior quantidade da fase α-TCP em relação a fase β-TCP. Isso acontece pois, conforme a temperatura continua a aumentar, a fase β- (romboédrica) se transforma parcialmente em α- (monoclínica) (YASHIMA et al., 2003; YOUNESS; TAHA; IBRAHIM, 2020).

Em relação à 3YSZ, observa-se que em ambos os momentos, durante e após o aquecimento, ela permanece em sua fase tetragonal, não sendo observada a presença de fase monoclínica ou cúbica. Observa-se que a porcentagem de 3YSZ aumentou durante o aquecimento e voltou a diminuir após o final da sinterização, quando comparada a situação inicial (amostra a verde). Essa mudança pode estar relacionada à variação na quantidade de HAp dentro do compósito devido a perda de água e CaO de sua estrutura (como mostrado na Equação (7.1)).

Os padrões de DRX do compósito HZ sinterizado por FS são apresentados na Figura 7.12 (a) em uma visão 3D e (b) em uma visão 2D. Nesta configuração pode-se também relacionar o avanço do tempo com o aumento da temperatura. Dessa forma, consegue-se perceber a elevada taxa de aquecimento, que no caso é proporcionada pelo efeito Joule.

Figura 7.12. Visão geral em função do tempo dos padrões de DRX do compósito HZ sinterizado em FS a) em 3D e b) em 2D.



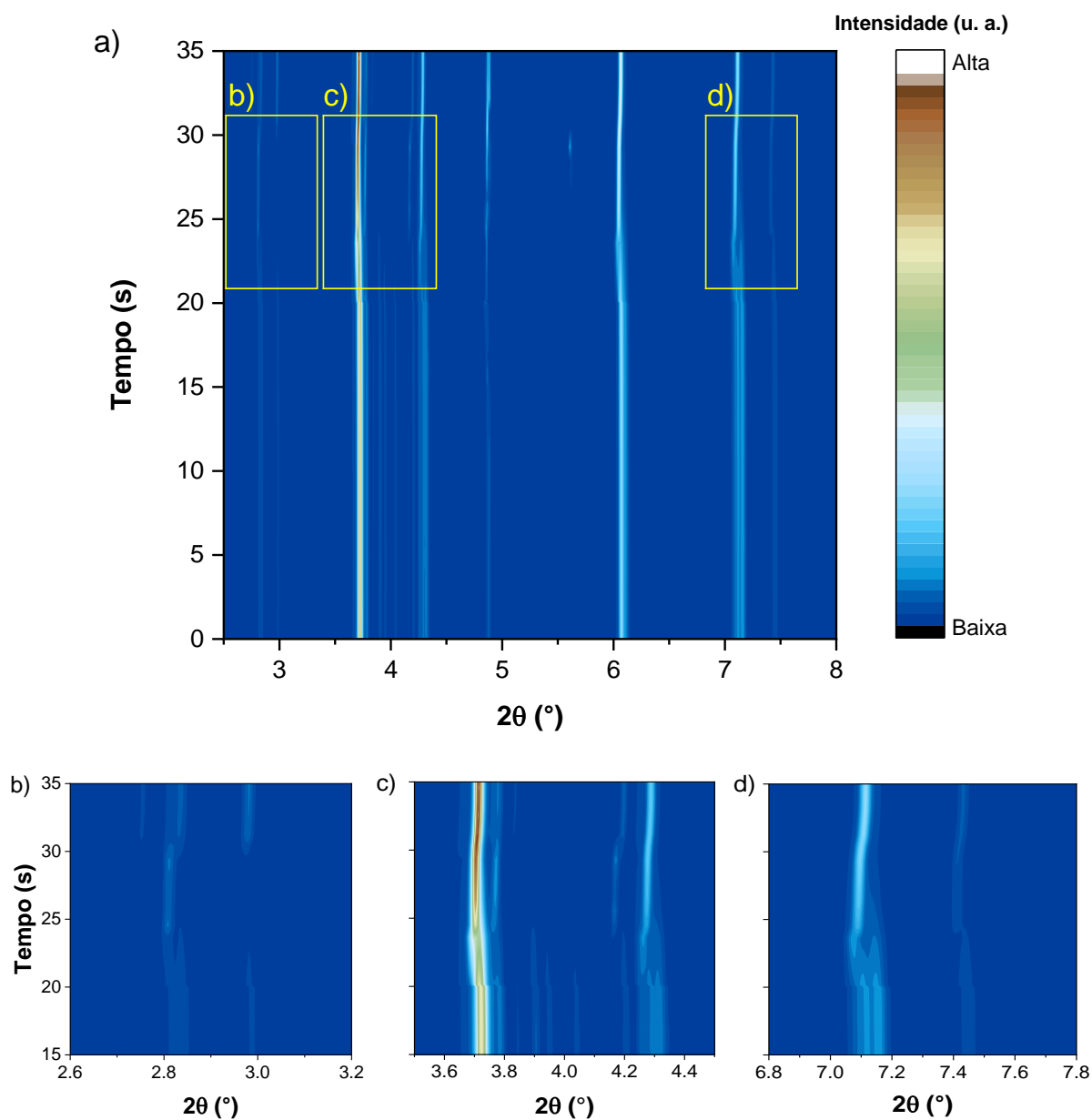
Fonte: Própria.

A Figura 7.13 apresenta novamente a visão geral em 2D do compósito em FS, com algumas regiões demarcada e mostradas em destaques. Na Figura 7.13 c) percebe-se exatamente o momento em que ocorreu o início do *flash event*, onde o

pico mais intenso, correspondente ao plano (1 1 1), da 3YSZ em $2\theta = 3,74^\circ$, apresenta um deslocamento íngreme para a esquerda por volta de 20 s, que acontece devido ao rápido aquecimento do material quando a passagem da corrente elétrica aumenta abruptamente em seu interior.

Observa-se ainda na Figura 7.13 b) que o plano (0 0 2) (em $2\theta = 3,0^\circ$) e na Figura 7.13 c) os planos (1 2 1), (2 1 1), (1 1 2), (0 3 0) e (0 2 2) da HAp (entre $2\theta = 3,8$ e $4,1^\circ$) desapareceram rapidamente após o início da passagem de corrente elétrica pelo compósito. Além disso, os planos cristalinos (1 0 3) e (2 1 1) da 3YSZ (em $2\theta = \sim 7,1^\circ$), após o *flash event* se converte em apenas um único pico.

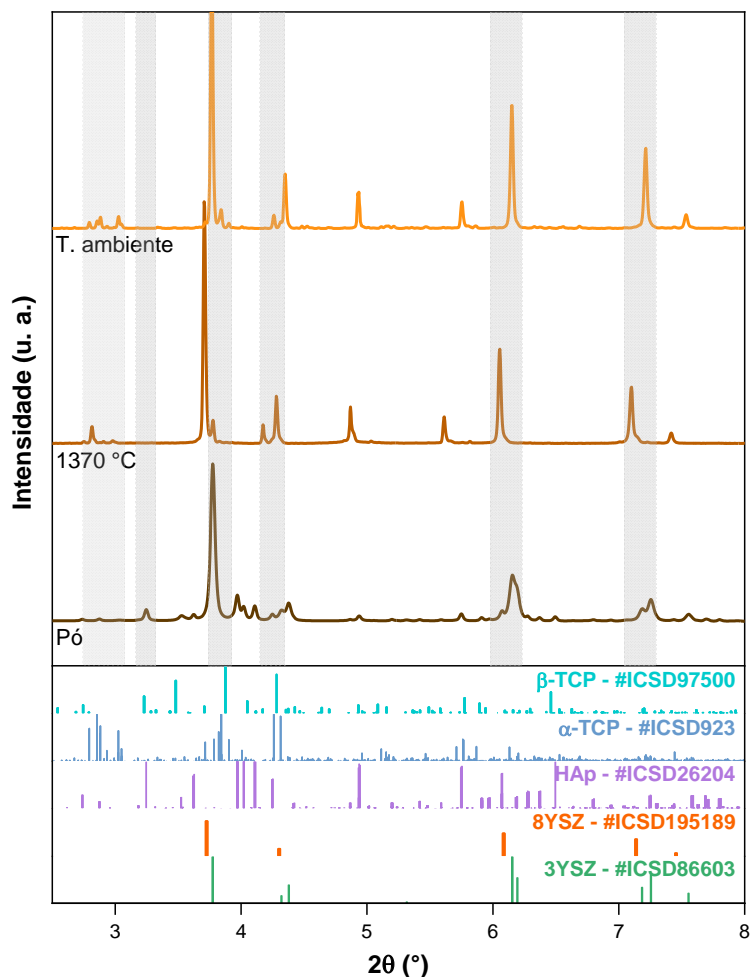
Figura 7.13. Visão geral em 2D em função do tempo dos padrões de DRX do composto HZ sinterizado em FS, com maior aproximação das regiões selecionadas.



Fonte: Própria.

Novamente, para verificar essas mudanças, uma análise mais específica foi realizada, comparando-se os padrões do pó, do último ponto referente ao *flash event* (~1370 °C) e na temperatura ambiente após a FS, apresentada na Figura 7.14.

Figura 7.14. Comparação entre os padrões do compósito HZ: do pó, na temperatura de ~1370 °C e na temperatura ambiente após a FS.



Fonte: Própria.

Com o refinamento de Rietveld (Apêndice A) observa-se que a HAp foi convertida nas mesmas fases cristalinas de α -TCP e β -TCP como na sinterização convencional. Entretanto, a 3YSZ apresentou uma nova fase cristalina, a fase cúbica. Essa transformação de fase (tetragonal – cúbica) poderia ser explicada pela alta temperatura alcançada pelo material durante o *flash event*, como observado por outros autores (LEBRUN et al., 2015; CAMPOS, 2020). Nesses trabalhos, contudo, a fase cúbica não permanece após o resfriamento. No caso aqui estudado, mesmo após a sinterização, é observada uma quantidade significativa da fase cúbica. Uma possível explicação para isso ter ocorrido seria a entrada de íons Ca^{2+} na estrutura da 3YSZ, dopando-a, o que justificaria o aparecimento da fase cúbica e também sua estabilização em temperatura ambiente. Essa hipótese também justificaria o porquê não foi observado nenhum padrão referente ao CaO, já que ele é um produto da decomposição da HAp em β -TCP, como mostrado na Equação 7.1 (mesma coisa

para o caso da sinterização convencional). Então, para realizar esse refinamento foi utilizada a ficha da 8YSZ (#ICSD195189) com adição de Ca^{2+} como dopante substituto parcial íons Zr^{4+} na estrutura. O melhor resultado apresentou uma fração de 2 % de Y^{3+} e 7 % de Ca^{2+} . A Tabela 7.2 apresenta as quantidades calculadas, pelo refinamento de Rietveld, de cada fase cristalina presente no compósito HZ sinterizado em FS.

Tabela 7.2. Quantidades das fases cristalinas calculadas pelo refinamento de Rietveld dos padrões na temperatura de $\sim 1370^\circ\text{C}$ e na temperatura ambiente após a FS para o compósito HZ.

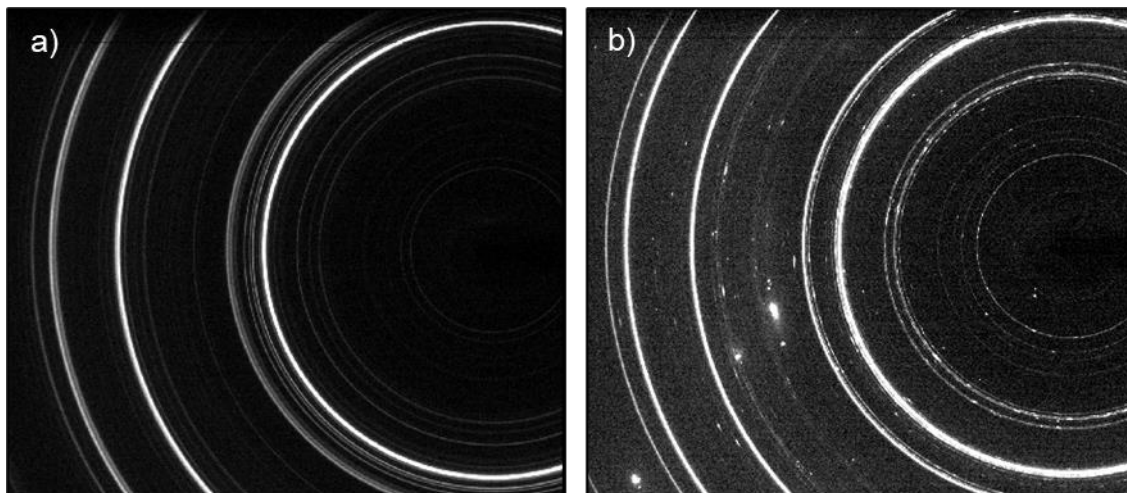
Temperatura	Fases cristalinas (%)			
	Y/CaSZ	HAp	α -TCP	β -TCP
$\sim 1370^\circ\text{C}$	72,3	0,0	27,7	0,0
T. ambiente	63,1	0,0	33,9	3,0

Fonte: Própria.

Pode-se perceber que a quantidade da fase HAp foi bruscamente reduzida durante a FS, sendo majoritariamente convertida na fase α -TCP. A quantidade da fase β -TCP foi irrisória, mesmo em temperatura ambiente após a sinterização. Apesar da transformação $\beta \rightarrow \alpha$ poder ser reversível durante o resfriamento, esta não acontece se um *quenching* (resfriamento rápido) for feito (CARRODEGUAS; DE AZA, 2011; HUNG et al., 2012; LALA; SATPATI; PRADHAN, 2016; FRASNELLI; SGLAVO, 2018). Nesse caso, não foi observado a conversão $\alpha \rightarrow \beta$ durante o resfriamento. Isso pode ser explicado pelo *quenching* naturalmente gerado durante a FS ao desligar-se o campo elétrico, como já discutido anteriormente.

A Figura 7.15 apresenta os arcos de Debye-Scherrer dos planos difratados das amostras no último instante em alta temperatura (a) durante a sinterização convencional e (b) durante a FS. Percebe-se que os arcos referentes ao compósito durante sinterização convencional são linhas contínuas, enquanto que durante a FS, nem todos os arcos observados são linhas contínuas. Na FS, os arcos com linhas 'pontilhadas' são referentes aos planos da fase cristalina α -TCP e as linhas contínuas são referentes a Y/CaSZ. Segundo He (2003) e Bramble et al. (2015), a presença dessas linhas 'pontilhadas' indica que a fase referente a elas apresentou um crescimento diferenciado dos grãos.

Figura 7.15. Arcos de Debye-Scherrer do material difratado captado pelo detector 2D no último instante em alta temperatura da (a) sinterização convencional e (b) FS.



Fonte: Própria.

De fato, na ficha #ICSD923 para o padrão da fase cristalina α -TCP a razão entre as intensidades dos picos difratados referente aos planos (3 3 -2) e (2 6 -4) ($I_{(3\ 3\ -2)}/I_{(2\ 6\ -4)}$) é igual a 0,32. No difratograma coletado em alta temperatura durante a FS, esses picos apresentaram razão ($I_{(3\ 3\ -2)}/I_{(2\ 6\ -4)}$) igual a 0,78. Essa diferença na razão entre os picos da fase α -TCP indicam que durante a FS estes planos apresentaram texturização, ou seja, houve um crescimento direcional nos grãos. Isso sugere que as agulhas observadas nas micrografias apresentadas na Figura 6.4 do Capítulo 6, são constituídas, principalmente, pela fase α -TCP presente no compósito (SALARIAN et al., 2009; NAIK et al., 2022). Como esse comportamento não foi observado nos arcos de Debye-Scherrer referentes aos planos da Y/CaSZ, é provável que o processo de VLS, explicado no Capítulo 6, só tenha ocorrido na fase de HAp.

De forma geral, comparando os resultados de ambos os experimentos, a FS foi capaz de converter toda HAp majoritariamente para a fase α -TCP e toda a zircônia tetragonal para sua fase cúbica, enquanto na sinterização convencional a zircônia permaneceu na mesma fase inicial (tetragonal) e apenas uma pequena quantidade de HAp foi convertida em α - e β -TCP. Visto que em ambos os casos a temperatura máxima alcançada foi similar (1400 - 1370 °C) é possível apontar que o campo elétrico aplicado durante a FS pode estar gerando efeitos atérmicos para o compósito HZ, que possibilitaram tais resultados diferentes.

O campo elétrico proporciona um aumento de vacâncias de oxigênio na estrutura da 3YSZ. Esse fato pode ser confirmado pelo aparecimento de *blackening*

(em amostras sob campo elétrico contínuo) reportado por outros autores (JANEK; KORTE, 1999; BIESUZ et al., 2018) e pelo aparecimento de poros de cavitação (em amostras sob campo elétrico alternado) (DONG; CHEN, 2018), como já discutido no Capítulo 2 . Dessa forma, sugere-se que o aumento na quantidade de vacâncias de oxigênio facilita a dopagem por íons Ca^{2+} na estrutura da 3YSZ. Neste caso, a cinética química da reação apresentada na Equação (7.1) é favorecida, e por isso, toda a HAp é convertida.

Um dos mecanismos propostos para a FS foi sugerido por Chaim (2016, 2017), no qual é teorizado que uma alta concentração da corrente elétrica nos contatos entre partícula-partícula podem causar superaquecimento localizado, o que poderia acarretar a formação de fase líquida (pequena quantidade de material fundido) no local. O processo de difusão é facilitado em meio líquido e, por isso, a presença dessa fase líquida explicaria a rápida densificação observada na FS (CHAIM, 2016, 2017). Se de fato o processo de VLS está acontecendo para a HAp, a aplicação de campo elétrico pode estar influenciando a formação de crescimento preferencial de um plano durante a recristalização da fase fundida, o que corrobora a formação das agulhas observadas na microestrutura desses materiais submetidos à FS, como mostrado no Capítulo 6 , o que se pode classificar como um efeito atômico.

Ainda assim, é importante ressaltar que existe uma diferença na taxa de aquecimento entre os experimentos ($30\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a sinterização convencional e $10^4\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para a FS após o início do *flash event*) que também pode estar desempenhando um papel importante para a obtenção desses resultados tão diferentes.

7.4 Conclusão

Os diferentes experimentos mostraram que a aplicação de campo elétrico e corrente elétrica influenciam nas transformações de fase do material. Na sinterização convencional, as fases finais consistiram na presença de 3YSZ tetragonal e HAp, além de poucas quantidades das fases α -TCP e β -TCP. Na FS, toda a HAp presente no compósito foi convertida majoritariamente para α -TCP e, além disso, a 3YSZ foi estabilizada em sua fase cúbica (durante o *flash* e mantida após o resfriamento) devido a entrada de íons Ca^{2+} em sua estrutura.

Tais diferenças entre os experimentos não podem ser explicadas pela temperatura, uma vez que ambas as técnicas de sinterização (convencional e FS) atingiram temperaturas máximas similares. Dessa forma, acredita-se que a aplicação de campo elétrico tem um papel importante de forma a gerar efeitos atérmicos durante a sinterização do compósito HZ. Todavia, a alta taxa de aquecimento durante a FS não é negligenciável e pode estar contribuindo para a obtenção de resultados tão diferentes (quando comparados à sinterização convencional). De qualquer forma, a rapidez da FS com a possibilidade de temperaturas de forno inferiores é um grande diferencial desta técnica pois possibilita a produção desse material com menor gasto energético.

Capítulo 8 Considerações finais

- Diante de todos os experimentos realizados, foi possível concluir, de forma geral, que a técnica FS tem grande potencial na sinterização de cerâmicas por possibilitar a diminuição da temperatura de forno e a duração total do processo, o que se expressa em uma grande economia de recursos.

- Em relação aos experimentos com 3YSZ:
 - A técnica TSFS apresentou amostras com maior homogeneidade microestrutural e tamanho de grãos menores. A CRFS ficou em segundo lugar, também produzindo amostras com microestruturas homogêneas. Dessa forma, fica claro que controlar a densidade de corrente é uma opção para resolver o problema de heterogeneidade microestrutural que amostras submetidas à FS podem apresentar.
 - O método de conformação também apresentou influência na microestrutura final de amostras de 3YSZ sinterizadas em FS. O que mostra que a o gradiente de densidade a verde e a área de contato entre partícula-partícula podem influenciar na passagem da corrente elétrica bem como nos mecanismos de ganho e perda de calor das amostras.
 - Com relação ao limite de densidade de corrente elétrica da FS, todos os experimentos mostraram que quando se utilizou 200 mA mm^{-2} , as amostras de 3YSZ apresentaram heterogeneidade microestrutural, grãos com tamanhos elevados e até mesmo a presença de poros de cavitação na microestrutura.
- Em relação aos experimentos com HAp:
 - A condutividade elétrica da HAp durante o período de incubação (estágio I) se comporta de forma diferente de outros óxidos já submetidos a FS. Os mecanismos de condução elétrica mudam com o aumento da temperatura devido à perda de íons durante a desidroxilação desse material.
 - A densidade de corrente elétrica influenciou a microestrutura do material (tamanho de grão, tipo de fratura e porosidade) e a formação de fases cristalinas secundárias (outros fosfatos de cálcio). Em ambos os casos as maiores temperaturas proporcionadas pelas maiores densidades de corrente podem explicar os resultados diferentes.

- As amostras sinterizadas em FS não apresentaram a formação de β -TCP, como observado nas amostras sinterizadas convencionalmente. A rápida taxa de aquecimento e resfriamento da FS (efeito Joule) pode ser responsável por evitar as transformações de fase da HAp.
- Em relação aos experimentos com o compósito HZ:
 - A aplicação da FS no compósito HZ possibilitou melhorias na densificação do material em comparação com a sinterização convencional.
 - A microestrutura de amostras sinterizadas via FS apresentaram a formação de micro agulhas no material, o que não foi observado nas amostras sinterizadas convencionalmente. Uma possível explicação para a formação das micro agulhas é a ativação do mecanismo VLS durante a FS em regiões de *hotspot*, levando a formação de fase líquida e compostos gasosos derivados da HAp, que posteriormente se recristalizaram em uma outra região da amostra que apresentava temperatura mais baixa. Quando essa recristalização acontece durante a aplicação de um campo elétrico, ela acaba sendo direcionada em um sentido, sendo este responsável então pela formação dessas micro agulhas.
 - As fases cristalinas finais foram completamente diferentes entre ambos os experimentos, sendo que na sinterização convencional foi observado majoritariamente 3YSZ (tetragonal) e HAp. Enquanto na FS, foi observado majoritariamente α -TCP e 3YSZ (cúbica) (durante o *flash* e mantida após o resfriamento). Uma possível explicação seria devido a entrada de íons Ca^{2+} provindos da decomposição da HAp na estrutura da 3YSZ.
 - Apesar das amostras sinterizadas convencionalmente e via FS apresentarem temperaturas máximas similares, os resultados microestruturais e a composição de fase cristalina foram muito diferentes. Dessa forma, acredita-se que a aplicação de campo elétrico tem um papel importante de forma a gerar efeitos atérmicos durante a sinterização do compósito HZ.

Capítulo 9 Sugestões de trabalhos futuros

Este trabalho deixa como sugestão para trabalhos futuros:

- Utilizar outra técnica de sinterização que alcance a mesma taxa de aquecimento, porém sem aplicação de campo elétrico em amostras de 3YSZ produzidas por diferentes métodos de conformação;
- Explorar técnicas como *Thermal Insulated Flash Sintering* e *Current Ramp Flash Sintering* para tentar aumentar a densidade de amostras de HAp e do compósito HZ;
- Utilizar outra técnica de sinterização que alcance a mesma taxa de aquecimento, porém sem aplicação de campo elétrico para verificar se a formação de agulhas no compósito HZ é realmente um efeito atérmico;
- Utilizar campo elétrico durante a cristalização de materiais fundidos para observar sua influência em possíveis crescimentos preferenciais de planos cristalinos;
- Utilizar a FS em materiais ainda não explorados.

Referências

ABDELRAZEK, K.; KIM, S. W.; KIM, H. Y. Consolidation and mechanical properties of nanostructured Hydroxyapatite – ($ZrO_2 + 3 \text{ mol\% } Y_2O_3$) bioceramics by high-frequency induction heat sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 456, p. 368–372, 2007.

ABE, Y.; KOKUBO, T.; YAMAMURO, T. Apatite coating on ceramics, metals and polymers utilizing a biological process. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 1, n. 4, p. 233–238, nov. 1990.

AMINIAN, A. et al. Enhanced cell adhesion on bioinert ceramics mediated by the osteogenic cell membrane enzyme alkaline phosphatase. **Materials Science and Engineering: C**, v. 69, p. 184–194, 2016.

ANTUNES, M. **Produção, dispersão e consolidação de zircônia obtida a partir do tungstato de zircônio**. 2016. 130 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2016.

APARECIDA, A. H. et al. Estudo da influência dos íons K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} na cristalização biomimética de fosfato de cálcio amorfo (ACP) e conversão a fosfato octacálcico (OCP). **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 892–896, 2007.

ARAÚJO, M. D. R.; ACCHAR, W. Fabrication and characterization of nano-zirconia produced by aqueous-based tape casting. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 11, p. 11506–11511, 2017.

AVILA, V. et al. Reactive flash sintering of the complex oxide $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ starting from an amorphous precursor powder. **Scripta Materialia**, v. 176, n. 3, p. 78–82, 2020.

AVILA, V. et al. Phase evolution during reactive flash sintering of $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ starting from a chemically prepared powder. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 8, p. 4552–4557, 2021.

BAJPAI, I. et al. Preliminary investigation of hydroxyapatite microstructures prepared by flash sintering. **Advances in Applied Ceramics**, v. 115, n. 5, p. 276–281, 2016.

BALAJI, S. et al. Nano-zirconia – Evaluation of its antioxidant and anticancer activity. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 170, n. April, p. 125–133, 2017.

BARAKI, R.; SCHWARZ, S.; GUILLON, O. Effect of electrical field/current on sintering of fully stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 1, p. 75–78, 2012.

BARBOSA, M. C. et al. The effect of ultrasonic irradiation on the crystallinity of nano-hydroxyapatite produced via the wet chemical method. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 5, p. 2620–2625, 2013.

BELO, Y. D. et al. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica. **Cerâmica**, v. 59, n.352, p. 633–639, 2013.

BENAVENTE, R. et al. Mechanical properties and microstructural evolution of alumina – zirconia nanocomposites by microwave sintering. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, p. 11291–11297, 2014.

BERNACHE-ASSOLLANT, D. et al. Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ I. Calcination and particle growth. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 2, p. 229–241, 2003.

BHANDARI, S. et al. Accessing the role of Joule heating on densification during flash sintering of YSZ. **Scripta Materialia**, v. 211, p. 114508, 2022.

BICHAUD, E. et al. Flash sintering incubation in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TZP}$ composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2587–2592, 2015.

BIESUZ, M. et al. Photoemission during flash sintering: An interpretation based on thermal radiation. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 9, p. 3125–3130, 2017.

BIESUZ, M. et al. Investigation of Electrochemical, Optical and Thermal Effects during Flash Sintering of 8YSZ. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1214, 2018.

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

BIESUZ, M. et al. Flash joining of conductive ceramics in a few seconds by flash spark plasma sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 15, p. 4664–4672, 2019b.

BIESUZ, M. et al. Interfacial reaction between ZrNbHfTa foil and graphite: Formation of high-entropy carbide and the effect of heating rate on its microstructure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 7, p. 2699–2708, 2020.

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.

BIESUZ, M.; SGLAVO, V. M. Beyond flash sintering: How the flash event could change ceramics and glass processing. **Scripta Materialia**, v. 187, p. 49–56, 2020.

BOCH, P.; NIÈPCE, J. C. **Ceramic Materials: Processes, Properties and Applications**. 2 ed. London: ISTE, 2007.

BONACHE, V. et al. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/ Cr_3C_2 addition and consolidation by SPS and HIP technologies. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 29, n. 2, p. 202–208, 2011.

BORRELL, A. et al. Microwave Sintering of sirconia materials: mechanical and microstructural properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 2, p. 313–320, 2013.

BRAMBLE, M. S.; FLEMMING, R. L.; MCCAUSLAND, P. J. A. Grain size measurement from two-dimensional micro-X-ray diffraction: Laboratory application of a radial integration technique. **American Mineralogist**, v. 100, n. 8–9, p. 1899–1911, 2015.

BRZEZIŃSKA-MIECZNIK, J. et al. Natural and synthetic hydroxyapatite/zirconia composites: A comparative study. **Ceramics International**, v. 42, n. 9, p. 11126–11135, 2016.

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

CALIMAN, L. B. et al. 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. 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, p. 531–538, 2019.

CAMPOS, J. V. **Instrumentação e automação de forno tubular adaptado à técnica flash sintering: aprimoramento do processo de sinterização da zircônia**. 2020. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2020.

CAMPOS, J. V. et al. 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. et al. On the Arrhenius-like behavior of conductivity during flash sintering of 3 mol% yttria stabilized zirconia ceramics. **Scripta Materialia**, v. 203, p. 114093, 2021.

CAMPOS, J. V. et al. Flash sintering with concurrent crystallization of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ glass. **Acta Materialia**, v.244, p. 118593, 2023.

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

CAO, Y. et al. Flash sintering of 3YSZ and in-situ joining with 304 stainless steel using copper as an interlayer. **Scripta Materialia**, v. 194, p. 113709, 2021.

CARRODEGUAS, R. G.; DE AZA, S. α -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 10, p. 3536–3546, 2011.

CARVALHO, G. A. de; CHINELATTO, A. S. A. Obtenção de cerâmicas de alumina com porosidade graduada processadas pelas técnicas de colagem de barbotina e freeze casting. **Cerâmica**, v. 67, n. 381, p. 111–122, 2021.

CARVALHO, S. G. M.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. AC Electric field assisted pressureless sintering zirconia: 3 mol% yttria solid electrolyte. **Physica Status Solidi A**, v. 215, n. 6, p. 1–5, 2018a.

CARVALHO, S. G. M.; MUCCILLO, E. N. S.; MUCCILLO, R. Electrical behavior and microstructural features of electric field-assisted and conventionally sintered 3 mol% yttria-stabilized zirconia. **Ceramics**, v. 1, n. 1, p. 3-12, 2018b.

CATAFESTA, J. et al. Colagem de barbotina de aluminas submicrométricas comerciais. **Cerâmica**, v. 53, p. 29–34, 2007.

CHAIM, R. Liquid film capillary mechanism for densification of ceramic powders during Flash Sintering. **Materials**, v. 9, n. 280, p. 19–21, 2016.

CHAIM, R. et al. Flash sintering of dielectric nanoparticles as a percolation phenomenon through a softened film. **Journal of Applied Physics**, v. 121, n. 14, 2017.

CHAIM, R. Particle surface softening as universal behaviour during Flash Sintering of oxide nano-powders. **Materials**, v. 10, n. 2, p. 179, 2017.

CHARALAMBOUS, H. et al. Flash Sintering using Controlled Current Ramp. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 10, p. 3689–3693, 2018a.

CHARALAMBOUS, H. et al. Investigation of temperature approximation methods during flash sintering of ZnO. **Ceramics International**, v. 44, n. 6, p. 6162–6169, 2018b.

CHARALAMBOUS, H. et al. Generation of electric-field stabilized zirconium monoxide secondary phase within cubic zirconia. **Scripta Materialia**, v. 190, p. 22–26, 2021.

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, P. Y. et al. Evolution of the microstructural and mechanical properties of hydroxyapatite bioceramics with varying sintering temperature. **Ceramics International**, v. 45, n. 13, p. 16226–16233, 2019.

CHEVALIER, J. et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.

CHIANG, Y.-M.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics: principles for ceramic science and engineering**. 1 ed. New York: John Wiley and Sons, 1997.

CHINELATTO, A. S. A. et al. Effect of sintering curves on the microstructure of

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

CHO, J. et al. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 1–9, 2018.

CHU, M. -Y et al. Precoarsening to improve microstructure and sintering of powder compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 11, p. 2902–2911, 1991.

CIACCO, E. F. S.; ROCHA, J. R.; COUTINHO, A. R. The energy consumption in the ceramic tile industry in Brazil. **Applied Thermal Engineering**, v. 113, p. 1283–1289, 2017.

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

COLLARD, C. et al. Theoretical and experimental investigations of local overheating at particle contacts in spark plasma sintering. **Powder Technology**, v. 321, p. 458–470, 2017.

COLOGNA, M.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Field assisted and flash sintering of alumina and its relationship to conductivity and MgO-doping. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 15, p. 2827–2837, 2011.

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.

COSTA, A. C. F. M. et al. Hidroxiapatita: Obtenção, caracterização e aplicações. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, p. 29–38, 2009.

DAS, A.; PAMU, D. A comprehensive review on electrical properties of hydroxyapatite based ceramic composites. **Materials Science and Engineering C**, v. 101, n. April, p. 539–563, 2019.

DEMIRSKYI, D.; VASYLKIV, O. Hot-spots generation, exaggerated grain growth and mechanical performance of silicon carbide bulks consolidated by flash spark plasma sintering. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 691, p. 466-473, 2017.

DIAS, F. **Uso do software Image J para análise quantitativa de imagens de microestruturas de materiais**. 2008. 145 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

DJOHARI, H.; DERBY, J. J. Transport mechanisms and densification during sintering: II. Grain boundaries. **Chemical Engineering Science**, v. 64, n. 17, p. 3810–3816, 2009.

DONG, Y. On the hotspot problem in Flash Sintering. **Arxiv**, p. 1-8, 2017. Disponível em: <<http://arxiv.org/abs/1702.05565>>.

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.; 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.

DOROZHUKIN, S. V. Bioceramics of calcium orthophosphates. **Biomaterials**, v. 31, n. 7, p. 1465–1485, 2010.

DOWNS, J. A.; SGLAVO, V. M. Electric field assisted sintering of cubic zirconia at 390°C. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 5, p. 1342–1344, 2013.

DU, Y. et al. Estimating Joule heating and ionic conductivity during flash sintering of 8YSZ. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 3, p. 749–759, 2016.

EBRAHIMI, M.; BOTELHO, M. G.; DOROZHUKIN, S. V. Biphasic calcium phosphates bioceramics (HA/TCP): Concept, physicochemical properties and the impact of standardization of study protocols in biomaterials research. **Materials Science & Engineering C**, v. 71, p. 1293–1312, 2017.

ENDERLE, R. et al. Influence of magnesium doping on the phase transformation temperature of β -TCP ceramics examined by Rietveld refinement. **Biomaterials**, v. 26, n. 17, p. 3379–3384, 2005.

EVIS, Z. Reactions in hydroxylapatite-zirconia composites. **Ceramics International**, v. 33, n. 6, p. 987–991, 2007.

FAGA, M. G. et al. Chemical treatment on alumina – zirconia composites inducing apatite formation with maintained mechanical properties. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 10, p. 2113–2120, 2012.

FERNANDES, C. M. et al. Microstructure-property relations in composite yttria-substituted zirconia solid electrolytes. **Solid State Ionics**, v. 193, n. 1, p. 52–59, 2011.

FERRARIS, S. et al. Bioactive materials: In vitro investigation of different mechanisms of hydroxyapatite precipitation. **Acta Biomaterialia**, v. 102, p. 468–480, 2020.

FINISIE, M. R. et al. Synthesis of calcium-phosphate and chitosan bioceramics for bone regeneration. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 73, n. 4, p. 525–532, 2001.

FONSECA, S. T. **Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. 2008. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

FRANCIS, J. S. C. **A study on the phenomena of flash sintering with tetragonal zirconia**. 2013. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade do Colorado, Boulder, 2013.

FRANCIS, J. S. C. et al. Flash sintering of anode-electrolyte multilayers for SOFC applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 5, p. 1352–1354, 2013.

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.

FRASNELLI, M. et al. Flash sintering of Mg-doped tricalcium phosphate (TCP) nanopowders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 13, p. 3883–3892, 2019.

FRASNELLI, M.; SGLAVO, V. M. Flash sintering of tricalcium phosphate (TCP) bioceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 1, p. 279–285, 2018.

FREGIAC, A. et al. Relationship between mechanical properties and microstructure of yttria stabilized zirconia ceramics densified by spark plasma sintering. **Ceramics International**, v. 45, n. 17, p. 23740–23749, 2019.

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.

GARVIE, R. C. The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect. **Journal of Physical Chemistry**, v. 69, n. 4, p. 1238–1243, 1965.

GHYNGAZOV, S. A.; FRANGULYAN, T. S. Impact of pressure in static and dynamic pressing of zirconia ultradisperse powders on compact density and compaction efficiency during sintering. **Ceramics International**, v. 43, n. 18, p. 16555–16559, 2017.

GITTINGS, J. P. et al. Electrical characterization of hydroxyapatite-based bioceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 2, p. 743–754, 2009.

GOMES, D. S. et al. A brief review on hydroxyapatite production and use in biomedicine. **Cerâmica**, v. 65, n. 374, p. 282–302, 2019.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 448–452, 2012.

GRASSO, S. et al. 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. et al. A thermal perspective of flash sintering: The effect of AC current ramp rate on microstructure evolution. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 4, p. 2807–2817, 2021.
- GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de cálcio de interesse biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.
- GUILLON, O. et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments. **Advanced Engineering Materials**, v. 16, n. 7, p. 830–849, 2014.
- GUO, X. Physical origin of the intrinsic grain-boundary resistivity of stabilized-zirconia: Role of the space-charge layers. **Solid State Ionics**, v. 81, n. 3–4, p. 235–242, 1995.
- HAERING, C. et al. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia. **Solid State Ionics**, v. 176, n. 3–4, p. 261–268, 2005.
- HAHN, T. A.; KIRBY, R. K. Thermal expansion of platinum from 293 to 1900K. **AIP Conference Proceedings**, v. 87, n. 3, p. 87–95, 1972.
- HARUN, W. S. W. et al. A comprehensive review of hydroxyapatite-based coatings adhesion on metallic biomaterials. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1250–1268, 2018.
- HASSAN, M. N. et al. Sintering of naturally derived hydroxyapatite using high frequency microwave processing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 107–114, 2016.
- HE, B. B. Introduction to two-dimensional X-ray diffraction. **Powder Diffraction**, v. 18, n. 2, p. 71–85, 2003.
- HE, J. et al. Investigation of inhomogeneity in powder injection molding of nano zirconia. **Powder Technology**, v. 328, p. 207–214, 2018.
- HEIDARY, D. S. B.; LANAGAN, M.; RANDALL, C. A. Contrasting energy efficiency in various ceramic sintering processes. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1018–1029, 2018.
- HESABI, Z. R. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 8, p. 1371–1377, 2009.
- HESARAKI, S. Feasibility of alumina and alumina-silica nanoparticles to fabricate strengthened betatricalcium phosphate scaffold with improved biological responses. **Ceramics International**, v. 42, n. 6, p. 7593–7604, 2016.
- HORIUCHI, N. et al. Electrical conductivity of polycrystalline hydroxyapatite and its application to electret formation. **Solid State Ionics**, v. 315, n. november, p. 19–25, 2018.

- HUANG, Y. et al. Toxic effect of cadmium adsorbed by different sizes of nano-hydroxyapatite on the growth of rice seedlings. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 52, p. 1–7, 2017.
- HUNG, I. M. et al. The properties of sintered calcium phosphate with $[Ca]/[P] = 1.50$. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 13, n. 10, p. 13569–13586, 2012.
- IBN-MOHAMMED, T. et al. Decarbonising ceramic manufacturing: A techno-economic analysis of energy efficient sintering technologies in the functional materials sector. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 16, p. 5213–5235, 2019.
- IBRAHIM, M. et al. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 383, n. august, p. 121139, 2020.
- INGRACI NETO, R. R.; KARDOULAKI, E.; VALDEZ, J. A. The influence of the processing parameters on the reactive flash sintering of ZrO_2 - CeO_2 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 105, n. 6, p. 3937–3948, 2022.
- INGRACI NETO, R. R.; RAJ, R. Additive manufacturing of ceramics with microflash sintering. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 100, n. 3, p. 24–30, 2021.
- JANEK, J.; KORTE, C. Electrochemical blackening of yttria-stabilized zirconia - morphological instability of the moving reaction front. **Solid State Ionics**, v. 116, n. 3–4, p. 181–195, 1999.
- JESUS, L. M. et al. Electric field-assisted flash sintering of $CaCu_3Ti_4O_{12}$: Microstructure characteristics and dielectric properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 682, p. 753–758, 2016a.
- JESUS, L. M. et al. Electric field-assisted ultrafast synthesis of nanopowders: a novel and cost-efficient approach. **RSC Advances**, v. 6, n. 109, p. 107208–107213, 2016b.
- JESUS, L. M. et al. Effect of conventional and laser sintering on the (micro)structural and dielectric properties of $Bi_{2/3}Cu_3Ti_4O_{12}$ synthesized through a polymeric precursor route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 735, p. 2384–2394, 2018.
- JESUS, L. M.; SILVA, R. S.; M'PEKO, J.-C. Ultrafast synthesis and sintering of materials in a single running experiment approach by using electric fields. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 8, n. 2, p. 265–277, 2019.
- JHA, S. K. et al. Beyond flash sintering in 3 mol % yttria stabilized zirconia. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 124, n. 4, p. 283–288, 2016a.
- JHA, S. K. et al. Electric field induced texture in titania during experiments related to flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 1, p. 257–261, 2016b.
- JHA, S. K.; LEBRUN, J. M.; RAJ, R. Phase transformation in the alumina-titania system during flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic**

Society, v. 36, n. 3, p. 733–739, 2016.

JHA, S. K.; RAJ, R. Electric fields obviate constrained sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 10, p. 3103–3109, 2014a.

JHA, S. K.; RAJ, R. The effect of electric field on sintering and electrical conductivity of Titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 2, p. 527–534, 2014b.

JI, W. et al. Ultra-fast firing: Effect of heating rate on sintering of 3YSZ, with and without an electric field. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 6, p. 2547–2551, 2017.

JO, S.; RAJ, R. Transition to electronic conduction at the onset of flash in cubic zirconia. **Scripta Materialia**, v. 174, p. 29–32, 2020.

JONES, G. M. et al. Promoting microstructural homogeneity during flash sintering of ceramics through thermal management. **MRS Bulletin**, v. 46, n. 1, p. 59–66, 2021.

K.R, S. et al. Influence of powder composition & morphology on green density for powder metallurgy processes. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 04, n. 01, p. 18629–18634, 2015.

KAIRALLA, E. C. **Estudo de hidroxiapatitas revestidas com poli (ϵ -caprolactona) estrela: processamento e avaliação biológica**. 2013. 124 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

KANG, S.-J. L. **Sintering densification, grain growth, and microstructure**. 1 ed. Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

KARAKUSCU, A. et al. Defect structure of flash-sintered strontium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, n. 8, p. 2531–2536, 2012.

KASAMATSU, S.; SUGINO, O. First-principles investigation of polarization and ion conduction mechanisms in hydroxyapatite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 13, p. 8744–8752, 2018.

KHOSHZABAN, A. et al. Effect of sintering temperature rise from 870 to 920°C on physicomaterial and biological quality of nano-hydroxyapatite: An explorative multi-phase experimental in vitro/vivo study. **Materials Science and Engineering C**, v. 77, p. 142–150, 2017.

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

KJØLSETH, C. et al. Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 5–7, p. 268–275, 2010.

KOKUBO, T. Apatite formation on surfaces of ceramics, metals and polymers in body environment. **Acta Materialia**, v. 46, n. 7, p. 2519–2527, 1998.

- KOLOS, E.; RUYS, A. J. Biomimetic coating on porous alumina for tissue engineering: characterisation by cell culture and confocal microscopy. **Materials**, v. 8, n. 6, p. 3584–3606, 2015.
- KOPP, A.; NÄFE, H.; WEPPNER, W. Characterization of the electronic charge carriers in TZP. **Solid State Ionics**, v. 56, p. 853–858, 1992.
- KUSIOR, A. et al. Structural properties of TiO₂ nanomaterials. **Journal of Molecular Structure**, v. 1157, p. 327–336, 2018.
- LAK, A. et al. Self-assembly of dandelion-like hydroxyapatite nanostructures via hydrothermal method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 10, p. 3292–3297, 2008.
- LALA, S.; SATPATI, B.; PRADHAN, S. K. Sintering behavior and growth mechanism of β -TCP in nanocrystalline hydroxyapatite synthesized by mechanical alloying. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 13176–13182, 2016.
- LAVAGNINI, I. R. et al. Microstructural evolution of 3YSZ flash-sintered with current ramp control. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 103, n. 6, p. 3493–3499, 2020.
- LAVAGNINI, I. R. et al. Influence of flash sintering on phase transformation and conductivity of hydroxyapatite. **Ceramics International**, v. 47, n. 7, p. 9125–9131, 2021.
- LE FERRAND, H. Magnetic slip casting for dense and textured ceramics: A review of current achievements and issues. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 0–1, 2020.
- LEBRUN, J. M. et al. Emergence and extinction of a new phase during on-off experiments related to Flash Sintering of 3YSZ. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 5, p. 1493–1497, 2015.
- 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, S. Y. Sintering behavior and mechanical properties of injection-molded zirconia powder. **Ceramics International**, v. 30, n. 4, p. 579–584, 2004.
- LEGEROS, R. Z.; BONEL, G.; LEGROS, R. Types of "H₂O" in human enamel and in precipitated apatites. **Calcified Tissue Research**, v. 26, p. 111–118, 1978.
- LI, J.; YE, Y. Densification and grain growth of Al₂O₃ nanoceramics during pressureless sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 1, p. 139–143, 2006.
- LIENS, A. et al. Phase transformation induces plasticity with negligible damage in ceria-stabilized zirconia-based ceramics. **Acta Materialia**, v. 183, p. 261–273, 2020.
- LIU, G. et al. Asymmetric temperature distribution during steady stage of flash

sintering dense zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 7, p. 2893–2896, 2018a.

LIU, P. fei et al. Microstructure and mechanical properties of in-situ grown mullite toughened 3Y-TZP zirconia ceramics fabricated by gelcasting. **Ceramics International**, v. 44, n. 2, p. 1394–1403, 2018b.

LÓH, N. J. et al. A review of two-step sintering for ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12556–12572, 2016.

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.

M'PEKO, J.-C. et al. Field-assisted sintering of undoped BaTiO₃: Microstructure evolution and dielectric permittivity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 15, p. 3655–3660, 2014.

M'PEKO, J. C.; FRANCIS, J. S. C.; RAJ, R. Impedance spectroscopy and dielectric properties of flash versus conventionally sintered yttria-doped zirconia electroceramics viewed at the microstructural level. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 12, p. 3760–3767, 2013.

MALYAVIN, F. F. et al. Influence of the ceramic powder morphology and forming conditions on the optical transmittance of YAG:Yb ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 4, p. 4418–4423, 2019.

MANIÈRE, C.; LEE, G.; OLEVSKY, E. A. Flash sintering of complex shapes. **Applied Materials Today**, v. 26, p. 101293, 2022.

MARINHO, B. et al. Electrical conductivity of compacts of graphene, multi-wall carbon nanotubes, carbon black, and graphite powder. **Powder Technology**, v. 221, p. 351–358, 2012.

MARTINELLI, N. M. et al. In vitro osteogenesis stimulation via nano-hydroxyapatite/carbon nanotube thin films on biomedical stainless steel. **Materials**, v. 11, n. 9, 2018.

MARTINS, P. S. C. **Desenvolvimento de nanopartículas de hidroxiapatite dopada com ferro para hipertermia magnética**. 2017. 52 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Biomédica) - Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2017.

MASMOUDI, S. et al. Elaboration of inorganic microfiltration membranes with hydroxyapatite applied to the treatment of wastewater from sea product industry. **Journal of Membrane Science**, v. 247, n. 1–2, p. 1–9, 2005.

MELO, C. C. et al. A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 8, p. 2928–2936, 2018.

MENDONÇA, P. de T. R. **Materiais compostos e estruturas sanduíches: projeto**

e análise. 2a ed. Barueri: Manole, 2005.

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

MOLINA-MOLINA, S. et al. A novel multi-phase flash sintering (MPFS) technique for 3D complex-shaped ceramics. **Applied Materials Today**, v. 26, p. 101274, 2022.

MUCCILLO, R.; KLEITZ, M.; MUCCILLO, E. N. S. Flash grain welding in yttria stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 8, p. 1517–1521, 2011.

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 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.

MUSICÓ, B. L. et al. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties. **APL Materials**, v. 8, n. 4, p. 040912, 2020.

NAIK, K.; JHA, S. K.; RAJ, R. Correlations between conductivity, electroluminescence and flash sintering. **Scripta Materialia**, v. 118, p. 1–4, 2016.

NAIK, K. S. **Sintering of ceramic materials under electric field**. 2014. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Industrial e de Materiais) – Universidade de Trento, Trento, 2017.

NAIK, K. S. et al. Understanding the flash sintering behavior for hydroxyapatite. **Journal of Materials Research**, v. 37, n. 5, p. 1030–1036, 2022.

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.

NARAYAN, J. A new mechanism for field-assisted processing and flash sintering of materials. **Scripta Materialia**, v. 69, n. 2, p. 107–111, 2013.

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

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

NILEN, R. W. N.; RICHTER, P. W. The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in**

Medicine, v. 19, n. 4, p. 1693–1702, 25 abr. 2008.

OJAIMI, C. L. et al. Microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites by two-step sintering. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 17, n. 4, p. 1619–1628, 2020.

OUYANG, T. et al. Influence of current density on microstructure and dielectric properties during the flash sintering of strontium titanate ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 903, p. 163843, 2022.

PALMOUR III, H.; JOHNSON, D. R. **Phenomenological model for rate controlled sintering**. In: G. C. KUTZYNSKI et al. *Sintering and Related Phenomena*. 1 ed. New York: Gordon & Breach, 1967.

PARK, J.; CHEN, I. W. In situ thermometry measuring temperature flashes exceeding $1,700^\circ\text{C}$ in 8 mol% Y_2O_3 -stabilized zirconia under constant-voltage heating. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 3, p. 697–700, 2013.

PEREZ-MAQUEDA, L. A. et al. Flash sintering of highly insulating nanostructured phase-pure BiFeO_3 . **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n. 8, p. 3365–3369, 2017.

PHUAH, X. L. et al. 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. et al. Field-assisted growth of one-dimensional ZnO nanostructures with high defect density. **Nanotechnology**, v. 32, n. 9, p. 95603–95612, 2021.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999.

POLOTAI, A. et al. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 11, p. 3008–3012, 2005.

PORZ, L. et al. Blacklight sintering of ceramics. **Materials Horizons**, 2022.

PRADO, M. O. et al. Viscous flow flash sintering of porous silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 476, n. July, p. 60–66, 2017.

PRAKASAM, M. et al. Fabrication, properties and applications of dense hydroxyapatite: A Review. **Journal of Functional Biomaterials**, v. 6, n. 4, p. 1099–1140, 2015.

PRESENDA, Á. et al. Effects of microwave sintering in aging resistance of zirconia-based ceramics. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 122, p. 404–412, 2017.

PRETTE, A. L. G. et al. Flash-sintering of Co_2MnO_4 spinel for solid oxide fuel cell applications. **Journal of Power Sources**, v. 196, n. 4, p. 2061–2065, 2011.

PUNITH KUMAR, M. K. et al. Flash sintering with current rate: A different approach. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 2, p. 1–13, 2018.

QI, Y. et al. The morphology control of hydroxyapatite microsphere at high pH values by hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 26, n. 4, p. 1041–1046, 2015.

QIN, W. et al. Electrode effects on microstructure formation during flash sintering of yttrium-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 99, n. 7, p. 2253–2259, 2016.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. 1 ed. New York: Marcel Dekker Inc., 1996.

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

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

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

RAJESWARI, K. et al. Studies on ionic conductivity of stabilized zirconia ceramics (8YSZ) densified through conventional and non-conventional sintering methodologies. **Ceramics International**, v. 37, n. 8, p. 3557–3564, 2011.

RAMESH, S. et al. Densification behaviour of nanocrystalline hydroxyapatite bioceramics. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 206, n. 1–3, p. 221–230, 2008.

RAO, R. R.; KANNAN, T. S. Synthesis and sintering of hydroxyapatite – zirconia composites. **Materials Science and Engineering C**, v. 20, n. 1–2, p. 187–193, 2002.

RASHAD, M. M.; BAILOUMY, H. M. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 195, n. 1–3, p. 178–185, 2008.

REN, K. et al. Densification kinetics of flash sintered 3mol% Y_2O_3 stabilized zirconia. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 747, p. 1073–1077, 2018.

REN, K.; XIA, J.; WANG, Y. Grain growth kinetics of 3 mol. % yttria-stabilized zirconia during flash sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 39, n. 4, p. 1366–1373, 2019.

RICHERSON, D. W. **Modern ceramic engineering: properties, processing and use in design**. 2 ed. New York: Taylor & Francis Group, 2018.

RODRIGUES, B. V. M. et al. Graphene oxide/multi-walled carbon nanotubes as nanostructured scaffolds for the assisted deposition of nanohydroxyapatite: Characterization and biological evaluation. **International Journal of Nanomedicine**, v. 11, p. 2569–2585, 2016.

RODRÍGUEZ-LORENZO, L. M.; VALLET-REGÍ, M. Controlled crystallization of calcium phosphate apatites. **Chemistry of Materials**, v. 12, n. 8, p. 2460–2465, 2000.

RYU, H. S. et al. Magnesia-doped HA/ β -TCP ceramics and evaluation of their biocompatibility. **Biomaterials**, v. 25, n. 3, p. 393–401, 2004.

SAFARI GEZAZ, M.; MOHAMMADI AREF, S.; KHATAMIAN, M. Investigation of structural properties of hydroxyapatite/ zinc oxide nanocomposites; an alternative candidate for replacement in recovery of bones in load-tolerating areas. **Materials Chemistry and Physics**, v. 226, n. July 2018, p. 169–176, 2019.

SALARIAN, M. et al. Template-directed hydrothermal synthesis of dandelion-like hydroxyapatite in the presence of cetyltrimethylammonium bromide and polyethylene glycol. **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2563–2569, 2009.

SARIN, P. et al. Quadrupole lamp furnace for high temperature (up to 2050K) synchrotron powder x-ray diffraction studies in air in reflection geometry. **Review of Scientific Instruments**, v. 77, n. 9, p. 093906, 2006.

SARKAR, A. et al. High entropy oxides for reversible energy storage. **Nature Communications**, v. 9, n. 1, p. 3400, 2018.

SARTORI, T. A. I. da C. et al. Formation of different calcium phosphate phases on the surface of porous Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 743–751, 2018.

SAUNDERS, T.; GRASSO, S.; REECE, M. J. Ultrafast-contactless flash sintering using plasma electrodes. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 27222, 2016.

SCHAFFÖNER, S. et al. Cyclic cold isostatic pressing and improved particle packing of coarse grained oxide ceramics for refractory applications. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 9027–9036, 2018.

SERRAZINA, R. et al. 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.

SHAFEIEY, A.; ENAYATI, M. H.; AL-HAJI, A. The effect of slip casting parameters on the green density of MgAl₂O₄ spinel. **Ceramics International**, v. 43, n. 8, p. 6069–6074, 2017.

SHEN, H.-Z. et al. Role of ion substitution and lattice water in the densification of cold-sintered hydroxyapatite. **Scripta Materialia**, v. 177, p. 141–145, 2020.

SHIH, W. et al. A study on the phase transformation of the nanosized hydroxyapatite synthesized by hydrolysis using in situ high temperature X-ray diffraction. **Materials**

Science and Engineering: C, v. 26, n. 8, p. 1434–1438, 2006.

SHOMRAT, N. et al. Flash sintering of potassium-niobate. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 7, p. 2209–2213, 2015.

SILVA, J. G. P. da et al. Mechanical strength and defect distributions in flash sintered 3YSZ. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 8, p. 2901–2905, jul. 2017.

SILVA, J. H. L. et al. Study of the ionic conductivity of $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ laser-sintered ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 15, p. 5619–5625, 2020.

SOFRONIA, A. M. et al. Thermal and structural characterization of synthetic and natural nanocrystalline hydroxyapatite. **Materials Science and Engineering C**, v. 43, p. 153–163, 2014.

SORTINO, E. et al. Continuous flash sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 101, n. 4, p. 1432–1440, 2018.

SOUZA, L. P. D. F.; MANSUR, H. S. Production and characterization of ceramic pieces obtained by slip casting using powder wastes. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 145, n. 1, p. 14–20, 2004.

STEIL, M. C. et al. From conventional ac flash-sintering of YSZ to hyper-flash and double flash. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2093–2101, 2013.

STORION, A. G. et al. Influence of the forming method on flash sintering of ZnO ceramics. **Ceramics International**, v. 47, n. 1, p. 965–972, jan. 2021a.

STORION, A. G. et al. 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, dez. 2021b.

STORTELDER, J. K. **Ionic conductivity in yttria-stabilized zirconia thin films grown by pulsed laser deposition**. 2005. 43 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais Inorgânicos) – University of Twente, Enschede, 2005.

TADOKORO, S. K.; MUCCILLO, E. N. S.; PAULO, S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: Síntese e caracterização. **Cerâmica**, v. 46, n. 300, p. 230–238, 2000.

TAKAHASHI, T.; TANASE, S.; YAMAMOTO, O. Electrical conductivity of some hydroxyapatites. **Electrochimica Acta**, v. 23, p. 369–373, 1978.

TANAKA, Y. et al. Ionic conduction mechanism in Ca-deficient hydroxyapatite whiskers. **Materials Science and Engineering B**, v. 161, n. 1–3, p. 115–119, 2009.

TERAUDS, K. et al. Electroluminescence and the measurement of temperature during Stage III of flash sintering experiments. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 11, p. 3195–3199, 2015.

THUAULT, A. et al. Improvement of the hydroxyapatite mechanical properties by direct microwave sintering in single mode cavity. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 7, p. 1865–1871, 2014.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544–549, 2013.

TODD, R. I. et al. Electrical characteristics of flash sintering: thermal runaway of Joule heating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 6, p. 1865–1877, 2015.

TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, p. 119–121, 1984.

TOYOKURA, S. Contactless mapping of ceramic green density using optical coherence tomography. **Open Ceramics**, v. 5, n. december, p. 100061, 2021.

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. et al. Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO₂ inclusions densified by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering A**, v. 501, p. 26–29, 2009.

USKOKOVIĆ, V. The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite. **RSC Advances**, v. 5, n. 46, p. 36614–36633, 2015.

VALLET-REGÍ, M.; ARCOS, D. Bioceramics for drug delivery. **Acta Materialia**, v. 61, n. 3, p. 890–911, 2013.

VAN LANDUYT, P. et al. The influence of high sintering temperatures on the mechanical properties of hydroxylapatite. **Journal of the materials science: materials in medicine**, v. 6, p. 8–13, 1995.

VENDRELL, X.; WEST, A. R. Induced p- type semiconductivity in yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 102, n. 10, p. 6100–6106, 2019.

VIKRANT, K. S. N. et al. Flash sintering incubation kinetics. **NPJ Computational Materials**, v. 6, n. 1, p. 98, 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, p. 24, 2019.

WANG, C. et al. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds. **Science**, v. 368, n. 6490, p. 521–526, 2020a.

- WANG, J.; RAJ, R. Estimate of the activation energies for boundary diffusion from rate-controlled sintering of pure alumina, and alumina doped with zirconia or titania. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 5, p. 1172–1175, 1990.
- WANG, K. et al. Fabrication of high-entropy perovskite oxide by reactive flash sintering. **Ceramics International**, v. 46, n. 11, p. 18358–18361, 2020b.
- WANG, Q. et al. High entropy oxides as anode material for Li-ion battery applications: A practical approach. **Electrochemistry Communications**, v. 100, n. february, p. 121–125, 2019a.
- WANG, X. et al. Flash sintering of ZnO ceramics at 50 °C under an AC field. **Ceramics International**, v. 45, n. 18, p. 24909-24913, 2019b.
- WIJESINGHE, W. P. S. L. et al. Preparation of bone-implants by coating hydroxyapatite nanoparticles on self-formed titanium dioxide thin-layers on titanium metal surfaces. **Materials Science & Engineering C**, v. 63, p. 172–184, 2016.
- WU, J. M.; YEH, T. S. Sintering of hydroxylapatite-zirconia composite materials. **Journal of Materials Science**, v. 23, p. 3771–3777, 1988.
- XIA, J. et al. Reversible flash-bonding of zirconia and nickel alloys. **Scripta Materialia**, v. 153, p. 31–34, 2018.
- XIONG, Y.; HU, J.; SHEN, Z. Dynamic pore coalescence in nanoceramic consolidated by two-step sintering procedure. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 11, p. 2087–2092, 2013.
- XU, Q. et al. The development of porous titanium products using slip casting. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 213, n. 8, p. 1440–1446, 2013.
- YADAV, D.; RAJ, R. The onset of the flash transition in single crystals of cubic zirconia as a function of electric field and temperature. **Scripta Materialia**, v. 134, p. 123–127, 2017.
- YAMASHITA, K.; KITAGAKI, K.; UMEGAKI, T. Thermal instability and proton conductivity of ceramic hydroxyapatite at high temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 5, p. 1191–1197, 1995.
- YASHIMA, M. et al. Crystal structure analysis of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ by neutron powder diffraction. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 175, p. 272–277, 2003.
- YASUDA, K.; TANAKA, S.; NAITO, M. Stochastic analysis on ceramic granule collapse in powder compact during cold isostatic pressing. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 940–947, 2016.
- YIN, Z. et al. Preparation and properties of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ micro-nano-composite ceramic tool material by microwave sintering. **Ceramics International**, v. 42, n. 3, p. 4099–4106, 2016.
- YOON, B. et al. On the synchronicity of flash sintering and phase transformation.

Journal of the American Ceramic Society, v. 102, p. 3110–3116, 2019.

YOON, B. et al. Effects of powder dispersion on reactive flash sintering of 8 mol% yttria-stabilized zirconia and $MgAl_2O_4$ composites. **Scripta Materialia**, v. 189, p. 117–121, 2020a.

YOON, B. et al. 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, 2020b.

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

YOSHIDA, H.; SASAKI, Y. Low temperature and high strain rate superplastic flow in structural ceramics induced by strong electric-field. **Scripta Materialia**, v. 146, p. 173–177, 2018.

YOUNESS, R. A.; TAHA, M. A.; IBRAHIM, M. A. In vitro bioactivity, molecular structure and mechanical properties of zirconia-carbonated hydroxyapatite nanobiocomposites sintered at different temperatures. **Materials Chemistry and Physics**, v. 239, n. august, p. 122011, 2020.

YOUNG, A. C. et al. Gelcasting of alumina. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 3, p. 612–618, 1991.

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.

YÜZBASI, N. S.; GRAULE, T. **Colloid casting processes: slip casting, centrifugal casting, and gel casting**. In: POMEROY, M. Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses. 1 ed. Boston: Elsevier, 2020.

ZAPATA-SOLVAS, E. et al. Preliminary investigation of flash sintering of SiC. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 13–14, p. 2811–2816, 2013.

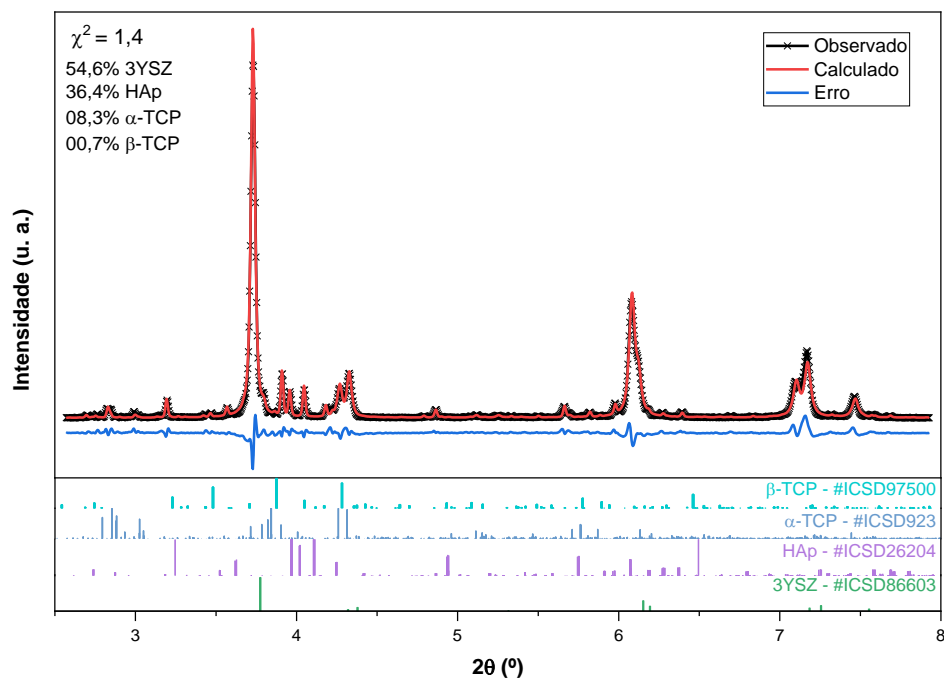
ZHANG, Y.; JUNG, J.-I.; LUO, J. Thermal runaway, flash sintering and asymmetrical microstructural development of ZnO and ZnO– Bi_2O_3 under direct currents. **Acta Materialia**, v. 94, p. 87–100, ago. 2015.

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

ZORZI, J. E. **Conformação de cerâmicas de alta tecnologia com formas complexas**. 1996. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1996.

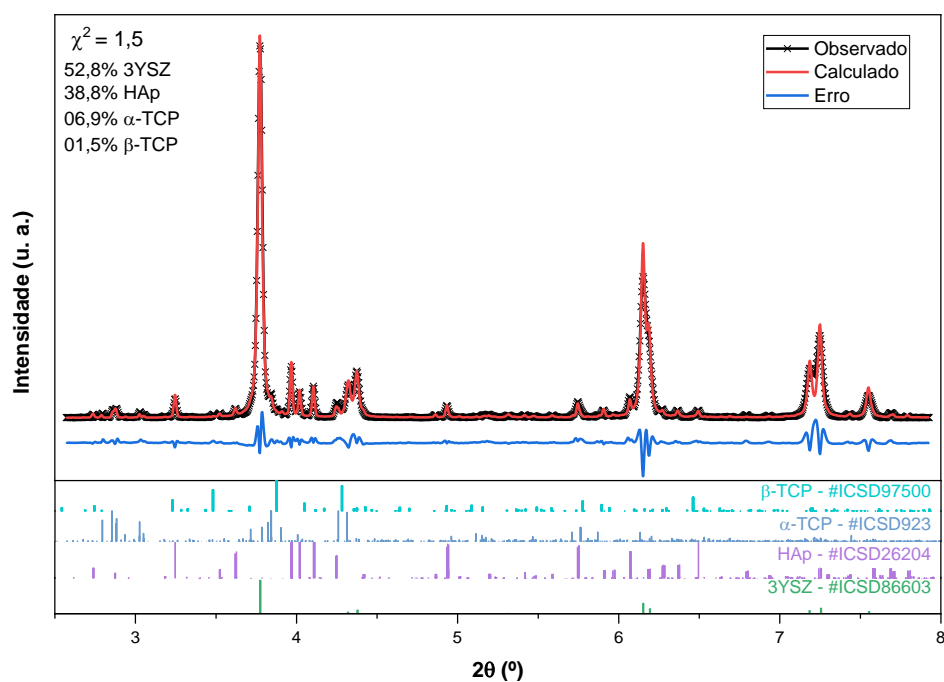
Apêndice A

Figura 0.1. Refinamento de Rietveld para o espectro de DRX do compósito HZ a 1400 °C durante a sinterização convencional.



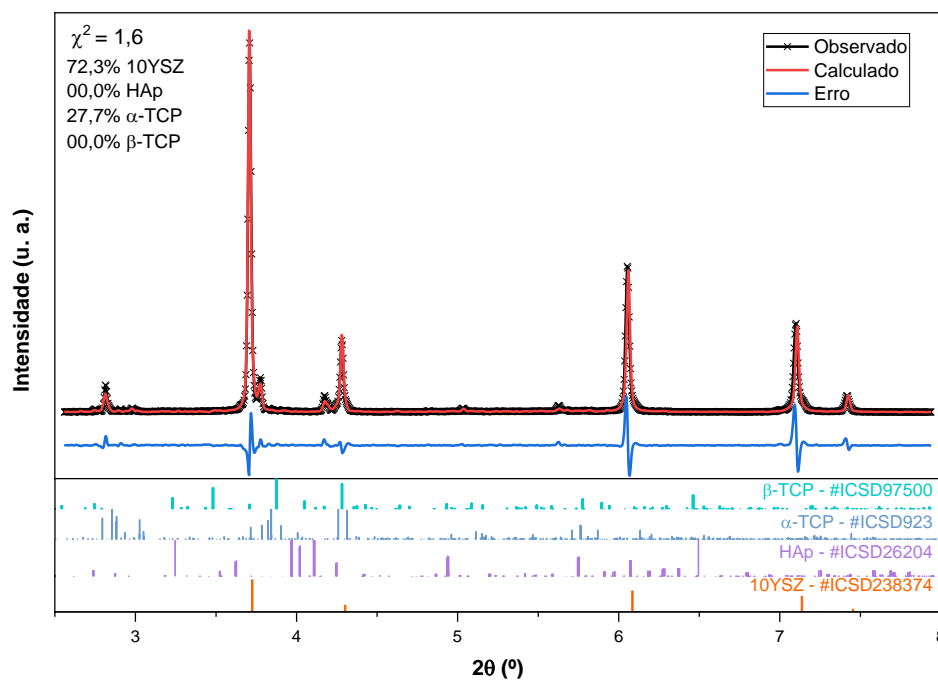
Fonte: Própria.

Figura 0.2. Refinamento de Rietveld para o espectro de DRX do compósito HZ em temperatura ambiente após a sinterização convencional.



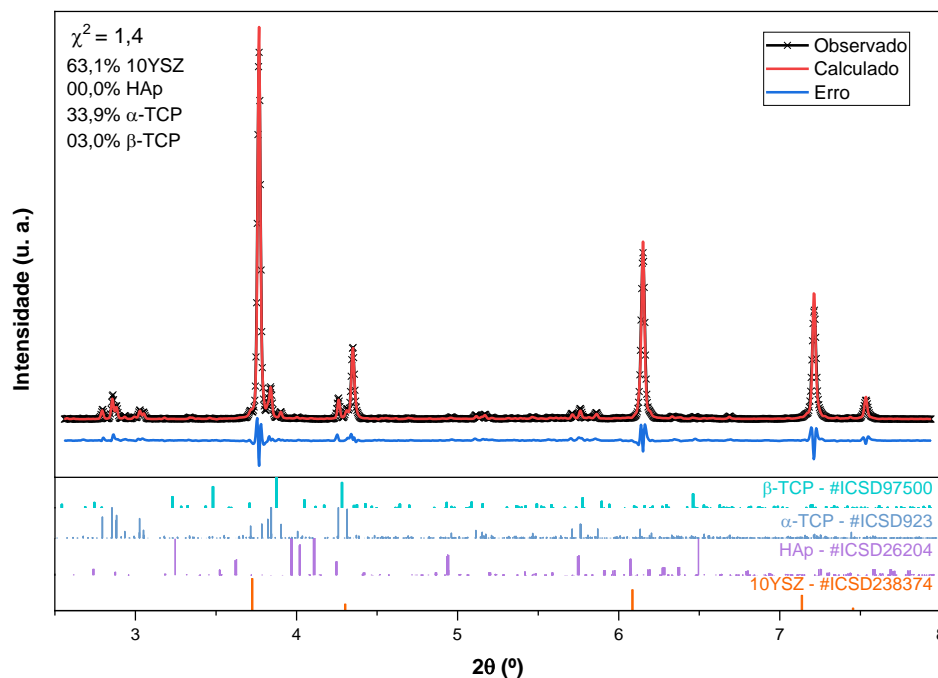
Fonte: Própria.

Figura 0.3. Refinamento de Rietveld para o espectro de DRX do compósito HZ a ~ 1370 °C durante a FS.



Fonte: Própria.

Figura 0.4. Refinamento de Rietveld para o espectro de DRX do compósito HZ em temperatura ambiente após a FS.



Fonte: Própria.